

有機化學實驗

編著者

袁開基 薛芬 費楚華 周維善

丁聲頌 沈乃蘭 何巧娟

人民衛生出版社

一九五九年·北京

有機化學實驗

編著者

袁開基 薛芬 費楚華 周維善

丁聲頌 沈乃蘭 何巧娟

人民衛生出版社

一九五九年·北京

內 容 提 要

本書敘述有機化學方面具有代表性和綜合性的實驗原理及步驟。

全書共分 76 項實驗，每項實驗敘述的開頭都有簡明的綜述。同時，根據常量或微量實驗的需要，註明主要藥品、實驗時間及進行步驟，並且在每項最後都註有參考資料。這樣讀者對於各項實驗可以全面瞭解和深入研究，這是本書的特點。

本書可作為大學中任何專業的普通有機化學系的學生及有機化學工作者的參考書。

有 机 化 学 实 驗

开本: 850×1168/32

印張: 7⁷/₁₆

字數: 192 千字

編 著 者

袁开基 薛 芬 費楚华 周維善
丁声頌 沈乃蘭 何巧娟

人 民 衛 生 出 版 社 出 版

(北京書刊出版業營業許可証出字第〇四六号)

• 北京崇文區校子胡同三十六号 •

北 京 市 印 刷 一 厂 印 刷

新华書店科技發行所發行 · 各地新华書店經售

統一書号: 14048·0648

定 价: 1.00 元

1955年7月第1版—第1次印刷

1959年10月第2版—第3次印刷

(北京版) 印數: 7,601—8,100

序

这本“有机化学实验”是我们几年来在上海第一医学院药学院教授有机化学和某些有关课程的經驗的一部分。现在發表出來，供同志們参考。里面实验的絕大部分，是經過或多或少的班級的試用的，其余也至少是經過我們自己試做过的，所以可保証一定做得出。全部的实验，需要一百多次（每次3小时）才能做完，足可供每星期3次实验的一学年用了。倘若学程实验的次数較少，教員可以自己选择。

我們教授的学生，多数是屬於藥物化学專業的。藥物化学專業所要求的有机化学标准，不亞於綜合性大学化学系的有机化学專業，所以我們認為本書也可供綜合性大学化学系採用。

实验的内容，有的屬於常量的，有的屬於半微量的，但即使是常量的实验，藥品的用量也已大減，不过仍保持適宜於应用一般儀器的用量。我們以为普通有机化学的实验，若全用常量，或全用半微量，都是偏廢，應該讓学生兩種都做些，因为兩種是各有其用的。倘若为了節省藥品而使學生不熟練常量实验的技術，是不明智的；半微量实验的目的，也不全是为了節省藥品，近代有机化学家的業務水准，往往是看他能用若干少的东西做出結果來衡量的。

实验的性質絕大部分屬於綜合，这符合一般訓練有机化学从業人員的要求。

我們在选择实验的时候，除考慮國內現在的实际客观条件外，主要採擇那些比較有示范性的，也就是說，能举一反三的。我們不主張特別在訓練有机化学从業人員的計劃中，在普通有机化学的学程內，汲汲於直接結合專業。

經驗告訴我們，同学往往在讀完有机化学，甚至在畢業以后，还不了解有机化学实验的本質。有的以为有机化学中的綜合，目的就是制取某物；有的只是照实验的指導做，充其量只当是課堂講授的實踐，而課堂講授对有关实验的部分，往往亦只講兩句話而

已。很少对实验的涵义有全面的了解,更对方法的得失利弊,有适当的估计。

本书特点之一,在每一实验的开端,有一篇简括而比较深刻的综述,目的在纠正上述的缺点。综述的内容比一般普通有机化学的要求稍为提高一些,但是我们认为同学是可以接受的,而且也容易巩固,因为直接关系到实验的理论,印象总比较深。我们以为这是可以开扩同学们的眼界的。

本书特点之二,每一实验附有参考资料一節,在条件许可的时候,可以比较类似的方法,使同学养成一种观感,科学不是刻板的而是需要灵活应用的。在选择参考资料的时候,我们预定了十三种常见的实验书,针对着每一实验的内容,遍查每一种参考书,凡是有相似的实验的,注明其页数,其中如有方法或操作上不同的地方,简单说明其不同之处。所以凡是参考资料中不提的,就是里面无类似的实验;只提页数而不加说明,就是方法基本上无不同之处。我们规定的参考书是下面13种:

1. 普力揚尼西尼可夫著(龐祖等譯):有机化学实验(1954)(普力揚)
2. 涅克拉斯夫著(余仲建譯):簡明有机化学实验指南(1950)(簡明)
3. Adams, and Johnson: Elementary Laboratory Experiments in Organic Chemistry (1940)(Adams)
4. Adkins and McElvain: Practice of organic Chemistry (1940)(Adkins)
5. Cheronis: Semimicro and Macro Organic Chemistry (Cheronis)
6. Cohen: Practical Organic Chemistry (1924)(Cohen)
7. Cumming, Hopper and Wheeler: Systemic Organic Chemistry (1950)(Cumming)
8. Fisher: Laboratory Manual of Organic Chemistry(3rd. ed. 1931)(Fisher)
9. S. S. and Fuson: The Systemic Identification of Orga-

nic Compounds (1935)(Shriner)

10. Gattermann-Wieland-McCartney: Laboratory Methods of Organic Chemistry(1935)(Gattermann)

11. Organic Syntheses (Org. Syn.)

12. Vogel: Practical Organic Chemistry(1950)(Vogel)

13. Weygand: Organic Preparations (Eng. trans., 1945) (Weygand)

每種書名后括弧內的字，就是該書的簡稱，在正文內用之。

本書內所舉雜誌參考文獻，一般都對証過原文，意大利文的雜誌，上海沒有，只好從 Chemical Abstracts 中對証。雜誌的頁數，是指論文的首頁。

本書的設計及全部綜述，由袁開基擔任；薛芬負責全書的總校閱；費楚華檢查全部參考資料。至於具體實驗內容，由薛芬、費楚華及其他諸人分別編寫。其中有一個實驗（實驗 18）還是陳明敏同志的遺稿。我們對於這位不幸早故的青年科學工作者寄以親切的哀悼。我們的分工雖大概如此，但在實際寫作過程中，仍盡量發揮集體互助的精神。但是我們覺得本書可能尚存在着缺點，希望同志們多多幫助與指正。

上海第一醫學院藥學院有機化學教研組 袁開基

1954年5月25日

目 錄

有机化学實驗須知	1
常用儀器圖	4
一、基本操作法	6
實驗 1 熔點的測定	6
實驗 2 沸點的測定	10
實驗 3 分餾法	13
實驗 4 蒸氣蒸餾法	16
實驗 5 真空蒸餾法	19
實驗 6 重結晶提純法	23
實驗 7 溶劑提取法	29
實驗 8 有機化合物的元素定性分析	31
二、脂肪族之部	36
實驗 9 醇類的化學作用	36
• 實驗10 溴乙烷——醇類的羥基爲鹵素所取代的作用	38
實驗11 二乙醚——醇類之脫水作用(甲)	41
實驗12 乙烯——醇類之脫水作用(乙)	44
實驗13 正辛烷——Wurtz 氏綜合法	48
實驗14 乙炔之製備及其性質	52
實驗15 丁酸——伯醇氧化製酸法	53
實驗16 正戊酸——醇類水解製酸法	56
實驗17 氯乙酸——脂肪酸的氯代	58
實驗18 α -溴代乙酸——Hell-Volhard-Zelinsky 氏綜合法	62
實驗19 有機酸類的化學作用	65
實驗20 氯化乙醛——三氯化磷與有機酸之作用	69
實驗21 乙酐——醯氯與有機酸鈉鹽之作用	71
• 實驗22 乙酸乙酯——Fischer 氏酯化法	74
實驗23 醯類與酮類的化學作用	77
實驗24 丙酮——仲醇氧化成酮	81
實驗25 水合片納醇(水合2,3-二甲基丁二醇(2,3))——酮類的 貳分子還原	83

