



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108264490 B

(45) 授权公告日 2021.06.01

(21) 申请号 201611259997.8

CN 104447866 A, 2015.03.25

(22) 申请日 2016.12.30

CN 104507932 A, 2015.04.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

WO 2016000803 A1, 2016.01.07

申请公布号 CN 108264490 A

WO 2016015815 A1, 2016.02.04

(43) 申请公布日 2018.07.10

Yung Cheol Kong等.Reactions of (Aryl) (chloro)methyl p-Tolyl Sulfoxides with Tetrasulfur Tetranitride (S4N4): Formation and Characterization of 3,5-Diaryl-1,2,4,6-thiatriazine 1-Oxides.《Tetrahedron》.2000,第56卷Table 1化合物g.

(73) 专利权人 湖北尚赛光电材料有限公司

地址 436070 湖北省鄂州市葛店开发区1# 创业服务中心

Marc Behl等.Block Copolymers Build-up of Electron and Hole Transport Materials.《Macromolecular Chemistry and Physics》.2004,第205卷Scheme 1.

(72) 发明人 穆广园 庄少卿 王奇

Junfeng Wang等.Addition of Amines to Nitriles Catalyzed by Ytterbium Amides: An Efficient One-Step Synthesis of Monosubstituted N-Arylamidines.《Organic Letters》.2008,第10卷(第3期),Table 2. (续)

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 杨立 李蕾

审查员 陶鹏宇

(51) Int.Cl.

C07D 251/24 (2006.01)

(56) 对比文件

GB 731135 ,1955.06.01

JP 2002193952 A,2002.07.10

US 2003170490 A1,2003.09.11

CN 100424081 C,2008.10.08

CN 101522857 A,2009.09.02

JP 2011093864 A,2011.05.12

CN 102382069 A,2012.03.21

CN 103772268 A,2014.05.07

CN 104039773 A,2014.09.10

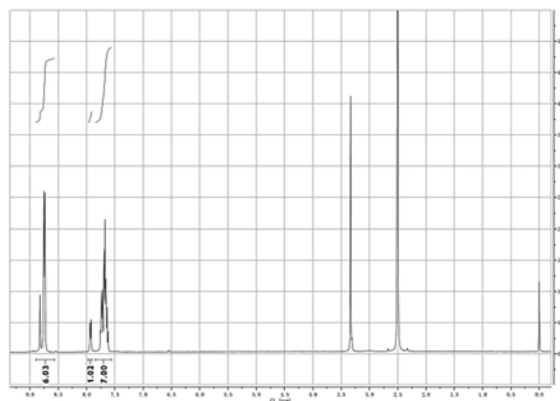
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

1,3,5-三嗪衍生物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于有机合成科技领域,具体涉及1,3,5-三嗪衍生物及其制备方法和应用。本发明所提供的制备1,3,5-三嗪衍生物的方法,以苯甲醛衍生物和苯甲脒盐酸盐衍生物偶联闭环反应得到的,反应在醋酸铜或者醋酸镍的催化下,产率高达80%,重结晶即可提纯,原料成本较低,能有效合成并放大生产。本发明所提供的1,3,5-三嗪衍生物可作为合成中间体,进一步拓宽了1,3,5-三嗪衍生物的应用。



CN 108264490 B

[接上页]

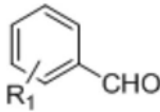
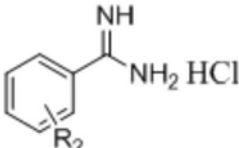
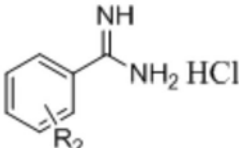
(56) 对比文件

Subhasish Biswas等.One-Step Synthesis of 2-Amino-5 -pyrimido[5,4- H b]indoles, Substituted 2-(1,3,5-triazin-2-yl)-1H-indoles, and 1,3,5-Triazines from Aldehydes.《European Journal of Organic Chemistry》.2012,第2012卷3496页Table 4.

Qing You等.Synthesis of 1,3,5-triazines via Cu(OAc)₂-catalyzed aerobic oxidative coupling of alcohols and amidine hydrochlorides.《Organic & Biomolecular Chemistry》.2015,第13卷Fig 2.

Wei Guo等.Direct oxidative coupling of amidine hydrochlorides and methylarenes: TBHP-mediated synthesis of substituted 1,3,5-triazines under metal-free conditions.《Organic & Biomolecular Chemistry》.2015,第13卷(第41期),Table 3.

fluoreneNadzeya A. Kukhta等.Effect of linking topology on the properties of star-shaped derivatives derivatives of triazine and fluorene.《Synthetic Metals》.2014,第195卷Scheme 1化合物8.

