

大學叢書

有機化學實驗

加脫滿原著
亨利希維蘭改編
孟心如譯

商務印書館發行

大學叢書
有機化學實驗

加脫滿原著
亨利希維蘭改編
孟心如譯

商務印書館發行

有機化學實驗

目 次

甲 數項普通工作規則

反應速率及溫度	1
有機物質之純淨製法	4
一. 結晶處理	4
二. 蒸餾處理	16
昇華處理	29
用水蒸汽蒸餾處理	30
溶劑之蒸離法	33
振盪分離法 抽出法	35
應用壓縮氣類之工作法	39
加壓灼熱法	41
調攪及搖盪法	43
熔點測定法	45

乙 有機分析法

碳, 氫, 氮, 硫及鹵素之定性檢定法	49
---------------------	----

有機元素分析法	53
I. 杜馬(Dumas)氏氮素檢定	53
II. 李比希(Liebig)氏碳素及氫素檢定法	60
(一)不含他種元素時碳氫及氧之分析法 第 60 頁。(二)有氮素存在之分析法 第 66 頁。(三)有鹵素或硫素存在時之分析法 第 67 頁。(四)在小磁舟中之燃燒法 第 67 頁。(五)有鹼金族及土鹼金族存在之分析法 第 68 頁。(六)液體之燃燒法 第 68 頁。	
III. 鹵素硫及其他元素之檢定法	70
(一)用石灰法檢定鹵素之手續 第 71 頁。(二)布許 (M. Busch)氏之鹵素檢定法 第 73 頁 (三)卡留斯 (Carius) 氏之鹵素檢定法 第 74 頁。(四)卡留斯 (Carius) 氏之硫素檢定法 第 77 頁。(五)鹵素及硫素之同時檢定法 第 78 頁。(六)其他元素之檢定法 第 78 頁。(七)蔡賽而 (Zeisel) 氏之甲氧基股定量檢定法 第 78 頁。(八)弗洛因登貝格 (Freudenberg) 氏之乙醯基股定量檢定法 第 80 頁。(九)朱蓋夫-采雷維梯諾夫 (Tschugaeff-Zerewitinoff) 二氏之活性氫素檢定法 第 83 頁。(十)分子量檢定法 第 85 頁	

丙 有機製造篇

傷害之預防	88
第一步設備	90

壹 氫氧基及氫素受鹵素之取代法 醇類 成油氣族

一. 由乙醇製造一溴乙烷	94
一溴甲烷 第 97 頁	
二. 由乙醇製造一碘乙烷	97
一碘甲烷 第 98 頁	
三. 由甲苯製造一氯甲苯	101
四. 一溴苯	105
對二溴苯 第 106 頁	
五. 由乙醇製造乙烯 1,2 二溴乙烷	109
六. 由 1,2 二溴乙烷製造乙二醇	116
七. 異乙酸戊酯	118
八. 由乙酸及氯製造一氯乙酸	118

貳 羧酸及其簡單衍生物

一. 醯氯類	121
(甲)乙醯氯 第 121 頁。 (乙)苯甲醯氯 第 121 頁。 乙醯苯 胺 第 124 頁。 過氧化二苯甲醯 第 125 頁。	
二. 乙酐	126
三. 乙醯胺	128
苯甲醯胺 第 130 頁	
四. 尿素及氨脲	131
(甲)用氧化熔融法製造氰酸鉀 第 131 頁。 (乙)尿素 第 131 頁 (丙)氨脲 第 132 頁。 (丁)溶液中之氰化物氧化法 第	

