



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710005071.0

[43] 公开日 2007年8月15日

[11] 公开号 CN 101016284A

[22] 申请日 2007.2.13  
 [21] 申请号 200710005071.0  
 [71] 申请人 北京益利精细化学品有限公司  
 地址 100018 北京市朝阳区金盏乡长店村西  
 [72] 发明人 吴俊英 赵玉峰 陈印山 郭存林

[74] 专利代理机构 北京市德权律师事务所  
 代理人 王建国

权利要求书1页 说明书8页 附图3页

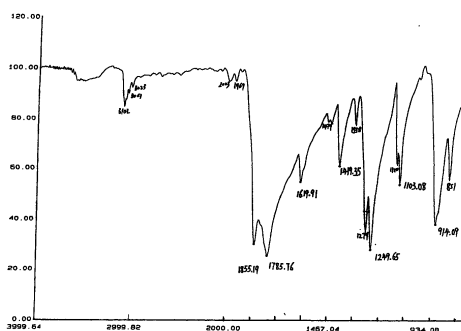
## [54] 发明名称

一种 3,4,3':4'-联苯四酸二酐制备方法

## [57] 摘要

本发明涉及一种 3,4,3'.4'-联苯四酸二酐的制备方法。它以 4-氯代邻苯二甲酸酐为原料，包括 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯的制备、3,3'.4,4'-联苯四甲酸四甲酯和 3,3'.4,4'-联苯四甲酸的制备、3,4,3'.4'-联苯四甲酸二酐的制备步骤，在 3,3'.4,4'-联苯四甲酸四甲酯和 3,3'.4,4'-联苯四甲酸的制备中又包括偶联反应、水解反应、精制步骤，其特征在于：(1)、在 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯的制备步骤中，以对一甲苯磺酸作为酯化反应催化剂；(2)、在偶联反应中采用乙腈作为溶剂；(3)、在精制中，是将水解反应中制得的 3,3'.4,4'-联苯四甲酸用去离子水处理纯化；(4)、在 3,4,3'.4'-联苯四甲酸二酐的制备中，3,4,3'.4'-联苯四酸二酐粗品用丙酮洗涤纯化。本发明中 4-氯代邻苯二甲酸酐酯化反应无废酸形

成，4-氯代邻苯二甲酸二甲酯的收率高，偶联反应应用乙腈作溶剂使反应温度容易控制，回收溶剂常压蒸馏，很容易将溶剂除尽。用去离子水处理 3,4,3'.4'-联苯四甲酸是于常压下进行避开了高压。3,4,3'.4'-联苯四甲酸用醋酸脱水成酐，粗品用丙酮洗涤纯化。



1、一种 3.4.3'.4'-联苯四酸二酐制备方法，它以 4-氯代邻苯二甲酸酐为原料，包括 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯的制备、3.3'.4.4'-联苯四甲酸四甲酯和 3.3'.4.4'-联苯四甲酸的制备、3.4.3'.4'-联苯四甲酸二酐的制备步骤，在 3.3'.4.4'-联苯四甲酸四甲酯和 3.3'.4.4'-联苯四甲酸的制备又包括偶联反应、水解反应、精制步骤，其特征在于：

(1)、在 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯的制备步骤中，以对-甲苯磺酸作为酯化反应催化剂；

(2)、在偶联反应中采用乙腈作为溶剂；

(3)、在精制中，是将水解反应中制得的 3.3'.4.4'-联苯四甲酸用去离子水处理纯化；

(4)、在 3.4.3'.4'-联苯四甲酸二酐的制备中，精制是将制备的 3.4.3'.4'-联苯四酸二酐粗品用丙酮洗涤纯化。

2、根据权利要求 1 所述的 3.4.3'.4'-联苯四酸二酐制备方法，其特征在于，在 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯的制备步骤中，甲醇既是反应物又是溶剂；酯化反应催化剂是对-甲苯磺酸，其用量为原料 4-氯代苯酐重量的 5%—15%；回流反应四小时后，蒸馏回收甲醇至一定量后，再向反应混合物中补加等量新鲜甲醇，如此进行 4 次补加，最后将残留甲醇全部回收，向残余物中加氯仿搅拌溶解后加水洗涤一次，二次水洗时，加固体碳酸氢钠中和至 PH=7，分出水相再经水洗二次，有机相经干燥后蒸馏回收氯仿，然后于 80℃下，真空蒸馏除尽残余杂质，即得 4-氯邻苯二甲酸二甲酯粗品。

3、根据权利要求 1 所述的 3.4.3'.4'-联苯四酸二酐制备方法，其特征在于，在偶联反应中，溶剂用乙腈，其用量为 4-氯邻苯二甲酸二甲酯重量的 6—10 倍，催化剂采用三苯基膦氯化镍的配位络合物，促进剂为溴化钠，锌粉作为还原剂，反应温度为 78—83℃，反应时间 4—6 小时，冷却过滤后常压蒸馏回收乙腈，残余物用氯仿溶解，经饱和食盐水洗三次，有机相经干燥后回收氯仿，然后将残余物于 80℃以下，真空抽尽残留杂质于 50℃以下放料，很快结晶即得粗品 3.3'.4.4'-联苯四甲酸四甲酯。

