

有机化工原料大全

第三卷

中国化工学会 石油化工学会 组织编写

魏文德 主编

化学工业出版社

内 容 提 要

《有机化工原料大全》按章节编排，分四卷出版。分类叙述400多个有机化工原料品种的工业生产技术和应用知识。

本书是《有机化工原料大全》第三卷。分别介绍脂肪族含氮、含硫化合物、脂环化合物、芳香烃、芳香氯化物、醇、酚、醚、醛和酮的各种品种，以及各该品种的发展史、物理性质和化学性质、生产原理和生产方法、产品质量标准和分析方法、安全卫生和劳动保护、环境保护和三废治理、产品的用途及其包装、贮存、运输等。

本书主要供从事化学、化工的生产、建设、科研、教学各方面技术人员查索阅读，也可供需要了解有机化工原料工业知识的有关人员参阅。

有 机 化 工 原 料 大 全

第 三 卷

中国化工学会 石油化工学会 组织编写

魏文德 主编

责任编辑：刘衍余

封面设计：郑小红

*

化学工业出版社 出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

一二〇一工厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092¹/₁₆ 印张44¹/₂ 字数1,100千字
1990年8月第1版 1990年8月北京第1次印刷

印 数 1—5,000

ISBN 7-5025-0684-5/TQ·402

(精) 定 价26.85元

有机化工原料大全

编辑委员会

主 编 魏文德

副主编 朱启亨 张 式 胡 媵 林文新 朱曾惠

委 员 (按姓氏笔划排序)

王 杰	王仁杰	包文滌	白庚辛	孙文温	刘衍余
陈大义	李定一	张铭澄	陆强敏	陆德芳	庞 礼
周启昭	贺从权	贺英侃	高 榕	黄立钧	夏求真
裴桂芬	缪雪如	蔡惠林			

各卷执行主编

第一卷	胡 媵	夏求真	白庚辛
第二卷	张 式	张铭澄	孙文温
第三卷	贺英侃	高 榕	王 杰
第四卷	陆强敏	包文滌	陈大义

前 言

有机化工原料是生产合成树脂、塑料、橡胶、纤维、农药、医药、染料、粘合剂、感光材料、日用化学品、香精和香料、电子用化学品等各种有机化工产品的基本原料。它们的品种多，产量大、技术密集、生产工艺更新较快。它们的发展不仅可为有机化学工业提供丰富的原料来源，而且可促进有机化学工业的发展。而有机化学工业又是化学工业的极其重要的组成部分。一个国家有机化工原料的产量和技术水平，被认为是这个国家化学工业发展水平的标志，所以，主要工业国家十分重视有机化工原料的发展。我们接受化学工业出版社的委托，组织编写了本书，供广大读者查阅参考，为我国社会主义现代化建设贡献一点力量。

本书是有机化工专业方面通用性、综合性的工具书。书中全面系统地介绍了有机化学工业的沿革、现状和发展趋势，原料资源，各种有机化工原料的工业生产技术、应用知识和有关基础理论。力求做到全面、准确和实用。

全书共分四卷，按章节编排，分类论述400多个有机化工原料品种，第四卷附有索引。这样，既利于读者系统了解有机化工原料生产和应用的全貌，又便于读者查阅。读者只要从书中查到某一种产品，即能找到其他同类产品之所在。

参加本书编写的有科研、设计、生产和高等院校十多个单位的八十多位作者。这些作者大都是在上述单位工作多年的专家、教授和有丰富理论知识和实践经验的技术人员。稿件在成稿后大多是经过多次修改并经编委审查，尽量寻求以较高质量问世。不过，有机化学原料工业涉及的范围很广，在编写过程中，我们虽然力求完善，但限于水平和经验，书中仍可能有所遗漏和错误之处，希望广大读者提出宝贵意见，以便再版时修正。

《有机化工原料大全》编辑委员会

1986.6.

有机化工原料大全 总目录

第一卷

1. 绪 论
2. 有机化学工业的原料
3. 有机化学工业中的催化作用和催化剂
4. 脂肪烃
5. 脂肪族含卤化合物

第二卷

6. 脂肪醇、脂肪醚和环氧化合物
7. 脂肪族羰基化合物
8. 脂肪族羧酸及其衍生物

第三卷

9. 脂肪族含氮含硫化合物
10. 酯环化合物
11. 芳香烃
12. 芳香氯化物、醇、酚、醚、醛和酮

第四卷

13. 芳香族羧酸及其衍生物
14. 芳香族含氮含硫化合物
15. 杂环化合物
16. 元素有机化合物

索 引

有机化工原料大全 第三卷

目 录

前 言

9. 脂肪族含氮、含硫化合物	1
9.1 含氮化合物	1
9.1.1 脂肪族硝基化合物	1
9.1.2 低级脂肪族	23
9.1.3 高级脂肪族	32
9.1.4 乙二胺	48
9.1.5 己二胺	53
9.1.6 六次甲基四胺	67
9.1.7 多乙烯多胺	71
9.1.8 甲酰胺	72
9.1.9 乙酰胺	79
9.1.10 丙烯酰胺	84
9.1.11 乙腈	96
9.1.12 丙烯腈	104
9.1.13 己二腈	125
9.1.14 氰醇	144
9.1.15 盐酸羟胺	149
9.1.16 胼	160
9.1.17 氨基酸	174
9.2 含硫化合物	197
9.2.1 硫醇	197
9.2.2 硫醚	206
9.2.3 巯基乙酸	208
9.2.4 氯磺酸	213
9.2.5 氨基磺酸	217
9.2.6 磺酰胺	222
9.2.7 硫脲	225
9.2.8 环丁砜	227
9.2.9 二甲基亚砜	236
10. 脂环化合物	244
10.1 总论	244
10.2 环烷烃	246
10.2.1 概述	246
10.2.2 环己烷	247
10.3 环烯烃	260

