

对烷基苯甲醛的合成

刘小帆, 申东升, 欧阳星星, 杨广照, 管小艳

(湘潭大学 化学学院, 湖南 湘潭 411105)

〔摘要〕以甲苯、乙苯、异丙苯、叔丁基苯为基本原料, 分别经 Blanc 氯甲基化、乌洛托品氧化(Sommelet)两步反应, 合成了 4 种对烷基苯甲醛——对甲基苯甲醛、对乙基苯甲醛、对异丙基苯甲醛、对叔丁基苯甲醛。探讨了各步反应机理及原料配比、反应温度、催化剂等因素对反应的影响, 确定了合成 4 种对烷基苯甲醛的最佳反应条件。在选择的实验条件下, 总收率都在 75% 以上。产物结构经元素分析、IR 和 ^1H NMR 确证, 用液相色谱进行定量分析。

〔关键词〕Blanc 氯甲基化; Sommelet 反应; 对烷基苯甲醛

〔文章编号〕1000-8144(2004)10-0968-04

〔中图分类号〕TQ 244.1

〔文献标识码〕A

对烷基苯甲醛是有机合成中一类非常重要的中间体, 在香料工业和医药合成中应用相当广泛, 还可用于纤维、染料和增白剂的合成^[1], 其市场需求量日益增大。

对烷基苯甲醛的合成方法很多, 具有代表性的主要有烷基苯的 Gatterman-Koch 反应、对烷基苯的直接氧化法两种, 但都存在选择性差、收率低、产物分离困难、产品质量不佳的缺点^[2-4]。其中, 异丙苯和叔丁基苯尤其容易在 Gatterman-Koch 反应中发生歧化副反应^[5]; 直接氧化法虽然反应速率快, 工艺成熟, 但反应条件苛刻, 氧化副产物较多。

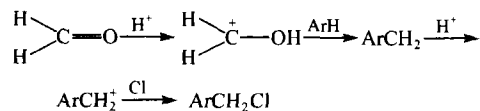
本工作采用廉价易得的原料烷基苯(甲苯、乙苯、异丙苯、叔丁基苯), 经 Blanc 氯甲基化、乌洛托品氧化(Sommelet)两步反应^[6], 制备对甲基苯甲醛、对乙基苯甲醛、对异丙基苯甲醛、对叔丁基苯甲醛 4 种物质。此合成方法操作简单, 反应条件温和, 收率高, 具有潜在的工业应用价值。

1 实验部分

1.1 反应原理

1.1.1 烷基苯的 Blanc 氯甲基化反应

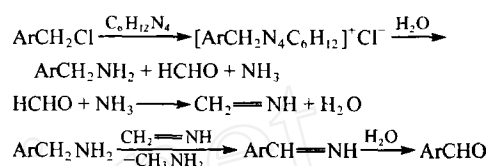
在催化剂的作用下, 烷基苯与多聚甲醛反应可引入氯甲基, 其反应历程^[7]为:



1.1.2 烷基氯苯的 Sommelet 反应

在烷基氯苯的 Sommelet 反应中, 除主反应外, 还有少许原料发生副反应^[5]。

主反应:



副反应:



式中, Ar 表示芳基。

1.2 主要试剂与分析仪器

甲苯、乙苯为分析纯, 异丙苯和叔丁基苯为自制^[8], 其余皆为分析纯。

Bio-RanFPS-40 红外光谱仪, KBr 压片; 日立 655 型高效液相色谱(HPLC)仪; Varian-400MHz 核磁共振仪。

1.3 实验方法

1.3.1 Blanc 氯甲基化反应

在三颈瓶上配好搅拌器、附有氯化钙干燥管的回流冷凝管以及进气管, 向瓶中加入烷基苯和多聚甲醛(摩尔比为 4/1), 搅拌均匀后, 再加入研碎的氯化锌(加入量为多聚甲醛物质的量的 0.6 倍)及 1.0 g 四乙基氯化铵; 固体氯化锌在搅拌下与烷基苯逐渐成为一相。将混合物加热至约 65 °C, 同时在激烈的搅拌下, 迅速通入干燥的氯化氢气体, 将混合物继续搅拌加热至不再吸收氯化氢, 且多聚甲醛基本消失。冷却后, 依次用水和饱和碳酸氢钠溶液洗涤有机层, 用无水碳酸钾干燥, 回收部分烷基苯后, 减压蒸馏, 得到相应的烷基苯基氯。用红外光谱测定产物的结构, 用液相色谱测定其纯度均大于 95%, 收

