

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 209/48 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050644.6

[43] 公开日 2008年9月17日

[11] 公开号 CN 101265227A

[22] 申请日 2008.4.25

[21] 申请号 200810050644.6

[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 5625 号

[72] 发明人 刘燕峰 王 震 丁孟贤

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

2,4-二氨基 [4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)] 二苯醚的合成方法

[57] 摘要

本发明属于 2,4-二氨基 [4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)] 二苯醚的制备方法。对氨基苯酚和 4-苯乙炔苯酚或 4-苯乙炔邻苯二甲酸高温环化脱水,生成中间体 N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺;后者与 2,4-二硝基氯苯发生亲核取代反应,生成 2,4-二硝基 [4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)] 二苯醚,将此产物还原得到 2,4-二氨基 [4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)] 二苯醚。已经证明苯乙炔基的固化速率随着其取代基吸电子能力的提高而变快。2,4-二氨基 [4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)] 二苯醚中苯乙炔基的固化遵循二级反应动力学,其固化速率 $k=0.45$ 。由于其与端基结构相同,使彼此的固化反应简单化。

1、2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚的合成方法，其特征在于，合成步骤和条件如下：

1) N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺的合成：

按照(1:1) - (1.2:1) 摩尔比，将对氨基苯酚和4-苯乙炔苯酞或4-苯乙炔邻苯二甲酸加入到溶剂中，然后加热到120-160 °C，反应6-10小时，冷却到常温后，将反应物倒入水或乙醇中，过滤后固体用乙醇洗3次，干燥，得N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺；所述的溶剂重量是对氨基苯酚、4-苯乙炔苯酞或4-苯乙炔邻苯二甲酸的重量的4-10倍；所述的溶剂为：冰醋酸、苯、甲苯、二甲苯、苯酚、甲酚或对氯酚；

2) 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚的合成：

按照(1:1) - (1:1.2) 摩尔比，将N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺和2,4-二硝基氯苯加入到溶剂中，该溶剂的重量是N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺或2,4-二硝基氯苯的4-10倍，然后再将催化剂也加入到该溶剂中，在80-120 °C下氮气中反应6-10小时，冷却到常温后，将反应物倒入乙醇或水中，搅拌后过滤，用乙醇洗涤，干燥，得2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚；所述的溶剂为：N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基亚砷；所述的催化剂为：三乙胺、吡啶或无水碳酸钾；

3) 2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚的合成：

将2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚溶于是其4-10倍重量的溶剂中，在溶液中加入氯化亚锡、氯化亚铁或氯化锌的浓盐酸水溶液，其中溶剂与浓盐酸体积比为(1:2) - (2:1)，氯化亚锡、氯化亚铁或氯化锌与2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚的摩尔比为(1:3) - (1:15)，然后在20-100 °C，反应10-20小时，反应结束后，将反应液倒入水中，静置，过滤，用稀盐酸洗涤，然后用稀氨水洗涤，再用纯净水洗涤，干燥，得2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚；所述的溶剂为：N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷或二氧六环。

2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚的合成方法

技术领域

本发明属 2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚的合成方法。

背景技术

含苯乙炔基的酞亚胺低聚物具有高的固化温度，可以将加工窗口向高温扩展，有利材料的加工，其成型固化后的树脂又具有高的热氧化稳定性、高的玻璃化转变温度、高的机械性能，树脂的耐水解性和高温尺寸稳定性也极大地提高。低聚物以粘合剂，涂料和复合材料基体树脂的形式在航空航天等领域有着重要的应用。将苯乙炔基引入到酞亚胺低聚物的侧链上，是为了在不影响其它性能的基础上，通过增加苯乙炔的含量也就是固化时的交联密度，来提高材料的抗湿热性能和抗压性能。NASA 的研究人员已经合成了一些侧链含苯乙炔的二胺单体（美国专利：US.6124035, 5606014），如：2, 4-二氨基-4'-(4-苯乙炔基-4'-苯基)二苯醚和 3, 5-二氨基-4'-苯乙炔基二苯酮。侧链苯乙炔基与处于链端的苯乙炔基比较，其运动受到较大的阻碍，使其固化完全必须有更高的温度或者更长的固化时间 (Polymer, 46, 6968 (2005))。