4、根据权利要求 1 所述的 3.4.3'.4'-联苯四甲酸制备方法，其特征在于，将粗品 3.4.3'.4'-联苯四甲酸加至 6—10 倍重量的去离子水配制的 0.6%硫酸水溶液中搅拌加热回流 1 小时，停止搅拌静置降温至 50℃抽滤。将滤饼再加至其重量 6 倍的去离子水中，搅拌升温至 80—90℃，停止加热，静置冷却至 50℃抽滤。同样操作重复一次，最后将滤饼离心甩干并于 70—80℃下，烘干 8 小时，即得精品 3.3'.4.4'-联苯四甲酸的二水合物。

5、根据权利要求 1 所述的 3.4.3'.4'-联苯四酸二酐制备方法，其特征在于，在 3.4.3'.4'-联苯四甲酸二酐的精制是，将粗品 3.3'.4.4'-联苯四酸二酐称重，将其加入至 5—6 倍重量的丙酮中搅拌洗涤，将混合物抽吸过滤，再用丙酮淋洗二次，抽干后于 70—80℃下，减压烘干 6—8 小时，即得精品 3.4.3'.4'-联苯四甲酸二酐。

## 一种 3,4,3',4'-联苯四酸二酐制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种 3,4,3',4'-联苯四酸二酐的制备方法。

### 背景技术

3,4,3',4'-联苯四酸二酐简称 BPDA 系重要的精细化学品，广泛用于耐热高分子材料，例如作为聚酰亚胺合成的单体，也可以作为环氧树脂的固化剂及医药中间体等。其在耐高温聚酰亚胺材料合成方面应用最为广泛。

目前世界上只有为数不多的几家公司生产 BPDA，而且合成方法较为复杂。

BPDA 基聚酰亚胺中最著名的即是日本宇部兴产株式会社于上世纪 80 年代研制成功的高性能聚酰亚胺膜—Upilex。由于聚酰亚胺膜联苯型的性能和美国杜邦公司开发的均苯型聚酰亚胺膜 Kapton，有相似之处，甚至在某些性能方面更优于均苯型薄膜，因此在 1983 年工业化生产以来在品种产量方面发展很快。

该产品主要用于柔性印刷线路板，高密度磁性记录用基带等对安全可靠性有较高要求的微电子、航空、航天等高科技领域。

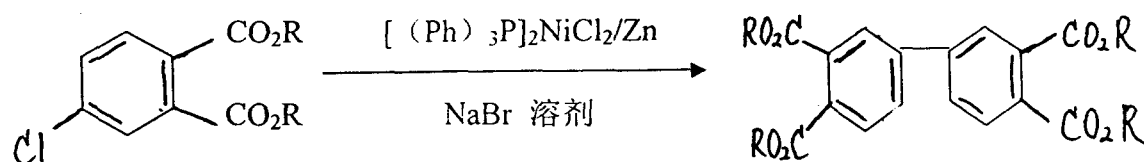
联苯型 PI 薄膜的电气性能：25 μm 厚薄膜的介电强度室温下高达 280kV/mm；200℃下也不降低。介电常数介电损耗正切值受温度影响较大，但即便如此，200℃时介电损耗也小于 0.01。

联苯型 PI 薄膜还具有尺寸稳定性，这一特性非常适合应用于密集的大型印刷线路板上，Upilex—S 薄膜的线膨胀系数也是最小，几乎和铜箔材料的线膨胀系数差不多。

聚酰亚胺是一种极好的耐高温材料，具有良好的力学性能、介电性能、耐辐射性能和耐溶剂性能。

有关 3,4,3',4'-联苯四酸二酐的合成首先是中间体 3,3',4,4'-联苯四甲酸的合成，这方面文献报导很多，例如 Pd/C 催化合成联苯四甲酸的报导（日本专利 JP7352749, 80141417, 8551151, 8020705）此外卤代芳环的偶联用 Ni(O) 催化，锌粉作为还原剂，例如单氯芳环的偶联反应用三苯基膦氯化镍作为催化剂，锌粉作为还原剂。及无机盐作为促进剂[US.3.263.466 (1981)]。后来又报导了氯代芳环的偶联反应，用三芳基膦和三烷基膦作为配位基，其中三苯基膦为最好的配位基，在反应混合物中含有 NiCl<sub>2</sub> 和溴化钠及锌粉[J.org.chem 51, NO.14 (1986) 2627-2637]。

