

相转移催化合成 N 取代酞酰亚胺衍生物^{*}

曾向潮^{1,2}, 徐石海², 邓芹英¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 暨南大学化学系, 广东 广州 510632)

摘 要: 研究了相转移催化条件下, 酞酰亚胺与 α -位有吸电子基团的含活泼双键化合物的 Michael 加成反应, 应用这一有效方法合成了 N-取代酞酰亚胺构建单元, 例如 β -酞酰亚胺基丙酸丁酯、 β -(4-硝基酞酰亚胺基) 丙腈等 8 个化合物。并用 IR、EA 和 ^1H NMR 等方法对产物结构进行表征。

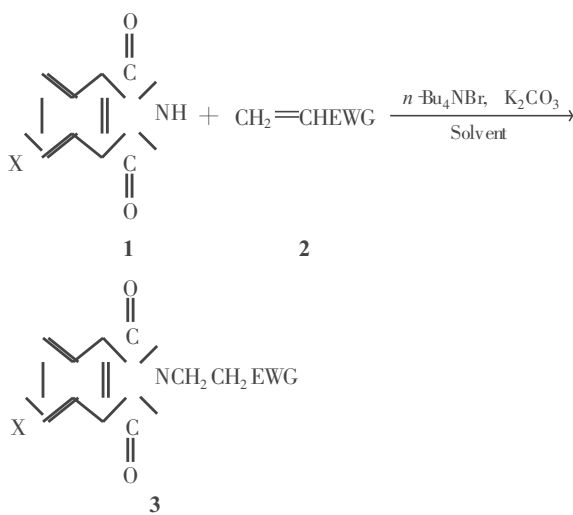
关键词: Michael 加成; 酞酰亚胺; 相转移催化; β -酞酰亚胺基丙酸丁酯

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 06-0035-05

N-取代酞酰亚胺衍生物是有机合成的重要中间体, 例如 β -酞酰亚胺基丙腈是合成 β -丙氨酸的中间体^[1], 而 β -酞酰亚胺基丙酸甲酯经水解可得到 β -丙氨酸和邻苯二甲酸^[2], β -丙氨酸被广泛用于生物化学等方面的研究^[3], 近期研究又发现许多酞酰亚胺衍生物具有生物活性^[4], 可用作药物前体。合成新的 N-取代酞酰亚胺衍生物或对已有该类衍生物进行化学修饰, 无论从化学合成研究或从合成新的生物活性物质方面来说, 都具有积极意义。相转移催化法 (PTC) 广泛应用于有机合成, 例如亲核取代、酯化、缩合反应等, 其中用于 N-烷基化反应的研究有较多报道^[5-8]。

近年, 相转移催化法用于 Michael 加成反应引起化学工作者的广泛兴趣, 例如, Shoichi^[9] 研究了活泼腈与 α, β -不饱和羰基化合物或 α, β -不饱和腈的 Michael 加成反应; Hajime^[10] 研究了硝基甲烷的 Michael 加成反应; Duncan^[11] 则对固载酚催化活泼亚甲基与 α, β -不饱和醛酮的 Michael 加成反应进行研究。

本文研究了以无水碳酸钾为碱性催化剂, 四丁基溴化铵为相转移催化剂, 甲苯等为溶剂, 酞酰亚胺 (或 4-硝基酞酰亚胺) 与丙烯酸酯或丙烯腈, 在固液相转移催化条件下, 经 Michael 反应合成了系列 β -酞酰亚胺基丙酸酯和 β -(4-硝基酞酰亚胺基) 丙酸酯或丙腈, 并用 IR、EA 和 ^1H NMR 等方法对产物结构进行表征。合成反应式如下:



1a: X = H;

1b: X = NO₂

2a, 3a, 3e: EWG = CO₂Me

2b, 3b, 3f: EWG = CO₂Et

2c, 3c, 3g: EWG = CO₂Bu

2d, 3d, 3h: EWG = CN

1 结果与讨论

研究结果表明, 以无水 K₂CO₃ 为催化剂, 相转移催化作用下, 丙烯酸酯或丙烯腈与酞酰亚胺易于进行 Michael 加成反应, 反应条件温和, 产率理想, 反应条件和结果列于表 1 中。

活性较低的 Michael 反应受体, 如丙烯酸酯等 α, β -不饱和酯类物质, 在质子惰性溶剂 (如甲苯

* 收稿日期: 2003-04-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20002001); 广东省自然科学基金资助项目 (000720)

