

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D471/06



[12] 发明专利申请公开说明书

/(C07D471/06, 221 : 00,
221 : 00)

[21] 申请号 200510043467.5

[43] 公开日 2005 年 12 月 14 日

[11] 公开号 CN 1706842A

[22] 申请日 2005.5.10

[21] 申请号 200510043467.5

[71] 申请人 山东师范大学

地址 250014 山东省济南市历下区文化东路
88 号

[72] 发明人 石志强 韩慈祥 马永山 于莹
孙冰 邢成芬

[74] 专利代理机构 济南圣达专利商标事务所

代理人 郑华清

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称 1, 7 - 二取代 - 3, 4 : 9, 10 - 茚双
二酰亚胺的合成方法

[57] 摘要

本发明提供一种 1, 7 - 二取代 - 3, 4 : 9, 10 - 茚双二酰亚胺的合成方法, 该合成方法按以下步骤进行: a. 以一级胺为溶剂与茚四羧酸二酐回流 20 ~ 60 小时, 生成茚二酰亚胺; b. 将茚二酰亚胺与液溴在二氯甲烷溶剂中回流 10 ~ 60 小时, 生成二溴茚二酰亚胺; c. 将二溴茚二酰亚胺与酚在碳酸盐存在下, 在 N - 甲基吡咯烷酮中于 90 - 140℃下反应 10 ~ 60 小时, 生成 1, 7 - 二取代 - 3, 4 : 9, 10 - 茚双二酰亚胺; 或将二溴茚二酰亚胺以二级胺为溶剂在 40 - 70℃下反应 10 ~ 30 小时, 生成 1, 7 - 二取代 - 3, 4 : 9, 10 - 茚双二酰亚胺。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、1,7-二取代-3,4:9,10-茱双二酰亚胺的合成方法，其特征在于该合成方法按以下步骤进行：

a. 以一级胺为溶剂与茱四羧酸二酐回流反应 20~60 小时，生成茱二酰亚胺；

b. 将茱二酰亚胺与液溴在溶剂二氯甲烷中回流反应 10~60 小时，生成 1,7-二溴茱二酰亚胺；

c. 将二溴茱二酰亚胺与酚在碳酸盐存在下，在 N-甲基吡咯烷酮中于 90~140℃下反应 10~60 小时，生成 1,7-二酚代-3,4:9,10-茱双二酰亚胺；或将二溴茱二酰亚胺以二级胺为溶剂在 40~70℃下反应 10~30 小时，生成 1,7-二亚胺代-3,4:9,10-茱双二酰亚胺。

2、根据权利要求 1 所述的 1,7-二取代-3,4:9,10-茱双二酰亚胺的合成方法，其特征在于 a 中所述的一级胺为环己基胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺或辛胺。

3、根据权利要求 1 所述的 1,7-二取代-3,4:9,10-茱双二酰亚胺的合成方法，其特征在于 b 中溴的浓度为 10~40 克/100 毫升二氯甲烷，二氯甲烷的加入量为 10~100 毫升/克茱二酰亚胺。

4、根据权利要求 1 所述的 1,7-二取代-3,4:9,10-茱双二酰亚胺的合成方法，其特征在于 c 中所述的酚为苯酚、对叔丁基苯酚或 3,5-二叔丁基苯酚。

5、根据权利要求 1 所述的 1,7-二取代-3,4:9,10-茱双二酰亚胺的合成方法，其特征在于 c 中所述的碳酸盐为碳酸钾或碳酸钠。

6、根据权利要求 1 所述的 1,7-二取代-3,4:9,10-茱双二酰亚胺的合成方法，其特征在于 c 中所述的二级胺为吡咯烷、哌啶。

1, 7-二取代-3, 4:9, 10-花双二酰亚胺的合成方法

技术领域

本发明涉及有机化工及精细化工技术领域, 尤其涉及 1, 7-双(酚/亚胺)代-3, 4:9, 10-花双二酰亚胺的合成方法。

背景技术

花四羧酸二酰亚胺(简称花二酰亚胺)作为一种着色剂在基础理论及工业染料研究中受到广泛的关注。花二酰亚胺在工业上最初被用作红色染料。由于花二酰亚胺类衍生物具有不溶性、光、空气、热稳定性及化学惰性还有高的从红到紫的着色力, 1950年后被用作高等工业染料。最近, 花二酰亚胺开始应用在电子材料领域, 其中花二酰亚胺是目前最好的n-型半导体, 最有希望应用在场效应管上。另外, 由于独特的光、氧化还原及稳定性, 花二酰亚胺在静电复印、光电器件方面的应用已研究了十年以上。然而, 由于极低的溶解性, 花二酰亚胺的极高的荧光量子效率直到1959年才发现, 这一特性在光诱导能量、电子转移过程及激光染料(laser dyes)荧光收集(fluorescent light Collectors)等应用研究开辟了一个广阔的研究领域。

