

文章编号: 1673 - 9620 (2007) 01 - 0005 - 04

## 甲酰化法制备 3, 4 - 二甲基苯甲醛<sup>\*</sup>

张 跃, 刘建武, 严生虎, 沈介发

(江苏工业学院 设计研究所, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 叙述了 3, 4 - 二甲基苯甲醛国内外合成技术状况及各合成路线的对比, 介绍了以邻二甲苯、CO、HCl 为原料, 以 1, 2 - 二氯乙烷为溶剂, Lewis 酸为催化剂进行甲酰化反应的比较理想的合成方法和工艺流程, 取物料配比为  $m$  (邻二甲苯)  $m$  ( $\text{AlCl}_3$ )  $m$  ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ )  $m$  (二氯乙烷) = 1 1.25 0.15 2, 反应时间控制在 8 h 左右, 反应温度在 0~5℃, 反应的单程转化率达到 70%~80%, 3, 4 - 二甲基苯甲醛的含量 98.5%。

**关键词:** 邻二甲苯; 3, 4 - 二甲基苯甲醛; 甲酰化; 合成

**中图分类号:** TQ 244.1

**文献标识码:** A

## Study of Synthesis of 3, 4 - Dimethylbenzaldehyde with Formylation Method

ZHANG Yue, LIU Jian - wu, YAN Sheng - hu, SHEN Jie - fa

(Institute of Design and Research, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Synthesis condition and comparison of different routes for 3, 4 - dimethyl benzaldehyde were described. The product was prepared by carbonylate reaction of O - xylene with CO and HCl, using Lewis acid as the catalyst, 1, 2 - Chloroethane as the solvent, the influence factors on purity of final product were investigated in detail, such as catalyst, reaction time and temperature. The synthetic route and reaction mechanism of 3, 4 - dimethylbenzaldehyde were also introduced. After a series of stable experiment, the optimal conditions of synthesis were achieved, under following conditions: O - xylene/  $\text{AlCl}_3$ /  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ / 1, 2 -  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , 1 1.25 0.15 2, reaction time was controlled about 8 hours, temperature: from 0 to 5℃, the single - pass - conversion can be increased to 80%. This method has some merits, including abundant raw materials, mild reaction conditions, much less of the content of isomer. At the same time, solvent and unreaction materials were recycled conveniently. After being refined, yield and purity of final product were quite high.

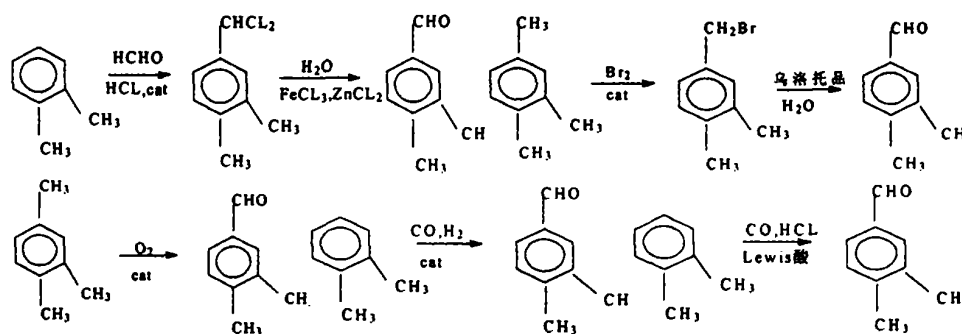
**Key words:** O - xylene; 3, 4 - dimethylbenzaldehyde; formylation; synthesis

3, 4 - 二甲基苯甲醛是一种新型精细化工中间体, 在精细有机合成中具有重要作用。主要用于合成聚烯烃透明成核剂 DMDBS [二 (3, 4 - 二甲基二苯叉) 山梨糖醇]<sup>[1~4]</sup>, 同时用做医药、日用化

学品的原料, 如粘度调节剂、有机污染物质的凝聚剂、医药品和化妆品的固化剂等<sup>[5]</sup>。该产品国内尚未形成规模性工业化生产, 目前其主要合成方法有:

\* 收稿日期: 2006 - 12 - 06

作者简介: 张跃 (1964 - ), 男, 江苏常州人, 副研究员, 博士。



以邻二甲苯、CO、HCl 为原料,以 1,2-二氯乙烷为溶剂, Lewis 酸为催化剂进行甲酰化合成,反应条件相对温和,同分异构体量较少,可操作性强。反应的单程转化率达到 70%~80%,3,4-二甲基苯甲醛的含量 98.5%。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

