

(第二版)

大学化学实验

基础化学实验 I

(下册)

兰州大学化学化工学院
大学化学实验中心

编著



兰州大学出版社



目 录

(下册)

第六章 有机化合物的制备与反应	(295)
第一节 烯烃的制备	(295)
实验 54 环己烯	(296)
第二节 卤代烃的制备	(297)
实验 55 1-溴丁烷	(300)
实验 56 1,2-二溴乙烷	(302)
实验 57 溴苯	(304)
第三节 醇的制备 Grignard 反应	(306)
实验 58 2-甲基-2-己醇	(307)
实验 59 三苯甲醇	(310)
实验 60 1-苯乙醇	(313)
第四节 醚的制备	(314)
实验 61 乙醚	(315)
实验 62 正丁醚	(317)
第五节 羧酸的制备	(318)
实验 63 己二酸	(319)
实验 64 1,9-壬二酸	(322)
实验 65 对-硝基苯甲酸	(324)
第六节 羧酸酯的制备 酯化反应	(325)
实验 66 乙酸乙酯	(326)
实验 67 苯甲酸乙酯	(329)
实验 68 邻苯二甲酸二丁酯	(331)
第七节 Friedel-Crafts 反应	(333)
实验 69 苯乙酮	(333)
实验 70 二苯酮	(335)
实验 71 乙酰二茂铁	(337)
第八节 芳香族硝基化合物的制备	(338)
实验 72 间二硝基苯	(339)
实验 73 邻硝基苯酚和对硝基苯酚	(341)
实验 74 2-硝基-1,3-苯二酚	(344)

第九节 芳香族硝基化合物的还原·····	(346)
实验 75 间硝基苯胺 ·····	(347)
实验 76 偶氮苯 ·····	(348)
第十节 羟醛缩合反应·····	(349)
实验 77 2-乙基-2-己烯醛 ·····	(350)
实验 78 茚叉丙酮和二茚叉丙酮 ·····	(351)
第十一节 乙酰乙酸乙酯的合成与反应·····	(352)
实验 79 乙酰乙酸乙酯 ·····	(353)
实验 80 苯甲酰乙酸乙酯和苯甲酰丙酮 ·····	(356)
实验 81 4-苯基-2-丁酮 ·····	(358)
实验 82 脱氢醋酸 ·····	(360)
实验 83 2-庚酮 ·····	(361)
第十二节 重氮盐及其反应·····	(363)
实验 84 对氯甲苯(或邻氯甲苯) ·····	(364)
实验 85 间硝基苯酚 ·····	(366)
第十三节 偶氮化合物与染料·····	(368)
实验 86 甲基红 ·····	(368)
第十四节 Perkin 反应 ·····	(369)
实验 87 肉桂酸 ·····	(370)
实验 88 香豆素-3-羧酸 ·····	(373)
第十五节 Cannizzaro 反应 ·····	(374)
实验 89 苯甲醇和苯甲酸 ·····	(376)
实验 90 呋喃甲醇与呋喃甲酸 ·····	(377)
第十六节 Skraup 反应 ·····	(379)
实验 91 喹啉 ·····	(379)
实验 92 8-羟基喹啉 ·····	(381)
第十七节 Diels-Alder 反应 ·····	(382)
实验 93 顺-5-降冰片烯-内型-2,3-二羧酸酐 ·····	(383)
第十八节 重排反应·····	(385)
实验 94 ϵ -己内酰胺 ·····	(385)
第十九节 Wittig 反应·····	(387)
实验 95 1,2-二苯乙烯 ·····	(388)
第二十节 相转移催化合成——卡宾及其反应·····	(389)
实验 96 扁桃酸 ·····	(390)
实验 97 水杨醛的合成 ·····	(392)
第二十一节 苯炔的反应·····	(393)
实验 98 三蝶烯 ·····	(394)
第二十二节 外消旋化合物的拆分·····	(395)

