

文章编号: 1005—8893 (2002) 04—0042—02

4—硝基邻苯二腈的合成^{*}

邱 滔¹, 吕新宇¹, 范正明¹, 陈光武²

(1. 江苏石油化工学院 精细化工研究所, 江苏 常州 213016)

摘要: 以 4—硝基邻苯二甲酰亚胺为原料, 经氨化、脱水反应合成了 4—硝基邻苯二腈。对 4—硝基邻苯二甲酰亚胺的氨化和 4—硝基邻苯二甲酰胺的脱水反应条件进行了研究, 获得较佳的工艺条件, 从而制得了高纯度的 4—硝基邻苯二腈, 总收率达 59.3%, 纯度达 99.5%。

关键词: 4—硝基邻苯二腈; 4—硝基邻苯二甲酰亚胺; 4—硝基邻苯二甲酰胺; 合成

中图分类号: O 628

文献标识码: A

近年来, 酞菁及其衍生物的应用领域已涉及到化学传感器中的灵敏器件、电致发光器件、太阳能电池材料、光盘信息记录材料、电子照相材料、液晶显示材料、非线性光学材料、燃料电池中的电催化材料、合成金属和导电的聚合物等。甚至在癌症的光动力学治疗方面, 酞菁也发挥着举足轻重的作用^[1~3]。

本文以 4—硝基邻苯二甲酰亚胺为原料, 经氨化、脱水反应, 合成酞菁的中间体: 4 硝基邻苯二腈, 纯度为 99.5%。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电动搅拌器、真空泵、烘箱、电子天平、熔点测定仪 XP4—100X、Waters 515 高效液相色谱 (HPLC)。

实验试剂均为化学纯。

1.2 实验步骤

1.2.1 4—硝基邻苯二甲酰胺的合成^[4]

在带有温度计和尾气吸收装置的 5 000 mL 四口烧瓶中加入 150.0 g (0.79 mol) 4—硝基邻苯二

甲酰亚胺, 加入无水甲醇 2 500 mL、回收的无水甲醇 1 500 mL, 在搅拌条件下加热至 30 ℃时使固体全部溶解, 将此溶液乘热过滤除去杂质。在搅拌下向滤液中通入氨气, 溶液中有固体析出, 将烧瓶放在冰水浴中冷却, 沉淀过滤, 用甲醇洗涤滤饼 3 次, 在 78 ℃烘干, 得到白色 4—硝基邻苯二甲酰胺 153.0 g, 收率为 94.2%, mp 189 ~ 191 ℃ (文献值: 189 ~ 191 ℃), 纯度为 99% (HPLC)。

1.2.2 4—硝基邻苯二腈的合成^[4]

在带有温度计的四口烧瓶中加入 4—硝基邻苯二甲酰胺 38.0 g (0.18 mol), N, N—二甲基甲酰胺 240 mL, 用冰盐浴将其降温至 -15 ℃, 滴加氯化亚砷 130 g (1.08 mol), 氯化亚砷滴加完毕, 自然升至 0 ℃, 然后保持在此温度下搅拌反应 4.5 h, 将此均相溶液倒入激烈搅拌的冰水中, 有白色固体析出, 并迅速抽滤, 产品用清水洗涤 3 次, 在红外灯下烘干, 得到 21.3 g 4—硝基邻苯二腈。用丙酮重结晶得到 19.8 g 浅黄色针状结晶, 收率为 63%, mp 139 ~ 141 ℃ (文献值: 139 ~ 140 ℃)^[4], 纯度为 99.4%。

2 结果与讨论

* 收稿日期: 2002—10—09

作者简介: 邱滔 (1967—), 男, 江苏常州人, 副研究员; 2—本院化学工程系 2000 年毕业生。

2.1 4-硝基邻苯二甲酰胺合成条件的研究

该反应为酰胺化反应（氨解），对影响合成的溶剂用量、溶解温度和通氨时间进行正交试验（见表1）。

表1 合成4-硝基邻苯二甲酰胺的正交表

	A	B	C	产品产量/g
	无水甲醇/mL	溶解温度/℃	通氨时间/min	
1	A ₁ (300)	B ₁ (30)	C ₁ (15)	6.8
2	A ₁ (300)	B ₂ (40)	C ₂ (20)	7.5
3	A ₁ (300)	B ₃ (50)	C ₃ (25)	7.9
4	A ₂ (350)	B ₁ (30)	C ₂ (20)	8.4
5	A ₂ (350)	B ₂ (40)	C ₃ (25)	8.8
6	A ₂ (350)	B ₃ (50)	C ₁ (15)	7.6
7	A ₃ (400)	B ₁ (30)	C ₃ (25)	7.8
8	A ₃ (400)	B ₂ (40)	C ₂ (20)	8.3
9	A ₃ (400)	B ₃ (50)	C ₁ (15)	8.1