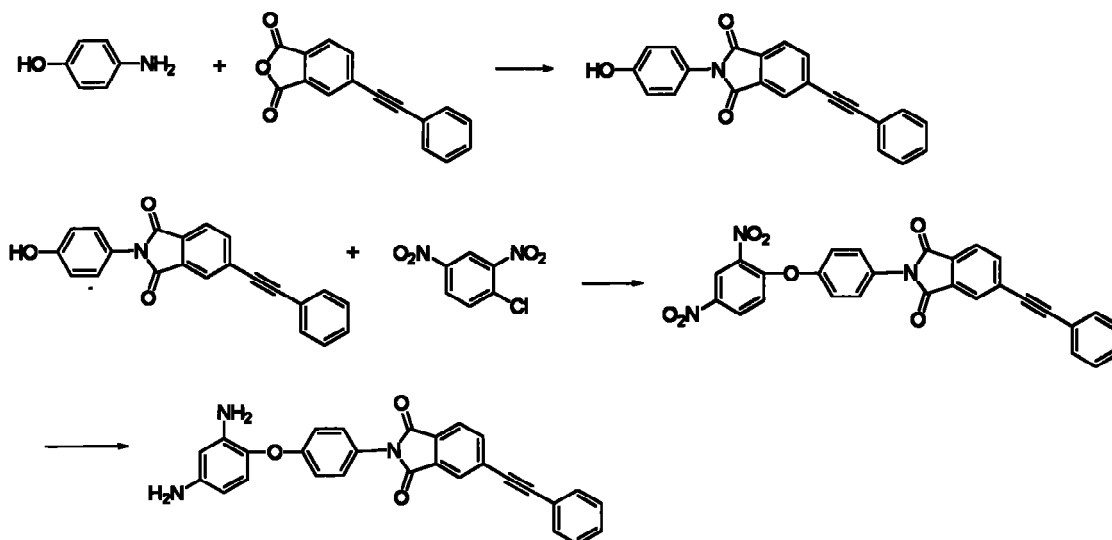
发明内容

本发明提供一种 2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚的制备方法。

该方法以对氨基苯酚和 4-苯乙炔苯酚或 4-苯乙炔邻苯二甲酸为

原料，高温环化脱水生成中间体 N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺；该产物再与 2,4-二硝基氯苯发生亲核取代反应，生成 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚，将此产物还原得到 2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚。

本发明的合成路线如下：



1) N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺的合成：

按照 (1:1) - (1.2:1) 摩尔比，将对氨基苯酚和 4-苯乙炔苯酞或 4-苯乙炔邻苯二甲酸加入到溶剂中，然后加热到 120-160 °C，反应 6-10 小时，冷却到常温后，将反应物倒入水或乙醇中，过滤后固体用乙醇洗 3 次，干燥，得 N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺；所述的溶剂重量是对氨基苯酚、4-苯乙炔苯酞或 4-苯乙炔邻苯二甲酸的重量 的 4-10 倍；所述的溶剂为：冰醋酸、苯、甲苯、二甲苯、苯酚、甲酚或对氯酚；

2) 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚的合成：

按照 (1:1) - (1:1.2) 摩尔比，将 N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺和 2,4-二硝基氯苯加入到溶剂中，该溶剂的重量是 N-(4-羟

基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺或 2,4-二硝基氯苯的 4-10 倍,然后再将催化剂也加入到该溶剂中,在 80-120 °C 下氮气中反应 6-10 小时,冷却到常温后,将反应物倒入乙醇或水中,搅拌后过滤,用乙醇洗涤,干燥,得 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚;所述的溶剂为: N, N'-二甲基甲酰胺、N, N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基亚砷;所述的催化剂为: 三乙胺、吡啶或无水碳酸钾;

3) 2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚的合成:

将 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚溶于其 4-10 倍重量的溶剂中,在溶液中加入氯化亚锡、氯化亚铁或氯化锌的浓盐酸水溶液,其中溶剂与浓盐酸体积比为 (1:2) - (2:1),氯化亚锡、氯化亚铁或氯化锌与 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚的摩尔比为 (1:3) - (1:15),然后在 20-100 °C,反应 10-20 小时,反应结束后,将反应液倒入水中,静置,过滤,用稀盐酸洗涤,然后用稀氨水洗涤,再用纯净水洗涤,干燥,得 2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚;所述的溶剂为: N, N'-二甲基甲酰胺、N, N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷或二氧六环。

有益效果: 本发明成功地合成出一种侧链含 4-苯乙炔酞酰亚胺的二胺单体,其结构与主链封端剂结构相同,使彼此的固化反应简单化。同时科学家已经证明 (Polymer, 41, 5109 (2000)) 苯乙炔基的固化速率随着其取代基吸电子能力的提高而变快。2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚中苯乙炔基的固化遵循二级反应动力学,其固化速率 $k=0.45$ 。

具体实施方式

实施例 1:

在 1000 mL 圆底烧瓶中加入 10.91 g (0.1 mol) 对氨基苯酚和 24.88 g (0.1 mol) 4-苯乙炔苯酚，加入 600 mL 冰醋酸，机械搅拌下加热 120 °C 反应 10 小时，反应结束后冷却到常温，将反应物倒入乙醇中，搅拌过滤，固体用乙醇洗两次，干燥得到黄色固体 N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺 31 g，收率 93 %，熔点 259-260 °C。

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 34.00 g (0.1 mol) N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺和 24.31 g (0.12 mol) 2,4-二硝基氯苯，再加入 150 mL 无水 N-甲基-2-吡咯烷酮和 10 mL 三乙胺，机械搅拌，在氮气保护下 100 °C 加热反应 10 小时，反应结束后冷却到常温，将反应物倒入乙醇中，过滤，固体用乙醇洗两次，干燥得到黄色固体 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚 46.5 g，收率 92 %，熔点 177-178 °C。

在 1000 mL 圆底烧瓶中加入 14 g (0.028 mol) 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚和 350 mL 二氧六环，溶解后将溶液冷却到 10-20 °C。将 74 g (0.33 mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 220 mL 的浓盐酸中，冷却到约 10 °C，将此盐酸溶液慢慢滴入到二氧六环溶液中，并保持反应液温度在 10-20 °C，滴加过程中有固体析出，滴加完成后，保持此反应在 20 °C 下反应 20 小时，反应结束后倒入 PH = 1 的盐酸水溶液中，过滤，固体用 PH = 1 的盐酸水溶液洗两次，再用稀氨水洗二次，再用纯净水洗三次，过滤，干燥后用二氧六环重结晶得固体 2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚 11.2 g，收率 90 %，熔点 179-180 °C。

实施例 2:

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 10.91 g (0.1 mol) 对氨基苯酚和 26.5 g (0.1 mol) 4-苯乙炔邻苯二甲酸，加入 100 mL 苯酚，机械搅拌下加热到 160 °C 反应 6 小时，反应结束后冷却到 80 °C，将反应物倒入 300 mL 乙醇中，静置过滤，固体用乙醇洗两次，干燥得到黄色固体 N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺 28 g，收率 82%，熔点 259-260 °C。

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 34.00 g (0.1 mol) N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺和 24.31 g (0.12 mol) 2,4-二硝基氯苯，再加入 150 mL 无水 N,N'-二甲基甲酰胺和 13.80 g (0.1 mol) 的无水碳酸钾，机械搅拌，在氮气保护下 80 °C 加热反应 10 小时，反应结束后冷却，将反应物倒入盐酸水溶液中，过滤，固体用乙醇洗两次，干燥得到黄色固体 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚 40 g，收率 80%，熔点 177-178 °C。

在 1000 mL 圆底烧瓶中加入 14 g (0.028 mol) 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚和 150 mL N,N'-二甲基乙酰胺，溶解后将溶液冷却到 10-20 °C。将 23.52 g (0.42 mol) 铁粉逐渐加入到 120 mL 的浓盐酸中，待固体完全溶解后，冷却溶液到约 10 °C，将此盐酸溶液慢慢滴入到 N,N'-二甲基乙酰胺溶液中，并保持反应液温度在 10-20 °C，滴加过程中有固体析出，滴加完成后，保持此反应在 20 °C 下反应 20 小时，反应结束后倒入 PH = 1 的盐酸水溶液中，过滤，固体用 PH = 1 的盐酸水溶液洗两次，再用饱和的碳酸钠水溶液洗二次，再用纯净水洗三次，过滤，干燥后用二氧六环重结晶得固体 2,4-二氨基[4'

