

212344



半微量有机化学实验

李善馥編譯



商务印书馆

2,1

半微量有机化学实验

李善馥 編譯

商 务 印 书 馆

1958年·北京

本書摘取 Cheronis 氏著 *Simimicro and macro organic chemistry* 及 В. В. Некрасов 氏著 *Руководство к малому практикуму по органической химии* 二書的精華, 并增加補充材料編譯而成。

本書內容先論半微量制备中所需的儀器和裝置, 有機化合物的分離和提純, 及其物理常數的測定; 繼按單元操作程序, 敘述各種氧化、還原、硝化等方法; 最後介紹有機制备在藥物、染料和塑料等方面的應用。

本書講述用少量藥品、簡單儀器和簡便手續, 在較短時間內來完成有機化學實驗。

本書原名“半微量有機制备法”, 現經增訂, 改用今名。

半微量有機化學實驗

(原名: 半微量有機制备法)

李善馥編譯

商 務 印 書 館 出 版

北京東總布胡同 10 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 107 號)

新 華 書 店 總 經 售

上 海 洪 興 印 刷 廠 印 刷

統一書號 13.17.182

1952 年 10 月初版

1958 年 12 月第 3 版(修訂本)

1958 年 12 月上海第 3 次印刷

印張 4 2/16

開本 850×1168 1/32

字數 102,000

印數 5,001—12,500

定價(7) 半 0.44

前 言

在有机化学实验中，常常感到藥品材料消耗較多；仪器破損，补充不易；反应操作，又較费时。此等因素每易限制学校中实验的开展。为防止这些困难，可用半微量有机制备法，即用少量藥品，簡單仪器，和簡便手續，在較短時間內完成有机化学实验，所得效果和用普通量的完全相同。它的优点可綜述如下：

1. 原料节省 每次实验所用藥品，仅及普通用的五分之一或十分之一，原料藥品的消耗大为减少，使实验方面易于开展。

2. 仪器簡單 所用仪器大都采用簡單試管配成，并且容量甚小，即有破碎，补充亦易。

3. 手續簡便 藥品用量减少，反应時間縮短，蒸餾，过滤，干燥等手續簡便，時間經濟，工作效率增加。每学期中实验可以增多，較复杂較费时的反应亦可以采用。

4. 危險極少 有机化学实验中，因溶剂易于燃燒，較多危險。在半微量方法中，因用量减少，危險性亦随之减低。

5. 訓練技巧为将来作研究的准备 在作研究工作时，或因原料藥品名貴难得，或因中間物制取不易，常須采用半微量或微量的制备法，如对半微量制备的技巧能够熟練，則将来可进入微量制备的阶段。

半微量制备唯一缺点，即在原料藥品太少，恐学生不易控制，难得良好收获。但据試用結果，除对于少数的学生，开始时或稍有困难，教师須多加协助外，一般而論，并无問題。

有机化学制备主要目的在訓練学生的操作技巧；使学生对于單元操作和基本反应有透切的認識；养成运用实验方法解决问题的能力。笔者本此原則，不揣淺陋，摘取企罗尼斯氏著半微量及一

般量有机化学^①以及涅克拉索夫氏著簡明有机化学实验^②二書的精华,参考杂志文献,增加补充材料,編譯成書。本書内容共分三章,首先总論半微量制备中所需的仪器和装置,有机化合物的分离和提純,及其物理常数的測定;繼按單元操作程序,順次叙述各种氧化、还原、硝化等方法;最后介紹有机制备在藥物、染料和塑料等各方面的应用,使学生能貫串各种單元操作的手續,明了有机化学在工业方面的貢獻。在叙述每一操作前,先作理論的复習。了解原理,再作实验,使理論和实际結合,获益較多。

本書譯名,都按照商务版化学命名原則,中国化学会編化学名詞草案和徐善祥、郑兰华編英汉化学新字典等書。惟有机化学譯名复杂,錯誤必多,又本書内容謬誤之处在所不免,均希讀者賜予指教。

本書的完成,多承宋鴻鏘同志鼓励协助;内容又劳吾师顧翼东教授于百忙中指正甚多,均此深表謝意。

李善馥

① Cheronis N. D., Semimicro and macro Organic Chemistry.

② Некрасов В. В., Руководство к малому Практикуму по Органической химии.

目 录

第一章 总論	1
第一节 基本仪器和装置	1
(1) 指形冷凝管和迴流加热 (2) 抽气过滤器 (3) 分液管 (4) 蒸馏管及蒸馏装置 (5) 分馏 (6) 水蒸气蒸馏 (7) 真空蒸馏 (8) 升华 (9) 熔点测定器 (10) 沸点测定器 (11) 比重計 (12) 干燥器 (13) 气体發生器 (14) 热水鍋 (15) 常溫鍋	13
第二节 有机化合物的分离与提純	13
I. 結晶	
II. 萃取	
III. 蒸餾	
IV. 水蒸气蒸馏	
第三节 有机化合物物理常数的測定	21
I. 熔点的測定	
II. 沸点的測定	
III. 比重的測定	
IV. 分子量的測定	
第二章 單元操作	27
第一节 氧化作用	27
I. 醇→醛或酮	
(1) 丁酮 (2) 环己酮	
II. 醇→酸	
(1) 丁酸 (2) 己二酸	
III. 氢醌→醌	
(1) 对醌 (2) 1:2-萘醌	
IV. 芳族甲烷→醛及酸	
对硝基苯甲醛和对硝基苯甲酸	
第二节 还原作用	34
(1) 苯胺 (2) 苯羟氨 (3) 氧化偶氮苯 (4) 間硝基苯胺	
第三节 酯化作用	37

(1)邻苯二甲酸二甲酯 (2)乙酸苯甲酯 (3)乙酸- β -萘酚 (4)苯甲酸苯酯	
第四节 去水作用——酸酐的制取	39
(1)琥珀酐(丁二酐) (2)邻苯二甲酐	
第五节 氯化作用	40
I. 以浓盐酸为氯化剂	
(1)氯(代)第三丁烷 (2)氯(代)丁烷	
II. 以氯气为氯化剂	
(1)氯乙酸 (2)六氯化苯 (3)氯苯 (4)苯氯甲烷 (5)氯甲苯	
第六节 溴化作用	47
I. 脂族化合物	
(1)溴(代)丁烷 (2)溴(代)第三丁烷	
II. 芳族化合物	
(1)溴苯 (2)2,4,6-三溴苯胺 (3)对溴苯胺	
III. 脂肪酸	
α -溴丙酸	
第七节 碘化作用	51
(1)碘(代)甲烷 (2)碘(代)乙烷	
第八节 硝化作用	52
(1)硝基苯 (2)间二硝基苯 (3)邻位及对位硝基苯酚 (4)对 硝基代乙酰苯胺 (5)2,4-二硝基氯苯	
第九节 磺化作用	54
(1)对氨基苯磺酸 (2)苯磺酸钠 (3) β -萘磺酸钙	
第十节 酰胺化作用	57
(1)乙酰胺 (2)苯甲酰胺	
第十一节 氨解作用—— α -氨基酸的制取	58
(1)甘氨酸(氨基乙酸) (2)dl-初油氨基酸(α -氨基丙酸)	
第十二节 重氮作用	59
甲 重氮盐的制取	
乙 重氮盐的反应	
I. 碘化物的制取	
(1)碘苯 (2)对碘甲苯	
II. 氯化物的制取	
(1)氯苯 (2)邻氯甲苯 (3)邻氯苯甲酸	
III. 酚类的制取	
(1)苯酚 (2)邻甲苯酚	

IV. 还原作用	
苯胼盐酸盐	
V. 偶合作用	
(1) 重氮氨基苯 (2) 2,4-二羟基偶氮苯 (3) 苯偶氮- β -萘酚	
(4) 甲基橙 (5) 对硝基苯胺红	
第十三节 缩合作用	69
(1) 亚苯基苯乙酮 (2) 安息香 (3) 肉桂酸	
第十四节 分子重排作用——底苯胺的制取	73
第十五节 环化作用——蒽醌的制取	75
第十六节 格里耶(Grignard)氏反应	76
I. 碳氢化合物的制取	
甲苯	
II. 醇类的制取	
(1) 第三丁醇 (2) 芳基羟基醇	
III. 酸类的制取	
(1) 苯甲酸 (2) 羊油酸(己酸) (3) 苯乙酸	
第十七节 弗雷德尔-克拉弗脱(Friedel-Craft)氏反应	82
I. 芳族碳氢化合物的制取	
(1) 二苯基甲烷 (2) 三苯基氯·代·甲烷 (3) 第三丁基甲苯	
(4) 对第三丁基苯酚	
II. 酮类的制取	
(1) 苯乙酮 (2) 二苯甲酮	
III. 酮基酸的制取	
邻苯甲酰苯甲酸	
第十八节 伍德兹-弗脱希(Wurtz Fittig)氏合成法	90
(1) 癸烷 (2) 乙苯	
第十九节 催化氢化作用	92
I. 以铂为催化剂	
(1) α -丙烯醇 $\rightarrow$ 丙醇 (2) 失水苹果酸(顺丁烯二酸) $\rightarrow$ 琥珀酸(丁二酸)	
(3) 对硝基苯酚 $\rightarrow$ 对氨基苯酚 (4) 对硝基甲苯 $\rightarrow$ 对甲苯胺	
(5) 间二硝基苯 $\rightarrow$ 间苯二胺 (6) 硝基苯甲酸 $\rightarrow$ 氨基苯甲酸	
(7) 对氯·代·硝基苯 $\rightarrow$ 对氯(代)乙酰苯胺	
II. 以雷纳(Raney)氏镍为催化剂	
(1) 邻硝基苯胺 $\rightarrow$ 邻苯二胺 (2) 失水苹果酸 $\rightarrow$ 琥珀酸 (3) 亚苯基苯乙酮 $\rightarrow$ 苯甲基苯乙酮	
(4) 亚苯基苯乙酮 $\rightarrow$ 1,3-二苯基丙醇	

第三章 应用有机化合物的制备	102
第一节 乙酰水杨酸(阿斯匹灵)	102
第二节 对氨基磺酰胺	103
第三节 1-苯基-2,3-二甲基-5-吡唑啉酮(安替比林)	106
第四节 糖精	108
第五节 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D)	111
第六节 硝基和亚硝基染料	112
(1) 萘酚黄 S (2) 亚硝基间苯二酚	
第七节 三苯基甲烷染料	114
第八节 指示剂染料	116
I. 酚类的制取	
(1) 邻甲苯酚酞 (2) 麝香草酚酞	
II. 酚酞类的制取	
(1) 酚酞酞(苯酚红) (2) 四溴酚酞酞(溴苯酚蓝) (3) 邻甲苯酚酞酞(甲苯酚红) (4) 二溴邻甲苯酚酞酞(溴甲苯酚紫)	
第九节 综合聚合体	122
苯酚-甲醛树脂体(电木)	

第一章 总論

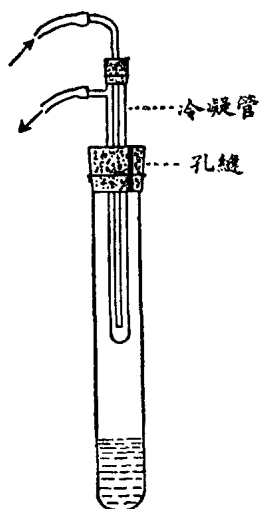
第一节 基本仪器和装置

有机化学是一种实验科学，必須从实验入手；对于基本操作，更应熟练。半微量有机化学实验中所用仪器，和普通所用的，稍有不同，都由简单仪器结合而成。现在先将各项操作中所需的基本仪器和装置介绍于下：

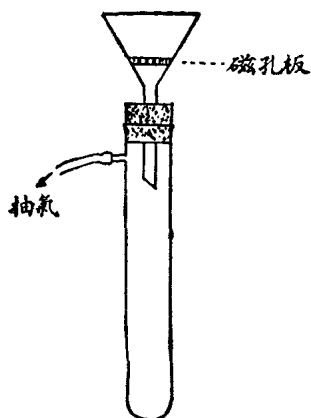
1. 指形冷凝管和迴流加热 在化合物起反应，或在溶解固体的时候，常需用回流加热；即反应器上需装置一支冷凝管，使溶剂的蒸气遇冷，仍行回下。装置如图一。指形冷凝管可用一根长 150 毫米、直径 8—10 毫米的玻璃管做成。将一端封闭，他端近开口的地方附一支管，中间插一内管（ 160×4 毫米）。二管间用橡皮塞固定，二嘴接橡皮管，上嘴进水，下嘴出水。将冷凝管经一软木塞插在 20×150 毫米，或 25×200 毫米的大试管中，即可行迴流加热。注意软木塞上必須留一孔缝，以备通气，不然有爆裂危险！

2. 抽气过滤器 分离液体和固体，常須用抽气过滤，装置如图二（甲）。可用直径 50 毫米、柄长 60 毫米的玻璃漏斗，中间放一直径 20 毫米的磁孔板，将此漏斗经过一橡皮塞固定在 25×200 毫米，具有支管的试管上。应用时剪一滤纸，面积较磁孔板略大（直径约 21 毫米），复在磁孔板上，用溶剂润湿，先抽紧，使滤纸均匀紧贴于磁孔板上，四周不留孔隙，然后再行滤过手續。

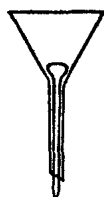
抽气过滤器亦可采用更简单的形式如图二（乙）。在直径 40 毫米、柄长约 50 毫米的玻璃漏斗中，放一根一端压平小玻棒以代替磁孔板。小玻棒可制取如下：取一根长约 60 毫米的小玻棒（直径较漏斗柄内径为小）。将一端放于强火中加热熔化，乘热将此红



圖一



圖二(甲)



圖二(乙)

軟部分向瓷板或三角銼刀用力平均加壓，即可得一端扁平的小玻璃棒如圖二(乙)所示。使用方法與圖二(甲)相同。

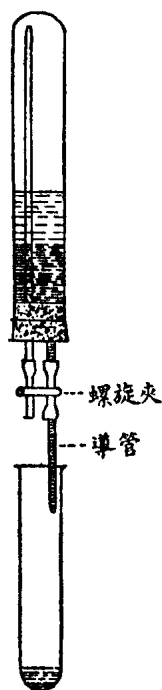
3. 分液管 在半微量有機化學實驗中，常用分液管，以分開二層不相混合的液體。分液管可用簡單的試管和玻璃管做成的。先將長 220 毫米、直徑 4 毫米玻璃管的二端，各在火焰上旋轉加熱，使二口漸漸縮小至原有的 $1/5$ 大小。通過有二孔的橡皮塞，插入 20×150 毫米試管中。玻璃管一端直達試管底部，另一端上套一長 30 毫米的橡皮管(直徑 3 毫米)。在橡皮塞另一孔內，插入一長 40 毫米的玻璃管。一端適在橡皮塞內，不露出；另一端經過長 30 毫米的橡皮管(直徑 3 毫米)，和導管連接。此導管長 35 毫米，一端拉成細嘴，二橡皮管均用一螺旋夾旋住。以後實驗中，所稱分液塞，即指此橡皮塞和附着的玻璃管、橡皮管和螺旋夾等。

應用時將分液管裝置如圖三(甲)；先將欲分離的混合液體放在 20×150 毫米試管中，配上分液塞，塞緊(此時螺旋夾須旋緊)。將分液管倒置如圖三(甲)，放開螺旋夾，下層液體即漸漸流出，當

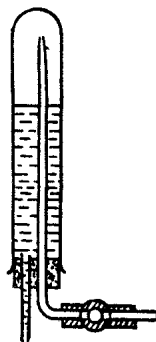
二層液的分界面邻近橡皮塞时,减小流出速度。待下層液滴完后,旋紧螺旋夹,将分液管豎直,輕輕將橡皮塞放松,提高約1毫米,放开螺旋夹,将导管中的液体回入試管中。

据涅克拉索夫氏^①意見,分液管亦可裝置如圖三(乙),在橡皮管内放一玻璃珠以代替螺旋夹。分离液体时,只須用手指捏橡皮管,使留一縫隙,液体即可漸漸流出。

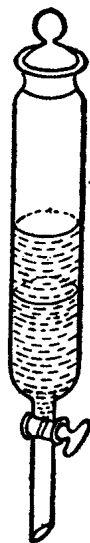
为方便起見,亦可采用普通小型分液漏斗(圖三丙)。



圖三(甲)



圖三(乙)



圖三(丙)

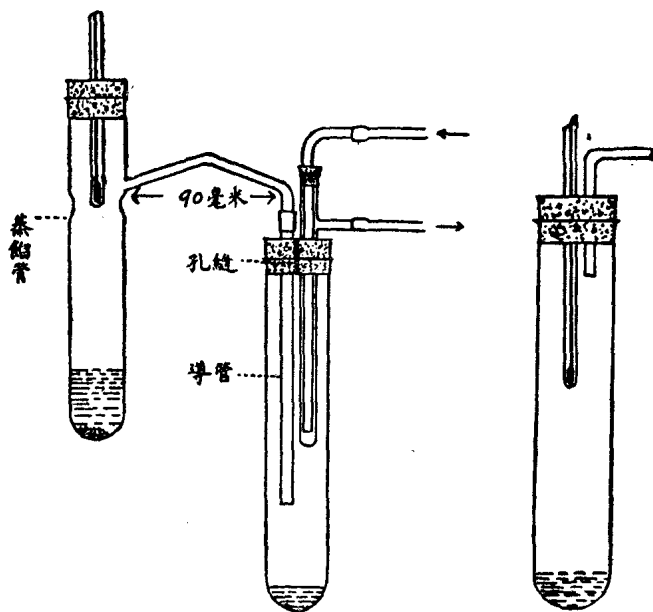
4. 蒸餾管及蒸餾裝置 精制液体时,常用蒸餾方法。蒸餾管为一具有支管的 20×150 毫米,或 25×200 毫米試管。蒸餾时的

^① Некрасов В. В., Руководство к малому практикуму по органической химии, (1954).

装置如圖四(甲)。蒸餾管上口配一軟木塞,中插一溫度計,水銀球適在支管口下5毫米处。用一段橡皮管(3—4毫米)將支管和導管銜接。導管和冷凝管都經過一軟木塞,插入一 20×150 毫米試管中,承受餾出物。承受管口上的軟木塞,必須切一孔縫,保持通氣。

蒸餾管亦可用普通試管替代,管口上配一軟木塞,開二孔,一插溫度計,一插彎形玻管,和導管連接,如圖四(乙)。

据 Lappin 氏^①意見認為上述蒸餾法缺點尚多:(1)蒸餾管和承受管相距過近,遇液體的沸點較高時,蒸氣易和橡皮管作用,致使餾出液混有雜色;(2)指形冷凝管外壁常附有空氣中的濕氣,致使餾出物中混有水分;(3)更換承受管時感覺不便。因此 Lappin 氏將蒸餾管的支管加長如圖四(丙),承受管中不必附用冷凝管,只



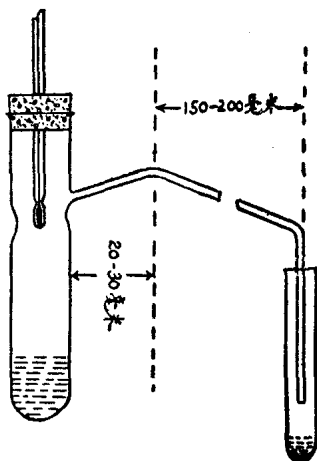
圖四(甲)

圖四(乙)

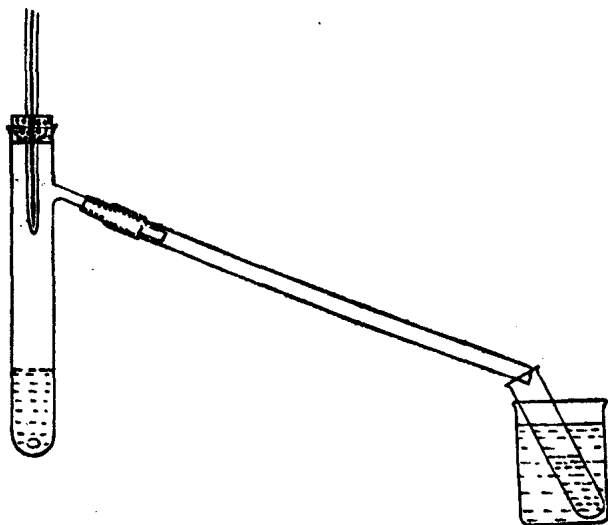
① Lappin, G. R., J. Chem. Education, 25,657 (1948).

須將导管通入承受管中即可。如液体的沸点在 100°C 以下,可将支管的外壁用湿毛巾包裹,如馏出的液体極易揮發,如乙醚,还須將承受管浸在冷水中。

据涅克拉索夫氏^①意見,可采用一玻管作为冷凝管。玻璃管内徑較支管稍大,使支管恰能伸入玻璃管内,外用一橡皮管連接如圖四(丁)。如为易揮發的液体(沸点在 80°C 以下),可应用冷水冷凝器。 200°C 以上的液体不用空气冷凝管,直接将承受器接于支管。



圖四(丙)

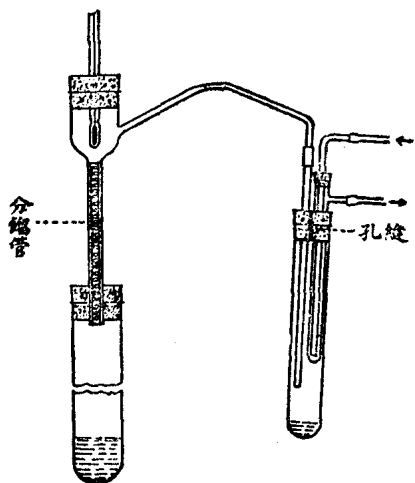


圖四(丁)

5. 分餾 数种沸点不同的液体,混在一起,可用分餾法分开。

① В. В. Некрасов: Руководство к малому практикуму по органической химии, (1954)。

利用分餾，亦可精制不純粹的液体。分餾裝置如圖五。分餾管長約 180 毫米，直徑約 9—10 毫米，上端直徑為 20 毫米，管口配一軟木塞，插一溫度計。管中裝入一鎳鉻合金絲圈（或鐵絲圈）。此種絲圈可在玻棒上繞捲而成。其粗細以能放進管內為原則。倘用二層粗細不同的合金絲圈，相套插入管中，則效能更好。用一片石棉（40×110 毫米），捲在管的外壁，石棉二邊用水潤濕後用力揸壓，使石棉成一套管，裹於管外，用細絲或綫扎住。將分餾管經軟木塞，放在 25×200 毫米試管中。



圖五

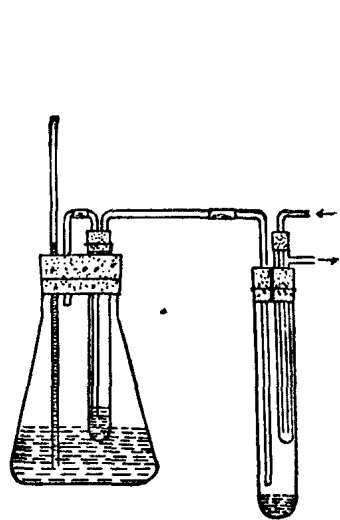
用橡皮管，將分餾管的支管和導管銜接。導管和冷凝管都經過開有孔縫的軟木塞，固定在一承受管中。

亦可照 Lappin 氏法加以改良，即將支管加長，承受管中不必附有冷凝管，以便更換承受管，如遇需要，可將承受管浸在冷水中。

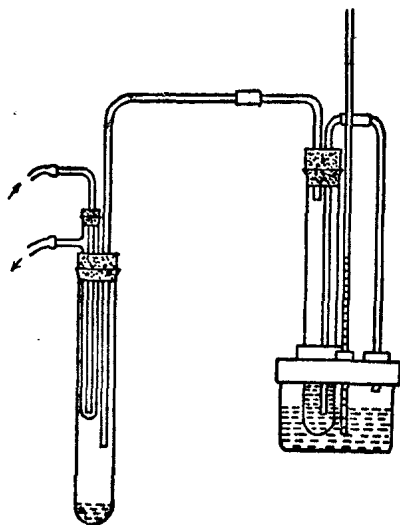
6. 水蒸气蒸餾 很多液体物質，沸點很高，高熱易分解，有時可通入水蒸气使液体和水蒸气一同氣化揮發。在此較低溫度時蒸餾，原有液体物質不致遭受破壞。惟此液体必須易和水蒸气共同揮發，同時和水是不相混的，以便分離。裝置如圖六（甲），在一廣口依氏燒瓶上配一軟木塞或橡皮塞。塞中鑽三孔，一孔插入一長 300—350 毫米的玻管，一端几近燒瓶的底部；一大孔中插一 20×150 毫米試管，管口配一有二孔的塞子，一孔插入一長 160—170 毫米、直徑 4 毫米的玻管，作為蒸气導入管；一端深入試管，另一端成彎形，和燒瓶上大塞另一孔中的玻管相接，導入水蒸气。試管塞子另一孔中，插入一 L 形玻管，作為導出管和指形冷凝管通入另一

