

0623
0488

— 高等学校教材 —

脂肪族羧酸及其衍生物

譚 魁 宏 編

高 等 教 育 出 版 社

高等学校教材



脂肪族羧酸及其衍生物

恽魁宏編

高等教育出版社

本书是高等工业学校本科五年制化工类各专业的有机化学课程教学参考书之一，供学生在学习有机化学课程时及青年教师备课时参考之用。

全书共十章，包括饱和的、不饱和的一元羧酸和二元羧酸，以及它们的衍生物。碳酸衍生物也列入本书。此外，还将一般书中列为取代羧酸的各类化合物，如卤代酸、羟基酸、氨基酸及巯基酸，也分章讨论。

本书经华东化工学院徐寿昌同志、浙江大学苏企洵同志审阅。

脂肪族羧酸及其衍生物

恽魁宏 编

北京市书刊出版业营业许可证出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号K15010·1162 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 $3\frac{10}{16}$

字数 82,000 印数 0,001—5,000 定价(5) 0.38

1955年4月第1版 1955年4月北京第1次印刷

目 录

(一) 饱和一元羧酸	1
§ 1 饱和一元羧酸的一般制法	1
(1) 伯醇或醛的氧化 (2) 高级烷烃的氧化 (3) 烯烃、一氧化碳与水的作用 (4) 腈的水解 (5) 用格利雅试剂合成羧酸 (6) 从羧酸衍生物制备 (7) 不饱和化合物的氧化 (8) 应用次卤酸盐氧化法 (9) 同碳三卤代烷的水解	
§ 2 饱和一元羧酸的物理性质	5
§ 3 饱和一元羧酸的化学性质	7
(1) 盐的生成 (2) 酯的生成 (3) 羟基被卤素置换 (4) 分解成酮 (5) 羧酸的还原 (6) 与过氧化氢作用 (7) 与叠氮酸作用(许密特反应) (8) 卤化反应	
§ 4 饱和一元羧酸盐的化学性质	12
(1) 电解 (2) 羧酸钠与氢氧化钠共熔 (3) 羧酸钙的干馏 (4) 与卤烷作用 (5) 铵盐的分解 (6) 银盐与溴作用	
§ 5 甲酸	14
§ 6 乙酸	16
§ 7 丁酸	17
§ 8 高级脂肪酸	18
(二) 饱和一元羧酸的衍生物	19
§ 9 酰卤	19
(1) 酰卤的制法 (2) 酰卤的性质 (甲) 置换反应 (乙) 还原反应 (丙) 与羧酸盐作用 (丁) 与卤素作用 (戊) 与重氮甲烷作用 (己) 与格利雅试剂作用	
(3) 甲酰氯及乙酰氯	
§ 10 酸酐	25
(1) 酸酐的一般制法 (2) 酸酐的性质 (甲) 水解、氨解及醇解 (乙) 与过氧化钠作用	
(3) 乙酐	
§ 11 羧酸酯	27
(1) 羧酸酯的制法	

(甲)直接酯化 (乙)酰氯或酸酐的醇解 (丙)羧酸银与卤烷作用 (丁)羧酸与烯烃作用 (戊)羧酸与重氮甲烷作用	
(2)酯的性质	
(甲)水解 (乙)氨解 (丙)醇解 (丁)酸解 (戊)还原成醇 (己)与格利雅试剂作用 (庚)偶姻的生成	
(3)原酸酯 (4)乙酸乙烯酯	
§ 12 酰胺·····	36
(1)酰胺的制法	
(甲)氨或胺的酰基化 (乙)铵盐脱水 (丙)腈的部分水解	
(2)酰胺的性质	
(甲)酸性及碱性 (乙)水解 (丙)脱水 (丁)与亚硝酸作用 (戊)霍夫曼反应	
§ 13 酰基胍及酰基叠氮·····	40
(三)不饱和一元羧酸及其衍生物·····	41
§ 14 不饱和一元羧酸的制法·····	41
§ 15 不饱和一元羧酸的性质·····	42
§ 16 丙烯酸及甲基丙烯酸·····	43
§ 17 油酸、亚油酸、亚麻酸及桐酸·····	44
§ 18 蓖麻酸·····	45
(四)饱和二元羧酸及其衍生物·····	46
§ 19 饱和二元羧酸的一般制法·····	46
§ 20 饱和二元羧酸的物理性质及化学性质·····	47
§ 21 乙二酸·····	50
§ 22 丙二酸及丙二酸二乙酯·····	51
§ 23 丁二酸·····	55
§ 24 己二酸·····	57
(五)不饱和二元羧酸及其衍生物·····	59
§ 25 丁烯二酸·····	59
§ 26 顺丁烯二酐·····	60
(六)碳酸衍生物·····	63
§ 27 碳酰氯·····	64
§ 28 氯甲酸酯·····	65
§ 29 氨基甲酸酯·····	65

§ 30 碳酰胺(尿素).....	66
(1)尿素的制法 (2)尿素的性质	
(甲)弱碱性 (乙)水解 (丙)加热后的变化 (丁)与亚硝酸作用	
(戊)与次溴酸钠作用 (己)与甲醛作用 (庚)氨基脲的生成	
(辛)酰脲的生成 (壬)重氮甲烷的生成	
§ 31 胍.....	71
§ 32 硫脲.....	73
§ 33 黄原酸及黄原酸盐.....	74
(七)卤代酸.....	75
§ 34 卤代酸的制法.....	75
(1) α -卤代酸的制法 (2) β -卤代酸的制法 (3) γ -卤代酸的制法	
(4) ω -卤代酸的制法	
§ 35 卤代酸的性质.....	78
(1)酸性 (2)与水或稀碱溶液作用	
§ 36 个别卤代酸.....	79
(1)氯乙酸 (2)二氯乙酸 (3)三氯乙酸	
(八)羧基酸.....	80
§ 37 羧基酸的制法.....	81
(1) α -卤代酸水解制 α -羧基酸 (2)羧基腈的水解 (3)由腈与 α -卤代酸酯和醛或酮作用制 β -羧基酸 (4)二元羧酸酐式酯的还原	
§ 38 羧基酸的性质.....	82
(1)酸性 (2)脱水反应 (3) α -羧基酸与稀硫酸或稀高锰酸钾溶液作用	
§ 39 内酯.....	83
§ 40 个别羧基酸.....	84
(1)乳酸 (2)苹果酸 (3)酒石酸 (4)檸檬酸	
(九)氨基酸.....	87
§ 41 氨基酸的一般制法.....	89
(1) α -卤代酸的胺化制 α -氨基酸 (2)由腈基化合物与氯化铵及氰化钠制 α -氨基酸 (3)由丙二酸酯制 α -氨基酸 (4)氨基在其他位置的氨基酸的制法	
§ 42 氨基酸的性质.....	91
(1)与酸及与碱作用 (2)酯化 (3)铜盐的生成 (4)与亚硝酸作用	
(5)加热后氨基酸的转变 (6) N -烷基化 (7) N -酰基化 (8)二肽的合成	

§ 43 一些 ω -氨基酸	95
(1) ω -氨基己酸 (2) ω -氨基庚酸 (3) ω -氨基壬酸 (4) ω -氨基十一酸	
(十)醛酸和酮酸	97
§ 44 乙醛酸	97
§ 45 丙酮酸	98
§ 46 丁酮-[3]-酸	99
§ 47 丁酮-[3]-酸乙酯(乙酰乙酸乙酯)	99
(1)乙酰乙酸乙酯的制法和克萊森酯縮合反应 (2)乙酰乙酸乙酯的性质 及互变异构现象	

脂肪族羧酸及其衍生物

羧酸的特征是在它们的分子中有羧基 ($\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—OH}$) 存在。除

甲酸外，羧酸可以看作是烃的羧基衍生物。按羧酸分子中羧基的多少，可将羧酸分为一元羧酸和多元羧酸。再按分子中烃基是饱和的或是不饱和的又可将羧酸分为饱和羧酸与不饱和羧酸。

羧酸的衍生物有由羧基中的羟基或氢原子被其他原子或原子团置换而成的，例如酯、酰胺等。也有由烃基的氢原子被置换而成的，例如氯代酸、羟基酸等。一般书中把前者列为羧酸衍生物，后者则列为取代羧酸。本书所讨论的是包括前后二者。

(一) 饱和一元羧酸

饱和一元羧酸是饱和烃的一元羧基衍生物(甲酸除外)。它们的通式是 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ，或简写为 RCOOH 。

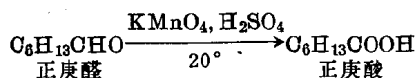
饱和一元羧酸最初是由天然资源特别是从脂肪里取得的，因此这一类羧酸也总称为脂肪酸。

§ 1 饱和一元羧酸的一般制法

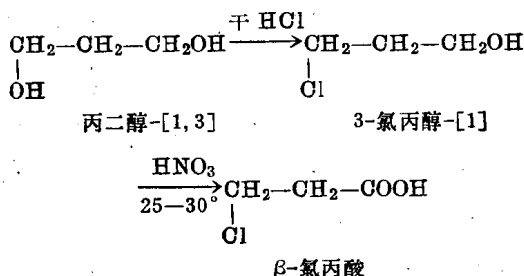
(1) 伯醇或醛的氧化 羧酸能由伯醇或醛氧化而制得。



例如正庚酸可由正庚醛氧化而得到,正庚醛则可由蓖麻油制得[見 § 18]。

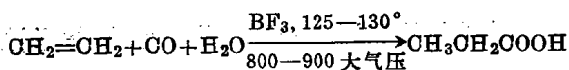


再如 β -氯丙酸可通过下列合成法由相应的伯醇氧化而制得。

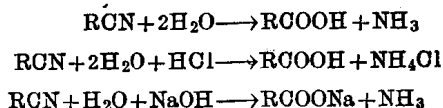


(2)高級烷烴的氧化 用空气做氧化剂,在 120° ,在硬脂酸錳 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Mn}$ 催化剂的存在下(还有很多其他催化剂可用),高級烷烴可被氧化而成脂肪酸的混合物。这种脂肪酸的混合物可用来合成脂肪及制造洗滌剂。

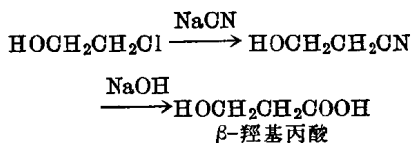
(3)烯烴、一氧化碳与水的作用 在催化剂(例如磷酸、三氟化硼等)存在下,烯烴、一氧化碳及水蒸汽在适当的压力及温度时作用,能生成羧酸。例如:



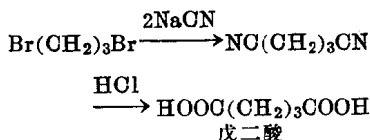
(4)腈的水解 腈是烴的氰基衍生物,可由卤烴与氰化鈉或氰化鉀作用而制得。在酸性介质中或在碱性介质中,使腈水解,可得羧酸。如用盐酸进行水解,則生成的氨与氯化氢結合为氯化铵。如用氢氧化鈉进行水解,則生成羧酸鈉;使反应混合物酸化,可分解出羧酸。



这个反应的应用可表示如下:

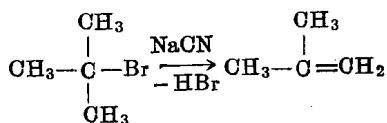


由卤化物开始,通过腈的生成、腈的水解,可使卤原子转变为羧基。又如:

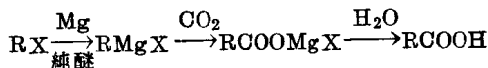


这个例子虽然是二元酸的制备法,但一元羧酸的制备的基本原理亦与此相同。

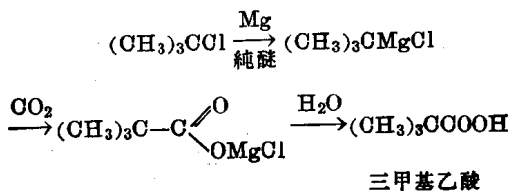
这个制法仅适用于自伯卤化物制备相应的酸,因所用的试剂氰化钠的碱性很强,如作用于仲卤化物或叔卤化物,难免要生成烯烃。例如氰化钠与叔丁基溴作用,大部分转变为异丁烯。



(5) 用格利雅试剂合成羧酸 也可以通过格利雅试剂将烷基卤化物的卤原子转变为羧基。

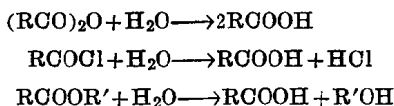


例如

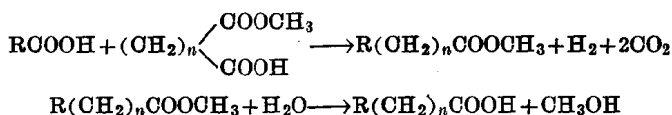


在一般应用上,这个方法较通过腈的水解的方法来得普遍。

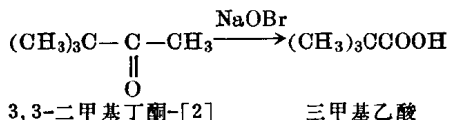
(6)从羧酸衍生物制备 多种羧酸衍生物經水解作用可变成相应的羧酸。例如:



应用柯尔贝(Kolbe)电解法[§ 4(1)]制烷烃的原理,可使一种一元羧酸及一种二元羧酸的单酯的混合物在甲醇溶液中进行电解来制备高级脂肪酸。这里先生成高级脂肪酸酯,再将生成的酯水解,即得相应的羧酸。

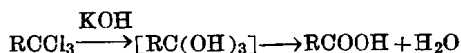

$$\begin{aligned} \text{RCH}=\text{CHR}' + 4[\text{O}] &\longrightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'\text{COOH} \\ \text{RCH}=\text{CH}_2 + 5[\text{O}] &\longrightarrow \text{RCOOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$
$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{油酸}}{\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \begin{cases} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \text{壬酸} \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \text{壬二酸} \end{cases}$$

(8)应用次卤酸盐氧化法 羧酸也可用次卤酸盐氧化法将甲基酮或具有通式 $RCHOHCH_3$ 的醇氧化而得。这个方法在芳香族化合物中有较广的应用。在脂肪族化合物中亦可用适当的原料制备相应的羧酸。例如:



3, 3-二甲基丁酮-[2]即频哪酮, 可由频哪醇重排而得。

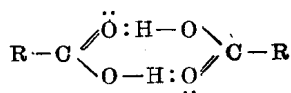
(9)同碳三卤代烷的水解 三个卤原子连在一个碳原子上的卤烷, 经水解后即生成羧酸。



这个方法在脂肪族化合物中应用得很少, 因三卤衍生物不易制得。但在芳香族化合物中有它的应用。

§ 2 饱和一元羧酸的物理性质

直链(指连续链)羧酸, 自甲酸至壬酸, 在常温时是液体。癸酸以上的羧酸, 在常温时都是固体。它们的沸点随分子量的增加而增高, 从表 1 所列的羧酸的沸点(十一酸以下)可以看出, 每增加一个亚甲基, 沸点平均增高约 18° 。羧酸的沸点与相应的醇相比是比较高的, 例如甲酸的沸点是 100.5° , 和甲酸的分子量相同的乙醇的沸点只有 78.3° 。乙酸的沸点 118.5° , 而正丙醇的沸点是 97.2° 。这是由于羧酸分子之间形成的氢键比较稳定之故。根据蒸汽密度的测定, 乙酸在蒸气状态还可保持双分子缔合。



羧酸的熔点比较特殊, 具有双数碳原子的直链羧酸的熔点比

与它相邻的两个同系物的熔点为高，例如己酸的熔点是 -1.5° ，戊酸是 -34.5° ，庚酸是 -10.5° ，后两者都比己酸为低（图1）。

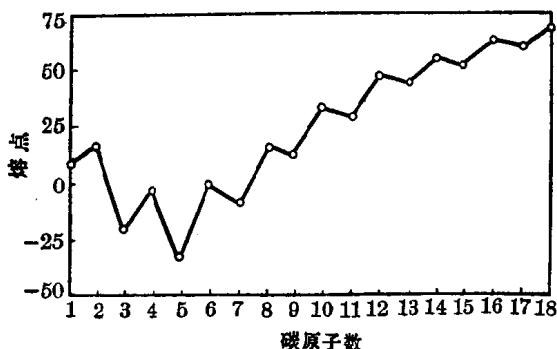


图1 直链饱和一元羧酸的熔点

在固体状态时羧酸碳氢键的碳原子排列成伸长的曲折型。在含单数碳原子的羧酸分子里，羧基和另一端的甲基处在主链的同侧，而在含双数碳原子的羧酸分子里则分别处在两侧。虽然饱和一元羧酸是缔合分子，但含双数碳原子的羧酸分子的排列比较对称，也比较稳定，因而有较高的熔点。

化合物的熔点一般随分子量增加而上升。直链羧酸的熔点除有上述交替的情况外，另一种特殊之点是熔点曲线（图1）先下降（正戊酸的熔点最低），然后再与一般情况相符，即再随分子量增加而上升。曲线第一段的不规则性可能是由于当碳链增长，缔合分子的稳定性降低之故。

羧酸在水中的溶解度随分子量增加而减小。正丁酸可与水相混，碳原子再多的酸就渐渐难溶。

羧酸的比重也是随分子量增加而减小。甲酸和乙酸的比重（ d_4^{20} ）大于1，其他羧酸的比重则都小于1。

甲酸、乙酸及丙酸有刺激气味，丁酸至壬酸有不愉快的气味，固态羧酸基本上没有气味。

表1 直链饱和一元羧酸的熔点与沸点*

系统名	俗名	熔点 °C	沸点 °C
甲酸	蚁酸	+8.25	100.5
乙酸	醋酸	+16.6	118.5
丙酸	初油酸	-20.7	141.1
丁酸	酪酸	-3.1	163.0
戊酸	缬草酸	-34.5	186.0
己酸	羊油酸	-1.5	205.3
庚酸	毒水芹酸	-10.5	223
辛酸	羊脂酸	+16.2	237.5
壬酸	天竺葵酸	+12.5	253
癸酸	羊蜡酸	+31.5	268.4
十一酸		+30.5	280
十二酸	月桂酸	+44.3	225(100 毫米)
十三酸		+42.5	236(100 毫米)
十四酸	肉豆蔻酸	+53.7	250.5(100 毫米)
十五酸		+52.1	257(100 毫米)
十六酸	棕櫚酸	+62.6	271.5(100 毫米)
十七酸	珠光脂酸	+60.8	277(100毫米)
十八酸	硬脂酸	+69.4	287(100毫米)

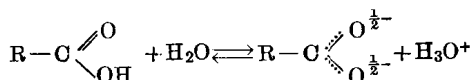
* 本表所列熔点与沸点系引自 A. E. 齐齐巴宾著, 邢其毅等译, 《有机化学基本原理》, 第一卷, 266—267 页, 人民教育出版社(1963)。

§3 饱和一元羧酸的化学性质

饱和一元羧酸的化学性质表现在羧基的性质和烷基的性质这两方面。羧基固然是由羰基和羟基相連組成的, 但它的性质則不能简单地看作是羰基与羟基性质之和, 而具有它的特性。羧基所表现的特性是与羟基和羰基之間相互影响密切相关的。羟基氧原子的 p -电子与羰基双键 π 电子是 p, π -共轭体系。这就使得羧基中的羰基碳原子的电子云密度較一般羰基碳原子的电子云密度为

大，而羧基中的羟基氧原子的电子云密度就比一般羟基氧原子的电子云密度为小。这样就使得羧基中的羟基氢氧键间的电子云更偏近于氧原子，从而使得氢原子容易成为氢离子。同时也说明羧基中的羰基和一般的羰基是不同的。

近已证明，由于键的平均化，在羧酸根阴离子中的两个碳氧键的键长是相等的。



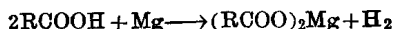
例如甲酸钠分子中的两个碳氧键长都是 $1.27\text{\AA}$ 。

几个直链饱和一元羧酸的电离常数如下^①：

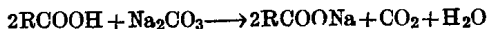
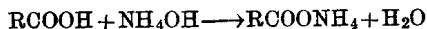
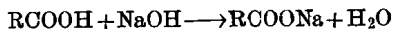
甲酸	21.4×10^{-5}	乙酸	1.76×10^{-5}
丙酸	1.34×10^{-5}	丁酸	1.52×10^{-5}
戊酸	1.50×10^{-5}	己酸	1.38×10^{-5}

由此可以看出，除甲酸为中等强度的酸外，其他羧酸都是弱酸。它们的碱金属盐的水溶液呈碱性反应。

(1) 盐的生成 羧酸能与活泼金属作用而生成相应的盐，同时放出氢气。例如：

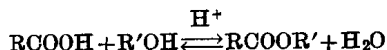


羧酸与氢氧化钠、氢氧化铵或碳酸钠等作用亦生成盐：



从最后这个反应可以看出，羧酸的酸性比碳酸强。

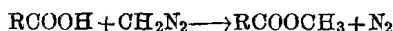
(2) 酯的生成 羧酸与醇作用，脱去一分子水而成酯：



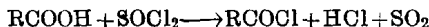
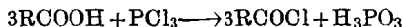
这个反应将在酯一节中再讨论[§ 11(1)(甲)]。

① 所列常数系引自 A. E. 齐齐巴宾著，邢其毅等译，《有机化学基本原理》，第一卷，268 页，人民教育出版社(1963)。

羧酸与重氮甲烷作用能制得甲酯[§ 11(1)(戊)]。

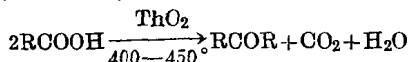


(3) 羟基被卤素置换 羧酸与五氯化磷、三氯化磷或亚硫酰氯作用, 羧基里的羟基即被氯原子置换而生成酰氯:

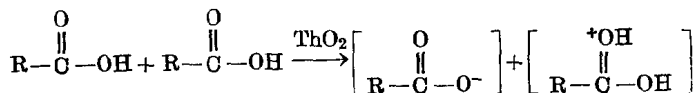


这些反应与醇的羟基被卤素置换相似。但与醇不同, 不能用氢卤酸使羧酸分子中的羟基被卤素置换, 因为这个反应的平衡位置远在羧酸与氢卤酸的一方。

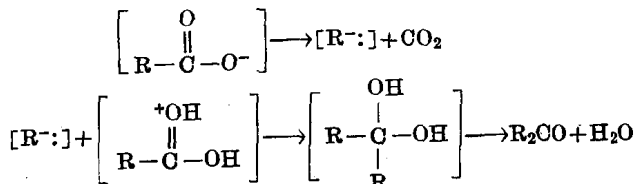
(4) 分解成酮 在氧化钍或一氧化锰 MnO 的存在下, 将羧酸进行气相分解, 则生成酮:



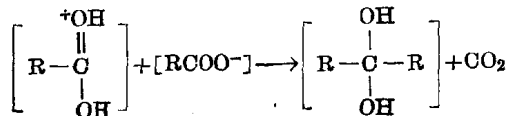
这个反应的历程可能是这样的: 当羧酸蒸气通过氧化钍时, 氧化钍分子中的氧原子, 作为碱性表面, 能把一个分子羧酸的质子转移到另一个分子羧酸上去。

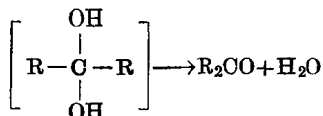


这个羧酸根阴离子进行分解, 生成阴碳离子, 后者即与上面的阳离子(氧鎓离子)作用而生成酮:



另一个可能性是羧酸根阴离子与氧鎓离子直接作用而成酮。



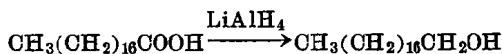


(5)羧酸的还原 虽然伯醇或醛容易氧化成相应的羧酸,但在一般条件下羧酸并不容易还原,除非要有适当的条件和试剂。

羧酸可被氢化铝锂还原成相应的伯醇,例如特戊酸(三甲基乙酸)可被还原成新戊醇:



十八酸可被还原成十八醇:

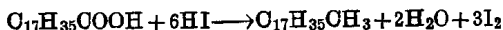


在反应混合物中,醇以铝锂盐的形式存在,后者经水解,即生成游离的醇。

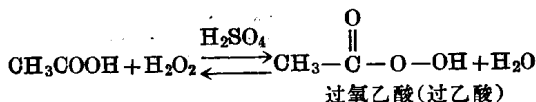


要使羧酸还原成相应的伯醇或醛,一般采用间接的方法,这将在后面再讨论。

羧酸在加压及较高的温度(约200°)下与浓氢碘酸及少量红磷共热,也可以直接还原成烷烃。这个反应对于高级脂肪酸较易进行,因而也是高级烷烃的一种制法。



(6)与过氧化氢作用 在硫酸存在下,羧酸与适当浓度(30—90%)的过氧化氢作用,可生成酰基过氧化氢,亦即过氧酸:



这个反应是可逆反应,过氧酸在水溶液中徐徐水解成羧酸及过氧