

文章编号: 1001-3555(2010)03-0262-06

# 六氟磷酸 聚苯胺催化合成 1, 5-苯并二氮杂草类化合物

陈文艳<sup>1,2</sup>, 康玉茹<sup>1</sup>, 陈文娟<sup>1,2</sup>, 杨立明<sup>\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羧基合成和选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘 要:** 以聚苯胺和六氟磷酸为原料制备了六氟磷酸/聚苯胺(HPF<sub>6</sub>/PANI)催化剂, 研究了该催化剂在邻苯二胺与酮环化缩合反应合成 1, 5-苯并二氮杂草类化合物中的催化活性, 考察了催化剂用量、温度、溶剂对反应的影响及催化剂的重复使用性. 结果表明, 该催化剂具有较高的催化活性及较好的重复使用性.

**关 键 词:** 1, 5-苯并二氮杂草; 聚苯胺; 六氟磷酸

**中图分类号:** O643.32 **文献标识码:** A

1, 5-苯并二氮杂草类化合物及其衍生物由于其特殊的生理活性, 具有安眠、止痛、抗抑郁等作用<sup>[1,2,3]</sup>. 该类化合物也是合成三唑、噁嗪、噁二唑、咪喃-苯并二氮杂草等一系列稠环化合物的有机化工中间体. 此外, 其与苯并咪唑和喹啉具有类似的结构, 而后者作为配体与金属离子络合形成的配合物已用于催化某些有机反应<sup>[8,9]</sup>. 因此, 1, 5-苯并二氮杂草类化合物作为配体在催化领域也可能具有较好的应用前景. 目前, 文献报道的 1, 5-苯并二氮杂草类化合物的合成方法有如下几种: (1) 邻苯二胺与  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和酮反应<sup>[10]</sup>; (2) 邻苯二胺与  $\beta$ -卤代酮反应<sup>[11]</sup>; (3) 邻苯二胺与  $\beta$ -氨基酮反应<sup>[12]</sup>; (4) 邻苯二胺与非官能性酮反应. 其中, 利用方法(4)由邻苯二胺与 2-乙酰基吡啶以及芳香酮反应制备喹啉和 N-取代苯并咪唑<sup>[13]</sup>已有报道. 此方法制备 1, 5-苯并二氮杂草类化合物由于操作简便, 原料廉价易得, 反应条件温和而得到广泛关注和研究.

1974 年, Herbert 最早使用 BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O<sup>[14]</sup> 催化邻苯二胺与非官能性酮反应, 该法产率高达 90%, 但是反应完毕后需通入 NH<sub>3</sub> 来除去 BF<sub>3</sub>, 操作较为繁琐, 并且生成的 NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 盐对环境造成污染. Morales 以 NaBH<sub>4</sub><sup>[15]</sup> 为催化剂来催化该反应, 由于 NaBH<sub>4</sub> 具有还原性, 使反应产物中混有还原产物, 增加分离纯化的难度. 质子酸如 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[16]</sup>、多聚磷酸(PPA)<sup>[17]</sup>、HBO<sub>3</sub><sup>[18]</sup>、乙酸<sup>[19]</sup>、草酸、丙二酸、丁二酸、己二酸、

