

# 可见光促进 TiO<sub>2</sub> 催化合成磷酰亚胺

张益维, 唐晶晶, 王瑛琦, 于晓强\*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 磷酰亚胺类化合物广泛应用于有机合成、生物医药以及高分子等领域, 开发其绿色、高效合成新方法具有重要的科学意义。室温下, 对可见光促进 TiO<sub>2</sub> 催化 3-苯基-1,4,2-二噁唑-5-酮 (I a) 和三苯基膦 (II a) 合成 *N*-(三苯基膦)苯甲酰亚胺的反应条件进行了优化, 确定反应的最优条件为: 化合物 I a 0.20 mmol、化合物 II a 0.24 mmol, TiO<sub>2</sub> 用量为化合物 I a 物质的量的 20%, 二氯甲烷 3 mL, 12 W 蓝光 LED 作为光源, 室温反应 24 h。产物收率可达 97%。对底物范围进行了考察, 利用 <sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR、HRMS 对产物结构进行了确证。

**关键词:** 磷酰亚胺; 可见光; TiO<sub>2</sub>; 酰胺化; 催化; 精细化工中间体

中图分类号: TQ426; TQ226.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 01-0212-05

## Visible light promoting the synthesis of phosphinimides catalyzed by TiO<sub>2</sub>

ZHANG Yiwei, TANG Jingjing, WANG Yingqi, YU Xiaoqiang\*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

**Abstract:** Phosphinimides are widely used in organic synthesis, biomedicine and polymer fields. It is of great scientific significance to develop a new efficient and green method for the synthesis of phosphinimides. At room temperature, the reaction conditions for synthesis of *N*-(triphenylphosphine) phosphonimide from 3-phenyl-1,4,2-dioxazole-5-ketone (I a) and triphenylphosphine (II a) catalyzed by TiO<sub>2</sub> under visible light were optimized. The optimal conditions were obtained as follows: Compound I a of 0.20 mmol, compound II a of 0.24 mmol, TiO<sub>2</sub> dosage of 20% (based on the amount of substance of compound I a, dichloromethane of 3 mL, 12 W blue LED used as light source and reaction time of 24 h. Under the above-mentioned conditions, the yield of *N*-(triphenylphosphine)phosphonimide was up to 97%. And the range of substrates was investigated. The structures of product were confirmed by <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR and HRMS.

**Key words:** phosphinimides; visible light-induced; TiO<sub>2</sub>; amidation; catalysis; fine chemicals intermediates

含 N=P 的化合物在天然产物及精细化学品中广泛存在<sup>[1-2]</sup>。目前构建 N=P 骨架的方法主要是 Staudinger 反应<sup>[3]</sup>和 Kirsanov 反应<sup>[4]</sup>, 前者需要使用有机叠氮化合物, 具有一定的爆炸危险, 且反应收率较低<sup>[5]</sup>; 后者使用的溴化三苯基膦盐需要溴水参与成盐, 毒性较大且步骤繁杂。因此, 开发绿色高效合成磷酰亚胺新方法具有重要的意义。

近年来, 1,4,2-二噁唑-5-酮作为一种新型的酰胺化试剂受到了广泛关注<sup>[6-8]</sup>。与以往叠氮化合物<sup>[9-10]</sup>、2,4-二硝基羟胺 (DPH)<sup>[11]</sup>、*N*-甲基磺酰羟胺<sup>[12-13]</sup>等

酰胺化试剂相比, 1,4,2-二噁唑-5-酮具有很大优势, 其可以在室温下被过渡金属活化脱羧形成金属乃春中间体, 进而完成对底物的插入<sup>[14]</sup>。目前, 对于该酰胺化试剂的研究主要集中在 C(sp<sup>2</sup>)-H 酰胺化<sup>[15-16]</sup>、C(sp<sup>3</sup>)-H 酰胺化<sup>[17-18]</sup>、烯丙基酰胺化<sup>[19]</sup>和 N-H 酰胺化<sup>[20]</sup>等, 但对于氮磷偶联反应的研究鲜有文献报道。

本文拟报道室温下可见光促进 TiO<sub>2</sub> 催化三苯基膦与二噁唑烷酮的 N=P 偶联反应来合成磷酰亚胺类化合物, 旨在为制备磷酰亚胺类化合物提供一种绿色、高效、简便的方法。

