



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90109003.4

[51] Int.Cl⁵
C07C317/44

[43] 公开日 1992年5月20日

[22] 申请日 90.11.5
[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市斯大林大街 109 号
[72] 发明人 丁孟贤 杨正华 张 劲 王绪强

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍 宋天平

C07C315/02

说明书页数: 3 附图页数:

[54] 发明名称 二苯砜四甲酸及其衍生物的合成

[57] 摘要

本发明属于二苯砜四甲酸及其衍生物的合成方法。

本发明以过量的一倍的 30% 过氧化氢为氧化剂, 水为介质, 在回流温度下, 由二苯砜四酸直接制得二苯砜四甲酸。产率可达 87% 以上, 且纯度高。

> 20 <

权 利 要 求 书

1、一种二苯砜四甲酸及其衍生物的合成方法，是以二苯硫醚四酸为基础，加入过量的过氧化氢，本发明的的特征在于，以过量约一倍的30%过氧化氢作氧化剂，水为介质，在回流温度下，制得高纯度的二苯砜四甲酸。

2、如权利要求1所述的合成方法，其特征在于，以每克二苯硫醚四酸为基础，水3~5毫升，过氧化氢0.6~1.2毫升，回流时间为20分~1小时。

二苯砷四甲酸及其衍生物的合成

本发明属于二苯砷四甲酸及其衍生物的合成方法。

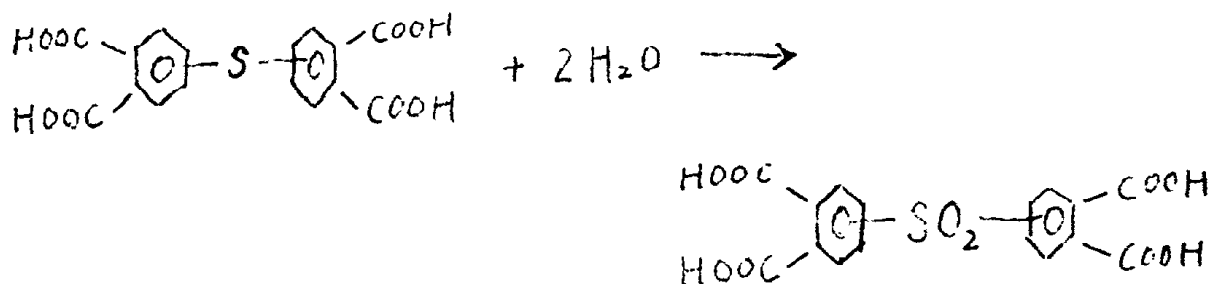
二苯砷四甲酸是聚酰亚胺类耐高温聚合物的原料，也可以用作环氧树脂的固化剂等。

二苯砷四酸可以由相应的四甲基二苯砷氧化制得，也可以由相应的二苯硫醚四酸氧化制得。美国通用电气公司(US. APPL684, 392)报导了以二苯硫醚四酸在3%过氧化氢作用下制备二苯砷四酸，但产物为二苯砷四酸及二苯亚砷四酸的混合物。(US. 4, 609, 712)也报导了以过量5~15当量30%过氧化氢，在醋酸存在下的氧化方法，并认为该氧化反应是通过过氧醋酸进行的。

后面两种方法的缺点是：产物不纯，是两种四酸的混合物，或者需要醋酸参与反应，氧化剂是过氧化醋酸，所以需要大过量的过氧化氢。同时，由于有醋酸的存在，给产物的分离也带来不便。

本发明的目的是以过量约一倍的30%过氧化氢为氧化剂，水为介质，在回流温度下，由二苯硫醚四酸直接制得高产率，高纯度的二苯砷四甲酸。

本发明的合成步骤如下：



二苯硫醚四甲酸可以是3.3', 4.4'—, 2.2', 3.3'—或2.3', 3.4'—异构体。

最合适的反应条件为：以每克二苯硫醚四酸为基础，水3~5毫升，过氧化氢0.6~1.2毫升，回流时间为20分钟~1小时。产物以升华方法提纯。产率可达87%以上。该产物可直接用于聚酰亚胺合成。

本发明的实施例如下：

实施例1：

将15克3.3', 4.4'—二苯硫醚四酸溶解于50毫升沸水中，加入12克30%过氧化氢，回流1小时，将水蒸发后，残留物在310—360℃，0.01毫米汞柱下升华，得13克二苯砜二酐，mp. 292—294℃，收率87.8%。

实施例2：

除了过氧化氢的用量为10.5毫升之外，其余条件同实施例1。所得二酐mp 288—294℃，收率87.8%。

实施例3：

将15克3.3', 4.4'—二苯硫醚四酸与12毫升30%过氧化氢及20毫升水加热回流30分钟，趁热过滤，除去少量不溶物质，冷却后，由滤液析出白色固体，过滤，干燥后，在320—330℃，0.01毫米汞柱下升华，收率68.0%。

实施例4：

将15克3.3', 4.4'—二苯硫醚四酸，15毫升30%过氧化氢在

20毫升水中，室温下搅拌24小时，产物经分析仍为未反应的二苯硫醚四酸。

实施例5：

将12克2,2',3,3'-二苯硫醚四酸溶于50毫升沸水中，加入10毫升30%过氧化氢，回流1小时，滤出少量不溶杂质，将滤液浓缩至析出结晶，冷却后滤出固体，以3×20毫升水洗涤，干燥后在0.01毫米汞柱下加热至340—360℃升华，得淡黄色结晶11.0克，收率：83%。该二酐在340℃开始升华，至375℃全溶。