

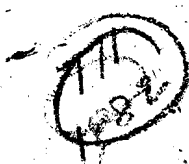
高等学校教学用书

染料中间体 化学及工艺学

(初稿)

孙令衡 高炳全 唐培堃編著

高等教育出版社



高等学校教学用书



染料中间体化学及工艺学

(初稿)

孙令銮 高炳全 唐培堃编著

高等教育出版社

本書系由前高等教育部于1956年組織孙令衡、高炳全、唐培堃等教师分工編写，最后由主編人孙令衡綜合修訂而成的。原来編写的目的，是为高等工业学校化工系染料及中間体工学專業提供一本可供“中間体化学及工艺学”課程試用的教材。本書的內容和順序，大致以56年各校所用該課程的統一教学大綱为依据，仅在个别的地方作了一些变动。

本書除緒論外，包括有机原料、中間体合成总論及各單元化学过程等共十五章。这些單元过程是：磺化、硝化、卤化、硝基还原、磺熔和磺基的其他轉化、氨基轉化、氨基羟基互換、重氮化和重氮基的轉化、芳胺基化、烷基化、酰基化、氧化以及縮合。对每一單元过程的基本理論和生产实践，都作了綜合性的分析、比較和討論，并且說明了一些重要的中間体的生产条件和流程。书中并对这个工业生产部門截至1957年为止的一些新的成就和發展作了适当的介紹。

所以本書对染料工业用的中間体的合成，从原料、原理直到各个單元化学过程作了全面而系統的論述；对基本理論和生产实践有分析、有比較，同时結合了我国的一些具体情况，使理論与实际能有一定程度的結合。像具有这样特点的、国人自編的論述染料中間体生产的專書，还屬首次出版。本書編写完成于第二次教学改革之前，虽然在这次教学改革之后，教学方法、教学大綱等均有很大的改变，但本書仍不失为本課程的一本主要的参考書。

由于本書涉及的許多中間体，不仅限于在染料生产中应用，并且也是其他有机合成化学工业生产的原料，所以本書除了主要供高等工业学校化工系染料及中間体工学專業用作教学参考書，以及供染料工作者閱讀之外，对于有机合成化学工业方面的各个專業，像化学制藥、基本有机合成、塑料合成、橡胶等專業的师生、工业生产者及科学研究工作者均有参考价值。

染料中間体化学及工艺学

(初 稿)

孙令衡 高炳全 唐培堃編著

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7号
(北京市书刊出版业营业許可證出字第054号)

商务印书館上海厂印刷 新华书店发行

统一书号15070·585 开本787×1092 1/16 印張23 7/8
字数539,000 印数1—4,000 定价(10) 2.90

1958年12月第1版 1958年12月北京第一次印刷

序

本書是由前高等教育部組織編者等所編寫的一本高等工業學校試用教材。本書的內容和章節順序大致符合于各校染料及中間體工學專業所開設的“中間體化學及工藝學”一課的教學大綱，僅在個別的地方作了一些修改。編寫的目的是在學習蘇聯的基礎上企圖結合中國的實際情況提供一本適合于我國目前需要的教本。

本書大体上遵循了蘇聯學者 Н. Н. 伏洛茹卓夫所著“染料及中間體合成原理”一書的體系。但該書博大深宏、材料豐富，使初學者有難于全面掌握之感，故編者根據教學大綱的要求對該書的內容作了適當的精簡和補充，並對某些章節重新作了安排。前來我國講學的尼科連柯專家(Л. Н. Николенько)曾留給我們一份寶貴的講義，對於我們的編寫工作幫助極大。我們謹在此對他們表示誠懇的謝意！

本書除緒論外，包括合成中間體的有機原料、中間體合成總論、及各種單元化學過程如磺化、硝化等共十五章。對於每種單元過程，我們總是先一般地闡明它的基本理論（包括反應動力學和機理）和實際生產的各个方面，隨後再說明一些重要中間體的生產條件和流程。後一部分材料只是以具體實例來說明個別生產中的特點，所以不能把它當作實際生產的操作規程來看待。我們並就所能掌握的一些材料介紹了在這個工業生產部門某些方面的最新成就和發展。本書中有些地方是用小號字排印的；教師們可以根據具體情況少講或不講這部分內容。每章之末都附有一表，列出該章中所涉及的一些重要產品，以便利學生的復習。

本課程的教學目的和要求已在緒論中提到了。限于編者的政治和業務水平都不高，本書容有不能滿足這些要求之處，而且很可能還有不少缺點和錯誤。希望讀者提出批評和指正，以求本書在試用中得到改進。