收稿日期: 2021-04-29; 定用日期: 2021-05-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210445

基金项目: 国家自然科学基金 (21572028, 21872015); 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划 (LJQ2015027)

作者简介: 张益维 (1996—), 男, 硕士生。联系人: 于晓强 (1976—), 男, 教授, E-mail: yuxiaoqiang@dlut.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

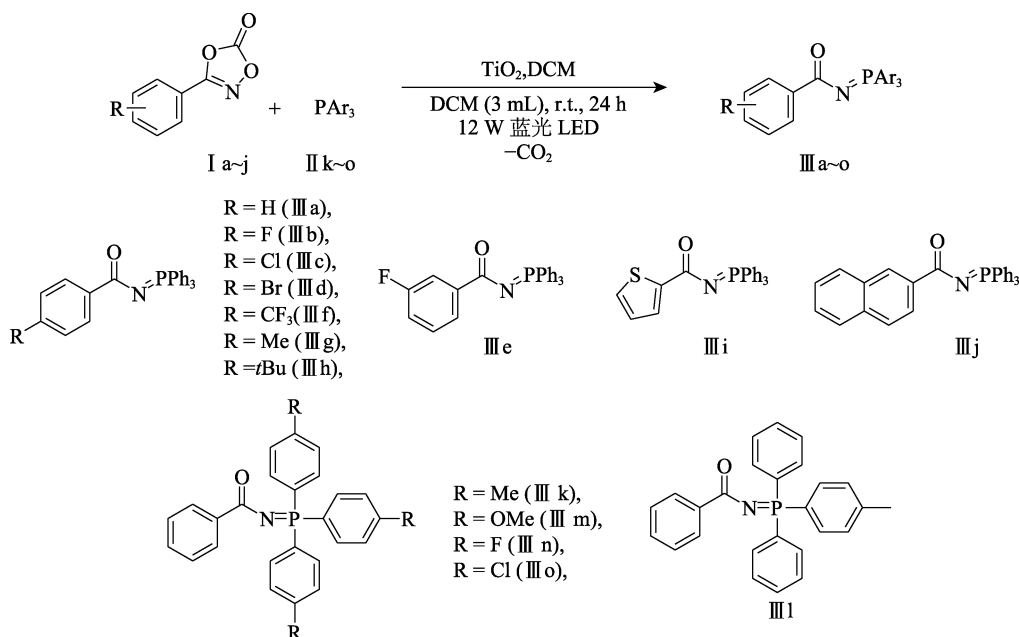
二氯甲烷 (DCM), AR, 西陇科学股份有限公司; 二氯乙烷 (DCE), 1,4-二氧六环、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), AR, 国药集团化学试剂有限公司; TiO<sub>2</sub> (P25)、无水硫酸钠, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 4-氟苯甲酰氯、4-氯苯甲酰氯、4-溴苯甲酰氯、3-氟苯甲酰氯、4-甲基苯甲酰氯、4-叔丁基苯甲酰氯、噻吩甲酰氯、2-萘苯甲酰氯、三苯基膦、三(4-甲基苯基)膦、三(4-甲氧基苯基)膦、三(4-氟苯基)膦、三(4-氯苯基)膦、二苯基甲基膦, 质量分数均为 98%, 安耐吉化学试剂有限公司。

ZF-20D 型暗箱式紫外分析仪, 巩义市予华仪器有限公司; DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; Avance II 400 型超导核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; G6224A 液相色谱/飞行时间联用质谱仪, 英国 Agilent 公司。

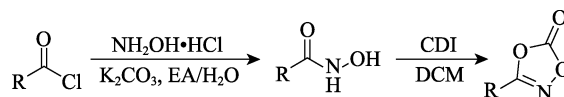
### 1.2 磷酰亚胺类化合物的合成

#### 1.2.1 3-芳基-1,4,2-二噁唑-5-酮的合成

合成路线如下所示:



以 *N*-(三苯基膦)苯甲酰亚胺 (III a) 的合成为例。向 25 mL Schlenk 瓶中加入 I a 0.0326 g (0.20 mmol)、三苯基膦 (PPh<sub>3</sub>) 0.0629 g (II a, 0.24 mmol)、TiO<sub>2</sub> 0.0032 g (0.04 mmol)、DCM 3 mL, 在蓝光 LED (12 W) 下室温搅拌 24 h, 其中光源与反应器距离为 4 cm, 反应结束后, 减压旋蒸, 使用 [ *V*(石油醚) : *V*(乙酸乙酯) = 3 : 1 ] 混合液作为洗脱剂进行柱层析分离纯化得到 0.0880 g 白色晶状固体, 熔点 198~200 °C (文献值 195~196 °C<sup>[21]</sup>), 收率为 97%。<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>,



以 3-苯基-1,4,2-二噁唑-5-酮 (I a) 的合成为例。向 250 mL 圆底烧瓶中加入盐酸羟胺 (NH<sub>2</sub>OH·HCl) 1.39 g (20 mmol)、无水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.76 g (20 mmol)、乙酸乙酯 (EA) 140 mL、水 20 mL。在 0 °C 剧烈搅拌下加入苯甲酰氯, 随后反应 12 h。反应结束后用水稀释, 用乙酸乙酯萃取。得到的有机相用饱和食盐水洗 3 次, 用无水硫酸钠干燥, 减压旋蒸, 得到的粗产品苯甲羟肟酸用石油醚重结晶, 得到 2.41 g 产品, 收率 88%。

向 250 mL 圆底烧瓶中加入制备好的苯甲羟肟酸 2.60 g (19 mmol)、无水 DCM 150 mL。室温搅拌下加入二羰基咪唑 4.62 g (CDI, 30 mmol), 反应 30 min。反应结束后用 1 mol/L 盐酸溶液稀释, 用 DCM 萃取, 得到的有机相用无水硫酸钠干燥后, 用石油醚重结晶, 真空干燥后得到 2.67 g 淡黄色固体, 收率为 86%。

#### 1.2.2 磷酰亚胺类化合物的合成

合成路线如下所示:

400 MHz),  $\delta$ : 8.35 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 2H), 7.95~7.80 (m, 6H), 7.60~7.53 (m, 3H), 7.52~7.40 (m, 9H); <sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$ : 176.36 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 8.1 Hz), 138.71 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 20.5 Hz), 132.74 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 9.8 Hz), 132.29 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 2.8 Hz), 130.74, 129.60 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 2.4 Hz), 128.74 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 12.2 Hz), 128.48 (d,  $J_{\text{C-P}}$  = 98.9 Hz), 127.72。

*N*-(三苯基膦)-4-氟苯甲酰亚胺 (III b): 白色固体, 收率 82%, 熔点 180~182 °C (文献值 178~180 °C<sup>[22]</sup>)。 <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$ : 8.38~8.28 (m, 2H),

7.88~7.77 (m, 6H), 7.60~7.53 (m, 3H), 7.48~7.45 (m, 6H), 7.09~7.00 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$ : 175.35 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.6$  Hz), 164.83 (d,  $J_{\text{C-F}} = 247.8$  Hz), 135.03 (d,  $J_{\text{C-P}} = 23.3$  Hz), 133.27 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.9$  Hz), 132.40 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$  Hz), 131.89 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 8.7$  Hz,  $J_{\text{C-P}} = 2.5$  Hz), 128.83 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.3$  Hz), 128.40 (d,  $J_{\text{C-P}} = 96.7$  Hz), 114.50 (d,  $J_{\text{C-F}} = 21.3$  Hz)。

*N*-(三苯基膦)-4-氯苯甲酰亚胺 (IIIc): 白色固体, 收率 78%, 熔点 163~165 °C (文献值 152~154 °C<sup>[23]</sup>)。  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.27 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.87~7.77 (m, 6H), 7.59~7.53 (m, 3H), 7.51~7.44 (m, 6H), 7.38~7.32 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$ : 175.27 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.7$  Hz), 137.28 (d,  $J_{\text{C-P}} = 20.9$  Hz), 136.84, 133.22 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.9$  Hz), 132.41 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$  Hz), 131.09 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.4$  Hz), 128.81 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.2$  Hz), 127.87, 127.76。

