

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 307/89 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810155127.5

[43] 公开日 2009年4月8日

[11] 公开号 CN 101402625A

[22] 申请日 2008.10.15

[21] 申请号 200810155127.5

[71] 申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市中山北路200号

[72] 发明人 黄培 黄丽萍

[74] 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司

代理人 徐冬涛 袁正英

权利要求书4页 说明书14页

[54] 发明名称

一种芳香族双醚二酐单体的制备方法

[57] 摘要

本发明广泛涉及了一种二酐类单体的合成方法，尤其涉及一种芳香族双醚二酐单体的合成方法。采用3(4)取代邻苯二甲酰亚胺制备双醚酐而给出制备双醚酐的新的中间步骤的方法。该3(4)取代邻苯二甲酰亚胺通过盖布瑞尔反应原理制备3(4)取代-N-烷基(芳基)邻苯二甲酰亚胺，也可以非极性质子溶剂中加入成盐剂与卤烃反应而得。再采用制备的3(4)取代-N-烷基(芳基)邻苯二甲酰亚胺来制备双酐亚胺以及双醚酐，该方法原料易得，制备方法简单、易操作，且制备的3(4)取代-N-烷基(芳基)邻苯二甲酰亚胺纯度及收率明显高于传统方法。

1、一种芳香族双醚二酐单体的制备方法，具体合成步骤如下：

A、3（4）取代-N-烷基（芳基）邻苯二甲酰亚胺的制备（取代反应）

a、在反应装置中加入碱金属氢氧化物，低级脂肪醇，搅拌至碱金属氢氧化物完全溶解，加入3（4）取代邻苯二甲酰亚胺，20℃~50℃下搅拌4h~6h，制得碱金属盐；

b、在非质子极性溶剂中加入上面制得的碱金属盐，卤烃，100℃~150℃下搅拌3h~6h；冷却，待产物析出后过滤，分别收集滤液和滤饼；

c、后处理：将上述b步骤中所得滤饼水洗，提纯，烘干，得到白色棉状3（4）取代-N-烷基（芳基）邻苯二甲酰亚胺；

或者是：

a)、在反应装置中加入3（4）取代邻苯二甲酰亚胺，成盐剂，卤烃，非质子极性溶剂，搅拌，100℃~140℃下搅拌3h~6h，冷却，待产物析出后过滤，分别收集滤液和滤饼；

b)、后处理：将上述a)步骤中所得滤饼酸洗，提纯，烘干，得到白色棉状3（4）取代-N-烷基（芳基）邻苯二甲酰亚胺晶体；

B、双醚二酐酰亚胺（双酐亚胺）的制备（缩合反应）

a、在反应装置中加入原料二酚，通入氮气，加入非质子极性溶剂，然后加入碱或强碱弱酸性盐溶液，再加入非极性溶剂，回流去水4h~6h，分水结束后将非极性溶剂蒸出，冷却，然后加入步骤A所得的3（4）取代-N-烷基（芳基）邻苯二甲酰亚胺和催化剂，再添加非质子极性溶剂，升温至75℃~100℃，反应10h~48h；

b、后处理：将上述a步骤中所得溶液蒸除溶剂，得到的固体用稀盐酸酸洗，过滤，重结晶，烘干，得双醚二酐酰亚胺；

C、双醚四酸的制备（水解酸化反应）

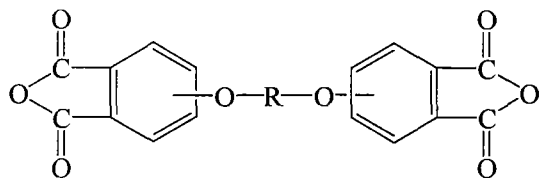
将步骤B所得缩合产物双醚二酐酰亚胺中加入强碱水溶液，氮气保护下加热至回流，回流8h~48h，冷却后过滤，溶液中加入酸，调节pH值在0~1之间，过滤，烘干，得双醚四酸。

D、双醚二酐的制备（脱水反应）

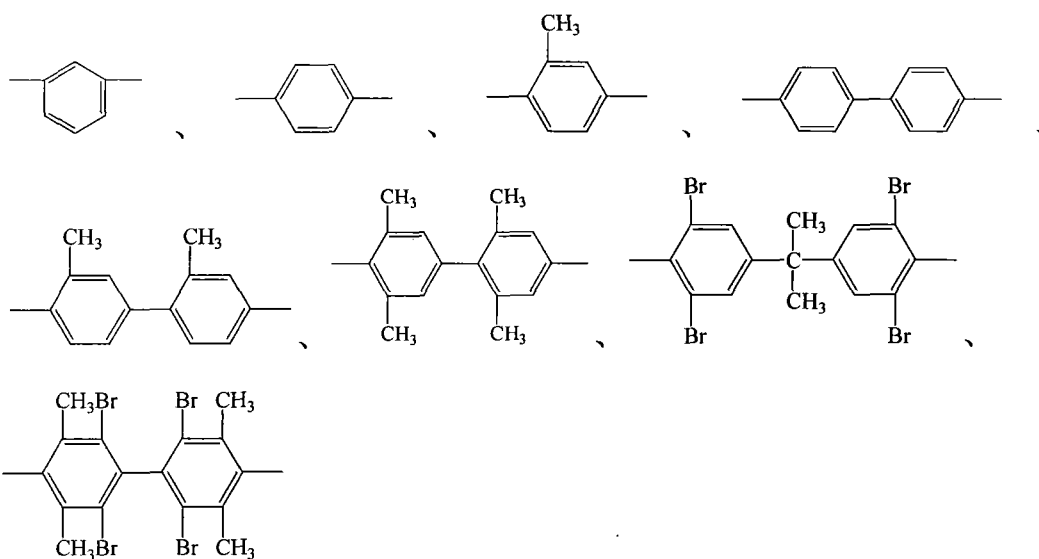
将步骤C所得双醚四酸加入到乙酸和乙酸酐混合溶液，或者加入到甲苯中加

热回流反应；过滤，洗涤，真空烘箱中烘干，得双醚二酐。

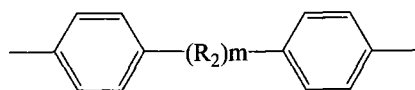
2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于所制得的芳香族双醚二酐单体结构式如下：



