

上海普通高校“九五”重点教材

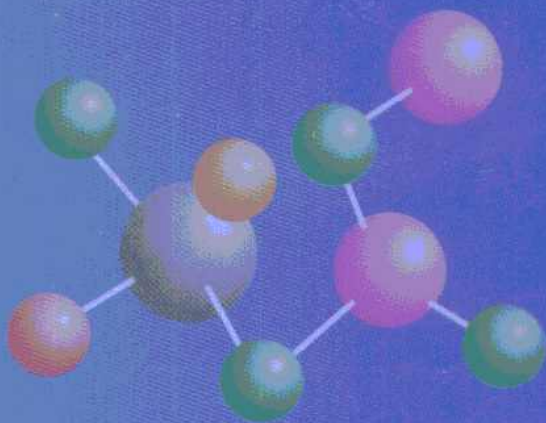


有机化学实验

YOU JI HUA XUE SHI YAN

上海市教育委员会组编

焦家俊 编著



上海交通大学出版社



世界银行贷款资助项目
上海市教育委员会组编

有机化学实验

焦家俊 编著

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书是按国家教育部教改项目“面向 21 世纪应用化学类专业教学内容和课程体系改革”的要求编写而成。全书分三个部分:第一部分为反应与制备,包括卤化反应、磺化反应、硝化反应、傅-克反应、氧化反应、还原反应、酯化反应、格氏反应、斯克劳普反应、鲁卡特反应以及天然产物的提取和金属有机化合物的合成;第二部分为特殊技术与合成,包括有机电解合成、相转移催化合成、光化学合成、高压反应;第三部分为实验基本技术,包括蒸馏、分馏、水蒸气蒸馏、熔点测定、沸点测定、重结晶、萃取、升华、色谱法、折光率的测定、旋光度的测定、核磁共振谱、红外光谱、无水无氧操作技术、加热、致冷及干燥技术。全书共列有 48 个实验,其中多数实验都具有应用背景。本书在介绍各类重要反应的同时,更注重实验通法的引入,并增设了实验方案设计练习,意在引导学生作发散性思维,学会举一反三,从而增强其独立从事有机合成工作的能力。

本书将反应原理、实验方案设计、合成与分离、化合物光谱解析、背景知识及参考文献介绍等内容融为一体,具有简明生动、应用性强等特点,不仅可作为综合性大学、工科院校及师范学院相关专业的教材,也可供从事化学工作的人员参考学习。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验/焦家俊编著. —上海:上海交通大学出版社,
2000. 2
ISBN 7-313-02373-1

I. 有… I. 焦… III. 有机化学—化学实验 N. 062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 11912 号

有机化学实验

上海市教育委员会组 编

焦家俊 编著

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:张天蔚

常熟市文化印刷厂印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:15.25 字数:378 千字

2000 年 2 月第 1 版 2000 年 2 月第 1 次印刷

印数:1—2050

ISBN 7-313-02373-1/O · 115 定价:25.00 元

版权所有 侵权必究

前言

“创新是一个民族的灵魂,是一个国家兴旺发达的不竭动力”。如何培养创新精神,怎样增强实践能力,这正是人才培养模式改革中的重点,也是国家教育部“面向 21 世纪应用化学类专业教学内容和课程体系改革”教改项目中的一个重要课题。本书的编写就是围绕这一主题作了一些初步的探索。

在以往较为传统的有机化学实验教学模式中,多以孤立地介绍单个有机化合物的制备方法为中心来组织教学,着重强调的是实验操作技能的训练。在这样的一种教学模式中塑造出来的学生,虽然基本操作技能较扎实,但是综合能力却不足,常常只会“照方配药”而少有创新意识。

有鉴于此,本书在编写时,试图摒弃传统教学模式中的弊端,力图凸现一个“新概念”,即以实践能力与创新精神培养为目标,以学习实验通法为抓手,着力将基本理论学习、综合能力训练及创新精神培养融为一体。

本书的基本构架仍以典型的有机反应为主线,将反应、合成、分离、提纯、物性测试及波谱分析等环节串联成一体,并特别引入了通法学习,同时配以重构实验方案设计性训练。教改实践表明,这不仅有利于学生学习和掌握有机反应的基本理论和实验技能,更有利于培养学生分析问题和解决问题的能力,尤其是有助于诱导学生作发散性思维,唤起他们的创新意识。就选材的角度而言,主要从现代性、综合性、应用性及趣味性等方面来考虑。书中除了介绍常规的实验技术外,还引入了电化学合成、光化学合成、相转移催化合成等近代有机合成实验技术,详细地阐述了近年来应用日渐广泛的无水无氧操作技术,并首次介绍了半微量重结晶技术。此外,书中共收集 80 余幅光谱图,分布在各实验及思考题中,使现代波谱技术的应用得以强化。多数实验均以反应原理、实验通法、方案设计、合成实验、分离提纯及波谱分析等内容为主要教学环节,环环相扣,融成一体,借以加强实验教学的综合性和训练,淡化其验证性色彩。其中,有些实验既可以作为单元反应实验的教学内容,又可作为多步合成实验教学中的一个环节,这样不仅节省了药品消耗,缩短了教学时间,而且更增添了实验教学的研究性和探索性。

书中所选择的合成产物多数都具有实际应用价值,文中或是介绍其应用背景,或是叙述一些化学史料中的轶闻趣事,我们注意到,这样做有助于激发学生对有机化学实验学习的兴趣和热情。

另外,在实验通法中还附有许多反应实例和参考文献,这不仅仅是为了展现实验通法的通用性和应用范围,更主要的还是为了拓宽学生的视野。

应该指出,书中尽管一再强调实验的安全性,但是仍然选择了一些具有一定危险性的实验。例如,有的实验需要使用溴水,有的需要使用金属钠。编者认为,如果只是一味地强调安全性而丝毫不让学生去“触摸”危险,一旦真的遇到险情,他们就会显得束手无策。因此,培养学生具有敢于直面危险的勇气、善于防御和处理险情的能力理应成为综合能力培养的一个重要方面。

高教改革正在不断深入,加强实验教学环节,提高学生的动手能力,增强学生的创新意识,

已成为面向 21 世纪全面提高学生素质的迫切要求。从教学内容、教学方法到教学模式的改革,都还需要进一步深化和探索。令人鼓舞的是,这些探索性的工作始终得到各方面的关注与支持。1999 年秋,本书被列为上海普通高校“九五”重点教材。本书在编写过程中一直得到上海市教委高教办领导李进教授、徐国良教授的关心和鼓励;国家教育部“面向 21 世纪教学内容与课程体系改革”项目负责人朱明华教授、冯仰婕以及华东理工大学苏克曼教授对本书的编写也给予了多方面的帮助和支持;华东理工大学化学系有机教研组吴晓峰老师为本教材搜集文献资料、核对数据倾注了大量的心血,化学系许多本科生和研究生都参与了新设合成实验的试验工作;书中所有插图由汪洋、朱云川、秦泽勋、郭永艳、李迎春等精心绘制。在此,谨向他们表示衷心的感谢。

本书的立意体现了实验教学改革的一种思路,这是一次极具探索性的尝试,其中肯定存在一些不成熟的地方,恳切期盼专家和读者批评指正。

编 者

致教师

本书按照“强化综合性、淡化验证性”的原则,将反应原理、实验通法、方案设计、合成实验、分离提纯、波谱分析等环节串写而成。虽然仍以有机反应为主线,但各个实验相对独立。因此,在教学安排上具有较大的机动性。对于实验基本技术不再作为独立的实验,而是作为有机化学实验应用工具另成一体,学生可以通过查阅自行准备。这样做有助于培养学生独立从事研究的能力。此外,通法学习和实验方案设计是实验教学中的一个重要部分,可以作为每次实验课开始前的练习内容。需要指出的是,每一种实验通法并不意味着是最佳的方法,这还需要结合各个具体的实验加以研究和应用。指导学生学习实验通法,重要的是帮助学生在掌握一般规律的前提下学会举一反三,灵活运用。

依照本书,实验教学既可以按有机反应的类型进行组织,也可以将不同反应串联起来作为多步有机合成来安排。选做多步合成实验时,可以参阅多步合成实验一览表(根据不同的教学安排,对于药品的用量可酌情增减)。本书所选实验多数都附有产物的红外光谱和核磁共振谱图,光谱的测试与分析应作为实验教学的一个重要组成部分;若受条件限制,则可直接利用本书所附图谱进行解析。书中各类反应,多数都列有主要参考文献,应鼓励学生去查阅,为使学生早日步入探索之路奠定基础。

多步合成实验一览表

原 料	中 间 体	终 产 物
乙酰苯胺	对-溴乙酰苯胺(1.2.1)	对-溴联苯(1.2.2)
氯苯	2,4-二硝基氯苯(3.2.1)	2,4-二硝基苯磺酸钠(17.2)
邻苯二甲酸酐	3-硝基-邻苯二甲酸(3.2.2)	鲁米诺(18.2)
苯	二苯甲酮(4.2)	三苯甲醇(9.2.1);苯片呐醇(18.1)
正戊醇	① 正戊酸(5.2.2) ② 4-正戊酰基联苯(4.2.3)	4-正戊基联苯(6.2.1)
甲苯	① 邻-甲苯磺酰氯(2.2.2) ② 邻-甲苯磺酰胺(5.2.3.1)	糖精(5.2.3.2) 糖精钠(5.2.3.3)
苯酚	苯氧乙酸(7.2.2)	4-碘苯氧乙酸(1.2.3)
	喹啉(10.2.1)	烟酸(5.2.4)
苯乙醇	(±)-α-苯乙胺(12.2)	(+)-α-苯乙胺(13.2);(-)-α-苯乙胺(13.2)
间-二甲苯	① 间-甲苯甲酸(5.2.1.1) ② 间-甲苯甲酰氯(5.2.1.2)	N,N-二乙基-间-甲苯甲酰胺(5.2.1.3)
苯甲醛	(±)-苯乙醇酸(17.1)	(+)-苯乙醇酸(13.1);(-)-苯乙醇酸(13.1)
环戊二烯	环戊二烯基钠(15.2)	二氯二茂钛(15.3)

致学生

实验,是探索未知世界的重要途径;有机化学实验,更是展现有机化学家的智慧与创造力的重要手段。如何掌握有机化学实验技能,怎样灵活运用这些技术,正是本书要帮助你解决的问题。

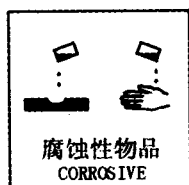
在使用这本书前,你应该对本书结构有所了解。本书主要分三个部分,反应与制备、特殊技术与合成以及实验基本技术。其中实验部分是由原理、通法、制备、分析等内容所组成,中间还穿插一些背景知识的介绍。虽然制备是实验教学的主要部分,但是,原理与通法部分却应该得到足够的重视,尤其是附在通法后面的设计性练习,应作为本实验课程学习的一个重要方面,这将有助于增强独立处理问题的能力。本书的第三部分是实验基本技术,虽然没有将其单独设课,但是这部分的内容都已融入到各个实验之中。如果你对这些基本操作技术不了解,在开始做实验前,应该对这些相关的操作技术做充分的预习。

对于安全问题,实验中都有适时的提示,相信这会使你对实验室内潜在的危险性保持足够的警觉。

简而言之,希望通过本书的学习,不仅使你能够掌握基本的有机化学实验技术,而且更使你具备灵活运用这些技术的能力,从而使你在创新探索的道路上更充满信心。

应急要诀

- ▶ 如果出现危险,应立刻报告指导教师或直接报警。
- ▶ 如果着火,切勿惊慌。当衣服着火时,可用浸湿的工作服将着火部位裹起来,或者直接用水冲淋;如果烧杯或烧瓶中的试剂着火,首先应关灭火源,然后用石棉网或湿抹布覆盖瓶口而将火熄灭。若遇大火,就要使用灭火器。
- ▶ 如果烫伤,可涂抹烫伤油膏,如兰油烃油膏。
- ▶ 如果酸灼伤,立刻用水冲洗,然后用1%碳酸氢钠水溶液洗涤,经水冲洗后涂上凡士林。
- ▶ 如果碱灼伤,立刻用水冲洗,然后用1%硼酸水溶液洗涤,经水冲洗后涂上凡士林。
- ▶ 如果溴灼伤,立刻用水冲洗,然后用酒精擦洗,再涂上甘油轻轻按摩。
- ▶ 如果试剂溅入眼睛,立刻用水冲洗。
- ▶ 如果割伤,将伤口处异物(如玻璃屑)取出,用水冲洗伤口,涂上红汞药水后用纱布包扎。伤势严重者应马上送医院就医。
- ▶ 在使用贴有危险品警示图标 of 药品和试剂时,要特别小心谨慎。常见危险品警示图标如下:



第一部分

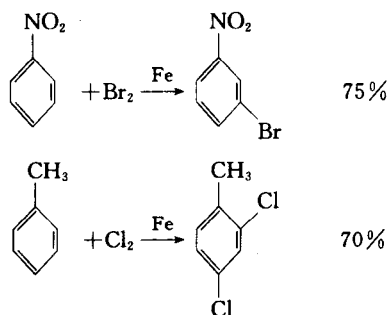
反应与制备

- 卤化反应
- 磺化反应
- 硝化反应
- 傅-克反应
- 氧化反应
- 还原反应
- 威廉逊反应
- 酯化反应
- 格氏反应
- 斯克劳普反应
- 珀金反应
- 鲁卡特反应
- 外消旋体的拆分
- 天然产物的提取
- 金属有机化合物合成

1 卤化反应

向有机分子中引入卤素原子以制备卤代烃,这个过程称作卤化反应(Halogenation)。卤代烃不仅是重要的有机合成中间体,也是常用的有机溶剂。从卤代烃可以衍生出许多有应用价值的化合物,如醇、酚、醚、胺、醛、酮、酸等。因此,卤化反应在有机合成中应用十分广泛。

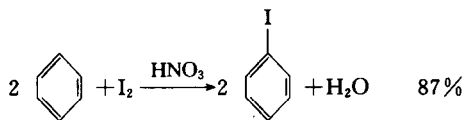
根据卤代烃分子中烃基结构的不同,制备的方法和所用的卤化剂也有差异。如脂肪烃卤代物可用卤化氢与醇反应而制得,也可以用卤素分子与脂肪烃在光照条件下进行自由基取代反应而获得。芳烃卤代物可以用氯、溴作卤化剂,在铁粉或相应的三卤化铁催化下与芳烃发生亲电取代而制得。



由于氟与芳烃的直接反应过于激烈甚至会导致芳烃分解,因此,氟代芳烃通常是由相应的芳胺经重氮化、桑德迈耶(Sandmeyer)反应来制备。如果直接用碘与芳烃作用,虽然可以获得碘代芳烃,但由于同时伴生的碘化氢对碘代芳烃具有还原作用,使反应具有可逆性。如:



显然,若向反应体系中添加氧化剂如浓硫酸或硝酸,就能使碘代反应正向移动。如:



若以卤代烃作为合成中间体,在卤代烃的实验室制备过程中,以选择溴化最为适宜,因为溴在室温下为液体,易于操作。

1.1 芳烃溴化实验通法

注意:溴具有强腐蚀性,对皮肤有很强的灼伤性,其蒸气对粘膜有刺激作用,因此在量取时必须带上橡皮手套在通风橱中进行。

量取溴时,先将置放在铁圈上的分液漏斗安放在通风橱内,然后把溴倒入分液漏斗,再用

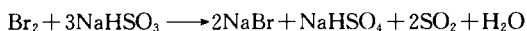
量筒经分液漏斗量取溴。

对于 0.1 mol 芳烃投料量,可用 250 ml 三口烧瓶作反应容器,配置搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗、温度计以及溴化氢气体吸收装置(见图 20.5(2)、图 20.5(4)、图 20.6)。

芳烃的溴化条件与芳烃的反应活性密切相关。

如果芳烃反应活性较低,先将 0.1 mol 芳烃和 0.5 g 铁粉加到三口烧瓶中,在油浴中加热至 100~150℃。然后,在搅拌下经滴液漏斗向三口烧瓶滴加 10 g(0.06 mol)溴,加溴速度以不使溴蒸气通过冷凝管逸出为宜。滴加完毕,继续搅拌并加热反应 1 h,再加入 0.5 g 铁粉,滴加 10 g 溴。加料完毕,继续搅拌并加热反应 2 h。

将含有少量溴的红棕色反应混合物倒入事先溶有 1 g 亚硫酸氢钠的 200 ml 水溶液中,以除去残余的溴。若溴色还未除尽,可再加少许亚硫酸氢钠。通常在溴化产物中总会残留一些未反应的溴,用水不易洗净,若用亚硫酸氢钠则可使其还原成水溶性的溴化钠而去除:



然后,对混合物进行水蒸气蒸馏(参见 23)。产物若为固体,过滤凉干后即可满足一般使用的要求,必要时可进行重结晶。产物若为液体,可用四氯化碳提取;若产物为不溶于水的液体,可直接用分液漏斗分离。然后,分别用 10% 氢氧化钠水溶液、水洗涤至中性,用硫酸镁干燥后蒸除溶剂,对残余物做减压蒸馏(参见 24)。

当芳烃反应活性居中,先将 0.1 mol 芳烃和 0.2 g 铁粉加到三口烧瓶中,然后在室温下边搅拌边滴加 16 g(0.1 mol)溴。加溴完毕,在室温下搅拌反应 1 h,反应过程中有溴化氢气体放出。如果反应过于缓慢,可用水浴(30~40℃)加热反应 1 h。然后,将水浴温度提高到 65℃ 左右,继续搅拌反应一段时间,直到反应混合物液面不再有红棕色蒸气逸出为止。后处理同前。

当芳烃反应活性较高,溴化就必须在温和的条件下进行。先用 50 ml 四氯化碳将 0.1 mol 芳烃稀释并冷却至 0℃,然后边搅拌边滴加 0.08 mol 溴的四氯化碳溶液(由 10 ml 四氯化碳与 13 g 溴配制而成),反应温度控制在 0~5℃。加溴完毕,仍保持在低温下(0~5℃)搅拌 1~2 h,直到反应混合物液面无红棕色蒸气逸出为止。后处理同前。

► 思考题

- (1) 试拟定由苯酚制取对-溴苯酚的溴化方案,并与参考文献作比较。
- (2) 试拟定由乙酰苯胺制取对-溴乙酰苯胺的溴化方案,并与 1.2.1 的实验步骤作比较。

表 1.1 芳烃溴化实例

产物	原料	反应活性	产物用途	产率	参考文献
间-溴硝基苯	硝基苯	低	用于医药工业合成间-溴苯胺、间-溴硫酚,生产安眠、镇静、镇吐类药吐立抗	75%	Gilman H. Organic Synthesis Collective Volume 1. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc. 1956. 123
对-溴乙酰苯胺	乙酰苯胺	中	有机合成中间体	84%	Furniss B S et al. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 5th ed. England: Longman Scientific & Technical, 1989. 918

产物	原料	反应活性	产物用途	产率	参考文献
溴苯	苯	中	有机合成中间体或作溶剂	60%	Furniss B S et al. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 5th ed. England: Longman Scientific & Technical, 1989. 861 樊能廷. 有机合成事典. 北京: 北京理工大学出版社, 1992. 11
3-溴-4-乙酰氨基甲苯	对-乙酰氨基甲苯	高	有机合成中间体	79%	盖尔曼 H, 勃拉特 A. 有机合成(第一集). 北京: 科技出版社, 1959. 88
对-溴苯甲醚	苯甲醚	高	用于有机合成, 也用作溶剂	60%	段长强等. 现代化学试剂手册(第一分册). 北京: 化学工业出版社, 1988. 422 樊能廷. 有机合成事典. 北京: 北京理工大学出版社, 1992. 10
对-溴苯酚	苯酚	高	用于有机合成、制药工业, 也可直接作杀虫剂	84%	盖尔曼 H, 勃拉特 A. 有机合成(第一集). 北京: 科技出版社, 1959. 101
四溴双酚 A	双酚 A	高	可用于制取永久高效阻燃剂		徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册. 北京: 化学工业出版社, 1998. 3-124

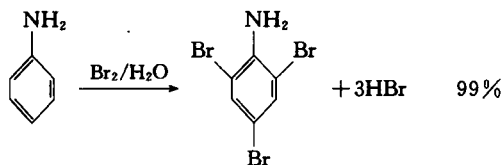
1.2 实验

1.2.1 对-溴乙酰苯胺

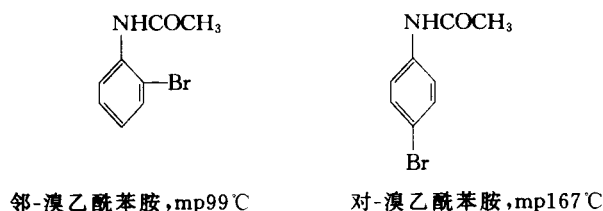
► 实验目的

学习芳烃卤化反应理论, 掌握芳烃溴化方法, 熟悉溴的物理、化学特性及其使用操作方法。掌握重结晶及熔点测定技术。

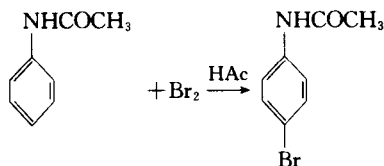
对-溴乙酰苯胺(*p*-Bromoacetanilide)为无色晶体, 它是重要的有机合成中间体。对-溴乙酰苯胺水解后可得到对-溴苯胺, 其氨基可以通过重氮盐的途径转变成其他基团, 例如卤素、羟基甚至苯环等。显然, 从不同基团的转换功能上来看, 对-溴苯胺的作用要比对-溴乙酰苯胺更为直接。那么, 为什么不直接由苯胺经溴化直接制取对-溴苯胺呢? 这是由于氨基对苯环具有强活化效应, 它足以使苯环迅速发生三溴代反应。事实上, 在溴的水溶液中就可以发生苯胺的三溴化反应, 而且该反应几乎是定量:



苯胺经乙酰化后降低了氨基对苯环的活化作用,在温和的反应条件下,例如以醋酸稀释溴作溴化剂,就能得到一溴代乙酰苯胺。由于乙酰氨基对苯环仍具有相当的致活作用,故在溴化反应中不必加入铁粉或三溴化铁作催化剂。在乙酰苯胺分子中,由于乙酰氨基属邻、对位定位基,从理论上讲,在溴化时,其产物除了对位异构体外,应该还有邻位异构体。然而事实上,在本实验条件下,主要产物是对-溴乙酰苯胺(95%),仅有少量的邻-溴乙酰苯胺。其主要原因是由于乙酰氨基体积较大,又加上溴原子的体积也不小,在形成邻-溴乙酰苯胺过程中,会产生较强的空间位阻效应,从而导致乙酰苯胺的溴化产物以对位异构体为主。相对来说,一溴代乙酰苯胺的分离纯化比较容易。通常在二取代芳烃异构体中,对位异构体的结构要比邻位异构体显得更对称一些,而对位异构体的熔点要比邻位的高。在溶解度方面,也存在类似的规律性。例如,在同一溶剂中,对位异构体的溶解度要比邻位异构体的小,因而可以通过分级结晶将它们分离开来。本实验正是利用这一特点来分离提纯对-溴乙酰苯胺。



► 反应式



► 药品

乙酰苯胺	13.5 g (0.1 mol)
溴	16 g (5 ml, 0.1 mol)
冰醋酸	36 ml
亚硫酸氢钠	1~2 g

► 实验操作

在 250 ml 三口烧瓶上,配置搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝管,回流冷凝管连接气体吸收装置以吸收反应中产生的溴化氢(见图 20.5(2)、图 20.5(4)、图 20.6)。

注意:搅拌器与三口烧瓶口连接处的密封性要好,以防溴化氢从瓶口处逸出。

向三口烧瓶中加入 13.5 g 乙酰苯胺和 30 ml 冰醋酸⁽¹⁾,用温水浴稍稍加热,使乙酰苯胺溶解。然后,在 45°C 浴温条件下,边搅拌边滴加 16 g 溴和 6 ml 冰醋酸配成的溶液。滴加速度以棕红色能较快褪去为宜⁽²⁾。

注意:溴具有强腐蚀性和刺激性,必须在通风橱中量取。操作时,应戴上橡皮手套。

滴加完毕,在 45°C 浴温下继续搅拌反应 1 h,然后将浴温提高至 60°C,再搅拌一段时间,直到反应混合物液面不再有红棕色蒸气逸出为止。

将反应混合物倾入盛有 200 ml 冷水的烧杯中(如果产物带有棕红色,可事先将 1 g 亚硫酸氢钠溶入冷水中;如果产物颜色仍然较深,可适量再加一些亚硫酸氢钠)。用玻璃棒搅拌 10

min,待反应混合物冷却至室温后过滤,用冷水洗涤滤饼并抽干,在 50~60℃ 温度下干燥,产物可以直接用于对-溴苯胺的制备。

对-溴乙酰苯胺可以用甲醇或乙醇重结晶。产物经干燥后,称重、测熔点并计算产率。对-溴乙酰苯胺为无色晶体,mp164~166℃。记录对-溴乙酰苯胺的红外光谱,并与图 1.1 作比较,其核磁共振谱见图 1.2。

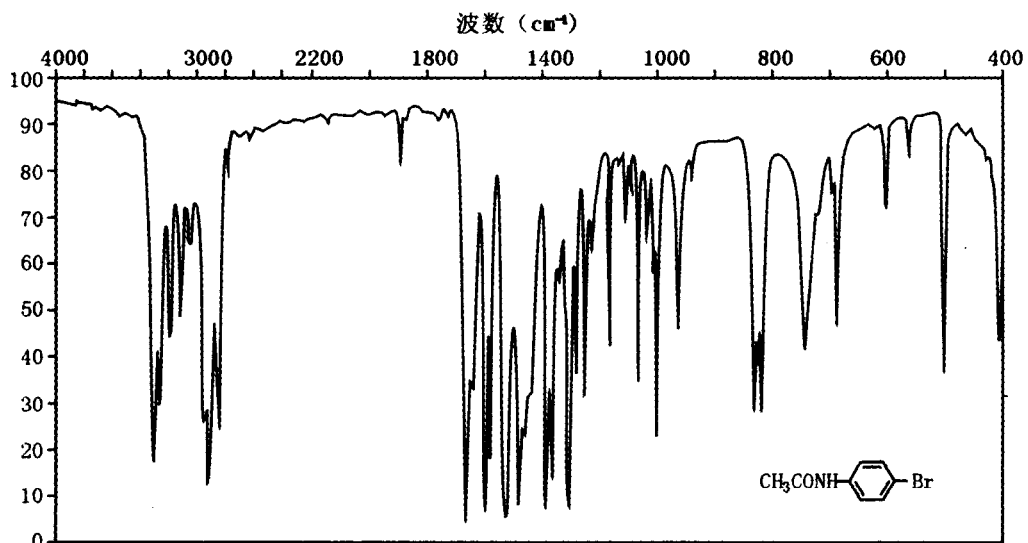


图 1.1 对-溴乙酰苯胺的红外光谱图(研糊法)

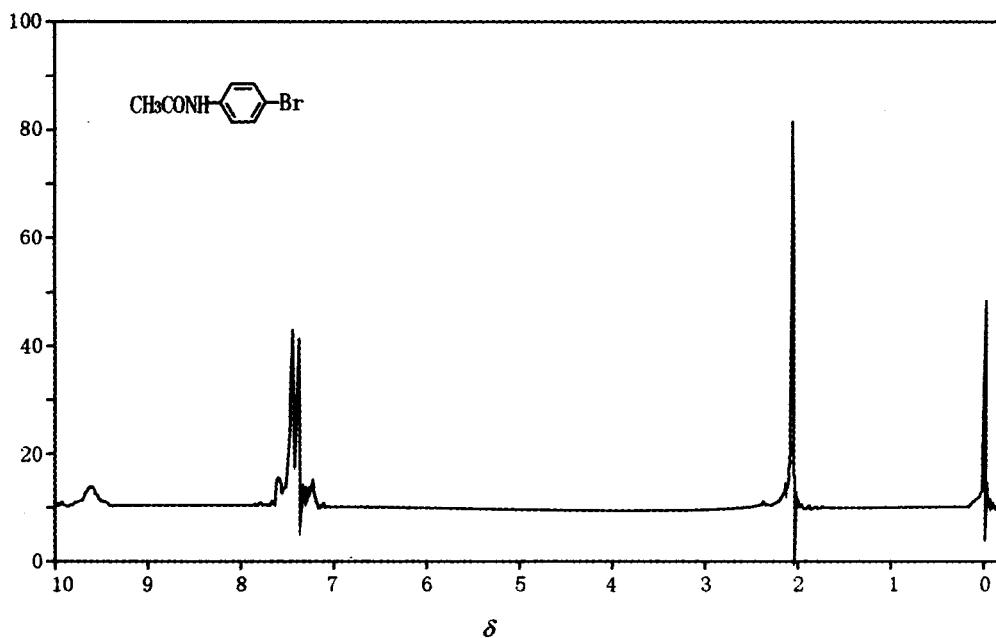


图 1.2 对-溴乙酰苯胺(DMSO- d_6 +CDCl $_3$)的核磁共振谱图

► 附注

(1) 室温低于 16℃ 时,冰醋酸呈固体,可将盛有冰醋酸的试剂瓶置入温水浴中融化。

(2) 滴速不宜过快,否则反应太剧烈会导致一部分溴来不及参与反应就与溴化氢一起逸出,同时也可能会产生二溴代产物。

► 思考题

(1) 乙酰苯胺的一溴代产物为什么以对位异构体为主?

(2) 在溴化反应中,反应温度的高低对反应结果有何影响?

(3) 在对反应混合物的后处理过程中,用亚硫酸氢钠水溶液洗涤的目的是什么?

(4) 产物中可能存在哪些杂质,如何除去?

(5) 对-溴乙酰苯胺的红外光谱(见图 1.1)是依研糊法而获得,解析时首先应划去哪些峰(参见 33.2)? 试指出 N-H 和 C=O 的红外吸收峰位置。

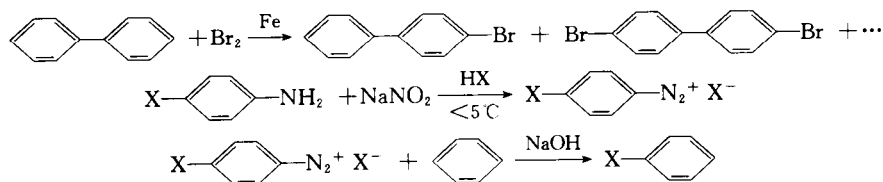
(6) 分析对-溴乙酰苯胺的核磁共振谱(见图 1.2),指出对应于各个吸收峰的质子,并说明多重峰 $\delta 7.4 \sim 7.6$ 所反映的二取代芳烃的结构特征。

1.2.2 对-溴联苯

► 实验目的

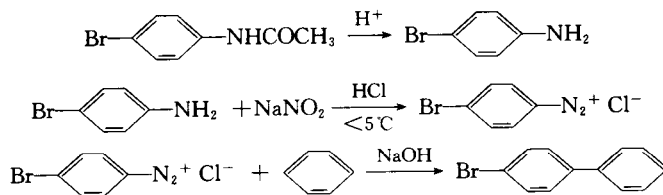
学习用卤代苯基重氮盐合成联苯类卤代物的原理和实验方法,掌握重结晶、水蒸气蒸馏及熔点测定等操作技术。

对-溴联苯(*p*-Brombiphenyl)是合成联苯类液晶的重要原料。工业上常以联苯为起始物,在铁粉催化下直接用溴水溴化来制取对-溴联苯;在实验室,则常以对-溴联苯作原料经重氮化、偶联等反应来合成。前者虽然溴化反应是一步完成,但其最大的不足在于易生成多溴联苯及其他副产物。由于这些副产物多为固体,且物理、化学性质又比较相近,因而给分离、纯化带来困难。而后者虽然反应步骤较繁,收率较低,但纯度高、易制备。



该方法不仅可以用来合成对-溴联苯,而且也可以合成对-氯联苯等化合物。这条合成路线就反应类型而言,并不属于卤代反应,但通过这一路线,却可以体会出“曲线”合成的妙处。因此,要说本实验的真正目的实在不是单纯地介绍一种卤代方法,重要的是拓宽视野,活跃思路。

► 反应式



► 药品

对-溴乙酰苯胺

13 g (0.06 mol)