作者简介: 曾向潮 (1962 年生), 男, 在职博士研究生; 通讯联系人: 邓芹英; E-mail: ceslgk@zsu.edu.cn

表 1 酞酰亚胺和 4-硝基酞酰亚胺与不同 Michael 受体进行加成反应的反应条件和产率

Tab 1 Reaction conditions and yields for the addition of phthalimides to various Michael acceptors

编号	亲核试剂	Michael 加成受体	产物	溶剂	反应温度 ℃	反应时间 h	产率 %
1	1a	2a	3a	甲苯	89~92	1	93.8
2	1a	2b	3b	甲苯	94~97	1	95.3
3	1a	2c	3c	甲苯	100~103	2	81.1
4	1a	2d	3d	乙酸乙酯	室温	6	94.0
5	1b	2a	3e	甲苯	89~92	2	66.2
6	1b	2b	3f	甲苯	94~97	2	57.5
7	1b	2c	3g	甲苯	100~103	2	72.5
8	1b	2d	3h	四氢呋喃	回流	2	61.0

等) 进行 Michael 反应, 碱性催化剂的存在是其进行该反应的必要条件。我们曾使用固体 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、KOH 和 NaOH 作碱性催化剂进行实验, 综合催化效果、试剂价格和操作性等方面因素, 无水 K_2CO_3 是本反应中效果最佳的催化剂。在固-液相转移催化条件下, 碱性催化剂无水 K_2CO_3 使酞酰亚胺转化为亲核性的酞酰亚胺负离子, 后者与 Michael 反应受体 α 、 β -不饱和酯或 α 、 β -不饱和腈反应, 生成酞酰亚胺基丙酸酯等。Ludger 等^[12]的研究结果指出, 强碱性催化剂如叔丁醇钠等可引发副反应从而使 Michael 加成产率降低, 且不利于产物纯化。在本研究体系中, 四丁基溴化铵 (TBAB) 具有较高的相转移催化效果, 而且易于分离。

以丙烯酸酯或丙烯腈为 Michael 加成受体, 分别以甲苯、乙酸乙酯、四氢呋喃或乙醇为反应介质进行实验。结果表明, 丙烯酸酯与酞酰亚胺或 4-硝基酞酰亚胺反应, 甲苯是较为理想的反应介质, 反应产物易于分离, 产率较高, 溶剂易回收。而以另外 3 种溶剂为反应介质, 则反应产率较低, 例如以乙醇和四氢呋喃为介质, 回流反应 2 h, **3a** 的产率仅为 52% 和 22%; 或产物难以分离 (以乙酸乙酯为介质)。以丙烯腈为 Michael 加成受体, 与酞酰亚胺反应时, 乙酸乙酯为介质效果最佳^[13]; 而与 4-硝基酞酰亚胺反应, 则四氢呋喃为介质较为理想。

与羰基共轭的碳-碳双键上给电子取代基的存在不利于 Michael 加成反应, 例如, α -甲基丙烯酸甲酯与酞酰亚胺反应的实验, 以强碱 KOH 为催化剂, 温度为 95~97℃, 反应 8 h, 产物 α -甲基 β -酞酰亚胺基丙酸甲酯产率仅约为 30%。而没有给电子基团的丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯腈等, 反应活性较 α -甲基丙烯酸甲酯高, 与酞酰亚胺反应, 产率 81.1%~95.3% (见表 1)。酞酰亚胺苯环上吸电子基团的存在, 如硝基的存在, 使其作为 Michael 加成的给予体的反应活性降低,

从表 1 中可见, 尽管相应反应时间增加, 或反应温度提高, 但产率却明显降低。

在相转移催化条件下, 丙烯酸酯或丙烯腈与酞酰亚胺进行 Michael 加成, 反应条件温和, 操作方便, 产率理想, 而且原料价廉易得, 因而适用于实际生产应用。在编号 1、2 和 4 的反应中, 其加成产物 (**3a**, **3b** 和 **3d**) 可直接用作合成中间体而无需进一步提纯。例如, 粗产物 **3a** (β -酞酰亚胺基丙酸甲酯) 可用盐酸或硫酸直接水解生成 β -丙氨酸和邻苯二甲酸, 或经肼解得到 β -丙氨酸甲酯^[14]。而 **3d** (β -酞酰亚胺基丙腈) 也可直接水解生成 β -丙氨酸和邻苯二甲酸。

经检索, **3c**, **3e**, **3f**, **3g**, **3h** 等 5 种化合物是首次被合成的化合物, 它们均为稳定的物质, 其结构经 EA, IR 和 1H NMR 确证。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

