

[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号



[12] 发明专利说明书

CN 1021439C

[21] 专利号 ZL 88107107

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

C07C 63 / 331

[45]授权公告日 1993年6月30日

[24]颁证日 93.3.12

[21]申请号 88107107.2

[22]申请日 88.10.11

[73]专利权人 中国科学院长春应用化学  
研究所

地 址 吉林省长春市斯大林大街 109 号

[72]发明人 丁孟贤 王绪强 张 劲 杨正华

C07C 51 / 083

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 廖玉珍 宋天平

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 3, 3', 4, 4'-联苯四甲酸及其衍生物的合成

[57]摘要

本发明以 4-卤代邻苯二酸二元酯为原料, 用三芳膦或三酯膦为配位体的镍络合物为催化剂、锌粉为还原剂、碱金属的卤化物为促进剂, 在非质子极性溶剂中偶联获高收率的联苯四元酯及其衍生物。在碱性水溶液中水解, 可得到联苯四酸, 将其加热或与酞酐共煮, 则可得到联苯二酐。

## 权利要求书

1.合成联苯四酸及其衍生物的方法，其特征是以4-卤代苯酐和低级醇在酸性催化剂作用下得到4-卤代邻苯二甲酸二元酯后以预先制备好的二(三芳基膦)二氯化镍或二(三脂基膦)二氯化镍为催化剂，用量(以卤代邻苯二甲酸二元酯为基础，下同)为1-10摩尔%，锌粉为还原剂，用量为100-400摩尔%，碱金属的卤化物为促进剂，用量为100-600%，在非质子极性溶剂中将其偶联，溶剂量为2-10毫升/克反应剂，反应温度20-100℃，最佳为60-100℃，反应时间1-48小时，最佳时间1-8小时，可得到高收率的联苯四元酯及其衍生物，在碱性水溶液中水解，可得到联苯四酸，将其加热或与酞酐共煮，则可得到联苯二酐。

2.根据权利要求1所述的合成方法，其特征是先将4-卤代苯酐在酸性催化剂存在下与低级醇在回流下反应得4-卤代邻苯二甲酸二酯，再蒸馏提纯后，以二(三脂基(或三芳基)膦)氯化镍催化下，在锌粉及碱金属卤化物存在下，在非质子溶剂中于70-160℃反应2-48小时。

3.根据权利要求1或2所述的合成方法，其特征是所说的非质子溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、六甲基磷酰三胺或二甲基亚砷。

4.根据权利要求1或2所述的合成方法，其特征是所说的酸性催化剂是卤化氢，硫酸或对甲苯磺酸。

5.根据权利要求1或2所述的合成方法，其特征是所说的低级醇为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊酸或己醇。

本发明属于3,3',4,4'-联苯四甲酸及其衍生物的合成方法。

3,3',4,4'-联苯四甲酸(以下简称联苯四酸)是高性能树脂联苯型聚酰亚胺的主要原料，也可以用作环氧树脂固化剂等。

人们曾用以钨为催化剂的方法制取联苯四酸(日本专利73,52,749;80,141,417;85,51,151;80,20,705)后来，发展了以Ni(o)

为催化剂，在还原性金属(Zn, Mn, Mg)存在下的卤代芳香化合物的偶联反应。如1981年联合碳合物公司的I.Colon等发表了有关芳香和杂环芳香化合物单氯化物在三芳基膦和氯化镍存在下，以锌粉为还原剂，无机盐为促进剂的偶联反应[U.S. 4,263,466(1981)]。然而，他们未直接用于联苯四酸的制备。1984年K.Takagi等亦发表了以三脂基膦为配位体，碘化钾为促进剂对芳香溴化物或碘化物的偶联反应[Bull. chem. Soc, Jpn 57, 1987(1984)]。他们认为使用三芳基膦为配位体或以氯化物为原料时，都只能得到低收率的偶联产物。1986年日立公司的沼田俊一等发表了以卤代邻苯二甲酸二元酯为原料，以四(三芳基膦)络镍，四(三芳基膦)络钨为催化剂，锌粉为还原剂的偶联反应，继而将偶联产物水解得联苯四酸(日本专利昭和61,22,044)。

本发明的目的在于，以4-卤代邻苯二甲酸二元酯为原料，用三芳基膦或三脂基膦为配位体的镍络合物为催化剂，锌粉为还原剂、碱金属的卤化物为促进剂，在非质子极性溶剂中偶联获高收率的联苯四元酯及其衍生物。在碱性水溶液中水解，可得到联苯四酸，将其加热或与酞酐共煮，则可得到联苯二酐。

本发明的特点在于，用预先制备好的二(三芳基膦)二氯化镍或二(三脂基膦)二氯化镍为催化剂，相对四(三芳基膦)络镍说来，易制备，且在空气中稳定。


本发明的特点还在于，在反应中，无须加入昂贵的过量三芳基膦或三脂基膦配位体。

本发明可用4-卤代苯酐和低级醇在酸性催化剂作用下，先合成4-卤代邻苯二甲酸二元酯，此物再在二(三芳基膦)二氯化镍或二(三脂基膦)二氯化镍为催化剂，以锌粉为还原剂，用碱金属的卤化物为促进剂，在非质子极性溶剂中进行偶联反应，可得到收率达90%或更高的3,3',4,4'-联苯四元酯。将此四元酯在碱性水溶液中水解，酸化后可得联苯四酸，若将此四酸加热或与酞酐共沸，则可得到联苯二酐。

本发明的合成步骤描述如下：

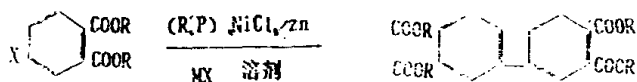
R:  $C_nH_{2n+1}$ , n=1-6

X: 卤素

X': Cl,  $SO_4/2$ ,  $SO_3$ ,   $CH_3$

反应温度 70-160℃

反应时间 2-48 小时



R': 1-12 碳原子的烷基, 环烷基及芳基或烷基和烷氧基取代芳基。

M: Li, Na, K.