10.3.1 概述	260
10.3.2 环戊烯	260
10.3.3 环戊二烯和双环戊二烯	265
10.3.4 环辛二烯	273
10.3.5 环辛四烯	279
10.3.6 环十二烷三烯	284
10.4 环己醇和环己酮	291
10.4.1 环己醇	291
10.4.2 环己酮	300
10.5 环烷酸	308
10.6 γ -丁内酯	311
10.7 环胺	318
10.7.1 吗啉	318
10.7.2 呱嗍	321
10.7.3 呱啉	322
10.7.4 六亚甲基亚胺	323
10.7.5 三亚乙基二胺	324
10.7.6 六亚甲基四胺	325
10.8 己内酰胺	327
11. 芳香烃	347
11.1 总论	347
11.2 单环芳烃	349
11.2.1 BTX的加工	349
11.2.2 苯	358
11.2.3 甲苯	381
11.2.4 二甲苯和乙苯	397
11.2.5 苯乙烯	421
11.2.6 异丙苯	445
11.2.7 其他烷基苯	466
11.2.8 三苯甲烷	484
11.3 稠环芳烃	487
11.3.1 概述	487
11.3.2 萘	492
11.3.3 蒽	507
11.3.4 其他稠环芳烃	515
12. 芳香氯化物、醇、酚、醚、酯和酮	531

12.1 芳香氯化物	531	12.3.4 甲酚	602
12.1.1 氯苯	531	12.3.5 邻苯二酚	614
12.1.2 氯甲苯	540	12.3.6 间苯二酚	624
12.1.3 氯化苜	545	12.3.7 2,2'-双对羟基二苯丙烷	632
12.1.4 氯化萘	550	12.3.8 1-萘酚	641
12.1.5 氯化联苯及有关化合物	553	12.3.9 2-萘酚	647
12.2 芳香醇	555	12.4 芳香醚	653
12.2.1 苯甲醇	555	12.5 芳香醛	657
12.2.2 β -苯乙醇	560	12.6 醌	664
12.3 酚	562	12.6.1 苯醌	664
12.3.1 苯酚	562	12.6.2 氢醌	668
12.3.2 烷基苯酚	579	12.6.3 蒽醌	671
12.3.3 氨基苯酚	591	12.6.4 蒽醌衍生物	681

9. 脂肪族含氮、含硫化合物

9.1 含氮化合物

9.1.1 脂肪族硝基化合物

脂肪族硝基化合物, 英文名Aliphatic Nitrocompounds, 包括硝基烷烃(Nitroparaffins)和硝基烯烃(Nitroolefins)属碳氢化合物的硝基衍生物。饱和硝基烷烃的分子通式 $C_nH_{2n+1}NO_2$ 。

硝基烷烃分伯、仲、叔硝基烷和多硝基烷。多硝基烷命名时, 用字头予以区别, 用“偕”(gem)表示二个硝基同连在一个碳原子上, “连”(Vic)表示三个或三个以上的硝基连在相邻的碳原子上。少数化合物用习惯命名, 如氯化苦(Cl_3CNO_2)、硝仿[$HC(NO_2)_3$]、硝基异丁基甘油($HOCH_2)_2CNO_2$ 。

酸式硝基烷又称异硝基烷或称氮羧酸, 相应的盐称氮羧酸盐。

1872年H. T. Kolbe 最先使用氯乙酸钠与亚硝酸钠反应制得硝基甲烷。事实上, 1744年就已有由硝酸和丙酮制备1,1-二硝基烷的报道, 1875年Meyer V.确定了它的结构。1872年以后Kolbe, Meyer, Pfitz, Walden和Rodionou分别研究了氯乙酸盐, 硫酸二甲酯, 甲苯磺酸酯和氯甲烷等合成硝基甲烷^(1,2)。

1880年Beilstein和Кирбатов 等发现低碳数烷烃和环烷烃能与硝酸反应^(3,4)。1930年H. B. Hass开始系统研究烷烃直接气相硝化反应, 1936—1955年美国 Commercial Solvent Co. (CSC)完成了硝基烷烃的开发工作, 并在Sterlington建成年产4500吨的生产装置⁽⁵⁾。目前, 该厂为美国国际矿业化学公司(International Minerals Chemical Corporation)所有。从此, 硝基烷烃有了一个较经济的工业生产方法。此后, 英国ICI、美国杜邦公司的丙烷气相硝化和环己烷的液相硝化工艺相继投入生产, 使市场上出现了多种硝基烷烃产品。1972—1978年以来, 法国Grande Paroisse (GP)开发的二氧化氮、氧气相硝化丙烷新工艺。

烯烃、炔烃硝化可得到硝基烷、硝酸酯、硝基烯和多硝基化合物。虽然它们都是有用的中间体和火箭的氧化剂, 但由于生产过程很不安全, 未能得到发展⁽⁶⁾。

硝基甲烷在我国国内有半工业规模生产, 以硫酸二甲酯的亚硝酸盐置换法为主, 天然气相硝化法为辅。

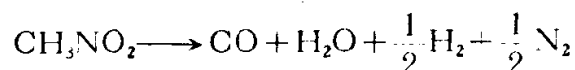
9.1.1.1 物理性质

低碳数单硝基烷烃是无色透明、具有芳香味和一定挥发度的油状液体, 与水部分互溶, 其蒸气燃烧时呈黄绿色。高碳数单硝基烷烃则是晶体。多硝基烷烃的氮羧酸式常为带黄色、具有樟脑香味的蜡状固体, 因为硝基对有机化合物有结晶增强效应, 即使是简单的多硝基化合物也是蜡状固体。除三硝基甲烷外, 多硝基烷均不溶于水, 但溶于多数有机溶剂。

