



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107382756 A

(43)申请公布日 2017. 11. 24

(21)申请号 201710689928.9

(22)申请日 2017.08.14

(71)申请人 遵义医学院

地址 563000 贵州省遵义市大连路201号

(72)发明人 史大斌 孟超

(74)专利代理机构 遵义市遵科专利事务所

52102

代理人 刘学诗

(51) Int. Cl.

C07C 227/18(2006.01)

C07C 229/44(2006.01)

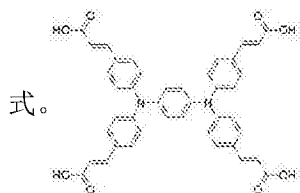
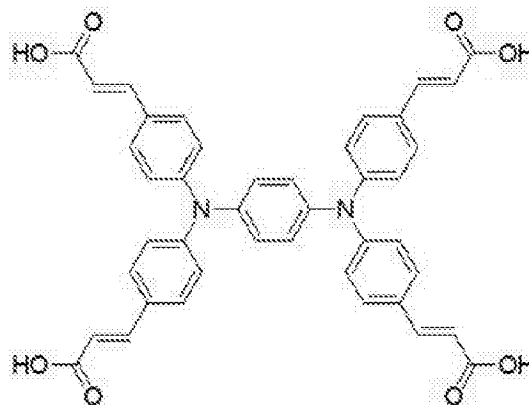
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

四元羧酸*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法

(57)摘要

本发明的四元羧酸*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法,1,4-二溴苯与二苯胺经芳胺化反应生成*N,N,N',N'*-四苯基-1,4-苯二胺(A),A与NBS反应生成*N,N,N',N'*-四(4-溴苯基)-1,4-苯二胺(B)。化合物B与丙烯酸甲酯在惰性气体保护条件下加入催化剂反应生成*N,N,N',N'*-四(4-甲氧羰基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺(C)。化合物C经水解反应生成目标化合物D:*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺。本发明合成一个尚无文献报道的多苯环芳香四羧酸化合物,具有合成方法简单,合成成本低、产率高、产品纯度高的优点。目标化合物D如下



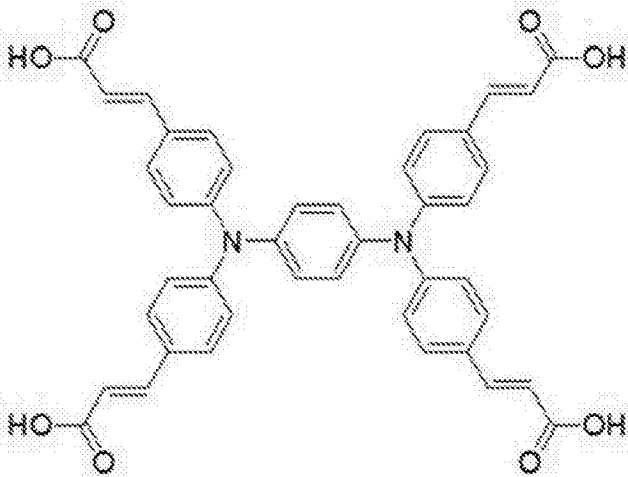
1. 四元羧酸 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法,其特征在于,合成步骤为:

(i) 以1,4-二溴苯和二苯胺为原料,加入一定量叔丁醇钠和适量催化剂,加入甲苯作为溶剂,在氮气或氩气保护下快速加入三-(2-甲基苯基)膦,摩尔比1,4-二溴苯:二苯胺:叔丁醇钠为1:2.1~2.3:2.1~2.5,1,4-二溴苯与甲苯的用量比是1毫摩:3.0~4.5毫升,加完后在85~100℃油浴加热反应10~16小时,反应结束蒸出甲苯,加20~40 mL水稀释(20~40 mL×3)二氯甲烷萃取,收集有机相并用无水亚硫酸钠对其进行除水处理,过滤,真空浓缩,最后以石油醚和乙酸乙酯按体积比为20:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂用柱色谱法分离提纯得到化合物A: N,N,N',N' -四苯基-1,4-苯二胺;