熔点测定用 XRS-1 数字熔点仪 (上海物理光学仪器厂, 温度计未经校正); IR 用 Eqinox55 红外光谱仪 (德国 Bruker 公司) 测定; 1H NMR 用 Inova 500NB 超导核磁共振仪 (美国 Varian 公司, 内标为 TMS) 测定; Vario EL 元素分析仪 (德国 Elementar 公司) 测定 C, H, N 含量。

酞酰亚胺 (PHT)、丙烯酸酯 (甲酯 MA、乙酯 EA、正丁酯 BA)、丙烯腈、无水碳酸钾、四丁基溴化铵 (TBAB) 等试剂均为市售分析纯或化学纯试剂, 实验中所用水为去离子水。

2.2 合成

2.2.1 原料 4-硝基酞酰亚胺 (1b) 的合成

化合物 **1b** 按文献 [15] 方法合成, 产物熔点为 198~199℃, 与文献 [15] 所报道一致。

2.2.2 β -酞酰亚胺基丙酸酯的合成

(1) β -酞酰亚胺基丙酸甲酯 (**3a**)

在 50 mL 二颈瓶中加入 2.94 g PHT(**1a**), 2.7 mL MA(**2a**), 0.69 g K_2CO_3 , 0.2 g TBAB, 0.01 g 对苯二酚, 5 mL 甲苯。装上回流冷凝管和接触温度计, 电磁搅拌, 恒温电热器加热, 控制反应温度为 89 ~ 92 °C, 反应 1 h。反应为一放热反应。反应结束, 稍冷, 将反应混合物倒入 50 mL 冷水, 分出有机层, 再用 20 mL 水洗涤反应瓶, 水相用 2×10 mL 甲苯萃取, 合并有机相, 减压水浴蒸出甲苯及未反应的 **2a**, 剩余物为浅棕色液体, 放置充分冷却, 该液体结晶成浅棕色棱形晶体, 熔点 70 ~ 74 °C。经 $\varphi=95\%$ 乙醇重结晶, 得无色棱形晶体, θ_{mp} 74 ~ 75 °C (文献[16]报道为 73 ~ 75 °C)。

元素分析($w/\%$, $C_{12}H_{11}O_4N$, 括号里的数字为理论值): C 61.50(61.80), H 4.68(4.75), N 5.84(6.01)。

IR(KBr) ν/cm^{-1} : 2936($\nu(C-H)$, v.w), 1771, 1712($\nu(O=C-N-C=O)$, s), 1613($\nu(C=C(Phenyl))$, w), 1263($\nu(C-O-C)$, m), 720($\delta(C-H_2)$, m)。

1H NMR($CDCl_3$) δ 7.85 ~ 7.72(4H, m, Ph H), 4.00(2H, t, $J=7.3$ Hz, 3C H), 3.69(3H, s, OC H), 2.74(2H, t, $J=7.3$ Hz, 2C H)。

(2) β 酞酰亚胺基丙酸乙酯(**3b**)

化合物 **3b** 参照化合物 **3a** 的方法合成, 得无色针状晶体, θ_{mp} 71 ~ 72 °C($\varphi=95\%$ 乙醇), 与文献[16]值相符。

元素分析($w/\%$, $C_{13}H_{13}O_4N$, 括号里的数字为理论值): C 63.10(63.15), H 5.34(5.30), N 5.51(5.67)。

IR(KBr) ν/cm^{-1} : 2987($\nu(C-H)$, w), 1771, 1718($\nu(O=C-N-C=O)$, s), 1613($\nu(C=C(Phenyl))$, w), 1194($\nu(C-O-C)$, s), 718($\delta(C-H_2)$, m)。

1H NMR($CDCl_3$) δ 7.83 ~ 7.70(4H, m, Ph H), 4.11(2H, q, $J=7.2$ Hz, OC H), 3.98(2H, t, $J=7.3$ Hz, 3C H), 2.70(2H, t, $J=7.3$ Hz, 2C H), 1.21(3H, t, $J=7.2$ Hz, $OCH_2C H$)。

(3) β 酞酰亚胺基丙酸丁酯(**3c**)

化合物 **3c** 参照化合物 **3a** 的方法合成, 粗产物为棕色黏稠液体, 经硅胶柱层析, 石油醚/乙酸乙酯(体积比为 3:1)洗脱得产物 **3c**, 为浅红色液体, θ_{bp} 179 °C, $n_D^{25}=1.5252$ 。