单硝基烷烃中的硝基有较强的电子力矩, 它们的沸点较相应的异构体——亚硝酸酯高。硝基烷烃的结构、蒸气压、恒沸物、二元体系和三元体系的物性都已有专著^(4,7-10,15)。

硝基烷烃在加热时缓缓分解, 但它们又是低敏感性爆炸物质, 当不纯的硝基烷烃或有其

他添加剂存在或发生强烈撞击都可能发生爆炸。硝基甲烷爆炸时的活化能为 $384.6 \pm 9.6 \text{ kJ/mol}$ ，爆炸反应式如下⁽¹¹⁾：



低级共轭硝基烯分子式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{NO}_2$ 为黄绿色液体，蒸气有催泪性，沸点与类似的饱和硝基烷烃相近。

硝基烷烃的物理性质数据见表9.1.1-1、9.1.1-2、9.1.1-3、9.1.1-4、9.1.1-5。

常用经验公式(硝基甲烷)：

$$\text{体积膨胀系数}(25^\circ\text{C}, \beta = \frac{1}{V_t} \cdot \frac{dv}{dt} = 1.427 \times 10^{-3})$$

$$V_t = V_0(1 + 1.29302 \times 10^{-3}t + 0.69944 \times 10^{-3}t^2 + 1.32026 \times 10^{-3}t^3)$$

$$\text{蒸气等压比热容 } C_p = C_p^\circ - pK(d^2B/dK^2) + 2[P^2/R][B(d^2B/dK^2)][1 - 3BP/RK]$$

$$C_p^\circ = 5.91 \times 10^{-1} + 1.078 \times 10^{-2}K - 4.247 \times 10^{-6}K^2, \text{ J/(kg}\cdot\text{k)}$$

$$B = -300 - 12.97 \exp(1700/K), \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{汽化热 } \Delta H_v = 4.909 \times 10^4 - 2.0915 \times 10 \times K - 5.1894 \times 10^{-2}K^2, \text{ J/mol}$$

蒸气压COX方程式

$$\log P = E(1 - 374.347/K);$$

$$\log E = 0.845118 - 6.1497 \times 10^{-4}K + 6.0541 \times 10^{-7}K^2$$

Antoine 活度系数方程 $\text{Log } P_{kPa}^\circ = A - B/(t + C)$

以上各式中 P ——atm($1 = 101.3 \text{ kPa}$);

K ——热力学温度;

A, B, C ——特定常数;

t —— $^\circ\text{C}$ 。

低碳数硝基烷是许多有机物质的优良溶剂^(4,57,76)。

硝基烷烃的碱式金属盐分子式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{NO}_2\text{M}$ (M 为碱金属离子)均是白色晶体，溶于水不溶于碳氢化合物、醚和高级醇等非极性溶剂，它的钠盐溶解能力比钾盐差些。高碳数硝基烷烃的燃烧特性与硝基甲烷不同，如硝基丙烷在绝氧条件下燃烧所提供的能量仅为硝基甲烷的20%，而在空气或氧气中燃烧时则是硝基甲烷的两倍。

表9.1.1-1 硝基烷烃主要物理性质^(4,9,13,14)

名 称	单 位	CH_3NO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	$1-\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	$2-\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$
分子量		61.042	75.07	89.09	89.09
熔 点	$^\circ\text{C}$	-28.55	-89.52	-103.99	-91.32
沸 点(101.3kPa)	$^\circ\text{C}$	101.20	114.07	131.18	120.25
密度, 20 $^\circ\text{C}$	kg/m^3	1.13816	1.051	1.001	0.988
临界密度	kg/m^3	0.352			
液体密度系数	dD/dt	0.001377			
蒸气的相对密度(空气=1)		2.11	2.58	3.06	3.06
粘度, 20 $^\circ\text{C}$	cP	0.647	0.677	0.844	0.770
表面张力, 0 $^\circ\text{C}$	N/m	0.375	0.3266	0.3064	0.2987
温度表面张力系数	$d\sigma/dt$	0.150			

续表

名 称	单 位	CH ₃ NO ₂	C ₂ H ₅ NO ₂	1-C ₃ H ₇ NO ₂	2-C ₃ H ₇ NO ₂
总表面能, 25℃	J/cm ² (erg/cm ²)	77.11 × 10 ⁻⁷ (77.11)			
电导率, 25℃	Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹	6.56 × 10 ⁻⁷	5.0 × 10 ⁻⁷		5.0 × 10 ⁻⁷
介电常数, 30℃		35.87	28.06	23.24	25.52
汽化潜热, 30℃液体	J/g	599.7	522.3	449.1	436.9
沸 点	kJ/mol	34.4	38.0	38.5	36.8
蒸发速度(CH ₃ COOC ₂ H ₅ = 100)		180	145	100	124
折射率 _D 20℃		1.38188	1.39193	1.40160	1.39439
25℃		1.37964			
折射率系数	dn/dt	4.5 × 10 ⁻⁴			
膨胀系数	℃ ⁻¹	0.00122	0.00112	0.00101	0.00104
燃烧点 Marousson法	℃	42—43			
自燃点	℃	421	419	420	428
闪点-Abel法	℃	45	40	49	40
比热容, 25℃	J/(g℃)	1.766	1.766	1.971	1.988
燃烧热, 25℃液体	kJ/mol	-708.4	-1362	-2016	-2000
生成热, 25℃液体	kJ/mol	-113.1	-141.8	-168.0	-180.7
燃烧低限(对空气%)		7.3			
爆炸低限(对空气%)		7.3	4.0	2.6	2.6
临界温度	℃	315 ± 1	388.6	402.0	344.7
临界压力	kPa	6.309			
临界密度	g/cm ³	0.325			
Antoine常数A		6.399073	6.300057	6.252442	6.208143
B		1441.610	1435.402	1474.299	1422.898
C		226.939	220.184	215.986	218.341
与水共沸物组成	% (重)	76.4	71.0	63.5	70.6
与水共沸点温度	℃	83.59	87.22	91.63	88.55
在水中的溶解度, 20℃	% (重)	10.5	4.6	1.5	1.7
70℃	% (重)	19.3	6.6	2.2	2.3
水在其中的溶解度, 20℃	% (重)	1.8	0.9	0.6	0.5
, 70℃	% (重)	7.6	3.0	1.7	1.6
水饱和硝基烷pH值		4.01			
硝基烷饱和水pH值		4.82			

表9.1.1-2 其他硝基烷烃的主要物理性质

序	名 称	分子量	熔 点, ℃	沸点, ℃/kPa	相对密度 d_4^{25}	折 射 率, n_D^{20}
1	1-硝基丁烷	103.12	-81.33	152.77/101.30	0.96848	1.41018
2	2-硝基丁烷	103.12	-132	139.5/101.3	0.96036	1.40407
3	硝基烷己烷	129.16	-34	205.5/101.3	1.0680 ¹⁹	1.4608
4	二硝基甲烷	106.4	-	39-40/0.266	1.524	1.4480
5	三硝基甲烷	151.04	14.3(分解)	45-47/2.933	1.5967 ²⁴	1.4451 ²⁴
6	四硝基甲烷	196.04	13.8	125.7/101.3	1.61577 ²¹	1.43414
7	1,1-二硝基乙烷	120.07	-	185-186/101.3	1.3503 ²³	1.4346
8	1,2-二硝基乙烷	120.07	39-40	135/0.8	1.4597 ²⁰	1.4488
9	1,1,1-三硝基乙烷	165.07	57	68/2.266	1.4223 ⁷⁷	1.4171 ⁷⁷
10	1,1-二硝基丙烷	134.09	-42		1.2610	1.4339
11	2,2-二硝基丙烷	134.09	54	185.5/101.3	1.30	-

序	名 称	分子量	熔 点, °C	沸点, °C/kPa	相对密度 d_4^{15}	折 射 率, n_D^{20}
12	1,3-二硝基丙烷	134.09	-20		1.354	1.4651
13	1,1-二硝基环己烷	170.16	36	142 0.632	1.2452 ²¹	1.4732 ²¹
14	1-硝基-2-甲基-丙烷	103.12	-76.85	141.72/101.3	0.95848	1.40642
15	1-硝基戊烷	117.12		66 2.133	0.953	1.418
16	2-硝基-2-甲基-丙烷	103.12	26.23	127.16/101.3	固	1.39175 ²⁰
17	1-硝基己烷	131.12		82 2.0	0.940	1.423
18	硝基乙烯	70.06		38 10.67		
19	1-硝基丙烯	84.09		54 3.73		
20	2-硝基丙烯	84.09		58 12.0		
21	3-硝基丙烯	84.09		88 24		
22	1-硝基-2-甲基丙烯	101.12		56 1.47		
23	1-硝基-5-甲基-1-戊烯	117.17		80 1.33		
24	1-硝基-1-庚烯	157.24		114 1.07		

表9.1.1-3 硝基烷烃的燃烧热(弹式)⁽⁹⁾

序	名 称	氧平衡率, %	燃 烧 热, kJ/kg	序	名 称	氧平衡率, %	燃 烧 热, kJ/kg
1	硝基甲烷	-39.3	12,057	10	2,3-二甲基-2,3-二硝	-127.1	21,385
2	硝基乙烷	-95.8	18,011	11	2,2-二甲基-1,3-二硝基丙烷	-108.5	19,276
3	1-硝基丙烷	-134.6	22,612	12	三硝基甲烷	37.1	3,122
4	2-硝基丙烷	-134.6	22,436	13	1,1,1-三硝基乙烷	4.9	7,437
5	1-硝基丁烷	-163.0	25,872	14	2-甲基-2,3,3-三硝基丁烷	-65.6	14,149
6	2-硝基丁烷	-163.0	25,725	15	2-甲基-2,3,3-三硝基丙烷	-83.2	16,506
7	1,1-二硝基丙烷	-59.6	13,970	16	四硝基甲烷	49.0	2,273
8	1,3-二硝基丙烷	-59.6	13,572	17	2,2,3,3-四硝基丁烷	-20.2	10,295
9	2,2-二硝基丙烷	-59.6	13,844				

表9.1.1-4 纯硝基烷烃的饱和蒸气压⁽⁹⁾ 单位: mmHg

温 度 °C	硝基甲烷	硝基乙烷	1-硝基丙烷	2-硝基丙烷	1-硝基丁烷	2-硝基丁烷	1,1-二硝基丙烷	2,2-二硝基丙烷
10	16.12	8.52	3.96	7.05	1.23	2.79		
20	27.89	15.65	7.52	12.99	2.50	5.48		
25	36.26	20.89	10.00	17.27	3.50	7.49		
30	46.67	27.41	13.48	22.65	4.82	10.01		
40	75.21	46.20	23.24	38.11	8.85	17.29		
50	117.1	74.55	38.41	61.32	15.49	28.63	1.62	
60	178.2	113.2	61.17	95.22	26.00	46.18	3.27	
70	262.7	173.9	94.32	143.6	42.08	71.67	6.37	10.78
80	377.7	254.2	140.9	211.0	65.58	108.2	11.10	17.82
90	530.2	361.1	204.5	299.1	99.50	158.8	18.75	28.40
100	730.4	499.4	289.5	416.4	145.8	228.1	30.50	42.80
110		676.6	401.2	564.2	207.1	318.8	48.88	64.57
120			545.1		292.5	436.5		94.35
130			728.2		399.4	584.1		135.8
140					533.8	760.0		178.5

续表

温度 °C	硝基甲烷	硝基乙烷	1-硝基丙烷	2-硝基丙烷	1-硝基丁烷	2-硝基丁烷	1,1-二硝基丙烷	2,2-二硝基丙烷
150					696.0			259.5
160								360.8
170								491.5

1mmHg = 133.322Pa.

表9.1.1-5 硝基烷烃结构特征数据表⁽¹²⁾

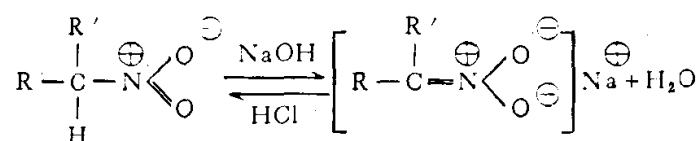
名 称	CH ₃ NO ₂	C ₂ H ₅ NO ₂	1-C ₃ H ₇ NO ₂	2-C ₃ H ₇ NO ₂
偶极矩(气态)	3.54	3.58	3.57	3.73
偶极矩(液态)	3.9			
N—O键距Å	1.21 ± 0.02	1.21	1.21	1.21
C—N键距Å	1.46 ± 0.02	1.46	1.46	1.46
C—N键距Å	1.09	1.09	1.09	1.09
O—N—O键角度	127 ± 3	127 ± 3	127 ± 3	127 ± 3
H—C—N键角度	109°28′	109°28′	109°28′	109°28′

1Å = 0.1nm.

9.1.1.2 化学性质

硝基烷烃具有互变异构现象，能与酸、碱反应；具有α-氢，能发生卤代、亚硝化和缩合反应；硝基能被还原生成胺；共轭硝基烯能进行加成反应。

1. 互变异构现象 硝基烷烃是配价键又是共价键和离子键的组合，故称为半极性键。伯、仲硝基烷烃发生互变异构形成具有酸式，称氮酸或氮羧酸，在溶液中呈弱酸性，很容易和碱液中和^(15,16,26)。



多硝基烷的酸性较单硝基烷强，如三硝基甲烷可说是典型的强酸，表9.1.1-6中列出了几种硝基烷烃在水中的离解常数。

表9.1.1-6 25°C下互变异构体在水中的离解常数

名 称	硝基甲烷	硝基乙烷	2-硝基丙烷	1,1-二硝基乙烷	三硝基甲烷
K _{nitro}	6.1 × 10 ⁻¹¹	3.5 × 10 ⁻⁹	2.1 × 10 ⁻⁸		
K _{aci}	5.6 × 10 ⁻⁴	3.9 × 10 ⁻⁵	7.7 × 10 ⁻⁶	5.6 × 10 ⁻⁸	1.0 × 10 ⁻²

2. 碱性条件与碱反应 单硝基烷烃与碱是缓慢的双分子反应。与氢氧化钠、氢氧化钾作用，生成硝基乙醛肟的盐，水解得相应的氮羧酸⁽¹⁷⁾。氮羧酸与氯化高汞反应得雷酸汞。硝基烷烃对碱反应较敏感，除中和生成盐外，还能发生氧化还原反应直至完全分解。伯硝基烷

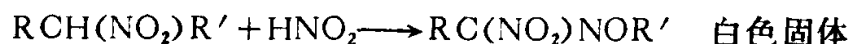
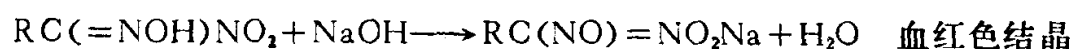
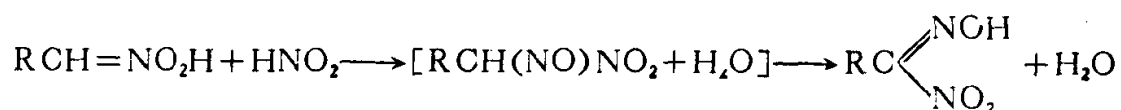
与无机碱性物质生成乙腈和嘧啶，与胺生成 β -二脞。仲硝基烷与碱发生氧化还原反应，生成脞和 α -硝基烯。多硝基烷与碱发生硝基降解。偕二硝基烷比较稳定^(19,20)。硝基烯则在加热或强碱中发生聚合。

3. 酸性介质中的化学反应 单硝基烷的酸性溶液，当加热或长期储存时，生成羟胺盐、醛、酮和脞^(2,13,18)，它的盐溶液在弱酸，如醋酸—尿素缓冲溶液中，即使在0°C以下反应仍可进行⁽²¹⁾。多硝基烷在稀酸中则发生类似水解反应，生成醛、酮、脞、硝酸酯脞酸($\text{NO}_3\text{CC}=\text{NOH}$)、硝脞酸 $[\text{RC}(\text{NOH})\text{NO}_2]$ 和偕硝基亚硝基烷 $[\text{R}_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{NO}]$ 。硝基烯酸性水解生成硝基醇，进而生成醛、酮和硝基烷⁽²⁾。

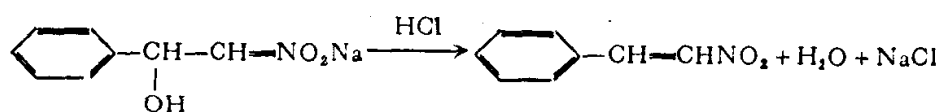
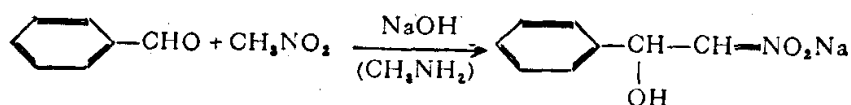
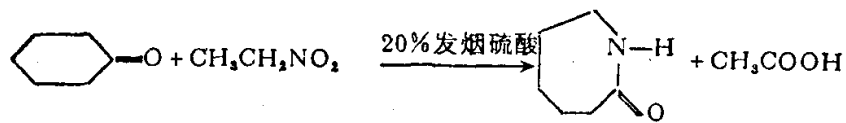
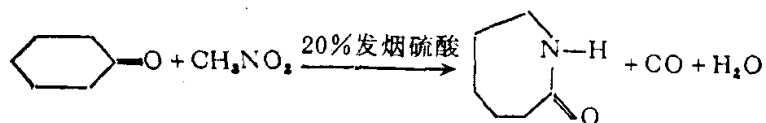
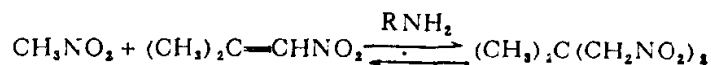
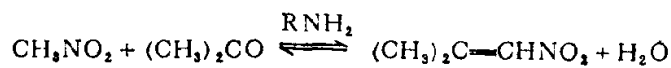
4. α -氢原子的卤代、亚硝化和缩合反应 硝基烷中硝基相邻碳原子上的 α -氢原子具有较强的化学反应性。

(1) 卤代反应⁽¹³⁾参见9.1.1.7。

(2) 亚硝化反应 伯硝基烷亚硝化生成硝基脞酸、碱式盐呈鲜红色；仲硝基烷的亚硝基化合物为无色二聚体，不溶于碱，但在熔融态或溶于乙醚、氯仿中呈蓝宝石色；叔硝基烷无此反应^(2,13)。

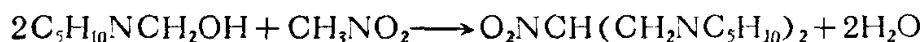
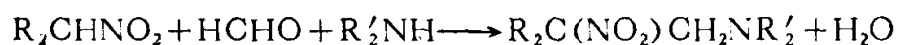


(3) 缩合反应 单硝基烷烃的酸式盐与醛、酮缩合得硝基醇和硝基烯(参见9.1.1.7)，缩合反应多属可逆平衡反应。碱、酸、氯化锌、异丙醇铝和胺类都可作催化剂^(20,23,24)。碱催化下的缩合反应属快速反应，碱用量以化学计量，产物可以硝基醇的氮羧酸盐析出⁽²⁵⁾。

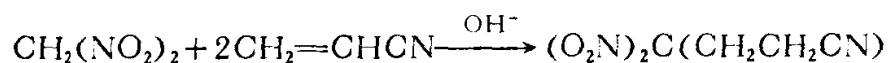
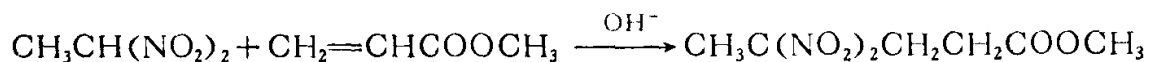
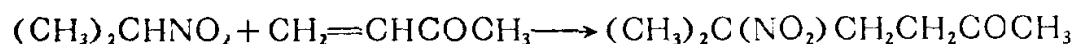


多硝基烷的钾盐与醛缩合，生成相应的多硝基醇^(1,27)。

5. 曼尼希(Mannich)反应 酸式单硝基烷、多硝基烷与甲醛、仲胺、 N -羟胺反应合成胺基硝基烷。硝基甲烷、硝基乙烷能与单分子或双分子的 N -羟甲基仲胺缩合，但大分子的单硝基只能与单分子 N -羟甲基仲胺缩合^(1,2)。

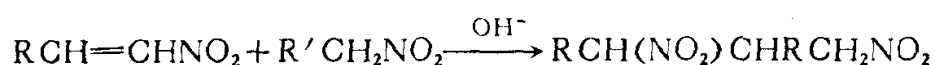
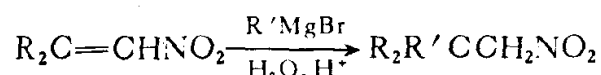
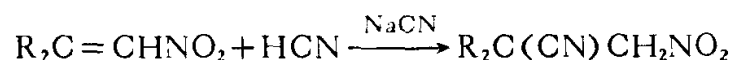
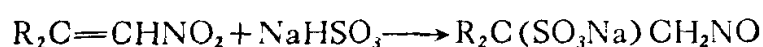
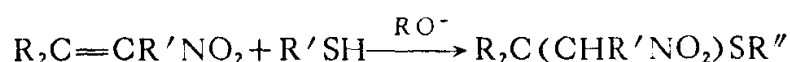
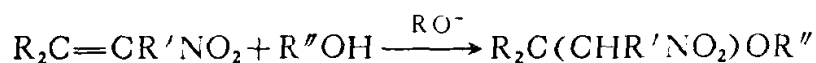


6. 加成反应 酸式硝基烷与不饱和碳氢化合物的加成反应是电负性取代反应⁽¹³⁾，反应的实质是烯键上产生烷基化效应。伯、仲单硝基烷与 α 、 β 不饱和酯、醛、酮、腈和砜都可发生加成反应⁽²⁸⁻³²⁾。

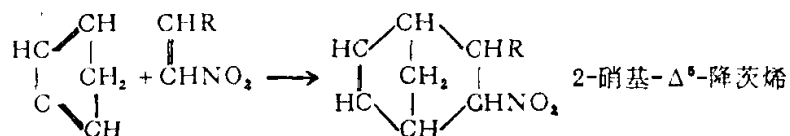


共轭硝基烯，含 α -氢原子的硝基烯与氯化氢加成产物是羟胺基氯化物和 α -氯羧酸⁽³³⁾。

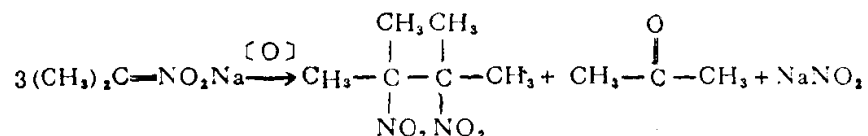
在碱性介质中，硝基烯的加成反应可获得众多的化合物^(20,24,29,31,31,35)。



加成反应另一特殊形式是Diels-Alder反应。它是高级硝基烷的制备方法，适用于选择环化制取环己烷类衍生物^(36,37)。



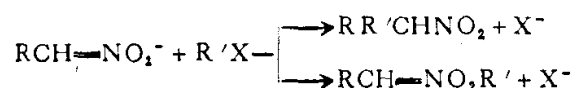
7. 氧化还原反应 硝基烷具有抗氧化能力，但它的氮酸盐却易被氧化⁽⁴⁾。



硝基被还原生成胺⁽¹³⁾。锂和铝的氢化物，锌和酸，锡和盐酸，铅和醋酸，连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)，铝汞齐的钠盐，硫酸钒，铂或钨催化还原，四氯化钛都是很好的还原剂，但工业上还是用铁屑和稀盐酸或骨架镍催化加氢⁽²²⁾。

伯、仲硝基烷以锌和醋酸还原得醛肟和肟^(13,22)。伯氯硝基烷经钨催化加氢得酮肟⁽³⁸⁾。硝基烷在锌和水及其他氯化物水溶液中以钨催化还原，生成N-烷基羟胺⁽¹³⁾。

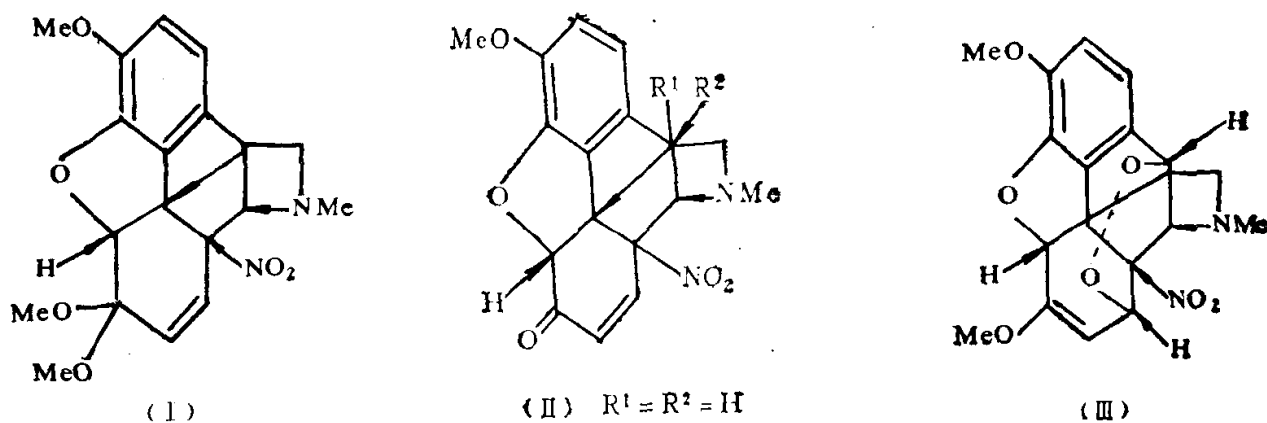
8. 烷基化反应 烷基化反应分两类，一类属C-烷基化，另一类是O-烷基化。前者反应产物是增链的硝基烷，后者是氮羧酸酯，进而受热分解或在强碱作用下生成肟和醛^(26,39-45)。



邻、对硝基的卤代芳烃和硝基烷、硝基化合物的银盐与碘甲烷反应，发生C-烷基化；具

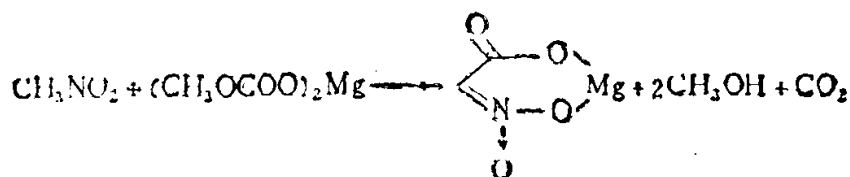
有负电性的卤代苯与硝基烷的盐，酰基化试剂与伯、仲硝基烷反应，发生O-烷基化^(40,46)。

9. 硝化反应 硝基烷特别是多硝基烷有时用作有机化合物的硝化剂。例如，蒂巴因(C₁₉H₂₁O₃N)在甲醇溶液中用四硝基甲烷作硝化剂可得14β-硝基可待因酮-2-甲基醋酸酯(I)，水解或还原得14β-硝基可待因(II)，若有苯存在时反应生成14β-硝基可待因环状过氧化物(III)⁽⁴⁷⁾。

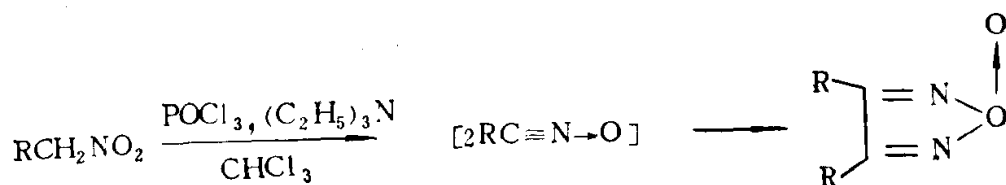


10. 其他化学反应^(1,2) 其他化学反应甚多，兹列举如下。

- (1) 叠氮化合物的钠盐与仲硝基烷反应经重排得氮代胺基化合物。
- (2) 二氧化硫与伯、仲硝基烷反应得亚氨基二磺酸盐。
- (3) 硝酰氯与定量的硝仿反应得四硝基甲烷。
- (4) 芳基异氰酸酯与甲烷氮羧酸钠以苯为溶剂得硝基乙酰胺和硝基丙二酰胺的钠盐。
- (5) 甲基碳酸镁或三异丙醇铝和二氧化碳与硝基烷得α-硝基烷氮羧酸及酯，还原得α-氨基酸。



- (6) 亚硝酸盐的氢氧化钠溶液电解硝化1,1-二硝基烷得1,1,1-三硝基烷⁽⁴⁸⁾。
- (7) 电化氧化2-硝基丙烷发生自聚得2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷和少量的2,2-二硝基丙烷⁽⁴⁹⁾。
- (8) 乙烯酮或醋酐的无水醋酸钠溶液与2-硝基丙烷在70—80℃时发生O-酰基化反应。
- (9) 双分子硝基烷脱水得呋喃噁烷⁽⁵⁰⁾。



9.1.1.3 生产方法

脂肪族硝基烷烃品种繁多，是重要的精细化工产品。生产方法概括为三大类：实验室制备法、气相硝化法和液相硝化法。

C₄以下硝基化合物，主要以C₄以下的烷烃与硝酸或氧化氮在高温下进行气相硝化反应。

C₄以上的高碳数烷烃则采用液相硝化，硝化时发生碳链断裂，产物为多种硝基烷的混合物。烯烃和炔烃也常用液相硝化，将不饱和键打开引入硝基，产物为硝基醇、硝酸酯、硝基烯和多硝基烷^[34]。

1. 实验室制备法 适用于制取批量小、纯度高或特殊的硝基烷。

(1) 亚硝酸盐置换法。Kolbe、Walden等分别研究成功的氯乙酸钾、卤代烷、硫酸二甲酯、苯磺酸甲酯等与亚硝酸盐的反应，均属置换法^(1,16,31)。

(2) 含氮烷烃的氧化法⁽⁵¹⁾。

(3) 烯烃与硝酰氯反应^(1,2)。

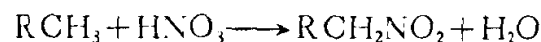
(4) 硝基醇脱水合成硝基烯^(1,13,29,35)。

(5) 烷基化合成仲、叔硝基烷⁽¹⁾。

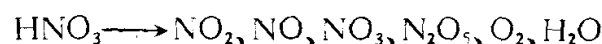
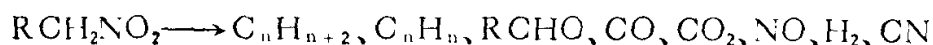
高碳数硝基烷烃都是通过间接法，以低碳数硝基烷烃经缩合、还原或相应的硝基烯加氢。多硝基烷烃则是经单硝基烷烃再硝化或烯烃液相硝化⁽⁵¹⁾。

2. 烷烃气相硝化法 将烷烃中任一个碳氢键打开或烷基裂变，氢原子或烷基被硝基基团所取代，称为硝化反应，当硝化反应在气相进行时又称气相硝化反应。原料为脂肪烃和硝酸、一氧化氮、二氧化氮、四氧化二氮或它们的混合物，主产物为硝基烷烃和水。

(1) 反应机理 饱和脂肪烃具有较高的化学稳定性，随着碳原子数的减少其稳定性有明显的增加，因此低碳数烷烃的硝化需要很高的活化能，目前还只能在高温下进行，通常需高达250—480℃。气相硝化是一个复杂的化学过程。除主反应，



还伴随着三个副反应：



产物除硝基烷外，还有醇、醛、酸、酯、氧化氮、酮、亚硝酸酯、硝基烯、氢、氮和未反应的烷烃及少量的硝酸，还会有痕量的聚合物和氰化物生成，当反应温度过高时还会生成胺类，使产物呈碱性。

烷烃气相硝化实际上包括硝化反应、硝酸热分解、硝基烷热分解和催化四个过程。

a. 硝酸的热分解 Wenner和Harold的热力学和动力学研究证实，硝酸在250℃以上时几乎完全分解，热分解的最终产物为NO₂、NO、O₂和H₂O。热分解的最初步序是生成羟基和硝基自由基，由于温度、硝酸初浓度、载气和器壁材料的差异，第二步热分解十分复杂。

速率方程表达式^(19,37,54)：

$$d[HNO_3]/dt = K[HNO_3]^2 \quad K = 5.6 \times 10^{17} \exp(-383000/RT) \text{ ml}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

反应历程及平衡常数见表9.1.1-7。

