



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 92108735.7

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C07C323 / 62

[43]公开日 1994年2月2日

[22]申请日 92.7.22

[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 杨子华 丁孟贤

[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

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 合成二苯硫醚四甲酸及衍生物的方法

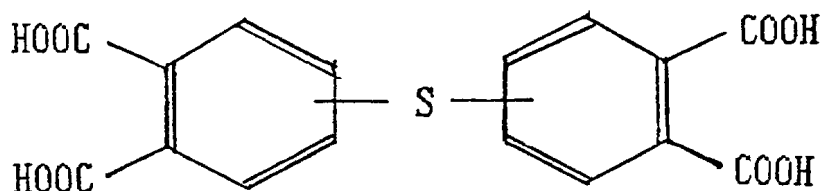
[57]摘要

本发明属于合成二苯硫醚四甲酸及其衍生物的方法。

本发明采用单质硫和无水碳酸钾代替无水硫化钠作为硫化剂与N-取代卤代邻苯二甲酰亚胺在非质子极性溶剂中反应,合成N, N'-二取代二苯硫醚四酰亚胺,将此产物水解即可得到二苯硫醚四甲酸。

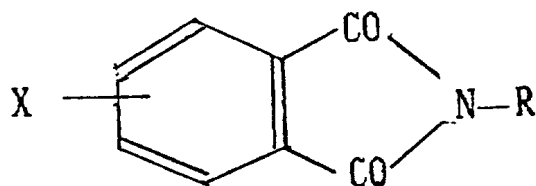
# 权 利 要 求 书

1. 一种二苯硫醚四甲酸，其特征在于具有如下结构：



硫在苯环上的取代位置可以是3、3'位，4、4'位，也可以是3、4'位。

2. 一种二苯硫醚四甲酸及其衍生物的合成方法，其特征在于本发明采用单质硫和无水碳酸钾作为硫化剂与N-取代卤代邻苯二甲酰亚胺结构式为：



其中X为F、Cl、Br、I，其位置可以是3位或4位，R为低级烷基如 $C_nH_{2n+1}$ ， $n=1-6$ 和芳基如苯基或取代苯基，在非质子极性溶剂中反应，合成N，N'-二取代二苯硫醚四酰亚胺，将此产物水解即可得到二苯硫醚四甲酸。非质子极性溶剂为二甲基亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮及六甲基磷酰三胺。

3. 如权利要求2所述的合成方法，其特征在于该方法分以下步骤进行：

1) 将N-取代卤代邻苯二甲酰亚胺在4-6倍(重量)的无水非质子极性溶剂中与2:1-1:1摩尔比的单质硫和小于或等于1:1摩尔比的无水碳酸钾在130-200℃下搅拌反应4-10小时；

- 2) 将反应物倒入乙醇或水中;
- 3) 用水洗涤, 得N, N' -二取代二苯硫醚四酰亚胺;
- 4) 在20-30%的NaOH水溶液中(氢氧化钠与四酰亚胺的摩尔比为6:1-10:1)加热回流4-8小时, 水解为二苯硫醚四甲酸四钠盐;
- 5) 酸化、酸煮、水洗得二苯硫醚四甲酸;
- 6) 将上述四甲酸加热脱水或用乙酸酐脱水得二苯硫醚四甲酸二酐;
- 7) 二苯硫醚四甲酸二酐可以通过加温真空升华或用二甲苯、甲苯重结晶提纯。

# 说 明 书

## 合成二苯硫醚四甲酸及衍生物的方法

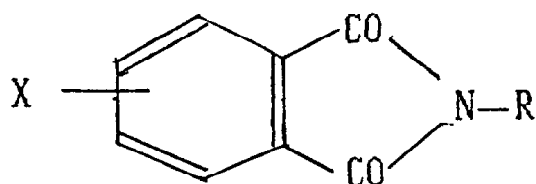
本发明属于合成二苯硫醚四甲酸及其衍生物的方法。

合成二苯硫醚四甲酸及其衍生物的方法有多种。中国科学院长春应用化学研究所(化学学报, 35, 321 (1976))和通用电气公司(美国专利3, 989, 712)提出以卤代(或硝基)-N-取代邻苯二甲酰亚胺与无水硫化钠在极性非质子溶剂(二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺及N-甲基吡咯烷酮等)中反应, 合成了N, N'-二取代二苯硫醚四酰亚胺, 经水解后得到二苯硫醚四甲酸, 再脱水可得二苯硫醚四甲酸二酐。日本Mitsui, Toatsu, Chemical Inc. (Jpn. Kokai, Tokkyo Koho 80, 122, 757)报道了以4-卤代邻苯二甲酸酐直接与无水硫化钠在极性非质子溶剂中反应合成3, 3', 4, 4'-二苯硫醚四甲酸二酐。Tilika 和 Polmane (Latv, PSR Zinat Akad, Vestis Kim, Ser 1982 (2) 201 美国化学文摘97, 55412a)在1982年报道了以4-碘代邻苯二甲酸酐和4-硫基邻苯二甲酸酐在氧化亚铜催化下偶联, 合成二苯硫醚四甲酸二酐。通用电气公司于1984年(Eur. Pat. Appl. Ep. 108, 682)又报道了以卤代或硝基邻苯二甲酸酐在无溶剂条件下使用相转移催化剂与无水硫化钠或硫氢化钠反应, 合成了二苯硫醚四甲酸二酐。