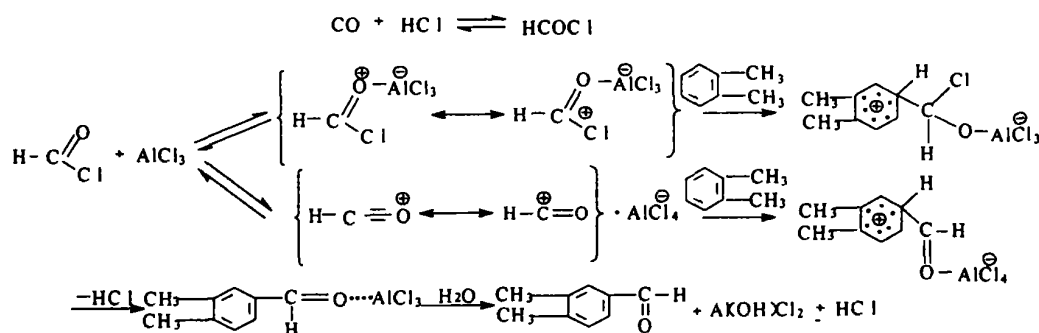
试剂:邻二甲苯 99% (对二甲苯含量

0.5%);1,2-二氯乙烷 97% (水分 0.12%,酸度 0.005%);无水三氯化铝 99%;氯化亚铜 97%,分析纯;硫酸和一氧化碳;工业级。

实验仪器:SP-6800A 气相色谱仪;BIO-RADFTS-7 型红外光谱仪;XL-6601 型程控调速搅拌器;带冷凝管的四口反应瓶;DW-2 型调温电热器;SL-202 电子天平;精馏柱。

### 1.2 反应机理<sup>[6]</sup>

反应机理为:



### 1.3 工艺流程

工艺流程示意图见图 1。

### 1.4 实验方法

在 1000 mL 的四口瓶中,加入称量好的 216 g 邻二甲苯和 450 g 的 1,2-二氯乙烷,开动搅拌器,在盐水锅内加入冰盐水,将反应瓶内的物料预先冷却至 -5℃ 以下,然后依次加入 30 g 氯化亚铜,280 g 无水三氯化铝,严格控制操作温度 0℃,然后打开 CO 钢瓶阀门,计数鼓泡数,再打开氯化氢发生器的浓硫酸阀门,缓慢滴加浓硫酸入浓盐酸和氯化钠瓶内,此时,有氯化氢气体从液体

内溢出,计数鼓泡数,严格控制 CO 和 HCl 的体积流量比为 1:1,反应大约需要 8 h,反应后期不断取样跟踪分析,当反应的转化率达到 70%时,反应中止,关闭 CO 和 HCl 通气阀门,继续搅拌 15 min,然后将上述反应物缓慢地倒入已配制好的 10%~20%的 1500 mL 冰盐水烧瓶中,缓慢搅拌后,放置于分液漏斗中,萃取,摇匀,静置分层,分去下层酸水,上层油状物放入精馏瓶中,然后进行减压精馏。收集馏份,通过不断取样进行色谱跟踪分析,直到 3,4-二甲基苯甲醛的含量达到 98.5%以上时,得最终产品为无色有醛味的透明油状液体。

