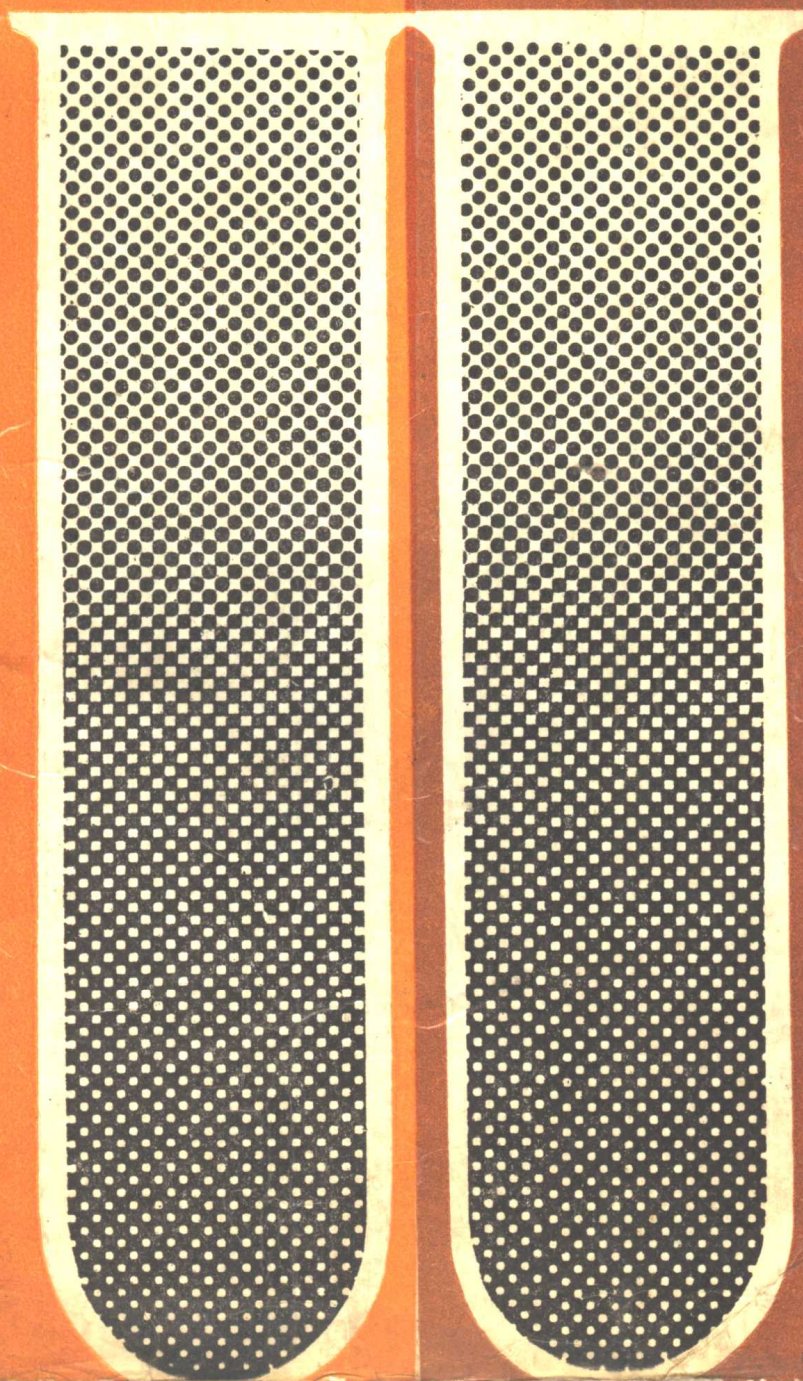


化学试剂与精细化学品 合成基础

(有机分册)

罗代暄(主编) 吴培成 杨国栋 何汉文 编



高等教育出版社

化学试剂与精细化学品合成基础

(有机分册)

罗代暄(主编) 吴培成 杨国栋 何汉文 编

高等教育出版社

内 容 提 要

全书共有四篇:一般实验技术,一般原理,有机制备,重要溶剂的提纯与干燥,其核心部分是有机制备。

本书的主要特点是基本理论与合成实验结合紧密。在论述各类反应的基本理论之后,对反应的条件,所用仪器、试剂、产物分离和纯化都进行了较详细的阐述。

本书用作化学试剂和精细化学品行业的职业技术教育教材或相应的岗位培训。也可供有关的工程技术人员参考。

化学试剂与精细化学品合成基础

(有机分册)

罗代暄(主编) 吴培成 杨国栋 何汉文 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 38.5 字数 883,000

1991年5月第1版 1991年5月第1次印刷

印数 0001—5,120

ISBN 7-04-003264-3/O·990

定价 14.05元

前 言

本书是根据 1987 年北京市化学总公司教育处按化工部教培字第 37 号文件召开的中级工培训计划会议所制订的教学大纲编写的。化学试剂和精细化学品行业的职业技术教育教材或相应的岗位培训,也可供从事有机合成的工程技术人员和工人参考。

本书主要按反应类型分章并兼顾单元操作方法,以揭示众多的有机反应的相互联系,使读者易于理解和掌握。考虑到本书使用对象的理论基础和中级工这一层次的要求,其内容较少涉及反应历程,而着重于对一些实用性较大的有机反应的特点、应用范围、影响因素和试剂的选择以及它们在生产上的应用的阐述。