实验 99 α -苯乙胺	(396)
实验 100 外消旋 α -苯乙胺的拆分	(398)
第二十三节 天然产物的提取	(399)
实验 101 从茶叶中提取咖啡因	(400)
实验 102 菠菜色素的提取和色素分离	(402)
第七章 化学分析	(406)
第一节 容量分析	(406)
实验 103 硫酸胺中含氮量的测定(甲醛法)	(409)
实验 104 有机酸相对分子质量的测定	(410)
实验 105 混合碱的测定(双指示剂法)	(412)
实验 106 酸奶中乳酸的测定	(414)
实验 107 烟丝中尼古丁含量的测定(非水酸碱滴定法)	(415)
实验 108 天然水硬度的测定	(416)
实验 109 胃舒平药片中 Al、Mg 含量的测定	(418)
实验 110 牛奶中钙含量的测定	(420)
实验 111 天然水高锰酸盐指数的测定	(421)
实验 112 石灰石中 Ca 含量的测定(KMnO_4 法)	(423)
实验 113 铁矿石中 Fe 含量的测定(半微量滴定法)	(425)
实验 114 铜合金中铜含量的测定(间接碘量法)	(427)
实验 115 直接碘量法测定维生素 C 的含量(半微量滴定分析法)	(429)
实验 116 葡萄糖含量的测定(碘量法)	(430)
实验 117 氯化物中氯含量的测定(莫尔法)	(432)
实验 118 食用酱油中氯化钠含量的测定(佛尔哈德法)	(433)
实验 119 氯化物中氯含量的测定(法扬司法)	(435)
第二节 重量分析法	(436)
实验 120 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中钡含量的测定	(437)
实验 121 重量法测定钡含量(微波干燥恒重)	(439)
实验 122 钢铁中 Ni 含量的测定(丁二酮肟重量法)	(440)
第三节 分光光度分析法	(442)
实验 123 邻二氮菲分光光度法测定铁	(443)
实验 124 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 混合溶液的分光光度分析	(447)
实验 125 复方乙酰水杨酸药片中各组分含量的测定	(448)
实验 126 土壤中有有效磷的光度测定	(451)
实验 127 光度滴定法	(453)
第四节 荧光分光光度分析法	(456)
实验 128 荧光法测定乙酰水杨酸和水杨酸	(456)
实验 129 荧光光度分析法测定维生素 B_2	(458)
实验 130 葱的荧光特性及其测定	(461)

第五节 分离方法	(462)
实验 131 氨基酸的薄层层析分离和鉴定	(464)
实验 132 氢氧化物沉淀法分离测定铝(小体积沉淀分离法)	(465)
实验 133 离子交换分离——钴和铁的分离与测定	(467)
实验 134 钴、镍的离子交换分离与络合滴定法测定	(470)
第八章 综合及研究性实验	(472)
实验 135 草酸合铁(Ⅲ)酸钾的合成和组成分析及阴离子电荷测定	(472)
实验 136 钴配合物的合成、组成分析及电子光谱测定	(476)
实验 137 甲基橙的合成及解离常数的测定	(480)
实验 138 磺胺药物	(483)
实验 139 硅酸盐水泥的分析	(494)
实验 140 以煤矸石为原料制备硫酸铝	(497)
实验 141 阿司匹林的合成、鉴定与含量的测定	(499)
实验 142 日常生活中的化学	(502)
实验 143 微波辐射制备磷酸钴纳米粒子	(509)
实验 144 废干电池的综合利用	(510)
实验 145 四氨合铜(Ⅱ)硫酸盐的制备及分析	(512)
实验 146 阴阳离子未知液的分析	(513)
实验 147 3,3-二甲基-2-丁酮的制备与纯度测定	(513)
实验 148 铅铋合金的测定	(514)
实验 149 由锌矿石制备活性氧化锌	(515)
实验 150 从实验室废液中回收重金属	(516)
实验 151 植物中某些元素的分离与鉴定	(517)
实验 152 由废铁屑制备三氯化铁	(518)
附录	(519)
附录 1 常用有机实验装置图	(519)
附录 2 常见有机溶剂物理常数表	(521)
附录 3 常用有机溶剂的纯化	(522)
附录 4 常用干燥剂的性能和应用范围	(527)
附录 5 常用基准物干燥条件	(529)
附录 6 常用的缓冲溶液	(530)
一、检定酸度计用的标准缓冲溶液	(530)
二、络合滴定及控制反应条件的缓冲溶液	(531)
附录 7 常用标准溶液的配制与标定	(534)
附录 8 国际相对原子质量表(1995 年)	(547)

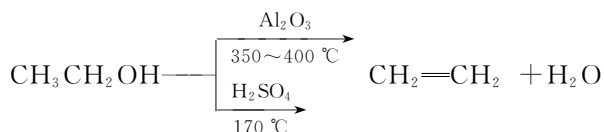
第六章 有机化合物的制备与反应

第一节 烯烃的制备

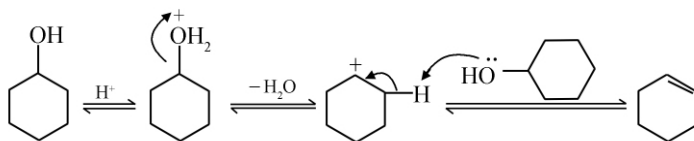
低级烯烃如乙烯、丙烯和丁二烯是合成材料工业的主要原料,由石油裂解经分离纯化得到。实验室制备烯烃主要采用醇的脱水及卤代烷脱卤化氢两种方法。