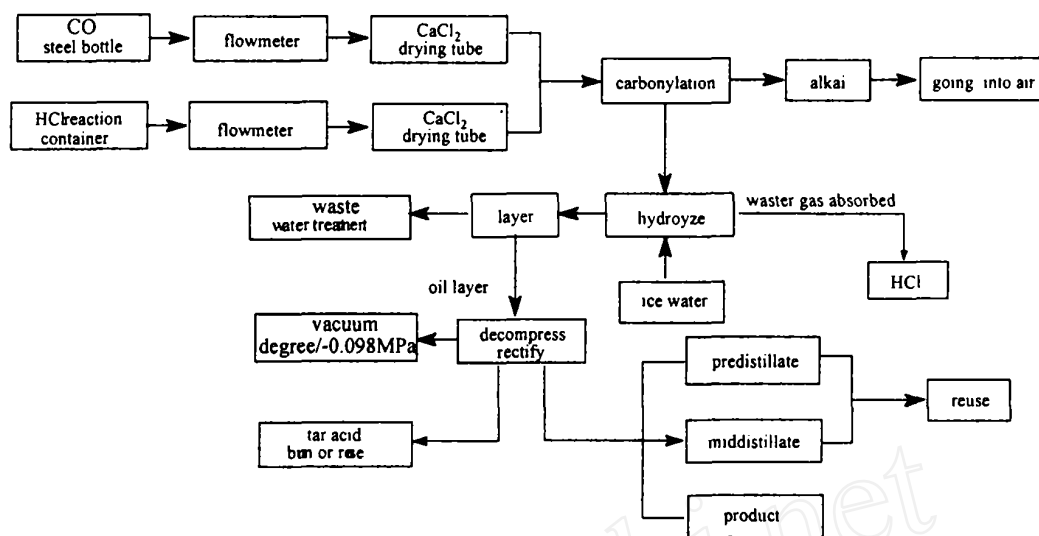


图 1 3, 4-二甲苯甲醛的工艺流程示意图

Fig 1 Flow chart of the preparation of 3, 4-Dimethylbenzaldehyde

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对反应的影响

体系温度的变化对合成 3, 4-二甲苯甲醛的影响较显著, 其变化关系如图 2~图 4 所示。

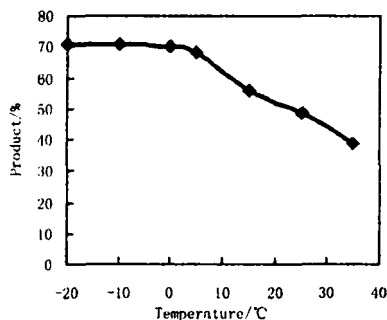


图 2 最终产品和温度的关系

Fig 2 Variation of final product with temperature

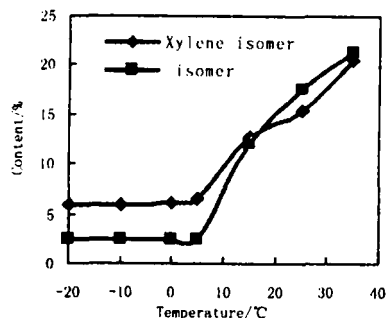


图 3 异构体与温度的关系

Fig 3 Variation of the content of isomer with temperature

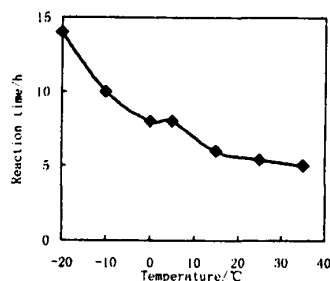


图 4 反应时间和温度的关系

Fig 4 Variation of reaction time with temperature

由图 2~图 4 可见, 随着温度的升高, 3, 4-二甲苯甲醛含量逐渐降低, 二甲苯异构体和二甲苯基苯甲醛异构体在反应产物中的含量逐渐升高。当温度在 -20~5 内, 3, 4-二甲苯甲醛含量变化趋缓, 原料转化为目的产物的选择性变化不大。

### 2.2 反应时间对反应的影响

在反应温度为 0~5, 以特定的投料比进行反应时, 反应产物中获得的 3, 4-二甲苯基苯甲醛含量随反应时间的变化关系如表 1 所示。

由表 1 可见, 当反应在 8 h 以下时, 反应产物中目的产物的含量增加较快, 曲线变化值较大, 当反应超过 8 h 至 12 h 间变化较小。所以反应时间控制在 8 h 以内是较为合适的。

### 2.3 催化剂用量对反应的影响

实验过程中发现, 改变  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  的用量对反应的影响较小, 而改变无水  $\text{AlCl}_3$  的含量对反应的影响较大。催化剂用量单因素实验数据见表 2。

表 1 反应时间对体系各组分含量的影响

Table 1 The influence of time on content of different components

No.	Time/h	w (Raw material proportion)				Chromatogram datas/ %				Temperature/
		xylene	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	AlCl <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Xylene isomer	O - xylene isomer	aldehyde	3, 4 - aldehyde	
1	4	1.00	2.00	1.25	0.14	2.2	56.2	1.1	40.5	0~5
2	6	1.00	2.00	1.25	0.14	4.1	35.8	1.8	58.3	0~5
3	8	1.00	2.00	1.25	0.14	6.5	22.8	2.4	68.3	0~5
4	10	1.00	2.00	1.25	0.14	7.4	19.9	2.5	70.2	0~5
5	12	1.00	2.00	1.25	0.14	8.9	16.8	3.2	71.1	0~5