全书共分四篇:一般实验技术,一般原理,有机制备,重要溶剂的提纯与干燥。其核心部分是有机制备。

本书服务于技术教育,力图体现理论与实际的密切结合,以期达到在必要的基本理论指导下掌握基本技能和从基本技能掌握中加深对基本理论的理解的目的,使读者在一定程度上知道“照方抓药”的道理,从而增强控制反应条件的自觉性,克服随意性和避免盲目性。为此,在讨论了一些重要反应的基本内容之后,以“实验通法”或(和)“应用示例”的形式,把纷繁的实验资料加以概括和提炼,使读者能收到触类旁通之效。在示例中,详细介绍了一些典型产品的性质、用途、操作方法及其关键、提纯措施和安全事项等,以加深对一个反应如何用于实际合成的理解。另外,为了在有限的篇幅里给出更多的知识量,书中以表的形式列出了许多重要反应的应用。其中包括原料、产物的产率、反应条件……

全国从事试剂和其他精细化学品生产的厂家成百上千,生产的品种类别、规模和质量要求各异。因此,在用本书作培训教材时,可结合本单位的情况斟酌取舍。

本书采用《中华人民共和国法定计量单位》。常用的单位符号用原文,如 mm、m、g、kg、mL、L、h、Pa、mol……考虑到目前生产上一些仪表仍用旧单位,如 mmHg、atm、kg/cm²,操作者对相应法定单位印象不深和使用不便,将两种单位都列出,旧单位置于法定单位之后并加上括号。

各章附有复习思考题与习题。前者侧重概念,供复习用;后者多为一些重要反应及其用于合成的练习,供课外作业用。

书后所编附录,收集了常用溶剂的物理常数、常用酸碱等溶液的相对密度与百分组成、常见化学危险品危险性及其混存禁忌等表,供生产和贮存化学品使用。

本书由罗代暄、吴培成、杨国栋(北京市化学试剂总厂职工大学)和何汉文(中国化工新材料开发公司)编写。全书由罗代暄统稿。

本书由北京师范大学俞凌翀教授审阅,提出了许多有益的意见,对提高本书质量起了重要作用。

参加制订本教材编写大纲的有庄善之(上海试剂总厂)、李玉芝(天津试剂一厂)、汤广理(天津试剂三厂)、汤良业(西安试剂厂)、白承士(重庆试剂厂)、陈兴奎(沈阳石油化工二厂)和赵凤兰(沈阳新城化工厂)等同志,他们对如何编好本书提了许多宝贵意见。

这本书的出版得到中国化学试剂工业协会的大力支持。北京市化学总公司教育处、北京市化学试剂总厂以及该厂职工大学的领导为编写工作提供了多种方便。在此,一并致以衷心的感谢。

我们对如何体现职工技术培训专业教材的特色以及如何完成本课程在培训中应起的作用等方面,仅作了初步的尝试。由于目前尚无同类教材可资借鉴,编者的水平和经验又有限,加之时间仓促,难免会有错误和不妥的地方,欢迎批评指正。

编 者

1989年12月

目 录

绪 论	1
一、有机合成的任务和有机合成工业的分类	1
二、有机合成化学的讨论方法	2
三、化学试剂在我国经济建设中的作用	2
四、化学试剂的分类	3
五、化学试剂的标准和鉴定	4
(一)试剂的标准	4
(二)试剂的规格	4
(三)试剂的鉴定	5
六、我国化学试剂发展的方向	6
七、化学试剂的一般安全知识	7
八、防毒防尘器材及其使用方法	12
(一)过滤式防毒面具	12
(二)防毒口罩	13
(三)防尘口罩	13
九、消防和急救基本知识	15
(一)灭火的基本知识	15
(二)常用灭火剂的性能及应用范围	15
(三)急救措施	17
复习思考题	17
第 I 篇 一般实验技术	
§ I-1 有机化学实验的一般知识	19
一、实验室的安全	19
(一)实验时的一般注意事项	19
(二)着火、爆炸和中毒等事故的预防	19
二、有机合成实验常用的仪器和装置	20
(一)烧瓶	20
(二)蒸馏烧瓶	20
(三)冷凝器	20
(四)漏斗	21
(五)其它玻璃仪器	21
(六)标准磨口仪器	21
(七)有机反应的常用装置	22
三、仪器的清洗与干燥	26
四、加热和冷却	26
(一)加热	26
(二)冷却	28

五、气体的吸收、净化和干燥	29
六、实验记录与报告	30
(一)实验预习	30
(二)实验记录	30
(三)计算产率及讨论	30
(四)写出实验报告	30
§ I-2 提纯中使用的普通物理技术	32
一、蒸馏	32
(一)常压蒸馏和分馏	32
(二)减压蒸馏	35
(三)水蒸气蒸馏	40
(四)共沸蒸馏	41
二、升华	42
三、重结晶	44
(一)过滤	44
(二)重结晶操作方法	47
四、萃取	49
(一)基本原理	49
(二)萃取的操作	50
(三)固体物质的萃取	51
五、干燥	52
(一)液体的干燥	52
(二)固体的干燥	55
复习思考题与习题	56

第 II 篇 一般原理

§ II-1 诱导效应和共轭效应	59
一、诱导效应	59
(一)静态诱导效应	59
(二)静态诱导效应的强度	60
(三)动态诱导效应	61
二、共轭效应	62
(一)共轭体系	62
(二)静态和动态共轭效应	62
(三)共轭效应的强度	63
三、超共轭效应	64
§ II-2 酸碱理论	65
一、质子论	65
(一)酸和碱的强度	67

(二)影响酸、碱强度的因素	67
二、电子论(路易斯酸碱论)	69
§ II-3 相转移催化(作用)	71
一、相转移催化剂的分类	72
(一)季铵盐	72
(二)大环多醚	72
(三)非环多醚	73
二、相转移催化原理	75
三、影响相转移催化反应的因素	76
(一)催化剂	76
(二)溶剂	77
(三)其他因素	77
四、相转移催化反应的应用	78
复习思考题	79