*N*-(三苯基膦)-4-溴苯甲酰亚胺 (III d): 白色固体, 收率 86%, 熔点 156~158 °C (文献值 145~146 °C<sup>[22]</sup>)。  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.23 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 7.86~7.81 (m, 6H), 7.58~7.54 (m, 4H), 7.51~7.46 (m, 7H);  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$ : 175.31 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.7$  Hz), 137.70 (d,  $J_{\text{C-P}} = 20.9$  Hz), 133.19 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.9$  Hz), 132.40 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$  Hz), 131.33 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.4$  Hz), 130.83, 128.79 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.3$  Hz), 128.68 (d,  $J_{\text{C-P}} = 99.2$  Hz), 125.47。

*N*-(三苯基膦)-3-氟苯甲酰亚胺 (III e): 白色固体, 收率 62%, 熔点 142~144 °C。  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.10 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 8.04 (d,  $J = 10.1$  Hz, 1H), 7.88~7.79 (d,  $J = 12.6$  Hz, 6H), 7.61~7.54 (m, 3H), 7.52~7.48 (m, 6H), 7.41~7.34 (m, 1H), 7.18~7.12 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$ : 175.00 (dd,  $J_{\text{C-P}} = 7.5$  Hz,  $J_{\text{C-F}} = 3.0$  Hz), 162.68 (d,  $J_{\text{C-F}} = 244.0$  Hz), 141.36 (dd,  $J_{\text{C-P}} = 20.5$  Hz,  $J_{\text{C-P}} = 7.0$  Hz), 133.25 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10.0$  Hz), 132.45 (d,  $J_{\text{C-P}} = 3.0$  Hz), 129.14 (d,  $J_{\text{C-F}} = 7.0$  Hz), 128.84 (d,  $J_{\text{C-P}} = 13.0$  Hz), 128.20 (d,  $J_{\text{C-P}} = 99.0$  Hz), 125.18 (dd,  $J_{\text{C-P}} = J_{\text{C-F}} = 3.0$ 、2.5 Hz), 117.55 (d,  $J_{\text{C-F}} = 21.0$  Hz), 116.44 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 22.0$  Hz,  $J_{\text{C-P}} = 2.0$  Hz); HRMS (ESI),  $m/Z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 400.1267, 实测值 400.1264。

*N*-(三苯基膦)-4-三氟甲基苯甲酰亚胺 (III f): 白色固体, 收率 98%, 熔点 142~144 °C。  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.43 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.83 (dd,  $J = 12.0$ 、6.8 Hz, 6H), 7.65 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.60~7.54 (m, 3H), 7.52~7.45 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$ : 174.86 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.6$  Hz), 142.05 (d,  $J_{\text{C-P}} = 20.3$  Hz), 133.22 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.9$  Hz), 132.52 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$  Hz), 132.22 (q,  $J_{\text{C-F}} = 31.7$  Hz), 129.88 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.4$  Hz), 128.87 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.3$  Hz), 128.04 (d,  $J_{\text{C-P}} = 99.2$  Hz), 124.73 (q,  $J_{\text{C-F}} = 3.8$  Hz), 124.40 (q,  $J_{\text{C-F}} = 270.7$  Hz); HRMS (ESI),  $m/Z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 450.1235, 实测值 450.1230。

*N*-(三苯基膦)-4-甲基苯甲酰亚胺 (III g): 白色固体, 收率 77%, 熔点 160~162 °C (文献值 159~160 °C<sup>[24]</sup>)。

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.23 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.84 (dd,  $J = 12.6$ 、7.4 Hz, 6H), 7.59~7.53 (m, 3H), 7.48~7.38 (m, 6H), 7.20 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 2.39 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$ : 176.39 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.9$  Hz), 140.81, 135.98 (d,  $J_{\text{C-P}} = 20.4$  Hz), 133.18 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.8$  Hz), 132.18 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$  Hz), 129.61 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.3$  Hz), 129.02, 128.81 (d,  $J_{\text{C-P}} = 42.3$  Hz), 128.53 (d,  $J_{\text{C-P}} = 98.8$  Hz), 21.54。

*N*-(三苯基膦)-4-叔丁基苯甲酰亚胺 (III h): 白色固体, 收率 64%, 熔点 172~173 °C。  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.28 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.85 (dd,  $J = 12.3$ 、6.9 Hz, 6H), 7.60~7.53 (m, 3H), 7.51~7.40 (m, 8H), 1.34 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$ : 176.33 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7.8$  Hz), 159.93, 136.05 (d,  $J_{\text{C-P}} = 20.4$  Hz), 133.22 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.8$  Hz), 132.19 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$  Hz), 129.41 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.3$  Hz), 128.67 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.1$  Hz), 128.62 (d,  $J_{\text{C-P}} = 98.8$  Hz), 124.64, 34.87, 31.38; HRMS (ESI),  $m/Z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 438.1987, 实测值 438.1988。