均三甲甲酸以及间三硝基苯酚<sup>[20]</sup>、对甲苯磺酸(TsOH)<sup>[13]</sup>等, 是此类反应的高活性催化剂, 但是作为均相催化剂不能重复使用, 并且环境不友好. 金属盐类如 L-脯氨酸锌<sup>[21]</sup>、Sc(OTf)<sub>3</sub><sup>[22]</sup>、Yb(OTf)<sub>3</sub><sup>[23]</sup>、YbCl<sub>3</sub><sup>[24]</sup>、Yb(OPf)<sub>3</sub>/C<sub>10</sub>F<sub>18</sub><sup>[25]</sup> 和硝酸铈铵(CAN)<sup>[26]</sup>等也可用做此类反应的催化剂, 但这些催化剂价格比较昂贵, 使用成本较高. 此外还有 MgO/POC<sub>6</sub><sup>[27]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[28]</sup>、ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>[29]</sup>、离子液<sup>[30]</sup>、分子碘<sup>[31]</sup>、N-溴代丁二酰亚胺(NBS)<sup>[32]</sup>、分子筛<sup>[33]</sup>、蒙脱土类<sup>[34,35]</sup>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>[36]</sup> 和 SO<sub>2</sub><sup>[37]</sup> 等催化该反应体系. 将具有高催化活性的质子酸担载于胺类高分子上, 形成高分子铵盐类酸性催化剂, 以期获得一种制备方法简单、催化活性高的非均相催化剂. 为此, 我们合成了六氟磷酸/聚苯胺(HPF<sub>6</sub>/PANI)高分子铵盐式催化剂, 研究了该催化剂催化邻苯二胺与各种酮的环化缩合反应, 合成了一系列 1, 5-苯并二氮杂草类化合物. 得到的目标产物收率高, 选择性好.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

聚苯胺盐酸盐(成都有机化学有限公司)、氢氧化钠(天津化学试剂有限公司)、六氟磷酸(上海三友试剂厂)、邻苯二胺(天津市科密欧化学试剂开发公司)、丙酮(天津化学试剂有限公司)、丁酮(江苏无锡县化学试剂厂)、3-戊酮(国药集团化学试剂有限

收稿日期: 2010-02-04 修回日期: 2010-04-26

作者简介: 陈文艳, 女, 硕士, 1982 年 9 月生.

\* 通讯联系人, Tel 0931-4968253 E-mail lin\_y@lcp.cas.cn

公司)、环戊酮(上海试剂总厂)、环己酮(北京化工厂)、环庚酮(中国香港,上海道成试剂有限公司经销)、苯乙酮(上海试剂一厂)、二氯甲烷(天津化学试剂有限公司)、甲醇(天津化学试剂有限公司)、甲苯(天津化学试剂有限公司)、乙腈(山东禹王实业有限公司化工分公司)、乙酸乙酯(天津化学试剂有限公司)、正己烷(天津化学试剂一厂)。FT-IR 红外光谱仪(Thermo Nicolet NEXUS TM); Bruker DRX400 型核磁共振仪; X-4 数字显示显微熔点测定仪; 元素分析仪(Varibel 德国 element 公司)。

## 1.2 催化剂的制备

**1.2.1 聚苯胺盐酸盐的提纯** 在装有机械搅拌的 2 L 的反应瓶内加入 30 g 聚苯胺盐酸盐和 1.5 L 蒸馏水, 室温下搅拌 6 h, 减压抽滤, 依次用去离子水(5 × 100 mL)、丙酮(3 × 30 mL)、乙醚(4 × 50 mL)充分洗涤, 室温干燥, 得 25.36 g 黑色固体。

**1.2.2 聚苯胺碱的制备**<sup>[38]</sup> 将 20 g 1.2.1 所得的聚苯胺盐酸盐及 2 L 2 mol/L 的氢氧化钠水溶液加入 3 L 的反应瓶中, 室温搅拌 24 h 静置, 减压抽滤, 依次用去离子水(8 × 100 mL)、丙酮(3 × 30 mL)洗涤, 80 °C 干燥 8 h 得 16.5 g 蓝黑色聚苯胺碱。

**1.2.3 六氟磷酸 / 聚苯胺催化剂的制备**<sup>[38]</sup> 在 1 L 的反应瓶中加入 500 mL 2 mol/L 的六氟磷酸水溶液, 磁力搅拌下 20 分钟内分批加入 5 g 聚苯胺碱, 继续室温搅拌 24 h 静置, 减压抽滤, 依次用去离子水(5 × 60 mL)、丙酮(3 × 30 mL)洗涤, 80 °C 干燥 6 h 得到六氟磷酸 / 聚苯胺(HPF<sub>6</sub> / PANI) 6.67 g。

