

有機化學講壇試驗

何君超編譯

(修訂本)

商務印書館

有機化學講壇試驗

何君超編譯

(修訂本)

商務印書館

有機化學講壇試驗

何君超編譯

商務印書館出版

上海河南中路二一一號

(上海市審判出版業書業許可證出字第〇二五號)

新華書店總經理

商務印書館上海廠印刷

統一書號 13017·134

1957年10月初版

開本 850×11681/32

1957年6月4版

印張 711/16

1958年2月上海第2次印刷

印數 7,701—8,700

定價(10) 1.20

三版序

本書編譯在一九三九年十月完成，於一九四七年十一月出版。從初版到現在七年之間本書重版一次，現在要三版，為了充實內容，特重新修訂。

修訂時曾經考慮，有許多新的試驗和反應雖然應該加以補充，但像本書編輯大意已經說過，因為時間的關係等等，本書所注重的是脂肪族和芳香族兩部門，這兩部門的材料已經超過一年課程所應有的，所以不能再加多了。

編輯大意裏亦已經說過，脂肪族和芳香族化合物之間本來沒有很嚴的界線。因為脂肪族是有機化學中最重要的部門，一切是建築在這個基礎上的，所以本書的脂肪族材料稍多。芳香族是二十世紀開頭最發達的部門，尤其應用於染料及其相關的化學工業方面，本書亦十分注重。至於脂環族的松烯、維生素、激素以及脂環族及雜環族的各種天然產物，亦是近幾十年來最受人注意而屬於近代有機化學發展最有進步而範圍最廣的部門。但這些化合物究竟是試驗室（不但有機化學試驗室，亦是物理化學試驗室或生物化學試驗室）中精細工作的材料，而不是講壇試驗的材料。不僅因為時間及設備的關係，亦因為這些材料的試驗牽涉範圍太廣，祇好將其放棄。所以本書關於脂肪族的試驗雖然稍多，而多從打下有機化學的基礎，多多演示有機化合物官能團的作用等等着想。

關於名詞方面，三版亦有若干的修正。在雜環物名詞還未公佈以前這些修正亦是不澈底的。好在本書所包括的脂環和雜環化合物不多，大多數名詞的繼續應用似乎是不成問題的。

最後，關於試驗方面：講壇試驗是值得注意的。例如普通化學試驗，這是各系一年級共同必修或選修的科目，學生人數既多，助教人數又少，所試驗的是氯氣製備、氯氣製備等。估計每組三人，一學期儀器藥品的銷耗約需人民幣六十萬元，五百人需一億元。如果注重講壇試驗，好些試驗室試驗可以不必要，這樣就不但可以提高學習效率，節省時間與費用，也可以培養助教的教學能力。

關於許多典型反應的電子理論解釋，以及芳香取代定位律的共振與感應的效應等等，本書都不能有很簡單而容易實行的試驗，亦是缺憾。但這方面用模型或幻燈或霓虹燈的設計來補充應該收效更大。

當然本書許多試驗亦可以作為學生試驗室實習之用，這是可以由講授者選擇的。

編者於武昌珞珈山

編輯大意

以數量相比，有機物多於無機物多少倍，而有機物試驗則不如無機物試驗之豐富，所以有機化學教學的困難亦較多。其原因是時間與教材既不易兼顧，而有機物種類複雜，名詞繁多，亦較難掌握。

本書根據 Basel 教授 Hans Rupe 所著的“有機化學講演試驗指南”（“Anleitung zum Experimentieren in der Vorlesung ueber organische Chemie”）翻譯改編而成，原書對於時間的分配及教材的選擇都能再三致意，而且其多半試驗曾經譯者親自嘗試於河北工學院化學工程系，而著有成績，現在略舉其特點如下：