其中 R 为： $C_{6\sim 30}$ 芳基，优选结构 (a)：



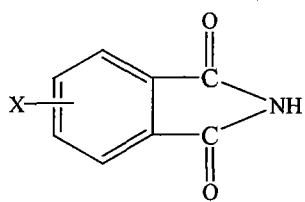
或结构 (b)：



其中 R_2 为如下基团： $-C_yH_{2y}-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$

m 是 0 或 1，y=1~5。

3、根据权利要求1所述的方法，其特征在于步骤A中所述的3(4)取代邻苯二甲酰亚胺的结构式为：



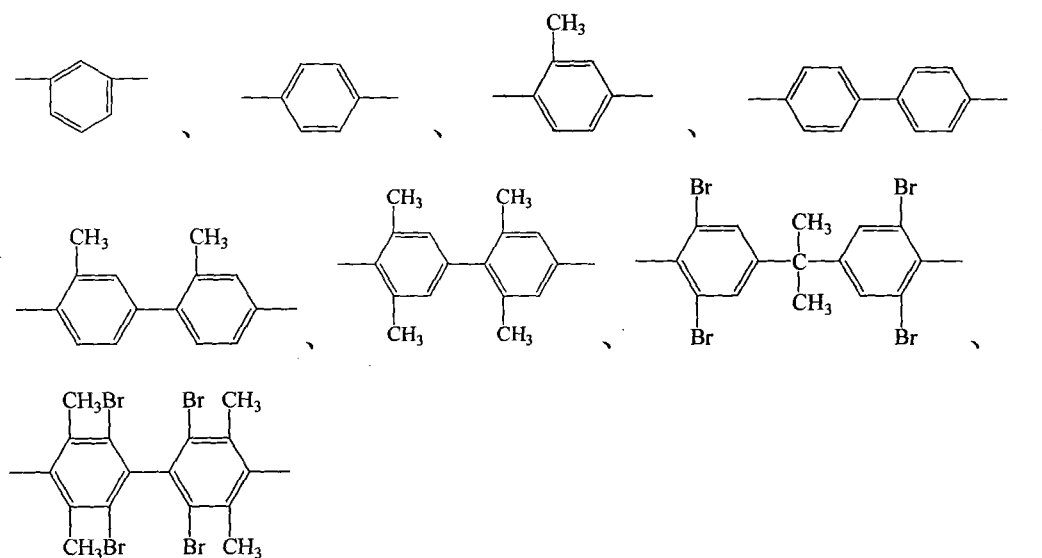
，其中 X 为：F，Cl，Br 或 NO_2 ；

所述的卤烃为 R_1X ，其中 R_1 为 $C_{1\sim 8}$ 烷基或 $C_{6\sim 13}$ 芳基，X 为 F，Cl，Br 或

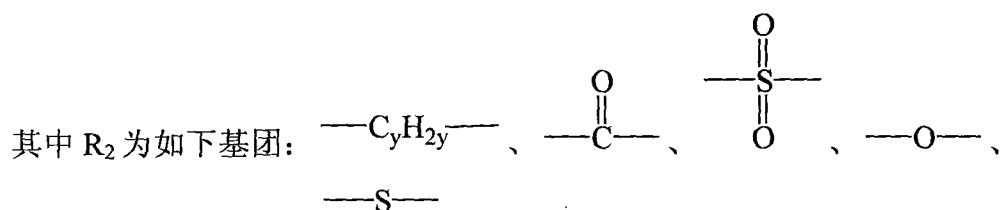
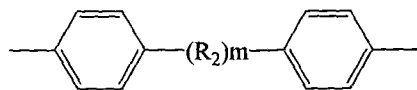
NO₂; 碱金属氢氧化物为 KOH、NaOH 或 LiOH; 低级脂肪醇为无水乙醇、甲醇或丙醇; 非质子极性溶剂为 N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃或二甲基亚砜; 成盐剂为无水碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠或碳酸氢钠。

4、根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤 A、a 中碱金属氢氧化物与 3 (4) 取代邻苯二甲酰亚胺的摩尔比为 1~3:1; 低级脂肪醇与 3 (4) 取代邻苯二甲酰亚胺的摩尔比为 3~6:1; 反应使用的非质子极性溶剂与低级脂肪醇的质量比为 1~3:1; 反应使用的卤烃与 3 (4) 取代邻苯二甲酰亚胺的摩尔比为 1~2:1; 步骤 A、a) 中成盐剂与 3 (4) 取代取代邻苯二甲酰亚胺的摩尔比为 1~3:1; 卤烃与 3 (4) 取代取代邻苯二甲酰亚胺的摩尔比为 1~2:1; 其非质子极性溶剂与卤烃的质量比为 3~5:1。

5、根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤 B 中所述的二酚的结构式为 OH—R—OH, 其中 R 为: C_{6~30} 芳基, 优选结构 (a):



或结构 (b):



m 是 0 或 1, y=1~5。

6、根据权利要求1所述的方法，其特征在于步骤B中所述的二酚优选为2,2-双(2-羟苯基)丙烷、2,4'-二羟基苯基甲烷、双(2-羟苯基)甲烷、2,2-双(4-羟苯基)丙烷、1,1-双(4-羟苯基)乙烷、1,1-双(4-羟苯基)丙烷、2,2-双(4-羟苯基)戊烷、3,3-双(4-羟苯基)戊烷、4,4'-二羟基联苯、2,4'-二羟基联苯二苯酮、4,4'-二羟基-3,3,5,5'-四甲基联苯、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯砷、4,4'-二羟基二苯亚砷、4,4'-二羟基二苯硫、氢醌、4,4'-二羟基二苯醚、3,4'-二羟基二苯基甲烷或4,4'-二羟基二苯酮；步骤B中所述的碱为KOH或NaOH，所述的强碱弱酸性盐为 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 ；非质子极性溶剂为N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃或二甲基亚砷；非极性溶剂为苯、甲苯或二甲苯；催化剂为四丁基溴化铵、氧化亚铜或四丁基溴化磷。

7、根据权利要求1所述的方法，其特征在于步骤B中所述的强碱或强碱弱酸性盐与二酚的摩尔比为2~5:1；非质子极性溶剂与原料二酚的质量比为3~5:1；非极性溶剂与非质子极性溶剂的质量比为1:2~6；催化剂与二酚的摩尔比为0.03~0.05:1；3(4)取代-N-烷基(芳基)邻苯二甲酰亚胺与二酚的摩尔比为2~3:1。

8、根据权利要求1所述的方法，其特征在于步骤C中所述的强碱为氢氧化钠；酸为磷酸、盐酸或硫酸；步骤D中所述的乙酸与乙酸酐混合溶液中乙酸与乙酸酐质量比为1~3:1，双醚四酐用量为双醚四酐与乙酸的摩尔比为1:1~3；将双醚四酐加入到甲苯中，双醚四酐的用量为双醚四酐与甲苯的摩尔比为1:2~5；加热回流反应4h~6h，过滤，固体用冰乙酸洗涤，在真空烘箱中温度控制在100℃~250℃，烘干时间为2h~5h。

一种芳香族双醚二酐单体的制备方法

技术领域

本发明涉及了一种二酐类单体的合成方法，尤其涉及一种芳香族双醚二酐单体的合成方法。

背景技术

双醚二酐是合成醚酐型聚酰亚胺树脂的重要单体之一，是用于制备耐高温端子、高强度机械零部件、连接器和耐腐蚀、阻燃、耐辐射等特殊制件的聚醚酰亚胺的中间体。也是树脂优良的改性剂。通过在二酐单体中引入醚键(-O-)，使原来不溶的PI溶于四氢呋喃(THF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)以及N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)等常用有机溶剂，而且使其具有较低的玻璃化转变温度，加工性能提高。

双醚二酐的合成方法比较多，常见的有四氰基二苯醚水解、四甲基二苯醚氧化法、卤代苯酐与羟基苯酐法、卤代苯酐法、苯酐法等。这些合成方法都存在着从经济、环境和总体效率方面改进的需要和期望。

四氰基二苯醚水解法中用到的酚极易氧化，加料及反应过程中要求绝对无水无氧，对装置的密封性要求极高，氮气要先经过脱水处理，在工业化生产中不易实现。

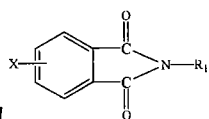
US5101006、EP0460687 使用四甲基二苯醚氧化法制备 3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)，该方法原料来源困难，并且收率太低，副产物多，极难分离纯化，尤其氧化仅为 25.5%，因而无实际应用价值。