(ii) N,N,N',N' -四苯基-1,4-苯二胺和NBS(N -溴代丁二酰亚胺),按摩尔比1:3.5~5.5混合后溶于一定溶剂中, N,N,N',N' -四苯基-1,4-苯二胺与溶剂的用量比是1毫摩:6.0~8.0毫升,在0~30℃反应2~10小时,反应结束后加饱和亚硫酸钠溶液10.0~20.0毫升,加水10~30毫升稀释,收集有机相并用无水硫酸镁对其进行除水处理,过滤,真空浓缩,最后用10~30 mL无水乙醇重结晶纯化3次,过滤、干燥得化合物B: N,N,N',N' -四(4-溴苯基)-1,4-苯二胺;

(iii) 在氩气或氮气保护下,在250 mL三口瓶中分别加入 N,N,N',N' -四(4-溴苯基)-1,4-苯二胺、丙烯酸甲酯、碳酸钾、三苯基膦、四丁基溴化铵和一定量的溶剂DMF,摩尔比 N,N,N',N' -四(4-溴苯基)-1,4-苯二胺:丙烯酸甲酯:碳酸钾:三苯基膦:四丁基溴化铵为1:5.0~7.0:2.0~4.0:0.1~0.3:4~6, N,N,N',N' -四(4-溴苯基)-1,4-苯二胺与溶剂的比为1毫摩:10.0~15.0毫升,加入一定量的钯盐作为催化剂,90℃反应30~50小时,反应结束后倒入50 mL冰水中析出沉淀,加少量的盐酸淬灭催化剂,抽滤得到大量黄色固体,加20~40 mL水稀释,(40~70 mL×3)二氯甲烷萃取,收集有机相并用无水亚硫酸钠对其进行除水处理,过滤,蒸出二氯甲烷溶剂得粗产物,最后以二氯甲烷和石油醚按体积比为10:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂用柱色谱法分离提纯得到化合物C: N,N,N',N' -四(4-甲氧羰基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺;

(iv) 将 N,N,N',N' -四(4-甲氧羰基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺和LiOH按摩尔比1:50~70加入1,4-二氧六环和水的混合溶剂中,体积比为2~4:1,95℃回流8~14小时,蒸除过量1,4-二氧六环,加水稀释,加入过量的稀 HNO_3 酸化至pH=2,析出黄色固体,真空干燥得最终化合物D: N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺,它的化学结构式为:



2. 根据权利要求1所述的*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法, 其特征在于: 制备A时, 在氮气或氩气保护下快速加入三-(2-甲苯基)膦, 摩尔比1,4-二溴苯:二苯胺:叔丁醇钠为1:2.1~2.3:2.1~2.5, 1,4-二溴苯与甲苯的用量比是1毫摩:3.0~4.5毫升。

3. 根据权利要求1所述的*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法, 其特征在于: 制备A以甲苯作为溶剂, 在85~100℃油浴加热反应10~16小时, 反应结束蒸出甲苯, 加20~40 mL水稀释, 二氯甲烷萃取(20~40 mL×3), 柱层析纯化A以石油醚和乙酸乙酯按体积比为20:0.8~1.2。

4. 根据权利要求1所述的*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法, 其特征在于: 制备化合物A使用的催化剂为双(二亚苄基丙酮)钯, 用量为1,4-二溴苯摩尔数的0.5~1.2%。

5. 根据权利要求1所述的*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法, 其特征在于: 制备化合物B时, A和NBS的摩尔比为1:3.5~5.5, 需加50~80mL二氯甲烷作溶剂。

6. 根据权利要求1所述的*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法, 其特征在于: 制备化合物B时, 纯化B用10~30 mL无水乙醇重结晶3次。

7. 根据权利要求1所述的*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法, 其特征在于: 制备化合物C时, 摩尔比B:丙烯酸甲酯:碳酸钾:三苯基膦:四丁基溴化铵为1:5.0~7.0:2.0~4.0:0.1~0.3:4~6, 需加50mL DMF作溶剂, 纯化C用二氯甲烷和石油醚按体积比为10:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂。

8. 根据权利要求1所述的*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法, 其特征在于: 制备化合物C使用的催化剂为醋酸钯, 用量为B的物质的量的3~7%。