**1.2.4 六氟磷酸 / 聚苯胺催化剂的表征** 由聚苯胺碱和六氟磷酸 / 聚苯胺的红外光谱图可以看出, 两者均在 3 430 cm<sup>-1</sup> 左右具有 N-H 伸缩振动吸收, 在 2 930 cm<sup>-1</sup> 左右 A<sub>r</sub>H 伸缩振动吸收, 1 480 ~ 1 560 cm<sup>-1</sup> 左右苯环上 C=C 的伸缩振动吸收, 1 298 cm<sup>-1</sup> 左右、1 080 cm<sup>-1</sup> 左右、及 670 ~ 800 cm<sup>-1</sup> 左右 A<sub>r</sub>H 的弯曲振动吸收, 说明催化剂中聚苯胺结构未发生变化。

此外, 对六氟磷酸 / 聚苯胺催化剂进行了元素分析, 其中, C 含量为 57.89%, H 含量为 4.86%, N 含量为 10.96%, 经过反推计算, 六氟磷酸 / 聚苯胺催化剂中六氟磷酸的质量分数为 26.47%。

## 1.3 1,5-苯并二氮杂卓类化合物的制备

在装有冷凝管的 25 mL 的三口瓶中加入 10 mL 二氯甲烷以及 0.108 g (1 mmol) 邻苯二胺, 磁力搅拌, 完全溶解后, 加入 0.163 mL (2.2 mmol) 丙酮和

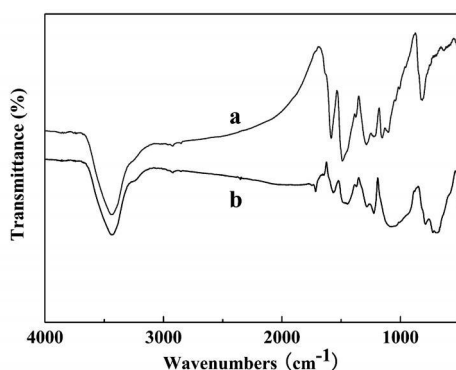
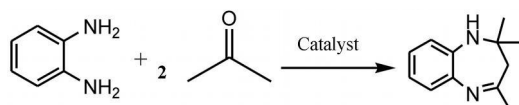


图 1 聚苯胺碱及六氟磷酸 / 聚苯胺的红外图

Fig 1 FT-IR spectra of HPF<sub>6</sub>/PANI (b) and PANI base (a)

0.032 g (相当于邻苯二胺质量的 30%) 六氟磷酸 / 聚苯胺 (HPF<sub>6</sub> / PANI) 催化剂, 加热回流。TLC 跟踪反应, 10 h 后撤去油浴, 过滤除去催化剂, 将溶剂蒸干, 得到橙色固体 0.206 g 产率 92%。过硅胶柱(正己烷: 乙酸乙酯 = 4: 1), 得淡黄色固体, 熔点 137 ~ 140 °C。



## 2 结果与讨论

以摩尔比为 1:2.2 的邻苯二胺与丙酮的环化缩合为探针反应, HPF<sub>6</sub> / PANI 为催化剂, 分别探索了催化剂用量, 反应温度, 反应溶剂对产率的影响, 并研究了催化剂的重复使用性。

### 2.1 催化剂用量的影响

图 2 研究了反应产率随催化剂用量变化情况。

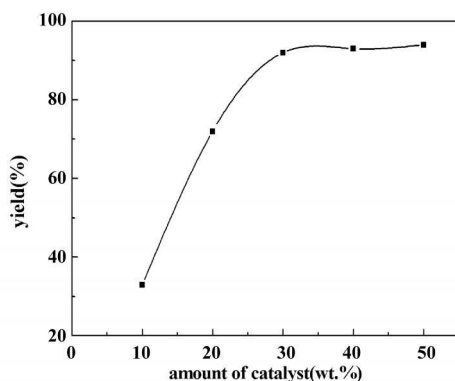


图 2 催化剂用量对 1,5-苯并二氮卓产率的影响

Fig 2 Effect of catalyst amount on yield of 1,5-Benzodiazepine  
Reaction conditions: solvent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; o-phenylenediamine: acetone = 1:2.2; temperature 60 °C; catalyst HPF<sub>6</sub> doped polyaniline 10 h