133 頁	(戊)由尿製造尿素(及脲酸)法	第 135 頁
五.	腈類	136
	(甲)乙腈	第 136 頁。
	(乙)苯腈	第 137 頁
六.	使腈鹼化成酸類	140
	苯乙酸	第 140 頁
七.	酯	141
	(甲)由乙酸及乙醇製造乙酸乙酯	第 141 頁。
	苯甲酸乙酯	第 141 頁。
	(乙)亞硝酸異戊酯	第 145 頁。
	亞硝酸乙酯	第 146 頁；
	(丙)硝酸乙酯	第 147 頁；
	(丁)脂或植物油類之鹼 化法	第 148 頁，
	游離脂酸之製法	第 149 頁，
	甘油	第 149 頁；
	(戊)由亞麻油製造硬亞麻油酸法	第 150 頁。
	碘值 之檢定	第 152 頁
八.	使羧酸類崩解成次低級之胺類	152
	(甲)霍夫門(Hofmann)氏反應,由乙醯胺製造甲胺	第 152 頁。
	(乙)庫而丟(Curtius)氏反應	第 153 頁。
	三氮苯甲醯	第 154 頁。
	氰酸苯酯	第 154 頁。
	氨基甲酸苯酯	第 155 頁
	叁	硝基化合物及其還原物質
一.	硝基甲烷	156
	甲胺	第 158 頁，
	N-羥基甲胺	第 158 頁。
	甲硝肟酸	第 159 頁。
	雷酸銀	第 160 頁。
	苯硝基乙烯	第 161 頁。
二.	芳香族烴之硝化處理	硝基苯及二硝基苯
	(甲)硝基苯	第 162 頁。
	(乙)二硝基苯	第 163 頁

三. 使硝基化合物還原成胺類..... 165

(甲)由硝基苯製造苯胺 第 165 頁。 二苯硫脲, 苯芥子油 第 169 頁。 (乙)由間二硝基苯製造間硝基苯胺 第 170 頁

四. 苯胺..... 173

對氨基酚 第 175 頁。 亞硝基苯胺 第 176 頁

五. 亞硝基苯..... 177

由苯胺及卡羅氏酸製造亞硝基苯 第 178 頁。 由苯胺及亞硝基苯製造偶氮苯 第 179 頁。 由苯胺及亞硝基苯製造氧化偶氮苯 第 181 頁

六. 聯氮二苯及偶氮苯..... 181

(甲)聯氮二苯 第 181 頁。 (乙)由聯氮二苯製造偶氮苯 第 183 頁。 (丙)由聯氮二苯製造聯苯二胺 第 184 頁。 硝基苯還原法之機要 第 186 頁

肆 磺酸類

一. 由苯及硫酸製造苯—磺酸..... 188

二苯磺 第 188 頁。 苯磺醯氯 第 188 頁。 苯磺醯胺 第 189 頁, 苯磺醯羧酸 第 189 頁

二. 對甲苯磺酸..... 190

三. β -萘磺酸..... 191

四. 由苯胺及硫酸製造氨基苯磺酸..... 192

五. 2,4 二硝基 α -萘酚-7-磺酸(萘酚黃 S)..... 193

磺酚 第 198 頁

伍 醛類

- 一. 甲醛..... 199
 所得甲醛溶液之含量檢定法 第 201 頁
- 二. 乙醛..... 202
 (甲)由乙醇製造法 第 202 頁。(乙)由乙炔製造法 第 205 頁
- 三. 由二氯甲苯製造苯甲醛..... 206
 三聚乙醛 第 212 頁 複聚乙醛 第 213 頁
- 四. 卡尼蔡羅(Cannizzaro)氏反應 由苯甲醛製造苯甲酸及苯甲醇... 215
- 五. 醯醛縮合法 由苯甲醛製造苯甲醇苯甲醯..... 217
 由安息香製造二苯二甲酮 第 217 頁。二苯乙醇酸 第 220 頁
- 六. 使氰化氫加着於醛類 由苯甲醛製造杏仁酸..... 222
- 七. 氨基丙酸..... 224
- 八. 貝而京(Perkin)氏合成法由苯甲醛及乙酸製造桂皮酸..... 226
 桂皮酸之加氫處理 第 228 頁 鈉汞齊 第 229 頁
- 九. 賴美-替滿(Reimer-Tiemann)二氏合成法 由酚及三氯甲烷製造水楊醛..... 230
 對酚甲醛 第 231 頁
 陸 酚類及醇體類 醇體醯體之互變異性
- 一. 使磺酸類轉化成酚 β 萘酚..... 233
 苯甲酸苯酯 第 235 頁。苯甲酸萘酯 第 236 頁。三溴酚 第 236 頁