1. 一种1,3,5-三嗪衍生物的制备方法,其特征在于:由  与  与 

偶联闭环反应得到,其中:

R_1 为氢, R_2 为溴或碘;

或者, R_1 为溴或碘, R_2 为氢;

或者, R_1 为溴或碘, R_2 为氯、溴或碘;

或者, R_1 为苯基, R_2 为溴或碘;

或者, R_1 为溴或碘, R_2 为苯基;

或者, R_1 为溴苯基或碘苯基, R_2 为溴苯基或碘苯基;

反应在碱、溶剂和催化剂条件下进行,其中:碱为碳酸钾、碳酸钠或碳酸铯;溶剂选择甲苯、乙腈或二氯甲烷;催化剂为醋酸铜或者醋酸镍。

1,3,5-三嗪衍生物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成科技领域,具体涉及1,3,5-三嗪衍生物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 1,3,5-三嗪衍生物由于其特有的共轭结构,引起了有机半导体产业的广泛关注,通过铃木反应,沃尔曼反应等偶联其他基团可得到多种有机功能性材料。1,3,5-三嗪衍生物可以作为有机电致发光、有机太阳能电池、有机激光、有机光开关、离子检测等功能型有机半导体的重要合成中间体,修饰后的化合物可作为有机电致发光器件(OLED)中发光主客体材料、载流子传输材料、激子阻挡材料等材料。

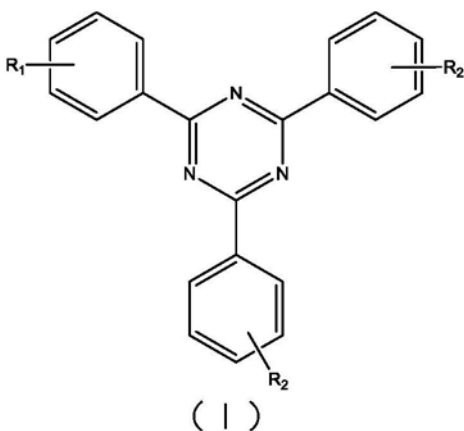
[0003] 以2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪为例,以往文献和专利主要利用2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪与间溴苯硼酸铃木反应得到(PCT 2016068451;EP 3015527等),反应使用了Pd催化剂,合成原料成本高,提纯困难,进一步的有使用间溴苯甲酰氯和乙腈在五氯化锑催化下进行三步反应(PCT 2013172255),合成步骤长,产率低,2011年韩国Kitamura(KR 2011108313)利用间溴苯甲醛和苯甲脒盐酸盐在甲醇钠和苯胺作用下,经过两步反应得到最终产品2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,产率未见报道。

发明内容

[0004] 为解决现有技术的不足,本发明提供了1,3,5-三嗪衍生物及其制备方法和应用。本发明所提供的制备1,3,5-三嗪衍生物的方法,以苯甲醛衍生物和苯甲脒盐酸盐衍生物偶联闭环反应得到的,反应在醋酸铜或者醋酸镍的催化下,产率高达80%,重结晶即可提纯,原料成本较低,能有效合成并放大生产。本发明所提供的1,3,5-三嗪衍生物可作为合成中间体,进一步拓宽了1,3,5-三嗪衍生物的应用。

[0005] 本发明所提供的技术方案如下:

[0006] 1,3,5-三嗪衍生物,其结构通式如下式(I)所示:



[0007] 其中, R_1 、 R_2 分别独立的为氢、烷基、卤素、羟基、烷氧基、硝基、氰基、腈基、氨基、胺基、硫基、卤素、芳香基、杂环基、烷烃衍生物基团、芳香衍生物基团或杂环衍生物基团, R_1 与

R_2 相同或不同。

[0009] 具体的：

[0010] 烷基为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己烷基或三氟甲基；

[0011] 烷氧基为甲氧基、乙氧基、或正丙氧基；

[0012] 芳香基为苯基、卤代苯基、卤代联苯基、联苯基、三苯基、苄基、奈基或蒽基；

[0013] 杂环基为噻吩基、吡啶基、咪唑基、吡咯基、噁唑基、噻唑基、噻二唑基或三嗪基；

[0014] 胺基为二甲胺基、二苯胺基、二苯甲胺基、二苯乙胺基、1-奈基苯胺基或2-奈基苯胺基；

[0015] 卤素为氟、氯、溴、碘；

[0016] 腈基为烷基腈基或芳香腈基。

[0017] 具体的： R_1 与 R_2 分别独立的为氢、甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、氰基、氟、氯、溴、碘、卤代苯基、苯基、1-奈基、2-奈基、联苯基、2-苄基、3-苄基、2-螺二苄基、3-螺二苄基、噻吩基、苯并噻吩基、吡啶基、吡咯基、噁唑基、噻唑基、噻二唑基、三嗪基、二苯基磷氧基、咪唑基、对苯基苯并咪唑基、间苯基苯并咪唑基、氮杂-9-咪唑基、二氮杂-9-咪唑基、2-二苯并噻吩、3-二苯并噻吩、4-三苯基硅基、2-咪唑基苯基、3-咪唑基苯基、4-咪唑基苯基、2-二苯胺基、3-二苯胺基、4-二苯胺基、3-9-甲基-咪唑、3-9-苯基-咪唑、2-螺二苄基、3-螺二苄基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基、4-三苯基硅基、1-萘取代对三苯胺基或2-萘取代对三苯胺基， R_1 与 R_2 相同或不同。