催化剂用量小于 30% 时, 反应产率随催化剂用量的增加迅速增加; 大于 30% 后, 产率基本保持在 92% 左右。

由于邻苯二胺与丙酮的环化缩合是一个质子酸催化的过程, 催化剂用量较少时, 催化剂解离出的  $H^+$  浓度是反应速率的决定因素; 而当  $H^+$  浓度增加到一定程度后, 反应迅速达到平衡, 再增加催化剂的量, 产率基本保持不变。故选催化剂用量 30%。

## 2.2 反应温度的影响

反应温度对产率的影响如图 3 所示, 温度为 60 °C 时, 目标产物产率最高, 达 92%。反应温度低于 60 °C 时, 目标产物的产率随反应温度的升高而增加; TLC 检测 (展开剂 正己烷: 乙酸乙酯 = 1: 1), 只有一个产物点, 说明催化剂在此温度范围内有很好的选择性; 继续升高温度, 产率反而降低, 可能是温度升高, 导致副反应增加。

## 2.3 反应溶剂的影响

溶剂是影响催化剂活性及有机反应的重要因素

表 1 溶剂对 1, 5-苯并二氮杂卓产率的影响

Table 1 Effect of solvents on yield of 1, 5-Benzodiazepine

Solvents	Amount of Catalyst (%)	Reaction time (h)	Reaction temperature (°C)	Yield <sup>a</sup> (%)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	10	60	92
CH <sub>3</sub> CN	30	10	60	45
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	30	10	60	54
CH <sub>3</sub> OH	30	10	60	61
No solvent	30	10	60	36

<sup>a</sup> isolated yield

## 2.4 催化剂重复使用性考察

以邻苯二胺与丙酮为原料, HPF<sub>6</sub>/PANI 为催化剂, 二氯甲烷为溶剂, 回流 10 h 反应结束后, 过滤, 催化剂用二氯甲烷洗涤 (4 × 15 mL), 回收率大于 90%, 经 100 °C 活化后重复使用。由图 4 可以看出, 随着催化剂使用次数的增加, 反应产率有一定程度的降低, 但催化剂重复使用五次以后, 1, 5-苯并二氮杂卓化合物的产率仍达 76% 以上。说明该盐式催化剂具有很好的重复使用性。对重复使用五次后的催化剂进行元素分析, 经计算, 六氟磷酸含量为 23.83%, 与反应前的 26.47% 相比略有降低, 因此, 六氟磷酸含量降低是致催化剂活性降低的一个因素。同时, 也可能由于催化剂颗粒较小, 在重复使用的过程中, 过滤、洗涤等操作导致催化剂实际用量偏小, 活性降低。

之一。论文考察了探针反应在甲醇、二氯甲烷、乙腈、甲苯中及无溶剂时的反应情况 (表 1)。以二氯甲烷为溶剂时产率最高, 达到 92%, 而甲醇中次之, 无溶剂条件下产率最低。

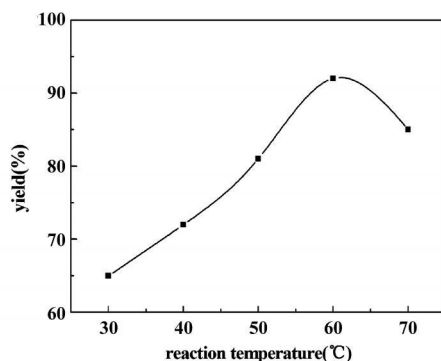


图 3 反应温度对 1, 5-苯并二氮杂卓产率的影响

Fig 3 Effect of temperature on yield of 1, 5-Benzodiazepine  
Reaction conditions solvent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $\sigma$ -phenylenediamine: acetone = 1: 2.2; amount of catalyst 30% with respect to  $\sigma$ -phenylenediamine; catalyst HPF<sub>6</sub> doped polyaniline; 10 h

