

对叔丁基甲苯的直接电解氧化

毕良武^{a*} 刘先章^a 许鹏翔^b 赵振东^a 储富祥^a

(^a 中国林业科学研究院林产化学工业研究所 南京 210042; ^b 厦门大学化学系 厦门)

关键词 对叔丁基甲苯, 直接电解氧化, 甲氧基化

中图分类号: O625; O621.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)02-0209-03

由对叔丁基甲苯合成对叔丁基苯甲醛, 主要有化学氧化法、空气(或氧气)催化氧化法和电化学氧化法。化学氧化法通常使用二氧化锰作氧化剂, 在浓硫酸中氧化合成对叔丁基苯甲醛。此法的主要缺点是产生大量的硫酸锰, 需回收处理。另外, 浓硫酸介质腐蚀设备且对环境有一定影响。空气催化氧化法则是在气相状态下, 经过合适的催化剂(如 V-Ce-Cu 体系)床层, 利用 O₂ 气将对叔丁基甲苯氧化成对叔丁基苯甲醛, 但反应转化率不高^[1]。关于对叔丁基甲苯直接电解氧化反应的研究较多, Nishiguchi 等^[2]曾提出在无隔膜的电解槽中, 碳棒为电极, V(乙酸):V(甲醇) = 19 为溶剂, 四氟硼酸钠或对甲苯磺酸四乙基铵作为支持电解质, 对叔丁基甲苯电解氧化成对应的缩醛化合物(即在阳极发生甲氧基化反应)。经水解和分离后, 对叔丁基苯甲醛的收率分别为 80% (四氟硼酸钠作支持电解质) 和 89% (对甲苯磺酸四乙基铵作支持电解质)。Kim 等^[3]研究了对叔丁基甲苯在双极填充床电解槽中电解氧化反应速度。Tissot 等^[4]研究了 Pb-Sb 合金等为阳极, 1 mol/L 硫酸介质中对叔丁基甲苯电解氧化合成对叔丁基苯甲醛, 反应过程中对叔丁基苯甲醛和对叔丁基苯甲酸同时存在。Kreh 等^[5]研究了对叔丁基甲苯间接电解氧化反应, 反应转化率不高(约 30%)。本文通过对叔丁基甲苯直接电解氧化反应各成分的分析鉴定, 以及电解氧化反应进程的同步跟踪, 可以控制电解氧化反应深度, 实现目标产物对叔丁基苯甲醛的有效合成。

对叔丁基甲苯(工业级, 江苏省江阴市倪家巷化工有限公司); 甲醇(AR); 乙酸(AR); 氟硼酸钠(CP)。电解用硅整流器(0~10 A, 0~20 V, 厦门整流器厂)。

电解装置有效容积为 250 mL 的无隔膜聚乙烯塑料电解槽, 阳极和阴极均为碳棒, 阴阳电极面积均为 56.5 cm², 阳极和阴极间距为 1.0 cm。

在 200 mL V(甲醇):V(乙酸) = 10:1 混合溶剂中, 加入 2.0~4.0 g 氟硼酸钠搅拌溶解至饱和后, 倒入电解槽, 然后加入 0.12 mol 对叔丁基甲苯。电解槽置于冰水浴, 控制电流密度为 0.018 A/cm²。在电解氧化过程中, 每隔 5 h 取样 2~3 mL, 经干燥后做 GC/MS 分析。

Varian Saturn 2000R 型气质联用仪(美国 Varian 公司), 装有 CP-sil 8 CB 柱(0.25 mm × 30 m)。柱温控制为 100 °C 保持 3 min, 升温速度 5 °C/min, 至 200 °C 并保持 5 min。质谱条件为: 离子阱温度 150 °C, 接口温度 280 °C, 倍增器电压 1 600 V, 发射电流 15 μA, 扫描范围 40~650 m/z。样品经过干燥处理。成分鉴定主要依据质谱数据库(NIST 98 和 WILEY 7.0)进行计算机自动检索比对。各成分含量测定采用面积归一化法。

结果与讨论

对叔丁基甲苯直接电解氧化产物成分鉴定: 对叔丁基甲苯电解氧化产物 GC/MS 分析鉴定结果见表 1, 其化学结构式见 A~F。6 种成分的质谱碎片信号与质谱数据库中对应化合物的碎片信号一致。由表 1 可知, 除存在未反应的原料(原料不够纯, 存在异构体)外, 电解氧化产物中还有一系列不同甲氧基化程度的化合物及其衍生物。