偶联反应如下所示：



此地 R: C1—4 烷基

溶剂采用非质子极性溶剂如二甲基甲酰胺 (DMF)，二甲基乙酰胺 (DMAC)，N-甲基吡咯烷酮 (NMP)，二甲亚砜 (DMSO)，六甲基磷酸三酰胺 (HMPA)。长春应化所的专利报导关于“3,3',4,4'-联苯四酸及其衍生物的合成”（专利号 88107107）[EP.0363922]即是联苯四酸的合成方法及其衍生物的合成，这一专利报导至 1988 年为止，应是比较可行的合成 3,4,3',4'-联苯四酸二酐的方法。它是 4-氯代邻苯二甲酸酐为起始原料在无机酸的存在下用甲醇酯化合成 4-氯代邻苯二甲酸

二甲酯。这种合成方法，无机酸的用量大，副产物造成大量的废酸，不易处理，工业化存在较大难度，对环保也不利，特别是用于干燥氯化氢对环境污染不可轻视。在此专利中虽提及可以用对甲苯磺酸催化，但是具体实施报导未见，也未见到后续的有关报导。

其第二步反应是在三苯基膦氯化镍的催化下，以溴化钠为促进剂，锌粉为还原剂，以二甲基乙酰胺（DMAC）为溶剂进行偶联反应，合成 3,3',4,4'-联苯四酯，然后通过碱水解得到联苯四酸。在偶联反应选用催化剂上用镍替代钨、铂等贵金属，这确实是重大改进。然而就其采用的溶剂依旧是二甲基乙酰胺（DMAC）、二甲基甲酰胺（DMF）、N-甲基吡咯烷酮（NMP）、二甲亚砜（DMSO）、六甲基磷酸三酰胺（HMPA），而这些溶剂全是高沸点的非质子性极性溶剂，在反应产物处理中必须采用真空蒸馏，由于反应温度是在 40—100℃，所以蒸出溶剂的温度也不能高于这个范围，这就要求真空度必须高，这在工业化生产中是麻烦的。再者温度高，对产物质量就会产生不利影响。还有上述溶剂均是较贵重的溶剂，必须回收，在回收中脱水是麻烦的。也就是说用上述这些溶剂既不经济也不利于工艺操作。

关于 3,3',4,4'-联苯四酸精制纯化除去的杂质三酸和无机离子等，尤其是无机离子，这是极为关键的一步，关系到成酐后 BPDA 的质量。

日本专利 JP.91—74379 报导 3,4,3',4'-联苯四甲酸可在 130—170℃的水中重结晶，联苯四酸的浓度在 10—25%，介质的 pKa 值在 2.5 以下。可有效地除去无机离子，制备高纯度的联苯四酸，碱金属的含量在 1ppm 以下；JP.95—206845 报导联苯四酸用二氧六环的混合溶剂重结晶可使纯度提高到 99.8%，Na<sup>+</sup>含量 0.9ppm。以上纯化方法前者必须于压热釜中进行，而且由于是稀酸介质设备应是搪玻璃的压热釜，这在安全上是存在隐患的。而后者使用二氧六环这样昂贵的溶剂会加大 PBDA 的成本。

关于 3,4,3',4'-联苯四酸二酐的合成，现有的方法大体为两类，其一是高温下脱水成酐；其二是与低碳脂肪酸酐反应脱水成酐。前者例如：JP.92—82859 报导在低真空下于 220℃加热脱水成酐；JP.96—134057 报导在 2700Pa 真空度下，在 300—350℃下脱水成酐；JP.89—50876 报导在惰性气体保护下，在 40mmHg 柱，减压下于 255—280℃脱水等，对设备条件要求比较严格，实现工业化有一定难度；后者报导多是与醋酐共热脱水成酐，例如：JP.86—249977 报导联苯四酸按已知方法，例如用 2-10 倍重量的醋酐在 100℃—沸点下加热发生脱水反应很容易得到联苯四酸二酐；JP.87—116572 报导在联苯四酸二酐的制备中采用醋酐脱水，并且采用的是 3,4,3',4'-联苯四酸与 2,3,3',4'-联苯四酸的混合物，反应终了分离得到的是 3,4,3',4'-联苯四酸二酐。

#### 发明内容

为了克服上述在 BPDA 制备中的种种缺欠，本发明提供一种简便、实用、效果好的制备 3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐的方法。

本发明是这样实现的：

一种 3,4,3',4'-联苯四酸二酐制备方法，它以 4-氯代邻苯二甲酸酐为原料，包括 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯的制备、3,3',4,4'-联苯四甲酸四甲酯和 3,3',4,4'-联苯四甲酸的制备、3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐的制备步骤，在 3,3',4,4'-联苯四甲酸四甲酯和 3,3',4,4'-联苯四甲酸的制备又包括偶联反应、水解反应、精制步骤，其特征在于：

(1)、在 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯的制备步骤中，以对-甲苯磺酸作为酯化反应催化剂；

(2)、在偶联反应中采用乙腈作为溶剂;

(3)、在精制中,是将水解反应中制得的 3,3',4,4'-联苯四甲酸用去离子水处理纯化;

(4)、在 3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐的制备中,还包括精制步骤,该精制步骤是将制备的 3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐粗品用丙酮洗涤纯化。