第 III 篇 有机制备

第一章 脂肪族化合物的亲核取代反

应	81
§ 1-1 脂肪族化合物取代反应的分类	81
§ 1-2 影响试剂亲核性的因素	82
一、试剂的亲核性和碱性	82
二、影响试剂亲核性的因素	82
(一)试剂的体积	82
(二)溶剂	83
§ 1-3 脂肪族化合物亲核取代反应历程	84
一、双分子亲核取代反应历程	85
二、单分子亲核取代反应历程	86
§ 1-4 影响亲核取代反应速度的因素	87
一、烷基的结构	87
二、离去基团	90
三、溶剂	91
四、亲核试剂	92
§ 1-5 亲核取代反应在合成中的应用	93
一、醚的合成	94
(一)醇脱水	94
(二)卤代物与醇钠、酚钠作用	95
混醚制备通法	101
对硝基苯乙醚的制备	101
(三)醇、酚与环氧化物反应	103
(四)相转移催化法	105
相转移催化合成脂芳醚通法	105
2,3-二甲氧基苯甲醛的制备	105
二、酯的合成	108
3,4,5-三甲氧基苯甲酸甲酯的制备	109

三、醇的合成	112
(一)卤代烷水解	112
(二)环氧化物水解	112
四、硫醇和硫醚的合成	113
(一)硫醇的合成	113
(二)硫醚的合成	114
通过 S-烷基异硫脲盐制备硫醇的通法	116
单硫醚制备通法	116
五、卤代烷的合成	117
(一)由醇制备	117
氢溴酸与醇反应制溴代烷的通法	119
碘、红磷与醇反应制碘代烷的通法	121
(二)卤素互换	121
(三)环氧化物氢卤酸解	124
六、腈的合成	124
由卤代物制备腈的通法	125
七、硝基烷的合成	126
复习思考题与习题	128

第二章 芳香族化合物的取代反应

§ 2-1 概述	131
一、芳香族化合物取代反应的分类	131
二、 π -络合物、 σ -络合物和迈森海海爾 络合物	131
§ 2-2 芳环上亲电取代反应的定位规律	132
一、两类定位基及其相对强度	132
二、先在基团的定位效应	133
(一)定位基的作用方式	133
(二)多个先在基团定位效应的竞争	136
(三)萘环上先在基团的定位效应	137
§ 2-3 影响邻、对位产物比例的因素	139
一、空间位阻	139
二、电子效应	139
三、亲电试剂的活性	140
四、反应条件	140
§ 2-4 定位效应与合成法	141
§ 2-5 卤化反应	142
一、卤化剂	142
(一)卤素单质	142
(二)卤间化合物	142
(三)次卤酸	142
(四)其他卤化剂	142
二、芳香化合物卤化的途径	142
三、芳环的取代卤化	143
(一)氯化 and 溴化	143

芳环溴化的实验通法	147	一、影响芳环亲核取代反应活性的因素	191
溴苯的制备	148	(一)底物的结构	191
(二)碘化	149	(二)离去基团的离去能力	191
四、芳香化合物侧链的卤化	150	(三)试剂的亲核性	191
(一)影响侧链卤化的因素	151	二、芳环亲核取代反应的应用	191
(二)应用	151	(一)卤素或氢被含氮、硫等亲核试剂取代	192
§ 2-6 硝化反应	157	(二)硝基的亲核取代反应	193
一、概述	157	(三)磺酸基、烷基被羟基置换	195
二、影响硝化的因素	157	复习思考题与习题	196
(一)硝化剂	157	第三章 重氮化与偶合反应	200
(二)溶剂	158	§ 3-1 重氮化的一般问题	200
(三)温度	158	一、酸和亚硝酸钠的用量	200
(四)搅拌	159	二、反应物浓度和加料速度	201
三、硝化的副反应	159	三、终点的检验和过量亚硝酸的除去	201
四、硝化方法	160	§ 3-2 重氮化化合物的性质	201
(一)稀硝酸硝化法	160	一、水溶性和电离性	201
(二)混酸硝化法	160	二、稳定性	202
(三)在有机溶剂中硝化	162	三、化学活泼性	202
五、硝化反应在合成上的应用	163	四、异构性	203
(一)低活性芳香化合物的硝化	163	§ 3-3 影响重氮化反应速度的因素	203
(二)中等活性芳香化合物单和多硝化	164	一、酸度	204
(三)高活性芳香化合物的硝化	165	二、芳胺的碱性	204
混酸硝化实验通法	165	三、温度	204
间硝基苯甲醛的制备	165	§ 3-4 重氮化方法	204
§ 2-7 亚硝化反应	166	一、碱性较强的芳胺的重氮化——顺加	
一、酚类的亚硝化	167	法	205
二、芳叔胺的亚硝化	167	二、碱性较弱的芳胺的重氮化——快速	
§ 2-8 磺化反应	168	顺加法	205
一、概述	168	三、碱性很弱的芳胺的重氮化——浓酸	
二、影响磺化的主要因素	173	法	205
(一)磺化剂的浓度和用量	173	四、含酸性吸电子基的芳胺的重氮化	
(二)温度	174	——顺加或反加法	206
(三)添加剂	175	五、氨基酚的重氮化——弱酸介质法	206
三、主要磺化法及磺化副反应	175	六、芳二胺的重氮化	206
(一)浓硫酸和发烟硫酸磺化法	175	(一)邻二胺类	206
(二)氯磺酸磺化法	176	(二)间二胺类	207
(三)烘焙磺化法	177	(三)对二胺类	207
(四)磺化的副反应	178	七、连续重氮化法	207
四、芳磺酸的分离	179	§ 3-5 重氮化合物在合成上的应用	208
(一)稀释法	179	一、桑德迈尔反应	208
(二)盐析法	179	二、重氮基被碘置换	209
(三)脱硫酸钙法	180	三、席曼反应	209
五、磺化反应的应用	181	四、重氮盐的水解	212
苦味酸的制备	185		
§ 2-9 芳环上的亲核取代反应	190		

