



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103524313 B

(45) 授权公告日 2015.07.01

(21) 申请号 201310462540.7

(22) 申请日 2013.10.08

(73) 专利权人 南京航空航天大学

地址 210016 江苏省南京市白下区御道街  
29号

(72) 发明人 姚小泉 王艳 吕伟 高友兵  
孟力陈 田靖

(74) 专利代理机构 江苏圣典律师事务所 32237  
代理人 贺翔

(51) Int. Cl.

C07C 47/542(2006.01)

C07C 45/32(2006.01)

B01J 27/128(2006.01)

B01J 31/04(2006.01)

(56) 对比文件

US 3732314 A, 1973.05.08, 实施例 1 和 2.

Milan HRONEC et al., .THE EFFECT OF  
ACETATES ON THE ACTIVITY OF COBALT BROMIDE  
CATALYSTS\*. 《Collection Czechoslov. Chem.  
Commun》. 1979, 第 44 卷 3362-3372.

Gabriela valehrachova et al..

liquid phase oxidation of mesitylene to  
3,5-dimethyl-benzaldehyde. 《Collection  
Czechoslovak Chern. Commun.》. 1986, 第 51 卷  
2574-2581.

刘生丽等. 3,5-二甲基苯甲醛的国内外研究  
进展.《甘肃石油和化工》. 2012, (第 3 期), 18-22.

审查员 罗小亮

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法,包括混合、溶解、反应、减压蒸馏等步骤,其主要通过钴盐的催化氧化作用以及溴化季铵盐的配位作用选择性氧化均三甲苯制备得到 3,5-二甲基苯甲醛。本发明实现了原料的较高转化率及产物的高选择性且由于利用氧气为氧源,使得反应过程绿色环保而反应压力为常压或低压,所以工艺安全性高。此外,本发明合成方法简便,工艺操作简单,产率高,成本低。

1. 一种 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 混合：在反应器中，加入二价钴盐和溴化季铵盐，在室温下搅拌均匀；所述的溴化季铵盐的通式为  $R^1R^2R^3R^4N^+Br$ ，其中所述的 R 为烷基，以底物均三甲苯的物质的量为基准，二价钴盐的用量为 0.5 mol% ~ 10 mol%，而溴化季铵盐的用量为 0.5 mol% ~ 20 mol%，二价钴盐和溴化季铵盐加入的物质的量的比为 1:0.5-10；

(2) 溶解：在 400 转/min 的搅拌速度下，加入均三甲苯，以二价钴盐的物质的量为 1mol 计，所述的均三甲苯的加入量为 1.4-28L，然后，将溶液加热至 80-110℃，并搅拌 20-60min 至二价钴盐和溴化季铵盐全部溶解；

(3) 反应：在常压下向步骤(2)所述的溶液中通入氧气，并在 60-160℃ 的温度条件下反应 8-24h；或者将步骤(2)所述的溶液转移至装有电磁搅拌器的压力釜中，在  $\leq 0.5$  Mpa 的压力条件下以氧气置换至少两次后，保持在 60-160℃ 的温度条件下反应 8-24h；

(4) 减压蒸馏：将步骤(3)反应后的溶液冷却后加入碱液调节溶液 pH 值大于 10，然后分离水油两相，且油层经水洗、干燥、减压蒸馏，并收集 115-125℃/20mmHg 的馏分，得到 3,5-二甲基苯甲醛。

2. 根据权利要求 1 所述的一种 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法，其特征在于，所述的二价钴盐为  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  或  $Co(OAc)_2$ ，且所述的二价钴盐的用量为均三甲苯量的 0.5 mol% ~ 10 mol%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法，其特征在于，所述的溴化季铵盐为四丁基溴化铵、四辛基溴化铵，二癸基二甲基溴化铵、四甲基溴化铵、双十二烷基二甲基溴化铵中的任一种。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法，其特征在于，所述的步骤(3)中，开始通入时，氧气的通入速率为 0.5L/min，待反应引发后，氧气的通入速率为 1L/min。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法，其特征在于，所述的碱液为浓度为 1 mol/L 氢氧化钠溶液。

