

用相转移催化剂合成间甲苯甲酸初探

周肇俊 陈阳生 张玉霞 谭仲嘉 黄波

摘要 本文探讨了由间二甲苯被稀硝酸氧化为间甲苯酸的过程中,反应温度, HNO₃ 浓度,特别是不同种类,不同剂量的相转移催化剂对其所产生的影响。

间甲苯甲酸是生产驱蚊剂“一扫光”的基本原料,但一直无理想而方便的合成方法,而其异构体邻甲苯甲酸的合成却能得到满意的产率[1]。为此我们采取新的催化剂,试图在这方面进行一些探讨。

近二、三十年来逐渐兴起了一种用于多相反应的有效催化剂——相转移催化剂。利用它催化多相反应,常能使反应平稳、温和地进行,且产率升高。目前,以这一新的合成技术来改进经典的合成反应,已大大开拓了其在工业生产和实验室合成中的应用范围,因此,我们联想到本合成的主要问题之一在于反应物处于不相溶的两相中,正好可利用相转移催化剂的这种优良性能,于是,我们便开始了这样一种新的尝试——用相转移催化剂合成间甲苯甲酸。

间甲苯甲酸的合成原理

主反应:



付反应:



反应物中各项常数见表一:

实验操作

在250ml三口瓶中依次加入40ml间二甲苯,0.8g催化剂C₁₈H₃₃N(CH₃)₃Br及100ml 1:1的稀硝酸、搅拌,加热,控制温度在150~160°C,四小时后,将反应混和物倒入装

表一

名称	常数	分子量	性状	折光率 (25°C)	密度	熔点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度			
								冷水	热水	醇	醚
间二甲苯		106.16	无色液体	1.4973	0.8684	-47.4	139.3	难	难	易	易
间甲苯甲酸		136.14	白色或淡黄色结晶	/	1.0543	111-113	263	微	易	易	易
间苯二甲酸		166.15	白色结晶	/	/	345-348	升华	难	微	易	易

水的烧杯中，冷至室温后过滤。将所得滤渣溶于10%的NaOH溶液中，调节pH值为12~13然后用30ml乙醚分两次萃取未反应的间二甲苯。舍去乙醚层，在水层中加盐酸至pH值为1~2，过滤，将所得滤渣用水重结晶得浅黄色针状晶体，烘干，测熔点。

实验结果及讨论

此实验中，我们探讨了反应温度，硝酸浓度以及相转移催化剂种类和剂量对反应的产率和得率的影响。

第一阶段：确定反应温度，稀硝酸浓度的大致范围，具体设计及实验结果见表二。

表二

次数	条件	温度	稀硝酸浓度	催化剂种类	催化剂量(g)	结果		
						单位时间反应率 $\eta_{反}$	A 熔点(°C)	B 熔点(°C)
1		175-185	1:2	/	/	0.19%	240以上	175-183
2		156-160	1:1	$C_{16}H_{33}$ $N(CH_3)_3Br$	0.8	0.52%	200以上	172-180

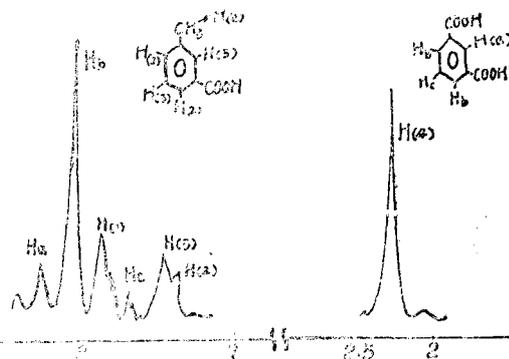
备注：A——水重结晶前的产物（滤渣）经水洗干燥后所得物。

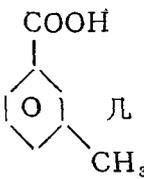
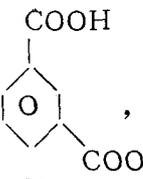
B——水重结晶后经烘干所得产品。

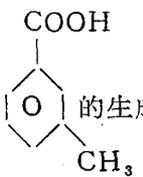
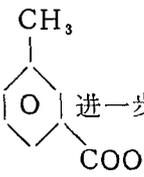
从表二数据看来，此条件下似乎并无所需产物生成，但仅根据熔点值而得出此结论是不太可靠的，于是，我们又作了NMR图谱：

从图谱上可以看出：产物B中仅含少量间甲苯甲酸，而大部分是间苯二甲酸，这就可理解为什么B的熔点高（175~183°C），熔程长了。

据此，我们可得出结论：在温度较高（175~180°C）和HNO₃浓度不太稀（1:2以上）的情况下，硝酸的氧化性太强，以致



于所生成的  几乎全被氧化成  , 即使使用了相转移催化剂

$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, 试图加快  的生成以减短  进一步被氧化的时间来提

