

高等學校教學用書

中間體及染料化学 實驗指導

B. M. 罗基奧諾夫

B. M. 波哥斯洛夫斯基著

A. M. 費德諾娃

高等学校教学用书



中间体及染料化学实验指导

B. M. 罗基奥诺夫, B. M. 波哥斯洛夫斯基, A. M. 费德诺娃著
馬 中 陈 演 译

江苏工业学院图书馆
藏书章

高等教育出版社

原 序

對於有機化學實驗，已經有許多極好的教本。這些教本使學生們能夠深入地鑽研有機合成中的基本的而且最重要的化學反應。

但是一切這些教本，都沒有注意到對於某些專業（染料化學、有機工業、藥物化學等）極為重要的化學作業。

我們提供這一教本，企圖以之彌補染料化學方面的這一個缺憾，並企圖使選習染料化學的或選習紡織品化學工藝的學生能夠深入地鑽研中間體及染料化學中最重要的作業方法。

本書中所述的合成方法，曾實際試用於莫斯科紡織學院（Московский текстильный институт）的染料化學實驗室中以及以門德列夫命名的榮獲列寧勳章的莫斯科化工學院（Московский Ордена Ленина химико-технологический институт）的有機化學實驗室中。

這些合成方法，有的採自著者們自己的實驗報告，有的採自著名的教本及期刊。

在合成方法的敘述中，僅提及主要的反應而略去一切理論的探討。因著者抱有這樣的見解：高年級學生應有獨立工作的能力，不僅應獨立閱讀教科書，還要獨立閱讀教師所指定的原始文獻。

為作業進行的便利起見，於每一種配料的製備的敘述中，都列出了合成進行時所必需的原料及其份量，且介紹了所需的適當的儀器和設備。

並條件地指出了進行每一實驗的最長時間。

從這些說明中，教師和學生對於每一實驗的一切條件和難點，可以得到明確的觀念。

對於某些染料（如偶氮染料、硫化染料以及許多茜素染料）的收量，都已舉出有效數值。

本書附錄中有染色方法的實例。每一個學生或每一個小組於實驗時製得染料後，須鑑定其質量，染色的條件必須一致，所以染色條件必須確定。本書附錄中的染色方法實例，就是爲此而設的。

作者還要指出，此書之編，不僅希望有助於染料和紡織工業上培養優秀的新幹部，且希望對於有機化學實驗室作業方面有所裨益。

最後，本書著者謹請同道的同志們指出本書可能有的缺點，並請同志們就自己工作中所遇到的各種配料提出更好的製備方法。

斯大林獎金榮膺者，科學院院士羅基奧諾夫 (В. М. Родионов)