1. 時間。多數試驗，除了極簡單的，都特別說明其所需的時間，及某一試驗應在演講前準備，某一試驗可以在演講時實施。這樣可以養成學者的時間觀念，而提高其學習能力。
2. 教材。本書的編輯本意不僅是要作為大學或專科學校教授有機化學的手冊，亦希望其足為大學助教或大學生參考的用途。自修時應該可以不感覺有機化學的枯燥無味。大學中所用的有機化學教科書像 Perkins and Kipping, Cohen 以及 Hollemann 等等，對於有機物製備性質等試驗亦有所敘述，假如能參考本書，那末上述各書的敘述都可以刪去了。

再則，本書不僅希望對於專修化學者的化學系學生有用，也希望對於醫學、藥物、師範各科系學生等等講授有機化學時有用，所以關於脂肪族的試驗約多於芳香族的試驗兩倍。因為脂肪族中有機官能團如同無機物中的原素，而且有機物的脂肪族和芳香族本來沒有甚嚴的界線，

演講碳氫物時即敍述苯與萘，或演講脂肪醛時即敍述苯甲醛自無不可。

至於要對於芳香族求深造的人，當然是對於染料化學的興趣較多。本書所述恰好給有染料化學興趣的初學者很大幫忙。

許多重要的原素綜合法因為時間關係，不適於演講試驗所以從略。

雜環族及脂環族化合物如松烯、樟腦及生物鹼類也因時間難以分配，只得割愛。對於這類化合物感有興趣的人可以在特別的講授中，另加特別的講授試驗。或在有機實驗的課程中增加若干鐘點，使其增加對於萃取(extraction) 等等方法經驗已足夠了。關於這方面有 Gattermann-Wieland 的教科書足稱優良的教本，不是本書的範圍所能許可。

關於有機分析，各種有機化學教科書都有詳盡的敍述，本書也不多加敍述。

本書試驗有由於私人通訊而來的，其材料不是其他參考書中所有，這是很值得重視的。

本書所引的文獻都具有歷史的意義，不要看作陳舊。

本書除英文索引外另附有中文索引。其他如顏色反應等亦由譯者列表附錄，以便初學。

譯者誌於昆明百花莊，一九三九年十月二十八日。

目 錄

脂肪族	1
碳化氫.....	1
甲烷	1
乙烷	4
石油	6
乙烯	6
乙炔	10
輝照氣(煤氣)	16
碳化氫的鹵素衍生物.....	19
一鹵化合物	19
乙氯 乙溴 甲碘	
二鹵化合物	22
二溴乙烯 二氯乙烯	
三鹵化合物	23
三氯甲烷 三碘甲烷	
醇類	27
甲醇	27
乙醇	27
發酵的試驗	29
醚	33
乙醚	33
醇與無機酸所成的酯	38
亞硝酸乙酯	38
硼酸甲酯	38
脂肪族硝基化合物	40
亞硝酸對於硝基甲烷的作用	40

硝基化合物的還原	40
胺	42
鋅銅偶 碘化乙鋅 二乙鋅	
鹵化鎓基鎂(Grignard 反應)	
碘化甲鎂或溴化乙鎂 溴化羧鎂	
醛	50
甲酇	50
乙醛	54
三氯乙酇	56
不飽和醛	57
丙烯酇	57
酮	58
丙酮	58
用羟胺作試驗	60
過氧化丙酮	60
三氯甲烷化丙酮	60
飽和酸	62
甲酸	62
乙酸	64
丁酸	66
肥皂與蠟燭	66
不飽和酸	70
對於高錳酸鉀的態度	
酸的衍生物	71
酸酯, 乙酸乙酯	71
醋酸, 氯化乙酸	72
酸酐	72
氰化合物	74
氰	74

氫氰酸	75
氨酸	76
硫氰化合物	77
二價化合物.....	78
乙二醇	78
醇酸.....	79
2-羥丙酸	79
氨基酸.....	80
氨基乙酸,銅鹽,蛋白質的色反應	
二酮.....	82
乙醯丙酮與苯甲醛縮苯胺的反應	
酮酸.....	83
丙酮酸	83
丁酮酸乙酯	83
丙酮醛苯腙	86
苯基甲基吡唑酮	86
乙二酸一醯乙酸酯中碳氧氣的解放	87
重氯甲烷	88
碳酸衍生物.....	89
脲	89
硫化碳	91
一氧化碳	94
水煤氣	98
雷酸	98
二價酸	101
乙二酸	101
丙二酸	102
丁二酸	103
嘌呤類	104
尿酸, 紫酸銨	104