〔收稿日期〕2004-04-19;〔修改稿日期〕2004-06-21。

〔作者简介〕刘小帆(1970-), 女, 湖南省益阳市人, 硕士生, 工程师, 电话 0732-8841007, 电邮 he.123@mail.china.com。联系人: 申东升, 电话 0732-8292477, 电邮 sds@xtu.edu.cn。

率为 88.0%~91.5%。

1.3.2 Sommelet 反应

将烷基苄基氯与乌洛托品(摩尔比 1/1.4)在装有一定量水的三口烧瓶中混合,搅拌均匀后,加入同体积的乙醇,加热至回流。慢慢滴加乙酸(乙酸和乙醇的摩尔比为 3),继续回流 4~5 h。为使反应完全,补加一定量的浓盐酸。冷却后,分取上层清液。用水洗至中性,无水硫酸镁干燥后减压蒸馏,得无色对烷基苯甲醛液体。用红外光谱及核磁共振谱测定产物的结构,用液相色谱测定其纯度均大于 97%。收率为 88%~92%。

2 结果与讨论

2.1 烷基苯的 Blanc 氯甲基化反应

2.1.1 物料配比的影响

物料比对烷基苯单氯甲基化反应转化率的影响见表 1。从表 1 可看出,烷基苯与多聚甲醛的摩尔比为 4/1 时,单氯甲基化反应的转化率达到较高值。摩尔比低于 4/1 时,由于多氯甲基副反应的发生,导致单氯甲基化反应的转化率下降,摩尔比高于 4/1 时,单氯甲基化反应的转化率变化不大。

表 1 物料比对 Blanc 氯甲基化反应的影响
Table 1 Effect of feed ratio on Blanc chloromethylation

$n(\text{Alkyl benzene})/$ $n(\text{Paraformaldehyde})$	Yield, %			
	1-(Chloromethyl)- 4-methyl benzene	1-(Chloromethyl)- 4-ethyl benzene	1-(Chloromethyl)- 4-methylethyl benzene	1-(Chloromethyl)- 4-(1,1-dimethylethyl)benzene
1/1	56.4	54.2	52.0	53.8
2/1	74.8	73.2	71.2	72.0
3/1	86.5	85.0	83.0	81.6
4/1	90.0	91.5	89.0	88.4
5/1	90.6	92.0	89.0	89.4
6/1	90.8	92.6	89.4	88.7

2.1.2 反应温度的影响

据文献^[7]报道,Blanc 氯甲基化反应为芳烃首先与形成的羟甲基正离子发生亲电取代反应生成苄醇,然后再与 HCl 反应生成苄氯。实验中由于芳环上供电子基烷基的存在,使得其活性较高,不需要太高的

反应温度。温度对 Blanc 氯甲基化反应的影响见表 2。反应温度低于 40 °C 时,由于多聚甲醛较难溶解,反应速率很缓慢;高于 80 °C 时,会增加二芳基甲烷副产物以及二氯甲基化副产物的生成,导致收率降低。选择 60~65 °C 为适宜的氯甲基化反应温度。

表 2 反应温度对 Blanc 氯甲基化反应的影响
Table 2 Effect of reaction temperature on Blanc chloromethylation

$t/^\circ\text{C}$	Yield, %			
	1-(Chloromethyl)- 4-methyl benzene	1-(Chloromethyl)- 4-ethyl benzene	1-(Chloromethyl)- 4-methylethyl benzene	1-(Chloromethyl)- 4-(1,1-dimethylethyl) benzene
30	42.4	44.0	42.5	43.8
45	51.6	50.2	48.2	45.0
60	89.5	91.0	88.7	88.6
65	90.0	91.5	89.0	88.0
80	78.3	72.6	68.3	62.0
90	74.0	70.8	67.4	61.7

2.1.3 催化剂的影响

据文献^[9,10]报道,Blanc 氯甲基反应的催化剂不同,芳烃氯甲基化反应的产物也不同;在相转移催化剂季胺盐的存在下,可以改善烷基苯氯甲基化反应

的选择性。实验中采用相转移催化剂四乙基氯化铵 (TEBA),使烷基苯的对位氯甲基化反应的转化率达到 95%,选择性达到 98%,提高了烷基苯对位氯甲基化反应产物的收率(见表 3)。

表 3 催化剂对产品分布和收率的影响
Table 3 Effect of catalyst on product distribution and yield

Dosage of TEBA/g	$n(1-(\text{Chloromethyl})-4\text{-alkyl benzene})/$ $n(1-(\text{Chloromethyl})-3\text{-alkyl benzene})$	Yield of 1-(Chloromethyl)- 4-alkyl benzene, %
0	78	90.0
1.0	98	91.5