*N*-(三苯基膦)-2-噻吩甲酰亚胺 (III i): 白色固体, 收率 73%, 熔点 169~170 °C。  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 7.82 (dd,  $J = 12.4$ 、7.2 Hz, 6H), 7.59~7.53 (m, 3H), 7.48~7.44 (m, 7H), 7.12 (d,  $J = 3.3$  Hz, 1H), 6.42 (dd,  $J = 3.2$ 、1.6 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$ : 167.94 (d,  $J_{\text{C-P}} = 6.8$  Hz), 152.85 (d,  $J_{\text{C-P}} = 26.1$  Hz), 143.95, 133.15 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10.0$  Hz), 132.32 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$  Hz), 128.68 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.4$  Hz), 127.91 (d,  $J_{\text{C-P}} = 99.3$  Hz), 114.20, 111.26; HRMS (ESI),  $m/Z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 388.0925, 实测值 388.0925。

*N*-(三苯基膦)-2-萘甲酰亚胺 (III j): 白色固体, 收率 89%, 熔点 168~170 °C (文献值 187~189 °C<sup>[24]</sup>)。  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 9.07 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 8.38 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 7.88 (dd,  $J = 12.8$ 、7.7 Hz, 7H), 7.81 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.60~7.52 (m, 3H), 7.52~7.39 (m, 10H);  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz),  $\delta$ : 179.14 (d,  $J_{\text{C-P}} = 8.3$  Hz), 137.23 (d,  $J_{\text{C-P}} = 20.4$  Hz), 134.11, 133.34 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9.9$  Hz), 132.37 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.8$  Hz), 131.65 (d,  $J_{\text{C-P}} = 1.4$  Hz), 130.52, 128.88, 128.76, 128.14, 127.93, 127.29, 126.29, 125.42, 124.87。

*N*-[三(4-甲基苯基)膦]苯甲酰亚胺 (III k): 白色固体, 收率 75%, 熔点 182~184 °C。  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.28 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 7.64 (dd,  $J = 12.4$ 、7.6 Hz, 6H), 7.34~7.28 (m, 3H), 7.27 (d,  $J = 8.2$  Hz, 6H), 2.40 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$ : 176.25 (d,  $J_{\text{C-P}} = 8.0$  Hz), 142.66 (d,  $J_{\text{C-P}} = 3.0$  Hz), 138.98 (d,  $J_{\text{C-P}} = 20.4$  Hz), 133.20 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10.2$  Hz), 130.54, 129.58 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2.5$  Hz), 129.43 (d,  $J_{\text{C-P}} = 12.7$  Hz), 127.63, 125.52 (d,  $J_{\text{C-P}} = 101.3$  Hz), 21.67 (d,  $J_{\text{C-P}} = 1.4$  Hz); HRMS (ESI),  $m/Z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 424.1830, 实测值 424.1825。

*N*-(4-甲基苯基二苯基膦)苯甲酰亚胺 (III l): 白

色固体, 收率 83%, 熔点 112~113 °C。<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$ : 8.36 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.85 (dd,  $J$  = 12.3、8.4 Hz, 4H), 7.73 (dd,  $J$  = 12.2、8.2 Hz, 2H), 7.59~7.52 (m, 2H), 7.51~7.37 (m, 7H), 7.29 (dd,  $J$  = 8.1、2.9 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H); <sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$ : 176.40 (d,  $J_{C-P}$  = 8.0 Hz), 147.98 (d,  $J_{C-P}$  = 2.9 Hz), 138.82 (d,  $J_{C-P}$  = 20.4 Hz), 133.34 (d,  $J_{C-P}$  = 10.4 Hz), 133.26 (d,  $J_{C-P}$  = 9.9 Hz), 133.23 (d,  $J_{C-P}$  = 2.8 Hz), 130.74, 129.65, 129.57 (d,  $J_{C-P}$  = 10.4 Hz), 128.78 (d,  $J_{C-P}$  = 99.1 Hz), 128.75 (d,  $J_{C-P}$  = 12.1 Hz), 127.75, 125.00 (d,  $J_{C-P}$  = 100.8 Hz), 21.76; HRMS (ESI),  $m/z$ : [M+H]<sup>+</sup>理论值 396.1517, 实测值: 396.1516。