茶精	105
叁價化合物	106
甘油,丙三醇	106
肆價化合物	108
酒石酸, 丁二羥二酸	108
檸檬酸, 3-羧基戊醇二酸	108
伍價及多價化合物	109
醣類	109
葡萄糖 五乙醯葡萄糖 濟粉 纖維	
棉花藥 乙醯纖維 絲光棉 羊皮紙	
膽脂醇的反應	117
呋喃甲醛與吡咯的反應	117
吡咯	117
芳香族	119
苯	119
苯乙炔	121
苯的熱分解	121
苯的硝基衍生物	123
硝基苯	123
間位二硝基苯	123
苯的磺酸化	124
苯基硝基甲烷的試驗	124
苯的鹵素衍生物	125
二氯化碘苯	125
二氧化碘苯	125
氯化及碘化二苯碘	125
硝基苯胺及苯基羥胺	127
二硝基二苯胺	127
苯基羥胺的試驗	127
亞硝基苯	127

苯胺	128
二硝基甲苯	131
苯胺的試驗	131
二苯胺	132
苯氨基甲酸乙酯	133
 重氮化合物	134
重氮硫酸鹽	134
重氮鹽溶液的試驗(Griess 反應)	135
重氮過氯酸鹽	136
氧化偶氮苯	136
氨基四氮二烯伍蘭的重氮鹽	137
偶氮苯	137
 偶氮染料	139
苯胺碳酸的重氮化	139
染料的製備	139
染色	140
β -萘酚與重氮化對 p -硝基苯胺所成的染料	141
與 β -萘酚的配合	141
染料直接構成在棉布上	142
榴紅	143
萘酚 AS	143
猩紅 G	144
櫻草黃	144
偶氮化合物經還原而分裂	144
順與反的重氮酸鹽	145
對位氨基偶氮苯	146
亞硝基二甲苯胺的製備及分裂	147
Liebermann 的亞硝基反應	148
由亞硝 N -二甲苯胺得甲烯藍	148
硝基苯胺	149
葵黃	150
苯肼	150
二胺	151
甲烯藍的製備	153

苯酚.....	155
硝基苯酚	155
三硝基苯酚	156
多元酚	158
鄰位苯二酚	158
間位苯二酚	158
對位苯二酚	159
苯醣及其試驗	160
苯的氧化	161
四羥基及二羥基苯醣	162
精元	162
苯三酚及其發光現象	164
丙烯與異丙烯化合物的區別	164
合成聚合物	166
芳香醛	167
苯甲醛	167
苯甲醛縮苯肼	168
苯甲醛縮氨基脲	168
水楊醛	168
芳香香酮	169
Michler 酮 (四甲二氨基二苯甲酮)	169
金黃胺的製備	169
間位硝基苯甲醛與苯乙酮的縮合	169
羥基酸的製備, Saytzeff 及 Reformatzki 的合成法	171
芳香一鹽基酸	172
苯甲酸	172
氨基酸, 乾酪氨基酸	172
羥基酸, 隣羥基本甲酸	173
芳香二鹽基酸	174
苯二甲酸	174
苯二甲酸酐	174

酚酞	174
螢光黃	175
三鹽基酸	176
三羥基苯甲酸	176
鞣質	176
聯苯衍生物	178
聯苯胺	178
剛果紅的製備	178
三苯甲烷	180
對位硝基三苯甲烷	180
三苯甲醇的鹽	180
品紅，晶紫	180
無色鹼	182
孔雀石綠的胺鹼	182
品紅的染色試驗	183
鹼藍的染色	184
三苯甲基作試驗	184
二苯氮	185
萘	186
萘胺的反應	186
萘酚的反應	186
α -萘酚的合成法	186
α -萘酚的其他反應	186
α -亞硝基- β 萘酚的試驗	188
蒽	189
茜素	189
蒽醌的還原	190
喹啉黃	190
吲哚類	191
靛藍	191
靛藍的染色	193
靛磺酸的染色	195
脫氫靛	195