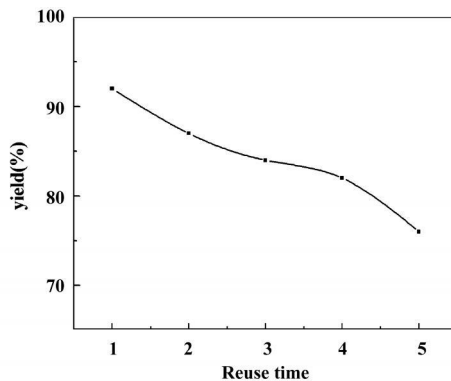


图 4 催化剂重复使用次数与产率的关系

Fig 4 Relationship between yield and catalyst reuse time  
Reaction conditions solvent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $\sigma$ -phenylenediamine: acetone = 1: 2.2; amount of catalyst 30% with respect to  $\sigma$ -phenylenediamine; catalyst HPF<sub>6</sub> doped polyaniline; temperature 60 °C; 10 h

## 2.5 HPF<sub>6</sub>/PANI 催化合成 1,5-苯并二氮杂萘衍生物

基于以上反应条件的优化, 以物料比为邻苯二

胺: 酮 = 1:2, 二氯甲烷为溶剂, 60 °C 下反应 10 h 考察了以不同结构的酮作底物时 HPF<sub>6</sub>/PANI 催化剂的催化活性 (表 2).

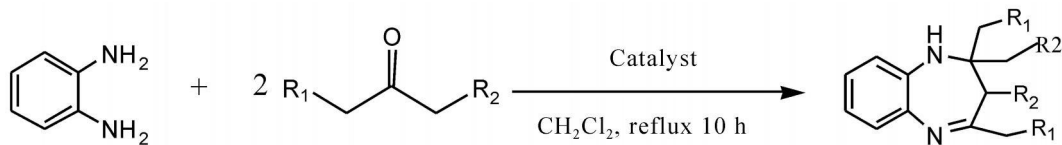


表 2 HPF<sub>6</sub>/PANI 催化邻苯二胺与不同结构酮的环化缩合反应

Table 2 cyclization of *o*-phenylenediamine with different ketone catalyzed by HPF<sub>6</sub>/PANI

Ketone	Product	Yield <sup>a</sup> (%)	Mp(°C)	
			Obtained	Reported
		92	137-140	137-139. 8 <sup>[28]</sup>
		88	140-142	139-141. 8 <sup>[28]</sup>
		89	142-144	145. 8 <sup>[29]</sup>
		95	134-136	134-135. 8 <sup>[29]</sup>
		81	136-138	137. 8 <sup>[29]</sup>
		78	135-136	135. 8 <sup>[29]</sup>
		83	151-153	150-152. 8 <sup>[28]</sup>

Reaction conditions: reaction solvent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; *o*-phenylenediamine: ketone = 1:2; amount of catalyst 30%; *o*-phenylenediamine temperature 60 °C, 10 h.

HPF<sub>6</sub>/PANI 对脂肪酮与邻苯二胺反应的催化活性均较高, 而脂环酮和苯乙酮则相对较低, 是“位阻效应”所致. 因为环戊酮的环张力较大, 活性较高, 故反应产率最高.

产物的 <sup>1</sup>H NMR 数据 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  
 产物 1: δ 7-7.25 (m, 4H, ArH), 3.5 (s, 1H, NH), 3.0 (s, 2H, N=C-CH<sub>2</sub>), 2.52 (s, 3H, N=C-CH<sub>3</sub>), 1.50-1.75 (s, 6H, 2个 NH-C-CH<sub>3</sub>).

产物 2  $\delta$ 7-7.25 (m, 4H, ArH), 3.75 (s, 1H, NH), 2.85 (s, 2H, N=C-CH<sub>2</sub>-C), 2.50 (q, 2H, N=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.75 (t, 3H, N=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 3H, NH-C-CH<sub>3</sub>), 1.25 (q, 2H, NH-C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.98 (t, 3H, NH-C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

产物 3 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$ 6.9-7.25 (m, 4H, ArH), 3.8 (s, 1H, NH), 2.85 (q, 1H, N=C-CH-CH<sub>3</sub>), 2.49-2.57 (m, 2H, N=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.20-1.56 (m, 6H, N=C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>和 N=C-CH-CH<sub>3</sub>), 0.68-0.96 (m, 10H, NH-C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

产物 4 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$ 6.58-7.23 (m, 4H, ArH), 3.72 (s, 1H, NH), 3.26 (m, 2H, N=C-CH<sub>2</sub>), 1.01-2.24 (m, 13H, 五元环上其它的 H).