所述的 3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐制备方法,在 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯的制备步骤中,甲醇既是反应物又是溶剂;酯化反应催化剂对一甲苯磺酸的用量为原料 4-氯代苯酐重量的 5%—15%;回流反应四小时后,蒸馏回收甲醇至一定量后,再向反应混合物中补加等量新鲜甲醇,如此进行 4 次补加,最后将残留甲醇全部回收,向残余物中加氯仿搅拌溶解后加水洗涤一次,二次水洗时,加固体碳酸氢钠中和至 PH=7,分出水相再经水洗二次,有机相经干燥后蒸馏回收氯仿,然后于 80℃下,真空蒸馏除尽残余杂质,即得 4-氯邻苯二甲酸二甲酯粗品。含量在 96%以上(GC 测定),收率 85—90%。

在偶联反应中,溶剂乙腈的用量为 4-氯邻苯二甲酸二甲酯重量的 6—10 倍,而且是经分子筛干燥过的,催化剂采用三苯基膦氯化镍的配位络合物,促进剂为溴化钠,锌粉作为还原剂,反应温度为 78—83℃,反应时间 5—8 小时,冷却过滤后收集滤液回收乙腈,残余物用氯仿溶解,经饱和食盐水洗三次,有机相经干燥后回收氯仿,然后将残余物于 80℃以下,真空抽尽残留杂质于 50℃以下放料,很快结晶即得粗品 3,3',4,4'-联苯四甲酸四甲酯,收率 90%以上。

所述的 3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐制备方法,3,3',4,4'-联苯四甲酸的制备步骤还包括,将偶联反应得到的 3,3',4,4'-联苯四甲酸四甲酯粗品,用 20% NaOH 水溶液回流 4 小时,冷却后酸析,即得 3,3',4,4'-联苯四甲酸粗品。将粗品 3,4,3',4'-联苯四甲酸加至 6—10 倍重量的去离子水配制的 0.6%硫酸水溶液中搅拌加热回流 1 小时,停止搅拌静置降温至 50℃抽滤。将滤饼再加至其重量 6 倍的去离子水中,搅拌升温至 80—90℃,停止加热,静置冷却至 50℃抽滤。同样操作重复一次,最后将滤饼离心甩干并于 70—80℃下,烘干 8 小时,即得精品 3,3',4,4'-联苯四甲酸的二水合物,以 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯计,收率为 75—80%。 $\text{Na}^+$ 和  $\text{Cl}^-$ 均低于 1ppm。

3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐的制备是将精制的 3,3',4,4'-联苯四甲酸与醋酐在氮气保护下搅拌加热至 120℃,保持 4 小时,然后降温至 40℃以下,抽滤既得粗品联苯酐。

3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐的精制步骤是:将粗品 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐称重,将其加入至 5—6 倍重量的丙酮中搅拌洗涤,将混合物抽吸过滤,再用丙酮淋洗二次,抽干后于 70—80℃下,减压烘干 6—8 小时,即得精品 3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐,收率 83—86%,熔点: 301℃,  $\text{Na}^+$ 和  $\text{Cl}^-$ 均不超过 1ppm,其红外光谱和 H—NMR 谱见附图。

本发明的优点是:

(1) 4-氯代邻苯二甲酸酐酯化反应无废酸形成,省去了对大量废酸的处理;生成物也无需高真空蒸馏纯化,粗品即可用于下部的偶联反应。含量在 96%以上,收率在 85%—90%。

(2) 由于采用乙腈作为偶联反应的溶剂,其沸点是 81.6℃,刚好在需要的反应温度内,只要回流即可,反应温度极好控制。再者由于其沸点低可常压蒸馏回收,溶剂回收率可达 80%以上,溶剂经再纯化后可重复使用。由于采用减压抽滤可以容易回收催化剂、促进剂和过量的锌粉,混合物可用溶剂和水处理,将三苯基膦、锌

粉和溴化钠回收。

(3)偶联反应的生成物 3,3',4,4'—联苯四甲酸四甲酯粗品可不经纯化直接皂化水解，得到 3,3',4,4'—联苯四甲酸湿品直接用去离子水处理纯化，3,3',4,4'—联苯四甲酸精品的收率以 4—氯代邻苯二甲酸二甲酯计收率为 75%—80%；Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>的含量低于 1ppm。

(4)得到的精品 3,3',4,4'—联苯四甲酸二水合物用醋酐处理成酐，过量的醋酐和生成的醋酸可通过分馏回收醋酸和醋酐。3,3',4,4'—联苯四酸二酐粗品经丙酮处理纯化得到精品 3,3',4,4'—联苯四酸二酐。收率为 83%—86%；Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>的含量均不超过 1ppm，熔点为 301℃。