US4837404、EP0119576、US4948904 使用卤代苯酐与羟基苯酐法制备 ODPA，该路线虽简明，但副产物比较多，收率很低，而且羟基苯酐由苯酐磺化，水解而来，也导致收率低，因此该路线使用价值不大。

US5153335、US4870194、US5021168、US5021168、EP0330220、CN1764654A、CN1324794A 使用卤代苯酐法制备双醚二酐，从卤代苯酐出发，与碱金属化合物在反应介质和催化剂存在下，发生亲核取代。虽然该方法制备的产品纯度高，溶剂回收容易，是最有竞争能力的合成路线之一，但由于原料中含有的水分较难脱离完全，而水对该反应的影响又比较大，故操作较难。

US4933469、US5177002、于明慧（化学与粘合，1999，NO.5）及王坤唐（化学工程师，2000，NO.5）使用苯酐法制备双酞酰，该方法已较成熟的应用在工业生产上，从苯酐出发，经甲胺化，再硝化制成硝基-N-甲基邻苯二甲酰亚胺，之后在催化剂下经双分子缩合酞化、水解、酸化制成酞酸，最后脱水成酞酰。该方法在制备 N-甲基邻苯二甲酰亚胺时使用甲胺，甲胺所表现出的缺点是双重的。甲胺不仅有毒，而且其沸腾温度相对较低，因此它在反应温度下是呈气态的，需要特殊的毒气装置；另外苯酐与甲胺的反应是放热反应，而苯酐易水解，这两个反应是平行竞争反应，反应中产生的热量会促使苯酐的水解；再者，硝化制备硝基-N-甲基邻苯二甲酰亚胺的总效率相对较低，且需使用大量的浓硝酸和浓硫酸；另外该方法还存在路线长，导致总效率不高，三废多，成本高等不足之处。

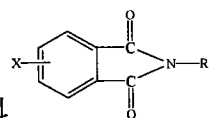
US3879428、US4017511、US3957862、US4202993、US4247464、US6008374、



CN1634904A 使用结构为

(R_1 — C_{1-8} 烷基或 C_{6-13} 芳基；X—卤原子或硝基)

的物质与酞盐反应可以生成各种芳酞。反应过程中需要对酞盐先进行分离，但事实上酞盐的分离是一个极其困难的过程，由于它极易氧化，故在干燥及保存酞盐时需要特殊的设备，不利于产业化的实现；另外，当反应温度高于 75 °C 时，需要 5% 的溶剂量才能使固体溶解，从而使反应体系在溶液相中进行，



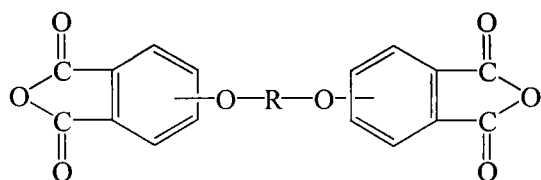
而反应温度高于 100 °C 时，由于反应体系呈碱性，原料 极易发生自身缩合反应。当反应时间小于 12 h，产物中原料含量极高，难以分离。由于该反应过程中溶剂用量较大，若将反应液直接倒入酸或其它溶液中使产物析出时，造成极大的溶剂浪费。

CN1121514A 提出了一种低熔点烷基胺衍生双酞亚胺制备双酞酰的方法，该方法采用至少含有 3 个碳原子的液体烷基胺与邻苯二甲酸（苯酐）制备烷基邻苯二甲酰亚胺，硝化后制得硝基烷基邻苯二甲酰亚胺，然后与干燥的双酞碱金属盐反应形成双酞亚胺，最后将双酞亚胺转化成双酞酰。该方法虽然避免了使用甲胺的不足，但还是使用苯酐作为起始原料，由于该反应的温度在 150 °C~175 °C，此温度下苯酐的水解加速，降低了苯酐的转化率；另外，硝化制备硝基烷基邻苯二甲酰亚胺，使用了大量的浓硝酸和浓硫酸。

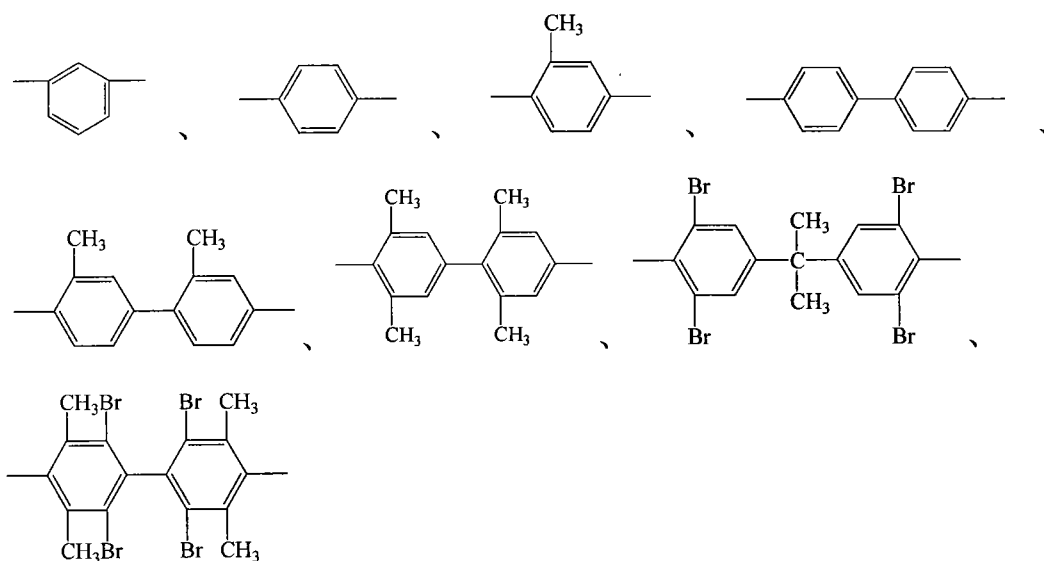
发明内容

本发明的目的是为了改进现有工艺路线长，产物难分离，生产成本高等不足而提供了一种制备芳香族双醚二酐单体的方法。

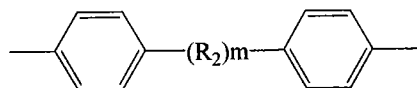
本发明的技术方案为：本发明所制得的双醚二酐单体的结构式如下：



其中 R 为： C_{6-30} 芳基，优选结构 (a)：



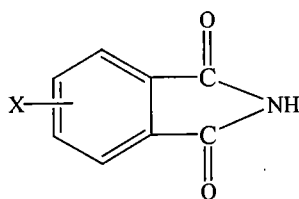
或结构 (b)：



其中 R_2 含有如下基团： $-C_yH_{2y}-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$

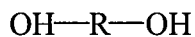
m 是 0 或 1, $y=1\sim 5$;