在編寫本書的過程中，瀋陽化工研究院陳彬先生、天津大學張兆麟、譚魁宏、傅舉孚等各位先生，大連工學院侯毓汾先生及兩校有關教研組的同志們提供了許多寶貴意見，特此致謝！

編者

1957年12月

目 录

序

緒論	1
§ 0-1. 染料及中間体	1
§ 0-2. 染料及中間体工业的發生和發展	2
§ 0-3. 我国的染料及中間体工业	3
§ 0-4. 染料及中間体工业在国民經济中的意义	5
§ 0-5. 中間体工业的一些特征	5
§ 0-6. 本課程的内容、目的和要求	6
第一章 合成中間体的有机原料	8
§ I-1. 引言	8
§ I-2. 从煉焦工业中取得芳族原料的过程	9
I. 煉焦副产物的回收	9
II. 粗苯的分餾	10
III. 煤焦油的加工	11
IV. 焦油产物的精制	12
§ I-3. 从石油工业取得芳族原料的过程	13
§ I-4. 芳族原料的其他来源	15
I. 从一氧化碳和氢合成烴类的过程	15
II. 从煤的加氢求合成烴类的过程	15
III. 页岩油的生产	15
§ I-5. 对于原料的要求和規格	16
§ I-6. 使用芳烴类的安全技术問題	16
第二章 中間体合成总論	18
§ II-1. 引言	18
§ II-2. 中間体合成方法的分类	19
§ II-3. 芳核上的取代規律	20
I. 苯核上的取代定位規律. 已有的取代基对新引入的取代基的定位作用	20
II. 萘核上的取代定位規律	25
III. 蒽醌核上的取代定位規律	26
§ II-4. 化学結構的电子理論和对于取代定位規律的解釋	27
I. 化学鍵的各种类型	28
II. 誘导效应	31
III. 共轭效应	31
IV. 超共轭效应	34
V. 苯的分子結構式	34
VI. 苯的取代衍生物的结构	36
VII. 取代定位規律的理論解釋	38
§ II-5. 芳核上取代基的轉化反应受到其他取代基的影响的規律——海迈脫公式	39
第三章 磺基取代过程	42
§ III-1. 引言	42

I. 定义和目的	42
II. 磺化剂	42
§ III-2. 影响磺化反应的一些重要因素	43
I. 硫酸的浓度	43
II. 温度和反应时间	44
III. 催化剂	45
IV. 副反应	45
V. 搅拌	46
§ III-3. 磺化反应的理論基础	46
I. 磺化剂的性質	46
II. 磺化反应的动力学	48
III. 一般磺化反应的机理	49
IV. 蒽醌在汞盐存在下的磺化反应机理	51
§ III-4. 实际生产过程的一般討論	52
I. 磺化过程的方式和概况	52
1. “液相”磺化法	53
2. “气相”磺化法	55
3. 胺类的烘焙磺化法	56
4. 使用氯磺酸的磺化过程	57
5. 使用亞硫酸盐和氧化剂的磺化过程	58
II. 磺化过程的控制与产品的分析	58
§ III-5. 一些重要的磺酸在实际生产过程中的特点	59
I. 苯系	59
II. 萘系	61
III. 蒽醌系	63
附表 III-1. 苯系的一些磺化产物	63
附表 III-2. 萘系的一些磺化产物	65
附表 III-3. 蒽醌系的一些磺化产物	67
第四章 硝基和亞硝基取代过程	68
§ IV-1. 引言	68
I. 定义和目的	68
II. 發展史实	68
III. 硝化剂	69
§ IV-2. 影响硝化过程的重要因素	69
I. 芳族化合物的性質	69
II. 硝化剂的性質和濃度	71
III. 反应溫度	74
IV. 搅拌	74
V. 催化剂的作用	75
VI. 有机溶剂和乳化剂	75
VII. 副反应	75
§ IV-3. 硝化反应的理論解釋	76
I. 硝化剂的本質	76
II. 使用混酸的硝化反应的动力学和机理	77
III. 使用硝酸(在沒有硫酸存在下)的硝化反应的动力学和机理	79
IV. 在汞盐存在下进行的氧化硝化反应的机理	80
§ IV-4. 实际生产过程的一般討論	82
I. 作业概况. 硝化器	82
II. 使用混酸的間歇硝化过程	82