溶剂: N, N-二甲基甲酰胺 (DMF), N, N-二甲基乙酰胺 (DMAC), N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 二甲基亚砷 (DMSO), 六甲基磷酰三胺 (HMPA), 溶剂量为 2-10 毫升/克反应物。以卤代邻苯二元酯为基础, 催化剂用量为 1-10 摩尔%, 锌粉为 100-400 摩尔%, 无机盐为 100-600%, 溶剂: 2-10 毫升/克, 反应温度 20-100℃, 最佳范围为 60-100℃, 反应时间 1-48 小时, 最佳为 1-8 小时

本发明的实施例如下:

#### 实施例 1

将纯度 95% 以上的 4-氯代苯酚 (80 克) 和甲醇 (320 毫升) 混合后加热回流, 搅拌下通入干燥氯化氢气体, 反应 6 小时后停止通 HCl, 蒸出大部分甲醇后, 倒入 500 毫升水中以氯仿萃取, 有机层以饱和  $Na_2CO_3$  溶液洗涤三次, 再用饱和 NaCl 溶液洗涤二次, 无水硫酸镁干燥, 除去  $CHCl_3$  后, 减压蒸馏, 取 110-120℃ / 10mmHg, 得到 95.07 克 (收率 95%)。

#### 实施例 2

将三苯膦 (5.25 克, 20mmol) 置于三口瓶中, 并加入 25 毫升冰乙酸, 在氮气下加热, 搅拌使其溶解后, 冷至室温, 加入 2.83 克  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (10mmol) 在 2ml 水中的溶液, 再加入冰乙酸 50ml, 反应液中有大量结晶产生, 呈橄榄绿色, 继续搅拌过夜, 结晶变成暗蓝色, 过滤后, 以冰乙酸洗涤二次, 减压下干燥, 得产物 5.5 克 (收率 80%)。

#### 实施例 3

将 4.56 克 (20mmol) 4-卤代邻苯二甲酯, 5.2 克 (20mmol) 无水溴化钠, 2.68 克

(40mmol) 锌粉和 0.52 克 (0.8mmol) 二 (三苯膦) 氯化镍 [以下简称为  $NiCl_2 (PPh_3)_2$ ] 放入反应瓶中, 通入  $N_2$  后, 加入以分子筛干燥的 N, N-二甲基乙酰胺 30 毫升, 开动搅拌, 在 1 小时内升温至 80℃, 反应物在半小时内由蓝绿色变为褐色, 反应 4 小时, 冷却, 过滤, 减压去除溶剂, 加入氯仿, 再过滤, 滤液以 NaCl 饱和溶液洗涤三次, 去  $CHCl_3$ , 产物在 50 毫升 20% NaOH 中回流 4 小时, 过滤, 用浓 HCl 酸化, 即得白色沉淀, 过滤, 水洗数次, 100℃ 下烘干, 得联苯四酸 3.2 克, 收率 97% 若将该产物缓慢加热至 210-220℃, 即脱水成酐, 联苯二酐的熔点 299-302℃。

#### 实施例 4

将 2.28 克 (10mmol) 4-卤代邻苯二甲酯, 2.6 克 (20mmol) 无水溴化钠, 0.67 克 (10mmol) 锌粉, 0.26 克 (0.4mmol)  $NiCl_2 (PPh_3)_2$  放入反应瓶中, 通  $N_2$  后, 加入分子筛干燥的 DMAC 20 毫升, 搅拌, 反应在 80℃ 进行 18 小时, 冷却, 过滤, 减压去溶剂后加入  $CHCl_3$ , 再过滤, 以饱和 NaCl 洗涤  $CHCl_3$  液三次, 以  $MgSO_4$  干燥后经气相色谱分析, 含联苯四甲酯 93.9%, 4-氯代邻苯二甲酯 1.8%, 邻苯二甲酯 4.3%。

#### 实施例 5

将 4.56 克 (20mmol) 4-氯代邻苯二甲酯, 6.6 克 (40mmol) 无水碘化钾, 1.34 克 (20mmol) 锌粉和 0.52 克 (0.8mmol)  $NiCl_2 (PPh_3)_2$  放入反应瓶中, 通  $N_2$  后, 加入刚从  $CaH_2$  上蒸出的 N-甲基吡咯烷酮 40 毫升, 反应在 80℃ 进行 7 小时, 将褐色反应物倒入稀 HCl 中, 以  $CHCl_3$  萃取,  $CHCl_3$  层以饱和 NaCl 洗涤三次, 用  $MgSO_4$  干燥, 过滤后减压除去溶剂, 以 50 毫升 20% NaOH 水解, 得联苯四酸 2.2 克 (收率 66.6%)

#### 实施例 6

除以 0.29 克 (0.8mmol)  $NiCl_2 (PEt_3)_2$  代替  $NiCl_2 (PPh_3)_2$  外, 其余均同例 5, 最后得联苯四酸 2.1 克 (收率 63.6%)。

#### 实施例 7

反应进行如例 3, 除去 DMAC 后加入 50 毫升无水乙醇, 再过滤, 滤液在冰箱中放置, 得联苯

5

四甲酸滤出后再用无水乙醇重结晶三次，得联苯四甲酸色晶体 2.49 克，收率 65%，熔点 100-102℃。