-[4-苯乙炔基酞酰亚胺基]二苯醚 10.8 g, 收率 86 %, 熔点 179-180 °C。

实施例 3:

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 13.1 g (0.12 mol) 对氨基苯酚和 24.88 g (0.1 mol) 4-苯乙炔苯酞, 加入 80 mL 甲酚, 机械搅拌下加热到 160 °C 反应 6 小时, 反应结束后冷却到 80 °C, 将反应物倒入 300 mL 乙醇中, 静置过滤, 固体用乙醇洗两次, 干燥得到黄色固体 N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺 29.5 g, 收率 87 %, 熔点 259-260 °C。

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 34.00 g (0.1 mol) N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺和 24.31 g (0.1 mol) 2, 4-二硝基氯苯, 再加入 150 mL 无水 N, N'-二甲基乙酰胺和 6.90 g (0.05 mol) 的无水碳酸钾, 机械搅拌, 在氮气保护下 160 °C 加热反应 8 小时, 反应结束后冷却, 将反应物倒入盐酸水溶液中, 过滤, 固体用乙醇洗两次, 干燥得到黄色固体 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚 43 g, 收率 85 %, 熔点 177-178 °C。

在 500 mL 圆底烧瓶中加入 14 g (0.028 mol) 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚和 150 mL N, N'-二甲基甲酰胺, 加热到 80 °C 溶解后冷却到 50 °C。将 5.46 g (0.084 mol) 锌粉逐渐加入到 100 mL 的浓盐酸中, 待固体完全溶解后, 将此盐酸溶液慢慢滴入到 N, N'-二甲基甲酰胺溶液中, 滴加过程中反应液的温度逐渐地升高, 保持此反应液在 50 °C 反应 15 小时, 反应结束后倒入盐酸水溶液中, 过滤, 固体用 PH = 1 的盐酸水溶液洗两次, 再用饱和的碳酸钠水溶液洗二次, 再用纯净水洗三次, 过滤, 干燥后用二氧六环重结晶得固体 2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚 9.8 g, 收率 78 %, 熔点

179-180 °C。

实施例 4:

在 1000 mL 圆底烧瓶中加入 21.8 g (0.2 mol) 对氨基苯酚和 49.6 g (0.2 mol) 4-苯乙炔苯酚, 加入 200 mL N, N'-二甲基乙酰胺和 80 mL 甲苯, 机械搅拌下加热到 130 °C 甲苯带水, 6 小时后蒸出甲苯, 再反应 2 小时, 反应物冷却后倒入乙醇中, 过滤, 固体用乙醇洗两次, 干燥得到黄色固体 N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺 60 g, 收率 88 %, 熔点 259-260 °C。

在 500 mL 圆底烧瓶中加入 68.00 g (0.2 mol) N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺和 48.62 g (0.24 mol) 2, 4-二硝基氯苯, 再加入 300 mL 无水 N, N'-二甲基乙酰胺和 10 mL 吡啶, 机械搅拌, 在氮气保护下 120 °C 加热反应 12 小时, 反应结束后冷却, 将反应物倒入乙醇中, 过滤, 固体用乙醇洗两次, 干燥得到黄色固体 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚 90 g, 收率 89 %, 熔点 177-178 °C。

在 1000 mL 圆底烧瓶中加入 28 g (0.056 mol) 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚和 500 mL N, N'-二甲基甲酰胺, 溶解后将溶液冷却到 10-20 °C, 有固体析出。将 74 g (0.33 mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 250 mL 的浓盐酸中, 将此盐酸溶液慢慢滴入到 N, N'-二甲基甲酰胺溶液中, 滴加过程中有固体析出, 保持此反应液在 100 °C 反应 10 小时, 反应结束后倒入 PH = 1 的盐酸水溶液中, 过滤, 固体用 PH = 1 的盐酸水溶液洗两次, 再用饱和的碳酸钠水溶液洗二次, 再用纯净水洗三次, 过滤, 干燥后用二氧六环重结晶得固体 2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚 20 g, 收率 80 %, 熔点 179-180 °C。