實驗26	片納酮(3,3二甲基丁酮—(2))——片納醇(2,3二甲基丁醇(2,3))轉位	88
實驗27	二丙酮醇——酮與酮的醇縮合	90
實驗28	叔戊醇—Grignard 氏綜合法	93
實驗29	鹵仿反應	96
實驗30	乙醯胺——有機酸銨鹽的局部脫水作用	99
實驗31	乙腈——醯胺類脫水製腈類法	103
實驗32	鹽酸甲胺——Hofmann 反應	105
實驗33	尿素——Wöhler 氏的合成尿素法	108
實驗34	多元醇及其酯類之化學作用	110
實驗35	卵磷脂——卵磷脂的提取及其性質	113
實驗36	乙醯乙酸酯——酯縮合作用	116
實驗37	丙二酸酯	119
實驗38	醣類之化學作用	121
實驗39	旋光度之測定	124
實驗40	甘氨酸之製備及其性質—— α -鹵代酸的氨解	126

三、芳香族之部 129

實驗41	溴苯及對三溴苯——苯的溴化作用	129
實驗42	鄰-及對-硝基酚——苯酚的單硝化	130
實驗43	茴香醚——用硫酸二甲酯的甲基化法	133
實驗44	硝基苯——苯的單硝化	136
實驗45	苯胺——硝基苯的還原	138
實驗46	氫合偶氮苯——硝基苯的局部還原	141
實驗47	聯苯胺——聯苯胺轉位	144
實驗48	對-氨基苯磺酸——氨基苯的磺化作用	147
實驗49	對-硝基苯胺——氨基苯的硝化和氨基的保護	149
實驗50	胺類的化學作用——脂肪族和芳香族的胺類	153
實驗51	苯酚——重氮基為羥基所取代的作用	156
實驗52	鹽酸苯肼——重氮鹽類之還原	158
實驗53	氯代苯——Sandmeyer 氏反應	162
實驗54	甲基橙——重氮鹽類之配偶反應	164
實驗55	苯氨基重氮苯——重氮鹽類與伯胺類的配偶反應	166
實驗56	對-苯醌——對-苯二酚之氧化	168
實驗57	安息香——安息香縮合	170

實驗58	二苯基乙二酮——安息香的局部氧化	173
實驗59	二苯基羥乙酸——二苯基羥乙酸轉位	175
✓實驗60	水楊醛——Reimer-Tiemann 氏反應	178
實驗61	肉桂酸——Perkin 氏反應	180
實驗62	氫合肉桂酸——用鈉汞齊的還原法	183
實驗63	苯乙酮——Friedel-Crafts 氏反應	186
實驗64	苯甲基- β -羥丙酸乙酯-Reformatsky 氏反應	189
實驗65	乙代苯——Clemmensen 氏反應	192
實驗66	1,3-二苯丙烯-(2)-酮——Claisen 與 Schmidt 氏 縮合反應	194
實驗67	馬尿酸——Schotten-Batmann 氏反應	196
實驗68	鄰-苯甲醯苯甲酸——芳鄰二酸酐的 Friedel-Crafts 氏 反應	199
實驗69	β -萘磺酸鈉——萘的磺化作用	201
實驗70	β -萘酚——鹼熔法	203
實驗71	蔥醌——芳酮的鄰羧酸脫水環合成醌法	205
四、雜環族之部		208
實驗72	喹啉——Skraup 氏合成法	208
實驗73	呋喃甲醛——農產廢物製呋喃甲醛	211
實驗74	呋喃甲酸及呋喃甲醇——Cannizzaro 氏反應	213
實驗75	呋喃(Furan)——羧酸的脫羧基作用	216
五、多步驟的工業合成		219
實驗76	從松節油合成樟腦	219
76-1	從松節油製氯化苾	224
76-2	從氯化苾製烯苾	226
76-3	從烯苾製乙酸異龍腦酯	227
76-4	從乙酸異龍腦酯製異龍腦	228
76-5	從異龍腦製樟腦	229

有机化学实验须知

(1) 总的要求

有机化学实验的目的，不仅在于证实所学理论，练习操作技术，同时亦在培养正确观察、精密思想及诚实记录的习惯，从而在理论上有所提高。为要充分达到这个目的，必须在每次实验以前，详读本实验的内容，明白其大概手续及理论要点，并预作计划；切忌盲目追随实验指示。否则，不但失去实验精神，并且多耗时间。本书中每一实验的开端，有一篇关于本实验理论和操作方面的全面性叙述，标准比一般普通有机化学略为高些。我们认为这样不但可以帮助同学概括地了解实验的全面情况，而且可以得到若干的提高。

