



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03105026.3

[43] 公开日 2003 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 1436780A

[22] 申请日 2003.3.3 [21] 申请号 03105026.3  
 [71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
 地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号  
 [72] 发明人 王 震 吴雪娥 高昌录 丁孟贤  
 高连勋

权利要求书 4 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 2, 3, 3', 4' - 联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法

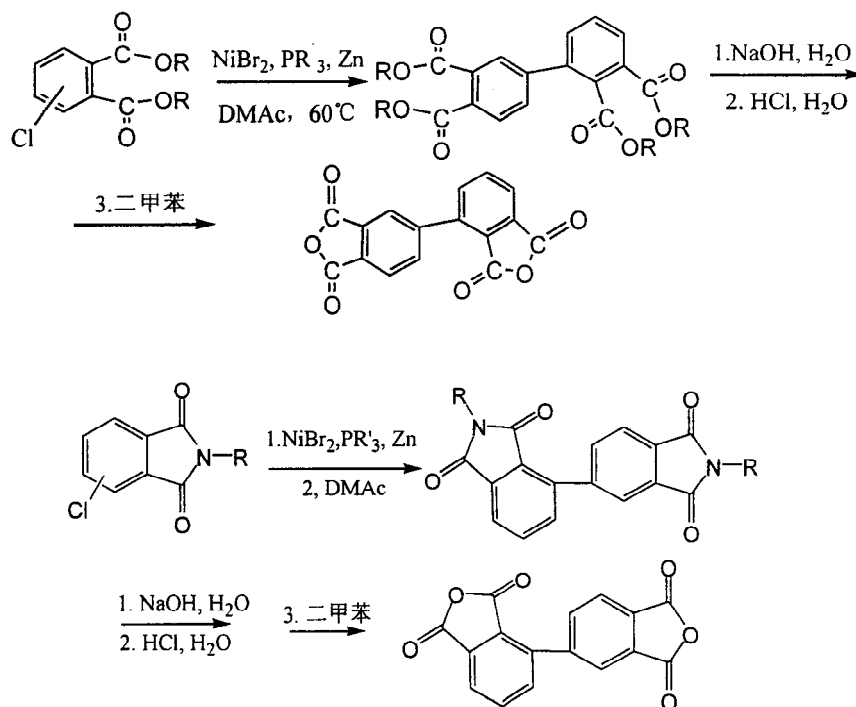
### [57] 摘要

本发明属于 2, 3, 3', 4' - 联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法。本发明采用 3 - 和 4 - 氯代邻苯二甲酸二酯或 3 - 和 4 - 氯代酞酰亚胺为基本原料, 以卤化镍为催化剂; 以三烷基磷为配体; 以锌粉为还原剂, 在非质子极性溶剂中进行偶联反应, 制得联苯四甲酸四酯或联苯四甲酰双亚胺, 将其在 NaOH 溶液中水解, 用浓 HCl 酸化后可得到 2, 3, 3', 4' - 联苯四甲酸, 将其在甲苯或二甲苯中回流带水成酐或者真空高温升华, 则可得 2, 3, 3', 4' - 联苯二酐。

ISSN 1008-4274

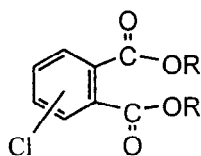
1. 一种 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酯及其衍生物的制备方法, 反应过程

如下:

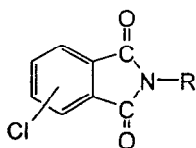


采用的反应原料是:

氯代邻苯二甲酸二酯:



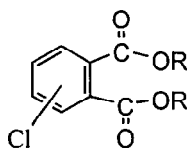
或 氯代邻苯酐酰亚胺:



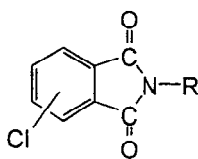
两种原料中氯原子的取代位置是 3 位或 4 位, R 代表含有 1~6 个碳原子直链或带支链的烷基; 氯代邻苯酐酰亚胺中的 R 还可以为苯基。

2. 如权利要求 1 所述的 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法, 其特征在于使用下列组分合成联苯四甲酸二酐及其衍生物:

氯代邻苯二甲酸二酯:



或 氯代邻苯酐酰亚胺:



氯原子的取代位置可以是 3 位或 4 位, R 代表含有 1~6 个碳原子直链或带支链的的烷基, 氯代邻苯二甲酰亚胺中的 R 还可以为苯基, 所用三氯化化合物和四氯化化合物的摩尔比例为 1:3—3:1。

3. 如权利要求 1 所述的 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备

方法，其特征在于，所述催化剂为二（三烷基膦）卤化镍或二（三芳基膦）卤化镍，催化剂是由三烷基膦或三芳基膦和二卤化镍现场制备的金属有机催化剂；其中三烷基膦或三芳基膦（ $PR'_3$ ）为催化剂配体，取代基  $R'$  可以为烷基，烷氧基，芳香基或者烷氧基取代的芳香基；烷基取代基为含有 1~12 个碳原子；芳香取代基为含有 6~10 个碳原子；催化剂的加入量为所加入原料摩尔数的 2.5~12.5%；催化剂配体的加入量为催化剂加入摩尔数的 2~6 倍；锌粉的加入量为原料摩尔量的 1.1~2.5 倍。

4. 如权利要求 1 所述的 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法，其特征在于，所述催化剂二卤化镍为二溴化镍或二氯化镍。

5. 如权利要求 1 所述的 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法，其特征在于，所述催化剂为二氯化镍时，催化引发剂为溴化钠，加入量为加入原料摩尔数的 15~25%。

6. 如权利要求 1 所述的 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法，其特征在于，所述溶剂为  $N,N'$ -二甲基甲酰胺 (DMF)、 $N,N'$ -二甲基乙酰胺 (DMAc)、 $N$ -甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、二甲基亚砷 (DMSO) 或环丁砜。

7. 如权利要求 1 所述的 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法，制备过程如下：

在氮气保护下，将氯代邻苯二甲酸二甲酯或氯代邻苯酞酰亚胺、卤化镍

和三苯基膦溶解在极性非质子溶剂中，加热到 60-120℃后，再加入过量的锌粉，反应进行 0.5-6h 后，将滤液倒入大量水中，收集沉淀物，将该沉淀物加到 NaOH 水溶液中，加热水解反应 4-24h 后，冷却，过滤，将滤液用浓盐酸进行酸化，过滤掉不溶物，再将滤液浓缩后，直接用甲苯或二甲苯带水，当体系中水除净后，过滤，冷却析出固体，收集固体，充分干燥后，加热真空升华，得到 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐。

## 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法

### 技术领域

本发明属于 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法。

### 背景技术

联苯四甲酸二酐及其衍生物作为高性能的芳香聚酰亚胺的重要单体的合成与应用早已经得到国内外的广泛关注。其中 3, 3', 4, 4'-联苯四甲酸及其衍生物的合成方法很早就有许多专利报道（美国专利：5081281；日本专利 7352749, 80141417, 8551151, 8020705）。包括卤代邻苯二甲酸四烷基酯的脱卤偶联反应和邻苯二甲酸四烷基酯的氧化偶联反应。已报导的专利中所涉及的 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐均为合成 3, 3', 4, 4', -联苯四甲酸二酐时的一种副产物，并且收率很低。