表 2 催化剂用量对体系各组分含量的影响

Table 2 The influence of catalyst content on content of different components

No.	Time/h	w (Raw material proportion)				Chromatogram datas/ %				Temperature/
		xylene	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	AlCl <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Xylene isomer	O - xylene isomer	aldehyde	3, 4 - aldehyde	
1	8	1.00	2.00	0.70	0.15	0.6	44.6	1.2	43.6	0~5
2	8	1.00	2.00	0.90	0.15	2.7	41.2	1.4	54.7	0~5
3	8	1.00	2.00	1.10	0.15	6.4	35.4	1.3	56.9	0~5
4	8	1.00	2.00	1.25	0.15	4.7	22.1	2.4	70.5	0~5
5	8	1.00	2.00	1.40	0.15	5.7	20.1	3.0	71.2	0~5
6	8	1.00	2.00	1.60	0.05	5.6	19.2	3.4	71.8	0~5

由表 2 可以看出, 当  $w(\text{AlCl}_3)$  小于 1.25 时, 对目的产物 3, 4 - 二甲基苯甲醛在反应产物中的含量影响较大, 大于 1.25 时影响较小。

## 2.4 分析测定

在氮气保护下样品与 KBr 混合压片, 用 BIO

- RADFTS - 7 型红外光谱仪测定, 结果如图 5 所示。3, 4 - 二甲基苯甲醛样品在 2 815.1、2 763.6、2 724.0 附近为醛基 C - H 的 Fermi 共振带, 3 011.8 处为苯环的 C - H 伸缩振动, 在 1 607.5 附近谱带较弱, 为苯环的骨架伸缩振动区。对比 3, 4 - 二甲基苯甲醛标准谱图基本吻合。

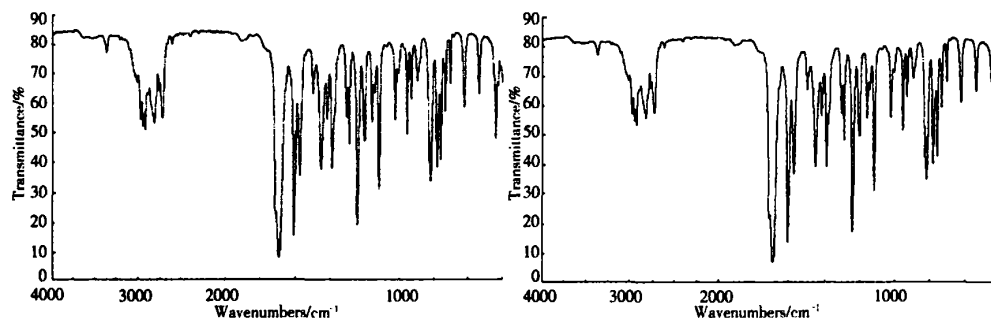


图 5 3, 4 - 二甲基苯甲醛和标样的红外谱图对照

Fig 5 The comparison chart of IR of 3, 4 - dimethylbenzaldehyde with standard sample

## 3 结 论

通过气相色谱以及红外光谱分析, 综合上述单一因素条件实验的结果, 可初步得出合成 3, 4 - 二甲基苯甲醛的最优化反应条件, 即: 主催化剂无水三氯化铝与邻二甲苯的配比为 1.25 : 1, 此时反应体系物料配比为  $m(\text{邻二甲苯}) : m(\text{AlCl}_3) : m(\text{Cu}_2\text{Cl}_2) : m(\text{二氯乙烷}) = 1 : 1.25 : 0.15 : 2$ , 反应温度为 0~5℃, 反应时间在 8 h 左右, 反应的单程转化率可以达到 70%~80%。

## 参考文献:

- [1] 张跃飞, 辛忠. 去氢枞酸类成核剂改性聚丙烯的非等温结晶动力学研究 [J]. 中国塑料, 2002, 16 (10): 10 - 14.
- [2] 李好样. 双酚单丙烯酸酯热稳定剂 [J]. 陕西师范大学学报 (自然科学版), 2000, 14 (4): 51 - 55.
- [3] 王克智, 李训刚. 聚合物稳定化助剂的现状与发展趋势 [J]. 中国塑料, 2001, 15 (11): 1 - 5.
- [4] 黄赋云. 聚苯乙烯合金 [J]. 塑料科技, 2001, 144 (4): 40 - 43.
- [5] 刘金尧, 朱起明. 羰基化反应的若干开发研究进展 [J]. 化学进展, 1996, 8 (3): 251 - 256.
- [6] 徐云根, 华维一. 2, 3 - 二氯苯甲醛的合成 [J]. 中国医药工业杂志, 1994, 25 (8): 358 - 359.