III. 使用混酸的連續硝化过程	83
IV. 反应混合物的后处理	83
V. 硝化过程的控制和产品的分析	84
VI. 处理硝基化合物时的技术安全问题	85
VII. 硝化过程在实践中的一些发展方向	85
§ IV-5. 一些重要硝基化合物的生产方式和用途	86
I. 苯系的硝化产物	86
1. 硝基苯	86
2. 間-二硝基苯	86
3. 硝基甲苯	86
4. 氯苯的硝化产物	88
II. 萘系的硝化产物	89
III. 蔥醌系的硝化产物	89
§ IV-6. 亞硝化过程	89
I. 一般情况	89
II. 酚类的亞硝化	90
III. 仲胺和叔胺的亞硝化	91
IV. 亞硝化过程中的副反应	92
V. 亞硝基化合物的分析方法	93
VI. 技术安全和劳动保护	93
VII. 亞硝基化合物的用途	93
附表 IV-1. 其他苯系衍生物的一些重要硝化产物	94
附表 IV-2. 其他萘系衍生物的重要硝化产物	95
附表 IV-3. 蔥醌系的重要硝化产物	96
第五章 卤基取代过程	98
§ V-1. 引言	98
I. 定义	98
II. 發展史实	98
III. 重要性	98
§ V-2. 影响氯化过程的一些主要因素	99
I. 氯化剂和有机原料	99
II. 氯化反应的途径与催化剂、光线、温度等条件的关系	99
III. 氯基取代反应的深度	100
IV. 液相和气相反应, 液相反应的溶剂	101
V. 其他操作条件	102
§ V-3. 氯化反应的一些理論解釋	102
I. 芳香核上加合氯素的反应机理	102
II. 在催化剂作用下引起核上氯基取代反应的机理	103
III. 核上取代反应的动力学, 一氯化与多氯化反应速率的比较	105
IV. 側链上氯基取代反应的机理	107
§ V-4. 苯的氯基取代过程的实践	108
I. 液相間歇作业过程	108
II. 液相連續作业法	109
III. 气相連續作业法, 氧化-氯化过程	111
§ V-5. 甲苯及其衍生物的氯基取代过程	112
I. 核上取代衍生物的制备	112
II. 側链取代衍生物的制备	112
§ V-6. 其他有关的生产过程	115
I. 硝基化合物的氯化, 硝基被氯基置换的过程	115

II. 联苯等的氨基取代过程	115
III. 苯的氯化过程	116
IV. 蒽醌及其衍生物的氯化过程	116
V. 其他产物	117
§ V-7. 卤基衍生物的分析	117
附表 V-1. 本章中所提到的一些氯化过程	117
第六章 硝基和其他含氮基的还原	119
§ VI-1. 引言	119
I. 重要性、讨论范围和产品类型	119
II. 还原剂	119
III. 还原过程的类型	120
§ VI-2. 在电解质存在下用钢铁屑的还原过程	122
I. 一般情况及主要因素	122
II. 使用钢铁屑还原的理论解释	125
III. 利用钢铁屑还原法的一些重要产物	127
1. 硝基苯的还原——苯胺的制备	127
2. 甲苯胺的制备	128
3. 间苯二胺	128
4. α -萘胺的一磺酸、二磺酸和三磺酸	128
5. 其他产品	129
§ VI-3. 在电解质存在下用其他金属的还原过程——芳胺的制备	129
§ VI-4. 在酸性介质中的还原过程	130
I. 使用金属和低价金属离子的盐类的还原法	130
II. 使用亚硫酸盐的还原法	131
§ VI-5. 在碱性介质中用金属的还原过程	132
I. 概说	132
II. 影响反应的一些因素	133
III. 理论解释	135
IV. 在碱性介质中用锌粉还原的实践	138
§ VI-6. 用硫化碱的还原过程	140
I. 概说	140
II. 多硝基化合物的部分还原	141
III. 硝基偶氮化合物的还原	142
IV. 硝基(和亚硝基)化合物的还原, α -萘胺的生产	142
V. 多硝基化合物的完全还原	143
§ VI-7. 碱性还原的其他过程	144
§ VI-8. 接触催化方式的还原过程	145
I. 气相接触还原过程	145
II. 液相接触还原过程	146
§ VI-9. 还原反应的控制和氨基化合物的分析	147
§ VI-10. 芳香族胺类在生产中的技术安全问题	147
附表 VI-1. 在电解质存在下用钢铁屑进行还原所得到的中间体	147
附表 VI-2. 用其他还原方法所得到的中间体	149
第七章 磺酸的碱熔过程和磺基的其他转化	152
§ VII-1. 引言	152
§ VII-2. 影响碱熔过程的一些因素	152
I. 磺酸的性质	152
II. 碱熔反应剂	154