以上合成方法中大都采用无水硫化钠为原料, 而无水硫化钠一般是从九水硫化钠( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )脱水或以硫化氢与乙醇钠反应制得, 制备过程比较繁琐, 而且常常由于所用的硫化钠未能完全脱水, 或脱水后又吸水而使反应收率显著降低。

本发明的目的是提供一种采用单质硫和无水碳酸钾代替无水硫化钠作为硫化剂与N-取代卤代邻苯二甲酰亚胺在非质子极性溶剂中反应, 合成N, N'-二取代二苯硫醚四酰亚胺, 将此产物水解可得到二苯硫醚四甲酸的合成方法。

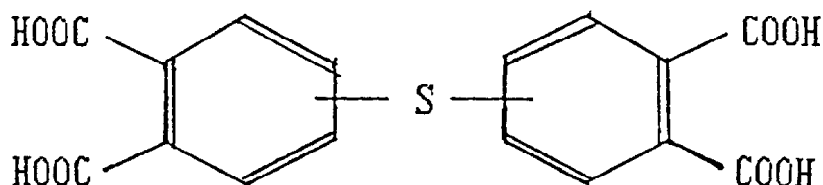
本发明所采用的N-取代邻苯二甲酰亚胺化学结构式：



其中X为F、Cl、Br、I, 其位置可以是3位或4位, R为低级烷基 $C_nH_{2n+1}$ ,  $n=1-6$ 和芳基如苯基或取代苯基。

本发明所采用的极性非质子溶剂为二甲基亚砷, 环丁砷, 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, N-甲基吡咯烷酮及六甲基磷酰三胺等, 反应温度为 $130-200^{\circ}C$ 。

本发明所获得的二苯硫醚四甲酸具有以下结构：



硫在苯环上的取代位置可以是3、3'位、4、4'位, 也可以是3、4'位。

本发明的合成步骤是将N-取代卤代邻苯二甲酰亚胺在4-6倍(重量)的无水非质子极性溶剂中与2:1-1:1摩尔比的单质硫和小于或等于1:1摩尔比的无水碳酸钾在 $130-200^{\circ}C$ 下搅拌反应4-10小时, 然后倒入乙醇或水中, 将沉淀用水洗涤, 得N, N'-二取代二苯硫醚四酰亚胺, 将此四酰亚胺在20-30%的NaOH水溶液中(氢氧化钠和四酰亚胺的摩尔比为6:1-10:1)加热回流4-8小时即可水解为二苯硫醚四甲酸四钠盐, 然后酸化、酸煮、水洗得到二苯硫醚四甲酸, 将此四甲酸加热脱水或用乙酸酐脱水即可得二苯硫醚四甲酸二酐。

二苯硫醚四甲酸二酐可以通过加温真空升华或用二甲苯、甲苯重结晶提纯。

本发明的优点是避免使用需经严格脱水才能获得的无水硫化钠，只采用单质硫和无水碳酸钾为硫化剂，使合成二苯硫醚四甲酸工艺显著简化。

#### 实施例1:

在一干燥的250毫升三口瓶中加入15.64克4-氯代N-甲基邻苯二甲酰胺, 1.80克单质硫, 8.28无水碳酸甲及80毫升二甲基亚砷, 通入氮气排除瓶中空气, 搅拌, 加热至175℃, 并在此温度下搅拌5小时, 待所得反应溶液冷却至室温后, 将其倒入400毫升水中, 滤出沉淀并用3×100毫升水洗涤。在100℃烘干后得产物N, N'-二甲基-3, 3', 4, 4'-二苯硫醚甲酰亚胺9.7克, 收率69%, 产物熔点240-244℃将所得产物与40毫升25%氢氧化钠水溶液回流5小时, 反应后滤出少许固体杂质, 水溶液用盐酸化至PH=3.5放置过夜, 析出白色沉淀。滤出固体产物, 用30毫升水洗一次。然后用20毫升30%硫酸将产物煮沸5分钟。冷却后过滤, 固体产物用水洗至PH=2, 在100℃将产物烘干, 得3, 3', 4, 4'-二苯硫醚四酸9.0克。收率62% (以4-氯代-N-甲基邻苯二甲酰亚胺计算) 将所得产物在250℃ 0.3mmHg条件下升华得3, 3', 4, 4'-二苯硫醚四酸二酐7.8克, 收率96%, 熔点201-204℃。

