

相转移催化法合成邻硝基对甲基苯酚^{*}

刘国华

(盐城工学院化学工程系, 盐城, 224003)

摘 要 介绍了四丁基氯化铵作相转移催化剂催化合成邻硝基对甲基苯酚的实验方法, 讨论了影响反应的各种因素, 得出了最佳反应条件。

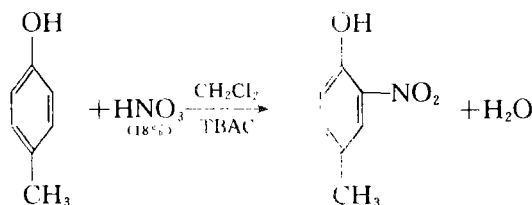
关键词 四丁基氯化铵 相转移 邻硝基对甲基苯酚

分类号 O626

邻硝基对甲基苯酚又称 2-硝基-4-甲基苯酚, 主要用于染料、药物合成及荧光增白剂 DT 的生产。据文献^[1]报道, 邻硝基对甲基苯酚的合成主要有对甲苯胺法、对氯甲苯法和对甲苯酚法, 其中对甲苯酚法工艺最简单, 是目前研究较多的一种方法。笔者在有关文献^[2~4]的基础上, 采用四丁基氯化铵(TBAC)为相转移催化剂, 二氯甲烷为溶剂, 18%的硝酸为硝化剂催化合成邻硝基对甲基苯酚, 产率达 85%。同条件下, 不用 TBAC, 产率仅为 70%。本法具有反应时间短、产率高、产品纯度高、二氯甲烷及含酸废水可循环使用等优点。

1 实验

1.1 反应方程式



1.2 试剂

对甲基苯酚、二氯甲烷和四丁基氯化铵均为化学纯, 硝酸为分析纯。

1.3 实验方法

在装有回流冷凝管、温度计、滴液漏斗及搅拌器的四颈瓶中, 加入浓度为 18%的硝酸 50ml, TBAC 0.2g, 快速搅拌, 在 20~30℃下, 慢慢滴加预先溶化了 7.0g 对甲基苯酚的 20ml 二氯甲烷溶液, 在 1h 后结束反应。用分液漏斗分出水相, 有机相进行水蒸汽蒸馏, 先蒸出二氯甲烷, 然后收集黄色油状液体, 冷却, 析晶, 抽滤晾干得产品。蒸出的二氯甲烷含有的少量产品可投碱中和至微碱性, 分出水相, 水相酸化, 水蒸汽蒸馏后而得。这部分产品与前产品合并, 用乙醇-水作溶剂重结晶, 得亮黄色固体, 置于干燥皿中, 晾干, 称重, 产率为 85%。

1.4 产品鉴定

用提勒熔点管测得熔点为 33~34℃与文献值(34℃)相符。

• 收稿日期: 1996-07-23

用气相色谱仪进行定量分析,采用氢火焰离子化检测器,PBOB 液晶为固定液,邻硝基酚为内标物,用内标工作曲线进行定量,产品纯度不低于 98%。

2 结果与讨论

2.1 硝酸浓度对反应的影响

反应温度控制在 20~23℃,对甲基苯酚 7.0g,二氯甲烷 20ml,TBAC0.2g,反应时间 1h。50ml 不同浓度的硝酸对反应的影响见表 1。

表 1 表明,硝酸浓度为 16~18%时,产率较理想。浓度过低,反应速度慢,产率下降;浓度太高,会发生氧化等副作用,硝酸分解,反应过程中有红棕色 NO₂ 气体放出,不利产率的提高。最佳硝酸浓度为 18%。

表 1 硝酸浓度对反应的影响

硝酸浓度(%)	15	16	17	18	19
产品(g)	4.2	8.2	8.2	8.4	7.3
产率(%)	42.4	82.7	82.7	85	73.6

表 2 反应温度对反应的影响

温度(℃)	<10	10~15	15~20	20~23	24~30
产品(g)	7.3	7.6	8.3	8.4	8.2
产率(%)	73.6	76.7	83.7	85	82.7

2.2 反应温度对反应的影响

18%的硝酸 50ml,TBAC0.2g,对甲基苯酚 7.0g 溶于 20ml 的二氯甲烷中,反应时间 1h。不同反应温度对反应的影响见表 2。

从表 2 可以看出,反应温度在 20~23℃时,产率最高。温度过低,反应不完全,产率低;温度太高,有副反应发生,出现焦油状物质并引起硝酸的分解。最佳反应温度为 20~23℃。