对花二酰亚胺1、7位进行修饰, 不仅是提高其溶解性的最有效的方法, 而且是调制染料分子色调、氧化还原性质的可行手段。目前, 对花二酰亚胺1、7位进行修饰已经十分成熟, 主要是通过1、7位溴化后取代, 溴化最常用的是花四羧酸二酐硫酸法直接溴化, 存在的主要不足是污染严重、副产物多而且进一步取代反应收率低。在酚取代反应中大多采用碳酸铯作为碱, 成本高, 采用非质子溶剂或不合适的质子溶剂都难以提高产率。

发明内容

本发明旨在克服现有技术的不足, 提供一种低成本、低污染、产率高、条件温和的 1, 7-二取代-3, 4:9, 10-花双二酰亚胺的合成方法。

本发明目的可通过如下技术措施来实现

该合成方法按以下步骤进行:

a. 以一级胺为溶剂与茱四羧酸二酐回流反应 20~60 小时, 生成茱二酰亚胺;

b. 将茱二酰亚胺与液溴在溶剂二氯甲烷中回流反应 10~60 小时, 生成 1, 7-二溴茱二酰亚胺;

c. 将二溴茱二酰亚胺与酚在碳酸盐存在下, 在 N-甲基吡咯烷酮中于 90~140℃下反应 10~60 小时, 生成 1, 7-二酚代-3, 4:9, 10-茱双二酰亚胺; 或将二溴茱二酰亚胺以二级胺为溶剂在 40~70℃下反应 10~30 小时, 生成 1, 7-二亚胺代-3, 4:9, 10-茱双二酰亚胺。

本发明目的还可通过如下技术措施来实现

上述 a 中所述的一级胺为环己基胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺或辛胺; b 中溴的浓度为 10-40 克/100 毫升二氯甲烷, 二氯甲烷的加入量为 10-100 毫升/克茱二酰亚胺; c 中所述的酚为苯酚、对叔丁基苯酚或 3, 5-二叔丁基苯酚; c 中所述的碳酸盐为碳酸钾或碳酸钠, 所述的二级胺为吡咯烷、哌啶。

本发明采用了生产条件温和、有利于规模化生产的 1, 7-二取代-3, 4:9, 10-茱双二酰亚胺的合成路线。特点是: 1、产率高。茱二酰亚胺的合成是定量的 (产率 100%), 1, 7-二溴代产率达 95%, 1, 7-二酚代产率达 85%; 2、成本低。茱二酰亚胺的合成不需要其它溶剂, 不需要分离, 1, 7-二溴代控制溴的浓度可明显缩短反应时间 1/2、不需要其它分离手段, 1, 7-二酚代使用价廉的碳酸钾或碳酸钠替代碳酸铯、以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂比常用溶剂甲苯显著缩短反应时间 2/3, 并提高产率 1/3, 1, 7-二亚胺代反应不需要其它溶剂; 3、低污染。茱二酰亚胺的合成反应、1, 7-二溴代反应后溶剂均可回收并无需处理直接重复利用。4、条件温和。所有反应在合适的溶剂中常压下加热进行。另外, 茱二酰亚胺的合成以相应的一级胺作溶剂, 溶剂可回收并无需处理直接重复利用。

附图说明

图 1 是本发明的反应路线示意图;

图 2 是 1, 7-二吡咯烷代-3, 4:9, 10-茱双二酰亚胺核磁氢谱;

图 3 是 1, 7-二苯酚代-3, 4:9, 10-茱双二酰亚胺核磁氢谱;

图 4 是 1, 7-二对叔丁酚代-3, 4:9, 10-茱双二酰亚胺核磁氢谱;