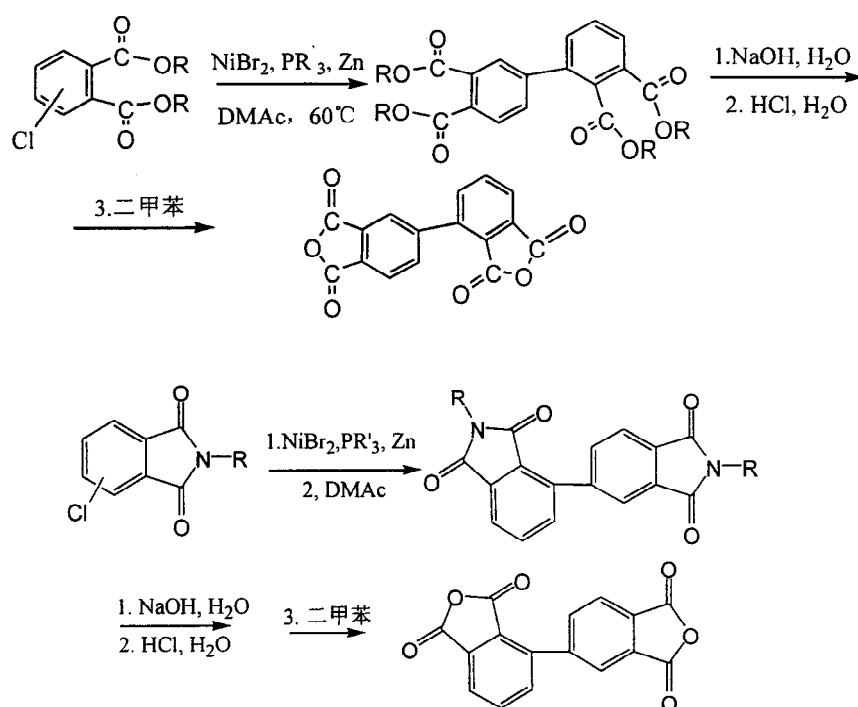
### 发明内容

本发明的目的是提供一种 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法。

该方法以三烷基膦在极性非质子溶剂中和卤化镍形成配合物二（三烷基

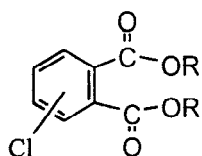
磷) 卤化镍为催化剂, 还原剂锌粉的作用下再与 3-和 4-氯代邻苯二甲酸二烷基酯或者 3-和 4-氯代邻苯二甲酰亚胺进行催化偶联反应, 生成联苯四甲酸四烷基酯或者联苯四甲酰双亚胺再经过水解酸化生成 2,3,3',4'-联苯四甲酸而后再脱水环化成酐。

反应过程如下:

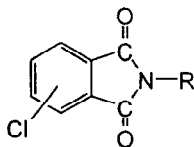


采用的反应原料是:

氯代邻苯二甲酸二酯:



或 氯代邻苯酞酰亚胺:



氯原子的取代位置可以是 3 位或 4 位, R 代表含有 1~6 个碳原子直链或带支链的的烷基; 氯代邻苯酞酰亚胺中的 R 还可以为苯基, 所用三氯化化合物和四氯化化合物的摩尔比例为 1:3—3:1。

本发明所采用的催化剂是二(三烷基磷)卤化镍或二(三芳基磷)卤化镍, 催化剂是由三烷基磷或三芳基磷和二卤化镍现场制备的金属有机催化剂; 其中三烷基磷或三芳基磷 ( $\text{PR}'_3$ ) 为催化剂配体, 二卤化镍为二溴化镍或二氯化镍, 取代基  $\text{R}'$  可以为烷基, 烷氧基, 芳香基或者烷氧基取代的芳香基; 烷基取代基为含有 1~12 个碳原子; 芳香取代基为含有 6~10 个碳原子; 催化剂的加入量为所加入原料摩尔数的 2.5~12.5%; 催化剂配体的加入量为催化剂加入摩尔数的 2~6 倍; 锌粉的加入量为原料摩尔量的 1.1~2.5 倍; 当催化剂为二氯化镍时, 催化引发剂为溴化钠, 加入量为加入原料摩尔数的 15~25%。

所采用的溶剂为 N, N'-二甲基甲酰胺(DMF)、N, N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砷(DMSO)或环丁砷; 反应温度



为 60-120℃；反应时间为 0.2-6h。

制备过程如下：

在氮气保护下，将氯代邻苯二甲酸二甲酯或氯代邻苯酞酰亚胺、卤化镍和三苯基膦溶解在极性非质子溶剂中，加热到 60-120℃后，再加入过量的锌粉，反应进行 0.5-6h 后，将滤液倒入大量水中，收集沉淀物，将该沉淀物加到 NaOH 水溶液中，加热水解反应 4-24h 后，冷却，过滤，将滤液用浓盐酸进行酸化，过滤掉不溶物，再将滤液浓缩后，直接用甲苯或二甲苯带水，当体系中水除净后，过滤，冷却析出固体，收集固体，充分干燥后，加热真空升华，得到 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐。