凡 例

本書採用下列略語及簡化符號：

1. 試劑 分子式後面括號內的數字表示此物質的比重。

例如： $\text{H}_2\text{SO}_4(1.84)$ ——硫酸，比重 1.84。

對於鹽類的溶液及酸鹼的稀溶液，其分子式後面括弧內的百分數，係表示物質在 100 毫升溶劑(水)中的百分含量(以克計)。

例如： NaOH 溶液(10%)——即 10% 的氫氧化鈉溶液。

凡未經特別指明者，本書所用之：

酒精——為 96% 的乙醇；

醚——為乙醚。

在“原料”項內，未列入指示劑、冰、酸化及鹼化時所用的酸和鹼，以及某些輔助試劑及輔助物質。

2. 儀器及設備 儀器名稱後面括號內之數字係表示該儀器的容積的毫升數。

例如：燒杯(200)——即玻璃燒杯，容積 200 毫升。

燒瓶(250)——即平底燒瓶，容積 250 毫升。

特種儀器(瓷的、厚壁玻璃的等)都經特別指明。

如未經特別指明之冷凝器，則所使用者皆為普通形式的冷凝器(李比希氏冷凝器)。

在“儀器”項內未列入輔助的儀器(如攪拌器、浴槽、乾燥器、溫度計等)，一些小用具及物料(如小漏斗、玻棒、濾紙等)亦未列入。

3. 收量 本書所註明之收量皆指對理論收量的百分數。

只有在合成時所得到的物質為不純物或收量不穩定時，收量百分數才未予證明。

化合物之分子量皆用整數，這對於計算收量來說已完全足夠，蓋收

量照例應以最小的數字表示。

4. 一般操作 吸濾 除特殊指明者外，本書所述吸濾方法皆採用布氏漏斗(Воронка Бюхнера)及濾紙。

乾燥 半成品的乾燥在烘箱內進行，溫度為 $100-105^{\circ}$ 。

染膏的乾燥最好在鐵製的盤內或在玻璃片上進行。染料烘乾溫度照例不應超過 $85-90^{\circ}$ 。乾燥時也可以使用素燒瓷盤。

偶氮染料進行乾燥時其所得量常高於理論收量。一方面可以解釋為乾燥時未把水份完全去掉，另一方面是因為有其他雜質存在，主要的是氯化鈉，因使染料由溶液中鹽析析出時所用氯化鈉量超過需要量過多。

介質反應的測定 測定介質的反應可以採用：

a. 剛果紅試紙；

б. 藍色石蕊試紙；

в. 紅色石蕊試紙；

г. 噻唑黃試紙。

各種試紙的顏色在酸及鹼的作用下的變化情形

試 紙	介 質 反 應				
	強 酸 性	弱 酸 性	弱 鹼 性	鹼 性	強 鹼 性
剛果紅試紙	變 藍	顏 色 不 變			
藍色石蕊試紙	變 紅		顏 色 不 變		
紅色石蕊試紙	顏 色 不 變		變 藍		
噻唑黃試紙	顏 色 不 變				變 紅

目 錄

原序

凡例

第一篇 中間體化學 1

硝化反應 1

1. 苯磺酸.....	1
2. 4-苯酚磺酸.....	2
3. 對氨基苯磺酸.....	3
4. 4-硝基甲苯-2-磺酸.....	3
5. 1-萘磺酸.....	4
6. 2-萘磺酸.....	5
7. 2-萘酚-6-磺酸.....	6
8. 1,5-萘二磺酸.....	6
9. 1,3,6-萘三磺酸.....	7
10. 2-萘酚-3,6-二磺酸.....	7
11. 2-萘酚-6,8-二磺酸.....	8
12. 2-萘胺-6,8-二磺酸.....	9
13. 2-萘胺-5,7-二磺酸.....	9
14. 4-氨基萘磺酸-1.....	11
15. 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸.....	12
16. 1,5-萘二磺酸酐.....	13
17. 萘醌-1-磺酸.....	13
18. 萘醌-2-磺酸.....	14

硝化反應 16

19. 硝基苯.....	16
20. 1,3-二硝基苯.....	17
21. 1,2-及 1,4-硝基氯化苯.....	18
22. 1,2-及 1,4-硝基苯酚.....	19
23. 2-及 4-硝基甲苯.....	20
24. 3-硝基苯甲酸.....	21
25. 4-硝基乙酰苯胺及 4-硝基苯胺.....	22
26. 2,4-二硝基氯化苯.....	23
27. 1-硝基萘.....	24
28. 1,5-及 1,8-二硝基萘.....	25
29. 1-硝基萘-6-磺酸及 1-硝基萘-7-磺酸.....	26

30. 3-及4-硝基聯苯二甲酸	27
31. 4-硝基聯苯二甲酸	28
32. 1,5-二硝基蒽醌	29
33. 1-硝基-3,6,8-萘三磺酸	30
亞硝基化反應	31
34. 4-亞硝基二甲基苯胺	31
35. 4-亞硝基苯酚	32
36. N-亞硝基甲基苯胺	32
37. N-亞硝基二苯胺	33
38. 2-亞硝基-1-萘酚及4-亞硝基-1-萘酚	34
還原反應及氨基形成反應	36
39. 苯胺	36
40. 苯基羥胺	37
41. 氧化偶氮苯	38
42. 偶氮苯	38
43. 對稱二苯肼	39
44. 氫化肉桂酸	40
45. 4-氨基水楊酸	41
46. 4-氨基苯酚	43
47. 4-氯苯胺	44
48. 4-甲苯胺	45
49. 1,3-苯二胺	46
50. 6-硝基苯胺	47
51. N-乙酰-1,4-苯二胺	48
52. 2-氨基-4-硝基苯甲醚	49
53. 2-氨基吡啶	50
54. 2-氨基-4,6-二硝基苯酚	51
55. 1-萘胺	52
56. 1-氨基-2-萘酚	53
57. 1,4-氨基萘酚	54
58. 1-氨基-5-硝基萘	56
59. 1-萘胺-6-磺酸及1-萘胺-7-磺酸	57
60. 2-氨基蒽醌	59
61. 1,5-二氨基蒽醌	60
62. 磺代水楊酸	61
63. 1-氨基-3,6,8-萘三磺酸	62
氧化反應	65
64. 4-硝基苯甲酸	65
65. 對醌	66