[0018] 优选的：

[0019] R_1 为氢， R_2 为氯、溴或碘；

[0020] 或者， R_1 为氯、溴或碘， R_2 为氢；

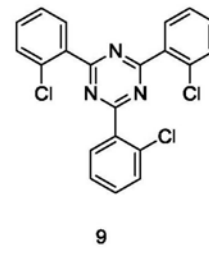
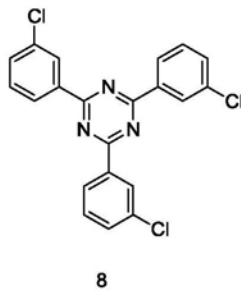
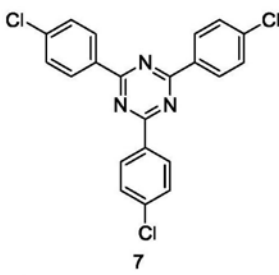
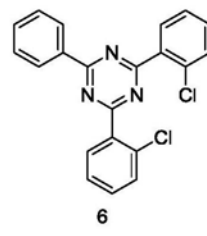
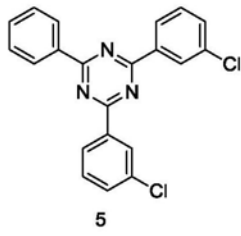
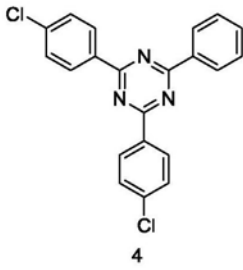
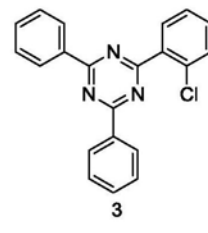
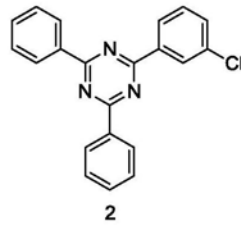
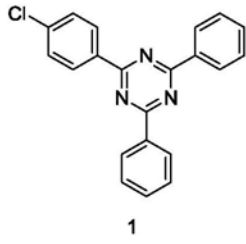
[0021] 或者， R_1 为氯、溴或碘， R_2 为氯、溴或碘， R_1 与 R_2 相同；

[0022] 或者， R_1 为苯基， R_2 为氯、溴或碘；

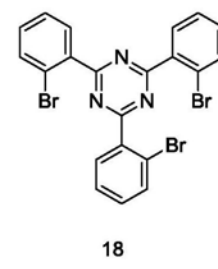
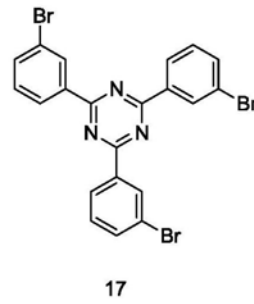
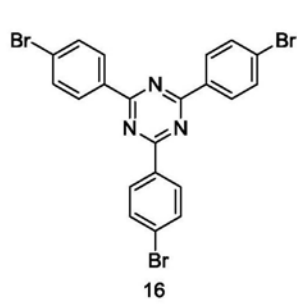
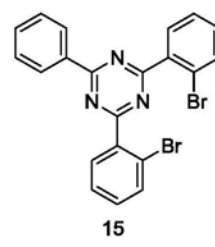
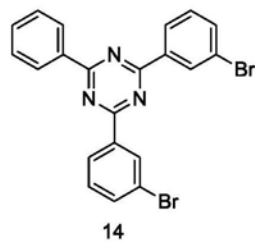
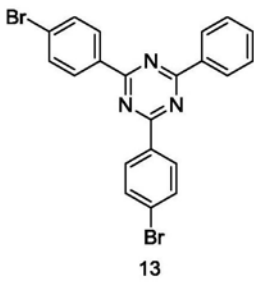
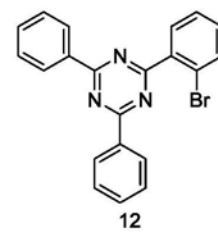
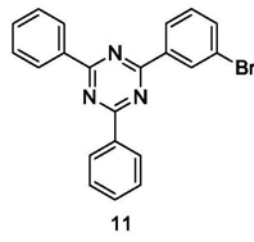
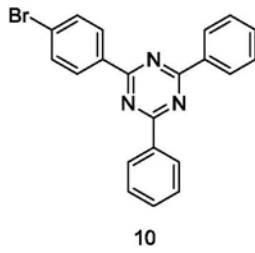
[0023] 或者， R_1 为氯、溴或碘， R_2 为苯基；

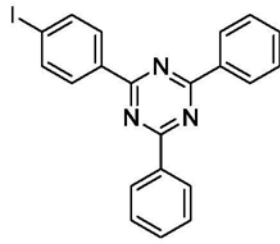
[0024] 或者， R_1 为氯苯基、溴苯基或碘苯基， R_2 为氯苯基、溴苯基或碘苯基， R_1 与 R_2 相同。

[0025] 部分优选的1,3,5-三嗪衍生物的结构式如下：

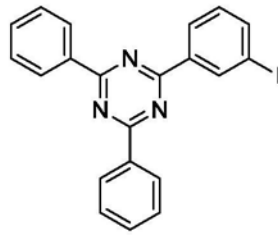


[0026]