III. 操作条件	155
§ VII-3. 碱熔过程的理论解释	157
I. 碱熔反应的机理	157
II. 碱熔反应的动力学	157
III. 反应机理的实际意义	158
§ VII-4. 实际生产过程的一般性讨论	159
I. 设备	159
II. 常压碱熔过程	160
III. 压热碱熔过程	161
IV. 氧化碱熔法和石灰熔法	163
V. 亚硫酸钠的析离	163
VI. 羟基化合物的分析	164
§ VII-5. 一些重要的酚类的生产特点	164
I. 苯酚	164
II. 间苯二酚	166
III. β -萘酚	166
IV. 1-氨基-2-羟基萘二磺酸-[3,6] (H 酸)	167
V. 其他的氨基萘酚磺酸	169
§ VII-6. 磺基的其他转化过程	169
I. 磺基的转化为氨基	169
II. 磺基的转化为羟基	170
III. 水解法脱去磺基	170
IV. 还原法脱去磺基	171
附表 VII-1. 用碱熔法所制得的一些中间体	171
附表 VII-2. 磺基的其他转化过程的产物	173
第八章 氨基的转化过程	174
§ VIII-1. 引言	174
§ VIII-2. 氨基转化反应的理论基础	175
I. 氨基转化反应的速率与活化能	175
II. 氨基转化反应的机理	178
§ VIII-3. 氨基转化为含氮基的过程	180
I. 概论	180
II. 氯苯的氨解	181
III. 对硝基苯胺的制备	182
IV. 蒽醌系氨基衍生物的制备	184
V. 氨基转化为芳胺基的一些生产过程	185
VI. 氨基转化为脂胺基的一些生产过程	187
§ VIII-4. 氨基转化为含氧基的过程	187
I. 苯酚的生产	187
1. 氯苯的液相水解过程	187
2. 氯苯的气相转化过程	189
II. 硝基氯苯类的氨基转化过程	191
1. 氨基转化为羟基	191
2. 氨基转化为烷氧基	191
3. 氨基转化为芳氧基	193
III. 在侧链上的氨基转化为羟基的过程	193
§ VIII-5. 氨基转化为氨基的过程	196
§ VIII-6. 氨基转化为含硫基的过程	196
附表 VIII-1. 氨基转化过程的一些重要产物	198

第九章 氨基和羟基的互换过程	200
§ IX-1. 引言	200
§ IX-2. 胺类转变为羟基化合物的过程	201
I. 苯系胺类的水解过程	201
II. 苯系胺类在酸或碱的作用下的水解过程	202
III. 苯系胺类在亚硫酸盐的催化作用下的水解过程	204
§ IX-3. 羟基化合物的氨解过程	205
I. 不用亚硫酸盐的氨解过程	206
II. 使用亚硫酸盐的氨解过程	206
III. 葱醌系羟基化合物的氨解	210
附表 IX-1. 一些重要的氨基-羟基互换过程	211
第十章 重氮化及重氮基的转化	212
§ X-1. 引言	212
I. 定义、历史发展和重要性	212
II. 重氮化过程的一般情况	213
§ X-2. 重氮化方法的选择	214
I. 碱性较强的胺的重氮化	214
II. 硝基和多氨基胺类的重氮化	214
III. 碱性很弱的胺类的重氮化	214
IV. 难溶于水的氨基二苯胺衍生物的重氮化	215
V. 氨基磺酸和氨基羧酸的重氮化	215
VI. 容易被氧化的氨基砷类的重氮化	216
VII. 各种二胺类的重氮化	216
§ X-3. 重氮化过程的实际操作	218
I. 设备	218
II. 重氮化剂的配制	219
III. 反应温度和冷却方法	219
IV. 生产控制	219
V. 重氮化合物的分析	220
VI. 技术安全	220
§ X-4. 重氮化反应的机理和动力学	220
§ X-5. 重氮化合物的结构及其互变异构体系	223
§ X-6. 重氮基的转化	225
I. 芳肼的制备	225
II. 重氮基被氢所置换的反应	227
III. 重氮基被羟基所置换的反应	228
IV. 重氮基被卤素所置换的反应	230
V. 重氮基被氨基所置换的反应	231
VI. 重氮基被含硫基所置换的反应	232
VII. 重氮基被含碳基所置换的反应	233
VIII. 在重氮化合物的芳核上引入新的取代基	234
附表 X-1. 重氮基转化的重要产物	235
第十一章 芳胺基化过程	237
§ XI-1. 引言	237
§ XI-2. 胺类的芳胺基化	237
I. 二苯胺的生产过程	238
II. 苯胺磺酸类的芳胺基化	239
§ XI-3. 羟基化合物的芳胺基化	240