66. 4,4'-二硝基-(對稱二苯乙烯)-2,2'-二磺酸	67
67. 1,2-萘醌	68
68. 1,4-萘醌	69
69. 聯苯二甲醌酐	70
70. 茜素	71
71. 松藍素	72
72. 聯苯二甲醌	73
73. 菲醌	74
74. 蒽醌	75
75. 苯甲醌	76
76. 亞硝基苯	77
鹵化反應及鹵素被取代反應	79
77. 溴化苯	79
78. 氯化苯	80
79. 一氯醋酸	81
80. 2,4-二硝基苯胺	82
81. 2,4,6-三溴間苯二酚	83
82. 1-硝基-3-溴化苯	84
83. 2,4-二硝基苯甲 醌	84
84. 2,4,6-三溴苯酚	85
85. 2,4,6-三氯苯酚	86
86. 1-溴化苯	87
87. 1-氯蒽醌	88
88. 2-硝基苯甲醌	88
重排反應及縮合反應	90
89. 水楊酸	90
90. 4-羥基苯甲醌	92
91. 肉桂酸	93
92. 水楊醛	94
93. 1-萘-4-磺酸	96
94. 2,3-羥基萘甲醌苯胺	97
95. 聯苯胺	98
96. 二甲基對二氨基聯苯	100
97. 二氨基二甲氧基聯苯	101
98. 苯亞甲基苯胺	102
99. 聯苯二甲醌酐胺	102
100. 降氮基苯甲醌	103
101. 兩苯駢嘔嘔	104
102. 氮基偶氮苯	106
103. 噻琳	106

104. 1-羥基嘧啶.....	108
105. 失水蠟酸苯胺.....	109
106. 2-萘胺.....	110
107. 蔥醌.....	111
108. 2-甲基蔥醌.....	113
109. 苯嵌蔥醌.....	114
110. 脫色劑.....	116
重氮化反應.....	117
111. 苯.....	117
112. 苯酚.....	118
113. 氯化苯.....	118
114. 2-溴化甲苯.....	119
115. 碘化苯.....	120
116. 苯甲醚.....	121
117. 苯肼-4-磺酸.....	122
118. 苯胺基重氮苯.....	124
119. 二苯硫代水楊酸.....	124
120. 2,2'-二甲基偶氮苯.....	126
121. 4-重氮苯酚-2-磺酸.....	127
芳香環上羥基的形成反應.....	129
122. 苯酚.....	129
123. 二硝基苯酚.....	130
124. 間位苯二酚.....	131
125. N-二乙基-3-氨基苯酚.....	132
126. 2-萘酚.....	133
127. 1-萘酚.....	134
128. 1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸.....	136
129. 1-氨基-8-萘酚-6-磺酸.....	137
130. 2-氨基-5-萘酚-7-磺酸.....	138
烷基化反應和醯化反應.....	140
131. 苯甲醚.....	140
132. 苯乙醚.....	141
133. 二甲基苯胺.....	141
134. 2-萘酚甲醚.....	142
135. 苯甲醚萘酚.....	143
136. 二苯胺.....	144
137. 乙醚苯胺.....	145
138. 甲醚苯胺.....	145
139. 1-苯基苯胺-8-磺酸.....	146

第二篇 染料化學 148

亞硝基染料及硝基染料 148

1. 苯二酚綠 148
2. 亞硝基- β -萘酚 149
3. 苦味酸 150
4. 瑪提修斯黃 151
5. 萘酚黃 C 152

二苯乙烯型染料 154

6. 日光黃 154
7. 直接凍黃 155

偶氮染料 158

概說 158

單偶氮染料 160

8. 茜素黃 160
9. 酸性間氨基苯磺酸黃 161
10. 酸性橙黃 162
11. 甲基橙 164
12. 樹脂酚黃 165
13. 橘橙 166
14. 甲基紅 167
15. 不褪紅 169
16. 酸性紅 C 170
17. 麗秀晶體紅 6P 171
18. 酸性茜紫 173
19. 紅色殺鏈球菌劑 174
20. 酸性天藍 175
21. 變色酸紅 2P 177
22. 偶氮黃素 $\Phi\Phi$ 178