本发明的原料之一含有如下结构式：

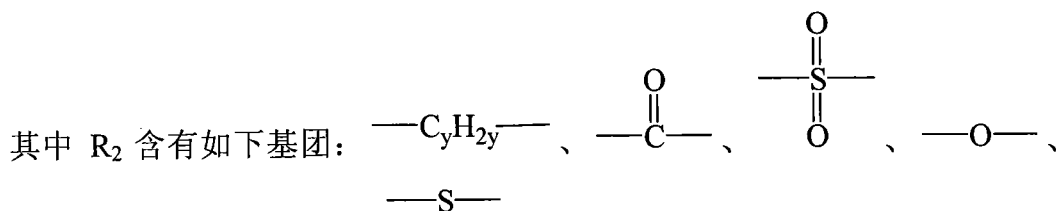
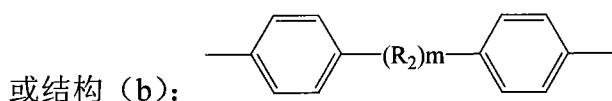
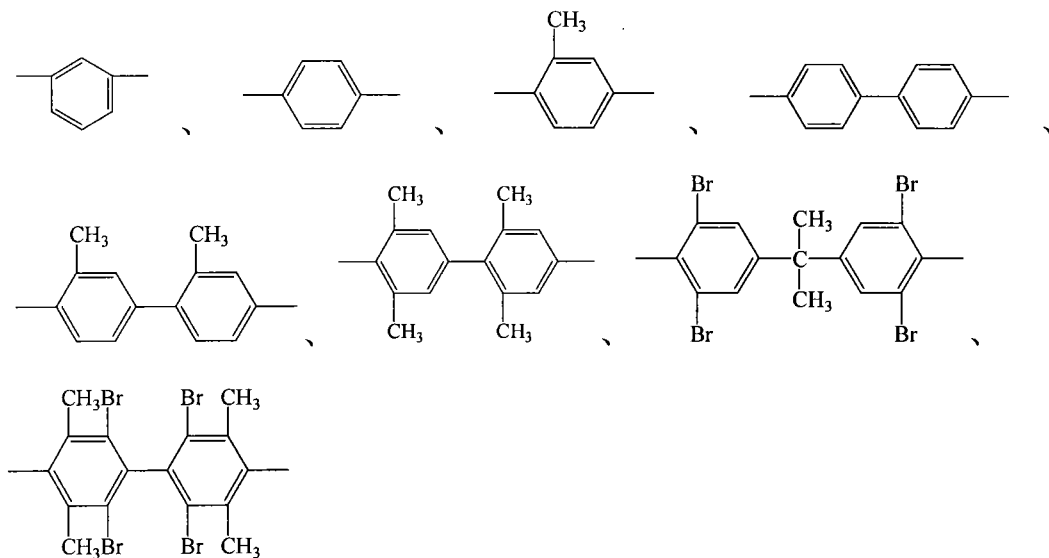


其中 X 为：F, Cl, Br 或 NO_2 ;

本发明的原料之二有如下结构式：

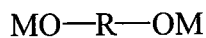


其中 R 为： $\text{C}_{6\sim 30}$ 芳基，优选结构 (a)：



m 是 0 或 1, $y=1\sim 5$;

该物质在非质子极性溶剂或某些极性溶剂中与碱或强碱弱酸性盐反应生成



其中 M 为： K^+ 、 Na^+ ； R 为： $\text{C}_{6\sim 30}$ 芳基，优选结构 (a) 或结构 (b)；

一种芳香族双醚二酐单体的制备方法，具体合成步骤如下：

A、3 (4) 取代-N-烷基 (芳基) 邻苯二甲酰亚胺的制备 (取代反应)

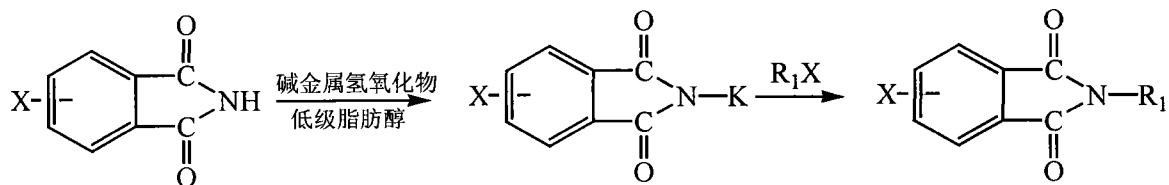
a、在反应装置 (如机械玻璃搅拌桨、温度计、冷凝管、三口烧瓶) 中加入碱金属氢氧化物，低级脂肪醇，搅拌至碱金属氢氧化物完全溶解，加入 3 (4) 取代邻苯二甲酰亚胺， $20\text{ }^\circ\text{C}\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 4 h \sim 6 h，制得碱金属盐；

b、在非质子极性溶剂中加入上面制得的碱金属盐，卤烃， $100\text{ }^\circ\text{C}\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 3 h \sim 6 h；冷却，待产物析出后过滤，分别收集滤液和滤饼；

c、后处理：将上述 b 步骤中所得滤饼水洗，提纯，烘干，得到白色棉状 3 (4)

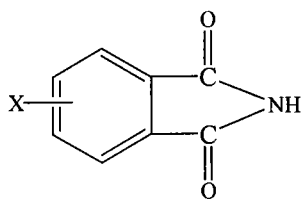
取代-N-烷基（芳基）邻苯二甲酰亚胺；

反应路线如下：



其中 R_1 为： C_{1-8} 烷基或 C_{6-13} 芳基；X 为：F, Cl, Br 或 NO_2 。

该反应中，原料为 3 (4) 取代邻苯二甲酰亚胺，结构式为：



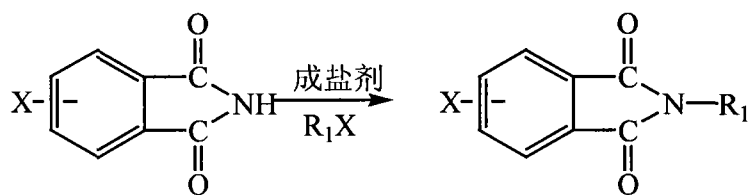
，其中 X 为：F, Cl, Br 或 NO_2 ；碱金属氢氧化物可以为 KOH、NaOH 或 LiOH；且碱金属氢氧化物与原料 3 (4) 取代邻苯二甲酰亚胺的摩尔比为 1~3 : 1；低级脂肪醇可以为无水乙醇、甲醇或丙醇，且低级脂肪醇与原料的摩尔比为 3~6 : 1；反应使用的非质子极性溶剂为 N,N'-二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、四氢呋喃 (THF) 或二甲基亚砷 (DMSO)，非质子极性溶剂与低级脂肪醇的质量比为 1~3 : 1；反应使用的卤烃为 R_1X ，其中 R_1 为 C_{1-8} 烷基或 C_{6-13} 芳基，X 为 F, Cl, Br 或 NO_2 ，卤烃与原料的摩尔比为 1~2 : 1；反应后处理中可以用乙醇、甲苯、乙二醇甲醚等进行提纯。