§ XI-4. 在亚硫酸盐存在下的芳胺基化	241
§ XI-5. 葱醌衍生物的芳胺基化	242
§ XI-6. 芳族仲胺的分析方法	244
附表 XI-1. 一些重要的芳胺基化过程	245
第十二章 烷基化过程	247
§ XII-1. 引言	247
I. 定义和重要性	247
II. 烷化剂	248
§ XII-2. 氨基的烷基化过程	249
I. 概说	249
II. 使用醇类(和醚类)的烷基化过程	250
1. 使用无机酸催化的间歇液相过程	250
2. 使用 PCl_3 作催化剂的液相过程	252
3. 气相接触催化过程	253
III. 使用卤烷的烷基化过程	254
IV. 使用氧丙环的烷基化过程	257
V. 使用硫酸酯类和磺酸酯类的烷基化过程	258
VI. 使用醛类(和酮类)的烷基化过程	260
VII. 烷胺基的脱烷基反应	261
VIII. 芳胺混合物的分离操作	261
IX. 芳胺混合物的分析方法	263
X. 一些重要的 N-烷基芳胺	264
§ XII-3. 羟基的烷基化过程	265
I. 使用醇类的烷基化过程	266
II. 使用酯类的烷基化过程	266
III. 使用卤烷和氧丙环的烷基化过程	267
IV. 使烷氧基脱去烷基的反应	270
附表 XII-1. 本章中所提到的一些重要生产过程	270
第十三章 酰基化过程	273
§ XIII-1. 引言	273
§ XIII-2. 酰化剂	274
§ XIII-3. 胺类的酰基化反应机理和反应动力学	278
§ XIII-4. 胺类的“过渡性”酰化过程和酰胺基的水解	281
I. 引入磺酰基	282
II. 引入甲酰基	283
III. 引入乙酰基	284
IV. 引入芳族磺酰基	285
V. 酰胺基的水解过程	285
§ XIII-5. 保护氨基的其他方法	287
§ XIII-6. 胺类的“永久性”酰基化过程	288
I. 光气化过程	288
II. 使用二硫化碳的酰基化过程	289
III. 引入乙酰基	290
IV. 使用乙二酸的酰化过程	291
V. 引入芳磺酰基	292
VI. 使用三聚氰胺的酰化过程	293
VII. 引入芳羧酰基的过程	293
§ XIII-7. 冰染酚的合成	296

I. 概說	295
II. 芳烴和杂环烴的邻羟基甲酰基芳胺	295
III. β -酮酰芳胺	297
附表 XIII-1. 本章中所提到的一些重要生产过程	299
第十四章 氧化过程	302
§ XIV-1. 引言	302
§ XIV-2. 醛类的制备	303
I. 一般情况和氧化剂的选择	303
II. 苯甲醛的生产方式	304
III. 醛类的精制和分析方法	305
§ XIV-3. 酮类的制备	306
§ XIV-4. 羧酸类的制备	307
I. 各种氧化方法和产品	307
1. 鉻酸和重鉻酸盐法	307
2. 高錳酸钾法	308
3. 分子内部的氧化-还原法	309
4. 在反应液中通入空气的氧化法	309
5. 使用空气的接触氧化法	310
II. 苯甲酸的生产过程——邻苯二甲酸酐的水解脱羧基反应	310
III. 羧酸的分离、精制和分析方法	311
§ XIV-5. 二芳基-和三芳基-甲醇的制备	311
§ XIV-6. 酚类的制备	312
I. 在萘醌系衍生物的芳核上直接引入羟基的过程	312
II. 在萘系化合物的芳核上直接引入羟基的过程	314
III. 在苯系化合物的芳核上直接引入羟基的过程	314
IV. 由异丙苯制备苯酚和丙酮的过程	315
§ XIV-7. 醌类的制备	318
I. 对-苯醌的制备	318
II. 1:4-萘醌的制备	318
III. 蒽醌的制备	319
1. 用重鉻酸盐的氧化法	319
2. 用空气的气相催化氧化法	320
§ XIV-8. 芳核发生破裂的氧化过程——邻苯二甲酸酐的制备	320
I. 苯氧化为邻苯二甲酸酐的历史發展和重要性	321
II. 苯的催化氧化为邻苯二甲酸酐的反应动力学和反应机理	322
III. 苯催化氧化为邻苯二甲酸酐的热力学	322
IV. 采用固定床催化剂使苯氧化为邻苯二甲酸酐的基本操作条件	323
V. 采用固定床催化剂的生产过程	323
VI. 采用流态催化剂使苯氧化为邻苯二甲酸酐的生产过程	325
VII. 使用其他原料制备邻苯二甲酸酐的生产过程	326
附表 XIV-1. 本章所提到的重要产品	326
第十五章 縮合过程	329
§ XV-1. 引言	329
I. 定义和目的	329
II. 縮合促进剂(简称縮合剂)	329
§ XV-2. 使用醛类和酮类的縮合过程	330
I. 使用甲醛或其他脂醛的縮合过程	330
II. 使用芳醛的縮合过程	332

