



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94100513.5

[51]Int.Cl⁵

C07C275 / 26

[43]公开日 1995 年 6 月 28 日

[22]申请日 94.1.20

[30]优先权

[32]93.1.22 [33]AT[31]A94 / 93

[71]申请人 林茨化学有限公司

地址 奥地利林茨

[72]发明人 K·A·哈克尔 M·罗斯勒

M·牧尔纳

G·斯特恩

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 李 瑛

C07C273 / 18

说明书页数:

附图页数:

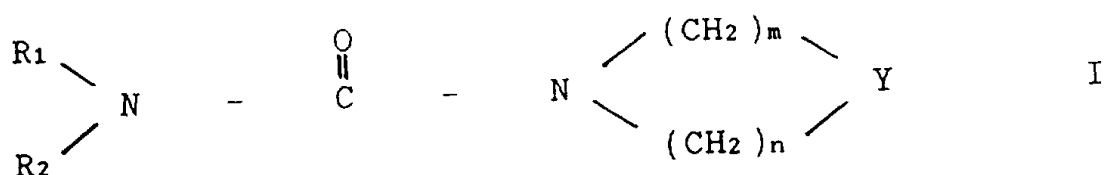
[54]发明名称 N-环和N,N'-双环脲的制备方法及应用

[57]摘要

应用脲(其中脲的两个氮原子至少一个为可被氧或硫原子间断的非芳环的一部分)作为化学溶剂,和制备三烷基化或四烷基化脲或双脲的方法,其中脲的氮原子至少一个为能被氧或硫所间断的非芳环的一部分,在固体碱和相转移催化剂存在下,用烯烃或烯炔亚芳基烯烃二卤化物、二磺酸盐或磺酸二氢盐使脲中的-NH₂基进行二烷基化。

权 利 要 求 书

1. 下列通式脲作为化学溶剂的应用



式中 R_1 和 R_2 互相独立地代表未被取代或被氟原子取代的具有 1—22 个碳原子的直链, 支化或环烷基; 硝基; 具有 2—6 个碳原子的链烯基或亚烷基; 未被取代的或被氟原子、硝基、具有 1—5 个碳原子的烷基、具有 1—5 个碳原子的烷氧基或苯氧基取代的苯基; 未被取代或被氟原子、硝基、具有 1—5 个碳原子的烷基, 具有 1—5 个碳原子的烷氧基或苯氧基取代的苄基或苯乙基; 具有 1—5 个碳原子的烷氧基; 未被取代的或被氟原子、硝基, 具有 1—5 个碳原子的烷基、具有 1—5 个碳原子的烷氧基或苯氧基取代的苯氧基; 或与氮原子一起可被氧或硫原子间断的五元或六元非芳环; Y 代表亚甲基, 氧或硫原子, n 和 m 互相独立地代表 1—3, n 加 m 代表 3 或 4。

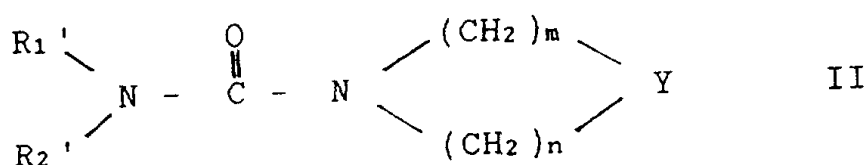
2. 权利要求 1 要求的应用, 包括 R_1 和 R_2 互相独立地代表直链未取代的烷基, 与氮原子一起代表能被氧原子间断的未取代的

五或六元非芳环。

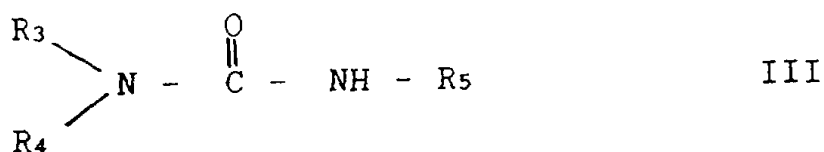
3. 权利要求 1 要求的应用, 包括 Y 代表亚甲基或氧原子, n 和 m 互相独立地代表 1 或 2, n 加 m 代表 3 或 4。