醇可用氧化铝或分子筛在高温(350~400 °C)进行催化脱水,也可用酸催化方法,常用的脱水剂有硫酸、磷酸、对甲基苯磺酸及硫酸氢钾等。

例如:



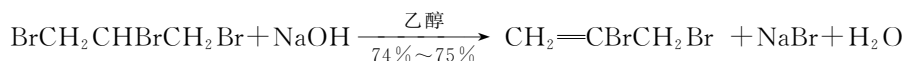
实验室少量制备通常采用醇的酸催化脱水的方法。一般认为,这是一个通过碳正离子中间体进行的单分子消去反应(E1)。



醇的脱水作用随醇的结构不同而有差异。其反应速率为:叔醇>仲醇>伯醇。叔醇在较低的温度下即可失水。整个反应是可逆的,为了促使反应向生成烯烃方向移动,必须不断地把生成的沸点较低的烯烃蒸出。这样也可减少体系中高浓度酸导致烯烃的聚合。

当有可能生成两种以上的烯烃时,反应取向服从 Zaytzeff 规则,主要生成双键上连有较多取代基的烯烃。

卤代烷与碱的溶液作用脱卤化氢,也是实验室用来制备烯烃的方法。例如:



常用的碱有氢氧化钠乙醇溶液、氢氧化钾乙醇溶液等。一般认为,这是一个双分子的消去反应(E2)。与醇脱水反应一样,当有可能生成两种以上烯烃时,反应也遵循 Zaytzeff 规则。由于存在与之竞争的取代反应,副产物是醇和醚等。

实验 54 环己烯 (4 学时)

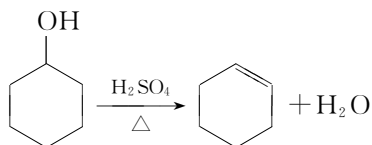
实验目的

1. 掌握醇在浓硫酸催化下脱水制备烯的原理及方法, 加深对消去反应的理解; 加深对有机制备反应中可逆反应移动方向的理解。
2. 初步掌握蒸馏、分馏、分液、液体干燥等实验技术。

实验原理

醇在催化剂(浓硫酸、浓磷酸等)的作用下加热, 发生消去反应生成烯烃。本实验用浓硫酸作催化剂, 使环己醇脱去一分子水生成环己烯。

反应式:



实验用品

1. 仪器

电磁搅拌器, 电热套, 50 mL 圆底烧瓶, 刺形分馏柱 (Vigreux 分馏柱), 冷凝管, 温度计, 分液漏斗, 50 mL 锥形瓶, 量筒

2. 试剂

环己醇, 浓硫酸, 精盐, 5% Na_2CO_3 溶液, 无水氯化钙

实验内容

在干燥的圆底烧瓶中, 加入 15.0 g (15.6 mL, 0.15 mol) 环己醇, 装好电磁搅拌器, 在电磁搅拌下滴加 1 mL 浓硫酸^[1], 使之充分混合均匀后, 将烧瓶放在电热套中, 烧瓶上装一根短的分馏柱^[2], 分馏柱侧管上接冷凝管, 接收瓶浸在冰水中冷却(可参照附录 1 中图 5)。打开电源, 开始加热和搅拌, 当烧瓶内混合物沸腾时, 调节电压, 控制加热速度, 使回流比约为 9:1, 缓慢地蒸出生成的环己烯和水。分馏柱上端的温度不要超过 90 °C^[3]。当烧瓶中只剩下很少量残液并出现阵阵白雾时, 立即停止加热。反应过程约 1 h。在馏出的混合液中加入约 2 g 精盐使之饱和后, 再加入 3~4 mL 5% 碳酸钠溶液中和微量的酸。将此液倒入小分液漏斗中, 振摇, 静置分层, 将下层水溶液自漏斗下端活塞放出^[4], 上层的粗产物自漏斗上口倒入干燥的小锥形瓶中。加入适量无水氯化钙, 用塞子塞好后, 放置 0.5 h (其间振摇几次), 待溶液清亮后, 用装有折叠滤纸或一小团棉花的小漏斗直接过滤至干燥的蒸馏烧瓶^[5]中, 加入几粒沸石, 用水浴加热蒸馏, 用一已称重的干燥小锥形瓶收集 80~85 °C 的馏分。若蒸出的产物混浊必须重新干燥后再蒸馏。产量约为 7~8g (产率

57%~65%)。

环己烯为无色液体,沸点 82.98 °C,折光率 n_D^{20} 为 1.4465, d_4^{20} 为 0.8102。

注

[1]环己醇在室温下是黏稠液体(熔点为 25.15 °C),若用量筒量取时,应注意转移的损失。加浓硫酸与环己醇混合时应逐滴加入,并将圆底烧瓶放入冰水浴中冷却,以免局部发热而使环己醇碳化。本实验也可用 5 mL 85%磷酸作脱水剂,操作步骤相同。