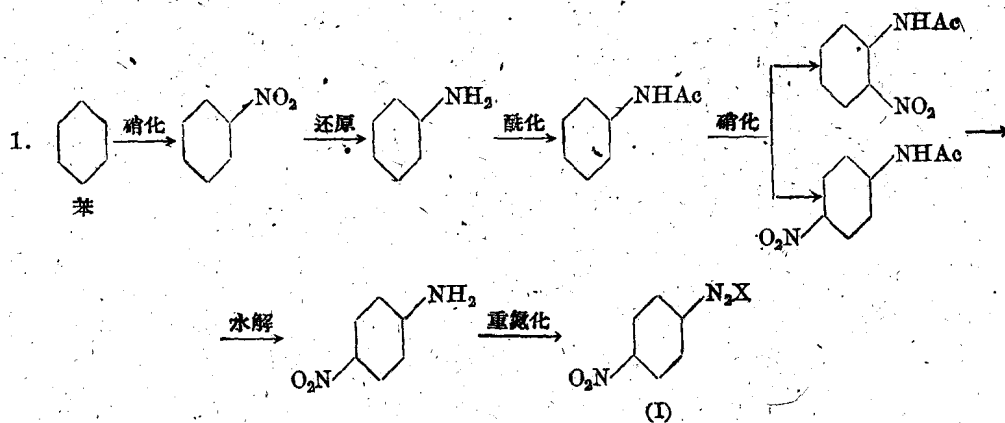
III. 使用酮类的缩合过程	334
§ XV-3. 使用醇类和烯醇的非环构化缩合过程	335
I. 这类反应的重要性	335
II. 使用醇类的缩合过程(脱水缩合)	335
III. 使用烯醇的缩合过程	336
§ XV-4. 在芳核上引入醛基的各种方法	338
I. 用一氧化碳和氯化铝	338
II. 用甲醛和氧化剂	338
III. 用脂基芳基仲胺的甲酰基衍生物和 POCl_3	339
§ XV-5. 在芳族羟基化合物的芳核上引入羧基的过程	340
I. 一般介绍	340
II. 重要产品的制备	342
1. 水杨酸	342
2. 对-羟基苯甲酸	343
3. 2-羟基苯甲酸-[8]	343
4. 2-羟基萘甲酸-[3]	344
§ XV-6. 非环构化脱氢缩合过程	344
I. 二苯乙烯衍生物的制备	345
II. 联苯的制备	345
§ XV-7. 采用弗列特-克拉夫兹反应合成酮类和酮酸——脱卤化氢的缩合过程	346
I. 一般介绍	346
II. 反应机理	347
1. 使用卤烷时的反应机理	347
2. 使用酰氯时的反应机理	348
3. 使用酸酐时的反应机理	349
III. 影响弗列特-克拉夫兹反应的因素	349
IV. 一些酮类和酮酸的合成	350
1. 用脂族酰氯合成酮类	350
2. 用芳族羧酸的酰氯(特别是苯甲酰氯)合成酮类	350
3. 用邻苯二甲酸酐合成邻苯甲酰基苯甲酸及其取代衍生物	351
4. 用光气合成密赫勒酮	352
§ XV-8. 环构化脱水缩合——蒽醌及其衍生物的合成	353
§ XV-9. 环构化脱水脱氢缩合——苯蒽醌的合成	354
§ XV-10. 环构化脱醇缩合——5-羟基-二氮-[1:2]蒽(即吡唑酮)衍生物的合成	359
§ XV-11. 其他环构化缩合反应	361
附表 XV-1. 通过缩合过程所制得的一些重要产品	365

緒 論

§ 0-1. 染料及中間体

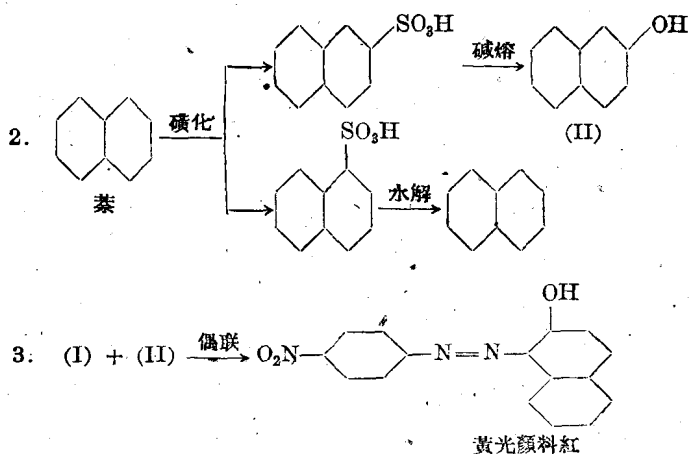
人們把有色的、并能使其他物質染上顏色的有机化合物統称作染料。人类最初使用的染料都是从植物和动物那里得到的天然染料；但在过去的一百年中，合成染料已經逐步代替了，而在最近几乎完全排挤了天然染料。合成染料的品种見于文献的有几千种，其中具有实用价值的亦在 1000 种以上。所有这些多种多样的染料都可以用为数不多的几种——10 至 15 种——芳族化合物作为基本原料来合成。例如苯、甲苯、二甲苯、萘、二氢萘^①、蒽、芘、咔唑等等都是基本原料。从这些原料开始一直到最后合成出任何的一种染料来，常常要经历一个个很复杂的化学流程，中間必須通过好許多步驟。而每一个步驟的中間产物則有的需要、有的不需要加以分离和精制。这些中間产物在化学結構上当然比原料更为复杂，但还不是染料；我們把它們称作染料中間体。其中有許多品种不仅可以用来合成染料，而且也可以用来合成藥物、塑料、綫料等等，所以常常簡称作中間体。

例如以苯和萘为原料来合成一个比較簡單的染料——黄光顏料紅，就要牽涉到下列各項步驟：



① Acenaphthene 一般譯作“萸”。但按我国芳烴的命名原則应譯作“二氢化萸”(簡称二氢萸)；而 Acenaph-

thylene 則应譯作“萸”(旧譯作“萸烯”)。只要注意到不可能有“萸烯”这样的名詞，就能了解上述改正是必要的了。



除了最后的偶联反应是合成这个染料的一个步骤之外，其余都是属于合成中间体的一些步骤。从苯到对-硝基苯胺重氮盐的过程牵涉到六个化学处理、六种中间体的分离操作^①（重氮盐无须分离，所以没有计入）、两种异构产物的分离操作^②和七种中间体。从萘到β-萘酚还要进行下列一些步骤：磺化，α-和β-萘磺酸的分离（借水解法使α-磺酸重新变为萘）及β-萘磺酸的变为β-萘酚。由此可见，为了制备这一种染料就需要牵涉到10种中间体。

§ 0-2. 染料及中间体工业的发生和发展

人类一直生活在一个五光十色的世界里。我们的祖先很早就对自然界的美有着充分的欣赏，从而想把生活资料和生产资料中原来不够美丽的东西染上颜色。他们劳动的结果就从天然产物中找到了具有染色性能的物质。这就是染料的起源。

在染料生产发展的初期，人类都从野生植物的浆汁中提取染料。随后，人们就开始去栽培这些植物。在从它们提取出来的染料中，以靛蓝、茜素、姜黄、苏木色素等最为重要。一直到十九世纪中叶，染料的主要来源都是植物；但是也曾少量地使用过一些来自动物的染料，例如从紫螺得到的“帝王紫”和从胭脂虫得到的胭脂。

如所周知，到了十八世纪，各种近代工业，特别是纺织工业有了迅速的发展。这就要求大量扩展染料的供应，并要求以价格更廉、色调更美更齐全的合成染料来代替天然染料。染料和中间体的合成是有机合成的重要部门。武勒^③的尿素合成（1828年）标志着有机合成时代的开端。有机合成的准备阶段是对各种来自天然的有机化合物进行化学分析工作。当时的化学家已经正确地认识到：要了解天然产物的性质并最后达到合成它们的目的，就必须首先确定它们的元素组成、分子量和它们在各种反应剂的作用下所生成的衍生物和分解产物。例如，弗利兹西^④确定了

① Isolation: 指从反应混合物中取出我们所需要的产物。

② Separation: 指几种产物的分离。

③ Wöhler。

④ Ю. Ф. Фрицше。

从天然靛藍的分解可以制得邻氨基苯甲酸,而从后者又可制得苯胺(1840年)。在这一时期内对于各种天然染料所进行的許多研究証明,它們的分子中都含有芳族結構的組成部分。这样,到了十九世紀中叶已經积累起許多有价值的知識并制备了許多种中間体,給合成染料的广泛發展創造了条件。

这里必須提起这一点,就是合成染料的历史是从偉大的俄国学者齐宁^①于1842年自硝基苯制得了苯胺以后才开始發展的。苯胺的合成奠定了合成染料工业^②的基础。当时各国的学者都非常重視齐宁的發現。仅仅过了十年,就在苯胺的基础上开始了合成染料的生产。1856年波兰学者納坦孙^③在使苯胺和二氯乙烷共热时制得了“品紅”。这是第一个合成染料。同一年中,但比这个稍为迟一些,英国的柏琴^④在使苯胺氧化时制得了供染絲用的濃紫色染料,“鹼性槿紫”^⑤。就在这一年,柏琴把槿紫的制备申請了專利,而在下一年(1857)出售了一公斤的染料。此后不久,柏琴就在英国創立了生产槿紫的工厂。这是第一个获得实际应用的合成染料。从那时到今天恰巧是整整的一个世紀;合成染料工业在这一段时期内無論是在品种上、在产量上、在染色性能上、在应用范围上都有了飞跃的發展和提高。

合成染料工业的發展是和中間体工业的發展不可分割地联系在一起。中間体是染料合成的基础。只有到了可以用較簡單的、有充分供应的基本原料来大量合成各种中間体的时候,合成染料才有大規模生产的可能。十八世紀时代,因冶金工业的迅速发展而需要大量的煤焦;这样不仅奠定了煉焦工业的基础,并且还提出了一项新的任务:如何利用煉焦时所得到的副产物——焦爐气和煤焦油。到了1845年人們已經能够从煤焦油分离出苯来,并用它来制造苯胺。从那时起,化学家和工业界开始重視煤焦油,因为它是芳烴类的丰富来源。煉焦化学工业对副产物的加工供給了中間体工业以各种芳族原料;从这些原料起,通过各种化学过程合成了千百种的中間体。近年来石油加工工业也提供了一部分合成中間体所需要的原料;正在蓬勃發展的冶金、塑料和机械制造工业提供了能耐高温、高压和腐蝕的材料并制成了各种各样的設備和零件。原料来源的不断扩大和技术設備的不断革新使中間体工业的工艺技术水平迅速提高了,品种增多了,产量增長了;一些大規模生产的品种已經采用了机械化、自动化、連續化的合理生产方式。总之,到了今天,中間体工业已經發展为化学工业中一个巨大、复杂而又重要的部門了。