图 5 是 1,7-二对叔丁酚代-3,4:9,10-茱双二酰亚胺核磁共振谱。

具体实施方式

实施例 1:

将 10 克茱四羧酸二酐、300 毫升环己基胺加入 500 毫升单颈圆底烧瓶中,于 135℃下回流反应 30 小时,薄层色谱硅胶板跟踪反应进程。蒸出过量的环己基胺并回收,生成茱二酰亚胺,产率 100%。将茱二酰亚胺与液溴在溶剂二氯甲烷中于 40℃和氩气保护下回流反应 40 小时,控制溴的浓度为 20 克/100 毫升二氯甲烷,二氯甲烷的加入量为 100 毫升/克茱二酰亚胺,反应完全后常压蒸出二氯甲烷和液溴的混合液并回收,生成二溴茱二酰亚胺,产率 95%。将 1.2 克二溴代茱二酰亚胺、0.54 克对叔丁基苯酚、0.48 克碳酸钾及 20 毫升 N-甲基吡咯烷酮中加入 50 毫升单颈圆底烧瓶中,于 90℃和氩气保护下反应 40 小时,冷却至室温,搅拌下加入 50 毫升 10%盐酸溶液,抽滤得红色固体。以氯仿为洗脱液硅胶柱分离,得 1,7-二对叔丁酚代-3,4:9,10-茱双二酰亚胺,产率 88%。

实施例 2:

将 10 克茱四羧酸二酐、400 毫升正丁胺加入 500 毫升单颈圆底烧瓶中,于 80℃下回流反应 60 小时,薄层色谱硅胶板跟踪反应进程。蒸出过量的正丁胺并回收,生成茱二酰亚胺,产率 100%。将茱二酰亚胺与液溴在溶剂二氯甲烷中于 40℃和氩气保护下回流反应 60 小时,控制溴的浓度为 10 克/100 毫升二氯甲烷,二氯甲烷的加入量为 30 毫升/克茱二酰亚胺,反应完全后常压蒸出二氯甲烷和液溴的混合液并回收,生成二溴茱二酰亚胺,产率 85%。将 1.2 克二溴代茱二酰亚胺、0.32 克苯酚、0.45 克碳酸钠、20 毫升 N-甲基吡咯烷酮加入 50 毫升单颈圆底烧瓶中,于 140℃和氩气保护下反应 60 小时,冷却至室温,搅拌下加入 50 毫升 10%盐酸溶液,抽滤得红色固体。以氯仿为洗脱液硅胶柱分离得 1,7-二苯酚代-3,4:9,10-茱双二酰亚胺,产率 84%。

实施例 3:

将 10 克茱四羧酸二酐、350 毫升正戊胺加入 500 毫升单颈圆底烧瓶中,于 105℃下回流反应 50 小时,薄层色谱硅胶板跟踪反应进程。蒸出过量的正戊胺并回收,生成茱二酰亚胺,产率 100%。将茱二酰亚胺与液溴在溶剂二氯甲烷中于 40℃和氩气保护下回流反应 50 小时,控制溴的浓度为 10 克/100 毫升二氯甲烷,二氯甲烷的加入量为 100 毫升/克茱二酰亚胺,反应完全后常压蒸出二氯甲烷和液溴的混合液并回收,生成二溴茱二酰亚胺,产

率 90%。将 1.2 克二溴代花二酰亚胺、20 毫升吡咯烷加入 50 毫升单颈圆底烧瓶中，氩气保护下于 70℃ 搅拌反应 10 小时，常压蒸出吡咯烷并回收。以氯仿为洗脱液硅胶柱分离得 1,7-二吡咯烷代-3,4:9,10-花双二酰亚胺，产率 87%。

实施例 4:

将 10 克花四羧酸二酐、300 毫升正己胺加入 500 毫升单颈圆底烧瓶中，于 130℃ 下回流反应 40 小时，薄层色谱硅胶板跟踪反应进程。蒸出过量的正己胺并回收，生成花二酰亚胺，产率 100%。将花二酰亚胺与液溴在溶剂二氯甲烷中于 40℃ 和氩气保护下回流反应 10 小时，控制溴的浓度为 40 克/100 毫升二氯甲烷，二氯甲烷的加入量为 10 毫升/克花二酰亚胺，反应完全后常压蒸出二氯甲烷和液溴的混合液并回收，生成二溴花二酰亚胺，产率 92%。将 1.2 克二溴花二酰亚胺、0.7 克 3,5-二叔丁基苯酚、0.48 克碳酸钾及 20 毫升 N-甲基吡咯烷酮加入 50 毫升单颈圆底烧瓶中，于 110℃ 和氩气保护下反应 30 小时，生成 1,7-二酚代-3,4:9,10-花双二酰亚胺。冷却至室温，搅拌下加入 50 毫升 10% 盐酸溶液，抽滤得红色固体。以氯仿为洗脱液硅胶柱分离，得 1,7-二叔丁酚代-3,4:9,10-花双二酰亚胺，产率 90%。

实施例 5:

将 10 克花四羧酸二酐、300 毫升正辛胺加入 500 毫升单颈圆底烧瓶中，于 180℃ 下回流反应 20 小时，薄层色谱硅胶板跟踪反应进程。减压蒸出过量的正辛胺并回收，生成花二酰亚胺，产率 100%。将花二酰亚胺与液溴在溶剂二氯甲烷中于 40℃ 和氩气保护下回流反应 30 小时，控制溴的浓度为 30 克/100 毫升二氯甲烷，二氯甲烷的加入量为 60 毫升/克花二酰亚胺，反应完全后常压蒸出二氯甲烷和液溴的混合液并回收，生成二溴花二酰亚胺产率 95%。将 1.2 克二溴代花二酰亚胺、0.32 克苯酚、0.45 克碳酸钠、20 毫升 N-甲基吡咯烷酮加入 50 毫升单颈圆底烧瓶中，于 100℃ 和氩气保护下反应 10 小时。冷却至室温，搅拌下加入 50 毫升 10% 盐酸溶液，抽滤得红色固体。以氯仿为洗脱液硅胶柱分离，得 1,7-二苯酚代-3,4:9,10-花双二酰亚胺产率 85%。

实施例 6:

将 10 克花四羧酸二酐、300 毫升正庚胺加入 500 毫升单颈圆底烧瓶中，于 155℃ 下回流反应 20 小时，薄层色谱硅胶板跟踪反应进程。减压蒸出过量的正庚胺并回收，生成花二酰亚胺，产率 100%。将花二酰亚胺与液溴在

溶剂二氯甲烷中于 40℃和氩气保护下回流反应 20 小时，控制溴的浓度为 40 克/100 毫升二氯甲烷，二氯甲烷的加入量为 10 毫升/克花二酰亚胺，反应完全后常压蒸出二氯甲烷和液溴的混合液并回收，生成二溴花二酰亚胺，产率 95%。将 1.2 克二溴代花二酰亚胺、20 毫升哌啶加入 50 毫升单颈圆底烧瓶中，于 40℃和氩气保护下搅拌反应 30 小时，蒸出哌啶并回收。以氯仿为洗脱液硅胶柱分离得 1,7-二哌啶代-3,4:9,10-花双二酰亚胺产率 85%。