产物 5  $\delta$ 7-7.3 (m, 4H, ArH), 3.8 (s, 1H, NH), 2.85-3.15 (m, 3H, N=C-CH 以及 N=C-CH<sub>2</sub>), 1.96-2.75 (m, 16H, 六元环上其它的 H).

产物 6  $\delta$ 7-7.3 (m, 4H, ArH), 3.8 (s, 1H, NH), 2.9-3.2 (m, 3H, N=C-CH 以及 N=C-CH<sub>2</sub>), 1.5-2.75 (m, 20H, 七元环上其它的 H).

产物 7  $\delta$ 6.8-7.55 (m, 14H, ArH), 4.1 (s, 1H, NH), 3.1 (s, 2H, N=C-CH<sub>2</sub>), 1.75 (s, 3H, NH-C-CH<sub>3</sub>).

### 3 结 论

制备了六氟磷酸/聚苯胺 (HPF<sub>6</sub>/PAN) 盐催化剂, 并应用于 1,5-苯并二氮杂萘类化合物的合成. 在最佳反应条件, 即催化剂用量为 30%, 反应温度为 60 °C, 反应溶剂为二氯甲烷, 邻苯二胺: 酮物料比为 1:2:2, 反应时间 10 h 时, 目标产物产率为 78~95%. 结果表明, 该催化剂具有活性高、选择性好、分离方便、重复使用性好等优点. 此外, 催化剂原料廉价易得, 制备方法简便, 是一种性能良好的盐式非均相催化剂.

### 参考文献:

- [1] Becker M P, Sattar M. *Curr Treat Options Neurol* [J], 2009, **11**: 349~357
- [2] Porretta G C, Scicchitano G, Filacchioni G, et al *Famaco Sci* [J], 1979, **34**(10): 914~922
- [3] Baillie A J, Mattick R P, *Br J Psychiatry* [J], 1996, **169**: 276~281
- [4] Essaber M, Baouid A, Hasnaoui A, et al *Synth Commun* [J], 2000, **28**: 4097~4105

- [5] Varala R, Enugala R, Adapa S R, *J Braz Chem Soc* [J], 2007, **18**(2): 291~296
- [6] Xu J X, Wu H T, Jin S, *Chinese Journal of Chemistry* [J], 1999, **17**(1): 84~91
- [7] ElSayed A M, AbdelGhany H, ElSaghier A M M, *Synth Commun* [J], 1999, **29**(20): 3561~3572
- [8] Sun W H, Shao C X, Jin X L, et al *Organometallics* [J], 2002, **21**: 4350~4355
- [9] Shao C X, Sun W H, Han L Q, et al *Chem Commun* [J], 2002, **3**: 405~410
- [10] Stahlofen P, Ried W, *Chem Ber* [J], 1957, **90**: 815~824
- [11] Ried W, Torinus E, *Chem Ber* [J], 1959, **92**: 2902~2916
- [12] Gheorghe R, Comanita E, Bogdan C, *Acta Chim Slov* [J], 2002, **49**: 575~585
- [13] CUI Y, TANG X B, SUN W H, *Chin. J. Chem* [J], 2005, **23**(1): 589~595
- [14] Herbert J A L, Suschitzky H, *J Chem Soc Perkin Trans 1* [J], 1974, **23**: 2657~2661
- [15] Morales H R, Bulbulek A, Contreas R, *Heterocycles* [J], 1986, **24**: 135~139
- [16] Insuasty B, Abonà R, Quiroga J, et al *J. Heterocyclic Chem.* [J], 1993, **30**: 229~231
- [17] Jung Dae Il, Choi T W, Jung D-H, et al *Synth Commun* [J], 1999, **29**(11): 1941~1951
- [18] Zhou X, Zhang M Y, Gao S T, et al *Chin. Chem. Lett* [J], 2009, **20**: 905~908
- [19] Pozarentzi M, Stephanidou-Stephanatou J, Tsokeridis C A, *Tetrahedron Lett* [J], 2002, **43**: 1755~1758
- [20] Thakuria H, Pramanik A, Das G, *Tetrahedron Lett* [J], 2006, **47**: 3135~3138
- [21] Sivaranagan V, Deepa K, Murugesan V, *Synth Commun* [J], 2004, **34**(21): 3833~3846
- [22] De S K, Gibbs R A, *Tetrahedron Lett* [J], 2005, **46**: 1811~1813
- [23] Curini M, Epifano E, Rosati O, *Tetrahedron Lett* [J], 2001, **42**: 3193~3195
- [24] Wu J T, Xu F, Shen Q, *Synth Commun* [J], 2006, **36**: 457~464
- [25] Yi W B, Cai C, *Synth Commun* [J], 2007, **37**: 3827~3833
- [26] Varala R, Enugala R, Adapa S R, et al *Synlett* [J], 2006, **7**: 1009~1014
- [27] Balakrishna M S, Kaboudin B, *Tetrahedron Lett* [J], 2001, **42**: 1127~1129