五、重氮基被硝基置换	213	的合成	272
六、重氮基被氢置换——重氮基的还原	214	一、氯甲基化反应	272
七、还原重氮盐为芳肼	216	氯甲基化反应的实验通法	274
重氮盐的应用示例	217	2-羟基-5-硝基氯苄的合成	275
1. 邻甲苯甲腈的制备	217	二、二氨基二苯甲烷的合成	275
2. 对氟苯甲酸的制备	217	§ 4-8 芳环系与醛、酮的反应	276
3. 苯肼盐酸盐和苯肼的制备	218	§ 4-9 维尔斯梅尔甲酰化反应	278
§ 3-6 偶合反应	219	维尔斯梅尔甲酰化实验通法	280
一、影响偶合反应速度的因素	219	9-蒽醛的合成	280
(一)芳环上的取代基	225	复习思考题与习题	281
(二)介质的酸度	225	第五章 缩合反应	284
(三)温度	228	§ 5-1 概述	284
(四)浓度	228	一、羰基化合物的反应性能	284
二、偶合反应的定位规则	228	二、影响羰基化合物反应速度的因素	285
(一)苯系	228	(一)羰基碳的亲电性	285
(二)萘系	229	(二)空间效应	285
三、偶合反应在合成上的应用	231	(三)试剂的亲核性	285
四、偶合反应的一般操作	235	(四)催化剂	285
偶合反应应用示例	236	三、羰基杂原子类似物	286
1. 甲基橙的制备	236	第一部分 羰基化合物与路易斯碱的反应	
2. 直接枣红的合成	237	§ 5-2 醛、酮与胺和氨的衍生物反应	286
复习思考题与习题	248	一、与伯、仲胺反应	286
第四章 傅-克反应及其相关反应	252	制备烯胺的通法	290
§ 4-1 傅-克反应的催化剂	252	二、醛、酮与氨的衍生物反应	290
§ 4-2 傅-克反应的溶剂和注意点	253	§ 5-3 β -二羰基化合物与肼、含咪唑键化合	
§ 4-3 傅-克烷化反应	254	物及酚反应	297
一、烷化剂	254	一、与肼反应——吡啶合成法	297
二、应用的局限性	255	二、与含咪唑键化合物反应——嘧啶合成	
三、反应的特点	256	法	300
四、傅-克烷化反应的应用	258	三、与酚类反应——香豆素合成法	303
傅-克烷化反应的实验通法	259	§ 5-4 醛、酮与醇或硫醇反应	303
二苯甲酮的合成	260	制备缩醛(酮)的通法	308
§ 4-4 傅-克酰化反应	261	1. 二乙醇缩醛(酮)	308
一、酰化剂	261	2. 缩酮	308
二、傅-克酰化和烷化反应的比较	261	3. 乙二醇缩醛(酮)	308
三、傅-克酰化反应的应用	263	§ 5-5 羧酸及其衍生物与路易斯碱反应	308
(一)合成开链酮(以酰氯或一元羧酸酐作酰		一、影响羧酸及其衍生物反应活性的因	
化剂)	263	素	308
(二)合成酮酸和环酮	264	二、羧酸及其衍生物的醇解——酯的合	
用酰氯进行傅-克酰化反应的实验通法	267	成	309
对溴苯乙酮的合成	267	(一)羧酸与醇反应——直接酯化法	309
§ 4-5 宁基反应及其应用	267	羧酸酯化的实验通法	312
§ 4-6 赫施反应	271	(二)酰氯、酸酐与醇、酚反应——间接酯化	
§ 4-7 氯甲基化反应和二氨基二苯甲烷		法	315