9. 根据权利要求1所述的*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法, 其特征在于:*N,N,N',N'*-四(4-甲氧羰基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺和LiOH按摩尔比1:50~70, 溶剂1,4-二氧六环和水的混合溶剂中, 体积比为2~4:1, 酸化至pH=2。

四元羧酸 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的 合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及四元羧酸 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法。

背景技术

[0002] 延长的刚性芳香羧酸类配体广泛应用于MOFs材料的构建中,这类材料通常具有良好的孔道结构、大的比表面积,使这类材料在能源气体储藏与分离、催化、化学传感及药物缓释等不同领域具有潜在应用。例如,MOFs 可以在特定的温度和压力下吸附二氧化碳,而脱附的温度只需要比吸附温度高50 °C即可。光谱分析、衍射分析以及理论计算的结果显示,该MOFs 对CO₂ 的强烈吸收是一种空前的协同过程。假如把糖块般尺寸的MOFs摊平,它的面积能有足球场那么大。由于它具有很大的比表面积和极高的孔隙率,也就具有很强的CO₂储存能力。比如2009年Long课题组(Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48(1): 128-132)在DMF和醇的溶剂中,采用溶剂热法合成了6个MOFs材料M₂(dobpdc)(dobpdc⁴⁻= 4,4'-dioxidobiphenyl-3,3'-dicarboxylate,M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn),在高于依赖于金属的阈值压力下,CO₂分子插入到金属-胺键中,诱导氨基重组形成有序排列的氨基甲酸铵分子链;显而易见,在小的温度变化范围下分离大量CO₂的能力得以完成,如果能够完成,将很大程度上降低现有的CO₂ 捕获和封存技术的难度。

[0003] 2016年,Qu课题组(Chirality. 2016, 28(4): 340-346)采用 N,N',N'' -三(4-羧基苯基)胺为配体,La(III)为金属离子在溶剂热的条件下构筑成了一种在水溶液中较稳定的荧光配位聚合物{[La(HNTB)₂(HPY)](H₂O)₆]_n(1, H₃NTB = N,N',N'' -三(4-羧基苯基)胺, PY =吡啶)。一方面La³⁺的金属簇与羧酸配体结合提升了配位聚合物在水溶液中的稳定性,另一方面功能化的H₃NTB配体在紫外光下产生较强的发射光,基于这两点可以把它作为探测Fe³⁺存在和监测硝基苯蒸汽的依据。其中在水溶液中荧光的淬灭表明对Fe³⁺具有高度选择的选择性,同时它也能快速响应大量硝基苯蒸汽。为了探究这一荧光探针对不同浓度下水溶液Fe³⁺的敏感性的强度,选取0 μM~1000 μM Fe³⁺溶液进行测试,在0 μM时荧光最强,而在1000 μM 时荧光淬灭。对于探测硝基苯蒸汽的存在,采用了薄膜设备放置在自制的装置中完成了硝基苯蒸汽实时固-气监测。延长的刚性四角羧酸配体通常能得到结构新颖、比表面积大的多微孔MOFs材料,并能改变微孔结构,使其微孔内电子环境得到优化从而提高上述应用性能,因此,设计合成结构新颖的延长多羧酸配体并应用于MOFs材料的合成已成为当今研究的热点之一。然而,大尺寸的刚性多羧酸化合物合成比较困难。因此本发明中所涉及的结构新颖的 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺是一种具有巨大潜在应用价值的配体。目前尚无文献报道该化合物。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种合成成本低、产率高、产品纯度高的新型 N,N,N',N' -四

(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺合成方法。

[0005] 本发明的*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法,合成步骤为:

(i) 以1,4-二溴苯和二苯胺为原料,加入一定量叔丁醇钠和适量催化剂,加入甲苯作为溶剂,在氮气或氩气保护下快速加入三-(2-甲基)膦,摩尔比1,4-二溴苯:二苯胺:叔丁醇钠为1:2.1~2.3:2.1~2.5,1,4-二溴苯与甲苯的用量比是1毫摩:3.0~4.5毫升。加完后在85~100℃油浴加热反应10~16小时,反应结束蒸出甲苯,加20~40 mL水稀释,二氯甲烷萃取(20~40 mL×3),收集有机相并用无水亚硫酸钠对其进行除水处理,过滤,真空浓缩,最后以石油醚和乙酸乙酯按体积比为20:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂用柱色谱法分离提纯得到化合物A:*N,N,N',N'*-四苯基-1,4-苯二胺;