或者是：

a)、在反应装置（如机械玻璃搅拌桨、温度计、冷凝管、三口烧瓶）中加入 3 (4) 取代邻苯二甲酰亚胺、成盐剂、卤烃以及非质子极性溶剂，搅拌， $100\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 3 h~6 h，冷却，待产物析出后过滤，分别收集滤液和滤饼；

b)、后处理：将上述 a) 步骤中所得滤饼酸洗，提纯，烘干，得到白色棉状 3 (4) 取代-N-烷基（芳基）邻苯二甲酰亚胺晶体；

反应路线如下：



其中 R_1 为： C_{1-8} 烷基或 C_{6-13} 芳基；X 为：F, Cl, Br 或 NO_2 ；

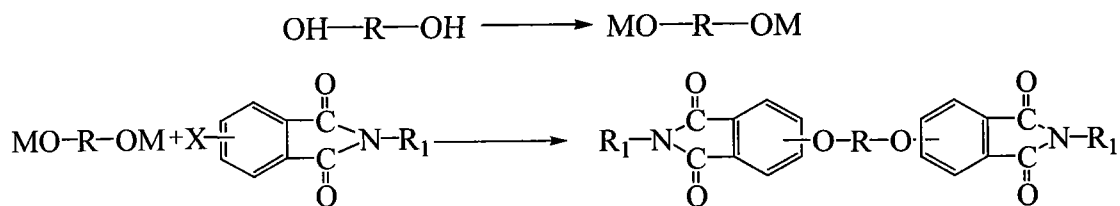
该反应中，原料为 3 (4) 取代取代邻苯二甲酰亚胺，使用的成盐剂为无水碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠或碳酸氢钠，成盐剂与原料的摩尔比为 1~3 : 1；反应使用的卤烃为 R_1X ，其中 R_1 为 C_{1-8} 烷基或 C_{6-13} 芳基，X 为 F, Cl, Br 或 NO_2 ，卤烃与原料的摩尔比为 1~2 : 1；反应使用的非质子极性溶剂为 DMF、DMAc、NMP、THF 或 DMSO，非质子极性溶剂与卤烃的质量比为 3~5 : 1；反应后处理中使用稀盐酸进行酸洗；用乙醇、甲苯、乙二醇甲醚等进行提纯；

B、双醚二酞酰亚胺（双酞亚胺）的制备（缩合反应）

a、在反应装置中加入原料二酚，通入氮气，加入非质子极性溶剂，然后加入碱或强碱弱酸性盐溶液，再加入非极性溶剂，回流去水 4 h~6 h，分水结束后将非极性溶剂蒸出，冷却，然后加入步骤 A 所得的 3 (4) 取代-N-烷基（芳基）邻苯二甲酰亚胺和催化剂，再添加非质子极性溶剂，升温至 $75\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应 10 h~48 h；

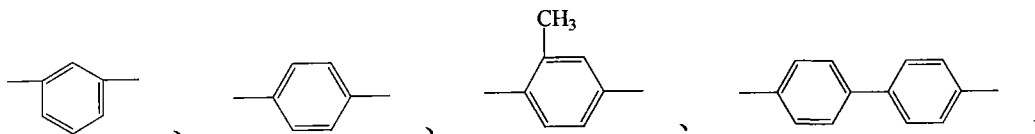
b、后处理：将上述 a 步骤中所得溶液蒸除溶剂，得到的固体用稀盐酸酸洗，过滤，重结晶，烘干，得双醚二酞酰亚胺；

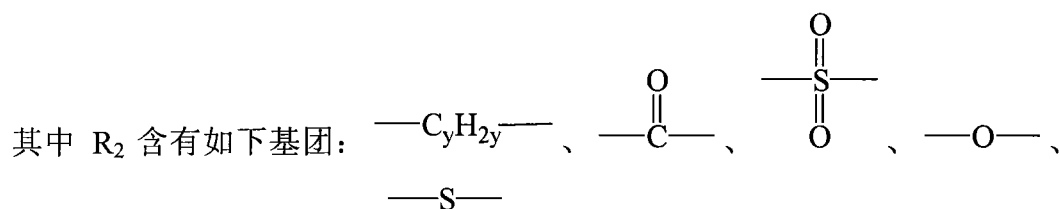
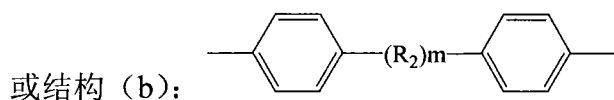
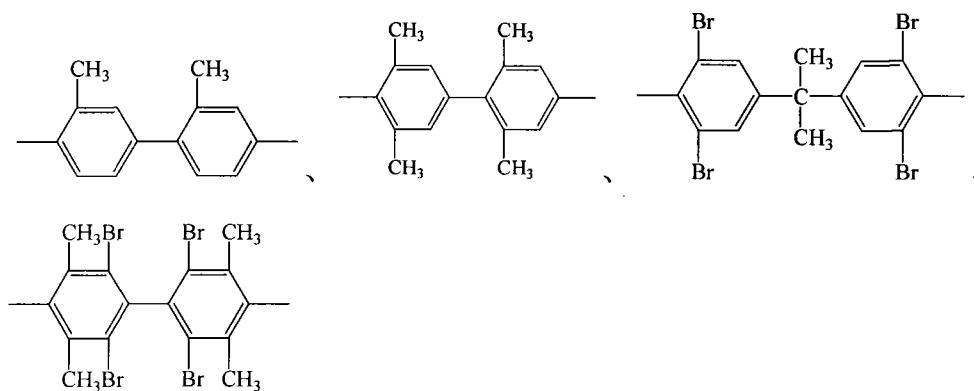
反应路线如下：



其中 M 为： K^+ 、 Na^+ ； R_1 为： C_{1-8} 烷基或 C_{6-13} 芳基；

R 为： C_{6-30} 芳基，优选结构 (a)：





m 是 0 或 1, $y=1\sim5$;

X 为: F, Cl, Br 或 NO_2 ;

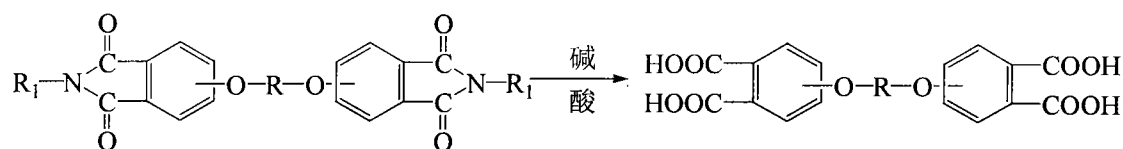
上述的二酚的结构式为 $OH—R—OH$, 其中 R 为: $C_{6\sim30}$ 芳基, 优选为为结构 (a) 和结构 (b); 优选二酚为 2,2-双(2-羟苯基)丙烷、2,4'-二羟基苯基甲烷、双(2-羟苯基)甲烷、2,2-双(4-羟苯基)丙烷、1,1-双(4-羟苯基)乙烷、1,1-双(4-羟苯基)丙烷、2,2-双(4-羟苯基)戊烷、3,3-双(4-羟苯基)戊烷、4,4'-二羟基联苯、2,4'-二羟基联苯二苯酮、4,4'-二羟基-3,3,5,5'-四甲基联苯、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯砷、4,4'-二羟基二苯亚砷、4,4'-二羟基二苯硫、氢醌、4,4'-二羟基二苯醚、3,4'-二羟基二苯基甲烷或 4,4'-二羟基二苯酮。

该反应中, 原料为二酚, 反应中制取酚盐的碱优选为 KOH 或 NaOH, 强碱弱酸性盐优选为 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 , 碱或强碱弱酸性盐与原料的摩尔比为 2~5:1; 该反应中非质子极性溶剂为 DMF、DMAc、NMP、THF 或 DMSO, 非质子极性溶剂与原料二酚的质量比为 3~5:1; 非极性溶剂为苯、甲苯或二甲苯, 非极性溶剂与非质子极性溶剂的质量比为 1:2~6; 该反应中的催化剂优选为四丁基溴化铵、氧化亚铜或四丁基溴化磷, 其与原料的摩尔比为 0.03~0.05:1; 该反应中 3(4) 取代-N-烷基(芳基)邻苯二甲酰亚胺与原料的摩尔比为 2~3:1; 该反应中缩合产物可用乙醚、乙二醇、乙醇、丙醇、乙腈或甲苯重结晶;