N-[三(4-甲氧基苯基)膦]苯甲酰亚胺 (III m): 白色固体, 收率 62%, 熔点 174~175 °C。<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$ : 8.33 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 2H), 7.77 (dd,  $J$  = 11.6、8.8 Hz, 6H), 7.48~7.34 (m, 3H), 7.01~6.93 (m, 6H), 3.84 (s, 9H); <sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$ : 176.07 (d,  $J_{C-P}$  = 8.0 Hz), 162.57 (d,  $J_{C-P}$  = 2.8 Hz), 139.02 (d,  $J_{C-P}$  = 20.4 Hz), 134.94 (d,  $J_{C-P}$  = 11.3 Hz), 130.48, 129.47 (d,  $J_{C-P}$  = 2.5 Hz), 127.59, 120.00 (d,  $J_{C-P}$  = 105.9 Hz), 114.24 (d,  $J_{C-P}$  = 13.2 Hz), 55.37; HRMS (ESI),  $m/z$ : [M+H]<sup>+</sup>理论值 472.1678, 实测值: 472.1674。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件优化

按照 1.2.2 节的实验方法, 以 Ia 和 II a 为底物作为模板反应, 保持其他条件不变, 分别考察溶剂、TiO<sub>2</sub> 用量、反应时间对三苯基膦酰胺化反应的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 反应条件优化<sup>①</sup>

Table 1 Optimization of reaction conditions<sup>①</sup>

| 序号              | TiO <sub>2</sub> 用量/% | 溶剂                 | 时间/h | 收率 <sup>②</sup> /% |
|-----------------|-----------------------|--------------------|------|--------------------|
| 1               | 0                     | DCM                | 12   | 4                  |
| 2               | 5                     | DCM                | 12   | 42                 |
| 3               | 10                    | DCM                | 12   | 66                 |
| 4               | 15                    | DCM                | 12   | 78                 |
| 5               | 20                    | DCM                | 12   | 84                 |
| 6               | 20                    | 1,4-二氧六环           | 12   | 痕量                 |
| 7               | 20                    | DCE                | 12   | 26                 |
| 8               | 20                    | 甲苯                 | 12   | 18                 |
| 9               | 20                    | DMF                | 12   | 未检测到               |
| 10              | 20                    | CH <sub>3</sub> CN | 12   | 痕量                 |
| 11              | 20                    | DCM                | 24   | 97                 |
| 12 <sup>③</sup> | 20                    | DCM                | 12   | 6                  |

①反应条件为 Ia 0.2 mmol、II a 0.24 mmol、TiO<sub>2</sub> 用量 (以 Ia 的物质的量计, 下同)、溶剂用量 3 mL、室温蓝光 LED (12 W) 下搅拌; ②分离收率, 下同; ③避光。

在室温下, 没有加入催化剂 TiO<sub>2</sub>, 收率仅为 4% (序号 1)。随后, 对催化剂用量进行了考察 (序号 2~5), 结果表明, 催化剂用量为 20% 时的反应效果最好, 目标产物的分离收率达 84%。此外, 考察了乙腈 (CH<sub>3</sub>CN)、DMF、1,4-二氧六环、甲苯、DCE、DCM 对反应的影响 (序号 5~10), 结果表明, 反应在 DCM 中效果最好 (序号 5), 由此确定 DCM 为最佳的反应溶剂。为了进一步提高收率, 延长反应时间至 24 h, 发现目标产物的收率达 97% (序号 11)。最后进行了避光实验, 发现产物收率仅为 6% (序号 12), 结果表明, 可见光在反应过程中起着关键性的作用。因此, 确定了 III a 合成的最优反应条件为 Ia 0.2 mmol、II a 0.24 mmol、TiO<sub>2</sub> 用量 20%、DCM 3 mL、12 W 蓝光 LED 作为光源、室温下反应 24 h, 最高收率可达 97%。

