

高等学校教学用书



中间体及染料合成原理

И. И. 伏洛茹卓夫著

高等教育出版社

14 高等学校教学用书



中间体及染料合成原理

Н. Н. 伏洛茹卓夫著
熊啟渭 高 榕等译

高等教育出版社

本書系根据苏联国立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的已故 Н. Н. 伏洛茹卓夫 (Ворожцов) 教授所著“中間体及染料合成原理”(Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей) 一書 1955 年第四版譯出。原書 1950 年第三版中譯本已在 1955 年分成上、中、下三冊出版,現由原譯者根据原書 1955 年第四版將中譯本作修訂,并合为一冊出版。

“中間体及染料合成原理”一書,是苏联已故教授伏洛茹卓夫(1881—1941)的一本巨著,于 1934 年初版。这是有系統有目的地处理这方面紛繁多的材料的第一本著作。這本書在 1940 年經他本人修訂再版,在 1950 年又經他兒子小伏洛茹卓夫教授作了第一次增補而出了第三版,复在 1955 年再經小伏洛茹卓夫作了重大的修改和补充而出了現在的第四版。这是一本名著,曾荣获斯大林獎金,并已譯成好几种外国文字在許多国家出版。本書經苏联高等教育部审定作为化工學院及化工系的教学参考書,并在苏联綜合大学“有机化学”教学大纲中列为主要参考書。

本書对染料及中間体合成方面古今中外的研究 and 实践結果作了分析批判,去蕪存精;从所發生的化学反应分类,归納为三大类十四种單元的化学过程而加以論列;有系統地闡明每种过程的基本理論、实际生产的方式和设备、重要生产过程的基本情况、以及每种过程的控制方法和产品的鑒定方法;同时还注意到了所有这些化学过程中的內在联系;此外亦反映了社会主义国家对于劳动保护和技术安全的充分注意。这是一本理論結合实际,确能解决实际問題的優秀著作。在本書內对于理論和实践方面的近代材料作了有系統的說明,更重要的是:本書不仅說明了在芳香族衍生物領域內有机合成工业的目前情况,而且指出了生产进一步發展的远景。

原書第四版是 1955 年在莫斯科出版的。参考文献收集到 1954 年底为止。第四版除了有修訂者小伏洛茹卓夫教授在序言中所指出的各項重大修訂以外,在其他各章中亦几乎均有重要的原則性修改,由这些修改可以看出修訂者在修正缺点和使內容赶上时代所作的努力。

本書适合于化工學院及化工系中間体及染料专业作为教材,并可供化学系教学参考,此外也是在有机合成工业部門(合成染料工业,化学制藥工业)中工作的科学工作者和工程技术人员的重要参考書。

参加中譯本譯校工作的为熊啟渭、高榕、陈允福、陈演汉、馬玉甲、朱長恩、王書金、張树政、賀年根、張尔慈、刘承俊、夏祖平、周勵、許維鈞、孙永嘉、刘悅山、李厚康、郑光倩、賈延根、馮建定、刘仲端、王傳信、吳树民、郑誠怡、胡庆昭、許宝昌、江建权、潘世霖以及大連工学院染料教研室。

中間体及染料合成原理

H. H. 伏洛茹卓夫著

熊啟渭 高榕等譯

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証出字第 054 号)

上海大东集成联合印刷厂印刷 新华书店发行

統一书号 15010-567 开本 787×1092 1/16 印張 47 1/8 插頁 4
字數 1,068,000 印數 1—3,000 定价(10) 6.90

1955 年 5 月土冊第 1 版(共印 5,000)

1955 年 6 月中冊第 1 版(共印 5,000)

1955 年 9 月下冊第 1 版(共印 5,000)

1958 年 12 月合訂第 1 版(修訂本) 1958 年 12 月上冊第 1 次印刷

第四版序言

在准备 И. И. 伏洛茹卓夫的“中間体及染料合成原理”一書的第四版时，利用了本書第三版問世以来所出現之各种資料(迄 1954 年为止的文献均包括在內)，来补充本書中的实际材料。

本書的第一章已經过改編以便符合苏联科学院化学部学部委员会报告中的概念和术语(“有机化学中化学結構理論的現况”，莫斯科版，1954 年)。在磺化、硝化和重氮化合物的变换等反应理論的說明中，也加入了某些肯定性的語句。

第十六章(“中間体和染料合成中的催化作用”)已从本書中删去，其中所包括的实际材料則分配于本書其他有关各章中。这样做法之所以合适，是因为在目前，催化方法在苯胺染料工业中的意义是如此重大，以致于例如在說明硝基化合物还原的反应或氧化反应时，如果不講到催化方法，則这种說明就將会是完全片面的。

由本書中删去催化作用的一般規律性是可能的，因为在 Б. И. 多尔郭夫的著作“有机化学中的催化作用”中包括着类似的材料。

本人对于国立化学科技書籍出版社的編輯 И. Б. 許維卓夫以及所有指出并协助改正本書缺点的同志們都致以最深切的謝意。

И. 小伏洛茹卓夫

1954 年 11 月

第一版序言摘要

在本書中，我們企圖對於主要用于苯胺染料工業中的合成變換，在理論與實踐的近代材料上作一有系統的說明。

本書說明了在芳香衍生物的領域內，有機合成工業的目前情況，我們希望在此書中提出合成中的某幾個一般性原則，對於在工業生產上已確立的方法作一科學的說明，並且如果有可能，就在着重地提出了生產進展已達到的境界和揭出了生產工藝部門需要更進一步的科學說明後，指出生產進一步發展的遠景。