下面结合实施例对本发明做具体说明，但本发明不仅限于实施例范围

#### 附图说明

图 1 为实施例 1 中制得物质的红外光谱图

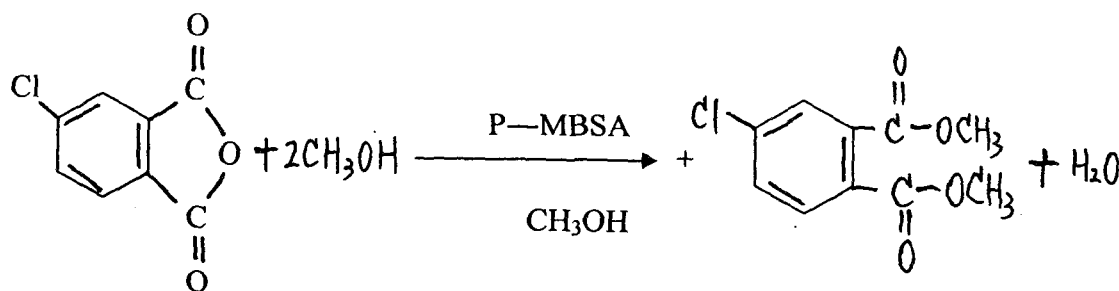
图 2 为实施例 1 中制得物质的 H—NMR 谱

图 3 为图 2 的 H—NMR 谱放大图

#### 具体实施方式

##### 实施例

##### A、4—氯代邻苯二甲酸二甲酯的制备：

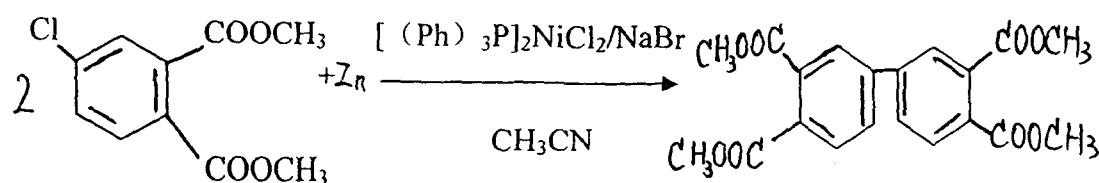


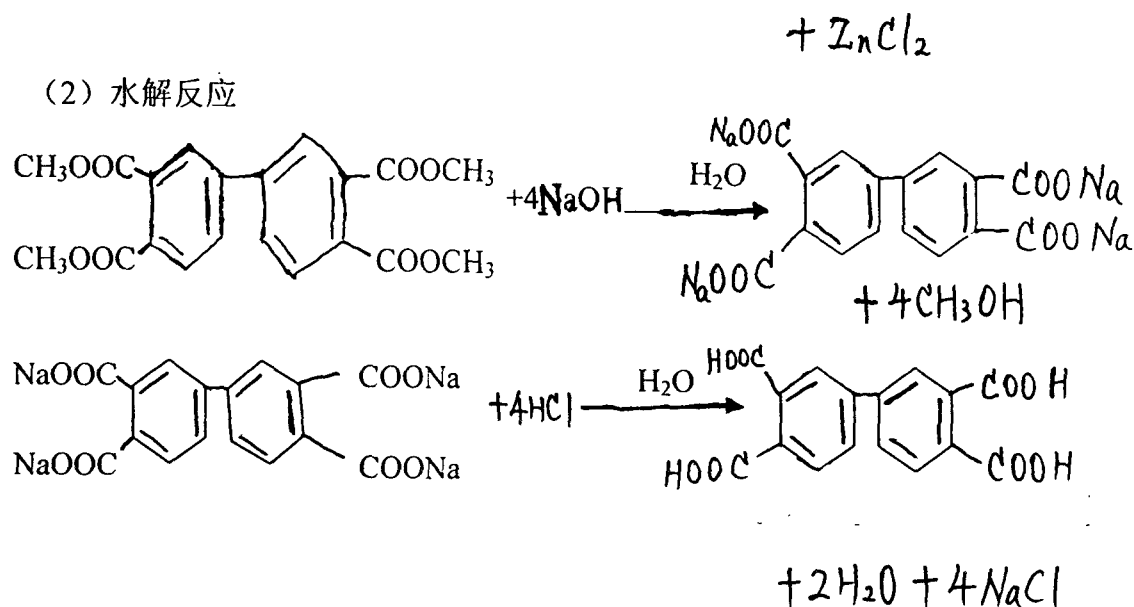
在 2000ml 四口瓶中加入 4—氯代邻苯二甲酸酐 91.2g (0.5mol)，对甲苯磺酸 9.1g 和甲醇 800ml，装上回流冷凝器，温度计，搅拌器和 250ml 滴液漏斗。开动搅拌，电热套加热至回流，保持回流 4 小时，然后将回流改为蒸馏，每蒸出 100ml 甲醇，由滴液漏斗补加 100ml 新鲜甲醇，如此补加四次，最后将残留甲醇全部回收（釜瓶温度不得超过 80℃），然后开水泵减压抽 1 小时，降温后放空，加去离子水 800ml 搅拌 5 分钟后转移至 1000ml 分液漏斗中静置分层，分去水层，油层加入氯仿 600ml，溶解后加水 300ml，摇匀后一点儿一点儿地加碳酸氢钠中和至 PH7，分去水层，有机层用 300ml×3 的去离子水洗净。然后用无水硫