雙偶氮染料 180

23. 剛果紅 180
24. 苯基紫紅 4B 181
25. 直接藍 183
26. 直接重氮元青 C 184
27. 直接紫 186
28. 直接耐晒黑 PO 187
29. 直接棕 188
30. 二胺紅 Φ 190
31. 酸性藍黑 191

32. 苯胺元青 A	193
33. 俾斯麥棕	196
奎偶氮染料	197
34. 直接墨綠	197
35. 直接棕 JX	199
36. 直接元 3	202
二苯基及三苯基甲烷型染料	205
37. 金色胺	205
38. 孔雀石綠	206
39. 鹽基亮綠	208
40. 副品紅	209
41. 甲基紫	210
42. 晶體紫	212
43. 苯胺天藍	214
44. 維克多利藍 B	215
醌型及二苯駢嘧喃型染料	217
45. 酞酐	217
46. 螢光黃	218
47. 曙紅	219
48. 班卡氏紫紅	220
49. 焦性沒食子酞	222
50. 采魯林	223
51. 玫瑰紅 C	224
52. 比洛尼恩	226
噁嗪(氧氮因)型、噁嗪(硫氮因)型及吡嗪(對二氮因)型染料	228
53. 鹽基性藍 2R	228
54. 紫酚藍	229
55. 沒食子青	231
56. 沒食子醌藍	232
57. 亞甲基藍	234
58. 亞甲基綠 B	233
59. 番紅 T	237
60. 硫化棕 K 染料的中間體吡嗪	239
61. 印杜林	241
62. 皮青	242
硫化染料	243
概說	243
63. 硫化黃 A	243

64. 硫化棕 2P	244
65. 硫化棕 K	245
66. 硫化黃	247
67. 海軍藍	248
68. 硫化亮藍	249
69. 硫化藍	250
70. 硫化綠	252
71. 硫化亮綠	252
72. 硫化元青	254
73. 硫化元	255
萘醌系媒染染料及酸性染料	257
74. 茜素	257
75. 對二羥基萘醌	258
76. 洋紅	259
77. 萘棕	260
78. 茜素橙	260
79. 茜素紅棕	261
80. 茜素藍 BC	262
81. 萘藍	263
82. 茜素紫青 B 及 CE	265
83. 茜素青綠 F	268
萘醌系鹽染料	271
84. 鹽染深藍 O	271
85. 鹽染藍 O	272
86. 阿果黃 BK	273
87. 陰丹士林黃 JK	274
88. 鹽染紅 KX	275
89. 萘醌-2,1-吡啶酮	276
靛類染料	278
90. 靛藍 (Bayer 法)	278
91. 靛藍 (Зандмейр 法)	279
92. 靛藍 (Гейман 法)	284
93. 溴靛藍	285
94. 靛洋紅	286
95. 硫靛紅 C	287
96. 3-氧化苯駢噁吩-2-吡啶靛藍	289
97. 苯駢乙炔苯駢噁吩靛藍	290
98. 2-苯駢噁吩-3-吡啶靛藍	291
99. 隱色靛藍	291

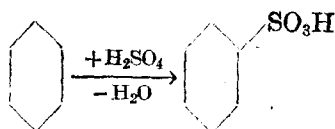
其他各種染料	293
100. 櫻草黃	293
101. 吡啶黃	295
102. 苯黃素	296
103. 酒石酸黃	298
104. 班氏綠	299
105. 3,3'-二乙基碘代硫獨烯青色素染料	300
106. 3,3'-二乙基碘代硫三烯青色素染料	303
附錄 各種染料的染色方法	306
I. 直接染料染棉方法	306
II. 鹼性染料染棉方法	306
III. 硫化染料染棉方法	307
IV. 靛藍及靛類染料染棉方法	307
V. 蔥醌系變染料染棉方法	307
VI. 在纖維上偶氮化及偶合以染棉的方法	308
VII. 酸性偶氮染料染毛方法	308
VIII. 先染色再行絡處理的染毛方法	308
IX. 鹼性染料染絲方法	308
俄中名詞對照表	310