4. 权利要求 1 要求的应用, 包括 R_1 和 R_2 代表具有 1—6 个碳原子的烷基, 可被氧原子间断的五元或六元非芳环。

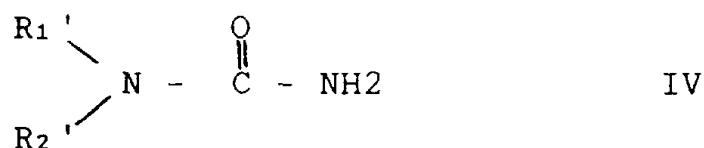
5. 制备下列通式脲的方法



式中, Y , m 和 n 具有权利要求 1 所述的意义; R_1' 或 R_2' 具有权利要求 1 所述的 R_1 和 R_2 的意义; 此外 R_1' 代表氢, 或 R_1' 代表氢和 R_2' 代表下列通式的基团



式中 R_3 和 R_4 具有权利要求 1 所述的 R_1 和 R_2 的意义, 此外 R_3 和 R_4 代表氢和 R_5 代表具有 2—20 个碳原子的烯烷基或烯炔亚苯基烯烷基, 其中烯烷基互相独立地具有 1—3 个碳原子, 该方法包括使下式的脲或双脲



式中 R_1' 和 R_2' 具有上述意义, 在固体碱和相转移催化剂存在下, 在反应条件下为惰性的稀释剂中, 温度为 $0-150^{\circ}\text{C}$ 时与下列通式化合物反应



式中 R_6 代表具有 4 或 5 个碳原子的直链烯烷基, 其中在 2 或 3 位的碳原子可被氧或硫原子取代, X 代表卤素, 磺酸或硫酸氢离去基团; 通过通式 V 化合物消除两个氢原子, 通过闭环消除 X 离去基团可使通式 IV 脲中的 $-NH_2$ 基进行二烷基化。

6. 权利要求 5 要求的方法, 包括使用通式 IV 的脲, 式中 R_1' 和 R_2' 互相独立地代表具有 1—8 个碳原子的直链烷基, 此外 R_1' 代表氢或 R_1' 和 R_2' 与氮原子一起代表可被氧原子间断的五元或六元非芳环。

7. 权利要求 5 要求的方法, 包括使用通式 V 的化合物, 式中 X 代表卤原子。

8. 权利要求 5 要求的方法, 包括使用芳烃作为稀释剂。

9. 权利要求 5 要求的方法,使用氢氧化钾或氢氧化钠作为碱和使用季铵盐作为相转移催化剂。

说 明 书

N -环和 N,N' -双环脲的制备方法及应用

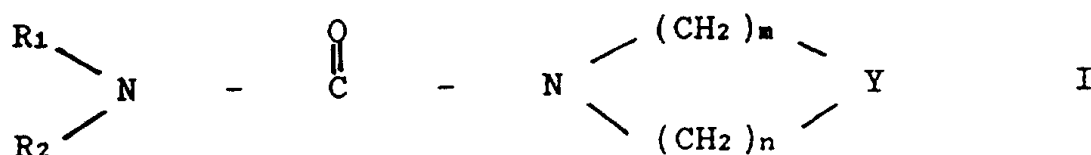
一般,化学反应在一种溶剂和稀释剂中进行,因为反应物直接化合通常不允许控制反应且只有当反应物被溶解时,许多反应才能按常规进行。对化学反应所使用的溶剂要求具有高热稳定性、良好的可蒸馏性、无色、无毒、对反应物呈惰性、能与其他溶剂混合,总之,能容易地溶解极性或非极性或疏水性化合物,然而,能满足这些要求的溶剂几乎是不存在的。

从 *E. Müller, Houben — weyl, 4th Edition, Vol. E4, p335* 得知四烷基化脲,如四甲基脲和四乙基脲或 N,N' 桥键合脲,如 1,3-二甲基-2-氧代-咪唑烷,1,3-二甲基-2-咪唑烷酮或 1,3-二甲基-2-氧代-六氢嘧啶用作技术目的非质子传递溶剂,因为它们具有良好性能。

意外地发现具有不同化学结构的脲,即四烷基化的 N -环或 N,N' -双环脲,特别是 N -取代的 1-吡咯烷,1-哌啶,或 1-吗啉羧酰胺衍生物通常呈液态,具有高热稳定性和良好的可蒸馏性,无毒,对于官能团完全为惰性并且对于各种反应和应用,极性或非