1. 酰氯和酸酐的制备	315	五、 β -二羰基化合物的烷化和酰化	385
制备酰氯的通法	316	(一) β -二羰基化合物烷化的一般问题	385
2. 酰氯的醇解和酚解	319	(二) β -二羰基化合物的烷化	389
3. 酸酐的醇解和酚解	319	(三) β -二羰基化合物的酰化及酰化物的裂解	393
(三) 酯与醇、酸反应——酯交换	321	β -二羰基化合物的烷化、酰化和酰基乙酰乙酸乙酯裂解通法	398
三、羧酸及其衍生物的氨解及胺解——酰胺及酰亚胺的制备	322	§ 5-8 插烯羰基化合物的反应	398
(一) 羧酸与氨或胺反应	322	一、插烯物及其反应特点	398
(二) 酰氯与氨或胺等反应	323	二、斯克劳普反应	400
(三) 酸酐与氨或胺反应	324	三、迈克反应	403
(四) 酯与氨或胺等反应	326	(一) 反应条件的选择	403
四、羧酸衍生物的水解——羧酸的制备	328	(二) 迈克反应及其产物在合成上的应用	405
§ 5-6 腈和特殊羰基化合物与路易斯碱反应	329	迈克加成的实验通法	409
一、腈的水解和醇解	329	复习思考题与习题	409
二、特殊羰基化合物的醇解和氨(胺、胍)解	331	第六章 氧化反应	416
(一) 二硫化碳与醇、氨、胺或胍反应	331	§ 6-1 高锰酸钾氧化法	417
(二) 乙烯酮及其二聚物与醇、胺等反应	335	一、概述	417
第二部分 羰基化合物与 O—H 酸性化合物的反应		二、高锰酸钾氧化法的应用	418
§ 5-7 醇醛缩合反应和有关反应	338	(一) 芳烃的氧化	418
一、影响碳负离子形成的因素	338	(二) 芳环侧链的氧化	418
二、醇醛缩合反应及缩合方式	339	异烟酸的制备	419
(一) 醛-醛和酮-酮缩合	340	(三) 烯炔和烯键的氧化	419
(二) 醛-酮缩合	343	十三烷酸的制备	421
醇醛缩合实验通法	345	(四) 醇类的氧化	422
三、醛、酮与含活泼 α -氢的化合物缩合	348	(五) 醛、酮的氧化	422
(一) 醛与酸酐缩合——珀金反应	348	§ 6-2 铬酸氧化法	423
(二) 醛与酰胺基乙酸缩合——埃伦迈尔-普勒反应	352	一、铬酸及其衍生物	423
(三) 醛、酮与活泼亚甲基化合物缩合——柯诺瓦诺格反应	353	二、铬酸氧化法的应用	424
柯诺瓦诺格反应的实验通法	366	(一) 芳环及其侧链的氧化	424
苯亚甲基丙二酸二乙酯的制备	367	(二) 醇的氧化	427
(四) 醛、酮与 α -卤代羧酸酯缩合——达参斯反应	367	1, 3-二氯丙酮的制备	428
(五) 醛、胺与活泼氢化合物缩合——曼尼希胺甲基化反应	368	(三) 酚及芳胺的氧化	429
曼尼希碱(盐)的制备通法	375	§ 6-3 卤素及其含氧酸盐氧化法	430
四、酯与含活泼 α -氢的化合物缩合	377	卤仿反应的应用示例——三甲基乙酸的制备	432
(一) 克莱森缩合	377	蒽醌的制备	434
(二) 狄克曼反应	382	§ 6-4 硝酸氧化法	435
酯缩合的实验通法	383	己二酸的制备	436
		§ 6-5 过氧化物氧化法	437
		一、过氧化氢氧化	437
		(一) 碱性过氧化氢氧化	437
		碱性过氧化氢氧化法的应用示例——邻甲苯甲酰胺	439
		(二) 酸性过氧化氢氧化	439

(三)中性过氧化氢氧化	440
二、有机过氧酸氧化	441
(一)常用有机过氧酸的制法	441
(二)过氧酸氧化的应用	442
复习思考题与习题	445
第七章 还原反应	448
§ 7-1 金属与供质子剂还原法	448
一、常用金属与供质子剂及其还原作用 的解释	448
二、常用金属-供质子剂的还原作用及 其应用范围	449
(一)钠-醇——鲍维尔特-布兰克还原法	449
1. 10-癸二醇的制备	451
(二)锌汞齐-盐酸——克莱门森还原法	452
γ -苯丁酸的制备	453
(三)锌-供质子剂	455
锌粉-水、酸还原法的应用示例	459
1. 铜铁试剂的制备	459
2. 硫酚的制备	460
(四)锡(或氯化亚锡)-盐酸	460
(五)铁-水、醋酸	461
2, 4-二氨基甲苯的制备	465
三、裂解还原和重键还原	465
§ 7-2 含硫负离子还原法	466
硫化物和硫化合物还原法的应用示例	469
1. 2-氨基-4-硝基苯酚的制备	469
2. 1-氨基-4-萘酚及其盐酸盐的制备	469
§ 7-3 金属氢化物还原法	470
一、有机合成上常用的金属氢化物	470
二、氢化铝锂还原	471
(一)氢化铝锂的制备及性质	471
(二)氢化铝锂的还原性能	471
(三)使用氢化铝锂的注意点	472
(四)氢化铝锂还原法的应用	473
三、硼氢化钠还原	474
(一)硼氢化钠的制备和性质	474
(二)硼氢化钠还原法的应用	474
§ 7-4 黄鸣龙还原法及其改进	476
一、概述	476
二、使用黄鸣龙还原法的注意点	476
三、黄鸣龙还原法的应用	477
四、黄鸣龙还原法的改进	478
对甲氧基甲苯的制备	479
§ 7-5 醇金属催化还原和氧化法	479

一、醇金属催化还原——梅尔魏因-庞 多夫-韦莱反应	479
(一)反应的特点和优点	480
(二)还原的注意点及终点的检验	480
(三)应用	481
二、醇金属催化氧化-奥彭瑙尔反应	482
§ 7-6 催化氢化法	482
一、概述	482
二、多相催化反应的基本过程	483
三、有关多相催化剂的基本知识	484
(一)活性与选择性	484
(二)比表面	484
(三)载体	485
(四)助催化剂	485
(五)毒剂和抑制剂	485
四、常用氢化催化剂的制备及应用范围	485
(一)镍催化剂	485
(二)铂催化剂	487
(三)钨催化剂	487
五、影响氢化反应的主要条件	488
(一)温度	488
(二)氢压	488
(三)溶剂	488
(四)催化剂的用量	489
(五)加料方式	490
(六)搅拌	490
六、催化剂的再生与回收	490
七、催化氢化的安全事项	490
八、催化氢化的应用	491
(一)羰基化合物的氢化	492
(二)酯和腈的氢化	492
(三)硝基化合物及其他含氮化合物的氢化	494
(四)烯、炔的氢化	494
(五)缩合同时氢化	494
催化氢化法的应用示例—— β -苯乙胺的制 备	496
九、催化氢解	497
(一)脱卤氢解	497
(二)脱苄氢解	498
复习思考题与习题	500
第八章 氨基化反应	503
§ 8-1 胺及其衍生物的一般制法	503
一、卤代烷的氨(胺)解	503
N -羧乙基- N , N' , N'' -乙二胺三乙酸的合	