元素分析($w/\%$, $C_{15}OH_{17}O_4N$, 括号里的数字为理论值): C 64.98(65.44), H 5.99(6.22), N 4.93(5.09)。

IR(film) ν/cm^{-1} : 2959($\nu(C-H)$, s), 1772,

1728($\nu(O=C-N-C=O)$, s), 1613($\nu(C=C(Phenyl))$, w), 1188($\nu(C-O-C)$, s), 723($\delta(C-H_2)$, m)。

1H NMR($CDCl_3$) δ 7.85 ~ 7.73(4H, m, Ph H), 4.08(2H, t, $J=6.8$ Hz, OC H), 4.00(2H, t, $J=7.3$ Hz, 3C H), 2.73(2H, t, $J=7.3$ Hz, 2C H), 1.57(2H, m, $OCH_2C H$), 1.33(2H, m, $O(CH_2)_2CH$), 0.896(3H, t, $J=7.5$ Hz, $O(CH_2)_3C H$)。

(4) β -(4-硝基酞酰亚胺基)丙酸甲酯(**3e**)

化合物 **3e** 参照化合物 **3a** 的方法合成, 得棕黄色片状晶体, θ_{mp} 94.0 ~ 945 °C($\varphi=95\%$ 乙醇)。

元素分析($w/\%$, $C_{12}H_{10}O_6N_2$, 括号里的数字为理论值): C 52.05(51.80), H 3.58(3.62), N 10.16(10.07)。

IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3113; 3052($\nu(Ar-H)$, w), 2952($\nu(C-H)$, w), 1776, 1707($\nu(O=C-N-C=O)$, v.s), 1624($\nu(C=C(Phenyl))$, w), 1544, 1355($\nu(Ar-NO_2)$, s), 1191($\nu(C-O-C)$, s), 721($\delta(C-H_2)$, m)。

1H NMR($CDCl_3$) δ 8.67(1H, d, $J=2.5$ Hz, Ph H), 8.62(1H, dd, $J=8.0$ Hz, $J=2.0$ Hz, Ph H), 8.07(1H, d, $J=8.0$ Hz, Ph H), 4.06(2H, t, $J=7.3$ Hz, 3C H), 3.69(3H, s, OC H), 2.77(2H, t, $J=7.3$ Hz, 2C H)。

(5) β -(4-硝基酞酰亚胺基)丙酸乙酯(**3f**)

化合物 **3f** 参照化合物 **3a** 的方法合成, 得浅黄色片状晶体, θ_{mp} 58 ~ 59 °C($\varphi=95\%$ 乙醇)。

元素分析($w/\%$, $C_{13}H_{12}O_6N_2$, 括号里的数字为理论值): C 53.36(53.43), H 4.04(4.14), N 9.61(9.59)。

IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3112, 3052($\nu(Ar-H)$, w), 2982($\nu(C-H)$, w), 1777, 1709($\nu(O=C-N-C=O)$, v.s), 1625($\nu(C=C(Phenyl))$, w), 1546, 1354($\nu(Ar-NO_2)$, s), 1187($\nu(C-O-C)$, s), 721($\delta(C-H_2)$, m)。

1H NMR($CDCl_3$) δ 8.67(1H, d, $J=2.0$ Hz, Ph H), 8.62(1H, dd, $J=8.3$ Hz, $J=2.0$ Hz, Ph H), 8.06(1H, d, $J=8.3$ Hz, Ph H), 4.14(2H, q, $J=7.2$ Hz, OC H), 4.05(2H, t, $J=7.3$ Hz, 3C H), 2.76(2H, t, $J=7.3$ Hz, 2C H), 1.24(3H, t, $J=7.2$ Hz, $OCH_2C H$)。

(6) β -(4-硝基酞酰亚胺基)丙酸丁酯(**3g**)

化合物 **3g** 参照化合物 **3a** 的方法合成, 得浅黄色片状晶体, θ_{mp} 63 ~ 64 °C($\varphi=95\%$ 乙醇)。

元素分析($w/\%$, $C_{15}H_{16}O_6N_2$, 括号里的数字为理论值): C 56.24(56.25), H 5.05(5.04), N 8.85