- [ 28 ] Kaboudin B, Navaee K, *Heterocycles* [ J ], 2001, **55** ( 8 ): 1 443~ 1 446
- [ 29 ] Reddy B M, Sreekanth P M, *Tetrahedron Lett* [ J ], 2003, **44** 4 447~ 4 449
- [ 30 ] Jarkote D V, Sildiqui S A, Srinivasan K V, *et al Tetrahedron Lett* [ J ], 2003 **44** 1 835~ 1 838
- [ 31 ] Bandgar B P, Bettigeri S V, Joshi N S, *Synth Commun* [ J ], 2004( 8 ), **34** 1 447~ 1 453
- [ 32 ] Kuo C W, More S V, Yao C F, *Tetrahedron Lett* [ J ], 2006, **47** 8 523~ 8 528
- [ 33 ] Hegedus A, Hell Z, Potor A, *Catal Lett* [ J ], 2005, **105** ( 3~ 4 ): 229~ 232
- [ 34 ] Fazaeli R, Aliyan H, *Appl Cataly A: General* [ J ], 2007, **1331** 78~ 83
- [ 35 ] An L T, Ding F Q, Lu X H, *et al Synth Commun* [ J ], 2008, **38** 1 259~ 1 267
- [ 36 ] Giri B Y, Prabavathi Devi B L A, Prasa R B N, *Synth Commun* [ J ], 2006, **36** 3 797~ 3 801
- [ 37 ] John A, Yadav P J B, Palanippan S, *J. Mol Catal A: Chem* [ J ], 2006, **248** 121~ 125
- [ 38 ] Palanippana S, Saravanana C, Rao V J, *J. Mol Catal A: Chem* [ J ], 2005, **229** 221~ 226

## Synthesis of 1, 5-Benzodiazepine Derivatives using Hexafluorophosphoric Acid/Polyaniline as a Catalyst

CHEN Wen-yan<sup>1,2</sup>, KANG Yu-ni<sup>1</sup>, CHEN Wen-jian<sup>1,2</sup>, YANG Liming<sup>1\*</sup>

(1 State key Laboratory for Oxo-Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institution of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China;

2 Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

**Abstract** Hexafluorophosphoric acid/polyaniline was synthesized using hexafluorophosphoric acid and polyaniline and its catalytic activity was studied for the synthesis of 1, 5-Benzodiazepine Derivatives by cyclization of  $\alpha$ -phenylenediamine and ketones. The effects of the catalyst amount, temperature and solvent on reaction have been researched. It has been proved that the catalyst was of good activity and reusability.

**Key words** Hexafluorophosphoric acid; Polyaniline; 1, 5-Benzodiazepine