2.1.4 正交实验分析

对烷基苯的氯甲基化反应是一个典型的芳香族亲核取代反应,4-位上的烷基使芳环较活泼,位置竞争反应使产物变得复杂。在初步实验的基础上,综合诸多因素的影响,以甲苯为例,进行了正交实验。由不同水平的极差分析可知,反应温度对收率的影响最大,催化剂用量的影响最小。 $L^9(3^4)$ 正交实验结果见表4。

2.2 Sommelet 反应

由于实验中对烷基苯基氯上的苯环活泼性适中,非常适合于该反应,因此,4种烷基苯基氯发生氧化反应所得相应醛的收率都在88%以上。但是,为使反应中所生成的Schiff碱彻底水解,应在反应后补加一些浓盐酸再回流15 min。副反应所生成的N-甲基芳胺可通过使用过量乌洛托品或将苯基化合物滴入乌洛托品溶液中的方法加以抑制^[11]。烷基苯基氯与乌洛托品的摩尔比对收率的影响见表

5。从表5可见,最适宜的烷基苯基氯与乌洛托品摩尔比为1/1.4。

表4 甲苯氯甲基化反应的正交实验结果

Table 4 Orthogonal experiment results of toluene chloromethylation

Number	n (Toluene)/ n (Paraformaldehyde)	t/°C	Dosage of catalyst/g	Yield, %
1	3/1	40	0.0	50.4
2	3/1	60	0.5	86.7
3	3/1	80	1.0	79.6
4	4/1	40	0.5	51.8
5	4/1	60	1.0	90.0
6	4/1	80	0.0	78.3
7	5/1	40	1.0	52.1
8	5/1	60	0.0	90.3
9	5/1	80	0.5	80.5
k_1	72.2	51.4	73.0	
k_2	73.4	89.0	73.0	
k_3	74.3	79.5	73.9	
R	2.1	38.1	0.9	

表5 烷基苯基氯与乌洛托品的摩尔比对收率的影响

Table 5 Effect of feed ratio on yield of 4-alkylbenzaldehyde

n(1-(Chloromethyl)-4-alkyl benzene)/ n(Hexa-methylenetetramine)	Yield, %			
	4-Methyl- benzaldehyde	4-Ethyl- benzaldehyde	4-(1-Methylethyl)- benzaldehyde	4-(1,1-Dimethylethyl)- benzaldehyde
1/1.0	71.0	72.5	72.0	73.4
1/1.2	82.3	83.1	82.8	84.0
1/1.4	88.0	90.0	89.2	92.0
1/1.5	88.2	89.5	89.0	91.3

3 结论

(1) 通过 Blanc 氯甲基化和 Sommelet 反应合成了4种对烷基苯甲醛,方法操作简单,反应条件温和,收率较高。用 IR, ^1H NMR 对中间体氯甲基化合物和最终产物的结构进行了鉴定。

(2) 确定了4种烷基苯氯甲基化反应的最佳反应条件:烷基苯与多聚甲醛的摩尔比为4/1,催化剂为氯化锌(用量为多聚甲醛物质的量的0.6倍)及1.0 g 四乙基氯化铵,并通入干燥的氯化氢气体,反应温度为60~65 °C,反应时间为5~6 h。

参 考 文 献

1 岳可芬,周春生,顾焕等.对甲基苯甲醛的 Grignard 试剂合成法.应用化学,2002,19(9):905~907

2 Noboru S T. Method for Production of Substituted Benzaldehyde. US 5 136 104. 1992
3 杜泽学,倪卫东,段启伟等.甲苯氯化合成对甲基苯甲醛.化工进展,2002,21(6):372~374
4 岳可芬,周春生,史真等.对甲基苯甲醛的合成.化学试剂,2002,24(5):296~297
5 姚蒙正,程倡柏编.精细化工产品合成原理.北京:中国石化出版社,2000.402~403
6 Agric J. Triqui & Reineccius. Food Chem, 1995, 43:1 883~1 889
7 高鸿宾编.实用有机化学辞典.北京:高等教育出版社,1997.634~635
8 许克勋编.有机化工原料及中间体便览.沈阳:辽宁省石油化工出版社,1988.343~344
9 申东升.芳香烃氯甲基化的综述.化学研究与应用,1999,11(3):229~234
10 申东升.氯化黄樟素的氯甲基化反应.合成化学,1997,5(2):202~203
11 March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1985.1 082~1 083