(ii) *N,N,N',N'*-四苯基-1,4-苯二胺和NBS(*N*-溴代丁二酰亚胺)按摩尔比1:3.5~5.5混合后溶于一定溶剂中,*N,N,N',N'*-四苯基-1,4-苯二胺与溶剂的用量比是1毫摩:6.0~8.0毫升,在0~30℃反应2~10小时,反应结束后加饱和亚硫酸钠溶液10.0~20.0毫升,加水10~30毫升稀释,收集有机相并用无水硫酸镁对其进行除水处理,过滤,真空浓缩,最后用10~30 mL无水乙醇重结晶纯化3次,过滤、干燥得化合物B:*N,N,N',N'*-四(4-溴苯基)-1,4-苯二胺;

(iii) 在氩气或氮气保护下,在250 mL三口瓶中分别加入*N,N,N',N'*-四(4-溴苯基)-1,4-苯二胺、丙烯酸甲酯、碳酸钾、三苯基膦、四丁基溴化铵和一定量的溶DMF,摩尔比*N,N,N',N'*-四(4-溴苯基)-1,4-苯二胺:丙烯酸甲酯:碳酸钾:三苯基膦:四丁基溴化铵为1:5.0~7.0:2.0~4.0:0.1~0.3:4~6,*N,N,N',N'*-四(4-溴苯基)-1,4-苯二胺与溶剂的比为1毫摩:10.0~15.0毫升。加入一定量的钯盐作为催化剂,90℃反应30~50小时,反应结束后倒入50 mL冰水中析出沉淀,加少量的盐酸淬灭催化剂,抽滤得到大量黄色固体,加20~40 mL水稀释,二氯甲烷萃取(40~70 mL×3),收集有机相并用无水亚硫酸钠对其进行除水处理,过滤,蒸出二氯甲烷溶剂得粗产物,最后以二氯甲烷和石油醚按体积比为10:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂用柱色谱法分离提纯得到化合物C:*N,N,N',N'*-四(4-甲氧羰基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺;

(iv) 将*N,N,N',N'*-四(4-甲氧羰基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺和LiOH按摩尔比1:50~70加入1,4-二氧六环和水的混合溶剂中,体积比为2~4:1,95℃回流8~14小时,蒸除过量1,4-二氧六环,加水稀释,加入过量的稀HNO₃酸化至pH=2,析出黄色固体,真空干燥得最终化合物D:*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺。

[0006] 所述的一种四元羧酸*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法,制备A时,在氮气或氩气保护下快速加入三-(2-甲基)膦,摩尔比1,4-二溴苯:二苯胺:叔丁醇钠为1:2.1~2.3:2.1~2.5,1,4-二溴苯与甲苯的用量比是1毫摩:3.0~4.5毫升。

[0007] 所述的四元羧酸*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法,制备A以甲苯作为溶剂,在85~100℃油浴加热反应10~16小时,反应结束蒸出甲苯,加20~40 mL水稀释,二氯甲烷萃取(20~40 mL×3),柱层析纯化A以石油醚和乙酸乙酯按体积比为20:0.8~1.2。

[0008] 所述的四元羧酸*N,N,N',N'*-四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法,其特征在于:制备化合物A使用的催化剂为双(二亚苄基丙酮)钯,用量为1,4-二溴苯摩尔数的0.5~1.2%。

[0009] 所述的一种四元羧酸 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法,制备化合物B时,A和NBS的摩尔比为1:3.5~5.5,需加50~80mL二氯甲烷作溶剂。

[0010] 所述的四元羧酸 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法,其特征在于:制备化合物B时,纯化B用10~30 mL无水乙醇重结晶3次。

