

## 生产与提纯技术

## 硝酸氧化法合成对叔丁基苯甲酸

杨广照, 申东升, 刘小帆\*, 管小艳

(湘潭大学 化学学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要:报道了以硝酸为氧化剂,把对叔丁基甲苯氧化成对叔丁基苯甲酸的新方法。在初步实验的基础上,对硝酸浓度、反应温度、反应时间等因素进行了正交实验,找到了反应的最佳条件。该方法工艺简单可行,成本较已有生产方法降低,适合于工业化生产。

关键词:对叔丁基苯甲酸;对叔丁基甲苯;硝酸;氧化反应

中图分类号:O625.51 文献标识码:A 文章编号:0258-3283(2004)06-0376-02

对叔丁基苯甲酸是一种重要的有机合成中间体。作为醇酸树脂的改性剂,它能改善树脂的光泽、色调,加快树脂的干燥时间,提高耐化学品的性能。其铵盐能改善磨擦部件的工作性能和防止生锈,故用作切削油、润滑油的添加剂。其钠盐、钡盐、锌盐可作聚合物的稳定剂和成核剂<sup>[1,2]</sup>。对叔丁基苯甲酸的合成方法主要有:液相溶剂氧化法,以醋酸作溶剂,醋酸铅作为氧化剂,在较低温度下合成对叔丁基苯甲酸<sup>[3]</sup>;液相非溶剂氧化法,不用任何溶剂,用醋酸钴和溴化钠作为催化剂,在 170 的温度下用空气氧化得产物<sup>[4,5]</sup>;高温气相氧化法,在催化剂存在下,高温使对叔丁基甲苯汽化氧化制得对叔丁基苯甲酸<sup>[6]</sup>;另外,还有电化学氧化法<sup>[7]</sup>。发达国家早有产品投放市场,但国内尚无完备的生产工艺,因此开发经济实用的新工艺具有十分重要的经济意义。

最近,我们研究发现,用价廉易得的硝酸作为氧化剂氧化对叔丁基甲苯,不需添加任何催化剂,即可得对叔丁基苯甲酸粗品。然后用氢氧化钠溶解,除去有机杂质及不溶物,再酸化得纯净的对叔丁基苯甲酸。该法一次性转化率高,选择性好,能耗低,避免了用空气氧化法的转化率低等诸多缺点,具有较大的实用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

IFS88 型红外光谱仪(惠普公司);HP1090 型液相色谱仪(惠普公司);X<sub>4</sub> 型数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)。

对叔丁基甲苯(工业试剂);硝酸(分析纯);氢

氧化钠(分析纯);盐酸(分析纯)。

### 1.2 粗品对叔丁基苯甲酸的制备

在 500mL 高压釜中,加入 26mL (0.2mol, 29.6g) 对叔丁基甲苯,68% 的 26mL (0.4mol, 37g) 硝酸,加 215mL 水,盖好釜盖。开动反应搅拌装置,升温至 180,反应 8h。通冷却水冷却,打开反应釜,大部分固体沉积于反应釜底部,少量附着于反应釜冷却管上。收集固体,过滤,干燥,得 34.5g,收率 95.5%。

### 1.3 对叔丁基苯甲酸的提纯

称取 10g 氢氧化钠,加 90mL 水,配成 10% 的氢氧化钠溶液,将上述固体加入其中,待充分溶解后,过滤,滤液用盐酸调 pH 至 3 左右,此时有大量结晶析出。静置,过滤,得 33.4g,产率 98.2%。产物进行红外光谱分析,显示出对叔丁基苯甲酸的特征峰。通过 HPLC 分析,其含量为 98.4%。熔点 164~166 (文献值 164~165)。

## 2 结果与讨论

在研究对叔丁基苯甲酸的合成过程中,考虑了硝酸浓度、反应温度、反应时间对合成产物的影响。

### 2.1 硝酸浓度对产物的影响

选择了两种温度下的系列硝酸浓度实验,曲线 1 的反应温度为 160,曲线 2 的反应温度为 180。硝酸浓度对反应的影响见图 1。

收稿日期:2003-10-02

作者简介:杨广照(1972-),男,汉族,湖南长沙人,硕士研究生,主要从事精细有机合成研究。

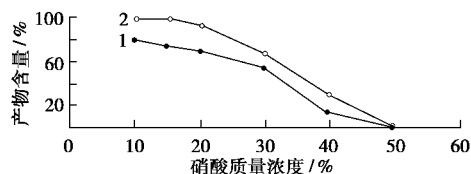


图 1 硝酸浓度对反应的影响

1. 160 ; 2. 180

图中产物含量由液相色谱 (HPLC) 归一化法得出。由图可看出,随着硝酸浓度的降低,对叔丁基苯甲酸的含量趋势升高,硝酸质量浓度降至 10% 左右,温度在 180 时含量达到最高值,硝酸质量浓度高于 50% 时得不到所需产物。另外,在此实验中大致也可看出温度对产物的影响,温度高的系列含量明显高于温度低的系列。