2003-03-03 收稿, 2003-10-15 修回

厦门涌泉集团有限公司博士后科研基金资助项目

通讯联系人: 毕良武, 男, 1966 年生, 副研究员, 博士; E-mail: bilw9@sohu.com; 研究方向: 有机电合成和天然产物化学

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 1 对叔丁基甲苯电解氧化产物 GC/MS 分析结果

Table 1 GC/MS analysis results of oxidized products of *p*-tert-butyl toluene

Compl. code	Rt/min*	Chemical name	Molecular formula	MS fragment <i>m/z</i> (relative intensity, %)
A	5.31	<i>m</i> -tert-butyl toluene	C ₁₁ H ₁₆	148(28), 134(12), 133(100), 105(57), 93(9), 91(14), 65(7)
B	5.48	<i>p</i> -tert-butyl toluene	C ₁₁ H ₁₆	148(27), 134(12), 133(100), 115(7), 105(52), 91(9), 57(18)
C	10.45	<i>p</i> -tert-butylbenzyl methyl ether	C ₁₂ H ₁₈ O	178(20), 164(13), 163(100), 131(10), 121(18), 91(15), 45(20)
D	10.58	<i>p</i> -tert-butylbenzaldehyde	C ₁₁ H ₁₄ O	162(13), 148(12), 147(100), 119(29), 91(42), 77(8)
E	13.31	<i>p</i> -tert-butylbenzaldehyde dimethyl acetal	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208(1), 178(15), 177(100), 162(22), 147(14), 119(8), 91(13)
F	13.72	methyl <i>p</i> -tert-butylbenzoate	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192(10), 178(13), 177(100), 161(7), 149(20), 105(9)

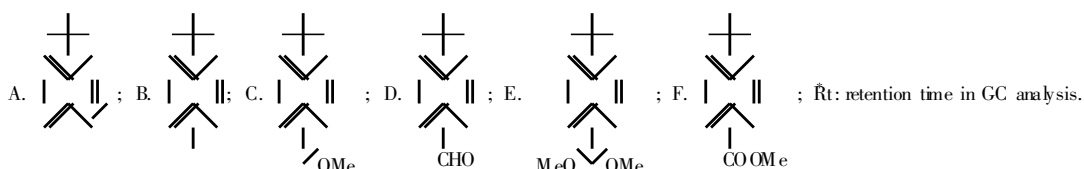


表 2 为对叔丁基甲苯(B) 电解氧化产物各成分含量(质量分数) 随电解时间变化的结果。由表可以看出, 对叔丁基甲苯(B) 及其异构体(A) 在电解后期降解完全; 电解中期主要是产生对叔丁基苯甲醛二甲缩醛(E) 以及对叔丁基苯甲醛(D); 中间产物叔丁基苯甲醚(C) 会随着电解的深入, 含量逐渐减少; 电解后期会产生较多的对叔丁基苯甲酸甲酯(F)。

由表 2 的结果可以看出, 如果使用直接电解法合成对叔丁基苯甲醛(D), 合理的电解氧化时间为 30 h, 此时对叔丁基苯甲醛(D) 和对叔丁基苯甲醛二甲缩醛(E) 的相对总量大于 88% (对叔丁基苯甲醛二甲缩醛遇到水, 可以全部转化为对叔基苯甲醛)。当然, 如果进一步电解氧化, 则使目标产物的含量降低, 同时深度电解氧化产物对叔丁基苯甲酸甲酯(F) 的含量会显著提高。

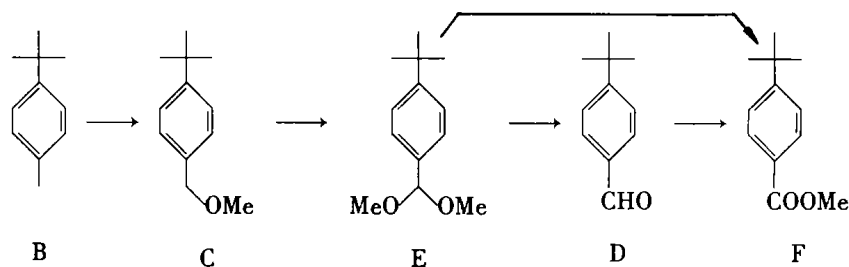
表 2 对叔丁基甲苯及其电解氧化产物含量与电解时间的关系

Table 2 Contents of products and *p*-tert-butyl toluene on dependence of electrolytic oxidation time