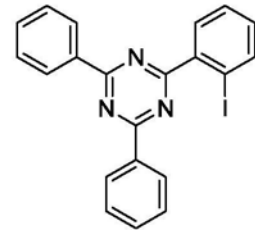




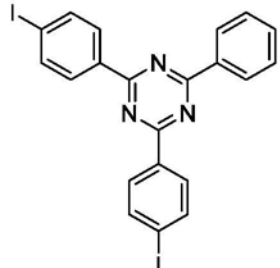
19



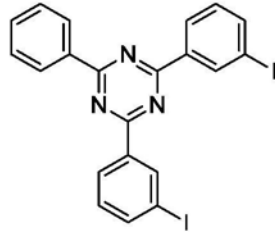
20



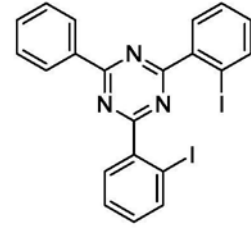
21



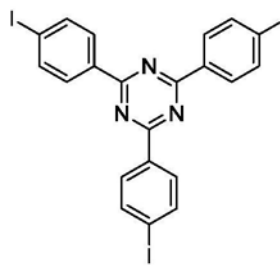
22



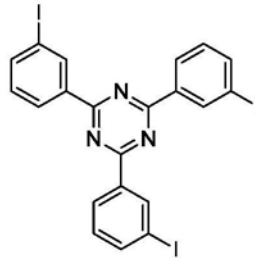
23



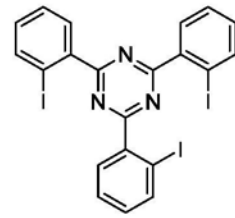
24



25

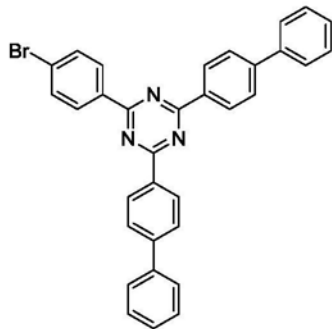


26

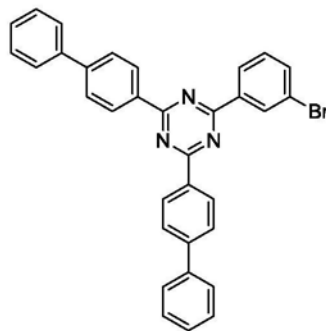


27

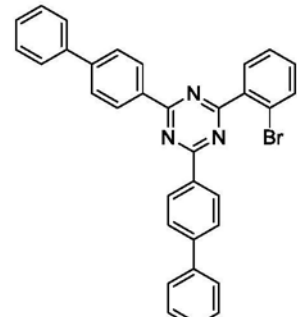
[0027]



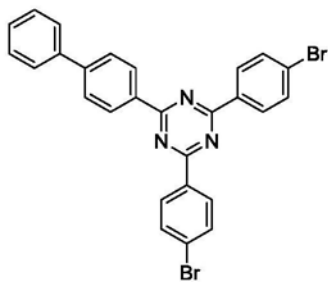
28



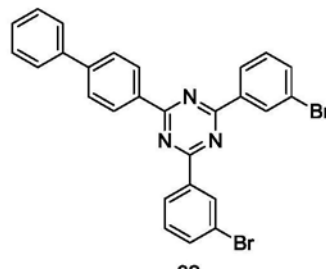
29



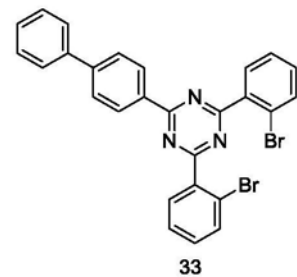
30



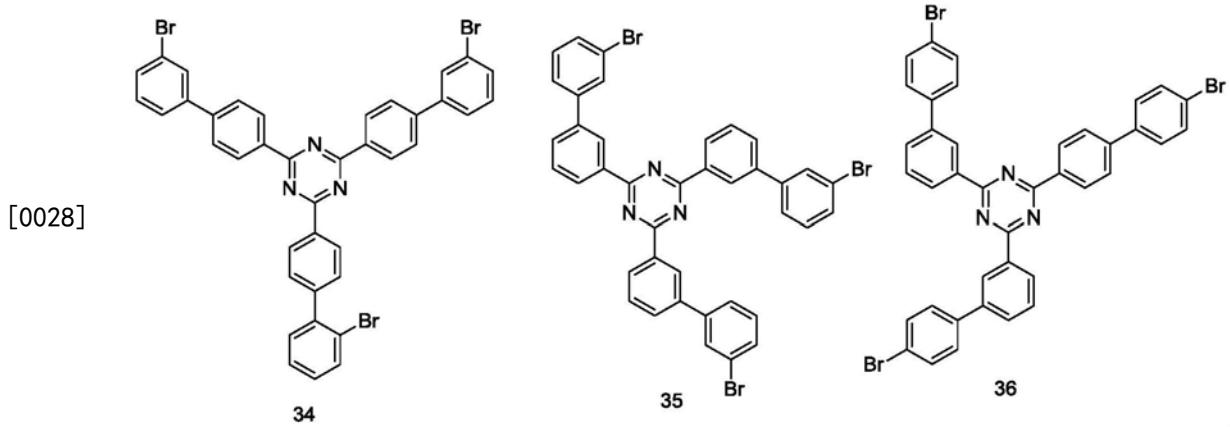
31



32

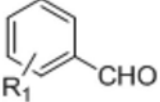


33



[0029] 上述各具体的取代基或化合物只是在本发明的构思下的列举,主要通过列举展现技术构思,并非是对本发明的构思或权利要求保护范围的限制或限定。

[0030] 本发明所提供的1,3,5-三嗪衍生物可作为1,3,5-三嗪衍生物类电致发光材料的合成中间体。

[0031] 本发明还提供了一种1,3,5-三嗪衍生物的制备方法,由  与



[0032] R_1 、 R_2 分别独立的为氢、烷基、卤素、羟基、烷氧基、硝基、氰基、腈基、氨基、胺基、硫基、卤素、芳香基、杂环基、烷烃衍生物基团、芳香衍生物基团或杂环衍生物基团, R_1 与 R_2 相同或不同。