## 2.2 反应温度对产物的影响

在考虑反应温度的影响时我们选定硝酸质量浓度为 10%, 温度对产物的影响见图 2。

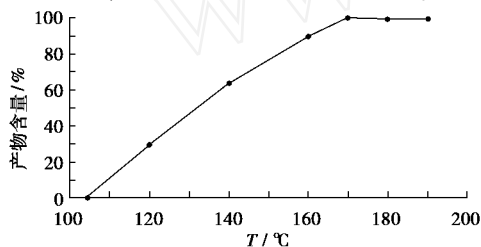


图 2 温度对产物的影响

由图可看出,反应物在回流温度时得不到所需产物,随着温度的升高,产物含量明显呈升高的趋势,170 时含量达到最高值,继续升高温度含量几乎不再变化。

## 2.3 反应时间对反应的影响

大量实验发现,反应时间只影响反应转化率,而不影响产物选择性。也就是说,它不影响产物的含量,只影响产物的收率。在实验时能明显的看到,反应时间不够时反应釜上面浮有一层液态的有机物,经分析是原料对叔丁基甲苯。

表 1 反应时间、反应温度和硝酸质量浓度对反应的影响

序号	温度/	质量浓度/ %	时间/h	产率/ %	含量注/ %
1	170	15	4	78.3	89.6
2	170	10	6	82.5	97.5
3	170	8	8	81.4	98.1
4	180	15	6	83.7	90.1
5	180	10	8	95.5	98.4
6	180	8	4	87.5	96.9
7	190	15	8	89.6	87.8
8	190	10	4	91.5	98.2
9	190	8	6	92.0	99.0

注:含量由 HPLC 归一法得出。

## 2.4 正交实验结果

在初步实验的基础上,选择了硝酸浓度、反应温度、反应时间等因素进行正交实验,结果于表 1。

由表中结果的极差分析可知,反应温度对产率的影响最大。综合考虑各种因素,我们选择反应条件为温度 180, 反应时间 8h, 硝酸质量浓度为 10%。按此条件合成对叔丁基苯甲酸,含量达 98.4%, 收率为 95.5%。

## 参考文献:

- [1] Kenji H. Metal deposition film laminated with polymerized natural organic, their manufacture, and electric capacitors and packaging bags thereof [P]. JP:200094587, 2000-04-04.
- [2] Carswell W E., Paley M S, et al. Polymer thin film growth in microgravity [J]. *Polym. Prepr.*, 2000, **41**(1): 1068-1069.
- [3] 薛晓莺, 薛为岚, 余仕汝, 等. 对叔丁基苯甲酸的合成 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2000, **26**(2): 215-217.
- [4] Ishii Y, Sakaguchi S. A new strategy for alkane oxidation with O<sub>2</sub> using N-hydroxyphthalimide (NHPI) as a radical catalyst [J]. *Catal. Sur. Jpn.*, 1999, **3**(1): 27-35.
- [5] 田哲宏, 阎圣刚, 等. 催化氧化法合成对叔丁基苯甲酸 [J]. *精细化工*, 2003, **20**(3): 190-192.
- [6] Kulhánek J, Decuzon M, Cal J F, et al. Steric effects and steric hindrance to resonance in *tert*-butylbenzoic acid in the gas phase and in solution [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, (7): 1589-1594.
- [7] Vaze A S, Sawant S B, Pangarkar V G. Electrochemical oxidation of *p*-*tert*-butyltoluene to *p*-*tert*-butylbenzaldehyde [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1998, **28**(6): 623-626.

**Synthesis of *p*-*tert*-butylbenzoic acid by oxidizing with nitric acid** YANG Guangzhao, SHEN Dongsheng, LIU Xiaofan\*, GUAN Xiaoyan (College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105), *Huaxue Shiji*, 2004, **26**(6), 376~377

**Abstract:** In this article, the synthesis of *p*-*tert*-butylbenzoic acid by using nitric acid as the oxidizing agent was introduced. The raw material was *p*-*tert*-butyltoluene. Three kinds of conditions which affected the reaction were discussed: The concentration of nitric acid, the temperature and time of the reaction. The best condition was also found by way of orthogonal experimental design. This simple synthetic route was appropriate for industrial production.

**Key words:** *p*-*tert*-butylbenzoic acid; *p*-*tert*-butyltoluene; nitric acid; oxidation