酸镁干燥，过滤，蒸除氯仿后，残液于 80℃ 下减压抽半小时后即得 4—氯代邻苯二甲酸二甲酯粗品，GC 测定含量为 96.8%。收量 103.0g，收率 90%。

##### B、关于 3,3',4,4'—联苯四甲酸四甲酯和 3,3',4,4'—联苯四甲酸的制备及其精制：

##### (1) 偶联反应





## 投料

4—氯邻苯二甲酸二甲酯	42.6g (0.186mol)
无水溴化钠	49.2g
三苯基膦氯化镍配位络合物	5.0g
乙腈 (经分子筛干燥过的)	378.4ml (297.4g)
锌粉	25.2g

## 操作:

在 1000ml 四口瓶中投入 4—氯邻苯二甲酸二甲酯，三苯基膦氯化镍配位络合物及乙腈开启氮气（纯氮）经缓冲瓶，硫酸洗瓶和片状氢氧化钾干燥塔进入反应瓶，在氮气保护下开动搅拌器，搅拌通氮气 10 分钟后投入锌粉再搅拌 5 分钟开始升温（电热套加热）。回流冷凝器上接无水氯化钙干燥管，当温度升至 78℃ 时开始回流。在釜瓶内温 78—80℃ 下回流 4 小时，停止加热冷却至室温后，减压过滤，收集滤液，将滤液蒸馏（釜瓶温度不得超过 80℃）回收乙腈后，残余物在不超过 80℃ 下，真空抽干半小时。将残余物冷却后，用 400ml 氯仿溶出转移至分液漏斗中，氯仿溶液用饱和食盐水 200ml × 3 洗涤，然后经无水硫酸镁干燥过滤，收集滤液，蒸馏浓缩回收氯仿，然后将残余物减压抽干（在 80℃ 以下）。

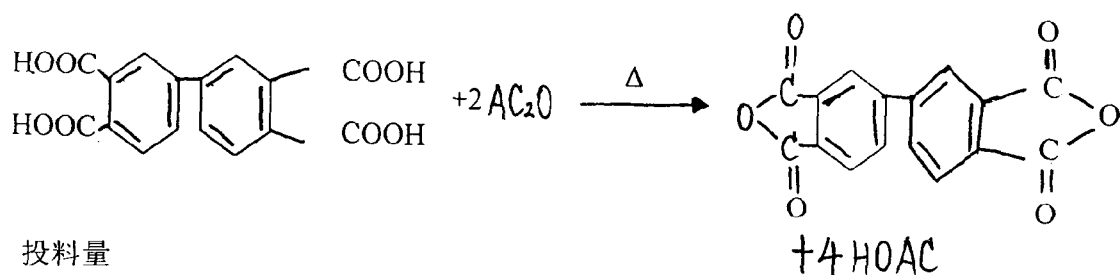
## (2) 水解

向残余物中加 20% 氢氧化钠水溶液 400g，于搅拌下加热回流 4 小时，然后冷却投入碎冰 200g，于搅拌下加试剂浓盐酸酸化至 PH2 静置 0.5 小时后，吸滤，滤出结晶，加 200ml 去离子水，打浆洗涤，减压抽滤，如此用去离子水洗涤 3 次，最后抽干后再经离心甩干得 3.3'.4.4'—联苯四甲酸湿粗品。

## (3) 精制

将湿的四酸粗品称重转移至带有搅拌器温度计和氮气通入管的四口瓶中加入粗品重量 8 倍量的去离子水配制的 0.6% 的硫酸水溶液，通氮气后开动搅拌加热至 80—90℃，并于此温度下保持 1 小时，然后停止搅拌静置自然降温至 50℃ 以下，减压过滤，收集结晶，再用 200ml 去离子水打浆洗涤三次，抽干后，再离心甩干，置于烘箱中于 70—80℃ 下烘干 8 小时，即得 3.3'.4.4'—联苯四甲酸二水合物精品 27.3g，收率 80.0%（按 4—氯邻苯二甲酸二甲酯计）。含量测定：99.8%，Na<sup>+</sup> 和 Cl 小于 1ppm。

C、关于 3.4.3'.4'—联苯四甲酸二酐的制备：



投料量

3,3'.4.4'—联苯四酸二水合物 22.0g (0.0655mol)  
醋酐 100ml (108.2g)

操作:

在 250ml 四口瓶中投入 3,3'.4.4'—联苯四酸二水合物, 由氮气通入通入管通入氮气加入醋酐 100ml, 开动搅拌, 于搅拌下升温至 120℃, 并于 120—115℃ 下搅拌 4 小时, 停止加热, 降温至 40℃ 以下, 用 G—4 磨砂漏斗减压抽滤; 收集结晶, 用丙酮打浆洗涤, 再吸滤, 再用丙酮洗二次, 然后置于真空干燥箱中在 70—80℃ 真空干燥 8 小时, 得到类白色结晶粉末 15.2g, 收率:86.0%。熔点:301℃,  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  均不超过 1ppm。其红外光谱和 H—NMR 谱见附图 1 和附图 2。

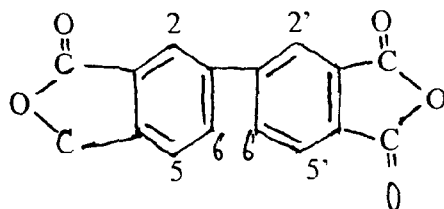
其中, 附图 1 为 3,3'.4.4'—联苯四酸二酐的红外光谱

解析: 波数  $1855\text{cm}^{-1}$  为  $\nu_{\text{C=O}}$   
 $1785\text{cm}^{-1}$  为  $\nu_{\text{C=O}}$

红外光谱图上无羧羟基峰。

结论: 红外光谱的  $\nu_{\text{C=O}}$  即证明化学结构中的  $\text{C=O}$  基的存在, 且在谱图上未见羧羟基峰。

附图 2 为 3,3'.4.4'—联苯四酸二酐的 H—NMR 谱

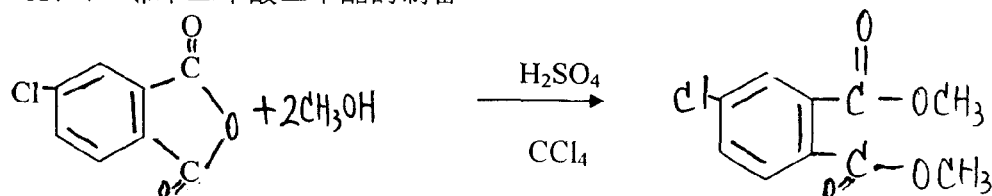


化学位移(ppm)	归属	H 核数
8.601	2,2'H 单峰	2
8.484	5,5'H 四重峰 (相邻碳 H 偶合)	2
8.480		
8.481		
8.480		
8.220	6,6'H 双峰 (相邻碳 H 偶合)	2
8.200		

结论: 核磁共振氢谱, 化学结构中的 6 个氢核各有归属, 证明该化合物的结构式如上式, 即制得的物质为 3,3'.4.4'—联苯四酸二酐。

比较例:

A、4—邻苯二甲酸二甲酯的制备





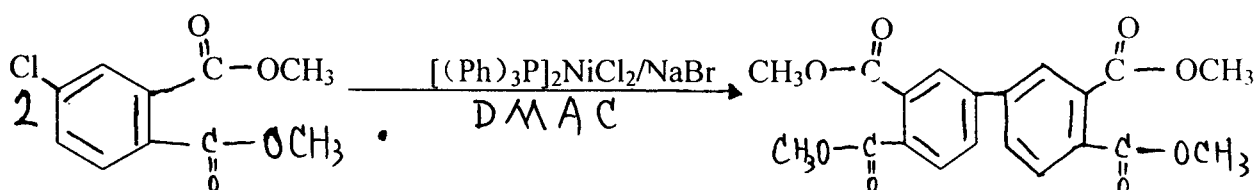
+ H<sub>2</sub>O

投料: 4-氯代邻苯二甲酸酐	150g
甲醇	200mL
四氯化碳	80mL
硫酸	60mL

在 1000mL 四口瓶中, 投入四氯代苯酐、甲醇和四氯化碳、安装搅拌器、温度计、回流冷凝器和滴液漏斗, 开动搅拌, 电热套加热升温, 25℃起开始由滴液漏斗滴加硫酸至 60℃溶液变成透明, 用 15 分钟加完硫酸。然后在 68℃下补加硫酸 10mL, 此后于 70—77℃下保持 4.5 小时, 停止加热, 降温, 慢慢滴加水 500mL, 加毕转移至 1000mL 分液漏斗中, 分出水层, 四氯化碳溶液用 10% NaCO<sub>3</sub> 水溶液洗涤后再用水洗至中性, 分出水层, 四氯化碳转移至蒸馏瓶中, 减压蒸除四氯化碳, 收得粗品 142g。收率 76%。