[0011] 所述的四元羧酸 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法,制备化合物C时,摩尔比B:丙烯酸甲酯:碳酸钾:三苯基膦:四丁基溴化铵为1:5.0~7.0:2.0~4.0:0.1~0.3:4~6。需加50mL DMF作溶剂。纯化C用二氯甲烷和石油醚按体积比为10:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂。

[0012] 所述的一种四元羧酸 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法,制备化合物C使用的催化剂为醋酸钯,用量为B的物质的量的3~7%。

[0013] 所述的四元羧酸 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法, N,N,N',N' -四(4-甲氧羰基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺和LiOH按摩尔比1:50~70,溶剂1,4-二氧六环和水的混合溶剂中,体积比为2~4:1,酸化至pH=2。

[0014] 用本方法合成结构新颖的 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的有益效果是:延长的刚性四羧酸类配体广泛应用于MOFs材料的合成中,这类材料通常具有有序的孔道结构、大的比表面积,使这类材料在气体储藏与分离、化学传感、催化及药物缓释等不同领域具有潜在应用。延长的刚性四羧酸配体通常能得到结构新颖、比表面积大的多微孔MOFs材料,并能改变微孔结构,使其孔道内电子环境得到优化从而提高上述应用性能,因此,设计合成结构新颖的延长多羧酸配体并应用于MOFs材料的合成已成为当今研究的热点之一。然而,大尺寸的刚性多羧酸化合物合成比较困难。因此,用本方法合成结构新颖的 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺是一种具有巨大潜在应用价值的四元羧酸配体。

附图说明

[0015] 图1 本发明中目标化合物D的结构式示意图。

[0016] 图2 本发明中化合物A和B结构式的合成示意图。

[0017] 图3 本发明中化合物C和D的合成示意图。

具体实施方式

[0018] 本发明的 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺的合成方法,合成步骤为:

以1,4-二溴苯,二苯胺为原料经Buchwald-Hartwig 芳胺化反应生成 N,N,N',N' -四苯基-1,4-苯二胺(A),A与NBS溴化反应生成 N,N,N',N' -四(4-溴苯基)-1,4-苯二胺(B),合成路线如图2所示。B与丙烯酸甲酯经Heck反应生成 N,N,N',N' -四(4-甲氧羰基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺(C),C最后水解得到目标化合物 N,N,N',N' -四(4-羧基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺(D),合成路线如图3所示。

[0019] 具体实施例如下:

(i) 如图2所示:称取1,4-二溴苯(2.9 g, 12.3 mmol),二苯胺(5.0 g, 29.6 mmol),双(二亚苄基酮)钯(0.04 g, 0.07 mmol),叔丁醇钠(2.9 g, 30.2 mmol)于250 mL三口瓶

中,加入50 mL甲苯,通入氩气15 min后迅速加入3.5 mL三-(2-甲基)膦,氩气保护下90 °C油浴反应12 h,反应结束蒸出甲苯,加30 mL水稀释,二氯甲烷萃取(30 mL×3),收集有机层,无水Na₂SO₃干燥、过滤,蒸出溶剂得反应粗产物,干燥后经硅胶柱层析(洗脱剂:石油醚/乙酸乙酯=20:1)纯化,得白色粉末A(3.04 g, 7.4 mmol),产率60%。熔点:197~198 °C。

[0020] 化合物A核磁¹H NMR、¹³C NMR和高分辨质谱数据:¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.28 ~7.22 (m, 8H), 7.11 (m, 8H), 6.98 (m, 8H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 142.82, 132.12, 129.15, 125.42, 123.70, 122.38. HRMS (ESI), C₃₀H₂₄N₂, 实测值(计算值), *m/z*: 413. 5245[M+H]⁺ (413.5250)。

[0021] (ii) 如图2所示:称取*N,N,N',N'*-四苯基-1,4-苯二胺(4.0 g, 9.7 mmol)于250 mL三口瓶中,缓慢向三口瓶中加入60 mL二氯甲烷,加入NBS (6.9 g, 38.8 mmol),室温搅拌4 h,停止反应,加入饱和Na₂SO₃溶液,分离有机相,无水MgSO₄干燥、过滤,蒸出氯仿得反应粗产物,无水乙醇重结晶3次,蒸馏水洗涤沉淀,得白色粉末B(6.9 g, 9.5 mmol),产率,98%。熔点:99~101 °C。