本发明的特点是通过催化偶联反应直接合成 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐及其各种衍生物，分离方法简单，并且收率较高。

具体实施方式

实施例 1

在氮气保护下，将 0.5mol 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯，0.5mol 3-氯代邻苯二甲酸二甲酯，0.025mol 二氯化镍，0.15mol 三苯基膦，0.1mol 溴化钠，400ml 的 DMAc 溶剂加入 500ml 三口烧瓶中，待温度升至 80℃，搅拌后加入 1.5mol 锌粉，溶液变为红褐色，反应进行 2h 后即可结束。将反应液倒入水中，过滤收集沉淀，然后将其加入到 NaOH 水溶液中，加热反应 4h，冷

却后过滤，将滤液用浓盐酸酸化至强酸性，过滤掉析出的固体后，滤液加入甲苯并加热回流带水，当体系中的水完全除净后，趁热过滤，析出固体，得到固体充分干燥后，在 210℃进行升华，得到 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐 0.5mol。

### 实施例 2

在氮气保护下，将 0.3mol 4-氯代邻苯二甲酸二乙酯，0.7mol 3-氯代邻苯二甲酸二乙酯，0.04mol 二溴化镍，0.24mol 三甲基磷，300ml 的 DMSO 溶剂加入 500ml 三口烧瓶中，待温度升至 60℃，搅拌十分钟后加入 1.5mol 锌粉，溶液变为红褐色，反应进行 0.5h 后即可结束。液相色谱测得 2,3,3',4'-联苯四甲酸四乙酯产率为 47.4%。

### 实施例 3

在氮气保护下，将 0.3mol 4-氯代邻苯二甲酸二正丙酯，0.7mol 3-氯代邻苯二甲酸二正丙酯，0.125mol 二溴化镍，0.15mol 三甲基磷，300ml 的 DMAc 溶剂加入 500ml 三口烧瓶中，待温度升至 68℃，搅拌十分钟后加入 1.1mol 锌粉，溶液变为红褐色，反应进行 4h 后即可结束。液相色谱测得 2,3,3',4'-联苯四甲酸四正丙酯收率为 70%。

### 实施例 4

在氮气保护下，将 0.5mol 4-氯代邻苯二甲酸二异丙酯，0.5mol 4-氯

代邻苯二甲酸二异丙酯, 0.025mol 二溴化镍, 0.09mol 三正十二烷基膦, 300ml 的环丁砜溶剂加入 500ml 三口烧瓶中, 待温度升至 100°C, 搅拌十分钟后加入 2.0mol 锌粉, 溶液变为红褐色, 反应进行 6h 后即可结束。液相色谱测得 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸四异丙酯收率为 49%。

#### 实施例 5

在氮气保护下, 将 0.6mol 4-氯代邻苯二甲酸二正己酯, 0.4mol 4-氯代邻苯二甲酸二正己酯, 0.025mol 二溴化镍, 0.12mol 三(甲氧基乙基)膦, 300ml 的 NMP 溶剂加入 500ml 三口烧瓶中, 待温度升至 75°C, 搅拌十分钟后加入 2.5mol 锌粉, 溶液变为红褐色, 反应进行 6h 后即可结束。液相色谱测得 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸四正己酯收率为 75%。

#### 实施例 6

在氮气保护下, 将 0.3mol 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯, 0.7mol 3-氯代邻苯二甲酸二甲酯, 0.05mol 二氯化镍, 0.25mol 的溴化钠, 0.05mol 三(2-乙氧基苯基)膦, 300ml 的 DMAc 溶剂加入 500ml 三口烧瓶中, 待温度升至 60°C, 搅拌十分钟后加入 1.5mol 锌粉, 溶液变为红褐色, 反应进行 4.5h 后即可结束。液相色谱测得 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸四甲酯收率为 65%

#### 实施例 7

在氮气保护下, 将 0.25mol 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯, 0.75mol 3-