## 一种 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化氧化领域,具体为配体参与的钴盐催化氧化均三甲苯制备 3,5-二甲基苯甲醛。

### 背景技术

[0002] 3,5-二甲基苯甲醛、3,4-二甲基苯甲醛、2,3-二甲基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛和 2,6-二甲基苯甲醛都是重要的精细化工中间体,均可应用于合成聚丙烯成核透明剂,是新一代的无毒塑料助剂,广泛应用于食品包装材料生产中。3,5-二甲基苯甲醛合成出来的聚丙烯成核透明剂在晶粒细度、塑料透明性方面性能最优,因此 3,5-二甲基苯甲醛的合成开发受到重视。

[0003] 至目前为止,在国内外文献以及专利中报道的 3,5-二甲基苯甲醛主要制备方法有:电解合成法、有机化学合成法和生物合成法。

[0004] 电解合成法是采用均三甲苯在高价锰( $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$ )的氧化下,将其中的一个甲基氧化为醛基(-CHO),从而得到 3,5-二甲基苯甲醛,电的作用是实现低价锰( $Mn^{2+}$ )氧化为高价锰,以保证高价锰的循环使用。

[0005] 有机化学合成法是以醇、二甲苯、三甲苯和酸等为原料,经催化氧化或者还原合成 3,5-二甲基苯甲醛。其中比较成功的是以均三甲苯为原料的氯甲基化法。

[0006] 生物合成法是以真菌或者细菌为催化氧化剂,将醇或者均三甲苯等氧化为 3,5-二甲基苯甲醛。

[0007] 上述方法都存在一定的优缺点,要实现工业化生产尚有困难。

### 发明内容

[0008] 为解决现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种制备方法简单、经济高效、转化率和选择性高的 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法。

[0009] 为达到上述目的,本发明是通过以下的技术方案来实现的:

[0010] 一种 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0011] (1)混合:在反应器中,加入二价钴盐和溴化季铵盐,在室温下搅拌均匀,所述的二价钴盐和溴化季铵盐加入的物质的量的比为 1:0.5-10;

[0012] (2)溶解:在 400 转/min 的搅拌速度下,加入均三甲苯,以二价钴盐的物质的量为 1mol 计,所述的均三甲苯的加入量为 1.4-28L,然后,将溶液加热至 80-110℃,并搅拌 20-60min 至二价钴盐和溴化季铵盐全部溶解;

[0013] (3)反应:在常压下向步骤(2)所述的溶液中通入氧气,并在 60-160℃ 的温度条件下反应 8-24h;或者将步骤(2)所述的溶液转移至装有电磁搅拌器的压力釜中,在  $\leq 0.5$ MPa 的压力条件下以氧气置换至少两次后,保持在 60-160℃ 的温度条件下反应 8-24h;

[0014] (4)减压蒸馏:将步骤(3)反应后的溶液冷却后加入碱液调节溶液 pH 值大于 10,然后分离水油两相,且油层经水洗、干燥、减压蒸馏,并收集 115-125℃/20mmHg 的馏分,得到

3,5-二甲基苯甲醛。

[0015] 其中,所述的二价钴盐为  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ,且所述的二价钴盐用量为均三甲苯量的 0.5 mol% ~ 10 mol%。

[0016] 进一步,所述的溴化季铵盐的通式为  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{Br}^-$ ,其中所述的 R 为烷基或芳基,且所述的溴化季铵盐用量为均三甲苯量的 0.5 mol% ~ 20 mol%。

[0017] 且所述的溴化季铵盐为四丁基溴化铵、四辛基溴化铵,二癸基二甲基溴化铵中的任一种。

[0018] 所述的步骤(3)中,开始通入时,氧气的通入速率为 0.5L/min,待反应引发后,氧气的通入速率为 1L/min。

[0019] 而步骤(4)中所述的碱液为浓度为 1 mol/L 氢氧化钠溶液。

[0020] 本发明的有益效果是:本发明实现了原料的较高转化率及产物的高选择性,且由于利用氧气为氧源,使得反应过程绿色环保,而反应压力为常压或低压,所以工艺安全性高,此外,本发明合成方法简便,工艺操作简单,产率高,成本低。

### 具体实施方式

[0021] 以下结合具体实施例对本发明进行具体的介绍。

[0022] 实施例 1:

[0023] 一种 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法,包括以下步骤:

[0024] (1)混合:在反应器中,加入  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mol%)和 TBAB(四丁基溴化铵,1mol%),在室温下搅拌均匀;

[0025] (2)溶解:在 400 转/min 的搅拌速度下,加入均三甲苯 400ml,然后将溶液加热至 110℃,并搅拌 30min 至二价钴盐和溴化季铵盐全部溶解;

[0026] (3)反应:在常压下向步骤(2)所述的溶液中以 0.5L/min 流速通入氧气,待反应引发后流速增大到 1L/min,并在 110-120℃的温度条件下反应 11h;

[0027] (4)减压蒸馏:将步骤(3)反应后的溶液冷却后加入浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值大于 10,然后分离水油两相,且油层经水洗、干燥、减压蒸馏,并收集 115-125℃/20mmHg 的馏分,得到 3,5-二甲基苯甲醛。

[0028] 实施例 1 制备得到的产物纯度为 99%,且反应转化率 40%,选择性 72%,分离收率 25%。

[0029] 产品表征: $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.94 (s, 1H, -CHO), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 7.22 (s, 1H, Ar-H), 2.49 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>)。

[0030] 实施例 2:

[0031] 一种 3,5-二甲基苯甲醛的制备方法,包括以下步骤:

[0032] (1)混合:在反应器中,加入  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mol%)与 TBAB (四丁基溴化铵,1 mol%),在室温下搅拌均匀;

[0033] (2)溶解:在 400 转/min 的搅拌速度下,加入均三甲苯 20ml,然后将溶液加热至 110℃,并搅拌 30min 至二价钴盐和溴化季铵盐全部溶解;

[0034] (3)反应:将步骤(2)所述的溶液转移至装有电磁搅拌器的 100ml 的压力釜中,在 0.3 MPa 的压力条件下以氧气置换两次,并保持在 110℃的温度条件下反应 12h。

[0035] (4) 减压蒸馏:将步骤(3)反应后的溶液冷却后加入浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值大于 10, 然后分离水油两相, 且油层经水洗、干燥、减压蒸馏, 并收集 115-125°C/20mmHg 的馏分, 得到 3,5- 二甲基苯甲醛。

[0036] 实施例 2 制备得到的产物纯度为 99%, 且反应转化率 84%, 选择性 73%, 分离收率 52%。

[0037] 实施例 3:

[0038] 一种 3,5- 二甲基苯甲醛的制备方法, 包括以下步骤:

[0039] (1) 混合:在反应器中, 加入  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  (1 mol%) 与 TOAB (四辛基溴化铵, 2 mol%), 在室温下搅拌均匀;

[0040] (2) 溶解:在 400 转 /min 的搅拌速度下, 加入均三甲苯 400ml, 然后, 将溶液加热至 80°C, 并搅拌 30min 至二价钴盐和溴化季铵盐全部溶解;

[0041] (3) 反应:在常压下向步骤(2)所述的溶液中以 0.5L/min 流速通入氧气, 待反应引发后流速增大到 1L/min, 并在 80°C 的温度条件下反应 12h;

[0042] (4) 减压蒸馏:将步骤(3)反应后的溶液冷却后加入浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值大于 10, 然后分离水油两相, 且油层经水洗、干燥、减压蒸馏, 并收集 115-125°C/20mmHg 的馏分, 得到 3,5- 二甲基苯甲醛。

[0043] 实施例 3 制备得到的产物纯度为 99%, 且反应转化率为 20%, 选择性 97%, 收率 18%。

[0044] 实施例 4:

[0045] 一种 3,5- 二甲基苯甲醛的制备方法, 包括以下步骤:

[0046] (1) 混合:在反应器中, 加入  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  (1 mol%) 与 DDAB (二癸基二甲基溴化铵, 1.5 mol%), 在室温下搅拌均匀;

[0047] (2) 溶解:在 400 转 /min 的搅拌速度下, 加入均三甲苯 400ml, 然后, 将溶液加热至 80°C, 并搅拌 30min 至二价钴盐和溴化季铵盐全部溶解;

[0048] (3) 反应:在常压下向步骤(2)所述的溶液中以 0.5L/min 流速通入氧气, 待反应引发后流速增大到 1L/min, 并在 80°C 的温度条件下反应 12h;

