



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101362695 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200810079477. 8

(22) 申请日 2008. 09. 25

(73) 专利权人 山西大学

地址 030006 山西省太原市小店区坞城路
92 号

(72) 发明人 刘宇芳 刘博 董振明 金硕

(74) 专利代理机构 山西五维专利事务所(有限
公司) 14105

代理人 杨耀田

(51) Int. Cl.

C07C 201/12(2006. 01)

C07C 205/06(2006. 01)

C07C 205/11(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4734532 A, 1988. 05. 29, 全文.

审查员 田丁丁

权利要求书 1 页 说明书 3 页

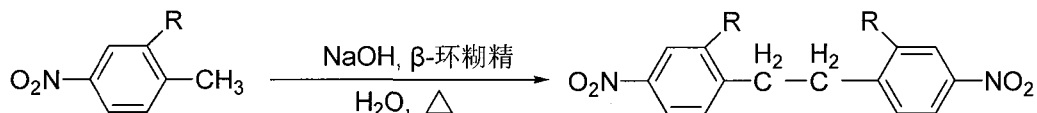
(54) 发明名称

4,4'-二硝基联苯类化合物的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种 4,4'-二硝基联苯类化合物的制备方法,是将对硝基甲苯类化合物、 β -环糊精和氢氧化钠溶于水中,于一定温度下反应,将所得固体粗品用环己烷洗涤、用苯提取,得到产品。该方法成本低,操作简便,易分离提纯,环境污染小。

1. 一种 4,4'-二硝基联苳类化合物的制备方法,其特征在于化学反应方程式如下:



R = F, Cl, Br, I,

制备方法包括以下步骤:

(1) 将 β -环糊精、氢氧化钠和水加入反应容器中,室温下搅拌至澄清,再加入对硝基甲苯类化合物,在 40-80°C 反应至完全,其中对硝基甲苯类化合物、 β -环糊精、氢氧化钠和水的摩尔比为 1 : 0.5-2.5 : 30-100 : 300-1000;

(2) 停止反应,放置析出沉淀,抽滤得固体粗品;

(3) 用煮沸的环己烷洗涤该固体粗品 3-5 次;

(4) 用煮沸的苯提取步骤 (3) 所得固体 3-5 次,将不溶的杂质弃掉,所得苯溶液旋干,即得产品 4,4'-二硝基联苳类化合物;其中对硝基甲苯类化合物、4,4'-二硝基联苳类化合物如反应式中所定义。

2. 如权利要求 1 所述的 4,4'-二硝基联苳类化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤 (1) 中对硝基甲苯类化合物、 β -环糊精、氢氧化钠和水的摩尔比为 1 : 0.75-1.5 : 40-50 : 400-500。

3. 如权利要求 1 所述的 4,4'-二硝基联苳类化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤 (1) 中的反应温度是 50-60°C。

4,4'-二硝基联苳类化合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及 4,4'-二硝基联苳类化合物,具体是一种 4,4'-二硝基联苳类化合物的制备方法。

背景技术

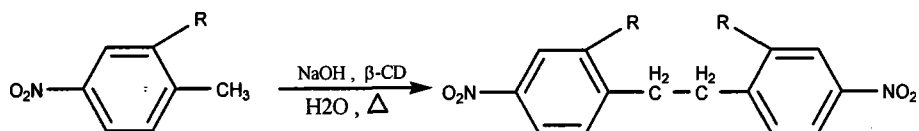
[0002] 4,4'-二硝基联苳类化合物是重要的精细有机化工原料及合成中间体,主要用于医药、化妆品、染料和工程树脂等领域,因此其合成一直备受化学工作者的关注。工业上制备 4,4'-二硝基联苳类化合物是由对硝基甲苯类化合物与强碱相互作用失去 α -H,然后在氧气或空气氛围中氧化偶联而得到的。这些制备方法主要集中在强碱与溶剂的选择上,例如文献已报道的:叔丁醇钾/叔丁醇,叔丁醇钾/DMSO, KNH_2 /THF, $\text{Na}/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 等等,这些方法大都使用不稳定、难保存、成本较高的强碱和易燃易爆的有机溶剂,而且容易生成进一步的氧化偶联副产物 4,4'-二硝基二苯乙烯,从而使得实验成本较高,操作复杂,分离困难,环境污染严重。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种 4,4'-二硝基联苳类化合物的制备方法,该方法成本低,操作简便,易分离提纯,环境污染小。

[0004] 本发明提供的 4,4'-二硝基联苳类化合物的制备方法,是将对硝基甲苯类化合物、 β -环糊精和氢氧化钠溶于水中,于一定温度下搅拌反应,生成相应的 4,4'-二硝基联苳类化合物。其化学反应方程式如下:

[0005]



[0006] $\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3$ 等

[0007] 具体包括以下步骤:

[0008] (1) 将 β -环糊精、氢氧化钠和水加入反应容器中,室温下搅拌至澄清,再加入对硝基甲苯类化合物,在 $40\text{--}80^\circ\text{C}$ 反应至完全,其中对硝基甲苯类化合物、 β -环糊精、氢氧化钠和水的摩尔比为 $1:0.5\text{--}2.5:30\text{--}100:300\text{--}1000$;

[0009] (2) 停止反应,放置析出沉淀,抽滤得固体粗品;

[0010] (3) 用煮沸的环己烷洗涤该固体粗品 3-5 次;

[0011] (4) 用煮沸的苯提取步骤 (3) 所得固体 3-5 次,将不溶的杂质弃掉,所得苯溶液旋干,即得产品 4,4'-二硝基联苳类化合物。

[0012] 用稀盐酸将水相调至中性或弱酸性,抽滤得 β -环糊精,烘干后可循环使用 3-5 次。

[0013] 所述步骤 (1) 中对硝基甲苯类化合物、 β -环糊精、氢氧化钠和水的优选摩尔比为

1:0.75—1.5:40—50:400—500。

[0014] 所述步骤 (1) 中的优选反应温度是 50-60℃。

[0015] 与现有技术相比,本发明的优点是:

[0016] 1、用水代替有机溶剂,既降低了实验成本,又大大减小了环境污染。

[0017] 2、本方法所用的碱廉价、易保存。

[0018] 3、本方法副产物少,易分离提纯。

[0019] 4、所用 β -环糊精可循环使用,节约了成本。

具体实施方式

[0020] 实施例 1 4,4'-二硝基联苯的制备

[0021] (1) 在装有电磁搅拌器、回流冷凝管和温度计的反应容器中,依次加入 1.42g(1.25mmol) β -环糊精、2.2g 氢氧化钠和 10ml 水,室温搅拌至澄清后,再加入 0.17g(1.25mmol) 对硝基甲苯,升温至 55℃左右反应 12h;

[0022] (2) 停止反应,放置析出沉淀,抽滤得黄色固体粗品 0.15g;

[0023] (3) 用煮沸的环己烷充分洗涤该固体 3 次,以除去未反应的原料;

[0024] (4) 用煮沸的苯提取步骤 (3) 所得固体 3 次,将不溶的杂质弃掉,所得苯溶液旋干,即得产品 4,4'-二硝基联苯 0.1g,产率为 59%。m. p. 180 ~ 181℃, $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ : 8.142 ~ 8.114(4H, d), 7.277 ~ 7.243(4H, d), 3.058(4H, s)。

[0025] 实施例 2 2,2'-二氟-4,4'-二硝基联苯的制备

[0026] (1) 在装有电磁搅拌器、回流冷凝管和温度计的反应容器中,依次加入 1.42g(1.25mmol) β -环糊精、2.2g 氢氧化钠和 10ml 水,室温搅拌至澄清后,再加入 0.2g(1.25mmol) 2-氟-4-硝基甲苯,升温至 55℃左右反应 4h;

[0027] (2) 停止反应,放置析出沉淀,抽滤得黄色固体粗品 0.21g;

[0028] (3) 用煮沸的环己烷充分洗涤该固体 3 次,以除去未反应的原料;

[0029] (4) 用煮沸的苯提取步骤 (3) 所得固体 3 次,将不溶的杂质弃掉,所得苯溶液旋干,即得产品 2,2'-二氟-4,4'-二硝基联苯 0.14g,产率为 70%。m. p. 145 ~ 147℃, $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ : 7.942 ~ 7.878(4H, t), 7.281 ~ 7.255(2H, d), 3.059(4H, s)。

[0030] 实施例 3 2,2'-二氯-4,4'-二硝基联苯的制备

[0031] (1) 在装有电磁搅拌器、回流冷凝管和温度计的反应容器中,依次加入 1.42g(1.25mmol) β -环糊精、2.2g 氢氧化钠和 10ml 水,室温搅拌至澄清后,再加入 0.22g(1.25mmol) 2-氯-4-硝基甲苯,升温至 55℃左右反应 6h;

[0032] (2) 停止反应,放置析出沉淀,抽滤得黄色固体粗品 0.2g;

[0033] (3) 用煮沸的环己烷充分洗涤该固体 3 次,以除去未反应的原料;

[0034] (4) 用煮沸的苯提取步骤 (3) 所得固体 3 次,将不溶的杂质弃掉,所得苯溶液旋干,即得产品 2,2'-二氯-4,4'-二硝基联苯 0.14g,产率为 64%。m. p. 161 ~ 163℃, $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ : 8.244(2H, s), 8.028 ~ 8.001(2H, d), 7.291 ~ 7.263(2H, d), 3.146(4H, s)。

[0035] 实施例 4 2,2'-二溴-4,4'-二硝基联苯的制备

[0036] (1) 在装有电磁搅拌器、回流冷凝管和温度计的反应容器中,依次加入

1. 42g(1.25mmol) β -环糊精、2.2g 氢氧化钠和 10ml 水, 室温搅拌至澄清后, 再加入 0.27g(1.25mmol) 2-溴-4-硝基甲苯, 升温至 55℃左右反应 6h;

[0037] (2) 停止反应, 放置析出沉淀, 抽滤得黄色固体粗品 0.26g;

[0038] (3) 用煮沸的环己烷充分洗涤该固体 3 次, 以除去未反应的原料;

[0039] (4) 用煮沸的苯提取步骤 (3) 所得固体 3 次, 将不溶的杂质弃掉, 所得苯溶液旋干, 即得产品 2,2'-二溴-4,4'-二硝基联苯 0.16g, 产率为 59%。m. p. 186 ~ 188℃, $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ : 8.434(2H, s), 8.087 ~ 8.051(2H, d), 7.297 ~ 7.269(2H, d), 3.154(4H, s)。

[0040] 实施例 5 2,2'-二碘-4,4'-二硝基联苯的制备

[0041] (1) 在装有电磁搅拌器、回流冷凝管和温度计的反应容器中, 依次加入 1.42g(1.25mmol) β -环糊精、2.2g 氢氧化钠和 10ml 水, 室温搅拌至澄清后, 再加入 0.33g(1.25mmol) 2-碘-4-硝基甲苯, 升温至 55℃左右反应 10h;

[0042] (2) 停止反应, 放置析出沉淀, 抽滤得橘红色固体粗品 0.33g;

[0043] (3) 用煮沸的环己烷充分洗涤该固体 3 次, 以除去未反应的原料;

[0044] (4) 用煮沸的苯提取步骤 (3) 所得固体 3 次, 将不溶的杂质弃掉, 所得苯溶液旋干, 即得产品 2,2'-二碘-4,4'-二硝基联苯 0.12g, 产率为 36%。m. p. 144 ~ 146℃, $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ : 8.813(2H, s), 8.272 ~ 8.244(2H, d), 7.445 ~ 7.416(2H, d), 3.264(4H, s)。

[0045] 实施例 6 2,2'-二甲基-4,4'-二硝基联苯的制备

[0046] (1) 在装有电磁搅拌器、回流冷凝管和温度计的反应容器中, 依次加入 1.42g(1.25mmol) β -环糊精、2.2g 氢氧化钠和 10ml 水, 室温搅拌至澄清后, 再加入 0.19g(1.25mmol) 2-甲基-4-硝基甲苯, 升温至 55℃左右反应 12h;

[0047] (2) 停止反应, 放置析出沉淀, 抽滤得黄色固体粗品 0.2g;

[0048] (3) 用煮沸的环己烷充分洗涤该固体 3 次, 以除去未反应的原料;

[0049] (4) 用煮沸的苯提取步骤 (3) 所得固体 3 次, 将不溶的杂质弃掉, 所得苯溶液旋干, 即得产品 2,2'-二甲基-4,4'-二硝基联苯 0.13g, 产率为 68%。m. p. 214 ~ 216℃, $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ : 7.886(2H, s), 7.841 ~ 7.816(2H, d), 7.059 ~ 7.032(2H, d), 2.817(4H, s), 2.230(6H, s)。