氯代邻苯二甲酸二甲酯, 0.025mol 二氯化镍, 0.15mol 的溴化钠, 0.15mol 三甲基磷, 500ml 的 DMAc 溶剂加入 500ml 三口烧瓶中, 待温度升至 60℃, 搅拌十分钟后加入 1.5mol 锌粉, 溶液变为红褐色, 反应进行 1h 后, 液相色谱测得 2,3,3',4'-联苯四甲酸四甲酯收率为 75%

#### 实施例 8

在氮气保护下, 将 0.5mol N-苯基-4-氯代酞酰亚胺, 0.5mol N-苯基-3-氯代酞酰亚胺, 0.025mol 二溴化镍, 0.15mol 三正庚基磷, 280ml 的 DMF 溶剂加入 500ml 三口烧瓶中, 待温度升至 70℃, 搅拌十分钟后加入 1.5mol 锌粉, 溶液变为红褐色, 反应进行 2h 后即可结束。将滤液倒入大量水中, 过滤收集沉淀, 然后将其加入到 NaOH 水溶液中, 反应 12h 后, 冷却后过滤, 将滤液用浓盐酸进行酸化, 过滤掉析出的固体后, 加入二甲苯回流带水, 当体系中水除净后, 趁热过滤, 析出固体, 得到 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐 0.5mol, 收率为 50%。

#### 实施例 9

在氮气保护下, 将 0.75mol N-甲基-3-氯代酞酰胺, 0.25mol N-甲基-4-氯代酞酰胺, 0.025mol 二溴化镍, 0.08mol 三(2-甲基苯基)磷, 300ml 的 DMAc 溶剂加入 500ml 三口烧瓶中, 待温度升至 80℃, 搅拌十分钟后加入 1.5mol 锌粉, 溶液变为红褐色, 反应进行 1h 后即可结束。即得 N,N'-二甲

基-联苯四甲酰双亚胺。

#### 实施例 10

在氮气保护下，将 0.6mol N-正丁基-3-氯代酞酰胺，0.4mol N-正丁基-4-氯代酞酰胺，0.025mol 二氯化镍，0.25mol 的溴化钠，0.1mol 三（3-乙基苯基）膦，300ml 的环丁砜溶剂加入 500ml 三口烧瓶中，待温度升至 80℃，搅拌十分钟后加入 1.5mol 锌粉，溶液变为红褐色，反应进行 1.5h 后，将滤液倒入大量水中，过滤收集沉淀，然后将其加入到 NaOH 水溶液中，加热回流 12h 后，冷却后过滤，将滤液用浓盐酸进行酸化，过滤掉析出的固体后，加入二甲苯回流带水，当体系中水除净后，趁热过滤，析出固体，得到 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐。

#### 实施例 11

在氮气保护下，将 0.2mol N-正丁基-3-氯代酞酰胺，0.7mol N-正丁基-4-氯代酞酰胺，0.025mol 二溴化镍，0.15mol 三（3-异丙基苯基）膦，300ml 的 DMAc 溶剂加入 500ml 三口烧瓶中，待温度升至 60℃，搅拌十分钟后加入 1.5mol 锌粉，溶液变为红褐色，反应进行 2.5h 后即可结束。将滤液倒入大量水中，过滤收集沉淀，然后将其加入到 NaOH 水溶液中，加热回流 12h 后，冷却后过滤，将滤液用浓盐酸进行酸化，过滤掉析出的固体后，加入二甲苯回流带水，当体系中水除净后，趁热过滤，析出固体，得到

2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐。

### 实施例 12

在氮气保护下，将 0.2mol N-乙基-3-氯代酞酰胺，0.7mol N-乙基-4-氯代酞酰胺，0.025mol 二溴化镍，0.05mol 三(2-正戊基苯基)膦，400ml 的 DMAc 溶剂加入 500ml 三口烧瓶中，待温度升至 65℃，搅拌十分钟后加入 1.5mol 锌粉，溶液变为红褐色，反应进行 3.5h 后即可结束。将滤液倒入大量水中，过滤收集沉淀，然后将其加入到 NaOH 水溶液中，加热回流 24h 后，冷却后过滤，将滤液用浓盐酸进行酸化，过滤掉析出的固体后，加入二甲苯回流带水，当体系中水除净后，趁热过滤，析出固体，得到 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐。