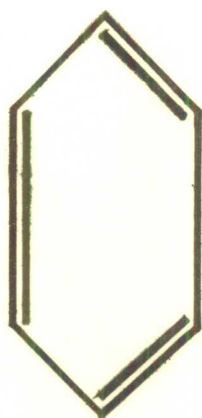


〔德〕 H.-G. 弗兰克 著
J.W. 斯达德霍夫

工业芳烃化学

Industrial Aromatic Chemistry



中国石化出版社

工业芳烃化学

[德] H.-G. 弗兰克 J.W. 斯达德霍夫 著

许锡恩 姚国欣 许根慧 米镇涛 译

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书是根据Springer-Verlag公司于1987年出版的Industrielle Aromatenchemie一书的英文版本(1988年)译出的。

全书共分十六章。第一、二章分别介绍工业芳烃化学的发展和芳香性的实质；第三章介绍了生产芳香族化合物的基本原料；第四章着重介绍苯、甲苯和二甲苯的工业生产过程；第十三章讨论了从稠合芳烃混合物生产炭制品及炭制品的用途；第十五章重点讨论工业芳烃化合物的毒性、对环境造成的污染和生物降解性等问题；第十六章讨论了工业芳烃化学的前景；其余各章分别讨论了苯、甲苯、二甲苯的衍生物、烷基苯、酚、烷基萘和其它双环化合物，萘和其它多环化合物，以及芳香族杂环化合物的生产和用途。

全书内容丰富，所引用的数据较新，较全面地介绍了从芳烃原料出发生产基本有机化工产品 and 医药、染料、颜料、农药等精细化学品的工业过程。可供有机化工专业科研、生产、设计、开发和管理方面的工程技术人员参考。

本书由许锡恩翻译前言、第一、二、十三、十四章并负责全书的校对；姚国欣翻译第三、九、十章；许根慧翻译第四、五章；米镇涛翻译第六、七、八、十一、十二、十五、十六章。由于译者水平有限且时间仓促，翻译中难免存在不少错误，希望读者批评指正。

工业芳烃化学

〔德〕H.-G. 弗兰克 J.W. 斯达德霍夫 著

许锡恩 姚国欣 译
许根慧 米镇涛

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码：100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092毫米 16开本 21¹/₂印张 344千字 印1—2000

1994年8月北京第1版 1994年8月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-485-0/TQ·323 定价：18.20元

©已取得中文版专有出版权

前 言

在总数约八百万种的已知有机化合物中，芳烃化合物占了大约30%，用有机化学工业生产的芳香族化学品的百分数来计算几乎也占同样的比例。

但在烃类工艺中，芳香族化合物的重要性却大于上述的百分数字。从数量上看，烃类工艺中最重要的是生产汽油的催化重整，在全世界其年生产能力约为3.5亿吨；其次是煤焦化生产冶金焦炭，大体上也有同样的规模。这两个过程的特点是都生产芳香族化合物。烃类工艺中的第三个重要过程是催化裂化，它也伴有芳构化作用；此外还有最重要的石油化工过程，即烃类馏分的蒸汽裂解。

十九世纪中叶，芳香化合物的提取和提纯曾是工业有机化学的基础。本世纪二十年代初，芳烃化工得到了脂肪烃和烯烃化工的补充，而现在就数量而言，脂肪烃和烯烃化工已大大超过了工业芳烃化工。

从工业芳烃化工开始出现，芳香族化合物的生产已有了很大的新发展。直到本世纪二十年代，煤焦油和焦炉粗苯曾是工业规模的芳香族化合物的唯一来源。煤焦油中含有许多用途广泛的芳烃化合物，例如苯、甲苯、萘、蒽、苊、苯乙烯和茚。此外，还含有某些重要而又可利用的杂原子芳香族化合物，如酚类、苯胺类、吡啶类和喹啉。

由于象酚醛树脂和聚苯乙烯这些塑料生产对某些煤焦油组分的需求不断增长，以及炸药产量的增加也不可能仅从煤焦油得到满足，所以开发了从石油开始的芳香化合物的新来源。重整汽油和石油馏分的水蒸气裂解生产的发展，已成为当今芳香化合物生产的两个新的有效原料来源。可再利用的原料，尽管其规模不大，也用来制造芳香化合物。

粗芳香化合物的精制过程，象其后续加工一样，由于副产物的存在，是非常复杂的。所需的芳香化合物常和一些有关的产物混在一起，需用后继的过程来分离提纯。 π 电子系统的高反应性能是芳香化合物的特点，它不仅使取代发生在芳环的某一位置上，对多核芳香化合物，还可能发生在几个不同的位置上，从而导致生成异构物和多取代物。所以必须对精制过程进行优化，以保证从粗产品得到纯净的最终产品。故工业芳烃化学包括了化学家和过程工程师的密切合作。

芳烃化学品的现代应用和进一步发展可用如下的固有性质来表征：

1. 易发生取代并具有高反应性能，且可用引进适当的取代基使反应性能进一步增加。
2. 相当容易活化的 π 电子云系统与助色基团相结合，可以吸收一部分光谱，因而可用来生产染料和颜料。
3. 较强的溶剂功能，特别是那些烷基化的衍生物。
4. 较高的碳氢比，它使多环芳香化合物特别适宜于生产高价值的炭制品，如优质焦炭，石墨和炭黑等。
5. 亲合性和缔合倾向，它使芳香化合物有适宜的中间相，有利于液晶相的生成。

全世界每年共生产约80万吨有机染料（染料，颜料和荧光增白剂）。从有机染料的工业生产开始，芳香化合物就已经是这类产品的重要原材料。

此外，它们在取代上的多变性和抗过早的生物降解能力，使之成为农作物保护剂生产的

必不可少的组成。在日本，大约300种已注册的农作物保护剂中，一半以上是芳香化合物。原联邦德国在1985年生产的16万吨杀虫剂中，相当大部分（大约也是300种）来自芳香化合物。同样，在美国，从数量上来说，最重要的有机农作物保护剂，如阿特拉津、氟乐灵、甲草胺和丙草胺，实质上也是芳香化合物。

芳烃化学的传统应用，如染料和农作物保护剂，从它们一出现就不断地扩大。在芳香化合物生产方面的最新进展，形成了以甲醇、丙烷和丁烷等简单化合物为原料的新催化过程。由芳香族单体来制造高功能工程塑料的生产，也正在快速发展之中。许多以芳香化合物为原料的聚合物具有液晶性质，它是高价值的芳香族酰胺纤维和人工炭制品在多种应用中具有高功能性质的关键。

以这些发展为背景，本书作者从苯、萘、蒽和苊，直到工业石墨产品，对芳烃化学进行了综合评述，评述中着重工业上重要的原料和中间体，以及从数量上看是重要的最终产品。对某些从数量上看似乎不太重要，但又很有意的化合物也列入评述，以说明芳烃化学范围之宽广。

此评述结合了详细的标准化的过程流程，能使从事于生产和研究的化学家和过程工程师，相关学科中的科学家，以及化学和化工系的高年级学生对工业芳烃化学有简明的了解，所以力图使它成为全面的评述。

作者对国内、外许多同事提出的宝贵建议深表感谢。

德国美国河畔法兰克福 H.-G.Franck

J.W.Stadelhofer

1988年3月

责任编辑：霍中心

封面设计：孙德强

责任校对：郝来华

ISBN 7-80043-485-0/TQ·323

定价：18.20元

目 录

第一章 发展史.....	1	3.3.2.4 加氢裂化	47
第二章 芳香性的实质.....	5	3.3.2.5 烃类的热裂化	50
2.1 用分子理论解释	5	3.3.2.5.1 蒸汽裂解生	
2.2 用机理解释	8	产烯烃	50
2.2.1 芳香族亲电取代	8	3.3.2.5.2 由原油生产	
2.2.1.1 定位规则	10	烯烃	54
2.2.2 芳香族亲核反应	10	3.3.2.5.3 其它热裂化	
2.2.3 自由基反应	12	工艺	54
2.2.3.1 热裂解过程	12	3.4 用沸石催化剂生产芳烃	56
2.2.3.2 氧化反应	13	3.4.1 用醇生产芳烃	56
2.2.4 重排反应	13	3.4.2 由短链烷烃生产芳烃	58
2.3 命名原则	14	3.5 可再生的原料	59
第三章 生产芳香族化学品的基本原料.....	17	3.5.1 糠醛	61
3.1 化石原料的来源及其组成	17	3.5.2 木质素	62
3.2 煤	19	3.5.3 香草醛	63
3.2.1 煤的矿床、组成和		3.6 芳烃生产工艺的简要小结	64
用途	19	第四章 苯、甲苯和二甲苯的生产.....	66
3.2.2 煤的热转化——回收煤焦油		4.1 历史	66
和粗苯	22	4.2 含粗芳烃混合物的预处理	66
3.2.3 煤焦油精制	23	4.2.1 芳烃回收	70
3.2.4 煤气化生产芳香族化		4.2.1.1 液液萃取	71
合物	27	4.2.1.2 萃取蒸馏和共沸	
3.2.5 由煤液化生产芳香族		蒸馏	73
化合物.....	29	4.3 混合芳烃中单一组分的	
3.2.5.1 发展历史	29	分离	75
3.2.5.2 煤液化机理	30	4.4 BTX芳烃的脱烷基化, 异构化	
3.2.5.3 1970年以来煤加氢的		和歧化反应	80
新进展	33	4.4.1 甲苯和二甲苯脱烷基	
3.2.5.4 临氢热解	35	制苯	80
3.3 原油	36	4.4.2 二甲苯异构化	83
3.3.1 原油的储量和特性	36	4.4.3 歧化	84
3.3.2 原油炼制	38	4.5 质量标准	85
3.3.2.1 蒸馏	39	4.6 经济资料	86
3.3.2.2 催化裂化	39	4.7 过程综述	87
3.3.2.3 催化重整	43	第五章 苯衍生物的生产和用途.....	88

5.1 乙苯	88
5.1.1 由芳烃混合物回收 乙苯	88
5.1.2 乙苯合成	88
5.1.3 苯乙烯生产	91
5.1.4 取代苯乙烯	96
5.2 异丙苯	97
5.3 苯酚	99
5.3.1 由异丙苯生产苯酚	99
5.3.2 苯酚合成的其它方法	101
5.3.3 由煤热解产物中回收 苯酚	103
5.3.4 苯酚衍生物	104
5.3.4.1 双酚A	105
5.3.4.2 环己醇和环己酮	107
5.3.4.3 烷基酚	108
5.3.4.3.1 甲酚	109
5.3.4.3.2 二甲酚	114
5.3.4.3.3 高级烷基 酚类	116
5.3.4.4 水杨酸	117
5.3.4.5 氯苯酚	117
5.3.4.6 硝基苯酚	120
5.3.4.7 其它苯酚衍生物	121
5.3.4.8 多元酚	122
5.4 苯加氢-环己烷	127
5.5 硝基苯和苯胺	128
5.5.1 硝基苯	129
5.5.2 苯胺	130
5.5.3 苯胺衍生物	132
5.5.3.1 4,4'-二苯甲烷二异氰 酸酯 (MDI)	132
5.5.3.2 环己胺和苯并噻唑衍 生物	134
5.5.3.3 仲、叔苯胺碱	135
5.5.3.4 其它苯胺衍生物	136
5.6 烷基苯及其磺酸盐	139
5.7 顺丁烯二酸酐	142
5.8 氯苯类	145
5.8.1 氯苯	145

5.8.1.1 硝基氯苯	147
5.8.2 二氯苯	152
5.8.3 六氯代环己烷	154
5.9 过程综述	155
第六章 甲苯衍生物的生产与应用	157
6.1 甲苯的硝基衍生物	157
6.1.1 硝基甲苯及其衍生物	157
6.1.2 二硝基甲苯及其衍生物	161
6.1.3 三硝基甲苯	164
6.2 苯甲酸	164
6.3 甲苯的氯代衍生物	166
6.3.1 甲苯的侧链氯化	166
6.3.1.1 氯甲基苯	167
6.3.1.2 二氯甲基苯	169
6.3.1.3 三氯甲基苯	171
6.3.2 甲苯的芳环氯化	172
6.4 甲苯的磺酸衍生物	173
6.5 甲苯磺酰氯	174
6.6 其它甲苯衍生物	175
第七章 二甲苯衍生物的生产 and 应用	176
7.1 邻二甲苯及其衍生物	176
7.1.1 邻二甲苯氧化制邻苯二甲 酸酐	176
7.1.2 邻苯二甲酸酯的生产	180
7.1.3 其它产品	181
7.1.4 邻二甲苯的硝化	183
7.2 间二甲苯及其衍生物	184
7.2.1 间苯二甲酸的生产	184
7.2.2 其它产品	185
7.3 对二甲苯酸及其衍生物	186
7.3.1 对苯二甲酸	186
7.3.2 对二甲苯的其它衍生物	192
第八章 多烷基苯的生产与应用	193
8.1 偏三甲苯	193
8.2 均三甲苯	195
8.3 均四甲苯	195
8.4 其它异丙苯衍生物	195
8.4.1 硝基异丙苯和异丙隆	195
8.4.2 异丙苯磺酸	196

8.5 茛满和茛	196	11.6 蒽醌在木浆制造中的应用	233
第九章 萘的生产和利用	197	第十二章 其它多环芳烃的生产与 应用	239
9.1 历史	197	12.1 菲	239
9.2 萘的回收	197	12.2 蒽	240
9.2.1 从煤焦油生产萘	197	12.3 蒽蒽	240
9.2.2 从石油原料生产萘	200	12.4 芘	241
9.3 萘衍生物	203	第十三章 从稠合芳烃混合物生产炭制 品及其应用	243
9.3.1 从萘生产邻苯二甲酸酐 (PA)	203	13.1 芳香族混合物液相热裂解	243
9.3.2 萘醌的生产和用途	205	13.1.1 中间相的生成	243
9.3.3 萘酚的生产和用途	206	13.1.2 用延迟焦化过程从芳香渣 油生产焦炭及焦炭的 应用	247
9.3.3.1 1-萘酚及其衍生 物	206	13.1.3 水平槽式炉中沥青焦化	251
9.3.3.2 2-萘酚及其衍生 物	208	13.1.4 碳纤维的生产	251
9.3.4 萘的磺酸衍生物	213	13.2 芳香族混合物的气相热裂解 ——炭黑生产	252
9.3.5 硝基和氨基萘	216	第十四章 芳香族杂环化合物——生产 和用途	256
9.3.6 四氢萘和四氢萘酮的 生产	216	14.1 五原子杂环化合物	256
9.3.7 异丙基萘衍生物的 生产	217	14.1.1 呋喃	256
9.3.8 由萘生产其它烷基萘	218	14.1.2 噻吩	257
9.4 工艺综述	219	14.1.3 吡咯	258
第十章 烷基萘和其它双环芳烃的生产 和用途	220	14.1.4 具有两个以上杂原子的五 原子杂环化合物	259
10.1 联苯	220	14.2 六原子杂环化合物	260
10.2 甲基萘	221	14.2.1 吡啶	260
10.3 蒽和蒽烯	223	14.2.2 吡啶衍生物	264
第十一章 蒽的生产和应用	226	14.2.3 烷基吡啶	266
11.1 蒽的生产	226	14.3 嘧啶	271
11.2 蒽醌的生产	228	14.4 三嗪类	272
11.2.1 蒽氧化制蒽醌	228	14.5 稠合的杂环化合物	275
11.2.2 合成法制蒽醌	229	14.5.1 硫茛	275
11.3 蒽醌衍生物	230	14.5.2 吡啶	275
11.3.1 由蒽醌生产其衍生物	230	14.5.3 苯并噻唑	275
11.3.2 合成法生产蒽醌衍 生物	234	14.5.4 苯并三唑	276
11.4 由蒽醌制稠环染料	235	14.5.5 喹啉和异喹啉	276
11.5 蒽醌用做过氧化氢生产中的催 化剂	237	14.5.6 呋唑	279
		14.5.7 二苯并呋喃	280

第十五章 毒性与环境.....	281
15.1 毒性研究的基本内容.....	281
15.2 职业医学与法规.....	282
15.3 环境保护与芳烃的生物降解...	295

第十六章 芳烃化学的未来.....	297
附录.....	298
主题索引.....	301
参考文献.....	322

第一章 发展史

芳香族化合物，现在被定义为一种环状烃类，其碳骨架除了由 σ 键（Huckel规则）以外，还由一定数量的共轭 π 键联接而成。在十九世纪中期，工业芳烃发展的早期阶段，人们尚不了解芳香族化合物的结构。这类化合物的命名是有历史根源的，因为其第一批成员是从有香味的树脂、香液和油得到的。例如由树胶安息香得到苯甲酸，从妥卢香脂得到甲苯和从苦味杏仁油中得到苯甲醛。

芳烃化学的历史，在最开始是与由煤制焦炭、煤气和煤焦油的过程紧密相连的。

在生铁的生产中，焦炭主要用来代替木炭，煤气则用来照明，煤焦油最初用来代替木焦油在造船中用于浸渍木材。

早在1584年，不伦瑞克的Duke就推荐在盐的生产中用脱硫的煤来代替木炭。1622年英国的Dud Dudley首先获得用焦炭炼铁的专利权。

1790年法国工程师Phillippe Lebon首次提出大规模生产照明气的想法。他将木屑放在铁制蒸馏瓶中置于厨房烤炉上脱气，将得到的气体用管道送到其它需要照明的地方。称之为高温灯的发明引起了人们的极大兴趣，但实际上未能应用。

煤气工程的真正奠基者是苏格兰人William Murdoch，他在1792年在康沃尔的雷德鲁斯完成了无烟煤的脱气实验。他每天用从工厂贮罐中取来的气体来照明〔这种可携带气体曾是1848年由Friedrich Engelhorn建立的Engelhorn公司的主要产品之一，后来Friedrich Engelhorn又成为巴斯夫（BASF）公司的奠基人之一〕。

德国的哲学家和化学家Johann Becher被认为是煤焦油的发现者。1691年，他与英国人Henry Serle一起得到了从煤生产沥青和焦油的第214号英国专利。

被英国人称为Windsor的德国枢密顾问官Winzler，非常成功地将用煤气照明这一想法市场化，并建立了许多煤气公司。1813年，伦敦的威斯敏斯特桥就是用Windsor建立的London & Westminster Chartered照明和焦炭公司的煤气照亮的。1819年，他将煤气照明引进巴黎。德国的汉诺威于1824年，柏林于1826年开始用煤气照明，它们的煤气厂是由伦敦帝国大陆协会建立的。在美国的巴尔的摩1802年第一个煤气厂开始运行，到1824年已将气体照明引进纽约。

1822年在苏格兰的利斯首次将煤气厂所得焦油进行蒸馏，煤焦油馏分用来浸渍木材，而蒸馏渣油用来做煤球。

焦油工业发展的关键是加速铁路系统的发展。铺设铁轨用的枕木如用煤焦油浸渍，可防止腐烂。英国在斯托克顿和达灵顿之间铺设的第一条铁路1825年开始运行，1835年德国在纽伦堡和菲尔特之间铺设了第一条铁路。

尽管浸渍用油的需求在增加，到十九世纪中期，由于照明用气生产的快速增长和钢铁工业的蓬勃发展，出现了煤焦油大量过剩的情况。虽然一些焦油可用来生产屋顶油毡和炭黑，但焦油仍有多余。

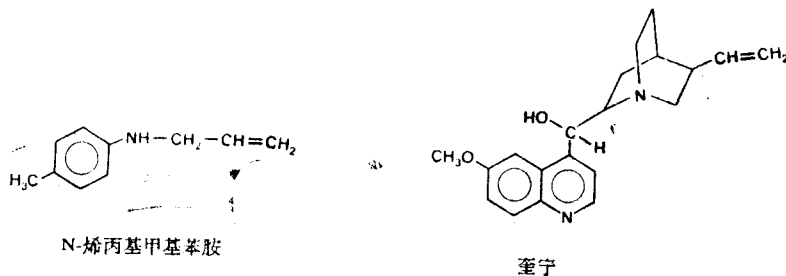
1884年欧洲煤气厂生产的焦油量，英国为45万吨，居首位；德国为8.5万吨；法国7.5万吨；比利时5万吨以及荷兰1.5万吨。

苯是芳香化合物的原料，它首先由Michael Faraday于1825年从鲸鱼油制造的照明用气的冷凝液中发现。几年后，Eilhard Mitscherlich又用苯甲酸（实际是苯甲酸钙）脱羧的方法得到。1845年August Wilhelm V. Hofmann首先提出煤焦油中含有苯。但1842年John Leigh已向英国自然研究会证明在煤焦油中含有苯，只是他的证明未能得到很快发表。甚至在发现苯之前，Ferdinand Runge已于1834年发现煤焦油中含有苯胺和苯酚。

芳香族混合物、焦油的组成到十九世纪中期仍很不明了。随着焦油产量的增长，对它的分析研究逐渐增多。Justus V. Liebig的学生August Wilhelm V. Hofmann曾是此研究的活跃人物。

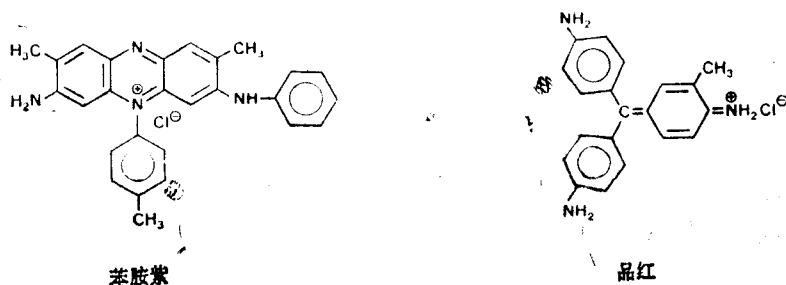
1845年Hofmann作为新成立的皇家化学学院的负责人去伦敦继续他关于煤焦油来源方面的研究。他招集了许多年青的化学家，集中研究焦油组分的反应。因此，伦敦变成了许多芳烃化学研究者所向往的地方。

Hofmann工作的一个主要目标是合成奎宁。因为那时已知道奎宁是医治疟疾的有效药物。Hofmann的最年青的学生之一William Henry Perkin对奎宁的合成作出了巨大的贡献。1856年Perkin试图用N-烯丙基甲基苯胺氧化来合成奎宁，但得到的仅是红棕色的沉淀。作为一个典型反应，他有选择地研究用重铬酸钾来处理苯胺的硫酸盐。



当用反应混合物进行试验时，得到一种紫色染料，这样，Perkin合成了第一种煤焦油衍生染料——苯胺紫。在短短的十八个月里，他和他的父亲及兄弟在格林福德格林建立了一座生产苯胺染料的工厂，这是首次以工业规模生产煤焦油染料。到1860年英国已经有五家公司从事合成染料的生产。除了Perkin以外，值得一提的是Read & Holliday公司是许多英国公司的奠基者之一，这家公司于1861年在美国建立了第一家子公司。为满足纺织工业增长的需求，仅仅英国每年需进口天然染料约7.5万吨，这样合成染料找到了一个现成的市场。

继Perkin的发现之后，在欧洲大陆上煤焦油染料的生产也有了巨大的发展。1859年，里昂的Francois Emanuel Verguin将工业苯胺（即苯胺和甲基苯胺的混合物）氧化来生产红-紫品红（碱性紫14）。这种染料为法国的煤焦油染料生产奠定了基础，甚至在今天仍很重要。1862年在伦敦举行的世界博览会上，煤焦油染料工业庆祝了此行业所取得的巨大成就，13位获奖者几乎都是英国和法国的染料生产商。

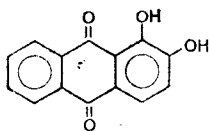


按照英国和法国的模式，德国也建立了生产合成染料的新装置。由原来的天然染料商，如Rudolf的Knosp公司和Gustav的Siegle公司在斯图加特建立了第一座生产厂。这些公司后来变成了Badische Anilin-und Soda-fabrik（巴斯夫）的一部分。1860年染料批发商Friedrich Bayer在埃尔伯费尔德建了一个品红生产厂。1863年Meister、Lucius和Brüning也开始在赫司特（Höchst）公司生产品红。

同年，Paul Wilhelm Kalle在威斯巴登建立了一个染料厂。1865年巴斯夫公司在曼海姆成立，它的奠基公司Sonntag, Enaehorn & Clemm,已在1861年开始生产煤焦油染料。1865年Hofmann的学生Carl Alexander Martius从英国回到德国，并成为Aktiengesellschaft für Anilinfarben[阿克发(Agfa)]的一位奠基人。1870年Leopold Cassell & Companie染料公司在法兰克福成立。

染料工业对芳香化合物需求的增加刺激了煤焦油工业的发展。在德国Julius Rütgers在1849年建立的吕特格(Rütgerswerke)公司，开始只从事木材浸渍，August Thyssen建立的矿产品进出口公司(Gesellschaft für Teerverwertung)是值得一提的。煤焦油炼制的基础是蒸馏，1847年Charles Blachford Mansfield首先用蒸馏从煤焦油大规模生产苯。

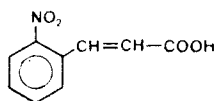
在欧洲，染料商之间曾展开过激烈的竞争，特别是茜素生产，竞争尤其激烈。1867年Adolphe Wurtz和August Kekulé发现芳香化合物中的磺酸基可用碱熔进行羟基取代。Perkin曾用此方法从蒽醌制造了茜素，而在此之前茜素一直是从茜草来生产的。当他对他的过程提出专利申请时，才知道Carl Graebe和Carl Liebermann已在1859年6月25日对此产品提出了申请，正好比他自己早了一天。但Perkin并没有罢休，他开发出了一个新过程，该过程随后导致了许可证的交换。1873年他生产了435吨茜红，而当时德国的茜红产量已达到1000吨。



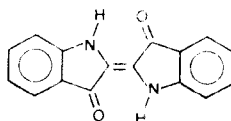
茜素

就象用茜草萃取液染红色一样，过去已用靛蓝来染蓝色，特别是在印度。靛蓝是从靛蓝中得到的，德国的图林根也曾栽种。在十六和十七世纪的哥达，爱尔福特和魏玛附近曾有大片的靛蓝种植园，当从印度进口靛蓝盛行时，这些种植园被废弃了。1885年天然靛蓝的生产约为8200吨/年。在孟加拉，一半以上的染料是用靛蓝着色的生物化学分解生成的。

靛蓝的合成是十九世纪后半叶对染料化学家的一项重大挑战。1869年Adolf von Baeyer首先成功地从邻硝基肉桂酸合成了靛蓝。



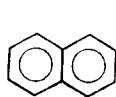
邻硝基肉桂酸



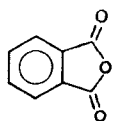
靛蓝

Baeyer的工作更直接地说明了靛蓝的结构，但其合成方法的大规模应用在经济上还存在一定的问题。苏黎士联邦工学院的Karl Heumann发现了一个合成方法，它以从苯胺和氯醋酸合成的苯基甘氨酸为原料，但其收率仍不够满意。Heumann的第二个建议是用萘氧化

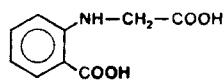
成邻苯二甲酸酐得到的N-甘氨酸为原料合成靛蓝。



萘



邻苯二甲酸酐

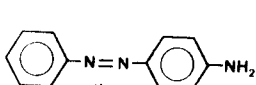


N-甘氨酸

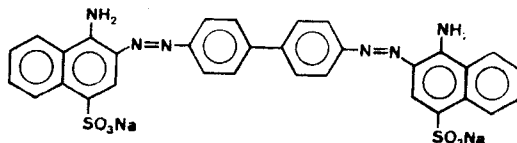
萘的氧化采用铬酸和铬酸盐来实现，后者可用电化学方法使其重新氧化。Farbwerke Hoechst首先采用此方法。1891年巴斯夫公司意外地发现萘可在汞存在下用浓硫酸来氧化。1897年巴斯夫首先向市场推出合成的靛蓝，而后Farbwerke Hoechst也相继推出。尽管天然靛蓝生产商，特别在法国各地曾有异常激烈的竞争，合成靛蓝仍很快取代了天然产品。

由于上世纪末和本世纪初在染料方面进行了大量的研究，在德国已有15000种染料申请了专利，其中绝大部分是偶氮染料，它们是用重氮化了的胺与适当的有机物偶联制成的。

August Wilhelm V. Hofmann的英国学生Peter Griess在1857年发现了重氮化作用。1861年第一个偶氮染料——苯胺黄（溶剂黄1）出现在英国市场上。偶氮染料开发上的另一个里程碑是刚果红，这是由Paul Böttiger发现的一种重要染料。



苯胺黄

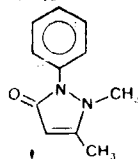


刚果红

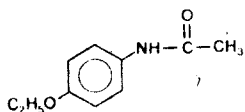
染料生产最初是按经验来实现的，但August Wilhelm V. Hofmann, Adolf V. Baeyer, Carl Graebe, Carl Liebermann, Emil Fischer和Heinrich Caro的学术研究为它奠定了科学基础，这些研究有力地推动了德国染料工业的发展。到1880年，德国染料产量已占世界产量的一半，到1990年已超过80%。

从第一种煤焦油染料发现开始，积累了许多重要的科学知识，它增进了染料生产中所涉及化学反应的理解。波恩大学教授Friedrich August Kekulé在1857年提出碳具有四个价键之后，在1865年他又提出苯具有环状结构式，为理解芳香化合物的本质奠定了基础。

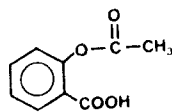
以此有机化学基础研究所取得的进展为基础，德国染料工业又在合成药物新领域中取得了很大的成功。在此开发的最初阶段所发现的药物中，值得提出的是退热药安替比林（1-苯基-2,3-二甲基吡唑啉-5-酮，1883年），非那西丁（邻乙氧基-N-乙酰基苯胺，1888年）和阿斯匹林（乙酰水杨酸，1899年）。



安替比林



非那西丁



阿斯匹林

开始，从煤得到的原料几乎是芳香族化合物的唯一来源。但从本世纪三十年代开始，汽车工业的增长在数量上把石油引到了一个显著的地位，它是单环芳烃的重要来源。

与热裂解生产芳烃相平行，这些新发展与催化剂的引进是分不开的。甚至在今天，在芳烃生产中，催化过程与纯粹的热裂解过程也仍然是相互补充的。

第二章 芳香性的实质

2.1 用分子理论解释

从十九世纪中期开始, 化学家曾致力于解释化学键。迄今为止, 积累的知识对进一步弄清芳香化合物的本质是有利的。

以前, 将所有有芳香气味的物质都划归芳香族。在工业芳烃化学出现之前, 这些物质包括芳香液体, 树脂和从其它可利用原料中提取得到的芳香物质。

1825年Michael Faraday从鲸鱼油得到的照明气体中发现苯, 而后于1834年Eilhard Mitscherlich确定他由苯甲酸脱羧得到的苯的分子式为 C_6H_6 。

1865年August Kekulé发表题为“芳香化合物研究”的论文, 提出苯具有环形结构。他总结成这样一句话: “显然, 可从这些事实得出这样一个结论, 人们总可从所有的芳香物质中找到一个同样的原子团或一个共同的核, 这个核由六个碳原子组成”。

Kekulé用振动假说推广了静态键的概念。根据此假说, 两种苯的结构在永恒地相互变化着



1866年Emil Erlenmeyer根据特有的反应性质解释了芳香性; 并假设了萘的结构式, 于1868年由Carl Craebe证实。

由Arthur Lapworth和Christopher K. Ingold进行的芳香族亲电取代机理研究, 为弄清芳香化合物提供了另一个根据。因烯烃和共轭多烯与极性物质会发生亲电加成反应, 故可预料共轭的环状多烯与极性物质也会发生亲电取代。所以, 接受环状的多烯烃有特殊功能这样一个简单概念是合理的, 也就可以把它们称作芳香化合物, 这种特殊的化学功能曾被看成芳香物质存在的表征。

后来认识到某些平面状环多烯的特征化学功能是由于移动的 π 电子云系统使其热力学稳定性增大的结果。因此, 建立了区别芳香和非芳香化合物的热力学准则。

从加氢能量图(图2-1)可以看出苯通过 π 电子云的移动导致稳定性的增加。

环己烷加氢是放热反应, 其热效应为 120kJ/mol ; 1,3-环己二烯加氢放出的热量为 232kJ/mol , 比根据环己烯的推测值少了 8kJ/mol , 故二烯比两个相应固定位置的 >C=C< 更稳定, 所以1,3-环己二烯的共振能是 8kJ/mol 。

苯的加氢热仅为 208kJ/mol , 明显低于虚拟的环己三烯的理论加氢热 360kJ/mol 。根据环己二烯的共振能, 环己三烯的加氢热应为 $360 - 3 \times 8$, 即 336kJ/mol 。显然, 这也已超过了苯的加氢热 208kJ/mol 。所以苯要比一个正常的, 尽管是虚拟的1,3,5-环己三烯稳定得多。类似的推论适用于萘、蒽和其它多核化合物。

表2-1列出了某些芳烃和杂环化合物的共振能。

1931年Erich Hückel从量子机理推出当可在整个环内移动的单环化合物有 $(4n+2)$ 个 π 电子($n=0, 1, 2, 3$)时, 共振能具有芳香物的特性。对平面构型化合物, 这种移动达最

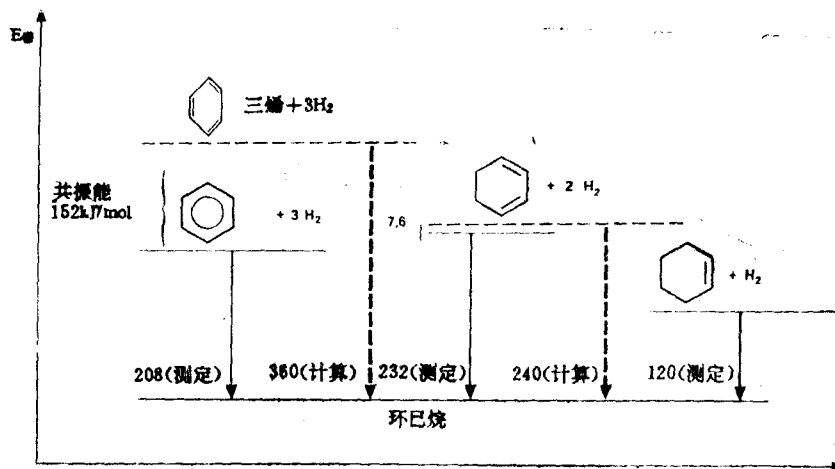


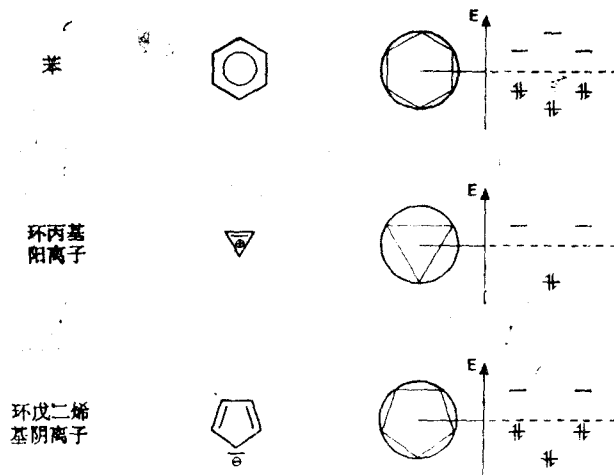
图 2-1 苯加氢能量图

表 2-1 芳烃的共振能

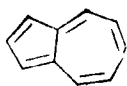
化 合 物	共振能, kJ/mol	化 合 物	共振能, kJ/mol
苯	152	蒄	563
联 苯	296	[18]轮烯	500
萘	257	吡 啶	95
萸	139	吡 咯	89
蒽	353	呋 喃	66
菲	388	噻 吩	120
并四苯	544		

大值 (Hückel规则)。

对简单的环状 π 电子系统， π 轨道的能量状态可用Arthur A. Frost和Boris Musulin推出的方法图解确定。按一个环中的顶点划多边形，按定义，环的半径相当于共振能 β 的两倍。对多边形的每一个顶点授予一个分子轨道。用轨道与通过环的中心所划水平线的垂直距离表示轨道的 π 能量。位于水平线下面分子轨道上的各个电子使稳定能增大。

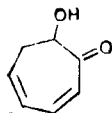


对苯来说，由于全部结合轨道被所有的6个 π 电子所占领，故可能有最大的稳定性。从Hückel规则可以推断环丙烯基阳离子和环戊二烯基阴离子具有芳香性质。从焦油中发现的茈也是如此。



蒽

在第二次世界大战以后，Michael J.S.Dewar于1945年以说明 α -环庚三烯酚酮的结构发展了Hückel规则。



α -环庚三烯酚酮

Hückel理论的进一步发展是Pariser, Parr, Pople的自洽场理论，它考虑了电子的相互作用，导致对芳香概念的深入理解，并被广泛用来确定芳香化合物的性质，特别是用来说明染料。

但关于芳香性的争论仍在继续。近来，已有建议不再使用“芳香”这个术语，而用术语再生的（倾向于保留型）或“meneid”（恒定型的）来代替。

当芳香系统用正共振能来定义时，非芳香系统则用负共振能来定义。照例，非芳香化合物是不稳定的，且在环状平面中含有 $4n$ 个 π 电子，这些 π 电子是完全共轭分布的。环丁二烯属于这一类，它仅在非常低的温度下（20K）的固态基体状态时才是稳定的。

确定有机化合物芳香性的另一个准则是采用核磁共振光谱。若将芳香的或非芳香的分子放

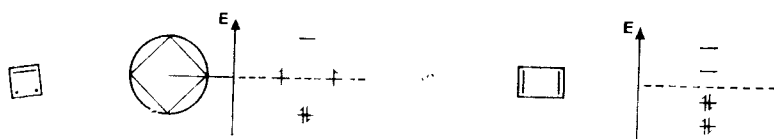
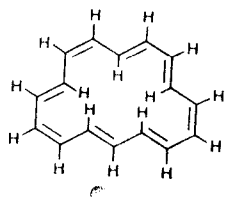


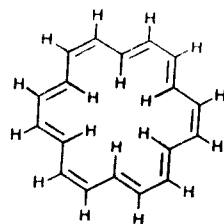
图 2-2 非芳香化物环丁二烯的能量图（以双自由基或二烯形式表示）

进强磁场，在磁场的影响下 π 电子形成一个环状电回路。在 $(4n+2)$ 个 π 电子系统中，感应出一个逆磁性的环状电流，它使电回路内部、上部和下部的磁场减弱，但加强了分子周围的磁场。定义为垂缕的这些化合物的例子是[18]轮烯，它具有18个 π 电子。外质子的共振位置是在光谱的低场端，9.28ppm处，而内质子经历了对-2.99ppm屏蔽的高场。

另一方面，在非芳香系统中，产生顺磁环电流，它加强了电流回路内部、上部和下部的磁场，而减弱了分子周围的磁场。[16]轮烯属于这种非芳香物质，故在外质子的5.33ppm处显示吸收信号，内质子在9.44ppm处显示吸收信号。



[16]-轮烯



[18]-轮烯