说明：原料4-硝基邻苯二甲酰亚胺 150 g。

根据正交实验的极差值大小，可知反应温度对指标影响最大，取2水平最好，通氨气时间次之，应取3水平，无水甲醇的量对反应影响不大，从经济角度考虑，选2水平。因此，最后选择的最佳反应条件为：A₂B₂C₃，即无水甲醇 350 mL，溶解温度 40℃，通氨气时间 25 min。

2.2 4-硝基邻苯二腈合成条件的研究

该反应为酰胺的脱水反应，对影响合成的反应时间、氯化亚砷滴加量和结晶冰水的温度进行正交实验（见表2）。

根据正交实验的极差值大小，可知反应时间对指标影响最大，取3水平最好，结晶时的水温次之，取2水平，氯化亚砷滴加量对反应影响不大，从经济角度考虑，选2水平。因此，最后选择的最佳反应条件为 A₃B₂C₂，即保温时间 4.5 h，氯化亚砷 25 g，产品结晶时冰水的温度为 0℃（在 C₃ 中，

有冰块存在，影响抽滤）。

表2 合成4-硝基邻苯二腈的正交实验表

	A	B 氯化亚砷	C	产品产量/g
	反应时间/h	滴加量/g	冰水温度/℃	
1	A ₁ (3.5)	B ₁ (20)	C ₁ (6)	1.1
2	A ₁ (3.5)	B ₂ (25)	C ₂ (0)	1.4
3	A ₁ (3.5)	B ₃ (30)	C ₃ (0)	1.6
4	A ₂ (4.0)	B ₁ (20)	C ₂ (0)	1.8
5	A ₂ (4.0)	B ₂ (25)	C ₃ (0)	2.0
6	A ₂ (4.0)	B ₃ (30)	C ₁ (6)	2.4
7	A ₃ (4.5)	B ₁ (20)	C ₃ (0)	2.6
8	A ₃ (4.5)	B ₂ (25)	C ₂ (0)	3.1
9	A ₃ (4.5)	B ₃ (30)	C ₁ (6)	1.7

说明：原料4-硝基邻苯二甲酰胺 8.8 g。

3 结 论

①合成4-硝基邻苯二甲酰胺的最佳条件为：无水甲醇（AR）2 500 mL、回收无水甲醇 1 500 mL、溶解温度 30℃、通氨气时间 30 min。在此条件下得到的产品收率比文献值高 5%，纯度为 99%。②合成4-硝基邻苯二腈的最佳条件为：氯化亚砷 25 g，保温时间 4.5 h，0℃时冰水比 1∶2。在此条件下得到的产品收率比文献值 [4] 高 10%，纯度为 99.4%。

参考文献:

[1] 沈永嘉. 酞菁的合成与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 2—7.
[2] 吴永忠, 田禾, 陈孔常. 多烷基取代非金属酞菁的合成及结构分析 [J]. 华东理工大学学报, 1997, 23 (5): 550—552.
[3] 余远斌, 杨锦宗. 酞菁催化剂的研究进展 [J]. 北京工业大学学报, 1998, 24 (2): 115—120.
[4] Hall T W, Greenberg S, Mcarthur C R, et al. Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked through Two- and Four-atom Bridges [J]. J Chim, 1982, 6: 653.

The Synthesis of 4-nitrophthalonitrile

QIU Tao¹, LU Xing-yu¹, FAN Zheng-ming¹, CHENG Guang-wu²

(1. Research Institute of Fine Chemical, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The 4-nitrophthalonitrile was prepared by amination and dehydration with 4-nitrophthalimide. To prepare high pure 4-nitrophthalonitrile, we have studied of the reaction conditions of the amination of 4-nitrophthalimide and the dehydration of 4-nitrophthalamide. The yield of 4-nitrophthalonitrile reached above 59%, the product with purity of more than 99% was obtained.

Key words: 4-nitrophthalonitrile; 4-nitrophthalimide; 4-nitrophthalamide; synthesis