(8.75)。

IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3 115, 3 054 ($\nu(\text{Ar}-\text{H})$, w), 2 958 ($\nu(\text{C}-\text{H})$, m), 1 777, 1 715 ($\nu(\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O})$, v.s), 1 627 ($\nu(\text{C}=\text{C}(\text{Phenyl}))$, w), 1 546, 1 355 ($\nu(\text{Ar}-\text{NO}_2)$, s), 1 193 ($\nu(\text{O}-\text{C}=\text{O})$, s), 721 ($\delta(\text{C}-\text{H}_2)$, m)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 8.67(1H, d, $J=2.0$ Hz, Ph-H), 8.62(1H, dd, $J=8.0$ Hz, $J=2.0$ Hz, Ph-H), 8.06(1H, d, $J=8.0$ Hz, Ph-H), 4.08(2H, t, $J=7.0$ Hz, OCH), 4.05(2H, t, $J=7.0$ Hz, 3CH), 2.76(2H, t, $J=7.0$ Hz, 2CH), 1.59(2H, m, OCH₂CH), 1.35(2H, m, O(CH₂)₂CH), 0.909(3H, t, $J=7.5$ Hz, O(CH₂)₃CH)。

2.2.3 β -酞酰亚胺基丙腈(3d)的合成

在 50 mL 二颈瓶中加入 2.94 g **1a**, 0.41 g K₂CO₃, 0.2 g TBAB, 5 mL 乙酸乙酯。室温下电磁搅拌, 滴加 1.97 mL 丙烯腈的 3 mL 乙酸乙酯溶液, 15 min 滴加完毕。室温下继续搅拌 6 h。反应过程中有大量白色固体产生。反应结束, 过滤收集固体, 滤液用 2×10 mL 水洗涤, 减压蒸去有机相中的溶剂和未反应的丙烯腈, 剩余物为棕黄色片状体。合并固体物, 用 $\varphi=95\%$ 乙醇重结晶, 得无色片状晶体 **3d**, θ_{mp} 153~154 °C, 与文献[17]相符。

该合成也可在回流状态下进行, 反应 1 h, 但产率仅为 85%。

元素分析($w/\%$, C₁₁H₈O₂N₂, 括号里的数字为理论): C 66.15 (66.00), H 4.05 (4.03), N 14.08 (13.99)。

IR(KBr) ν/cm^{-1} : 2 987 ($\nu(\text{C}-\text{H})$, w), 2 249 ($\nu(\text{CN})$, w), 1 768, 1 720 ($\nu(\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O})$, v.s), 1 611($\nu(\text{C}=\text{C}(\text{Phenyl}))$, w), 721 ($\delta(\text{C}-\text{H}_2)$, s)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.89~7.77(4H, m, Ph-H), 4.02(2H, t, $J=7.0$ Hz, 3CH), 2.82(2H, t, $J=7.0$ Hz, 2CH)。

2.2.4 β -(4-硝基酞酰亚胺基)丙腈(3h)的合成

化合物 **3h** 参照化合物 **3d** 的方法合成, 溶剂为 THF, 回流状态下反应 2 h。浅棕色粗产物经硅胶柱层析, 氯仿/甲醇(体积比为 95:5)洗脱得产物 **3h**, 为浅黄色片状晶体, θ_{mp} 140~141 °C(甲醇)。

元素分析($w/\%$, C₁₁H₇O₄N₃, 括号里的数字为理论值): C 54.07 (53.88), H 3.05 (2.88), N 17.23 (17.14)。

IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3 109, 3 052 ($\nu(\text{Ar}-\text{H})$, w), 2 960 ($\nu(\text{C}-\text{H})$, v.w), 2 253 ($\nu(\text{CN})$, w), 1 778,

1 716 ($\nu(\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O})$, v.s), 1 624 ($\nu(\text{C}=\text{C}(\text{Phenyl}))$, w), 1 543; 1 350 ($\nu(\text{Ar}-\text{NO}_2)$, s), 719 ($\delta(\text{C}-\text{H}_2)$, m)。

$^1\text{H NMR}(\text{Acetone})$ δ 8.73(1H, dd, $J=8.0$ Hz, $J=2.0$ Hz, Ph-H), 8.60(1H, d, $J=2.0$ Hz, Ph-H), 8.20(1H, d, $J=8.0$ Hz, Ph-H), 4.06(2H, t, $J=6.8$ Hz, 3CH), 2.98(2H, t, $J=6.8$ Hz, 2CH)。

参考文献:

- [1] GALAT A. A new synthesis of β -alanine[J]. J Am Chem Soc, 1945, 67: 1414—1415.
- [2] SHEEHAN J C, BOLHOFFER W A. An improved procedure for the condensation of potassium phthalimide with organic halides[J]. J Amer Chem Soc, 1950, 72: 2786—2787.
- [3] 苏为科, 何潮洪. 医用中间体制备方法(第 1 册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 110—113.
- [4] ILEY J, CALHEIROS T, MOREIRA R. Phthalimidomethyl as a drug pro-moiety: probing its reactivity[J]. Bioorganic & Medicinal Chem Lett, 1998, (8): 955—958.
- [5] 俞善信. 在聚氯乙烯-吡啶树脂作用下乙酰苯胺的 N-烃基化[J]. 化学试剂, 1996, 18(1): 34—36.
- [6] 钟琦, 邵建国, 王进海, 等. 聚乙二醇在 N-烃基化反应中的相转移催化作用[J]. 高等学校化学学报, 1987, 8(5): 441—443.
- [7] FERREIRA P M T, MAIA H L S, MONTEIRO L S. High yielding synthesis of heterocyclic β -substituted alanine derivatives[J]. Tetrahedron Let, 1999, 40: 4099—4102.
- [8] SOAI K, OOKAWA A, KATO K. A facile one-pot synthesis of N-substituted phthalimides[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1982, 55: 1671—1672.
- [9] SHIMIZU S, SHIRAKAWA S, SUZUKI T, et al. Water-soluble calixarenes as new inverse phase-transfer catalysts[J]. Tetrahedron, 2001, 57: 6169—6173.
- [10] KABASHIMA H, TSUJI H, SHIBUYA T, et al. Michael addition of nitromethane to α,β unsaturated carbonyl compounds over solidbase catalysts[J]. J Mole Cat A: Chemical, 2000, 155: 23—29.
- [11] MACQUARRIE D J. Supported phenolates as efficient catalysts of the Michael reaction[J]. Tetrahedron Let, 1998, 39: 4125—4128.
- [12] LUDGER W, GREGORY M, ARMIN D M. 1,4-addition of (diphenylmethylene) amine to acceptor substituted olefins[J]. Synthesis, 1989: 359—363.
- [13] 曾向潮, 徐石海, 邓芹英, 等. 相转移催化合成 β -酞酰亚胺基丙腈[J]. 合成化学, 2003, 11(3): 226—229.
- [14] KING F E, KIDD D A A. A new synthesis of glutamine and γ -dipeptides of glutamic acid from phthalylated intermediates[J]. J Chem Soc(London), 1949: 3315—3319.
- [15] HUNTRESS E H, SHRINER R L. 4-Nitrophthalimide[J]. Org

- Syn Coll, 1943, 2: 459.
- [16] RODIONOV V M. Simple laboratory method of preparation of β -alanine[J] . Bull Acad Sci URSS Class Sci Chim, 1948; 251—255.
- [17] CHODROFF S, KAPP R, BECKMANN C O. The reaction of certain secondary amines with phthalic anhydride[J] . J Amer Chem Soc, 1947, 69: 256—258.

The Synthesis of N-substituted Derivatives of Phthalimides under PTC

ZENG Xiang chao^{1,2}, XU Shi hai², DENG Qin ying¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2.Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Michael addition of phthalimides to $C=C$ double bond compounds having electron withdrawing group in the α position under PTC condition is described. Eight compounds, such as N-phthalyl- β -alanine butyl ester and β -(4-nitrophthalimido), in which N-substituted derivatives of phthalimides serving as building blocks, were synthesized by this convenient method. Their structures were identified by means of IR, EA, and 1H NMR.

Key words: Michael addition; phthalimide; phase transfer catalysis; N-phthalyl- β -alanine butyl ester

(上接第 26 页)

Synthesis of Ultrafine Nickel Powders with Particular Morphology

ZHANG Qing tang, REN Shan

(Center for Nanotechnology Research, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The ultrafine aristate spherical nickel powders was synthesized by reducing nickel salt with hydrazine hydrate in aqueous solution in the presence of poly (vinylpyrrolidone) (PVP). The powders were spherical particles with thorns in its surface. The thorns were cone-shaped nanorods with small tips. The influence of the concentrations of NaOH, PVP and the reaction temperature were also investigated. The morphology and structure of the powders were investigated by scanning electron micrography (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed powders were face centric structural (fcc) and the mean sizes of the particles varied between 0.1~0.7 μm . The thorns length changed from 20 nm to 250 nm with diameter from 20 nm to 80 nm.

Key words: ultrafine powder; aristate spherical nickel powders; polymeric protector; liquid reduction