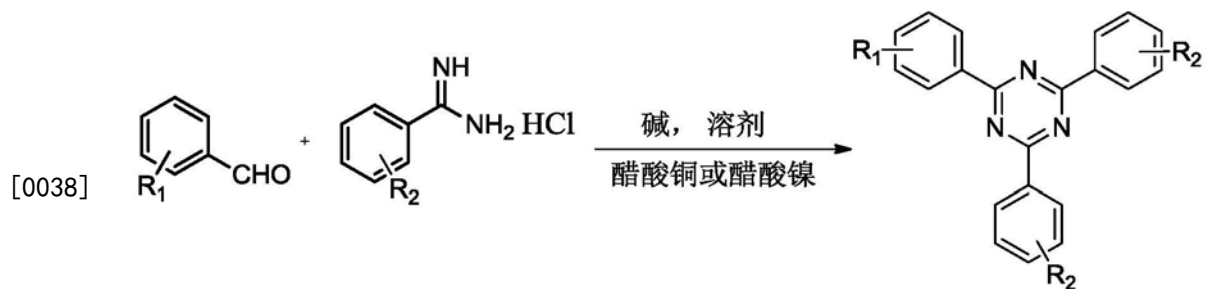
[0033] 具体的,反应在碱、溶剂和催化剂条件下进行,其中:

[0034] 碱为碳酸钾、碳酸钠、碳酸铯;

[0035] 溶剂选择甲苯、乙腈、二氯甲烷;

[0036] 催化剂为醋酸铜或者醋酸镍。

[0037] 该反应的反应式如式(II)所示,



[0039] 具体的,反应中苯甲醛衍生物、苯甲脒盐酸盐衍生物、醋酸铜或者醋酸镍按照摩尔比1:2~4:0.01~0.3投料,溶剂选择甲苯、乙腈、二氯甲烷等,碱选择碳酸钾、碳酸钠、碳酸铯等,反应控制在30℃~110℃,反应时间6~72小时。

[0040] 优选的,反应中苯甲醛衍生物、苯甲脒盐酸盐衍生物、醋酸铜或者醋酸镍摩尔比按照1:2~2.3:0.01~0.2投料,溶剂选择甲苯,碱选择碳酸钾、碳酸钠,反应控制在80℃~110℃,反应时间12~36小时。

[0041] 具体的:

[0042] 烷基为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己烷基或三氟甲基;

[0043] 烷氧基为甲氧基、乙氧基、或正丙氧基;

[0044] 芳香基为苯基、卤代苯基、卤代联苯基、联苯基、三苯基、苄基、奈基或蒽基;

[0045] 杂环基为噻吩基、吡啶基、咪唑基、吡咯基、噁唑基、噻唑基、噻二唑基或三嗪基;

[0046] 胺基为二甲胺基、二苯胺基、二苯甲胺基、二苯乙胺基、1-奈基苯胺基或2-奈基苯胺基;

[0047] 卤素为氟、氯、溴、碘;

[0048] 腈基为烷基腈基或芳香腈基。

[0049] 具体的: R_1 与 R_2 分别独立的为氢、甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、氰基、氟、氯、溴、碘、卤代苯基、苯基、1-奈基、2-奈基、联苯基、2-苄基、3-苄基、2-螺二苄基、3-螺二苄基、噻吩基、苯并噻吩基、吡啶基、吡咯基、噁唑基、噻唑基、噻二唑基、三嗪基、二苯基磷氧基、咪唑基、对苯基苯并咪唑基、间苯基苯并咪唑基、氮杂-9-咪唑基、二氮杂-9-咪唑基、2-二苯并噻吩、3-二苯并噻吩、4-三苯基硅基、2-咪唑基苯基、3-咪唑基苯基、4-咪唑基苯基、2-二苯胺基、3-二苯胺基、4-二苯胺基、3-9-甲基-咪唑、3-9-苯基-咪唑、2-螺二苄基、3-螺二苄基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基、4-三苯基硅基、1-萘取代对三苯胺基或2-萘取代对三苯胺基, R_1 与 R_2 相同或不同。

[0050] 优选的:

[0051] R_1 为氢, R_2 为氯、溴或碘;

[0052] 或者, R_1 为氯、溴或碘, R_2 为氢;

[0053] 或者, R_1 为氯、溴或碘, R_2 为氯、溴或碘, R_1 与 R_2 相同;

[0054] 或者, R_1 为苯基, R_2 为氯、溴或碘;

[0055] 或者, R_1 为氯、溴或碘, R_2 为苯基;

[0056] 或者, R_1 为氯苯基、溴苯基或碘苯基, R_2 为氯苯基、溴苯基或碘苯基, R_1 与 R_2 相同。

[0057] 本发明所提供的1,3,5-三嗪衍生物的制备方法可以一步制备得到1,3,5-三嗪衍生物,并且,该制备方法产率高达80%,重结晶即可提纯,原料成本较低,能有效合成并放大生产。