B、关于 3,3',4,4'-联苯四甲酸四甲酯和 3,3',4,4'-联苯四甲酸的制备。

(1) 4-氯代邻苯二甲酸二甲酯偶联反应

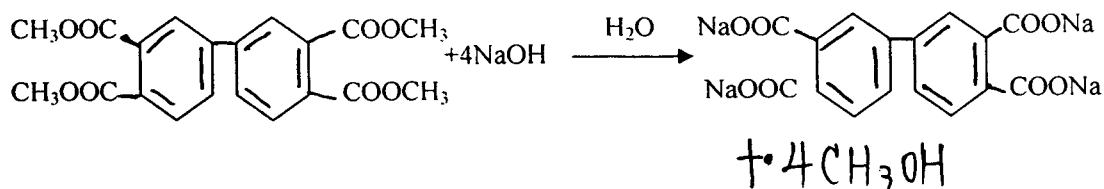
+ ZnCl<sub>2</sub>

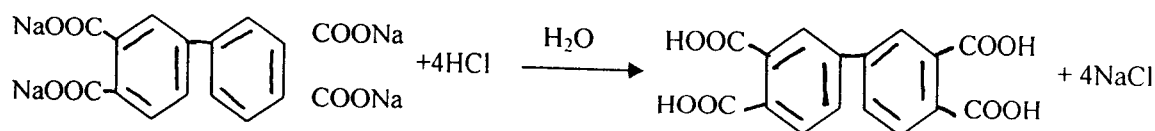
投料:

4-氯代邻苯二甲酸二甲酯	30g
三苯基膦氯化镍络合物	3.5g
溴化钠	28.5 g
锌粉	18 g
二甲基乙酰胺	150 mL

操作: 在 1000 mL 四口瓶中投入 4-邻苯二甲酸二甲酯、三苯基膦氯化镍络合物、溴化钠和二甲基乙酰胺, 装上搅拌器、回流冷凝器及温度计。开动搅拌, 室温下投入锌粉, 自然升温至 58℃后不再放热, 开始加热升温 80℃, 并在此温度下保持 4 小时, 停止加热, 当温度降至 68℃时, 热吸率, 收集滤液, 转移至蒸馏瓶中, 于 -0.098MPa 下, 减压蒸除二甲基乙酰胺至无馏份蒸除, 降温放空, 残余物即 3,3',4,4'-联苯四甲酸四甲酯粗品。

(2) 水解制备 3,3',4,4'-联苯四甲酸。

+ 4CH<sub>3</sub>OH

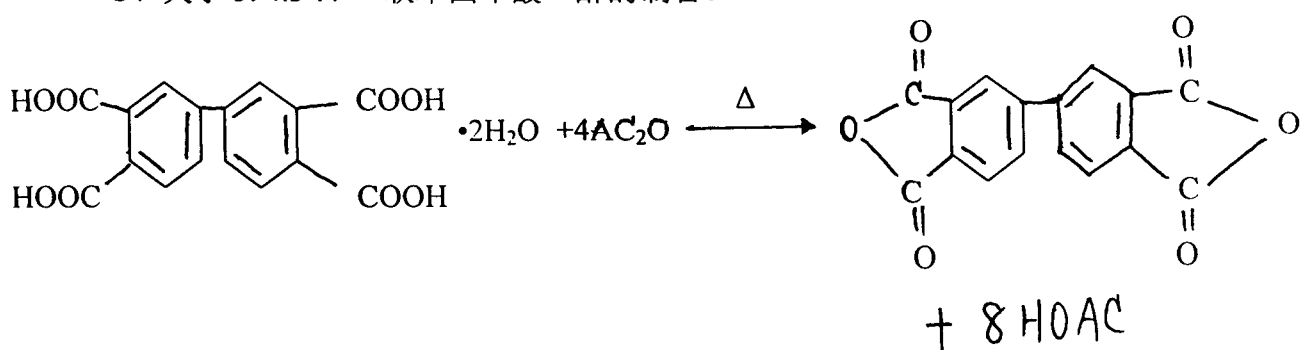


投料：上述反应得到的 3,3'.4.4'—联苯四甲酸四甲酯粗品全部。

20%NaOH 水溶液                      100ml

操作：将粗品 3,3'.4.4'—联苯四甲酸四甲酯全部转移至 250ml 三口瓶中，装上搅拌器、回流冷凝器和温度计。开动搅拌，电热套加热回流（95℃）3.5 小时，停止加热加水 150ml，减压抽滤，收集滤液用浓盐酸酸化，析出结晶减压抽滤，水洗三次于 70-80℃下烘干 6 小时，得白色结晶粉末 3,3'.4.4'—联苯四酸二水合物 17.4g，熔点 315℃，收率 72.4%（以 4—氯代邻苯二甲酸二甲酯计）。

C、关于 3.4.3'.4'—联苯四甲酸二酐的制备。



投料量：

3,3'.4.4'—联苯四酸二水合物                      9.0g

醋酐    114ml

操作：将 3,3'.4.4'—联苯四甲酸投入 250ml 四口瓶中，装上搅拌器、温度计和回流冷凝器，开动搅拌器、电加热套加热至 124℃，在 124℃—128℃下，搅拌 1 小时，降温冷却至 40℃以下，减压抽滤，滤出结晶为黄色结晶用少量醋酐洗涤，抽滤后于 70℃—80℃的烘干箱中烘干 8 小时，得 3,4.3'.4'—联苯四酸二酐 5g，熔点 295℃—300℃，收率:69.1%。Na<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>的含量 95ppm。