2.3 溶剂用量对反应的影响

18%的硝酸 50ml,TBAC0.2g,对甲基苯酚 7.0g,反应温度为 20~23℃,反应时间 1h。选用不同的二氯甲烷作溶剂,对反应的影响见表 3。

表 3 表明,溶剂用量在 20ml 时,产率最高,用量过多,会引起后处理产品损失而导致产率下降。最佳二氯甲烷用量为 20ml。

表 3 二氯甲烷用量对反应的影响

二氯甲烷(ml)	15	20	25	30	35
产品(g)	6.9	8.2	7.4	7.0	6.6
产率(%)	69.6	82.7	74.7	70.6	66.4

表 4 TBAC 用量对反应的影响

TBAC(g)	0	0.1	0.2	0.3	0.4
产品(g)	7.0	7.2	8.3	8.0	7.3
产率(%)	70.6	72.6	83.7	80.7	73.6

2.4 TBAC 用量对反应的影响

反应温度为 20~23℃,18%的硝酸 50ml,对甲基苯酚 7.0g,二氯甲烷 20ml,反应时间为 1h。选用不同用量的 TBAC 作催化剂,对反应的影响见表 4。

表 4 表明,TBAC 用量增加,反应速度加快,可缩短达到平衡的时间,但这种影响是有限度的。当 TBAC 增加到一定量时,产量不再增加,此时已达到热力学平衡。最佳 TBAC 用量为 0.2 g。

2.5 反应时间对反应的影响

二氯甲烷 20ml,TBAC0.2g,对甲基苯酚 7.0g,18%的硝酸 50ml。不同的反应时间对反应

的影响见表 5。

表 5 表明,反应时间控制在 1h,产率最高。反应时间过长,会产生副产物,引起产率下降;反应时间太短,反应不完全,亦不利产率的提高,最佳反应时间为 1h。

表 5 反应时间对反应的影响

反应时间(h)	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5
产品(g)	5.8	7.2	8.2	7.0	6.8
产率(%)	58.5	72.6	82.7	70.6	68.6

表 6 回收溶剂和含酸废水重复使用对反应的影响

回收二氯甲烷(ml)	15	20	25	30	35
产品(g)	7.1	8.5	7.7	7.2	6.9
产率(%)	71.6	85.7	77.6	72.6	69.6

2.6 回收溶剂和含酸废水重复使用对反应的影响

TBAC0.2g,对甲基苯酚 7.0g,反应时间 1h,选用含酸废水配制的 18%的硝酸 50ml。不同用量的回收二氯甲烷溶剂对反应的影响见表 6。

由表 6 可知,最佳回收二氯甲烷用量为 20ml。利用回收溶剂和含酸废水重复使用可提高产率 2%左右。

3 结论

3.1 最佳反应条件为:18%的硝酸 50ml,对甲基苯酚 7.0g,TBAC0.2g,二氯甲烷 20ml,反应温度 20~23℃,反应时间为 1h。

3.2 TBAC 为相转移催化剂,催化合成邻硝基对甲苯酚有较高的催化活性,实际用量为反应物摩尔数的 1%~2%。

3.3 实验中所用的溶剂二氯甲烷及含酸废水均可回收重复使用,有利产率提高,且产品质量不变。

参考文献

- 1 葛广周.化工时刊.1992(5)
- 2 高全昌等.化学世界.1988,29(10)
- 3 靳通收,高淑娥.染料工业.1992,29(2)
- 4 蒋木庚等.江苏化工.1990(2)

(上接第 9 页)

但一旦调整好,即使不熟练的操作者,也能加工出高精度且稳定的工件。过去只有用磨削加工才能进行精密加工的工程材料,现在靠振动切削同样可以实现。对某些不适合磨削的工程材料的超精密加工,振动切削更显示它强大的生命力。振动切削不仅适用于车削,也适用于钻削、镗削、铰孔、攻丝、拉削、齿轮加工,还有振动磨削、振动冲压、振动攻丝、振动研磨、振动轧制等。

随着工业技术和宇航事业的发展,出现了越来越多的难加工材料,给切削加工带来了很大困难,也对切削加工提出了更高的要求。利用传统的切削加工方法,显然已不能满足需要,因此必须发展新型的切削加工方法,改进现有的切削技术。振动切削作为能适应时代要求的、系统的而且能节约资源的新技术,必将不断被人们所重视。它的出现为精密切削和超精切削开辟了一条理想的道路,致力于振动切削研究是发展精密切削和超精切削的一个重要的发展方向。