C、双醚四酸的制备（水解酸化反应）

将步骤 B 所得缩合产物双醚二酞酰亚胺中加入强碱水溶液，氮气保护下加热至回流，回流 8 h~48 h，冷却至室温后过滤，溶液中加入酸，调节 pH 值在 0~1 之间，过滤，烘干，得双醚四酸。

反应路线如下：



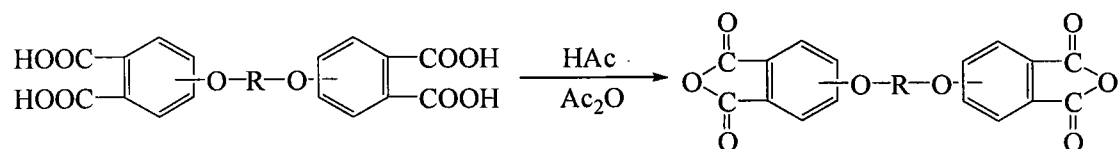
其中 R_1 为： C_{1-8} 烷基或 C_{6-13} 芳基；R 为： C_{6-30} 芳基，优选为结构 (a) 或结构 (b)；

该反应中所用的强碱优选为氢氧化钠，所用的酸优选为磷酸、盐酸或硫酸；

D、双醚二酞的制备（脱水反应）

将步骤 C 所得双醚四酸加入到乙酸和乙酸酐混合溶液，或者加入到甲苯中加热回流反应；过滤，真空烘箱中烘干，得双醚二酞。

反应路线如下：



其中 R 为： C_{6-30} 芳基，优选为结构 (a) 和结构 (b)；

该反应过程中，若将双醚四酸加入到乙酸与乙酸酐混合溶液中，其用量为双醚四酸与乙酸的摩尔比为 1:1~3，其中乙酸与乙酸酐混合溶液中乙酸与乙酸酐质量比为 1~3:1，若将双醚四酸加入到甲苯中，其用量为双醚四酸与甲苯的摩尔比为 1:2~5，加热回流反应 4 h~6 h，过滤，固体用冰乙酸洗涤，然后在真空烘箱中温度控制在 100 °C~250 °C，高温烘干时间 2 h~5 h，即得双醚二酞。

有益效果

在取代反应过程中，本发明提出了一种新的制备 3(4) 取代-N-烷基（芳基）邻苯二甲酰亚胺的方法，即使用 3(4) 取代邻苯二甲酰亚胺与碱金属氢氧化物在低级脂肪醇中形成碱金属盐，然后与卤烃 (R_1X) 作用，生成 3(4) 取代-N-烷基（芳基）邻苯二甲酰亚胺，或在非质子极性溶剂中加入成盐剂，使得 3(4) 取代邻苯二甲酰亚胺与卤烃直接作用生成硝基-N-烷基（芳基）邻苯二甲酰亚胺。

该方法原料易得，避免了使用有毒的甲胺以及易水解的苯酐作为反应起始原料，制备方法简单、易操作，得到的产物纯度高，收率高；该产物除了可以制备双醚二酐之外，还可以制备伯胺；本发明在缩合反应中加入了催化剂，使反应进行得更完全，提高产品收率，同时溶剂的减压回收，使三废污染减少；本发明采用现在甲苯或乙酸跟乙酸酐溶液中脱水，然后用真空烘箱高温脱水的方法，消除了脱水处理后的双醚二酐中还有较大量的双醚四酸的存在，所得目标产物的熔程较窄，纯度较高。

- 1、纯度高：使用本发明提出的路线制备的3（4）取代-N-烷基（芳基）邻苯二甲酰亚胺熔点熔程为1 °C~2 °C；脱水时，在混合物溶液中脱水后，双醚二酐熔程范围约3 °C~4 °C，但继续使用真空烘箱高温脱水，使产物中双醚四酸含量减少，产物纯度提高，熔程小于1 °C。
- 2、三废少，易分离：反应温度在75 °C~150 °C，使溶剂使用量降低，而反应较为完全，反应中的某些副产物（如伯胺）可以从母液中提取出来，从而降低了三废量；缩合产物中杂质含量减少，且溶剂的减压回收，使三废污染减少。
- 3、成本低：双醚酰亚胺水解制备双醚四酸的同时，有副产物伯胺生成，该伯胺可以回收利用，使得原料的利用率提高，从而降低了成本；另外，缩合反应中催化剂的加入使反应的时间大大缩短，而且原料反应完全；溶剂的回收减少了大量的成本。
- 4、工艺条件温和：对装置的要求较低，无需高压高温，且操作过程简便，具有一定的应用价值。

具体实施方式

通过下述实例将有助于理解本发明，但并不限制本发明的内容。

实施例1

在 500 ml 三口烧瓶中加入 11.2 g KOH，160 g 无水乙醇，搅拌至溶解；然后加入 38.4 g 4-硝基邻苯二甲酰亚胺，25 °C 下搅拌 4 h；反应结束后过滤，收集母液，减压蒸馏回收无水乙醇；滤饼（钾盐）80 °C 下真空烘干。

在 500 ml 三口烧瓶中加入上面制得的钾盐，再加入 25.3 g 氯化苄以及 100 g DMF，升温至 130 °C，恒温反应 4 h；反应结束后降温至 50 °C，有固体析出，过滤，水洗，用乙醇提纯，120 °C 真空干燥 2 h，即得 4-硝基-N-苄基邻苯二甲酰亚胺。

或者，在 500 ml 三口烧瓶中加入 51.8 g K_2CO_3 ，57.9 g 4-硝基邻苯二甲酰亚胺，75.9 g 氯化苄以及 200 g DMF，搅拌升温至 140 °C 恒温反应 6 h；反应结束后降温至 50 °C，有固体析出，过滤，先用 2% 的稀盐酸酸洗，再用乙二醇甲醚提纯，120

℃真空干燥 2 h, 即得 4-硝基-N-苄基邻苯二甲酰亚胺。

在 500 ml 三口烧瓶中加入 18.6 g 联苯二酚, 通入氮气, 加入 120 ml 二甲基亚砜, 18 g 50%的 NaOH 水溶液, 再加入 70 ml 甲苯, 回流去水 5 h, 分水结束后将甲苯蒸出。冷却至 60 ℃加入上述所制备的产物 4-硝基-N-苄基邻苯二甲酰亚胺 28.2 g, 1.3 g 四丁基溴化铵, 200 ml 二甲基亚砜, 在 100 ℃下反应 12 h。反应结束后再减压状态下蒸除溶剂, 加入 300 ml 盐酸, 过滤, 固体用乙醇重结晶, 得苄基联苯双酰亚胺。

称取上述所得缩合产物苄基联苯双酰亚胺 52.3 g, 加入 410 g 15%的 NaOH 水溶液, 通氮状态下加热回流 24 h, 冷却至 30 ℃后过滤, 溶液中加入盐酸调节 pH 至 0.5, 过滤即得联苯型二醚四酸。

称取上述所得联苯型二醚四酸 52.2 g, 加入 23.0 g 乙酸酐和 57.0 g 乙酸, 加热回流 6 h, 过滤, 固体用 120 ml 冰乙酸洗涤, 在 250 ℃烘箱中干燥 5 h, 即得高纯度的联苯二醚二酐。熔点为 285.1 ℃~286.0 ℃, 收率为 98.3%。