試管,承受餾出物。

水蒸气蒸餾亦可采用金屬热水鍋(构造詳見 14 节),装置如圖六(乙)。取 25×200 毫米試管,盛置液体,放在最大的孔中,用軟木塞固定。

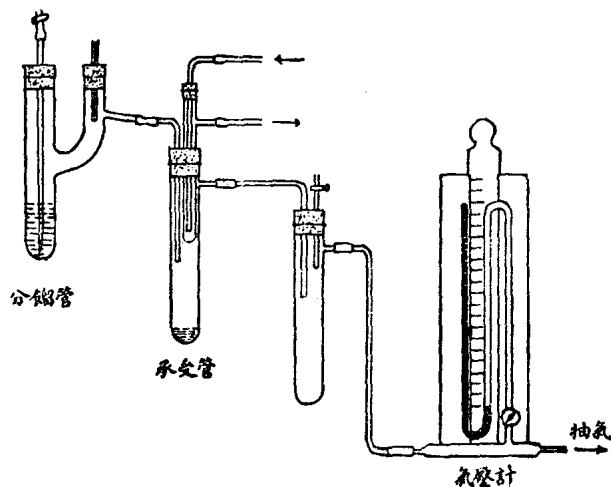


圖六(甲)



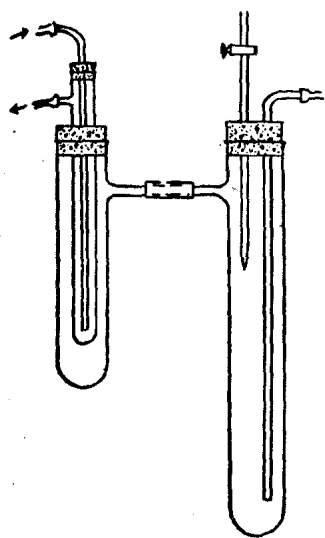
圖六(乙)

7. 真空蒸餾 真空蒸餾者,即在減壓下進行蒸餾作用。一部分高沸點的液體物質,在常壓下蒸餾,很易分解,必須在減壓下,才無妨礙。裝置如圖七。克萊生分餾管為一具有側頸的 25×200 毫米試管。管的二口配二塞,大口中插一微細管。可將直徑 3—4 毫米玻管的一端拉細直達分餾管的底部,一端套一橡皮管,加一螺旋夾,調節空氣的進入,以防止液體的沸騰和噴濺。在較小口中配一溫度計。分餾管的出口,經過一玻璃導管通到一具有支管的 25×200 毫米試管內。此試管裝有指形冷凝管,作為餾出物的承受器。此試管再與第二個 25×200 毫米試管連接。第二個試管和抽氣機壓力機相銜接。更備有一活塞玻管,以便開啓,減除真空。



圖七

8. 升华^① 升华作用最好在真空中进行。其法如下：取一具



圖八

有支管的 25×120 毫米試管（可將普通用 25×200 毫米，具有支管的試管下載燒熔后拉去，再將底部吹成圓形而成），管口配一潔淨的橡皮塞，中插一指形冷凝管。冷凝管的底部約在試管底部 5—10 毫米之上。將此試管，和另一具有支管的 25×200 毫米試管，經一段厚橡皮管連接如圖八。長試管口配一双孔橡皮塞，分別插有玻璃活栓和成厂形的玻管，玻管口經厚橡皮管和抽气水唧或真空抽气机相接。將欲升华的固体放在短試管底部。旋紧橡皮塞，抽气約五分鐘后，將短試管緩

① Cheronis, N. D., J. Chem. Education. 22 110—111 (1945)。