成	505
二、卤代芳烃的胺解	505
三、醇的氨(胺)解	506
四、醛、酮的还原胺化	507
§ 8-2 纯胺的制备	508
一、伯胺的制备	508
(一)加布里尔(Gabriel)合成法	508
(二)德勒平(Delepine)合成法	510
(三)里特(Ritter)合成法	511
(四)布赫尔(Bucherer)合成法	512
(五)霍夫曼(Hofmann)酰胺降解合成法	513
酰胺降解反应的实验通法	514
二、仲胺的制备	514
(一)季亚胺盐水解法	514
(二)磺酰胺水解法	514
(三)氰酰胺水解法	515
三、叔胺的制备	515
纯伯、仲胺的制备示例	515
1. γ -二正丁氨基丙胺	515
2. 对甲氨基苯酚硫酸盐	517
§ 8-3 季铵盐及其应用	518
一、制季铵碱	519
二、制芳醛和杂环醛	519
(一)索木莱特(Sommelet)法	519
(二)克勒恩克(Kröhnke)法	520
§ 8-4 氨基酸的合成	521
一、 α -氨基酸的合成	521
(一) α -卤代羧酸氨解法	521
(二)索伦森(Sørensen)法	523
(三)活泼亚甲基化合物亚硝化-还原法	523
(四)斯特雷克(Strecker)法	525
二、一般氨基酸的合成	526
(一)内酰胺水解法	526
(二)二酰亚胺降解法	527
(三)氨基脲水解法	527
复习思考题与习题	528
第九章 格氏试剂及其应用	531
§ 9-1 影响格氏试剂生成的因素	531
一、卤代烃	531
二、镁	532
三、溶剂	532
四、活化剂	533
§ 9-2 制备格氏试剂及格氏反应的一般操作	533

一、格氏试剂的制备	533
二、格氏试剂的测定	534
三、格氏反应的一般操作法	535
§ 9-3 格氏试剂的应用——格氏反应	535
一、加成反应	535
(一)与醛、酮加成	536
(二)与酯、环氧乙烷加成	537
(三)与酰氯、腈加成	538
(四)与二氧化碳加成	539
二、取代反应	539
(一)与卤代烷、硫(磺)酸烷酯反应	540
(二)与金属、非金属卤化物反应	541
(三)与原甲酸酯反应	541
(四)与活泼氢化合物反应	541
复习思考题与习题	545

第 IV 篇 重要溶剂的提纯与干燥

甲醇	547
乙醇	547
丙酮	547
正丁醇	548
乙醚	548
醋酸乙酯	548
三氯甲烷氯仿	548
四氯化碳	549
甲酸(蚁酸)	549
冰醋酸	549
乙腈	549
正己烷	550
石油醚	550
苯	550
甲苯	550
三氯乙烯	550
四氢呋喃	550
1,4-二氧六环	551
乙二醇	551
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	551
二甲基亚砜(DMSO)	552
六甲基磷酰三胺(HMPPT)	552
硝基苯	552
附录一 常见元素的原子量表	553
附录二 常用溶剂的物理常数	554
附录三 可混溶剂对	556

附录四	几种普通的不可混溶或微混 溶的溶剂对	558	表 5-14	氢氧化钾溶液	564
附录五	常用酸碱等溶液的相对密度 和百分组成表	559	表 5-15	碳酸钠溶液	565
表 5-1	乙醇溶液	559	表 5-16	碳酸钾溶液	565
表 5-2	甲醇溶液	559	表 5-17	氯化钠溶液	565
表 5-3	盐酸溶液	560	表 5-18	氯化钾溶液	565
表 5-4	硫酸溶液	560	表 5-19	亚硝酸钠溶液	566
表 5-5	硝酸溶液	561	附录六	水的蒸气压力和相对密度 (0~35°C)	567
表 5-6	醋酸溶液	561	附录七	常见化学危险品危险性一览 表	570
表 5-7	甲酸溶液	562	附录八	气瓶漆色	597
表 5-8	磷酸溶液	562	附录九	化学危险品混存禁忌表	601
表 5-9	氢溴酸溶液	563	附录十	有害物质的排放标准	602
表 5-10	氢碘酸溶液	563	表 10-1	工业废气	602
表 5-11	发烟硫酸	563	表 10-2	工业废水	602
表 5-12	氨的水溶液	564	主要参考书		603
表 5-13	氢氧化钠溶液	564			

绪 论

一、有机合成的任务和有机合成工业的分类

利用化学方法将单质、简单的无机物或有机物制成比较复杂的有机物的过程称作有机合成。

从有机合成这门学科的发展来看,它的任务有三。

(1) 通过合成证明分子的结构。过去,几乎每一个化学家在测定一个结构后,总要通过合成的方法来加以证实。不达此目的,似乎这个工作就不完整。近 20 多年来,由于物理分析方法的进步,结构的测定可以很准确地完成。因此,用合成方法来证实结构,就不是完全必要的了。有时,合成可以走在测定结构的前面,也可以和测定结构同时进行。

(2) 合成有优良性能或重大理论意义的化合物,进而研究其性质与结构的关系,或研究反应历程,验证新理论。

(3) 合成工业所需的具有各种性能的化合物,并建立有效的生产方法。凡与生活密切相关的物质(除食物外)大部分是有机合成的产物。有机合成发展到今天,大多数有机化合物都可以生产出来。