[0058] 本发明还提供了本发明所提供的1,3,5-三嗪衍生物的应用,其作为1,3,5-三嗪衍生物类电致发光材料或太阳能电池材料的合成中间体。

[0059] 本发明具有以下优点和效果:

[0060] 1.两种反应合成1,3,5-三嗪衍生物只需一步,最终产率可以达到80%。

[0061] 2.反应原料成本较低,反应是温和可控的,催化剂价格较低,成本是可控的,可以进行大规模的生产。

[0062] 3.产品质量稳定,通过乙醇重结晶的纯度可以达到99%以上。

[0063] 4.产品1,3,5-三嗪衍生物作为中间体,可以方便通过铃木反应、沃尔曼反应等进行修饰,得到有潜力商业价值的材料。

附图说明

[0064] 图1是本发明所提供的2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪的核磁图。

具体实施方式

[0065] 以下对本发明的原理和特征进行描述,所举实施例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0066] 实施例1:

[0067] 本发明所提供的化合物2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(化合物11)可通过下列合成方法合成。

[0068] 向100ml三口烧瓶中加入间溴苯甲醛(10.8mmol, 2g), 苯甲脒盐酸(21.6mmol, 3.8g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.21g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110°C搅拌30h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品3.5g, 产率82%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm) 8.5(d, 6H), 7.9(m, 1H), 7.4(m, 7H), MALDI-TOF-MS(m/z): 计算得到388.0371; 实测, 388.0372。

[0069] 实施例2:

[0070] 本发明所提供的化合物2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(化合物11)可通过下列合成方法合成。

[0071] 100ml三口烧瓶中间溴苯甲醛(10.8mmol, 2g), 苯甲脒盐酸(21.6mmol, 3.8g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.27g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110°C搅拌30h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品3.6g, 产率83%。

[0072] 通过薄层色谱点板分析, 产物与已经确认的2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪比移值(Rf)值一致, 证明产物为2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪。

[0073] 实施例3:

[0074] 本发明所提供的化合物1可通过下列合成方法合成。

[0075] 向100ml三口烧瓶中加入对氯苯甲醛(10.8mmol, 1.51g), 苯甲脒盐酸(21.6mmol, 3.8g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.21g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110°C搅拌28h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品3.14g, 产率85%。MALDI-TOF-MS(m/z): 计算得到344.0877; 实测, 344.0872。

[0076] 实施例4:

[0077] 本发明所提供的化合物1可通过下列合成方法合成。

[0078] 100ml三口烧瓶中对氯苯甲醛(10.8mmol, 1.51g), 苯甲脒盐酸(21.6mmol, 3.8g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.27g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110°C搅拌24h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品3.38g, 产率83%。通过薄层色谱点板分析, 产物与已经确认的化合物1比移值(Rf)值一致, 证明产物为化合物1。

[0079] 实施例5:

[0080] 本发明所提供的化合物5可通过下列合成方法合成。

[0081] 100ml三口烧瓶中苯甲醛(10.8mmol, 1.14g), 间氯苯甲脒盐酸(21.6mmol, 4.13g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.21g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌24h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品3.30g, 产率81%。MALDI-TOF-MS (m/z): 计算得到378.2540; 实测, 378.2544。

[0082] 实施例6:

[0083] 本发明所提供的化合物5可通过下列合成方法合成。

[0084] 100ml三口烧瓶中苯甲醛(10.8mmol, 1.14g), 间氯苯甲脒盐酸(21.6mmol, 4.13g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.27g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌24h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品3.28g, 产率80%。MALDI-TOF-MS (m/z): 计算得到378.2540; 实测, 378.2544。

[0085] 通过薄层色谱点板分析, 产物与已经确认的化合物5比移值(Rf)值一致。证明产物为化合物5。

[0086] 实施例7:

[0087] 本发明所提供的化合物8可通过下列合成方法合成。

[0088] 100ml三口烧瓶中间氯苯甲醛(10.8mmol, 1.51g), 间氯苯甲脒盐酸(21.6mmol, 4.13g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.21g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌36h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品3.76g, 产率86%。MALDI-TOF-MS (m/z): 计算得到412.6991; 实测, 412.6997。

[0089] 实施例8:

[0090] 本发明所提供的化合物8可通过下列合成方法合成。

[0091] 100ml三口烧瓶中间氯苯甲醛(10.8mmol, 1.51g), 间氯苯甲脒盐酸(21.6mmol, 4.13g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.27g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌36h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品3.63g, 产率84%。

[0092] 通过薄层色谱点板分析, 产物与已经确认的化合物8比移值(Rf)值一致。证明产物为化合物8。

[0093] 实施例9:

[0094] 本发明所提供的化合物13可通过下列合成方法合成。

[0095] 100ml三口烧瓶中苯甲醛(10.8mmol, 1.14g), 间溴苯甲脒盐酸(21.6mmol, 5.10g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.21g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌24h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品4.11g, 产率83%。MALDI-TOF-MS (m/z): 计算得到467.1560; 实测, 467.1559。

[0096] 实施例10:

[0097] 本发明所提供的化合物13可通过下列合成方法合成。

[0098] 100ml三口烧瓶中苯甲醛(10.8mmol, 1.14g), 间溴苯甲脒盐酸(21.6mmol, 5.10g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.27g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌36h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品3.96g, 产率81%。

[0099] 通过薄层色谱点板分析,产物与已经确认的化合物13比移值(Rf)值一致。证明产物为化合物13。

[0100] 实施例11:

[0101] 本发明所提供的化合物18可通过下列合成方法合成。

[0102] 100ml三口烧瓶中邻溴苯甲醛(10.8mmol,2.0g),邻溴苯甲脒盐酸(21.6mmol,5.10g), Na_2CO_3 (21.6mmol,2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol,0.21g),摩尔比按照1:2:2:0.1投料,溶剂选择50g甲苯,反应控制在110℃搅拌24h,过滤,水洗,无水乙醇重结晶过滤,得到的滤饼真空干燥得到产品4.11g,产率80%。MALDI-TOF-MS(m/z):计算得到545.8561;实测,545.8564。

[0103] 实施例12:

[0104] 本发明所提供的化合物18可通过下列合成方法合成。

[0105] 100ml三口烧瓶中邻溴苯甲醛(10.8mmol,2.0g),邻溴苯甲脒盐酸(21.6mmol,5.10g), Na_2CO_3 (21.6mmol,2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol,0.27g),摩尔比按照1:2:2:0.1投料,溶剂选择50g甲苯,反应控制在110℃搅拌36h,过滤,水洗,无水乙醇重结晶过滤,得到的滤饼真空干燥得到产品4.11g,产率80%。

[0106] 通过薄层色谱点板分析,产物与已经确认的化合物18比移值(Rf)值一致。证明产物为化合物18。

[0107] 实施例13:

[0108] 本发明所提供的化合物20可通过下列合成方法合成。

[0109] 100ml三口烧瓶中间碘苯甲醛(10.8mmol,2.51g),苯甲脒盐酸(21.6mmol,3.80g), Na_2CO_3 (21.6mmol,2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol,0.21g),摩尔比按照1:2:2:0.1投料,溶剂选择50g甲苯,反应控制在110℃搅拌12h,过滤,水洗,无水乙醇重结晶过滤,得到的滤饼真空干燥得到产品4.05g,产率86%。MALDI-TOF-MS(m/z):计算得到436.0233;实测,436.0224。

[0110] 实施例14:

[0111] 本发明所提供的化合物20可通过下列合成方法合成。

[0112] 100ml三口烧瓶中碘苯甲醛(10.8mmol,2.51g),苯甲脒盐酸(21.6mmol,3.80g), Na_2CO_3 (21.6mmol,2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol,0.27g),摩尔比按照1:2:2:0.1投料,溶剂选择50g甲苯,反应控制在110℃搅拌12h,过滤,水洗,无水乙醇重结晶过滤,得到的滤饼真空干燥得到产品3.96g,产率84%。

[0113] 通过薄层色谱点板分析,产物与已经确认的化合物20比移值(Rf)值一致。证明产物为化合物20。

[0114] 实施例15:

[0115] 本发明所提供的化合物24可通过下列合成方法合成。

[0116] 向100ml三口烧瓶中加入苯甲醛(10.8mmol,1.15g),邻碘苯甲脒盐酸(21.6mmol,6.55g), Na_2CO_3 (21.6mmol,2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol,0.22g),摩尔比按照1:2:2:0.1投料,溶剂选择50g甲苯,反应控制在110℃搅拌30h,过滤,水洗,无水乙醇重结晶过滤,得到的滤饼真空干燥得到产品4.9g,产率82%。MALDI-TOF-MS(m/z):计算得到562.1570;实测,562.1573。

[0117] 实施例16:

[0118] 本发明所提供的化合物24可通过下列合成方法合成。

[0119] 100ml三口烧瓶中苯甲醛(10.8mmol, 1.15g), 邻碘苯甲脒盐酸(21.6mmol, 6.55g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.27g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌30h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品4.8g, 产率80%。

[0120] 通过薄层色谱点板分析, 产物与已经确认的化合物24比移值(Rf)值一致。证明产物为化合物24。

[0121] 实施例17:

[0122] 本发明所提供的化合物25可通过下列合成方法合成。

[0123] 向100ml三口烧瓶中加入对碘苯甲醛(10.8mmol, 2.5g), 对碘苯甲脒盐酸(21.6mmol, 6.55g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.22g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌30h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品5.9g, 产率80%。MALDI-TOF-MS(m/z): 计算得到687.8165; 实测, 687.8161。

[0124] 实施例18:

[0125] 本发明所提供的化合物25可通过下列合成方法合成。

[0126] 100ml三口烧瓶中对碘苯甲醛(10.8mmol, 2.5g), 对碘苯甲脒盐酸(21.6mmol, 6.55g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.27g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌30h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品6.1g, 产率81%。

[0127] 通过薄层色谱点板分析, 产物与已经确认的化合物24比移值(Rf)值一致。证明产物为化合物24。

[0128] 实施例19:

[0129] 本发明所提供的化合物28可通过下列合成方法合成。

[0130] 向100ml三口烧瓶中加入间溴苯甲醛(10.8mmol, 2g), 对苯基苯甲脒盐酸(21.6mmol, 3.8g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.22g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌30h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品4.97g, 产率85%。MALDI-TOF-MS(m/z): 计算得到541.0997; 实测, 541.0992。