§0-3. 我国的染料及中間体工业

于公元前二千六百多年以前,在我国就已經知道染絲的方法。我国染料的生产 and 应用的悠久历史得到了各国学者的公認。中国、印度和埃及被人們看作是染料的祖国。明朝末年,宋应星所著“天工开物”一書(1689年)中的第三卷“彰施”綜合了我国古代劳动人民在提取和应用天然

① Н. Н. Зинин。

② 合成染料工业在苏联和德国曾一度称作“苯胺染料工业”和“焦油染料工业”。

③ Натансен。

④ Perkin。

⑤ Mauve。

染料上所获得的宝贵經驗。但是長期的封建統治使染料生产始終停留在采用天然原料与手工业生产方式的水平上而得不到發展。我国很早就使用过各种天然染料,如靛藍、茜素、槐黃、姜黃、紫苏、五倍子、山榴花和胭脂等等。清朝末年,从外国輸入了价格較低、品質一般較好的人造染料之后,原来常用的一些天然染料就几乎完全被淘汰了。

解放以前,我国的染料及中間体工业,像其他的工业部門一样,充分反映了半封建半殖民地經濟的特征。染料的輸入量是非常巨大的。仅以德国作例子來說,自 1932 到 1937 年这一时期內,我国每年从那里买进的染料量就达到了一个惊人的数字——一万四五千吨,而且这些染料的价格又很昂貴;我国人民在这方面付出了令人痛心的代价。外国的壟斷資本家們企圖扼杀我国染料工业的發展,故意不供給我們合成染料所需要的中間体,甚至故意把中間体的价格提高而不惜在紧要关头把染料价格压低以打击我国初生的染料工业。所以在抗战以前,我国自营的染料工厂規模都很小,并且只能生产一些簡單的硫化染料。根据 1946 年中国工程师学会所編著的“三十年之中国工程”中的記載:“从 1922 年起虽然在青島、营口、济南和上海曾先后开办了若干国人私营的硫化染料工厂,可是我国的染料工业尚待高温煉焦副产。提煉煤膏工业之先行發展”。当时的反动政权根本就沒有注意也沒有能力来發展煉焦和副产回收工业,更談不到染料和中間体工业了。

抗战胜利以后,反动的国民党政权仍然沒有重視这个工业部門;当时不但染料工业絲毫沒有得到發展,而且也可以說,我們在解放以前从来就沒有生产过任何中間体。

解放后,在党和政府的領導和重視之下,不仅原有的染料工厂很快就完全恢复了生产而且都扩大了生产。同时中間体工业也成为新时代的产兒,从此我們有了国产的氯苯、二硝基氯苯、苦味酸、苯胺、苯酚等等中間体。到了 1952 年,不仅应用得最广的硫化染料已經能够从原料到成品做到完全自給自足,而且还增加了許多品种的偶氮染料的生产。在發展国民經济的第一个五年計劃中,規定要在五年內新建两个由苏联帮助設計的現代化染料厂。它們的規模在全世界範圍內都是屬於第一流的。这两个工厂建成后,不仅将使我国染料的生产有相当数量的增加,并且将生产很多为我国人民所喜爱的新的染料产品,如阴丹士林、安安藍、靛藍等,以及各种各样的染料中間体。同时也将逐步减少染料的进口。此外,这个偉大的五年計劃还指出:“必須注意高級染料的研究、試制和生产”。这些任务都是很艰巨的。可是仅仅在 1956 年一年中,我們的染料工厂就已經試制成功了 66 种新产品,包括 33 种中間体、32 种染料和 1 种农藥。仅仅在上海一个地区,解放以来所增加的染料品种就有 100 多种。染料和中間体近年来甚至已有了輸出;这方面的出口額 1956 年比 1952 年就增長了 2.8 倍;預計 1958 年出口的化工产品的产值将比今年(1957)增加 40% 左右。在国内,中間体工业的产品除了能满足染料工业的需要之外,还供应了其他的一些工业;例如医藥工业所需要的苯酚和苯胺,塑料工业所需要的苯酚和邻苯二甲酐,农藥工业所需要的氯苯(制造 DDT)以及橡胶工业所需要的 α -萘胺(制造促进剂)等等。

1956 年党和政府又發出了向科学进軍的号召,要在十二年內使我們最急需的科学部門接近世界的先进水平。染料和中間体工业当然也是其中之一。我們已經制訂出科学技術研究的十二年远景规划。今后合成染料工业的發展方向是:“積極組織研究和試制生产,增加新的品种。这