本书实验，以属于制备者为多，大凡要求较高的有机化学实验，都是如此。但同学应该认识，有机化学的制备实验，不是以制备为目的，乃是通过制备来了解某一基本反应，或练习某一基本操作。这点在每一实验开端的概括性叙述里，都加以指出。

同一实验的内容，各种实验教本可能有大同小异的方法。这不同的来源，或由于编者个人的工作经验，或由于不同的客观条件。在实际有机化学综合的业务上，有目的地改变一些前人的方法，往往是必要的。为了给同学以一种正确的认识，即实验的指示不是绝对不能更改的。我们选择了13种常见的实验书，凡与本书某一实验类同的实验，举出其所在，并简单述说其不同之处（完全同者，只举出其所在）。若条件许可，同学可互相参证，但可不作为实验的要求。

(2) 记录与产品

随时正确地适当地记录操作观察和结果，这是有机化学从业者应懂的技术之一，也是一种应及早养成的习惯。每位同学须备临时笔记簿一本，正确记录每一实验应记录之项，如原料数量，进行过程，观察所得之现象，以及产物之数量，熔点或沸点（如教员如此要求）等等。此项笔记簿之记载，作为正式报告之蓝本，须预备教员

随时查考。内容是否合格？或记录是否与正式报告上所记者相同？凡正式报告上之记录，应见而未见于临时笔记簿，或两处之记录不符者，即为不诚实记录，或未懂如何记录之表现，应及时予以纠正。至于正式报告的要求格式，由教员结合具体情况临时公佈之。

实验所得的产品，如不供下一实验用者，应给予教员，彙总使用，节约物资。缴进的制品，应适当的纯洁和干燥。至于具体要求以及详细办法，亦由教员结合具体情况临时公佈之。

(3) 實驗室紀律

實驗室人多手雜，为了提高学习效率、保持清潔以及节约物资，下面的紀律是必須遵守的：

① 紧随实验指导，如对藥品用量，观察等等，尤其特别指示及教员临时警告，如有疑問，应即問明。

② 在离开實驗室之前，試驗儀器及試驗台都須整理清潔。試劑藥品用后，应安置原处，切勿乱放，尤应注意不要調錯試劑瓶的盖头。

③ 在實驗室中应集中注意力，避免不必要的說話及高声談笑。

④ 水电不用时应即关闭。用於冷凝管的水，不必放得太急。洗滌儀器时用水，亦不必將水龍頭开得太大。

⑤ 裝置应力求整潔美觀，不可草率从事。这習慣应及早养成。

⑥ 火柴梗、廢紙等廢物应送到廢物箱中，或暫放自己試驗台上，不可隨地乱拋。

(4) 事故的防止

有机化学的实验由於操作中的疏忽，是可能引起起火、爆炸以及其他不幸的事件，但若仔細操作，事故是可以完全防止的。下列是最基本的应注意之点：

① 作用較烈及有毒气發生之实验，在实验指导中註明者，宜在通風櫥中進行之。

② 烈性藥品，如氰化鉀等，用过后应立即洗手，以免中毒与

被侵蝕。

③ 切勿將易燃溶劑放在大口容器(如燒杯)內加熱。

④ 容器(燒瓶或蒸餾燒瓶等)加熱時，切不可完全密閉，以免有爆炸危險。

⑤ 切不可將金屬鈉渣滓投入水槽或水缸內，應先用酒精毀去。

⑥ 不要將易燃燒及揮發性的溶劑傾入水缸內，應傾入水槽，立即沖去。

⑦ 化學品及油浴鍋着火時，不可用水去撲滅，宜用沙子或裝有四氯化碳的滅火機撲滅之。

⑧ 衣服着火時，切不可跑動，以免因空氣的擾動而使火焰擴大，應很快地用毯子或大衣蒙蓋起來，使與空氣隔絕。

⑨ 真空蒸餾時不可用平底燒瓶，因其不夠機械強度，可能引起爆炸。

⑩ 乙醚長時間的存放在見光處，會有過氧化物形成，蒸餾時會引起猛烈的爆炸。所以蒸餾來源不明的乙醚前，應先請教員試驗有無過氧化物存在，並遵照其指示進行。

(5) 急救

事故發生後，應即報告教員，重大者及時送醫院。零星小事故，可照下列方法處理：

① 輕微的灼燒時，塗以鞣酸油膏。

② 皮膚上着酸時，立刻用大量的水洗之，然後用飽和重碳酸鈉溶液洗。

③ 皮膚上着鹼時，立刻用大量的水洗之，然後以0.5%乙酸或硼酸的飽和溶液洗。

④ 眼睛里着酸時，立刻用大量的水洗之，然後用洗眼杯以飽和重碳酸鈉溶液洗。

⑤ 眼睛里着鹼時，立刻用大量的水洗之，然後用洗眼杯以0.5%乙酸洗，繼以重碳酸鈉的飽和溶液洗。

⑥ 溴灼傷時，皮膚上的溴灼傷，可以2%硫代硫酸鈉溶液洗。

常用儀器圖



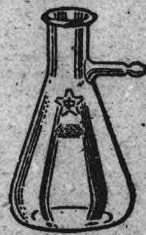
三口燒瓶



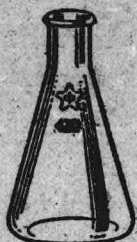
圓底燒瓶



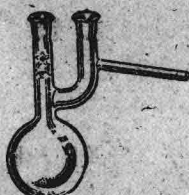
平底燒瓶



過瀝瓶



三角燒瓶



克氏蒸餾瓶



研鉢(附玻璃杵)



蒸餾燒瓶



蒸發皿



錶面皿



燒杯



熔點測定管



漏 斗



抽氣管



分液漏斗



量 筒



直形冷凝管



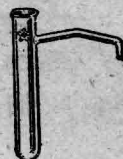
球形冷凝管



空氣冷凝管



分餾柱



微量蒸餾管



微量過溫管



微量分餾管



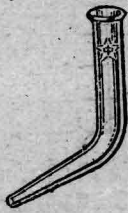
指形冷凝管



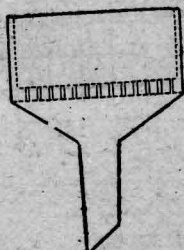
微量氯化
鈣管



氯化鈣管



彎形接
鈣管



布氏漏斗

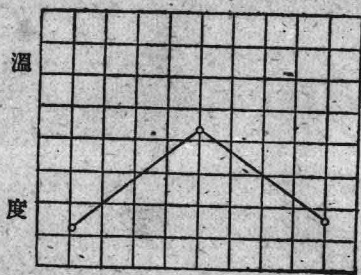
一、基本操作法

實驗 1 熔點的測定

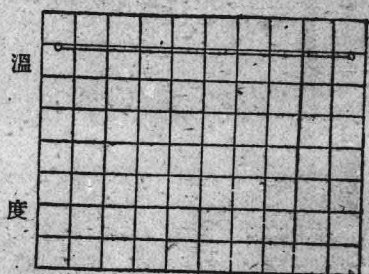
固体物質可分晶形及無晶形二种,后者如玻璃或瀝青等,当加热时僅慢慢的軟化,無明銳的熔点。但純粹的晶形固体,在一定的溫度时,有一明銳的熔点。因此固体有机物質借熔点的測定,可鑑別其純粹与否。晶体的真实熔点,应为固体与液体成平衡时的溫度。但平常在實驗室中常以如本實驗所用較簡便的毛細管方法来測定熔点。見之於化学手冊及文献者亦然,实則此种毛細管熔点,常較真实熔点略高。

測定熔点时,系記取当固体开始液化至完全液化时的溫度。熔点范围即固体开始液化至完全液化时所經間隔。熔点范围的远近可表示固体純粹与否。純粹固体均有一極短的熔点范围,尋常为 $0.5^{\circ}-1.0^{\circ}\text{C}$ 。如有少量的雜質存在时,能使固体的熔点范围顯著的增加,並且熔点降低。此一事实可以用混合熔点法來明确固体有机化合物的鑑定。因为相同的二种固体,在任何比例混合中,將有一定不变的熔点;相反的不同的固体混合物,將会降低熔点,如下圖所示:

(1) 物質 A 及 X 不相同



(2) 物質 A 及 X 相同



A—100 90
X—0 10

混合物的百分組成

100 90
50 50
0 10
90 100

不純物質的熔点所以較低於純粹物質，蓋由於存在的雜質太多，已呈溶解性物質作用，一如溶液的凝固点，常較溶剂为低。

測定熔点时应注意加热的方法，通常以比較快的速率將溫度升到离估計的熔点約 20°C，然后用小火，使溫度每分鐘升高約 5°C，至所要測定的熔点。此点在測定某些化合物在熔融时分解者，更应注意。那些在熔融时分解的物質，在达到其熔点时，可見其顏色变化，或有气体發生，其熔点，实即为分解点。測定熔点时，如加热太快（尤其在將近熔点时），常較緩緩加热为高。

本實驗的目的在使學生認識並熟練熔点的測定，以便以后在制备固体物質时应用。

溫度計的校正及汞柱校正——这个實驗是应用到溫度計的，而溫度計在有机化学實驗里，是一种最常用的工具，所以我們必須先將它的性能了解。首先我們要知道，買來的溫度計，不一定做得很准，因此它所指示的溫度就不一定可靠。即使溫度計是准确的，它在应用时所指示的溫度数，也在理論上是不准确的。第一点我們很容易了解，第二点須加以說明。溫度計制造时，它的刻度是按照全部水銀柱浸入同溫層中刻出來的。譬如我們家用的寒暑表，倘若它指示室溫是 80°F 的話，那就是全只表在 80°F 的空气里，但是現在我們用溫度計來測定熔点，祇有一部分的溫度計插入加热液內，其另一部分則溫度較低；因此很能想像，倘若把全部溫度計插入加热液中，其指示的溫度必較高，这是理論所要求的。但事实上很難做到，因此乃有汞柱校正值的办法。

要看我們所用的溫度計是否准确，可將它与已經可靠机关校

沸 點(760mmHg)		熔 點	
丙醇	56.1	水—冰	0.0
水	100.0	1,3-二硝基苯	89.7
溴化乙腈	131.0	苯甲酸	121.7
苯胺	184.4	二苯基代羧乙酸(Benzilic acid)	150.0
硝基苯	210.1	馬尿酸(Hippuric acid)	187.5
α -溴代苯	281.1	3,5-二硝基苯甲酸	204.0
二苯甲酮(Benzophenone)	305.9	辛可寧(Cinchonine)	264.0

正过的溫度計比較之。若此不可得，可用它來測定几种純度可靠而又有可靠常数的化合物熔点或沸点。根据其相差之值，画出一条校正圖。可供檢定用的化合物，有表內所举的几种：

汞柱校正值可应用下面的公式算出來：

$$\text{汞柱校正值} = N(t-t')0.000154$$

N = 从液面至溫度計讀数間的度数

t = 溫度計讀数

t' = 附加溫度計讀数(代表汞柱 N 的平均溫度)

此值应加於观察所得的溫度上，在溫度低於 100°C 时，此值不明顯。这种校正值，也是不十分准确的，因为 t' 不容易知道。

若用特制短幹溫度計，每支只刻 $20^{\circ}-30^{\circ}$ ，將全部水銀柱侵入加热液中，自然汞柱校正可免，这种短幹的溫度計是有的，但不常用。

在我們的实验里，同学可不必作汞柱校正，事实上文献里的数字也多是未经过此种校正的，但經過的也有，那末就須在数字后註明“校正”。

主要藥品

肉桂酸(Cinnamic acid) 0.1g.

脲 0.1g.

棉子油或濃硫酸 30ml.

需要時間 2 小时

手續

(1) 熔点測定器的裝置：如圖 1 所示裝一有柄玻璃棒圈使適用於 50ml. 燒杯中，能上下攪動，置燒杯於放有鉄絲網的鉄圈上，取一溫度計前端套一適合的軟木塞，以便燒瓶夾夾住。使水銀球直立於离燒杯底約 1cm. 的中心处。然后傾入棉子油或濃硫酸(註 1)於燒杯中，棉子油或濃硫酸不能超过燒杯体積的%，否則将会引起許多麻煩。

(2) 毛细管之制备：取試管一只或粗玻璃管一根(長約 8cm.) 加热至軟，离火去火焰，拉成直径 1—2mm. 之薄壁毛细管，用小錐刀將毛细管切成数段，不使管口毛糙，每段長約 6—8cm.，一端用小火