呴噠英藍	196
鹼性染料的甕染	196
陰丹士林藍	197
有鎳催化的氫化法	198
索引	201
附錄	227
有機物的顏色反應	227

脂 肪 族

碳 化 氢

甲 烷

(Methane, CH₄)

甲烷的製備

I. 從乙酸鈉製備。



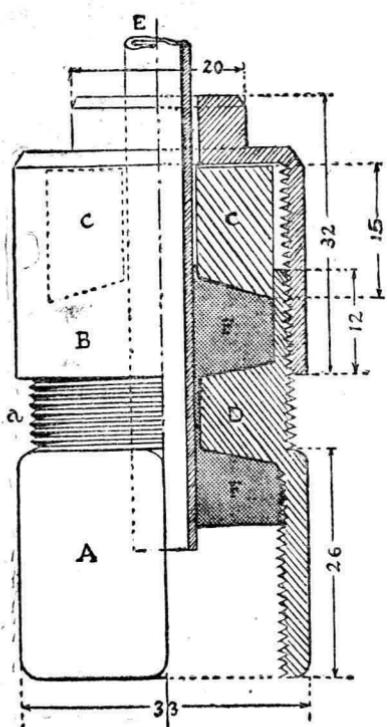
75 g 乙酸鈉，75 g 石灰鈉

用同量重複熔化的乙酸鈉和石灰鈉在磨鉢中密切研和，而後裝入燒管熔閉的一端。將燒管在燃燒爐中加熱到開始紅灼。氣體立即發生。證明其不含空氣之後❶，就將這氣體導入於貯器❷。

所得甲烷氣體，因挾有細微鈉鹽，所以燒燃時常略帶黃色。即使氣體通過多個洗瓶仍未能完全除去鈉鹽，但用木棉裝入 20 cm 長及 2 cm

❶ 將橡皮管一端和燒管聯接，另一端和一段的小玻管聯接，將小玻管浸在杯水中。若上升的氣泡安然燃燒，便是空氣已被排斥。

❷ 要按這法製大量甲烷則宜用鍛鐵管（給氣或給水管）約 1 m 長及約 3—4 cm 內徑。管內兩端刻成螺旋紋。其後端旋入螺旋活塞，以備去塞時可以洗除管中污穢，必需時更用火棉線密封。其前端用銅製之封帽旋在上面，依照填料函的辦法，用石綿封閉，使玻管插入而不漏氣（見第一圖）。



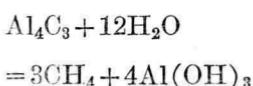
第一圖 填料函

- A = 下半部旋於管上,
 B = 上半部接於螺旋 a ,
 C = 圓錐形壓力環,
 D = 軸環,
 E = 玻管,
 F = 石綿板。

寬的玻管中作為濾器可以除去。

這管可以妥為保存作為其他乾餚，如石炭（煤氣）、木材（醋酸或木醇）、及乙酸鈣（丙酮）等的用途。

II. 從碳化鋁①製備。



因碳化鋁容易得到而價也便宜，所以這方法比較第一法便利。用容積 $1\frac{1}{2}$ L 圓底燒瓶，配置兩孔的塞，其一孔插漏斗管到瓶底，其他一孔插一枝出氣管。瓶裏裝 70 g 粉狀的碳化鋁，注少許水在上面。將瓶放在石綿板上用鐵架的鐵夾夾住。於是加熱到反應開始；若反應太強烈，則從漏斗管注入冷水使其緩和。這樣可以製大量的甲烷，但其中不免含有少許磷化氫。

上述數量的碳化鋁至少可以製成 24 L 的甲烷。

用甲烷作試驗

1. 甲烷的燃燒。將由小玻管流出的甲烷氣點燃：甲烷燃時有微弱

① Moissan, Compt. rend. 119, 16 (1894).