### 2.2 考察底物范围

#### 2.2.1 二噁唑酮拓展范围

在最佳的反应条件下, 考察了带有不同取代基二噁唑酮的反应活性。芳环上带有氟、氯、溴、三氟甲基等吸电子取代基均能有着令人满意的收率 (III b~f), 尤其是对位带有三氟甲基的芳环二噁唑酮 (III f) 得到了优异的收率 (98%)。此外, 苯环对位连有甲基、叔丁基等给电子基团 (I g、I h), 也得到了良好的收率 (77%、64%), 这表明芳基二噁唑酮苯环上连有吸电子取代基有利于反应进行。间位吸电子取代基 (III e) 相比于对位 (III b) 来说, 收率更低, 这表明反应受空间位阻影响。此外, 考察了杂环以及稠环 (III i、III j) 代替苯环参与反应, 均得到了令人满意的收率 (73%、89%)。

表 2 二噁唑酮拓展范围

Table 2 Scope of dioxazolones

| 序号 | 芳基二噁唑酮 | 产物    | 收率/% |
|----|--------|-------|------|
| 1  | I a    | III a | 97   |
| 2  | I b    | III b | 82   |
| 3  | I c    | III c | 78   |
| 4  | I d    | III d | 86   |
| 5  | I e    | III e | 62   |
| 6  | I f    | III f | 98   |
| 7  | I g    | III g | 77   |
| 8  | I h    | III h | 64   |
| 9  | I i    | III i | 73   |
| 10 | I j    | III j | 89   |

#### 2.2.2 三芳基膦拓展范围

在最佳的反应条件下, 考察了带有不同取代基三芳基膦的反应活性 (表 3)。苯环对位带有甲基、甲氧基等给电子基团 (III k~m) 均有着良好的收率

(62%~83%)。然而可以看到芳环带有氟、氯等卤素基团(III n、III o)则反应未检测到目标产物,表明其不适用于该方法。

表 3 三芳基膦拓展范围  
Table 3 Scope of triphenylphosphines

| 序号 | 三芳基膦 | 产物    | 收率/% |
|----|------|-------|------|
| 1  | II k | III k | 75   |
| 2  | II l | III l | 83   |
| 3  | II m | III m | 62   |
| 4  | II n | III n | —    |
| 5  | II o | III o | —    |

注:“—”为未检测到目标产物。

以上反应均未检测到酰基乃春 Curtius 重排产物。底物考察时发现 3-芳基-1,4,2-二噁唑-5-酮上连有吸电子基团对反应表现出较高的活性,且三芳基膦取代基的电子效应对反应表现出显著的影响,推测反应可能由三苯基膦亲核进攻 Ti-酰基乃春中间体完成酰胺化过程。

### 3 结论

本文报道了室温下,可见光促进 TiO<sub>2</sub> 催化三芳基膦和 3-芳基-1,4,2-二噁唑-5-酮合成膦酰亚胺类化合物的反应。考察了催化剂用量、溶剂种类和反应时间对反应的影响,确定合成 *N*-(三苯基膦)苯甲酰亚胺的最优条件为: 3-苯基-1,4,2-二噁唑-5-酮 0.2 mmol, 三苯基膦 0.24 mmol, TiO<sub>2</sub> 用量为 3-苯基-1,4,2-二噁唑-5-酮物质的量的 20%, DCM 3 mL, 12 W 蓝光 LED 作为光源,室温反应 24 h。最优条件下膦酰亚胺类化合物的最高收率可达 97%。该研究反应底物制备简单、条件温和,为合成膦酰亚胺类化合物提供了一条绿色、温和、高效的新方法。