[0022] 化合物B核磁¹H NMR、¹³C NMR和高分辨质谱数据:¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.34 (m, 4H), 7.26 (m, 4H), 7.08 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H), 6.95 (m, 8H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ:132.31, 132.17, 131.90, 129.40, 125.46, 125.08. HRMS (ESI), C₃₀H₂₀Br₄N₂, 实测值(计算值), *m/z*: 729. 1084[M+H]⁺ (729.1092)。

[0023] (iii) 如图3所示:在250 mL三口瓶中分别加入*N,N,N',N'*-四(4-苯基溴)-1,4-苯二胺(3.0 g, 4.1 mmol)、丙烯酸甲酯(2.1 g, 6.0 eq)、K₂CO₃(1.5 g, 10.9 mmol)、PPh₃(0.13 g, 0.5 mmol)和四丁基溴化铵(6.3g, 20.5 mmol),依次加入250 mL三口烧瓶中,加入50 mL的DMF作为溶剂,通入Ar 10 min后,加Pd(OAc)₂(0.02 g, 5.0 mmol%),120°C反应48 h,反应结束后倒入50 mL冰水中析出沉淀,加少量的盐酸淬灭催化剂,抽滤得到大量黄色固体,加30 mL水稀释,二氯甲烷萃取(60 mL×3)收集有机层,无水Na₂SO₃干燥、过滤,蒸出二氯甲烷溶剂得粗产物,干燥后经硅胶柱层析(洗脱剂:二氯甲烷/石油醚=10:1)纯化,得淡黄色粉末C(2.8 g, 3.7mmol),产率90.3%。熔点:335-340°C。

[0024] 化合物C核磁¹H NMR、¹³C NMR和高分辨质谱数据:¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.12-8.00 (m, 8H), 7.48 (d, *J* = 30.2 Hz, 4H), 7.37-7.31 (m, 8H), 7.14 (s, 4H), 6.31 (d, *J* = 30.2 Hz, 4H), 3.77 (s, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.23, 145.50, 144.27, 137.71, 132.81, 132.03, 128.19, 123.50, 116.07, 52.01. HRMS (ESI), C₄₆H₄₀N₂O₈ [M+Na]⁺, 实测值(计算值), *m/z*: 771.8172 (771.8184)。

[0025] (iv) 如图3所示:在250 mL的圆底烧瓶里依次加入*N,N,N',N'*-四(4-甲氧羰基乙烯基苯基)-1,4-苯二胺(2.0 g, 3.7 mmol), LiOH (5.0 g, 208.3 mmol)加入到250 mL圆底烧瓶中,加入60 mL 1,4-二氧六环和20 mL水,95°C反应12 h,蒸出1,4-二氧六环,加入适量的水溶解羧酸钠盐,过滤,滤液中加稀HNO₃酸化至PH为2,析出沉淀,静置,倾倒入上层清液,抽滤、干燥的目标化合物黄色沉淀D(3.26 g, 3.65 mmol),产率98.8%。熔点大于350 °C。

[0026] 化合物D核磁¹H NMR、¹³C NMR和高分辨质谱数据:¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.11-8.01 (m, 8H), 7.45 (d, *J* = 30.2 Hz, 4H), 7.38-7.30 (m, 8H), 7.14 (d, *J* = 2.1 Hz, 4H), 6.27 (d, *J* = 30.2 Hz, 4H). ¹³C NMR (101MHz, DMSO-*d*₆) δ 170.46, 145.50, 143.73, 137.72, 132.81, 132.03, 128.19, 123.50, 115.05 HRMS (EI),

$C_{42}H_{32}N_2O_8 [M+Na]^+$, 实测值 (计算值), m/z : 715.7116 (715.7121)。

[0027] 以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 任何未脱离本发明技术方案内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明技术方案的范围。