本書首先是以作為高等學校的學生和專業人員的教科書來規劃的。但是由於考慮到工程技術人員要求把與他們有關的生產的基礎方面的新成就加以系統化，作者認為他也有責任更為詳盡地處理各個個別項目來幫助這一部分讀者。

說明工藝問題時，我們盡量不停留在瑣碎的問題上，而是作出最主要的結論和概述，這些結論和概述能有利於了解關於最重要的中間體和典型染料的合成中所用的生產操作原理。考慮到染料工業是其他有機合成生產的組成中心，它的意義在不斷地增長着，我們順便也就提到了染料工業中的中間體對於其他國民經濟部門的價值。

我們希望本書能使生產工作者在科學的基礎上更完全地熟悉生產過程，並且使他們認識到工藝學進一步發展的遠景。如果從事於進一步發展我國染料工業的研究者們，由於本書而產生了作更深入而有效的研究的企圖，則作者將感到無上的快樂。

H. 伏洛茹卓夫

第二版序言摘要

第三个五年计划是化学的五年计划

[录自联共(布)党第十八次代表大会决议]

本书第一版出版后已经过去五年。对于苯胺染料工业来说,这些年代是巩固早先已得到的胜利,并且在各种更为复杂的产品、各种更加坚牢和更加有价值的染料的生产中争取新地位的时代。

联共(布)党第十八次代表大会的历史性决议(根据莫洛托夫同志的报告)给苯胺染料工业在贯彻运用最新的成就方面,规定了新而更光荣的任务:加强生产,从间歇法改变到连续法,利用高压,发展电化学方法——所有这些都是在保证了巩固的技术规程下进行的。

在准备本书的新版时,我们尽可能并尽我们所知,在这一版中指出技术上和化学上的最新成就,以便使读者们关心到如何使它们最迅速地实现。我们对于说明大量生产中连续法的优越性(第二章至第七章)以及对于高压的应用(第二章至第七章)特别注重。

不应当将本书看作是百科全书或手册。虽然在每一章中都列有大量的原始文献,但我们当然没有把文献材料罗列完全。本书主要是作为高等学校学生的教科书。象在第一版中那样,用小字印刷的地方,教师们在第一次讲授时可以略去。为了教师们更加方便起见,那些最能符合于划分章节要求的各段都用小标题分开,这些分节是:作用的通论(反应过程与反应因素),实际进行的方法,最主要生产过程的基本要点,产品的鉴定和生产控制。

每一章中都分出“反应的理论解释”一节,在这一节中,以我们所能获得的最新材料为基础,从解释作用理论的化学工作中引出结论,并对于它们作批判性的说明。在某几章中,我们表明了自己所持的立场(第四章及第八章)。

我们尽可能完整地列举出苏联化学家们的工作。这一点之所以更为必要,是由于在许多合成作用中,苏联化学家们的工作不但是杰出的而且也是主要的。

И. 伏洛茹卓夫

1939年4月

参 考 書 刊 縮 写

- АКП—Анилинокрасочная промышленность (苯胺染料工业)。
 Ав. п.—Австрийский патент (奥地利專利)。
 Авт. свид.—Авторское свидетельство (发明者証書)。
 А. п.—Американский патент (США) (美国專利)。
 Б. п.—Британский (английский) патент (英国專利)。
 Бюлл.—Бюллетень (Сообщения о научных работах) Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева [以 Д. И. 門捷列夫命名的, 全苏化学会公报 (科学工作通报)]。
 Голд. п.—Голландский патент (荷蘭專利)。
 Г. п.—Германский патент (德国專利) (DRP, DP—патент ГДР 德意志民主共和国專利)。
 ДАН—Доклады Академии Наук СССР (苏联科学院报告)。
 Ж.—Журнал русского физико-химического общества (俄国物理化学会会誌)。
 ЖОХ—Журнал общей химии (普通化学杂志)。
 ЖПХ—Журнал прикладной химии (应用化学杂志)。
 Зав. Лаб.—Заводская лаборатория (工厂实验室)。
 Зап. г. п.—Патент ГФР (ДВР) (德意志联邦共和国專利)。
 Заявл.—Заявление о выдаче (патент) (发给專利公告)。
 Збірник I-ту ХТ АН УРСР—Збірник Інституту хемічної технології АН УРСР (乌克兰科学院化学工艺学院论文集)。
 Изв. АН ОТН—Известия Академии Наук СССР, Отделение технических наук (苏联科学院通报, 技术科学部分)。
 Изв. АН ОХН—Известия Академии Наук СССР, Отделение химических наук (苏联科学院通报, 化学部分)。
 Изв. ИВПИ—Известия Иваново-Вознесенского политехнического института (伊凡諾夫-佛慈涅辛斯基多科性工艺学院通报)。
 Инд. п.—Индийский патент (印度專利)。
 Кан. п.—Канадский патент (加拿大專利)。
 ПОХ—Промышленность органической химии (有机化学工业)。
 РЖХим—Реферативный журнал, Химия [化学文摘(苏联)]。
 Сборник СОХ—Сборник статей по общей химии, т. I, II, М.—Л., 1953 [无机化学论文集, 第I, II卷, 莫斯科-列宁格勒, 1953]。
 Свод—Свод изобретений СССР (苏联发明摘要)。
 СОП—Синтезы органических препаратов, Сборники 1—4, М., 1949—1953 (有机物合成法, 第1—4集, 莫斯科, 1949—1953)。
 Труды МХТИ—Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева (以 Д. И. 門捷列夫命名的, 莫斯科化学工艺学院汇刊)。
 ТСОХ—Труды сессий Академии Наук по органической химии, 1939 (科学院有机化学會議汇刊, 1939)。
 ТСПС—Труды совещания по циклическому сырью при АН СССР, 1936 (1936年在科学院关于环状化合物原料的报导集)。
 Труды УИИ—Труды Уральского индустриального института им. С. М. Кирова (以 С. М. 基洛夫命名的烏拉尔工业学院汇刊)。
 УХЖ—Український хемічний журнал (Український хімічний журнал) (乌克兰化学杂志)。
 Ф. п.—Французский патент (法国專利)。
 Хим. пром.—Химическая промышленность (化学工业)。

Хлоп.-бум. пром.—Хлопчатобумажная промышленность (棉紡工业)。

ХФП—Химико-фармацевтическая промышленность (化学制药工业)。

Шв. п.—Швейцарский патент (瑞士專利)。

Яп. п.—Японский патент (日本專利)。

Am. Soc.—Journal of the American Chemical Society (美国化学会会誌)。

Anal. Chem.—Analytical Chemistry (分析化学)。

Angew. Ch.—Angewandte Chemie (应用化学)。

Ann.—Justus Liebig's Annalen der Chemie (利比喜氏化学年报)。

Ann. Chim.—Annales de Chimie (化学年报)。

Ann. Ch. Phys.—Annales de Chimie et de Physique (化学及物理年报)。

Ber.—Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (德国化学会会誌)。

BIOS—British Intelligence Objectives Sub-Committee, Final report No. (英国情报副委员会, 总结报告)。

Br. A.—British Abstracts (英国文摘)。

Bull.—Bulletin de la Société chimique de France (法国化学会公报)。

Bull. l'Ac. St. Pétersbourg—Bulletin de l'Académie des Sciences de St.-Petersbourg (圣彼得堡科学院公报)。

Bull. phys.-math. l'Ac. St.-Petersbourg—Bulletin de la Classe physico-mathématique de l'Académie des Sciences de St.-Petersbourg (圣彼得堡科学院物理数学部分公报)。

Bull. sc. l'Ac. St.-Petersbourg—Bulletin scientifique publié par l'Académie des Sciences de St.-Petersbourg (圣彼得堡科学院出版的科学公报)。

C. A.—Chemical Abstracts (化学文摘)。

Chem. Ber.—Chemische Berichte (化学学报)。

Chem. Eng.—Chemical Engineering (化学工程)。

Chem. Eng. Progr.—Chemical Engineering Progress (化学工程的进展)。

Chem. Met. Eng.—Chemical and Metallurgical Engineering (化学与冶金工程)。

Chim. et Ind.—Chimie et Industrie (化学与工业)。

Ch. Rev.—Chemical Reviews (化学評論)。

Ch. Tr. J.—Chemical Trade Journal and Chemical Engineer (化学商业杂志和化学工程师)。

Ch. T. Üb.—Chemisch-Technische Übersicht (приложение к Chemiker-Zeitung) (化学技术評論, 化学家时报附刊)。

Ch. Ztg.—Chemiker-Zeitung (化学家新聞)。

CIOS—Combined Intelligence Objectives Sub-Committee.

C. r.—Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences (Paris) [法国科学院会议周报(巴黎)]。

Delfs, Zwischenprodukte—D. Delfs, Aromatische Zwischenprodukte, гл. III сборника Naturforschung und Medizin in Deutschland, 1939—1946, Band 36; Präparative Organische Chemie, I, Herausgegeben von K. Ziegler, Wiesbaden, 1948 [D. 但尔夫斯, 芳香族中間体, 第三章, 1939—1946, 德国的自然研究和医药, 第36卷; 制备用有机化学, I, K. 齐格来尔編, 維斯巴登, 1948]。

Dingl. Poly. J.—Dinglers Polytechnisches Journal (丁格来尔工艺学杂志)。

F.—Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industrie-Zweige (煤焦油染料的制造以及其他有关工业部門的进展)。

FIAT—Field information agency technical, Final report No. (战地技术情报处, 总结报告)。

Gaz.—Gazzetta Chimica Italiana (意大利化学杂志)。

Helv.—Helvetica Chimica Acta (瑞士化学論文集刊)。

Ind. Chim.—Industrie Chimique (化学工业)。

Ind. Eng. Ch.—Industrial and Engineering Chemistry (工业化学与工程化学)。

Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.—Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition (工业化学与工程化学)。

J. appl. Ch.—Journal of applied Chemistry (应用化学杂志)(英国)。

- J. Indian Soc.—Journal of the Indian Chemical Society (印度化学会会誌)。
- J. Org. Ch.—Journal of Organic Chemistry (有机化学杂志)。
- J. pr. Ch.—Journal für praktische Chemie (应用化学杂志)(德国)。
- J. Soc. D. and Col.—Journal of the Society of Dyers and Colourists (染色学会会誌)。
- Lange, S. F.—Otto Lange, Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung, Leipzig, 1912 (奥托·朗格, 硫化染料的制法和应用, 来比锡, 1912)。
- Mon.—Monatshefte für Chemie (化学月报)。
- Mon. Scient.—Moniteur Scientifique (科学箴言报)。
- Petersen, Farbstoffe—S. Petersen, Künstliche Organische Farbstoffe, рп. VII: сборника Naturforschung und Medizin in Deutschland, 1939—1946, Band 37; Präparative Organische Chemie, II, Herausgegeben von K. Ziegler, Weinheim/Bergstr., 1953 (S. 彼得孙, 人造有机染料, 第七章, 1939—1946, 德国的自然研究和医药, 第37卷; 制备有机化学, II, K. 齐格来尔编, 瓦亨/贝格斯脱拉, 1953)。
- Proc. Roy. Soc.—Proceedings of the Royal Society (皇家学会会刊)。
- Rec.—Recueil de Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique (荷比二国化学论文集)。
- RGMC—Revue générale des Matières Colorantes (染料评论)。
- Soc.—Journal of the Chemical Society (London) 化学会会誌(伦敦)。
- Soc. Ind.—Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry) [化学工业学会会誌(化学与工业)]。
- Z.—Chemisches Zentralblatt (化学中心杂志)。
- Zt. anal. Ch.—Zeitschrift für analytische Chemie (分析化学杂志)。
- Zt. Ch.—Zeitschrift für Chemie (化学杂志)。
- Zt. F. Ch.—Zeitschrift für Farben und Textil-Chemie (染料与纤维杂志)。
- Zt. phys. Ch.—Zeitschrift für physikalische Chemie (物理化学杂志)。

目次

第四版序言	7
第一版序言摘要	8
第二版序言摘要	9
参考書刊縮写	10
緒論 染料合成中所用的原料	1
概論	1
苯及其同系物	2
萘及其他的多环烃类	3
含氧化合物及含硫化化合物	6
含氮化合物	7
合成的原料	9
处理芳香族原料时的预防措施	10
参考書刊	11
第一章 原料轉变成中間体的概論	14
1. 变化的三种基本类型	15
2. 芳香化合物的取代作用和取代基的定位	16
苯的一取代物的定位	16
苯的二取代物的定位	19
含有稠芳香核的化合物的取代作用	24
理論解釋	26
化学鍵的各种类型	26
诱导影响	28
在带有双鍵的化合物中的电子密度分布	
共振效应	29
苯取代物的構造	31
取代理論	34
反常的(亲核的)取代作用。取代作用的通則	36
3. 芳香核上其他取代基对于取代基变换的影响	37
参考書刊	39
第二章 磺化	41
1. 概論	41
硫酸浓度的影响	42
反应温度的影响。磺酸的异构化	43
有汞存在时的磺化	44
添加碱金属鹽类时的磺化	46
萘的磺化	46
蒽、蒽醌以及其他多环化合物的磺化	47
磺化时的副反应。磺的生成	48
2. 理論解釋	49
硫酸的化学性質	49
磺化反应的历程	51
磺化反应的动力学	53
磺化反应的平衡	55
磺化中的催化作用	56
基本結論	57
3. 磺化的实际操作	57
设备, 加入反应剂的次序和进行反应的条件	57
磺酸的分离	58
用三氧化硫磺化	60
用硫酸磺化并除去生成的水	61
用焙燒法磺化胺类	63
在氧化剂参加下用重硫酸鹽磺化	64
用氯磺酸磺化。磺酰氯的制取	65
添加溶剂及其他物質时的磺化	67
4. 某几种生产过程的要点	68
苯及其衍生物的磺化	68
萘及其衍生物的磺化	72
蒽醌及其衍生物的磺化	76
5. 磺化过程的控制和产品的鉴定	77
磺化物的一般分析法。磺化程度的測定	77
磺化物的分析方法	79
磺酸的鉴定。磺酸的轉变成磺酰氯、磺酰胺	

及其他的衍生物.....81	6. 磺酸及其衍生物的应用.....83
磺酸中硫的测定.....83	参考书刊.....86
第三章 硝化及亚硝化.....96	
1. 概論.....96	以氮的氧化物进行硝化.....120
硝化剂.....96	有硫酸存在时用氮的氧化物进行硝化.....121
反应温度的影响.....98	其他用氮的氧化物进行硝化的方法.....122
有汞存在时的硝化.....98	不用硫酸而单用硝酸进行的硝化.....122
硝化时取代作用的特点.....99	5. 硝化产物的提纯及鉴定。硝基化合物的应用.....123
2. 理論解釋.....101	硝基化合物的提纯.....123
硝化剂的性質.....101	硝基化合物的分析.....124
用硫酸与硝酸的混合物硝化时的硝化动力学.....103	硝基化合物的应用.....126
用硝酸硝化时的动力学.....104	6. 最重要的生产过程的要点.....126
用硫酸与硝酸的混合物硝化时的历程.....105	苯及其同系物的硝化.....126
用硝酸硝化时的历程.....108	苯取代物的硝化.....128
硝化时的副反应.....109	苯及其取代物的硝化.....131
有汞存在时氧化性硝化的历程.....110	萘、萘取代物及其他多环化合物的硝化.....135
硝化反应的催化剂.....112	7. 亚硝化.....137
基本結論.....113	酚类的亚硝化.....137
3. 硝化的实际操作.....114	仲胺类及叔胺类的亚硝化.....139
设备.....114	伯胺类的亚硝化.....141
反应剂的比例.....115	环酮类的亚硝化.....141
硝基化合物的分离.....115	亚硝化时的副反应.....142
連續硝化.....116	亚硝化时重氮化合物的生成.....142
胺类的硝化.....117	亚硝基化合物的水解.....143
用各种不同硝化剂的硝化.....117	亚硝基化合物的分析.....144
溶剂中的硝化作用.....118	参考书刊.....144
生产控制.....119	
使用硝基化合物操作时的预防措施.....119	
4. 硝化方法改进的途径.....120	
第四章 卤素的导入.....153	
1. 概論.....153	苯的气相氯化.....171
氯对于芳香烃类的作用.....153	苯的氧化氯化.....172
氯化。氯化剂.....154	苯同系物的核上氯化.....172
氯化的催化剂.....154	最重要的苯及甲苯氯衍生物.....173
液相氯化与气相氯化.....155	苯的氯化.....174
2. 理論解釋.....156	联苯及其他多环烃类的氯化.....175
氯在芳香核上加成反应.....156	苯同系物及其取代物的侧链氯化.....177
催化氯化的历程.....157	最重要的苯同系物的 ω -氯衍生物.....180
气相氯化反应中的定位.....161	萘、萘二甲酸及其衍生物的氯化.....181
核上氯化反应的动力学.....162	酚类的氯化.....183
苯的一氯衍生物及多氯衍生物的生成速率.....163	硝基化合物的氯化。硝基的取代成氯.....185
催化剂性質的影响.....165	胺类的氯化.....186
苯同系物的侧链氯化的历程.....165	以有机化合物的作用进行氯化.....190
3. 氯化的实际操作.....167	4. 溴化, 碘化及硫氰化.....190
苯氯化的間歇法.....167	碘化及溴化.....190
苯氯化的連續法.....170	硫氰化.....193

5. 卤素衍生物的分析.....	193	参考书刊.....	194
第五章 由硝基及其他含氮基的还原以生成氨基.....	204		
1. 概論.....	204	用硫化物溶液还原的概論.....	229
2. 在电介質溶液存在下用鉄(鑄鉄屑)还原.....	206	多硝基化合物的部分还原和硝基偶氮染料 的还原成氨基偶氮染料.....	231
鑄鉄屑还原法概論.....	206	偶氮染料的还原成胺类的混合物.....	233
鑄鉄屑还原反应的理論解釋.....	207	亚硝基-硝基-和多硝基化合物用硫化物溶 液將完全还原.....	233
鑄鉄屑还原法的实行.....	208	在碱性介質中用亚鉄鹽連二亚硫酸鈉的还 原.....	235
3. 在电介質溶液中用鋅还原(β -芳基胺的 制取).....	211	7. 用氢的催化还原.....	236
4. 酸性介質中的还原.....	213	气相还原.....	236
用金屬及其鹽类还原. 电化学还原法.....	213	液相还原.....	239
用亚硫酸及其鹽类还原.....	214	8. 最重要生产过程的要点.....	242
用碘化氢还原.....	216	在电介質溶液內用鑄鉄屑的还原.....	243
从硝基化合物制取氨基酚类.....	217	用于制备联苯胺的碱性还原.....	245
5. 在碱性介質中用金屬还原. 联苯胺碱类 的制备.....	217	利用碱金屬硫化物的碱性还原.....	248
概論.....	217	用芳香胺类操作时的預防措施.....	249
还原剂.....	219	芳香胺类的应用.....	249
在碱性介質中用金屬还原的实际操作. 氢 化偶氮化合物的重排成联苯衍生物.....	219	9. 氨基化合物的測定法及还原过程的控制.....	252
在碱性介質內用金屬还原的反应的理論解 釋.....	223	10. 氨基化合物的生成与硝基变换的特殊情 况.....	253
联苯胺重排的理論解釋.....	227	氨基的直接导入芳香核中.....	253
6. 在碱性介質內用硫化物溶液和其他还原 剂的还原. 多硝基化合物的部分还原.....	229	硝基的置換成其他的取代基.....	254
		参考书刊.....	255
第六章 用碱熔法將磺基取代成羟基. 磺基的其他变化.....	265		
1. 概論.....	265	間苯二酚的制造.....	279
反应剂及反应过程.....	265	苯胺磺酸的碱熔.....	279
压热法碱熔.....	267	萘酚系經基化合物的制造.....	280
磺酸的性質的影响.....	269	4. 由碱熔法制成的最重要的中間体.....	281
2. 理論解釋.....	270	5. 經基化合物的測定法.....	286
碱熔的历程.....	270	6. 經基生成与磺基变换的其他方法.....	289
碱熔的动力学.....	273	磺基的取代成氨基、巯基及氰基.....	289
3. 碱熔的实际操作.....	273	用水解法除去磺基.....	291
設備.....	273	酸性水解时經基化合物的生成.....	294
苯酚的制造.....	274	用还原法除去磺基.....	295
β -萘酚的制造.....	277	参考书刊.....	296
第七章 卤素(氯)的置換成其他的取代基.....	301		
1. 概論.....	301	卤素置換反应的历程.....	307
最重要的卤素置換反应及其实施法.....	302	3. 氯的置換成含氮基.....	309
2. 理論解釋.....	303	非催化反应的动力学和历程.....	310
卤素衍生物以及反应剂的性質对于反应速 度的关系.....	303	催化反应的动力学和历程.....	310
脂肪族和芳香族卤素化合物中卤素置換反 应的活化能.....	306	苯胺与 α -萘胺的制取.....	311
		萘酚的氨基衍生物的制取.....	314
		由硝基氯苯和其他具有活动性卤素的化合	

物制取胺类.....	316	苯的确基氮衍生物和其他有活性卤素的	
二苯胺及其同系物的制取.....	319	化合物中的氮置換成羰基.....	335
具有活动卤素的苯和萘的氮衍生物中的卤		氮的置換成烷氧基.....	336
素被置換成芳基.....	320	氮的置換成芳氧基.....	339
酮类氮衍生物中的卤素置換成芳胺基.....	322	苯同系物侧链中氮的置換.....	340
卤素的置換成脂肪胺基.....	323	5. 氮的置換成氮.....	344
4. 氮的置換成含氧基.....	327	6. 氮的置換成含硫基及其他的取代基.....	345
用碱溶液在压力下的作用由氯苯制取苯酚.....	327	氮的置換成含硫基.....	345
在催化剂存在下用水蒸汽的作用由氯苯制		氮的置換成氮及氧基.....	349
取苯酚.....	330	7. 几种生产过程的要点.....	353
苯的多氮衍生物中的氮置換成羰基.....	332	参考書刊.....	356
萘与其他多环化合物的氮衍生物中的氮置			
換成羰基.....	333		
第八章 氮基化合物轉变成羰基化合物及其逆变化.....	366		
1. 概論.....	366	在亚硫酸鹽存在下制取胺类.....	372
2. 胺类轉变成羰基化合物.....	366	葱醌系羰基化合物的氮基化.....	375
苯系胺类的轉变.....	367	4. 理論解釋.....	377
苯系胺类在酸碱作用下的轉变.....	367	胺类的酸性水解.....	377
苯系胺类在亚硫酸鹽作用下的轉变.....	369	胺类水解时亚硫酸鹽催化作用的历程.....	379
葱醌系胺类的轉变.....	370	羰基化合物的氮基化.....	381
3. 羰基化合物的氮基化.....	370	在亚硫酸存在下羰基化合物的氮基化.....	381
苯系羰基化合物的轉变.....	371	参考書刊.....	382
苯系羰基化合物的轉变.....	371		
第九章 重氮化. 重氮基的轉变.....	385		
1. 重氮化.....	385	偶合的实行.....	401
重氮化概論.....	385	4. 理論解釋.....	402
弱酸性胺类的重氮化.....	387	重氮化反应的历程及动力学.....	402
二胺类的重氮化.....	387	重氮化合物的構造.....	404
氨基酚类的重氮化.....	390	偶合反应的历程.....	406
重氮化的实际运用.....	391	重氮化合物分解反应的历程.....	409
重氮化速率的“相对常数”.....	392	5. 重氮化合物的其他变化(偶合除外).....	411
2. 重氮化合物的稳定体.....	393	芳基肼的制取.....	411
稳定的无机酸重氮鹽.....	393	芳基叠氮化合物和 N-硝基胺类的制取.....	412
磷酸重氮鹽.....	394	重氮基的取代成氮.....	413
重氮体鹽和重氮磷酸鹽.....	394	重氮基的取代成羰基.....	414
重氮氮基化合物.....	395	重氮基的取代成卤素原子.....	415
3. 偶合.....	396	重氮基的取代成 ON-基.....	417
偶合概論.....	396	重氮基的取代成含硫基.....	418
偶合时取代基的替換.....	398	重氮基的取代成羰基.....	419
反应介質的影响.....	399	在重氮化合物中导入新的取代基.....	420
重氮化合物性質的影响.....	400	重氮化合物的分析.....	421
重氮基与氨基之間的置換.....	401	参考書刊.....	421
第十章 芳胺基的生成(芳胺化).....	430		
胺类的芳化.....	430	羰基化合物的芳胺化.....	433
苯胺磷酸的芳胺化.....	431	在亚硫酸鹽存在下的芳胺化.....	435

萘醌衍生物的芳胺化	438
在醌中直接导入芳胺基	440
二芳基胺类的其他制法	441

最重要的芳胺基衍生物	442
芳香仲胺的测定法	443
参考書刊	445

第十一章 炔化

1. 氨基的炔化	448
用醇作用的炔化(在酸的存在下)	449
在气相中的催化炔化作用	452
用卤代炔或烯炔的氧化物作用的炔化	454
用硫酸炔基酯和磺酸炔基酯作用的炔化	458
用腈类和酮类作用的炔化	461
用不饱和化合物作用的炔化	463
其他的炔化方法	464
炔化胺类的去炔	464
炔化胺类混合物的分析	465
炔化胺类混合物的分离	468

最重要的炔化胺类	470
2. 羟基的炔化	471
用醇作用的炔化(在酸存在下)	472
用炔基硫酸酯及炔基磺酸酯作用的炔化	473
用卤代炔和烯炔的氧化物作用的炔化	475
炔氧基化合物的性质	479
炔氧基化合物的去炔	480
3. 巯基的炔化	481
参考書刊	482

第十二章 酰化

1. 酰化剂	491
2. 胺类的酰化	493
主要用于暂时保护氨基的胺类酰化	495
胺类酰基衍生物的水解	503
除酰化以外其他保护氨基的方法	506
将胺类酰化以生成不起水解的酰胺基	507
脂肪族酰基的导入	507
芳香族酰基的导入	512
磺酰基的导入	517

三聚氰基的导入	519
羧基羧酸的酰芳胺。偶氮色酚	520
β -酮羧酸的酰芳胺	526
3. 羟基和巯基的酰化	529
羟基的酰化	529
溶蕙素	533
巯基的酰化	535
酰基的测定	536
参考書刊	536

第十三章 氧化及硫化

1. 氧化	546
醛基的生成	547
酮基的生成	553
羧基的生成	554
甲醇基的生成	563
与芳香核相连的氢原子为羟基所取代	563
醌类的制取	569
醌酮物的制取	575
分子中的碳架起变化的氧化	578
不含碳基的氧化	586
气相催化氧化	590

甲基的氧化	592
生成酚类与醌类的氧化	594
破裂碳核的氧化。鄰苯二甲酐及順丁烯二酐的制取	597
催化去氢。腈类的制取	605
2. 硫化	606
硫熔中的反应	606
氯化硫的作用	611
噻唑环的生成	612
酚类硫化时的产物	614
参考書刊	616

第十四章 具有不含氮的特性基的化合物的还原

酮类和醛类的还原	630
甲醇类的还原	631
还原染料的还原。溶蕙素	632
醌类的还原	634

酸类及其衍生物的还原	638
氢的加成在碳原子上	639
含硫基的还原	641
参考書刊	642

第十五章 縮合及重排

1. 定义及分类.....	646	失卤缩合.....	680
2. 不生成新环的缩合.....	647	失硫和失金属的缩合.....	681
失水缩合.....	647	3. 生成新环的缩合.....	681
用甲醛及其他脂肪族醛类的缩合.....	647	失水缩合.....	681
用脂肪族酮类及脂环族酮类的缩合.....	653	葱醌及其衍生物的制取.....	681
α -氯代甲苯及其衍生物的制取.....	654	二聚合成.....	687
用芳香族醛类的缩合.....	655	苯醌葱酮的制取.....	689
三苯甲烷衍生物的制取.....	657	β -羟基吡啶和 β -羟基硫茚的制取.....	691
用醇类及其他化合物的缩合.....	658	苯酚噻吩的及吡啶的其他衍生物的制取.....	693
失氢缩合.....	661	吡啶环的生成。噻啉衍生物及吡啶衍生物	
三苯甲烷衍生物的制取.....	661	物的制取.....	694
二苯乙烷衍生物及蒽衍生物的制取.....	662	吡唑，噻唑及三氮茂等的衍生物的制取.....	697
联苯及联萘衍生物的制取.....	663	失二氧化碳及失水的缩合.....	699
靛族染料的制取.....	664	失氢缩合.....	700
苯醌葱酮中的去氢.....	665	用三氯化铝的反应.....	701
高温去氢.....	666	有碱存在时的反应.....	703
在三氯化铝的作用下去氢.....	666	β, β' -联苯酚的变换.....	705
失卤化氢缩合.....	667	三苯基二噁噻衍生物的制取.....	706
在碱性剂及金属锂存在时与卤素化合物		失氯化氢的缩合.....	706
缩合.....	667	失水及失氢的缩合.....	709
用光气及其他酸的氯酰类的缩合.....	668	去醇缩合.....	711
三芳基甲烷衍生物的制取.....	669	失氢缩合.....	713
三氯化铝反应的概论.....	670	4. 重排.....	715
利用三氯化铝合成醛类.....	674	羧基羧酸的合成.....	715
按弗列特-克萊夫茲反应导入酮基.....	676	其他重排.....	722
利用三氯化铝合成羧酸类.....	679	参考書刊.....	726

緒論 染料合成中所用的原料

概 論

染料的合成,不論是實驗室中的小型試驗,或者是工廠中的大規模生產,都可以分為由簡單物質變成複雜物質的各個化學加工過程。這種合成的過程可以最簡括地分為兩步:首先把有機染料變為較複雜的、並且尚未具有染料特性的化合物,這些化合物我們稱之為中間體,然後再把中間體變成染料。染料生產的實際經驗早已證明,通常第一步(由原料制得中間體)要比第二步(由中間體制得染料)複雜和困難得多。因此,非常重要的是要對第一步加以特別的重視,並且應予以專門的研究。

本書主要是對進行中間體(染料僅包括一部分)合成的方法提供一些系統性的材料。

合成中間體所需的原料(原始物質)主要是由煉焦化學工業,在煤煉焦及回收各種氣體產物時取得,一小部分則得自石油加工工業。用煤加氫以製造合成汽油時,在生產過程的廢產物中發現了許多有價值的多環烴。

在氣態的和液態的煉焦副產物(煤氣和煤焦油)中含有許多種化合物,其中只有比較少的一部分才對於染料工業有用處,才可以作用合成用的原料或輔助原料。這些物質幾乎全是屬於芳香族的化合物。其中一部分沸點較低的烴類(“粗苯”),是用洗油從煤氣中抽取出來,然後用蒸餾法使它與這種吸收劑分開而得到的。其他的產物含在煤焦油中;將煤焦油進行初步蒸餾,收集各個不同餾分,然後再進行第二次蒸餾以分離之,如果它們成為固態析出(萘、蒽),則用過濾法分開。所得產物可借化學方法(用硫酸、鹼溶液、溶劑等洗滌)和再蒸餾進行精制。

近年來,由於對各種芳香族化合物的需要量增加,於是從石油中提取它們的生產也隨着增大了。

早在1877年,A. A. 列特尼就發現了把重油通過熾熱的鐵管,可以使它變成芳香烴類的混合物(從苯到蒽)。在鐵管內填裝了鉑碳後,芳香化合物的產率增大了。此後不久,在俄國便組織起來了從石油提取芳香烴類的生產,因而奠定了苯胺製造工業的基礎。蘇維埃學者們對於從石油提取芳香化合物的方法,作了根本性的改進,如H. Д. 謝林斯基制定了石油環烷烴的催化去氫方法;B. И. 莫爾達夫斯基和B. A. 卡桑斯基則發現了意外而非常有價值的、脂肪烴類的催化芳構化反應。這兩個反應使石油中所有的烴類都有轉變為芳香烴的可能,並且這些方法也已經獲得廣泛的實用^{[1]①}。

原料的製造及回收方法,它們的分离、精制及精餾等不是本書所考慮的對象,另有專書討論^[2]。在本章中,將只對這些原料的性質加以簡單的敘述。

① 帶有方括弧的數字是章末所附參考書目的序號——編者注。

苯及其同系物

苯 C_6H_6 , , 是芳香族的第一个烃, 常温时为液体; 沸点 80.07° ; 80.11° ; 熔点 5.50° ; 5.53° ;

比重 ($15/4^\circ$) 0.88420; ($0/4^\circ$) 0.9000; ($50/4^\circ$) 0.8466①。

工业苯总是含有一些杂质, 用时应加注意。最常见的杂质有: 二硫化碳 CS_2 , 噻吩 C_4H_4S 和不起磺化反应的非芳香族烃类。

按照全苏标准 (OCT 10463—89), 对于纯苯所提出的要求是: 比重 ($20/4^\circ$) 0.875—0.880; 沸点范围 $79.0—80.6^\circ$ 。在一度范围内的馏出量, 按体积计不得少于 95%。杂质的含量可用溴素吸收法及硫酸着色法测定。

现在, 在大多数情况下, 不去除去苯内的噻吩。但在某些目的上 (例如为了制得在储藏时稳定的苯胺), 不含噻吩的苯较之普通的工业产品有很大的优越性。由石油中得到的苯通常不含噻吩。关于用比色法测定工业苯中的噻吩, 请参阅^[8]。

在中間体的生产中, 苯广泛地用于制造硝基化合物、磺酸和氯素产物。

甲苯 C_7H_8 , $C_6H_5CH_3$, , 是离苯最近的同系物; 沸点 110.61° ; 110.75° ; 比重 ($15/4^\circ$)

0.8716。工业甲苯也象苯那样, 可能含有硫化合物 (甲基噻吩 $CH_3C_4H_3S$) 和脂肪族烃类等杂质。

按照全苏标准 (OCT 10464—89), 甲苯应满足下列要求: 比重 ($20/4^\circ$) 0.865 ± 0.003 ; 沸点范围 $109.5—111^\circ$ 。在一度范围内的馏出量, 以体积计不得少于 95%。化学检验: 与苯同。

甲苯主要用以制造硝基化合物和氯衍生物, 并有少量用以制造磺酸。

二甲苯, C_8H_{10} (CH_3)₂, 工业上所供应的是邻位、间位和对位等三种异构体的混合物, 其中以间位为主, 占混合物的 60—70%。这种混合物含有少量乙苯, 作工业二甲苯用。

純粹的异构体具有下列性質:

	比重 ($15/4^\circ$)	沸 点	熔 点
邻二甲苯.....	0.83428	144.40° ; 144.47°	-25.18° ; -25.34°
间二甲苯.....	0.86835	139.09° ; 139.3°	-48.05°
对二甲苯.....	0.83535	138.35° ; 138.45°	18.2° ; 18.4°
乙 苯.....	0.87130	136.1° ; 136.25°	-95.0°

按照全苏标准 (OCT 10465—89), 由煤焦油里所取得的純二甲苯, 其比重 ($20/4^\circ$) 为 0.868 ± 0.003 。沸点范围 $136.5—141.5^\circ$ 。在 4.5° 范围内的馏出量, 以体积计不得少于 95%。

工业用二甲苯内間位体的分析方法見^[5]。苯、甲苯和二甲苯的混合物的分析方法見^[6]。

由于工业用二甲苯中的三种异构体在化学反应中有不同的表现, 所以对工业二甲苯的处理就要比苯和甲苯更困难些。这种二甲苯几乎完全用来制造硝基化合物。

二甲苯异构体的分离可以按照 H. M. 寇慈耐尔的方法, 利用它們对硫酸作用的不同来进行。間位二甲苯比其他两种异构体容易磺化 (80° 就可以), 而它的磺酸也比其他异构体的磺酸容易

① 在此处及書中以后各处, 大多数物質的常数均采自梯靈曼的报告^[4], 但在数值上略有化整。