### 参考文献:

- LIU C R, PARK C M, WANG D F, *et al.* Phosphite esters: Reagents for exploring *S*-nitrosothiol chemistry[J]. *Organic Letter*, 2018, 20(24): 7860-7863.
- SUNDHORO M, JEON S, PARK J, *et al.* Perfluoroaryl azide Staudinger reaction: A fast and bioorthogonal reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(40): 12117-12121.
- ALVAREZ J G, GARRIDO S G, CADIerno V. Iminophosphorane-phosphines: Versatile ligands for homogeneous catalysis[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014, 751: 792-808.
- DEMANGE M, BOUBEKEUR L, AUFRANT A, *et al.* A new and convenient approach towards bis(iminophosphoranyl)methane ligands and their dicationic, cationic, anionic and dianionic derivatives[J]. *New Journal of Chemistry*, 2006, 30(12): 1745-1754.
- BRASE S, GIL C, KNEPPER K, *et al.* Organic azides: An exploding diversity of a unique class of compounds[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(33): 5188-5240.
- BIZET V, BUGLIONI L, BOLM C. Light-induced ruthenium-catalyzed nitrene transfer reactions: A photochemical approach towards *N*-acyl sulfimides and sulfoximines[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(22): 5639-5642.
- HONG S Y, PARK Y, HWANG Y, *et al.* Selective formation of  $\gamma$ -lactams via C—H amidation enabled by tailored iridium catalysts[J]. *Science*, 2018, 359(6379): 1016-1021.
- VANVLIET K M, BRUIN B D. Dioxazolones: Stable substrates for the catalytic transfer of acyl nitrenes[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(8): 4751-4769.
- NGUYEN Q, SUN K, DRIVER T G. Rh<sub>2</sub>(II)-catalyzed intramolecular aliphatic C—H bond amination reactions using aryl azides as the N-atom source[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(17): 7262-7265.
- PARK S H, KWAK J, SHIN K, *et al.* Mechanistic studies of the rhodium-catalyzed direct C—H amination reaction using azides as the nitrogen source[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(6): 2492-2502.
- JAT J L, PAUDYAL M P, GAO H Y, *et al.* Direct srom olefins[J]. *Science*, 2014, 343(6166): 61-65.
- JOHN O R S, KILLEEN N M, KNOWLES D A, *et al.* Direct  $\alpha$ -oxytosylation of carbonyl compounds: One-pot synthesis of heterocycles[J]. *Organic Letters*, 2007, 9(20): 4009-4012.
- PADUDYAL M P, ADEBESIN A M, BURT S R, *et al.* Dirhodium-catalyzed C—H arene amination using hydroxylamines[J]. *Science*, 2016, 353(6304): 1144-1147.
- SAMANTA S, MONDAL S, GHOSH D, *et al.* Rhodium-catalyzed directed C—H amidation of imidazoheterocycles with dioxazolones[J]. *Organic Letters*, 2019, 21(12): 4905-4909.
- PARK J, CHANG S. Comparative catalytic activity of group 9 [Cp\**M*<sup>III</sup>] complexes: Cobalt-catalyzed C—H amidation of arenes with dioxazolones as amidating reagents[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(47): 14103-14107.
- PARK J, LEE J, CHANG S. Iterative C—H functionalization leading to multiple amidations of anilides[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(15): 4256-4260.
- WANG H, TANG G D, LI X W. Rhodium(III)-catalyzed amidation of unactivated C(sp<sup>3</sup>)-H bonds[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(44): 13049-13052.
- SHI H Y, DIXON D J. Dithiane-directed Rh(III)-catalyzed amidation of unactivated C(sp<sup>3</sup>)-H bonds[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(13): 3733-3737.
- LEI H H, ROVIS T. Ir-catalyzed intermolecular branch-selective allylic C—H amidation of unactivated terminal olefins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(6): 2268-2273.
- WANG H, JUNG H M, SONG F F, *et al.* Nitrene-mediated intermolecular N—N coupling for efficient synthesis of hydrazides[J]. *Nature Chemistry*, 2021, 13: 378-385.
- SHIPILOVSKIKH S A, VAGANOV V Y, DENISOVA E L, *et al.* Dehydration of amides to nitriles under conditions of a catalytic Appel reaction[J]. *Organic Letters*, 2018, 20(3): 728-731.
- CHOU W N, POMERANTZ M, WITZCAK M K. Carbon-13, nitrogen-15, and phosphorus-31 NMR spectroscopic studies of *N*-aroyl-*P*, *P*, *P*-triphenylphospho-lambda-5-azenes[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1990, 55(2): 716-721.
- KRICHELDORF H R. Reaktionen mit silylaziden; 3. Mitteilung. azidoameisensäureester und *N*-acyl-phosphinimine[J]. *Synthesis*, 1972, 12: 695-697.
- FROYEN P. A particularly convenient one-pot synthesis of *N*-alkoxycarbonyl, *N*-acyl and *N*-aroyl substituted iminophosphoranes; Improved preparation of azidoformates, aroyl and alkanoyl azides; An alternative route to complex amides[J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 1993, 78(1/2/3/4): 161-172.