[0049] (4) 减压蒸馏:将步骤(3)反应后的溶液冷却后加入浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值大于 10, 然后分离水油两相, 且油层经水洗、干燥、减压蒸馏, 并收集 115-125°C/20mmHg 的馏分, 得到 3,5- 二甲基苯甲醛。

[0050] 实施例 4 制备得到的产物纯度为 99%, 且反应转化率 78%, 选择性 81%, 收率 51%。

[0051] 实施例 5

[0052] 一种 3,5- 二甲基苯甲醛的制备方法, 包括以下步骤:

[0053] (1) 混合: $\text{Co}(\text{OAc})_2$  (1 mol%) 与 DDAB (二癸基二甲基溴化铵, 1.5 mol%), 在室温下搅拌均匀;

[0054] (2) 溶解:在 400 转 /min 的搅拌速度下, 加入均三甲苯 20ml, 然后, 将溶液加热至 110°C, 并搅拌 30min 至二价钴盐和溴化季铵盐全部溶解;

[0055] (3) 反应:将步骤(2)所述的溶液转移至装有电磁搅拌器的 100ml 的压力釜中, 在 0.2MPa 的压力条件下以氧气置换两次, 并保持 110°C 的温度条件下反应 12h。

[0056] (4) 减压蒸馏:将步骤(3)反应后的溶液冷却后加入浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值大于 10, 然后分离水油两相, 且油层经水洗、干燥、减压蒸馏, 并收集

115-125°C/20mmHg 的馏分,得到 3,5-二甲基苯甲醛。

[0057] 实施例 5 制备得到的产物纯度为 99%,且反应转化率 89%,选择性 83%,分离收率 70%。

[0058] 其他实施例结果如表 1 所示:

[0059] 表 1:常压氧气氛下钴盐-溴化季铵盐催化氧化均三甲苯制备 3,5-二甲基苯甲醛:

[0060]

序号	催化剂	配体	温度	选择性	收率
1	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	TBAB(0.5mol%)	120°C	61%	47%
2	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	TBAB(1.0mol%)	120°C	74%	56%
3	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	TBAB(2.0mol%)	120°C	82%	59%
4	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	TBAB(3.0mol%)	120°C	83%	42%
5	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(0.5mol%)	TBAB(1.0mol%)	120°C	79%	46%
6	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.5mol%)	TBAB(3.0mol%)	120°C	78%	52%
7	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(2.0mol%)	TBAB(4.0mol%)	120°C	84%	63%
8	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	TBAB(2.0mol%)	60°C	0	0
9	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	TBAB(2.0mol%)	80°C	0	0
10	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	TBAB(2.0mol%)	100°C	90%	10%
11	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	TBAB(2.0mol%)	140°C	55%	49%
12	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	TBAB(2.0mol%)	160°C	23%	26%
13	CoBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	TBAB(2.0mol%)	120°C	69%	58%
14	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	NH <sub>4</sub> Br(2.0mol%)	120°C	57%	40%
15	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	双十二烷基二甲基 溴化铵(2.0mol%)	120°C	73%	35%
16	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	双十八烷基二甲基 溴化铵(2.0mol%)	120°C	64%	46%
17	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	四辛基溴化铵	120°C	75%	48%
18	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	四甲基溴化铵	120°C	70%	23%
19	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(1.0mol%)	四甲基氯化铵	120°C	74%	9%

[0061] 由实施例 1-5 以及表 1 可知:制备得到的 3,5-二甲基苯甲醛为无色或淡黄色透明液体,具有杏仁味,纯度为 99%,其沸点 221 ~ 223°C,熔点 9 ~ 10°C,在 20°C 的相对密度为 1.017g/ml,且实现了原料的较高转化率及产物的高选择性,且由于利用氧气为氧源,使得反应过程绿色环保,而反应压力为常压或低压,所以工艺安全性高,此外,本发明合成方法简便,工艺操作简单,产率高,成本低。

[0062] 本发明按照上述实施例进行了说明,应当理解,上述实施例不以任何形式限定本发明,凡采用等同替换或等效变换方式所获得的技术方案,均落在本发明的保护范围之内。