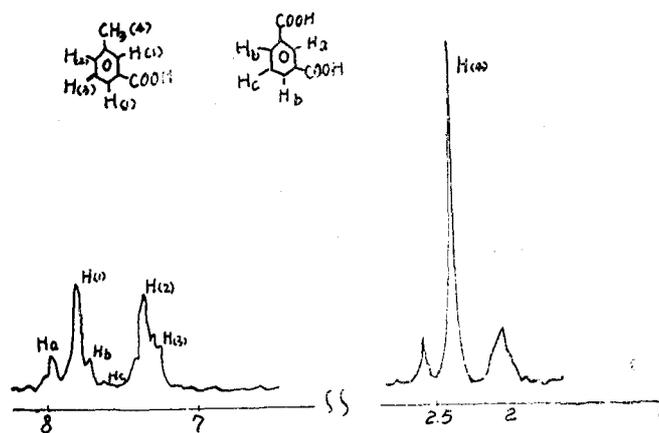
高其产率也无济于事。因此, 下一阶段实验应从降低温度和稀硝酸浓度着手。

第二阶段, 具体设计见表三。

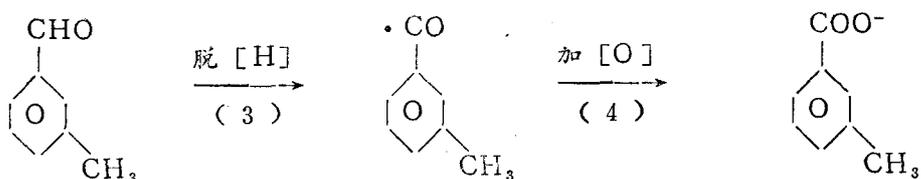
表三

序号	条件	温度 (°C)	稀硝酸浓度	催化剂种类	催化剂用量 (g)	结果			
						单位时间 反应率 $\eta_{反}$	得率 $\eta_{得}$	A 熔点 (°C)	B 熔点 (°C)
3		140~150	1:1	$(C_4H_9)_4NBr$	0.4	0.34%	0	>200	170~180
4		150~160	1:3	$(C_4H_9)_4NBr$	0.4	0.37%	51.4%	115-124	109-111
5		160~170	1:3	$(C_4H_9)_4NBr$	1.4	0.64%	64.1%	95-100	110-111
6		150~160	1:3	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	0.4	<0.1%	/	/	/

NMR图如下:

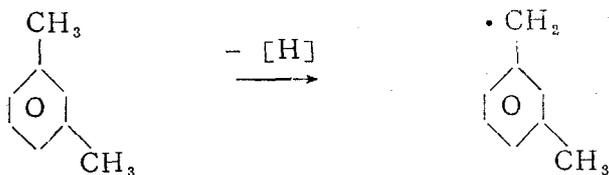


备注: NMR仪——日本JEDL公司JNM-PMX60SI型连续波高分辨60M核磁共振仪。



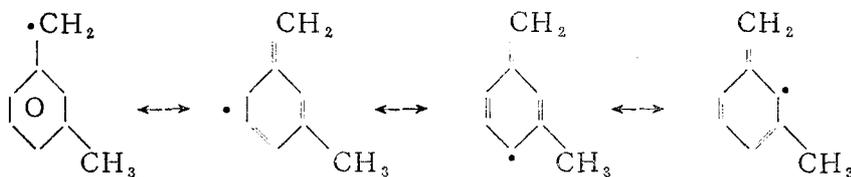
其中(2)、(4)二步都是由活性自由基转化为稳定化合物，因此反应速度很快，但(1)、(3)二步则正好相反，是形成高能量的自由基的过程，活化能高，自然反应速度慢，是决定反应速度的关键步骤。

第(1)步：



1、由于两个甲基处于间位，它们相互减弱电子之密度，故而便使质子难以带着电子脱去。

2、此步所形成自由基为 $\begin{array}{c} \cdot\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ，它有如下共振体：



由于其所有共振体的自由基都只是处于1°或2°，因此并不怎么稳定（比起3°自由基来就不稳定多了），故而其活化能应较高。

同理，第(3)步中，由于甲基处于间位，其生成的自由基也都是1°或2°，故而第(3)步的活化能也应较高。

根据以上对第(1)、(3)两步反应的分析已明了，要把间二甲苯很快地氧化为间苯甲酸而又要避免其被进一步氧化为间苯二甲酸还是不太容易的。

如何解决这个问题呢？我想今后应主要从改变间二甲苯的氧化历程这个方面来选择更为合适的相转移催化剂了。

参 考 文 献

- 1 F. C霍宁，《有机合成》，Ⅲ806（1981），科学出版社
- 2 范如霖、徐传宁编，《有机合成中的相转移催化作用》

（下转第71页）

本低廉。因此，淀粉黄原酸钠作为沉淀剂对于贵金属、稀土金属的富集，提取是有实际意义的，对于工业污染水中重金属离子的脱除效应显著^[5]，也是值得重视和推广的。

但是，还必须指出，淀粉黄原酸钠寿命较短，不易长期保存，随用随制备效果较好，实验中发现，保存半年的产品，在化学性质上不如刚刚制备出来的效果好。

参 考 文 献

- 1 Wing. R. E.etal J. Appl. Polym. Sci. 3 (1975) 847
- 2 刑其毅等编，《基础有机化学》，上册，高等教育出版社，159~162(1985)
- 3 北京师范大学编，《无机化学》，高等教育出版社，709~714(1987)
- 4 Little. L. H. G. W. Poling and J. Leja; Can. J. Chem 39 (4) (1961) 745
- 5 章乐琴等，《改性不溶性淀粉黄原酸钠去除可溶性重属的研究》，Vol. 14, No.1(1987) 49~55

First Report of the Preparation of Other Metallic Salt by Applying Amylose Xanthate Sodium

Hou Haisan

Abstract

According to the Structure and Quality, amylose xanthate sodium can be used as reagent to prepare other metallic amylose xanthogeuate by means of double decomposition reaction.

Key Words: amylose xanthate sodium, amylose xanthogeuate

(上接64页)

Synthesis of m-Toluic Acid by Applying Phase Transforming Catalyst

Zhou Zhaojun, Chen Yangsheng, Zhang Yuxia
Tan Zhongjia, Huang Bo

Abstract

This article studies the different affects caused by reaction temperature, Nitric acid concentration, especially various kinds or doses of phase tranforming cattlyst in the course of m-xylene being oxidized into m-Toluic acid by dilute Nitric acid.