二. 酚類之甲基取代法·····	237
(甲)苯甲醚 第 237 頁。 (乙)萘甲醚 第 238 頁	
三. 鄰及對硝基酚·····	240
四. 考而貝(Kolbe)氏之水楊酸合成法·····	242
五. 一種酮酸酯之合成法 丁酮酸乙酯·····	244
六. 戊二酮·····	246
苯丁二酮 第 247 頁	
七. 丙二酸二乙酯·····	247
乙基丙二酸酯 第 248 頁。 乙基丙二酸 第 248 頁。 由乙基 丙二酸製造丁酸 第 249 頁	
八. 苯硝基甲烷·····	250
(甲)酸式苯乙腈硝基鈉 第 250 頁。 (乙)鹼化成酸式苯硝基 甲烷鈉 第 250 頁	
醇體酮體互變異性(Keto-Enol-Tautomerie)概述·····	251
丁酮酸乙酯及丙二酸酯對於合成法之應用·····	257
<u>染 重氮化合物</u>	
總論·····	261
<u>甲 脂肪族重氮化合物</u>	
一. 重氮甲烷·····	263
亞硝基甲脛 第 264 頁	
二. 重氮乙酸酯·····	267
(甲)氫氯化氨基乙酸乙酯 第 267 頁。 馬尿酸 第 269 頁。	

(乙)重氮乙酸酯 第 270 頁。 雙重氮乙酸 第 272 頁

乙 芳香族重氮化合物

三. 苯胺之重氮化處理 由苯胺製酚 重氮化合物之異性體…………… 274

(甲)重氮鹽溶液之製法 第 274 頁 (乙)重氮鹽溶液受熱之轉化成酚 第 275 頁。(丙)固態氯化重氮苯 第 277 頁。 硝酸重氮苯 第 277 頁。 過溴化重氮苯 第 279 頁。 疊氮苯 第 279 頁。(丁)對硝基苯基重氮酸鈉 第 280 頁

四. 碘苯 由苯胺製苯法…………… 281

(甲)碘苯 第 281 頁。(乙)苯 第 282 頁。 二氯化碘苯 第 283 頁。 亞碘氧基苯 第 283 頁。 碘氧基苯 第 284 頁。

五. 由對甲苯胺製造對甲苯甲腈[桑德美亦(Sandmeyer)氏反應]… 285

苯甲腈 第 286 頁。 對甲苯甲酸 第 286 頁

六. 由對硝基苯胺製造氨基苯次膦酸…………… 288

對硝基苯次膦酸 第 288 頁

七. 苯肼…………… 290

由苯肼製造苯 第 293 頁。 費孝氏之吡啶合成法 第 294 頁

八. 偶氮染料之製造…………… 294

(甲)葵黃 第 294 頁。(乙)剛哥紅 第 297 頁。(丙) β 萘酚橙 第 298 頁。 重氮氨基苯及對氨基偶氮苯 第 298 頁

重氮化合物之配偶反應…………… 300

捌 醌式化合物

一. 由苯胺製造苯二醌…………… 303

苯二酚 第 305 頁。 苯胺基醌 第 306 頁。 苯醌合苯二酚
第 308 頁

二. 對亞硝基苯胺二甲烷..... 309

由對亞硝基苯胺二甲烷製造二甲胺及對亞硝基酚 第 311 頁

三. 對氨基苯胺二甲烷..... 312

胡而斯台 (Wurster) 氏紅 第 314 頁。 平特歇特萊 (Bind-
schedler) 氏綠 第 316 頁。 次甲基藍 第 317 頁

四. 鹽基性三苯基甲烷染料..... 319

(甲)由苯甲醛及苯胺二甲烷製造孔雀石綠 第 319 頁。 二氧
化鉛 第 320 頁。 (乙)由米乞而 (Michler) 氏酮及苯胺二甲
烷製造晶體紫 第 321 頁

五. 螢光染料及曙色染料..... 322

三苯基甲烷染料之理論概述..... 323

六. 茜素..... 329

玖 格李那特 (Grignard) 氏及弗里特而-克拉夫脫

(Friedel-Crafts) 氏之合成法 有機基

格李那特 (Grignard) 氏反應

一. 醇類製造法..... 332

(甲)由苯甲醛及溴化苯鎂製造二苯基甲醇 第 332 頁。 (乙)

由苯甲酸乙酯及溴化苯鎂製造三苯基甲醇 第 333 頁

二. 由一種腈合成製造一種酮 苯乙酮..... 224

弗里特而-克拉夫脫 (Friedel-Crafts) 氏之合成法

三. 酮類合成法	338
(甲) 由苯甲醯氯及苯製造二苯甲酮	第 338 頁。 貝克門 (Beckmann) 氏轉位法製造苯甲醯苯胺
(乙) 由苯及乙酐製造苯乙酮	第 341 頁
四. 由苯及四氯化碳製造三苯基氯甲烷	341
五. 加脫滿-考黑 (Gattermann-Koch) 二氏之醛類合成法	對甲苯甲醯荷許 (Hoesch) 氏合成法
由樹脂醇及乙腈製造 2,4 二羥苯乙酮	第 344 頁
六. 由苯二甲酐及雞納皮醇製雞納色素	344
有機基	
七. 六苯基乙烷	349
八. 四苯基胼	352
二苯亞硝胺	第 355 頁
拾 雜環族化合物	
一. 吡啶衍生物	357
(甲) 漢刺許 (Hantzsch) 氏三甲吡啶合成法	第 357 頁。 (乙) α 氨基吡啶
第 361 頁	
二. 喹啉	362
(甲) 斯克勞勃 (Skraup) 氏喹啉合成法	第 362 頁。 (乙) 豆勃奈-密萊 (Doebner-Miller) 二氏甲喹啉合成法
第 363 頁	
三. 靛藍	365
苯氨基乙酸	第 365 頁。 經吡啶灼熔法
第 365 頁。 靛藍甕	

染液 第 369 頁。除氫靛藍 第 370 頁

拾壹 加氫及還原

一。用鈀素執行接觸加氫法…………… 372

(甲)用斯基泰(Skita)氏之膠質觸媒法 第 372 頁。氧化鉑之

製法 第 375 頁。(乙)用遞傳觸媒加氫法 第 376 頁

二。用鎳素執行接觸加氫法 環己醇…………… 376

環己烷 第 378 頁

三。碳醯基化合物中氧素受氫素之代換法[克萊門生(Clemmensen)氏
還原法]…………… 380

(甲)由苯乙酮製造乙苯 第 380 頁。(乙)由二苯二甲酮製造

雙苄基 第 380 頁

拾貳 天然物質

一。糠醛…………… 381

二。由蔗糖製造右葡萄糖…………… 383

三。用轉化酵素使蔗糖分裂法…………… 384

四。 β 五乙醯葡萄糖及 α 乙醯溴葡萄糖…………… 386

五。由牛乳製造乳糖及乾酪素…………… 387

乾酪素之酸加水分解 第 388 頁

六。由乳糖製造右分解乳糖…………… 388

黏液酸 第 389 頁。吡咯 第 389 頁

七。八乙醯纖維乙醯及纖維乙醯…………… 390

關於醣類之數項註解…………… 391

八. 澱粉及酒精性發酵之糖化法.....	396
九. 由動物膠製造氫氯化右蛋白黏膠素.....	399
十. 由茶製造咖啡鹼.....	401
十一. 由菸汁製造菸鹼.....	401
十二. 由牛血製造血球晶素.....	403
十三. 牛膽之主要成分.....	406
甘膽酸 第406頁。膽汁酸 第407頁。失氧膽汁酸, 脂酸 類, 膽汁醇 第408頁	
使用有機化學參考書籍之簡單指導.....	413
參考製造品.....	417
按杜馬(Dumas)氏之氮素測定計算表.....	420
索引.....	423
德華英名詞對照表.....	433

本書所用西文縮寫之解釋

A. = Liebig's Annalen

A. ch = Annales de chimie et de physique

Am. Soc. = Journal of the American Chemical Society

B. = Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft

Bl. = Bulletin de la société chimique de France

C. = Chem. Centralblatt

H. = Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiolog. Chemie

Hely. = Helvetica chimica acta

J. pr. = Journal für praktische Chemie

M. = Monatshefte für Chemie

Rec. = Recueil des trav. chim. des Pays-Bas

Soc. = Journal of the Chemical Society of London

Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie

本書所用度量衡之譯名

米 = m 仟克 = kg 升 = l

分米 = dm 克 = g 立厘米 = ccm (c.c.)

厘米 = cm 分克 = dg

毫米 = mm 厘克 = cg

毫克 = mg

溫度均屬攝氏度

有機化學實驗

甲 數項普通工作規則

反應速率及溫度 無機分析實習中之反應，其與有機化學反應之區別，最主要者，爲其進行速率之不同。在無機分析實習中之反應，可謂皆屬於具不可測量迅速進行之游子反應 (Ionenreaktion)；而諸有機物質之複分解則每多極爲遲緩，因此乃需要較高之溫度，以求達到促速製造之目的。如將溫度增高 10° ，即能使反應速率約增進二至三倍。試將當 20° 溫度之速率名之曰 v ，則當其在 80° 時，平均計能增速爲 $v \cdot 2.5^6$ 。按此可知一種反應當其在沸熱酒精中之速率，較其在室內溫度時約計能增速 250 倍。

由於上述原則，故於多數有機物質之複分解，皆用灼熱溶液，大多在沸熱溫度執行之。

溶劑 (Lösungsmittel) 之蒸汽宜利用一裝置於反應器皿上，應用冷水流冷卻之冷凝器凝縮之，仍使其永永迴流入反應器皿中。

求使一種溶液化濃，則宜使溶劑經一斜置向下之冷凝器蒸發之。

對於是項工作，以用各式構造之蛇形管冷凝器較李比希氏 (Liebig) 冷凝器爲優妥，然此種冷凝器又不適宜於用作迴流冷凝器，蓋因在蛇形管中，每於蒸汽及外部空氣之間能產生一液體層故也。狄姆羅脫氏 (Dimroth) 構成一種冷凝器，能適用上述兩種工作法，至爲優良，其構造原則係將冷水通導於蛇形管內(第一圖)。求防止水蒸汽之凝附於蛇形冷凝管，故於上部管口更宜附接一氯化鈣管。



第 1 圖

如所用溶劑，其沸點在 100° 以上者，則可用一廣而且長之玻璃管(溢導管 Steigrohr) 以代水冷凝器。

使冷凝器與反應器相連接，宜用一能嚴密栓閉之軟木塞，於鑽孔之前，又宜先用軟木壓榨機 (Korkpress) 壓軟。關於軟木鑽孔機腔徑之選擇，必須稍較小於所插玻璃管之穿徑。鑽孔之手續係將先曾在本生燈焰上灼熱之鑽孔機，自軟木塞之較小一面，筆直鑽透之，以實習桌爲墊板。

應用膠棉 (Kollodium) 以求密封栓塞之方法，宜力求避免爲宜。凡須與沸熱有機溶劑蒸汽相接觸之工作，皆不宜應用橡皮塞，緣橡皮塞遇此能自強行膨脹，且有若干溶解性成分之溶解，每致生沾污反應溶液之弊。

外部冷卻法 多種反應，其於進行時能生強大之熱量游離者，必須設法緩和之。再則又如製造具易解化性物質，其當較高溫度有危險性者，每須將反應混合物施以謹慎之冷卻。至於所宜保持之冷卻度殊各不