Compl. code	$\omega(\text{Compound}) / \%$										
	0 h	5 h	10 h	15 h	20 h	25 h	30 h	35 h	40 h	45 h	50 h
A	3.67	3.45	3.90	1.99	2.25	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B	95.30	67.07	51.64	16.16	11.29	2.75	1.45	0.43	0.20	0.00	0.00
C	0.00	17.77	26.35	26.21	18.86	9.07	4.16	1.64	0.70	0.54	0.00
D	0.00	5.39	8.19	16.30	32.66	26.79	45.05	39.87	31.44	39.91	32.97
E	0.00	4.82	9.28	34.76	34.45	54.88	43.83	46.24	48.28	29.69	22.99
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.15	5.05	9.29	13.84	22.57	35.57

A~ F see Table 1.

对叔丁基甲苯的直接电解氧化反应过程: 根据电解氧化产物鉴定结果, 以及不同电解氧化程度下电解产物含量的变化关系, 判定对叔丁基甲苯(B) 直接电解反应如下过程所示:



The procedure of direct electrolytic oxidation of *p*-tert-butyl toluene

在甲醇和乙酸存在下, 对叔丁基甲苯(B) 分子上的甲基首先在阳极碳棒上发生甲氧基化反应, 生成单甲氧基化产物对叔丁基苯甲醚(C); 第 2 步, 生成的对叔丁基苯甲醚(C) 分子中与甲氧基相连的亚甲基会进一步发生甲氧基化反应, 产生对叔丁基苯甲醛二甲缩醛(E) 及部分分解产物对叔丁基苯甲醛

(D)。在原料对叔丁基甲苯(B)和单甲氧基化产物对叔丁基苯甲醚(C)不存在或含量很低时,对叔丁基苯甲醛(D)和对叔丁基苯甲醛二甲缩醛(E)会深度电解氧化成对叔丁基苯甲酸甲酯(F)。

对叔丁基甲苯(B)分子中的甲基分别被不同程度地甲氧基化,是直接电解氧化反应的主反应。

参 考 文 献

- 1 CHEN Min(陈敏), YUAN Xian-Xin(袁贤鑫), ZHOU Ren-Xian(周仁贤), *et al.* *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报)[J], 2000, **28**(4): 379
- 2 Nishiguchi I, Hiiashima T. *J Org Chem*[J], 1985, **50**: 539
- 3 Kim H J, Kusakabe K, Hokazono S, *et al.* *J Appl Electrochem*[J], 1987, **17**: 1 213
- 4 Tissot P, Duc H D, John O. *J Appl Electrochem*[J], 1981, **11**: 473
- 5 Kreh R P, Spotnitz R M. *J Org Chem*[J], 1989, **54**: 753

Direct Electrolytic Oxidation of *p*-*tert*-Butyl toluene

BI Liang-Wu^{a*}, LIU Xian-Zhang^a, XU Peng-Xiang^b, ZHAO Zheng-Dong^a, CHU Fu-Xiang^a
(^a*Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042;*
^b*Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen*)

Abstract The direct electrolytic oxidation of *p*-*tert*-butyl toluene in a mixture of sodium fluoborate, acetic acid and methanol using carbon rod as electrode has been studied. The main electrolytic oxidation products, *p*-*tert*-butylbenzaldehyde, *p*-*tert*-butylbenzyl methyl ether, *p*-*tert*-butyl benzaldehyde dimethyl acetal, and methyl *p*-*tert*-butylbenzoate were separated and identified by GC/MS. The relation between the oxidation product and the oxidation time in electrolytic oxidation was examined. The total yield of *p*-*tert*-butylbenzaldehyde and *p*-*tert*-butyl benzaldehyde dimethyl acetal was over 88% in period of 30 h oxidation.

Keywords *p*-*tert*-butyl toluene, direct electrolytic oxidation, methoxylation