水性和非极性或疏水性化合物是通用型的优良溶剂。意外地表明, 尽管它们有高比例疏水性部分, 这样的脲, 除其他有机溶剂外, 能与水混合。此外, 这些脲具有优良的溶解强极性或离子化合物, 例如盐类的能力。因为有机溶剂通常不能溶解强极性或离子化合物, 这种意想不到的作用可用于, 例如在一种非水介质中与盐的反应。

因此, 本发明的目的是应用下列通式的脲



式中 R_1 和 R_2 互相独立地代表: 未被取代或被氟原子取代的具有 1—22 个碳原子的直链, 支化或环烷基; 硝基; 具有 2—6 个碳原子的链烯基或亚烷基; 未取代或被氟原子, 硝基, 具有 1—5 个碳原子的烷基, 具有 1—5 个碳原子的烷氧基或苯氧基取代的苯基; 未取代的或被氟原子, 硝基, 具有 1—5 个碳原子的烷基, 具有 1—5 个碳原子的烷氧基或苯氧基取代的苄基或苯乙基; 具有 1—5 个碳原子的烷氧基; 未取代的或被氟原子、硝基、具有 1—5 个碳原子的烷基、具有 1—5 个碳原子的烷氧基或苯氧基取代的苯氧基; 或与氮原子一起, 可被氧或硫原子间断的五元或六元非芳环; Y 代表亚甲基, 氧或硫原子; n 和 m 互相独立地代表 1—3, n 加 m 代表 3 或 4, 作为化学溶剂。

烷基可被理解为具有 1—22 个碳原子, 优选 1—10 个碳原子, 较

优选 1—8 个碳原子,最优选 1—6 个碳原子的烷基,例如,乙基,丙基,异丙基,叔丁基,异戊基,甲基环戊基,环己基,2—乙基己基,辛基,壬基,癸基,十二烷基,十六烷基或十八烷基。这些烷基可不被取代或被氟原子、硝基、具有 2—6 个碳原子的链烯基或亚烷基所取代,未被取代或被氟原子、硝基,具有 1—5 个碳原子的烷基,具有 1—5 个碳原子的烷氧基或苯氧基取代的苯基,优选未被取代的苯基;或具有 1—5 个碳原子的烷氧基,例如,甲氧基,乙氧基,异丙氧基,丁氧基或苯氧基。烷基当未被取代时是优选的。苄基或苯乙基是未被取代的或被具有 1—5 个碳原子的烷基,例如乙基,异丙基,异戊基,具有 1—5 个碳原子的烷氧基,例如甲氧基,乙氧基,异丙氧基或丁氧基,氟原子或硝基所取代。优选的是未被取代的苄基或苯乙基。

R_1 和 R_2 与氮原子一起形成一个可被氧或硫原子间断的五元或六元非芳环,例如噁唑烷,吡咯烷,哌啶,吗啉,硫化吗啉或噻唑烷环。

优选的是: R_1 和 R_2 互相独立地代表未被取代的具有 1—5 个碳原子的直链或支化烷基,或 R_1 和 R_2 与氮原子一起形成一个被氧或硫原子间断的非芳环,优选吡咯烷,哌啶或吗啉环。

Y 代表亚甲基,氧或硫原子,优选亚甲基或氧原子。 m 和 n 互相独立地代表 1—3,优选 1—2,从而使 m 加 n 为 3 或 4。

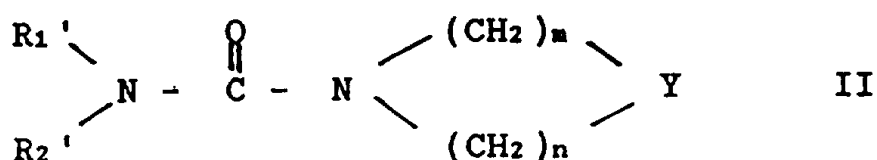
脲的制备方法例如在 *U. Petersen, E. Muller, Houben—weyl, 4 Edition, Vol, E4, p. 336ff* 中公开发表过。*US4835312* 描述了酰胺化合物,脲也可理解包括在其中,在一种非质子传递极性稀释剂中,在

氮原子或两个氮原子上进行烷基化,其方法是一强碱性物质与酰胺化合物和一卤素取代的化合物同时接触和转化,一旦碱性物质处于悬浮状态反应便开始。然而,这种方法仅适用于制备以脲为基础的对称,必要时被取代的甲基脲,但不能制备 N -环或 N,N' -双环脲。