实施例 2

在 500 ml 三口烧瓶中加入 10.5 g KOH, 130 g 无水乙醇, 搅拌至溶解; 然后加入 36.0 g 3-硝基邻苯二甲酰亚胺, 35 ℃下搅拌 4 h; 反应结束后过滤, 收集母液, 减压蒸馏回收无水乙醇; 滤饼(钾盐) 85 ℃下真空烘干。

在 500 ml 三口烧瓶中加入上面制得的钾盐, 再加入 23.7 g 氯化苄以及 90 g DMF, 升温至 140 ℃, 恒温反应 6 h; 反应结束后降温至 45 ℃, 有固体析出, 过滤, 水洗, 用乙醇提纯, 120 ℃真空干燥 2 h, 即得 3-硝基-N-苄基邻苯二甲酰亚胺。

在 500 ml 三口烧瓶中加入 19.1 g 联苯二酚, 通入氮气, 加入 125 ml 二甲基亚砜, 18.7 g 50%的 NaOH 水溶液, 再加入 75 ml 甲苯, 回流去水 5 h, 分水结束后将甲苯蒸出。冷却至 55 ℃加入上述所制备的产物 3-硝基-N-苄基邻苯二甲酰亚胺 29.3 g, 1.5 g 四丁基溴化铵, 220 ml 二甲基亚砜, 在 100 ℃下反应 12 h。反应结束后再减压状态下蒸除溶剂, 加入 250 ml 盐酸, 过滤, 固体用乙醇重结晶, 得苄基联苯双酰亚胺。

称取上述所得缩合产物苄基联苯双酰亚胺 44.3 g, 加入 300 g 13%的 NaOH 水溶液, 通氮状态下加热回流 24 h, 冷却 35 ℃后过滤, 溶液中加入盐酸调节 pH 至 0.7, 过滤即得联苯型二醚四酸。

称取上述所得联苯型二醚四酸 48.5 g, 加入 24.0 g 乙酸酐和 58.0 g 乙酸, 加热回流 6 h, 过滤, 固体用 125 ml 冰乙酸洗涤, 在 250 ℃烘箱中干燥 5 h, 即得

高纯度的联苯二醚二酐。熔点为 285.6 °C~286.3 °C，收率为 98.5%。

实施例 3

在 500 ml 三口烧瓶中加入 13.5 g KOH，140 g 无水乙醇，搅拌至溶解；然后加入 46.3 g 4-硝基邻苯二甲酰亚胺，30 °C 下搅拌 5 h；反应结束后过滤，收集母液，减压蒸馏回收无水乙醇；滤饼（钾盐）90 °C 下真空烘干。

在 500 ml 三口烧瓶中加入上面制得的钾盐，再加入 32.8 g 一溴丁烷以及 90 g DMF，升温至 140 °C，恒温反应 6 h；反应结束后降温至 40 °C，有固体析出，过滤，水洗，用乙二醇甲醚提纯，100 °C 真空干燥 2 h，即得 4-硝基-N-丁基邻苯二甲酰亚胺。

在 500 ml 三口烧瓶中加入 22.8 g 双酚 A，通入氮气，加入 100 ml 二甲基亚砜，16 g 50% 的 NaOH 水溶液，再加入 50 ml 甲苯，回流去水 6 h，分水结束后将甲苯蒸出。冷却至 70 °C 加入上面所制备的产物 4-硝基-N-丁基邻苯二甲酰亚胺 45.3 g，1.5 g 氧化亚铜，300 ml 二甲基亚砜，在 110 °C 下反应 10 h。反应结束后再减压状态下蒸除溶剂，加入 400 ml 盐酸，过滤，固体用乙二醇重结晶，得丁基双酚 A 双酰亚胺。

称取上述所得缩合产物丁基双酚 A 双酰亚胺 47.6 g，加入 350 g 11% 的 NaOH 水溶液，通氮状态下加热回流 23 h，冷却 40 °C 后过滤，溶液中加入盐酸调节 pH 至 0.1，过滤即得双酚 A 型二醚四酸。

称取上述所得双酚 A 型二醚四酸 54.3 g，加入 25.2 g 乙酸酐和 60.2 g 乙酸，加热回流 6 h，过滤，固体用 120 ml 冰乙酸洗涤，在 150 °C 烘箱中干燥 4 h，即得高纯度的双酚 A 型双醚二酐。熔点为 186.3 °C~187.1 °C，收率为 96.2%。

实施例 4

在 500 ml 三口烧瓶中加入 11.2 g KOH，160 g 无水乙醇，搅拌至溶解；然后加入 38.4 g 4-氯邻苯二甲酰亚胺，10.1 g 一氯甲烷以及 100 g DMF，搅拌升温至回流，蒸出无水乙醇；升温至 130 °C 恒温反应 4 h；反应结束后降温至 50 °C，有固体析出，过滤，水洗，用甲苯提纯，110 °C 真空干燥 2 h，即得 4-氯-N-甲基邻苯二甲酰亚胺。

在 500 ml 三口烧瓶中加入 11.0 g 对苯二酚，通入氮气，加入 50 ml 二甲基亚砜，16 g 50% 的 NaOH 水溶液，再加入 20 ml 苯，回流去水 5 h，分水结束后将苯蒸出。冷却至 80 °C 加入上述所得产物 4-氯-N-甲基邻苯二甲酰亚胺 41.2 g，1.8 g 氧化亚铜，300 ml 二甲基亚砜，在 80 °C 下反应 12 h。反应结束后再减压状态下蒸除溶剂，加入 400 ml 盐酸，过滤，固体用乙二醇重结晶，得三苯双醚二酐

亚胺。

称取上述所得缩合产物三苯双醚二酞酰亚胺 42.8 g, 加入 267 g12%的 NaOH 水溶液, 通氮状态下加热回流 24 h, 冷却 25 °C 后过滤, 溶液中加入盐酸调节 pH 至 0.4, 过滤即得三苯醚四酸。

称取上述所得三苯醚四酸 43.8 g, 加入 20.4 g 乙酸酐和 60 g 乙酸, 加热回流 6 h, 过滤, 固体用 100 ml 乙酸洗涤, 在 230 °C 烘箱中干燥 4 h, 即得高纯度的三苯二醚二酞。熔点为 265.4 °C~266.1 °C, 收率为 97.8%。

实施例 5

在 500 ml 三口烧瓶中加入 11.2 gKOH, 110 g 无水乙醇, 搅拌至溶解; 然后加入 38.4 g3-溴邻苯二甲酰亚胺, 30 °C 下搅拌 5 h; 反应结束后过滤, 收集母液, 减压蒸馏回收无水乙醇; 滤饼 (钾盐) 90 °C 下真空烘干; 在 500 ml 三口烧瓶中加入上面制得的钾盐, 再加入 15.7 g 一氯丙烷以及 85 gDMF, 升温至 140 °C, 恒温反应 6 h; 反应结束后降温至 50 °C, 有固体析出, 过滤, 水洗, 用甲苯提纯, 100 °C 真空干燥 2 h, 即得 3-溴-N-丙基邻苯二甲酰亚胺。