用合成的方法生产有机化学产品的工业叫做有机合成工业。根据它承担任务的不同,可分为基本有机合成(重有机合成)及精细有机合成工业两大类。

基本有机合成工业的任务是,从廉价、易得的天然资源(如煤、石油、天然气等)开始,经过一次或几次化学加工,生产出最基本的有机原料。这类产品最重要的有“三烯”(乙烯、丙烯、丁烯)、“三苯”(苯、甲苯、二甲苯)、“一炔”(乙炔)和“一萘”(萘)。然后,再把这些最基本的有机原料、农林加工产物和副产物以及无机原料(水、石灰石、食盐、空气)采用高温高压或低温、低压催化等技术,进一步加工成数以万吨计的各种类型的重要的有机原料。其主要产品有甲醇、乙醇、乙二醇、甘油、甲醛、醋酸、醋酸酐、丙酮、邻苯二甲酸酐、苯乙烯、苯酚、丙烯腈、氯乙烯等数十种。其中,某些本身具有独立的用途就可作为产品,而大部分则是作为生产“三大合成”材料(塑料、橡胶和纤维)的原料。

精细有机合成工业的任务是,生产合成药物、染料、农药、试剂、香料、高能燃料、炸药、增塑剂、表面活性剂、燃料抗震剂、橡胶配合剂(如促进剂、防老剂、软化剂)和印染行业用的各种助剂等。这类工业的特点是,产品品种多、数量较少、质量要求高。产品的合成,操作较复杂、细致,属知识密集型行业,要求生产者有较好的素质。

这两类有机化工工业对于国计民生都是缺一不可的。没有精细有机合成工业,就没有丰富多彩、满足人民生活日益增长所需的各种有机产品;没有基本有机合成工业,精细有机合成工业也就“巧妇难为无米之炊”了。

二、有机合成化学的讨论方法

随着有机合成工业的发展,有机合成化学已成为一门独立的、范围广泛的学科。在有机合成方法的研究中,经过有意识的寻找,或无意识的发现某一现象,再有意识的追踪,无论在合成反应、试剂或技术方面都取得了丰硕的成果。例如,到目前为止,已研究得较清楚的有机反应达三千多。其中在有机合成上有普遍使用价值者在二百以上。国外已商品化的有机试剂约五万余种。面对这么多反应和试剂,必须分类研究。讨论有机合成化学的方法大致有四种。

(1) 按合成对象所具有的官能团讨论 有机化合物的数目繁多,但按官能团来分,只有烷、烯、炔、卤代烃……等十多种类型。学习有机合成时,可讨论这些类化合物的一般合成法及个别重要化合物的合成法。

(2) 按合成时所采用的单元操作(工艺)法讨论 从原料出发制成的产品是多种多样的。但制备过程都包括两个阶段,即原料→中间体和中间体→产品。在这一过程中采用的单元操作方法有:氧化、还原、硝化、磺化、卤化、重氮化、偶合、酰化、缩合……等。

(3) 按反应历程讨论 有机反应成百上千,就其历程可分为取代、消除、加成、重排和周环反应等。

(4) 按反应中键的断裂和形成讨论 有机合成的方法很多,但归根结蒂,都是旧键的断裂和新键的形成。按键的断裂和形成来讨论是最理想的。因为,这便把数目繁多的反应归纳成少数几种键,如 C—X、C—H、C—N、C—S、C—O 和 C—C 键的形成。讨论这些键的形成,容易找到它们的内在联系和相似性。

本书主要是将 2、3 两种方法结合起来讨论的。

三、化学试剂在我国经济建设中的作用

化学试剂简称试剂。主要是指分析化验样品、科研和教学所使用的纯净化学品。它们广泛应用于工农业生产、科研、文教卫生和国防……等方面。

为了正常地生产出合格的工业产品,需要对原料、半成品和成品进行检测以及在生产中进行中间控制。化学试剂乃是检验的重要工具,是很多行业实行全面质量管理,不断提高产品质量的必要条件。

为了提高农作物的产量和质量,需要用化学试剂来测定土壤、肥料和作物中的营养成分,如氮、磷、钾等元素的含量和酸碱度,以指导合理施肥,实行科学种田。在农业科学研究、培育良种、农田水利建设、人工降雨等方面,也需要多种化学试剂。

电子技术,尤其是大规模集成电路,需要品种多、质量高、数量大的化学试剂。半导体工业需要用“三超”(纯、净、精密)试剂。例如,在制作电路板、处理硅单晶平面时,在十道工序中,需用莫斯(MOS——指金属、氧化物、半导体三词英文字首的简称)试剂和分辨率极高的光刻胶以及和它配套的显影剂、清洗剂、脱胶剂,共计 300~400 种。

各大专院校、中专学校进行教学实验以及各医院、防疫站进行临床检验,都需要多种化学试剂。随着教学、科研和医疗保健事业的发展,所用试剂的品种和门类将日益增多。为了满足

生命科学发展的需要,增加更多的试剂新品势在必行。

随着现代生产和诊断技术迅速发展,具有灵敏、准确、快速、简便等特点的仪器分析法发展很快,要求提供相应的仪器分析用高纯溶剂和试剂。如高效液相色谱仪所用的吸附剂和载体;气相色谱分析用的参比物、标准品、固定液、固定相等配套试剂;核磁共振分析用的重氢试剂和位移试剂等。这些试剂品种、规格繁多,配套性强,是现代实验中不可缺少的。

环境科学的发展,开辟了化学试剂新的应用领域。例如,生活饮水和废气中有害物质的检测以及粮、油中致癌物的化验所需常用试剂约一、二百种。目前,环境保护用试剂已成为一个新门类。其品种很多,仅多氯联苯系列就需一、二百种。