在 $JP-B-48425$ (*Chemical Abstracts*, Vol, 112, 198399) 的实施例 7 和实施例 8 中指出:1,1-羰基双吡咯烷,1,1-羰基双哌啶可分别在 KOH 存在下于 N,N -二甲基甲酰胺和 1,3-二甲基咪唑烷酮作为溶剂中,使脲分别与 1,4-二溴丁烷和 1,5-二溴戊烷反应而制备。然而,实际上已证实:根据 $JP-B-4-8425$ 实施例 7 或实施例 8 的方法绝对不能以反应导出 N,N' -双环脲。

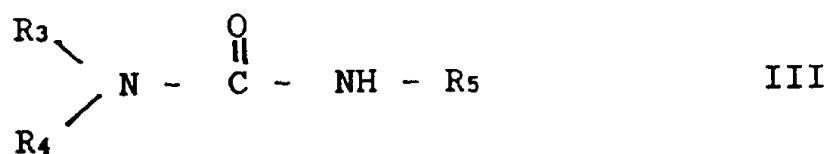
意外地发现:存在于脲中的自由氨基(其中两个氨基中的一个可被烷基化)可用一双官能烯烃基进行二烷基化,当使用相转移催化剂时,可形成没有 N,N' 桥键的 N -环脲。此新方法不仅适用于制备式 I 的四烷基化的 N -环或 N,N' -二环脲,而且适用于制备三烷基化的 N -环脲衍生物或 N -环双脲。

因此,本发明的目的也是一种制备下列通式脲的方法:

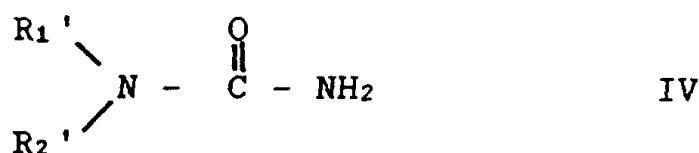


式中, Y, m, n 具有权利要求 1 所述的意义, R_1' 和 R_2' 具有权利

要求 1 所述的 R_1 , R_2 的意义, 此外, R_1' 代表氢, 或 R_1' 代表氢和 R_2' 代表下式的基团



式中, R_3 和 R_4 具有权利要求 1 所述 R_1 和 R_2 的意义, 此外, R_3 和 R_4 代表氢, R_5 代表具有 2—20 个碳原子的烯烷基或烯炔亚苯基烯烷基, 烯烷基互相独立地具有 1—3 个碳原子, 该方法包括在固体碱和相转移催化剂存在下, 在反应条件下为惰性的一种稀释剂中温度为 0°C — 150°C 时使下列通式的脲或双脲



与下列通式化合物反应



式中, R_6 代表具有 4 或 5 个碳原子的直链烯烷基, 其中, 在 2 或 3 位的原子可被氧或硫原子取代, X 代表卤素, 磺酸, 或硫酸氢基, 通

过式 V 化合物消除两个氢原子,通过闭环消除 X 离去基团,可使通式 IV 脲中的一 NH_2 基二烷基化。

在通式 II 的化合物中, R_1' 和 R_2' 具有上述 R_1 和 R_2 的意义,此外, R_1' 代表氢或当式 II 化合物为双脲时, R_1' 代表氢原子和 R_2' 代表通式 III 的基团。

在通式 III 化合物中, R_3 和 R_4 具有权利要求 1 所述 R_1 和 R_2 的意义,此外, R_3 和 R_4 代表氢和 R_5 代表具有 2—20 个碳原子,优选 2—8 个碳原子的烯烷基,例如,乙烯,己烯,十二烷基或烯基亚苯基烯基,其中烯基优选具有 1—3 个碳原子的低级烯基,例如亚二甲苯基。

通式 IV 的脲或双脲,其中, R_1' 和 R_2' 具有上述的意义,可按照通常已知的方法来制备,例如用一适当的胺使脲或异氰脲酸转化。

固体碱诸如碱金属氢氧化物,例如氢氧化钾,氢氧化钠,或碱金属氨基化物,例如氨基化钠或钾,是适宜的。最好,使用碱金属氢氧化物,碱金属氢氧化物可含有低浓度,相对于碱金属氢氧化物 2—20%(摩尔)的碳酸盐,诸如碳酸钾或碳酸钠。碱用固体、粉末或颗粒状,相对于使用的式 IV 脲是过量的。优选每摩尔式 IV 脲使用 1.5—10 摩尔;更为优选的是使用 3—5 摩尔固体碱。

常用相转移催化剂作为催化剂是适宜的。适宜的相转移催化剂及其可能的应用的摘要已在 W. E. Keller: *phasetransfer reactions* (*Fluka Compendium*, Vol. 1, 2 and 3; Georg Thieme Verlag,

Stuttgart—New York, 1986, 1987 and 1992) 中公开。优选的是季铵盐, 诸如四丁基硫酸氢铵, 四丁基氯化铵或苄基三乙基氯化铵用作相转移催化剂。

在通式 V 的化合物中, R_6 代表具有 4 或 5 个碳原子的直链烯烃基, 其中在 2 或 3 位上的碳原子之一可被氧或硫原子, 优选氧原子所取代, X 代表卤原子(特别是氯、溴或碘应当被理解为卤素), 磺酸基或硫酸氢基, 优选卤原子。

通常使用与式 IV 脲等摩尔的式 V 化合物, 就式 IV 脲来说不是双脲或就式 IV 脲来说是双脲, 但两个 $-NH_2$ 基之一被二烷基化。如果要使式 IV 双脲中两个 $-NH_2$ 基团(其中 R_3 和 R_4 代表氢)二烷基化, 通常每当量双脲使用两当量式 V 化合物。然而, 在某些情况下, 一个或另一个反应物过量是有用的。经测定在某些情况下, 当每个式 IV 脲中 $-NH_2$ 基团使用 0.5—3 当量式 V 化合物时, 产率可以增加。

在反应条件下为惰性并且是式 IV 化合物和/或式 V 化合物的溶剂的稀释剂可用作稀释剂。这些稀释剂是芳烃, 例如苯, 甲苯, 二甲苯, 高级脂肪烃, 例如石蜡, 卤化芳烃例如氯苯, 三氯苯, 醚, 例如四氢呋喃或二甲亚砆, 或这些稀释剂的混合物。最好使用芳烃; 使用甲苯更好。

为了实施本发明的方法, 将式 IV 的脲溶解于稀释剂中, 稀释剂在使用前可进行预干燥。固体碱以颗粒状或粉末状加入并通过剧烈

搅拌使之更好地悬浮,其后加入催化剂。式 V 化合物可加入到该混合物中在加热前,强烈搅拌混合物,如必要再加热,或者它可加入到已加热的混合物中。

如必要,反应混合物被加热到近 150°C ,最好加热到 $70-150^{\circ}\text{C}$,更好加热到所用稀释剂的回流温度。此后,通过消除两个 X 离去基团和 $-\text{NH}_2$ 基的两个氢原子,用式 V 化合物对式 IV 脲的 $-\text{NH}_2$ 基进行二烷基化,这样便制备出通式 II 的脲。出乎预料地,2 摩尔式 IV 脲几乎未产生 N,N' 桥键或键。

当转化完成后,使反应混合物冷却并过滤,液体残余物被蒸馏或层析,或将水加入到反应混合物中并借助于萃取剂从反应混合物中萃取出式 II 的脲。不混溶于水的有机萃取剂诸如烃类,例如己烷,庚烷,卤化烃例如二氯甲烷,氯仿或醚,例如二乙基醚,二异丙基醚,羧酸酯,例如乙酸乙酯,乙酸丁酯被使用。用水洗涤有机相并进行干燥,稀释剂被蒸发,混合物可在真空中进行后干燥。

一般,用这种方法制备的式 II 脲的纯度是很高的。如必要,它可随后提纯,例如用色谱或蒸馏的方法。

在一优选实施方案中,式 IV 的脲,其中 R_1' 和 R_2' 互相独立地代表具有 1—10 个碳原子的烷基,此外 R_1' 代表氢,式 R_1' 和 R_2' 与氮原子一起代表吡咯烷,哌啶或吗啉环,溶解于甲苯,也强烈搅拌边加入含有 4—10% (摩尔) 碳酸钾或碳酸钠的 3—5 当量的氢氧化钾或氢氧化钠颗粒,再加入 0.04—0.06 当量的季铵盐作为相转移催化剂,

然后蒸馏至回流。往其中加入 1,4—丁烷二卤化物或 1,5—戊烷二卤化物,其中在 2 或 3 位的一个碳原子可被氧原子取代。当反应完成后,将水加入到反应混合物中,然后用二氯甲烷和/或氯仿几次萃取反应混合物,用水洗合并的有机相并干燥,稀释剂被蒸发并在真空下进行后干燥。

按照所述方法,可从无毒原材料制备具有良好收率的高纯度 N —环或 N,N —双环脌。

实施例 1

3.56 克 N —哌啶羧酰胺(0.02 摩尔)溶解于 40 毫升甲苯中,边强烈搅拌边与 4.48 克 KOH (0.08 摩尔),0.28 克四丁基氯化铵(1 毫摩尔)和 2.16 克 1,4—二溴丁烷(0.01 摩尔)在室温下混合并蒸馏至回流。借助于 ^1H-NMR 观察反应过程。两小时后,反应完成,将反应混合物倾倒入水中,然后用二氯甲烷几次萃取含水混合物,有机相被干燥和蒸发。如此得到 1.73 克,即 95%理论量(相对于所用的 1,4—二溴丁烷)的 1—哌啶子基—1—吡咯烷羰基。

实施例 2—11

以下实施例 2—11 是按实施例 1 所述方法并使用每摩尔式 IV 脲相同量的 KOH 和催化剂；然而，使用了不同摩尔比的不同的式 IV 脲和不同的式 V 化合物，结果摘录于表 1。每个反应时间将近 2 小时。

表 1

No.	IV-R ₁ '	IV-R ₂ '	V-R ₆	V-X	IV:	VA%
2	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	-(CH ₂) ₄ -	Br	2:1	65
3	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	-(CH ₂) ₄ -	Br	1:1	53
4	-(CH ₂) ₄ -		-(CH ₂) ₄ -	Br	2:1	71
5	-(CH ₂) ₄ -		-(CH ₂) ₅ -	Br	2:1	50
6	-(CH ₂) ₅ -		-(CH ₂) ₄ -	Cl	2:1	73
7	-(CH ₂) ₅ -		-(CH ₂) ₅ -	Br	2:1	61
8	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		-(CH ₂) ₄ -	Br	1:1	76
9	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		-(CH ₂) ₄ -	Br	2:1	80
10	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		-(CH ₂) ₅ -	Br	2:1	65
11	H	C ₄ H ₉ -	-(CH ₂) ₄ -	Br	2:1	67

特性数据：

实施例 2 和 3

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , delta): 3.257 ppm (t, py-1, $J_{\text{CH}_2\text{CH}_2}=6.6$ Hz); 3.126 ppm (q; ethyl-1; $J_{\text{CH}_2\text{CH}_3}=5.3$ Hz); 1.742 ppm (m; py-2,3); 1.048 ppm (t, ethyl-2; $J_{\text{CH}_2\text{CH}_3}=6.6$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (70 MHz, CDCl_3 , delta): 163.01 ppm (C=O); 48.68 ppm (py-1,4); 42.00 ppm (ethyl-1); 25.87 ppm (ethyl-2); 13.78 ppm (py-2,3)

实施例 4

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , delta): 3.36 ppm (t; N-CH₂; $J=5.5$ Hz); 1.83 ppm (m; CH₂-CH₂)

$^{13}\text{C-NMR}$ (70 MHz, CDCl_3 , delta): 161.0 ppm (C=O); 47.7 ppm (N-CH₂); 25.1 ppm (CH₂-CH₂)

实施例 5 和 6

特性数据与实施例 1 所述相同。

实施例 7

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , delta): 3.16 ppm (t; pip-1,5; $J=5.7$); 1.57 ppm (m; pip-2,3,4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (70 MHz, CDCl_3 , delta): 164.75 ppm (C=O); 48.13 ppm (pip-1,5); 25.71 ppm (pip-2,4); 24.99 ppm (pip-3)

实施例 8 和 9

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , delta): 3.67 ppm (t; mor-O- CH_2 ; $J=4.7$ Hz); 3.37 ppm (t; pyr-N- CH_2 ; $J=6.7$ Hz); 3.26 ppm (t; mor-N- CH_2 ; $J=4.7$ Hz) 1.84 ppm (m; pyr-N- CH_2 - CH_2)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (70 MHz, CDCl_3 , delta): 162.58 ppm (C=O); 66.71 ppm (mor-O- CH_2); 48.25 ppm (pyr-N- CH_2); 46.78 ppm (mor-N- CH_2); 25.51 ppm; (pyr-2,3)