在 1000 ml 三口烧瓶中加入 25.0 g 双酚 S, 通入氮气, 加入 120 ml 二甲基亚砜, 16 g50%的 NaOH 水溶液, 再加入 40 ml 甲苯, 回流去水 5 h, 分水结束后将甲苯蒸出。冷却至 70 °C 加入上述所得产物 3-溴-N-丙基邻苯二甲酰亚胺 41.2 g, 1.2 g 四丁基溴化铵, 320 ml 二甲基亚砜, 在 90 °C 下反应 18 h。反应结束后再减压状态下蒸除溶剂, 加入 400 ml 盐酸, 过滤, 固体用乙醚重结晶, 得双酚 S 双醚型二酞酰亚胺。

称取上述所得缩合产物双酚 S 双醚型二酞酰亚胺 56.8 g, 加入 210 g15%的 NaOH 水溶液, 通氮状态下加热回流 24 h, 冷却 30 °C 后过滤, 溶液中加入盐酸调节 pH 至 0.7, 过滤即得双酚 S 型二醚四酸。

称取上述所得双酚 S 型二醚四酸 57.8g, 加入 25.0 g 乙酸酐和 70.0 g 乙酸, 加热回流 6 h, 过滤, 固体用 100 ml 冰乙酸洗涤, 在 200 °C 烘箱中干燥 3 h, 即得高纯度的双酚 S 二酞。熔点为 251.0 °C~252.1 °C, 收率为 96.2%。

实施例 6

在 500 ml 三口烧瓶中加入 11.2 gKOH, 110 g 无水乙醇, 搅拌至溶解; 然后加入 38.4 g4-硝基邻苯二甲酰亚胺, 30 °C 下搅拌 5 h; 反应结束后过滤, 收集母液, 减压蒸馏回收无水乙醇; 滤饼 (钾盐) 90 °C 下真空烘干; 在 500 ml 三口烧瓶中加入上面制得的钾盐, 再加入 15.7 g 一氯乙烷以及 85 gDMF, 升温至 140 °C, 恒温反应 6 h; 反应结束后降温至 50 °C, 有固体析出, 过滤, 水洗, 用乙二醇甲醚提纯, 100 °C 真空干燥 2 h, 即得 4-硝基-N-乙基邻苯二甲酰亚胺。

在 1000 ml 三口烧瓶中加入 18.6 g 联苯二酚，通入氮气，加入 90 ml 二甲基亚砜，16 g 50% 的 NaOH 水溶液，再加入 30 ml 苯，回流去水 5 h，分水结束后将苯蒸出。冷却至 70 °C 加入上述所得产物 4-硝基-N-乙基邻苯二甲酰亚胺 41.2 g，1.0 g 四丁基溴化磷，400 ml 二甲基亚砜，在 90 °C 下反应 24 h。反应结束后再减压状态下蒸除溶剂，加入 400 ml 盐酸，过滤，固体用乙腈重结晶，得联苯型二醚二酐酰亚胺。

称取上述所得缩合产物联苯型二醚二酐酰亚胺 50.4 g，加入 420 g 12% 的 NaOH 水溶液，通氮状态下加热回流 24 h，冷却 35 °C 后过滤，溶液中加入盐酸调节 pH 至 0.6，过滤即得联苯型二醚四酸。

称取上述所得联苯型二醚四酸 51.4g，加入 25.0 g 乙酸酐和 60.0 g 乙酸，加热回流 6 h，过滤，固体用 100 ml 冰乙酸洗涤，在 250 °C 烘箱中干燥 5 h，即得高纯度的联苯二醚二酐。熔点为 285.3 °C~286.2 °C，收率为 98.1%。

实施例 7

在 500 ml 三口烧瓶中加入 13.5 g KOH，140 g 无水乙醇，搅拌至溶解；然后加入 46.3 g 4-氟邻苯二甲酰亚胺，30 °C 下搅拌 5 h；反应结束后过滤，收集母液，减压蒸馏回收无水乙醇；滤饼（钾盐）90 °C 下真空烘干；在 500 ml 三口烧瓶中加入上面制得的钾盐，再加入 32.8 g 一溴丁烷以及 90 g DMF，升温至 140 °C，恒温反应 6 h；反应结束后降温至 40 °C，有固体析出，过滤，水洗，用乙醇提纯，100 °C 真空干燥 2 h，即得 4-氟-N-丁基邻苯二甲酰亚胺。

在 500 ml 三口烧瓶中加入 22.8 g 双酚 A，通入氮气，16 g 50% 的 NaOH 水溶液，50 ml 水，加热搅拌 30 min，再加入 400 ml 甲苯，回流去水 4 h，冷却至 60 °C 加入上述所得产物 4-氟-N-丁基邻苯二甲酰亚胺 41.2 g，1.2 g 四丁基溴化磷，回流状态下反应 8 h。趁热过滤，固体用丙醇重结晶，得双酚 A 型二醚二酐酰亚胺。

称取上述所得缩合产物双酚 A 型二醚二酐酰亚胺 48.2 g，加入 400 g 12% 的 NaOH 水溶液，通氮状态下加热回流 24 h，冷却 25 °C 后过滤，溶液中加入盐酸调节 pH 至 0.2，过滤即得双酚 A 型二醚四酸。

称取上述所得双酚 A 型二醚四酸 55.6g，加入 25.0 g 乙酸酐和 60.0 g 乙酸，加热回流 6 h，过滤，固体用 100 ml 冰乙酸洗涤，在 150 °C 烘箱中干燥 4 h，即得高纯度的双酚 A 型双醚二酐。熔点为 186.1 °C~187.2 °C，收率为 96.5%。

实施例 8

在 500 ml 三口烧瓶中加入 11.2 g KOH，110 g 无水乙醇，搅拌至溶解；然后加入 38.4 g 3-硝基邻苯二甲酰亚胺，30 °C 下搅拌 5 h；反应结束后过滤，收集母

液，减压蒸馏回收无水乙醇；滤饼（钾盐）90 °C下真空烘干。

在 500 ml 三口烧瓶中加入上面制得的钾盐，再加入 15.7 g 一氯丙烷以及 85 g DMF，升温至 140 °C，恒温反应 6 h；反应结束后降温至 50 °C，有固体析出，过滤，水洗，用甲苯提纯，100 °C真空干燥 2 h，即得 3-硝基-N-丙基邻苯二甲酰亚胺。

在 500 ml 三口烧瓶中加入上述所得产物 3-硝基-N-丙基邻苯二甲酰亚胺 41.2 g，1.2 g 四丁基溴化铵，220 ml 二甲基亚砷，100 g 甲苯，加热至回流，直到将体系中的水分基本分完为止，然后再将甲苯分出；继续升温 100 °C下反应 13 h。反应结束后再减压状态下蒸除溶剂，过滤，固体用水洗涤，得二苯醚二酞酰亚胺。

称取上述所得缩合产物二苯醚二酞酰亚胺 56.8 g，加入 250 g 15%的 NaOH 水溶液，加热至回流 12 h，反应结束后滴加 50%的 H₂SO₄ 134.5 g，调节 pH 至 0.3，继续回流 1 h。冷却 20 °C后过滤，产物用蒸馏水洗涤，100 °C真空干燥 2 h~3 h，即得到产物二苯醚四酸。

称取上述所得二苯醚四酸 36.4g，加入 120 g 甲苯，加热回流 6 h，过滤，固体用 100 ml 冰乙酸洗涤，在 100 °C烘箱中干燥 2 h，然后升温至 250 °C继续干燥 4 h，即得高纯度的二苯醚四酸二酞。熔点为 227.5 °C~228.1 °C，收率为 97.0%。