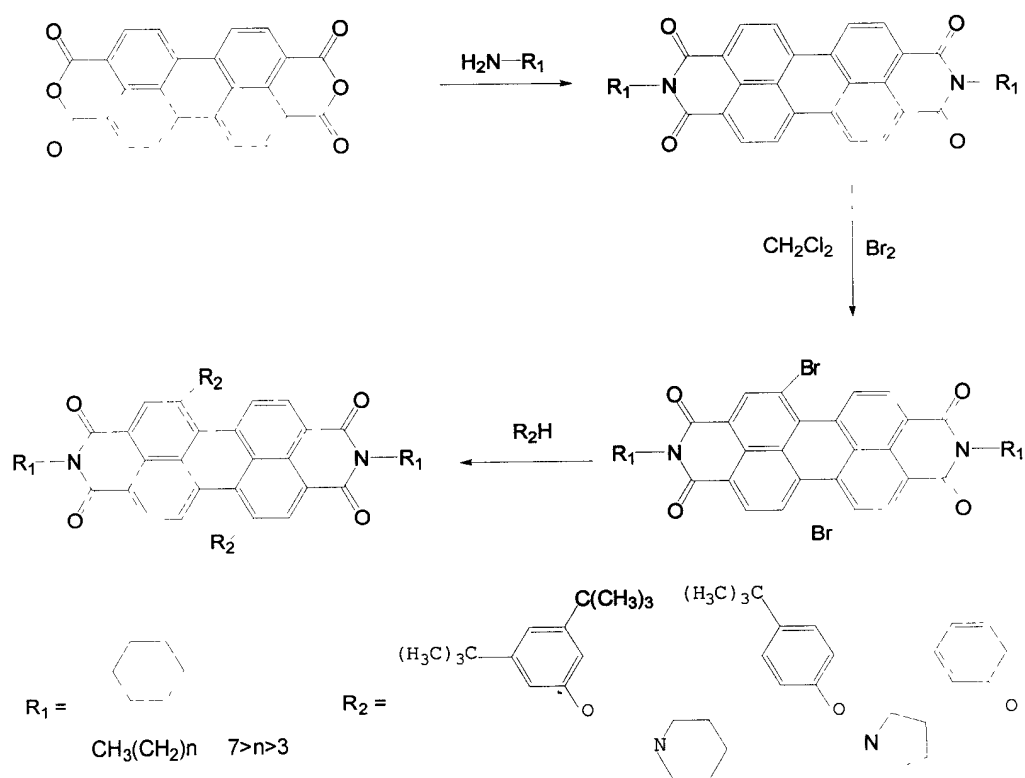


图 1

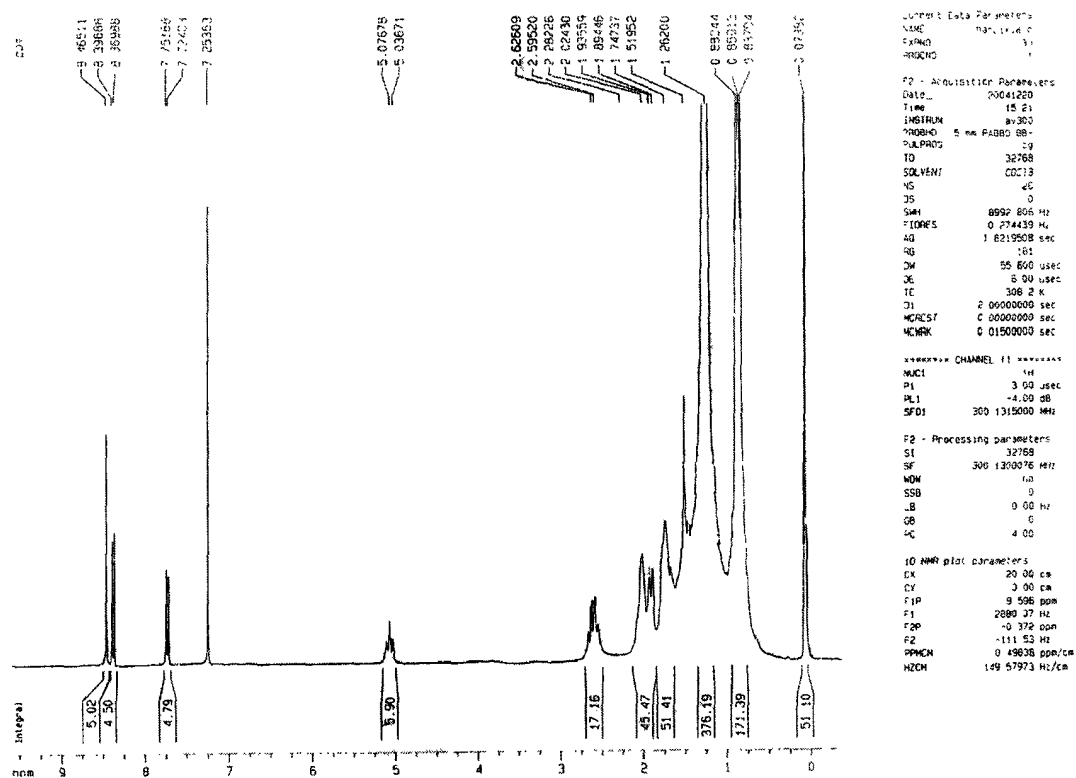


图 2

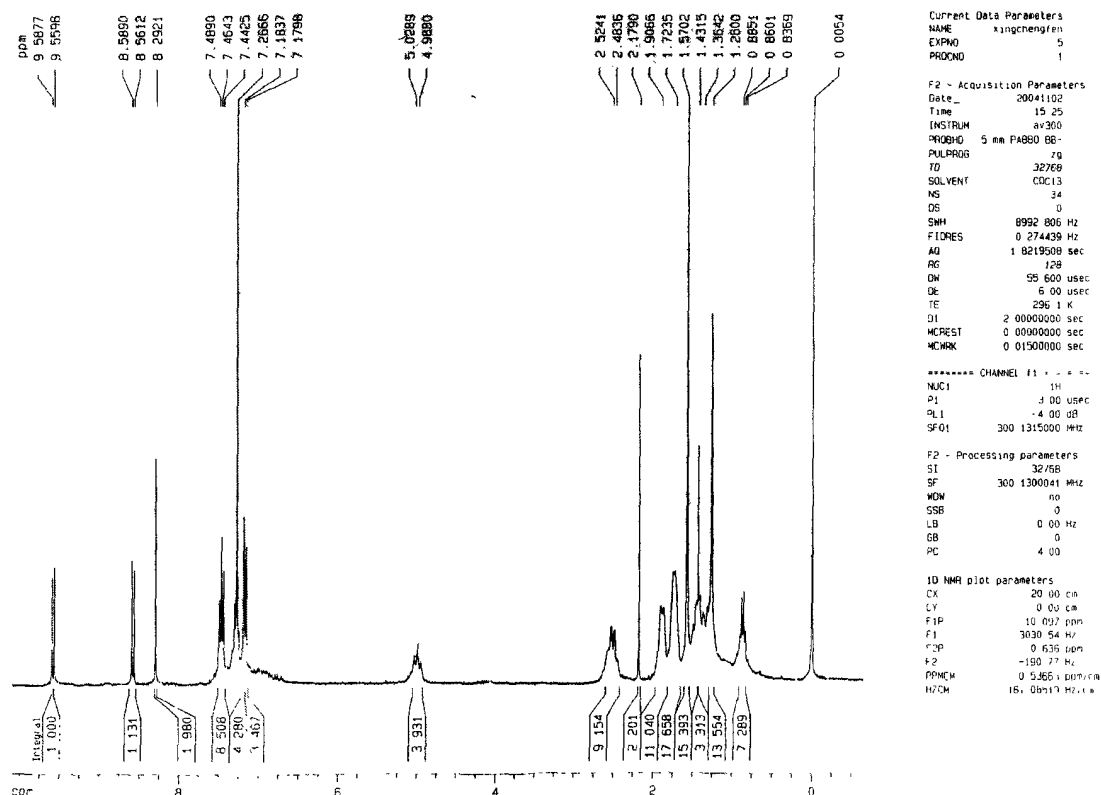


图 3

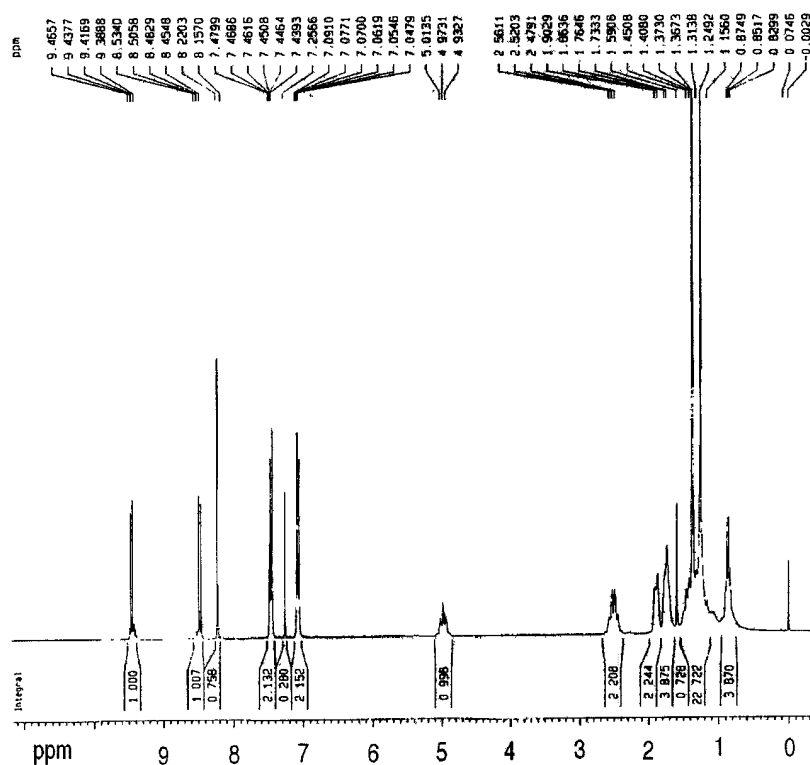


图 4

Current Data Parameters
NAME anyongshan
EXPNO 30
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20050118
Time 9.06
INSTRUM av300
PROBHD 5 mm PABBO BB
PULPROG zg
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 18
DS 0
SWH 8992.605 Hz
FIDRES 0.274439 Hz
AQ 1.8219708 sec
RG 181
CW 95.600 usec
JE 6.00 usec
TE 295.8 K
D1 2.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCMRK 0.01000000 sec

----- CHANNEL f1 -----
NUC1 1H