此外,在激光技术、光导纤维、遗传工程和高真空镀膜技术等方面,也都离不开化学试剂。

综上所述,化学试剂在加速我国工农业生产、实现科学技术现代化,特别是在新技术革命中都起着重要作用。因此,人们称它是检验产品质量的“眼睛”,是科研的先行、前哨,被誉为科技人员的“文房四宝”(资料、信息、仪器、试剂)之一。

四、化学试剂的分类

化学试剂分类的方法有多种,着眼点不同,分类的方法就不一样。在此只介绍一种使用较普遍、按用途和化学组成分类的方法。

西德的伊·默克(E. Merck)公司、瑞士的弗鲁卡(Fluka)公司、日本的关东化学公司……和我国,都是采用这种分类法。例如,1981年我国把经营的8561种试剂分成十大类和若干小类。

(1) 无机分析试剂 用于化学分析的一般无机化学品。主要有金属单质和氧化物以及酸碱盐等试剂。纯度一般高于99%。

(2) 有机分析试剂 用于化学分析的一般有机化学品。主要有烃类、醛、酮、醚等试剂及其衍生物。纯度较高,杂质较少。

(3) 特效试剂 在无机分析中用于测定、分离或富集元素所专用的一些有机试剂。如沉淀剂、萃取剂、显色剂、螯合剂和指示剂等。

(4) 基准试剂 指纯度高、杂质少、稳定性好、化学组成恒定的化合物。主要用于标定标准溶液的浓度。分为容量分析、pH测定和热值测定三个小类。每小类又分为第一基准和工作基准两个级别。前者的纯度为99.98~100.02%,其检定由国家计量科学研究院进行。我国目前已有的品种为:邻苯二甲酸氢钾、无水碳酸钠、氯化钠和重铬酸钾。后者纯度为99.95~100.05%。试剂厂利用第一基准作为检测工作基准试剂的标准。工作基准试剂除上述四种外,还有草酸钠、三氧化二砷、碘酸钾、氧化锌、苯甲酸等9种。

(5) 标准物质 用作化学分析或仪器分析的对比标准,或用于仪器校准。标准物质分为:有机分析标准品、微量分析试剂、农药分析标准品、折光率液、当量溶液等五小类。

(6) 指示剂和试纸指示剂 用于容量分析滴定终点的指示和检验气体或溶液中某些物质的存在。指示剂分为酸碱指示剂、氧化-还原指示剂和吸附指示剂等小类。

(7) 仪分试剂 分为原子吸收光谱标准品、色谱用试剂(包括固定相、固定液、标准品及液

相色谱用的各种填料等)、电子显微镜用试剂、核磁共振测定用溶剂、极谱用试剂、光谱纯试剂、分光纯试剂和闪烁试剂等。

(8) 生化试剂(现在也包括临床诊断、医学研究用的试剂) 用于生命科学研究。分为生物碱、氨基酸、抗生素、糖类、酶类(酵素)、甘油酯和磷脂、蛋白质、激素、维生素、生物染色剂、诊断用试纸、核苷和核苷酸、多肽、甾族化合物(类固醇)、辅酶、培养基、生物缓冲物质和分离工具试剂等。

(9) 高纯试剂 其纯度通常在 4N(即 99.99%) 以上, 杂质控制在 ppm 级或更低的范围。

(10) 液晶 在一定温度范围内具有流动性和表面张力并呈现光学各向异性的有机化合物。

五、化学试剂的标准和鉴定

试剂标准是对其质量、规格、技术要求、测试手段、检测规则等所制定的规范和准则。它是积累了人们在试剂生产和使用方面的经验, 根据社会生产的需要和试剂水平而制定的。它是试剂生产和流通中一种共用的技术依据, 也是评定试剂质量的准则。

(一) 试剂的标准

试剂的标准分为三种: 国家标准、部标准和企业标准。

(1) 国家标准(GB) 其编号由顺序号和年代号组成, 都用阿拉伯数字, 中间加一横线(以下标准同此)。例如, GB657-65 表示国家标准 657 号于 1965 年颁布。

凡对国家经济、技术发展影响较大, 生产与科研广泛使用的试剂品, 必须制订全国统一的标准。该标准由化工部提出, 经国家标准局批准后颁布施行。

(2) 部标准(HG) 使用面较广的试剂品须有全国试剂行业统一的标准。它由化工部组织制订、审批和颁布并报国家标准局备案。

除部颁标准外, 还有部颁暂行标准(HGB)。编号形式同上。是化工部颁布暂行的试剂标准。

(3) 企业标准(Q/HG) 指在试剂行业或一个地区内统一执行的标准。由化工厅(局)或省、市级标准局审批颁布。没有国家标准或部标准的试剂品, 都要制订企业标准。

对新试剂品、试销品或特殊定货, 试剂厂可自行制订“参考规格”(厂订标准)。

上述三种标准的关系是: 部标准不得与国家标准相抵触; 企业标准不得与国家标准和部标准相抵触。对已有国家标准和部标准的试剂, 企业可制订高于这两种标准的质量标准(如内控指标、专用标准等), 使试剂品具有独特的质量优点, 以提高市场竞争能力。为了满足出口需要, 企业还可采用国外先进技术标准。也可根据客户的特殊要求, 组织生产和供货。

(二) 试剂的规格

试剂的规格, 一般是按其用途和纯度、杂质含量来制定的。我国对通用试剂制订了四种常用规格: 一级(GR)、二级(AR)、三级(CP)和四级(LR)。

1974 年, 全国化学试剂标准化工作会议决定, 通用试剂按用途划分为分析纯和化学纯两个规格标准, 逐步取消一级和四级试剂, 以趋规范化。