实施例 5:

在 500 mL 圆底烧瓶中加入 21.8 g (0.2 mol) 对氨基苯酚和 49.6 g (0.2 mol) 4-苯乙炔苯酚, 加入 150 mL 苯酚, 机械搅拌下加热到 140 °C 反应 8 小时, 反应结束后冷却到 60 °C, 将反应物倒入 350 mL 乙醇中, 静置过滤, 固体用乙醇洗两次, 干燥得到黄色固体 N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺 61 g, 收率 90 %, 熔点 259-260 °C。

在 500 mL 圆底烧瓶中加入 68.00 g (0.2 mol) N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺和 48.6 g (0.24 mol) 2, 4-二硝基氯苯, 再加入 300 mL 无水 N-甲基-2-吡咯烷酮和 27.6 g (0.2 mol) 的无水碳酸钾, 机械搅拌, 在氮气保护下 120 °C 加热反应 10 小时, 反应结束后冷却, 将反应物倒入盐酸水溶液中, 过滤, 固体用乙醇洗两次, 干燥得到黄色固体 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚 89 g, 收率 88 %, 熔点 177-178 °C。

在 500 mL 圆底烧瓶中加入 14 g (0.028 mol) 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚和 150 mL 二甲基亚砜, 加热到 80 °C 溶解后冷却到 50 °C。将 37.6 g (0.168 mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 300 mL 的浓盐酸中, 将此盐酸溶液慢慢滴入到二甲基亚砜溶液中, 滴加过程中反应液的温度逐渐地升高, 保持此反应液在室温下反应 15 小时, 反应结束后倒入盐酸水溶液中, 过滤, 固体用 PH = 1 的盐酸水溶液洗两次, 再用饱和的碳酸钠水溶液洗二次, 再用纯净水洗三次, 过滤, 干燥后用二氧六环重结晶得固体 2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚 9.8 g, 收率 78 %, 熔点 179-180 °C。

实施例 6:

在 1000 mL 圆底烧瓶中加入 21.8 g (0.2 mol) 对氨基苯酚和 49.6 g (0.2 mol) 4-苯乙炔苯酐，加入 400 mL 冰醋酸，机械搅拌下加热回流 12 小时，反应结束后冷却，将反应物倒入乙醇中，过滤，固体用乙醇洗两次，干燥得到黄色固体 N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺 60 g，收率 88%，熔点 259-260 °C。

在 500 mL 圆底烧瓶中加入 68.00 g (0.2 mol) N-(4-羟基苯基)-4'-苯乙炔基酞酰亚胺和 48.6 g (0.24 mol) 2,4-二硝基氯苯，再加入 300 mL 无水二甲基亚砷和 13.8 g (0.1 mol) 的无水碳酸钾，机械搅拌，在氮气保护下 120 °C 加热反应 10 小时，反应结束后冷却，将反应物倒入盐酸水溶液中，过滤，固体用乙醇洗两次，干燥得到黄色固体 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚 89 g，收率 90%，熔点 177-178 °C。

在 500 mL 圆底烧瓶中加入 14 g (0.028 mol) 2,4-二硝基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚和 200 mL N-甲基-2-吡咯烷酮，加热溶解后。将 62.7 g (0.28 mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 的浓盐酸中，将此盐酸溶液慢慢滴入到 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液中，滴加过程中反应液的温度逐渐地升高，保持此反应液在 50 °C 反应 20 小时，反应结束后倒入盐酸水溶液中，过滤，固体用 PH = 1 的盐酸水溶液洗两次，再用饱和的碳酸钠水溶液洗二次，再用纯净水洗三次，过滤，干燥后用二氧六环重结晶得固体 2,4-二氨基[4'-(4-苯乙炔基酞酰亚胺基)]二苯醚 9.8 g，收率 78%，熔点 179-180 °C。