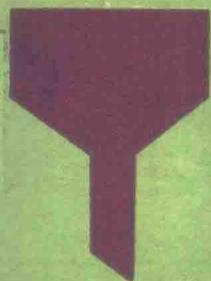
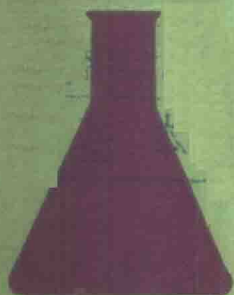


高等学校教材

有机化学实验

周科衍 吕俊民主编

(第二版)



高等教育出版社



高等学校教材

有机化学实验

(第二版)

周科衍 吕俊民 主编

高等教育出版社

高等学校教材
有机化学实验
(第二版)

周科衍 吕俊民 主编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 12.5 字数 300,000
1978年8月第1版 1984年8月第2版 1985年4月第1次印刷
印数00,001—31,600
书号13010·01034 定价2.80元

前 言

本书第二版系按照1980年5月制订的高等工业学校《有机化学实验教学大纲》的要求和精神，并考虑到有机化学实验教学工作发展和提高的需要，对大连工学院有机化学教研室编《有机化学实验》1978年第一版的内容作了较多的修改和部分更新。

本版新增18个制备实验和4个性质实验，并将化合物类别和反应类型增加为22种。全部实验数为70个。为了不多增加篇幅，删除了第一版中有些不太适合于在有机化学实验课中用的制备实验，或将有的制备实验改为性质实验。新增加的实验除了属于基本训练内容的实验外，还有一些属于提高性质的实验，这些可供学时数较多的课程或在有机化学实验的提高课中选用。

实验的操作方法仍为一般常量制备实验所用的方法，但为了节省药品和时间，并提高对实验操作的要求，在本版中将较多的制备实验改为“小量化”规模（固体产物约2g，液体产物5—10 ml）。在全部53个制备实验中，小量化的为39个。如果由于仪器条件或其他原因不拟采用小量化的实验，一般均可按书中用量加1—2倍进行，实验步骤则不必作修改。

为了开扩学生的眼界，更好地适应现代合成方法和实验技术的发展，本版增加了一些新的合成方法和实验技术，如相转移催化、光化学反应、电化学反应、以碳烯和苯炔为活性中间体的合成等，并结合制备实验应用色谱、红外吸收光谱、核磁共振波谱等技术对产品进行分析鉴定；为了培养学生综合运用各门学科知识的能力，本版选编了少量综合技能的实验内容，如平衡常数和反应速率常数的测定等。此外，本版还增加了国内已渐普遍使用

的磨口仪器的内容。

对更改为小量化的实验和新增加的实验，浙江大学和成都科学技术大学有机化学教研室进行了认真的实验校核，并提出了许多好的建议。其他兄弟院校也对本书的修订提出了许多宝贵的意见。高等学校工科化学教材编审委员会有机化学编审小组对初稿进行了复审。我们认真地考虑了这些意见，对初稿做了修改。在这里，我们对所有提出宝贵意见的同志致以深切的谢意。

本书第二版由周科衍和吕俊民主编和修订；参加实验校核和编写工作的还有大连工学院化工系汪允懋、包璞、王崇环、李炎光、言德贞、王红、左焕培、陈季曹、赵丽华、庄敏华、刘宗明、袁云程、王璧人、田雅珍、高昆玉、高占先、李忠义、杨从贵、马淳、刘志广、杨光、吴宝庆、刘春华等。

限于编者水平，书中错误与不妥之处难于避免，敬希读者随时指正。

编 者

1984年6月

目 录

前言

一、有机化学实验的一般知识	1
1.1 实验室的一般注意事项、事故预防和急救常识	1
1.2 有机化学实验常用玻璃仪器及其保养	3
1.3 标准磨口仪器	9
1.4 实验预习和实验记录	16
二、有机化学实验技术	22
2.1 塞子和玻璃管的加工	22
2.2 加热、冷却和搅拌, 常用反应装置	29
2.3 萃取和洗涤	41
2.4 干燥及干燥剂	43
2.5 蒸馏	47
2.6 分馏	54
2.7 减压蒸馏	60
2.8 水蒸气蒸馏	68
2.9 重结晶和过滤	71
2.10 升华	78
2.11 熔点的测定和温度计的校正	79
2.12 沸点的测定	83
2.13 密度	84
2.14 折射率	85
2.15 柱色谱法、纸色谱法和薄层色谱法	89
2.16 气相色谱法	101

2.17 红外吸收光谱	107
2.18 核磁共振波谱	127
三、有机化合物的元素定性分析	140
四、烃类	145
4.1 环己烯的制备	146
4.2 叔戊醇和异戊醇的脱水	147
4.3 烃的性质	151
五、卤烃	156
5.1 溴乙烷的制备	157
5.2 碘乙烷的制备	159
5.3 1-溴丁烷的制备	161
5.4 1,2-二溴乙烷的制备	163
5.5 溴苯的制备	166
5.6 叔丁基氯水解的反应速率	168
5.7 卤烃的性质	171
六、醇	173
6.1 苯甲醇的制备	174
6.2 醇的性质	175
七、醚	173
7.1 乙醚的制备	179
7.2 正丁醚的制备	182
7.3 甲基叔丁基醚的制备	184
7.4 苯乙醚的制备	186
八、醛和酮	189
8.1 正丁醛的制备	190
8.2 环己酮的制备	194
8.3 醛和酮的性质	196

九、羧酸	199
9.1 己二酸的制备	200
9.2 苯甲酸的制备	204
9.3 对硝基苯甲酸的制备	207
十、羧酸衍生物	209
10.1 乙酰氯的制备	211
10.2 丁二酸酐的制备	213
10.3 乙酸乙酯的制备	214
10.4 乙酸正丁酯的制备	216
10.5 苯甲酸乙酯的制备	219
10.6 邻苯二甲酸二正丁酯的制备	221
10.7 乙酰苯胺的制备	223
10.8 酯化反应的平衡常数	227
10.9 羧酸衍生物的性质	229
十一、硝基化合物	232
11.1 硝基苯的制备	233
11.2 间二硝基苯的制备	235
11.3 对硝基苯胺的制备	237
11.4 硝基化合物的性质	240
十二、胺	242
12.1 苯胺的制备	243
12.2 间硝基苯胺的制备	245
12.3 季铵盐和季铵碱	247
12.4 胺的性质	248
十三、重氮盐及其反应产物	250
13.1 氯苯的制备	251
13.2 邻氯苯甲酸的制备	254

13.3 重氮盐的制备及其反应	256
十四、芳香族磺酸	267
14.1 对甲苯磺酸的制备	268
14.2 磺酸的性质	269
十五、酚的性质	272
十六、蛋白质的性质	275
十七、碳水化合物	277
17.1 糖的性质	277
17.2 纤维素的性质	279
十八、缩合反应	282
18.1 异辛烯醛(2-乙基-2-己烯醛)的制备	289
18.2 肉桂酸的制备	290
18.3 3-丁酮酸乙酯的制备及其互变异构现象	292
18.4 喹啉(氮杂萘)的合成	297
18.5 双酚A的制备	299
18.6 酚酞类化合物的生成	301
十九、坎尼札罗反应	304
19.1 苯甲醇和苯甲酸的制备	304
19.2 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	306
二十、弗里德尔-克拉夫茨反应	309
20.1 乙苯的制备	310
20.2 苯乙酮的制备	314
20.3 邻苯甲酰苯甲酸和蒽醌的合成	316
二十一、霍夫曼酰胺降级反应	320
21.1 甲胺盐酸盐的制备	321
21.2 邻氨基苯甲酸的制备	323
二十二、格利雅反应	327

22.1 2-甲基-2-丁醇的制备	328
22.2 苯甲酸的制备	331
22.3 三苯甲醇的制备和三苯甲基	335
二十三、碳烯和苯炔	340
23.1 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷的合成	343
23.2 三蝶烯的合成	345
二十四、光化学反应	350
24.1 偶氮苯的制备及其光化异构	352
24.2 肉桂酸的光化二聚	355
二十五、电化学有机合成	361
25.1 碘仿的制备	362
附录	364
(一) 主要基团的红外特征吸收峰	364
(二) 核磁共振谱中质子的化学位移	375
(三) 常用的酸和碱	379
(四) 常用酸碱溶液密度和组成表	379
(五) 水的饱和蒸气压	382
(六) 关于有毒化学药品的知识	383
(七) 常用元素原子量表	386
(八) 有机化学实验参考书	387

一、有机化学实验的一般知识

1.1 实验室的一般注意事项、 事故预防和急救常识

实验室的一般注意事项

(1) 必须遵守实验室的各项制度，听从教师的指导，尊重实验室工作人员的职权。

(2) 应经常保持实验室的整洁。在整个实验过程中，应保持桌面和仪器的整洁，应使水槽保持干净。任何固体物质不能投入水槽中。废纸和废屑应投入废纸箱内。废酸和废碱液应小心地倒入废液缸内。

(3) 对公用仪器和工具要加以爱护，应在指定地点使用并保持整洁。对公用药品不能任意挪动。要保持药品架的整洁。实验时，应爱护仪器和节约药品。

(4) 实验过程中，非经教师许可，不得擅自离开。

(5) 实验完毕离开实验室时，应把桌上的水门、电门和煤气开关关闭。

事故的预防和处理

(1) 在有机化学实验中，常使用苯、酒精、汽油、乙醚和内酮等易挥发、易燃烧的溶剂。操作不慎，易引起着火事故。为了防止事故的发生，必须随时注意以下几点：

(i) 操作和处理易挥发、易燃烧的溶剂时，应远离火源。

(ii) 实验前应仔细检查仪器。要求操作正确、严格。

(iii) 实验室里不许贮放大量易燃物。

一旦发生着火事故，应首先关闭煤气开关和电门，然后迅速把周围容易着火的东西移开。向火源撒沙子或用石棉布覆盖火源。有机溶剂燃烧时，在大多数情况下，严禁用水灭火。

衣服着火时，决不要奔跑，应立刻用石棉布覆盖着火处或赶紧把衣服脱下；若火势较大，应一面呼救，同时立刻卧地打滚，决不能用水浇泼。

(2) 在有机化学实验中，发生爆炸事故的原因大致如下：

(i) 某些化合物容易爆炸。例如，有机过氧化物、芳香族多硝基化合物和硝酸酯等，受热或敲击，均会爆炸。含过氧化物的乙醚蒸馏时，有爆炸的危险，事先必须除去过氧化物。芳香族多硝基化合物不宜在烘箱内干燥。乙醇和浓硝酸混合在一起，会引起极强烈的爆炸。

(ii) 仪器装置不正确或操作错误，有时会引起爆炸。若在常压下进行蒸馏和加热回流，仪器装置必须与大气相通。

(3) 使用或反应过程中产生氯、溴、氧化氮、卤化氢等有毒气体或液体的实验，都应该在通风橱内进行，有时也可用气体吸收装置吸收产生的有毒气体。

(4) 剧毒化学试剂在取用时绝对不允许直接与手接触，应戴防护眼镜和橡皮手套，并注意不让剧毒物质掉在桌面上（最好在大的搪瓷盘中操作）。在操作过程中经常冲洗双手，仪器用完后，立即洗净。

(5) 当发现实验室漏煤气时，应立即关闭煤气开关，打开窗户，并通知实验室工作人员进行检查和修理。

急救常识

(1) 玻璃割伤：如果为一般轻伤，应及时挤出污血，用消毒过的镊子取出玻璃碎片，用蒸馏水洗净伤口，涂上碘酒或红汞水，再用绷带包扎；如果为大伤口，应立即用绷带扎紧伤口上部，使

伤口停止出血，急送医疗所。

(2) 火伤：如为轻伤，在伤处涂以苦味酸溶液、玉树油、兰油烃或硼酸油膏；如为重伤，立即送医疗所。

(3) 酸液或碱液溅入眼中：立即先用大量水冲洗。若为酸液，再用 1% 碳酸氢钠溶液冲洗；若为碱液，则再用 1% 硼酸溶液冲洗。最后用水洗。重伤者经初步处理后，急送医疗所。

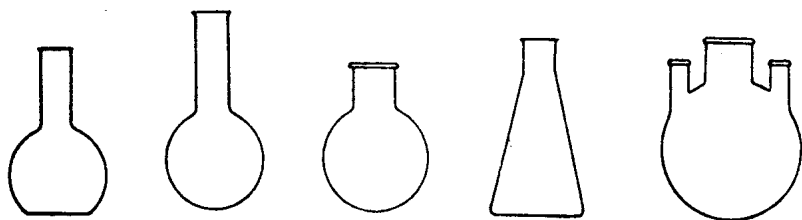
(4) 溴液溅入眼中：按酸液溅入眼中事故作急救处理后，立即送医疗所。

(5) 皮肤被酸、碱或溴液灼伤：被酸或碱液灼伤时，伤处首先用大量水冲洗；若为酸液灼伤，再用饱和碳酸氢钠溶液洗；若为碱液灼伤，则再用 1% 醋酸洗；最后都用水洗，再涂上药用凡士林。被溴液灼伤时，伤处立刻用石油醚冲洗，再用 2% 硫代硫酸钠溶液洗，然后用蘸有甘油的棉花擦，再敷以油膏。

1.2 有机化学实验常用玻璃仪器及其保养

(一) 玻璃仪器

烧瓶 (图 1.2-1)



(a) 平底烧瓶 (b) 长颈圆底烧瓶 (c) 短颈圆底烧瓶 (d) 锥形烧瓶 (e) 三口烧瓶

图 1.2-1 烧瓶

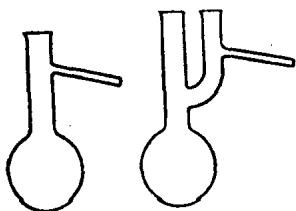
(1) 平底烧瓶(*a*)适用于配制和贮存溶液,但不能用于减压实验。

(2) 圆底烧瓶能耐热和反应物(或溶液)沸腾以后所发生的冲击震动。短颈圆底烧瓶(*c*),瓶口结构坚实,在有机化合物的合成实验中最常使用。水蒸气蒸馏实验通常使用长颈圆底烧瓶(*b*)。

(3) 锥形烧瓶(简称锥形瓶)(*d*)常用于用有机溶剂进行重结晶的操作,因为生成的结晶物容易从锥形烧瓶中取出来;通常也用作常压蒸馏实验的接受器,但不能用作减压蒸馏实验的接受器。

(4) 三口烧瓶(*e*)最常使用于需要进行搅拌的实验中。中间瓶口装搅拌器,两个侧口装回流冷凝管和滴液漏斗或温度计等。

蒸馏烧瓶 (图1.2-2)



(a) 蒸馏烧瓶 (b) 克氏蒸馏烧瓶

图 1.2-2 蒸馏烧瓶

(1) 蒸馏烧瓶(*a*)是在蒸馏时最常使用的仪器。

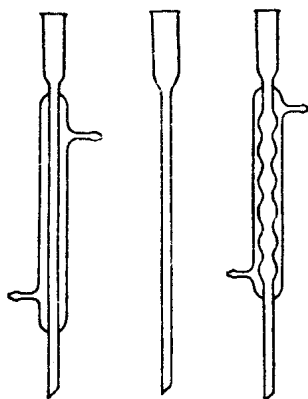
(2) 克莱森(Claisen)蒸馏烧瓶(简称克氏蒸馏烧瓶)(*b*)最常用于减压蒸馏实验,正口安装毛细管,带支管的瓶口插温度计;容易发生泡沫或暴沸的蒸馏,也常使用它。

冷凝管 (图1.2-3)

(1) 直形冷凝管(*a*):蒸馏物质的沸点在 140°C 以下时,要在夹套内通水冷却;但超过 140°C 时,冷凝管往往会在内管和外管的接合处炸裂。

(2) 空气冷凝管(*b*):当蒸馏物质的沸点高于 140°C 时,常用它代替通冷却水的直形冷凝管。

(3) 球形冷凝管(c): 其内管的冷却面积较大, 对蒸气的冷凝有较好的效果, 适用于加热回流的实验。



(a) 直形冷凝管 (b) 空气冷凝管 (c) 球形冷凝管

图 1.2-3 冷凝管

漏斗 (图 1.2-4)

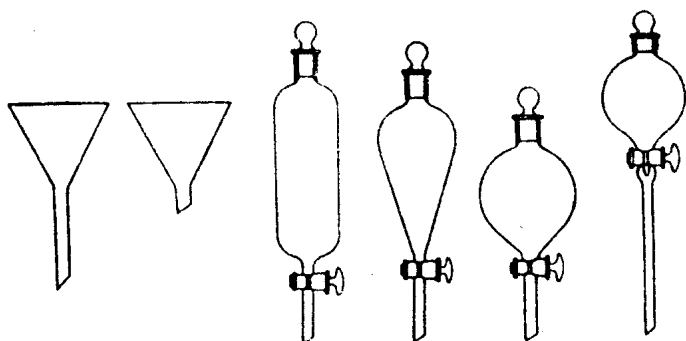
(1) 漏斗(a)和(b)在普通过滤时使用。

(2) 分液漏斗(c)、(d)和(e), 用于液体的萃取、洗涤和分离; 有时也可用于滴加试剂。

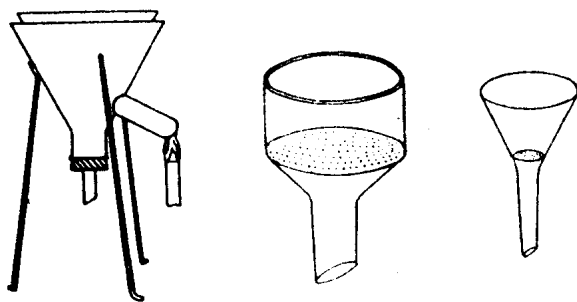
(3) 滴液漏斗(f)能把液体一滴一滴地加入反应器中。即使漏斗的下端浸没在液面下, 也能够明显地看到滴加的速度。

(4) 保温漏斗(g), 也称热滤漏斗, 用于需要保温的过滤。它是在普通漏斗的外面装上一个铜质的外壳, 外壳与漏斗之间装水, 用煤气灯加热侧面的支管, 以保持所需要的温度。

(5) 布氏 (Büchner) 漏斗 (h) 是瓷质的多孔板漏斗, 在减压过滤时使用。小型多孔板漏斗(k)用于减压过滤少量物质。



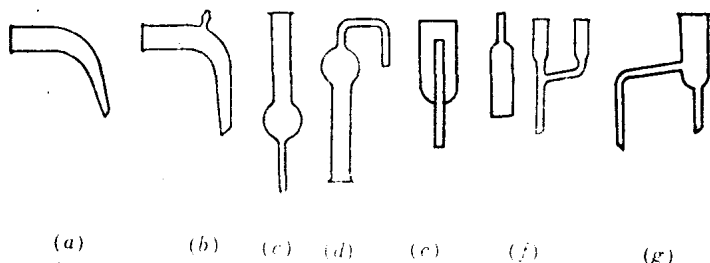
(a)长茎漏斗 (b)短茎漏斗 (c)筒形分液漏斗 (d)梨形分液漏斗 (e)圆形分液漏斗 (f)滴液漏斗



(g)保温漏斗 (h)布氏漏斗 (k)小型多孔板漏斗

图 1.2-4 漏斗

其他仪器 (图1.2-5)



(a)接引管 (b)带支管的接引管 (c)(d)干燥管
(e)液封管 (f)三口连接管 (g)分水器

图 1.2-5 常用的配件

(二) 仪器的洗清和干燥

仪器的清洗

仪器必须经常保持洁净。应该养成仪器用后即洗净的习惯。仪器用后即洗刷，不但容易洗净，而且由于了解残渣的成因和性质，也便于找出处理残渣的方法。例如，碱性残渣和酸性残渣分别用酸和碱液处理，就可能将残渣洗去。日子久了，就会给洗刷带来很多困难。

洗刷仪器的最简易方法是用毛刷和去污粉擦洗。有时在肥皂里掺入一些去污粉或硅藻土，洗刷的效果更好。洗刷后，要用水把仪器冲洗干净。应该注意，洗刷时，不能用秃顶的毛刷，也不能用力过猛，否则会戳破仪器。焦油状物质和碳化残渣，用去污粉、肥皂、强酸或强碱液常常洗刷不掉，这时需用铬酸洗液。

铬酸洗液的配制方法如下：在一个250ml烧杯内，把5g重铬酸钠溶于5ml水中，然后在搅拌下慢慢加入100ml浓硫酸。加硫酸过程中，混合液的温度将升高到70—80℃。待混合液冷却到40℃