实施例 10

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , delta): 3.66 ppm (t; mor-O- CH_2 ; $J=4.8$ Hz); 3.22 ppm (m; pip-1,5 and mor-N- CH_2) 1.57 ppm (m; pip-2,3,4)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (70 MHz, CDCl_3 , delta): 164.56 ppm (C=O); 67.00 ppm (mor-O- CH_2); 48.33 ppm (pip-N- CH_2); 47.86 ppm (mor-N- CH_2); 26.10 ppm; (pip-2,4); 24.57 ppm (pip-3)

实施例 11

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3 , delta): 4.390 ppm (t; NH; $J=5.8$ Hz); 3.340 ppm (t; N- CH_2 ; $J_{12}=6.7$ Hz); 3.222 ppm (dt; HN- CH_2 ; $J_{\text{CH}_2\text{NH}}=5.8$ Hz; $J_{\text{CH}_2\text{CH}_2}=7.0$ Hz) 1.893 ppm (tt; pyr-2,3; $J_{12}=6.7$ Hz; $J_{23}=3.5$ Hz); 1.536-1.288 ppm (m; but-2,3); 0.921 ppm (t; but- CH_3 ; $J_{\text{CH}_2\text{CH}_3}=7.1$ Hz)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , delta): 156.016 ppm (C=O); 45.41 ppm (pyr-1,4); 40.28 ppm (but-1); 32.61 ppm (but-2); 25.52 ppm (pyr-2,3); 20.03 ppm (but-3); 13.78 ppm; (but-4)

实施例 12

22.8 克吡咯烷羧酰胺(0.2 摩尔)溶解于 400 毫升甲苯,边强烈搅拌边与 56 克(0.8 摩尔) KOH ,2.78 克四丁基氯化铵(1 毫摩尔)和 21.6 克 1,4—二溴丁烷(0.1 摩尔)在室温下混合并蒸馏至回流。借助于 ^1H-NMR 观察反应情况。反应完成后,稀释剂被蒸发,残渣在真空下蒸馏。得到 8.27 克 1,1—羰基双吡咯烷,即相对于所用 1,4—二溴丁烷为理论量的 54%。

特性数据与实施例 4 所述相同。

实施例 13—16

实施例 13—16 按实施例 12 所述方法进行,使用相同量的 KOH 和催化剂;然而,在实施例 13 中,使用了相对于所使用的式 V 化合物,八倍摩尔量的 KOH ;在实施例 14 中,式 V 化合物被一滴一滴地加入到式 I 脲,甲苯,碱和催化剂的回流混合物中。除实施例 15 外,每个反应时间将近 2 小时。实施例 15 的反应时间为 0.15 小时。结果摘录于表 2。

No.	IV-R ₁ '-R ₂ '	V-R ₆	V-X	IV:V	A%
13	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Br	1:1	65
14	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Br	1:1	59
15	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Br	1:1	67
16	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	Br	1:3	72

特性数据与实施例 4 相同。

在表 1 和 2 中,下列符号代表:

NO: 实施例和化合物号

IV-R₁': 式 IV 中 R₁'

IV-R₂': 式 IV 中 R₂'

V-R₆: 式 V 中 R₆

V-X: 式 V 中 X

IV:V: 式 IV 和式 V 化合物的摩尔比

A%: 相对于所用式 V 化合物,以摩尔百分数表示的收率。仅在实施例 16 中,收率是相对于所用式 IV 化合物。

对比实施例

JP-B-4-8425 实施例 7

150 毫升 N,N-二甲基甲酰胺中 13 克脲与 96 克 1,4-二溴丁烷和 50 克氢氧化钾在 20℃ 温度下一起搅拌 4 小时,此后经过滤除去不溶部分,滤液被蒸馏。在 23 和 80℃ 间(0.4mmHg)收集 4 份并用 ¹H-NMR 光谱进行分析,从而仅发现 1,4-二溴丁烷和 N,N-二甲基甲酰胺,但绝未发现 1,1-羰基双吡咯烷。

JP-B-4-8425 实施例 8

150 毫升 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮中 13 克脲与 150 克 1,5-二溴戊烷和 50 克氢氧化钾在 20℃ 温度下一起搅拌 4 小时。此后不溶部分被过滤除去,滤液被蒸馏,在 23 和 76℃ 间(0.35mmHg)收集四份,然后用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱进行分析,仅发现 1,5-二溴戊烷和 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮,但绝未发现 1,1-羰基双哌啶。