Synthesis of 4-Alkylbenzaldehyde

Liu Xiaofan, Shen Dongsheng, Ouyang Xingxing, Yang Guangzhao, Guan Xiaoyan

(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan Hunan 411105, China)

[Abstract] Four kinds of 4-alkylbenzaldehyde—4-methyl-benzaldehyde, 4-ethyl-benzaldehyde, 4-(1-methylethyl)-benzaldehyde, 4-(1,1-dimethylethyl)-benzaldehyde were synthesized separately from four relevant alkylbenzenes—4-methyl benzene, 4-ethyl benzene, 4-(1-methylethyl) benzene, 4-(1,1-dimethylethyl) benzene, taken as raw materials and processed by two step reaction, Blanc chloromethylation and Sommelet oxidation. Reaction mechanism, and effects of different feed ratio, reaction temperature, catalysts of Blanc chloromethylation and Sommelet oxidation were studied. Optimum reaction conditions were obtained. The product yields were all above 75%. The products were characterized by mean of HPLC, IR and ^1H NMR.

[Keywords] Blanc chloromethylation; Sommelet reaction; 4-alkylbenzaldehyde

(编辑 安静)

· 技术动态 ·

华东理工大学生物质制燃料油技术通过鉴定

华东理工大学承担的上海市科委重点攻关项目——生物质快速裂解制燃料油技术及应用研究,通过上海市科委主持的专家鉴定。

华东理工大学在小型流化床快速裂解装置上以木屑为原料,液体产率达 70%,他们对生物质裂解液体产品的水相和油相组分进行了分析及尾气净化,并实现了尾气循环。课题组对燃料油燃烧特性进行了分析,并建立了 50 kg/h 的冷模裂解装置,为进一步放大奠定了基础。

抚顺石化院开发出成套环保技术

中国石化抚顺石油化工研究院开发出一批性能优、效果好、成本低的成套环保技术,目前已在多家石油化工企业得到推广应用。

抚顺石化院开发的碱渣及废水处理技术,用于汽油和液态烃碱洗、乙烯裂解等多种废碱液的处理,解决了炼油厂长期存在的废碱液污染和高浓度废水处理的难题。

该院开发的两段好氧法处理精对苯二甲酸生产废水工艺技术,在乌鲁木齐石化总厂应用后,不仅不耗碱,而且治理效果显著。

为解决炼油催化剂生产排放的废水中氨氮超高的问题,他们开发了悬浮物处理技术,在解决了排放超标问题的同时,还可回收流失的半成品,仅成胶过滤废水每年可回收胶体近 400 多 t,价值 400 多万元。

为及时处理炼油污水及采油废水,该院成功开发出 ZB

系列有机絮凝剂产品。与目前炼化企业普遍使用的絮凝剂 PAC 相比,该产品具有投药量少、除油效果好、水溶性好、使用方便、储存期长等特点,可用于石油开采、石油炼制、石油化工和其它工业的含油废水处理等。

兰州石化公司丁二烯装置改扩建成功

兰州石化公司为了有效地利用年产 240 kt 乙烯装置联产的碳四馏分,对原有的乙腈法抽提丁二烯和 MTBE/1-丁烯装置进行改扩建,使丁二烯装置生产能力在 35 kt/a 的基础上提高到 45 kt/a,MTBE/1-丁烯装置的能力分别提高到 20 kt/a 和 12 kt/a。

乙腈法抽提丁二烯装置在 1996 年 350 kt/a 改造的基础上由于 2003 年改扩建,2004 年消除局部瓶颈,优化工艺流程和工艺条件,降低了萃取塔的回流比,由原来的 6 降低为 3.6~4,强化了原有设备,利用原有塔的筒体和塔内件,塔板间距不变,仅将原有的导向浮阀塔板更换为清华大学择华公司的 ADV 高效微分浮阀塔板,同时将部分降液管和出口堰进行修改,更换部分能力不够的泵和换热器,使其装置生产能力提高了 50% 以上,碳四加料量由 7 t/h 增加到 11.5 t/h,因受原料限制,碳四加料量经常保持在 10 t/h 左右,产品丁二烯质量分数平均为 99.7%,炔烃总质量分数为 9×10^{-6} ,其中乙烯基乙炔为 3×10^{-6} ,2004 年 6 月生产丁二烯 3 367 t,7 月为 3 694 t,每吨丁二烯耗蒸汽 2.5 t,耗循环水 176 t,耗电 85 kWh,系历年来最好水平。

(兰州化学工业公司工程公司 童俊国)