第一篇 中間體化學

磺 化 反 應

1. 苯磺酸

分子量 158



原 料

儀 器

	克	
苯	78	圓底燒瓶(500)
發煙硫酸(SO_3 過量 5—8%)	300	滴液漏斗
NaCl 溶液 (30%)	—	燒杯(1000)
		布氏漏斗

所用時間: 0.5—1 日

於圓底燒瓶中放入發煙硫酸 (SO_3 過量 5—8%) 300 克, 燒瓶外部用水冷卻, 並於連續攪拌之下, 從滴液漏斗將苯 78 克在 10—15 分鐘的時間內逐漸注入。苯層消失後, 把反應混合物謹慎地傾入於四倍體積的冷的 NaCl 飽和溶液中。NaCl 溶液係用水冷卻。

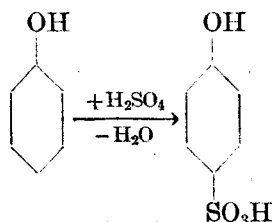
數小時後, 將析出的苯磺酸鈉鹽沉澱進行吸慮, 以 50—80 毫升的 NaCl 飽和溶液洗滌, 然後在 110° 使之乾燥。

收量: 190—200 克(含有 NaCl)。

在芳香族磺酸的各類衍生物中，以磺酰氯和磺胺的特性最為明顯，所以用這兩類衍生物鑑別芳香族磺酸。磺酰氯係由 PCl_5 與磺酸的鈉鹽進行作用而得（參考 1,5-萘二磺酰氯的製法，本書第 13 頁），磺胺則易於從氨與磺酰氯進行作用而得。

2. 4-苯酚磺酸

分子量 174



原 料		儀 器
	克	
苯酚	18.8	圓底燒瓶(100)
$\text{H}_2\text{SO}_4(1.84)$	22.0	布氏漏斗(小型)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	13.0	
Na_2CO_3 溶液 (10%)	—	

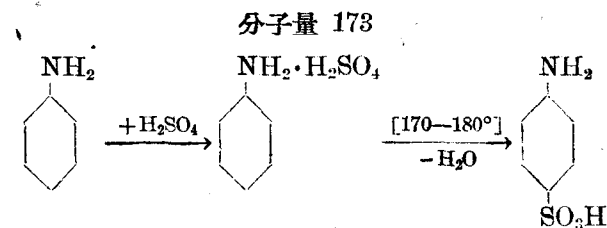
所用時間：0.5—1 日

苯酚 18.8 克與 H_2SO_4 (1.84) 22 克混合，混合物在水浴上加熱 15—20 小時，直至苯酚的氣味消失為止。

把反應產物注入 200 毫升冷水中，過量的 H_2SO_4 用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 13 克中和。濾去 CaSO_4 沉澱，濾液以 Na_2CO_3 處理（直至呈弱酸性反應為止），俾使苯酚磺酸的鈣鹽變為鈉鹽。濾去 CaCO_3 沉澱，溶液加以蒸發，直到開始結晶為止。慢慢使其冷卻，即見有苯酚磺酸鈉鹽的粗大晶體析出，其中含有兩個分子結晶水。

收量：約 28.8 克 (62%)。4-苯酚磺酰胺的熔點為 176° 。

3. 對氨基苯磺酸



原 料

	克
H_2SO_4 (1.84)	25.0
苯胺	23.0

儀 器

瓷皿(50)
燒杯(750)
布氏漏斗

所用時間: 1 日

H_2SO_4 (1.84) 25 克放置於瓷皿中, 於連續攪拌之下, 注入苯胺 23 克。所得黏稠物質(硫酸苯胺)在油浴上於 $170-180^\circ$ (溫度計放在反應物中) 加熱 5—6 小時。若取出的試樣能夠完全溶解於 NaOH 溶液 (5—6%) 中時, 反應即可認為已達終點。

把反應後的物質傾注於 500 毫升冷水中。將在冷卻後析出的對氨基苯磺酸施行吸濾, 並於骨炭存在之下在水中加以重結晶。

收量: 32—35 克 (64—70%)。

產物是無色斜方小晶體, 難溶於冷水。其醃胺的熔點為 163° ; 對乙酰氨基苯磺醃胺的熔點為 149° ; 對乙酰氨基苯磺醃胺的熔點為 219° 。

4. 4-硝基甲苯-2-磺酸

分子量 217