#### 实施例2:

在250毫升干燥三口瓶中加入15.46克4-氯代-N-苯基邻苯二甲酰亚胺、1.28克单质硫、5.53克无水碳酸钾及100毫升二甲基亚砷, 通入氮气排除瓶内空气, 搅拌, 加热至160℃, 并在此温度下搅拌5小时, 待所得反应溶液冷至室温后, 将其倒入250毫升乙醇中, 滤出固体产物, 用2×80ml乙醇及3×100ml水洗, 在100℃烘干后得到产物N, N'-二苯基-3, 3', 4, 4'-二苯硫醚四酰亚胺9.3克, 收率65%, 熔点298-

301℃。将所得产物加40ml 25%氢氧化钠水溶液回流8小时，冷却后，用20ml 乙醚萃取，除去有机层，水层用盐酸化至PH=3.5，滤出沉淀，用20ml 30%硫酸煮沸，冷却后过滤，固体用水洗至PH=2烘干后得产物3、3'、4、4' - 二苯硫醚四甲酸6.3克，收率57%（按4 - 氯代 - N - 苯基邻二甲酰亚胺计算。）将所得产物在250℃熔融，除尽水份，冷却后固化。将固化物粉碎后放入250毫升圆底烧瓶中，加入100ml 二甲苯，加热回流并分出溶液中水，趁热滤除溶液中少许不溶物，滤液冷却后析出淡黄色结晶，滤出结晶后烘干得3、3'、4、4' - 二苯硫醚四酸二酐4.8克，收率85%（按3、3'、4、4' - 二苯硫醚四甲酸计算。）

#### 实施例3：

以二甲基乙酰胺代替实例二中二甲基亚砷在160℃反应八小时，得产物N, N' - 二苯基 - 3, 3', 4, 4' 二苯硫醚四酰亚胺9.0克，收率63%，熔点295 - 300℃。

#### 实施例4：

以80毫升六甲基磷酰胺（HMPA）代替实例二中二甲基亚砷，在160℃反应5小时，得产物N, N' 二苯基 - 3, 3', 4, 4' - 二苯硫醚四酰亚胺9.2克，收率64%，熔点301 - 303℃。

#### 实施例5：

以环丁砜代替实例一中二甲基亚砷在180℃反应6小时得产物N, N' - 二甲基 - 3, 3', 4, 4' - 二苯硫醚四酰亚胺8.5克，收率60%，熔点240 - 242℃。

#### 实施例6：

以N - 甲基 - 3 - 氯代邻苯二甲酰亚胺代替实例一中N - 甲基 -

4-氯代邻苯二甲酰亚胺在100毫升DMF中140℃反应8小时，产物N, N'-二甲基2, 2', 3, 3'-二苯硫醚四酰亚胺水解后得2, 2', 3, 3'-二苯硫醚四甲酸10.2克，收率70%。脱水成酐后，熔点：245-247℃。

实例7：

以19.20克N-甲基-4-溴代邻苯二甲酰亚胺代替实例一中N-甲基-4-氯代邻苯二甲酰亚胺在160℃反应5小时得产物N, N'-二甲基-3, 3', 4, 4'-二苯硫醚四酰亚胺10.2克，收率72%。

实例8：

以19.20克N-甲基-3-溴代邻苯二甲酰亚胺代替实例六中N-甲基-3-氯代邻苯二甲酰亚胺得产物2, 2', 3, 3'-二苯硫醚四甲酸10.5克，收率73%。

实例9：

在250毫升干燥三口瓶中加入7.82克4-氯代-N-甲基邻苯二甲酰亚胺，1.8克单质硫，8.28克无水碳酸钾，100毫升二甲基乙酰胺，通氮排除瓶中空气，搅拌，加热至160℃，在此温度下搅拌4小时，将所得反应溶液冷至室温，在氮气氛下过滤，滤液转移到-250ml干燥三口瓶中，加入7.82克3-氯代-N-甲基邻苯二甲酰亚胺，搅拌，加热至150℃，在此温度下搅拌3小时，待反应溶液冷却后，将期倒入400ml水中，滤出固体产物，将期与50ml 25%氢氧化钠水溶液回流五小时，并按实例一方法处理，最后得2, 3', 3, 4'-二苯硫醚四甲酸6.5克，收率45%。脱水成酐后，熔点：207-209℃。