[0131] 实施例20:

[0132] 本发明所提供的化合物28可通过下列合成方法合成。

[0133] 100ml三口烧瓶中间溴苯甲醛(10.8mmol, 2g), 对苯基苯甲脒盐酸(21.6mmol, 3.8g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.27g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌30h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品4.85g, 产率83%。

[0134] 通过薄层色谱点板分析, 产物与已经确认的化合物24比移值(Rf)值一致。证明产物为化合物28。

[0135] 实施例21:

[0136] 本发明所提供的化合物32可通过下列合成方法合成。

[0137] 向100ml三口烧瓶中加入对苯基苯甲醛(10.8mmol, 1.96g), 间溴苯甲脒盐酸(21.6mmol, 5.5g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.22g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌30h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品4.99g, 产率85%。MALDI-TOF-MS(m/z): 计算得到543.9769; 实测, 543.9774。

[0138] 实施例22:

[0139] 本发明所提供的32可通过下列合成方法合成。

[0140] 100ml三口烧瓶中对苯基苯甲醛(10.8mmol, 1.96g), 间溴苯甲脒盐酸(21.6mmol, 5.5g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.27g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌30h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品4.91g, 产率83%。

[0141] 通过薄层色谱点板分析, 产物与已经确认的化合物32比移值(Rf)值一致。证明产物为化合物32。

[0142] 实施例23:

[0143] 本发明所提供的化合物35可通过下列合成方法合成。

[0144] 向100ml三口烧瓶中加入间(间溴苯基)苯甲醛(10.8mmol, 2.82g), 间(间溴苯基)苯甲脒盐酸(21.6mmol, 7.2g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.22g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌30h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品6.68g, 产率80%。MALDI-TOF-MS(m/z): 计算得到773.9499; 实测, 773.9491。

[0145] 实施例24:

[0146] 本发明所提供的35可通过下列合成方法合成。

[0147] 100ml三口烧瓶中间(间溴苯基)苯甲醛(10.8mmol, 2.82g), 间(间溴苯基)苯甲脒盐酸(21.6mmol, 7.2g), Na_2CO_3 (21.6mmol, 2.2g), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.08mmol, 0.27g), 摩尔比按照1:2:2:0.1投料, 溶剂选择50g甲苯, 反应控制在110℃搅拌30h, 过滤, 水洗, 无水乙醇重结晶过滤, 得到的滤饼真空干燥得到产品6.85g, 产率82%。

[0148] 通过薄层色谱点板分析, 产物与已经确认的化合物35比移值(Rf)值一致。证明产物为化合物35。

[0149] 以上所述仅为本发明的较佳实施例, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

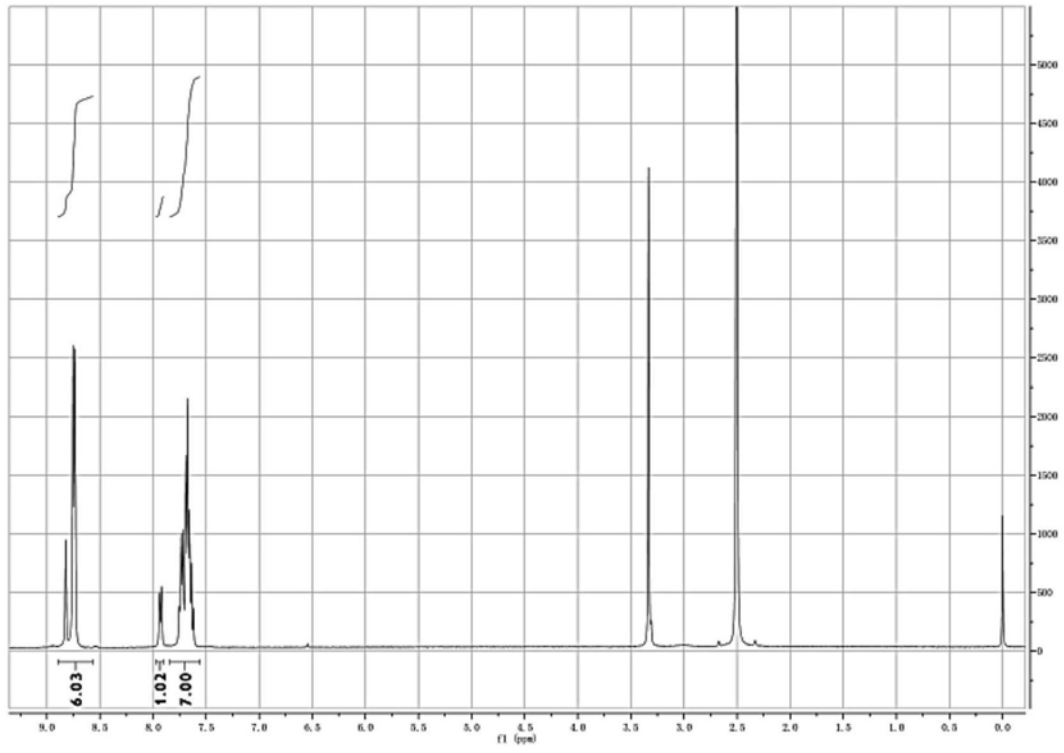


图1