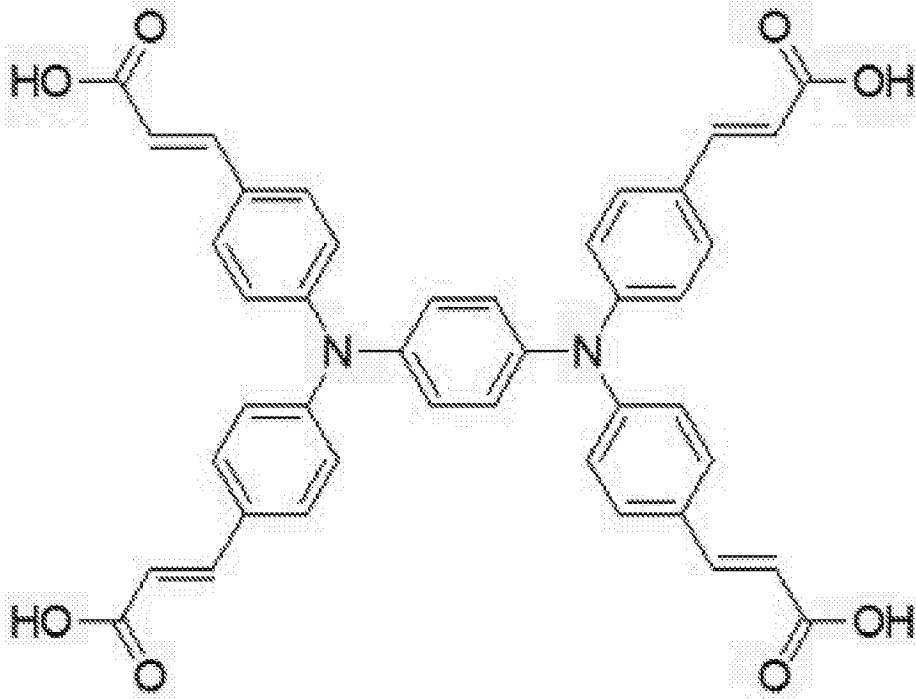


图1

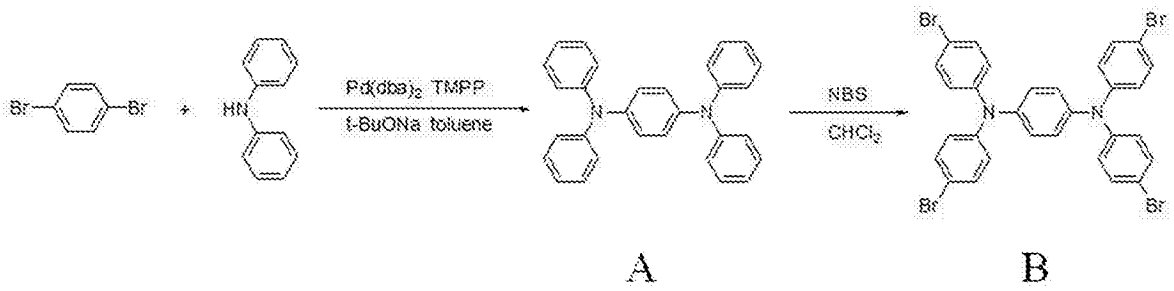


图2

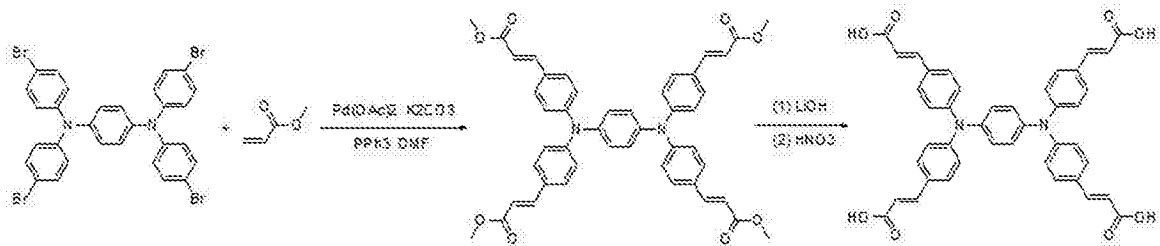


图3