P1 3.00 usec
PL1 -4.00 dB
SF01 300.1314959 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 300.1300071 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 4.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 0.00 cm
F1P 11.174 ppm
F1 3393.64 Hz
F2P -0.376 ppm
F2 -112.81 Hz
PWHM 0.57749 ppm/cm
HZCM 173.32249 Hz/cm

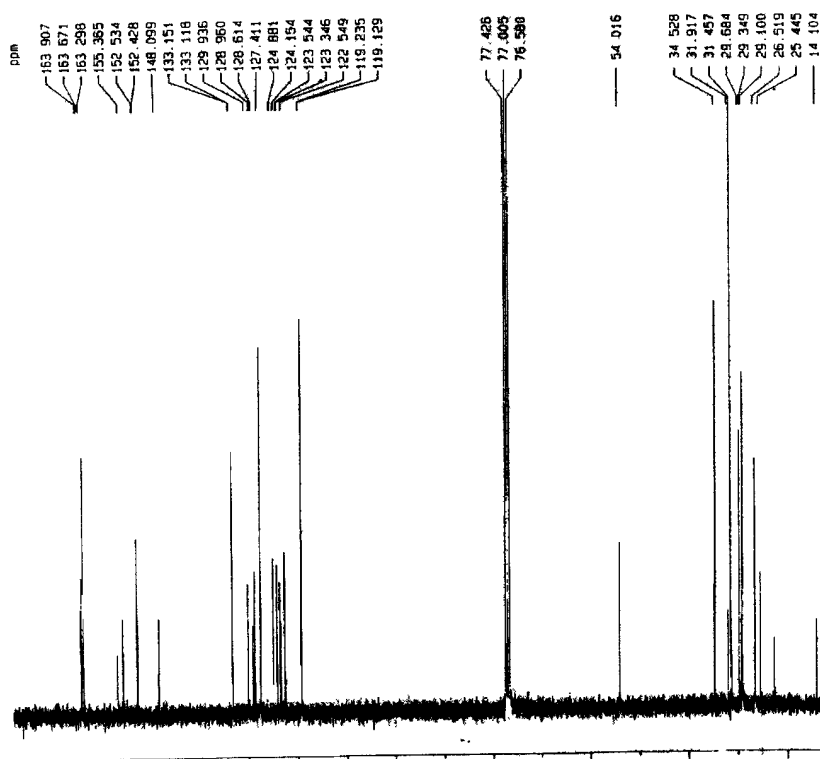


图 5

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20050118
Time 9.16
INSTRUM av300
PROBHD 5 mm PABBO BB
PULPROG zgpgc
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 4096
DS 15
SWH 25455.023 Hz
FIDRES 0.403672 Hz
AQ 1.2386804 sec
RG 2048
CW 18.900 usec
JE 6.00 usec
TE 295.8 K
D1 2.00000000 sec
D11 0.03000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCMRK 0.01500000 sec

----- CHANNEL f1 -----
NUC1 13C
P1 2.30 usec
PL1 0.00 dB
SF01 75.4752950 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CPROG2 waitf15
NUC2 1H
P2 80.00 usec
PL2 -4.00 dB
PL12 15.00 dB
SF02 300.1312005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.4577500 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 4.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 0.00 cm
F1P 177.671 ppm
F1 13408.47 Hz
F2P 2.732 ppm
F2 210.71 Hz
PWHM 8.74397 ppm/cm
HZCM 659.88800 Hz/cm