[2]为了防止散热,分馏柱最好用石棉绳保温。

[3]亦可用油浴或简易空气浴(即将烧瓶底部向上移动,稍微离开石棉网)进行加热,使蒸馏烧瓶受热均匀。由于反应中形成了三种共沸物,即环己烯与水(沸点为 70.8 °C,含水 10%),环己烯与环己醇(沸点为 64.9 °C,含环己醇 30.5%),环己醇与水(沸点为 97.8 °C,含水 80%),因此加热温度不可过高,蒸馏速度以 2~3 秒 1 滴为宜,以减少蒸出未反应的环己醇。

[4]分液时应尽可能将水层分离完全,以减少无水氯化钙的用量。这里用无水氯化钙较适宜,因为它还可除去少量未反应的环己醇(与氯化钙生成固体配合物)。

[5]蒸馏已干燥的环己烯时,所用蒸馏仪器均需充分干燥。

思考题

1. 当浓硫酸与环己醇混合时,为什么要充分摇匀?
2. 如果经干燥后蒸出的环己烯仍然浑浊,是何原因?
3. 在粗制环己烯中加入精盐使水层达到饱和的目的何在?
4. 写出下列醇与浓硫酸进行脱水的反应产物。
(1)3-甲基-1-丁醇; (2)3-甲基-2-丁醇; (3)3,3-二甲基-2-丁醇。

第二节 卤代烃的制备

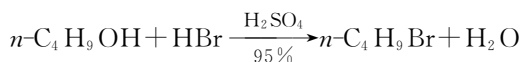
卤代烃是一类重要的有机合成中间体。通过卤代烃的亲核取代反应,能制备多种化合物,如腈、胺、醚等。在无水乙醚及四氢呋喃等醚类溶剂中,卤代烃与金属镁作用制备的 Grignard 试剂,可以和醛、酮、酯等羰基化合物及二氧化碳反应,用来制备不同结构的醇和羧酸。多卤代烃是实验室常用的有机溶剂。

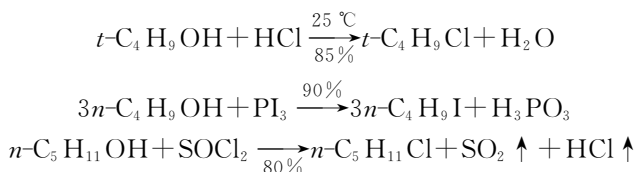
根据与卤素所连的烃基的结构,卤代烃可分为卤代烷、卤代烯烃和芳香族卤代物。

1. 卤代烷

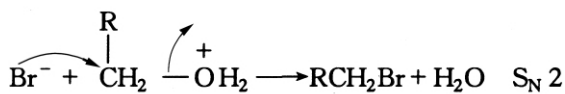
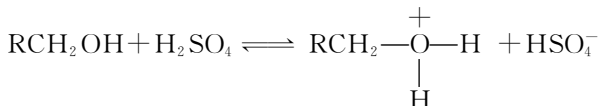
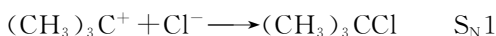
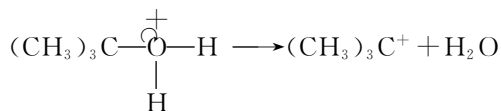
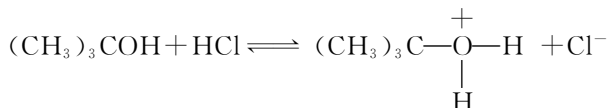
卤代烷可通过多种方法和试剂进行制备。烷烃的自由基卤化和烯烃与氢卤酸的亲电加成反应,因产生异构体的混合物而难以分离。实验室制备卤代烷最常用的方法是将结构对应的醇通过亲核取代反应转变为卤代物。常用的卤化试剂有氢卤酸、三卤化磷和氯化亚砷。

例如:





醇与氢卤酸的反应是制备卤代烷最方便的方法,因醇的结构不同,反应有不同的机理,叔醇、仲醇按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行,伯醇则主要按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理进行。



酸的作用主要是促使醇首先质子化,将较难离去的基团 OH 转变成较易离去的基团 H_2O ,加快反应速率。需要指出,取代反应是与消去反应同时存在的竞争反应,对于仲醇,还可能存在着分子重排反应。因此,对于不同醇的反应,可能有醚、烯烃或重排的副产物。

醇与氢卤酸反应的难易随所用的醇的结构与氢卤酸不同而有所不同。反应的活性次序为:叔醇>仲醇>伯醇; $\text{HI}>\text{HBr}>\text{HCl}$ 。

叔醇在无催化剂存在时,室温即可与氢卤酸进行反应,仲醇需温热及酸催化以加速反应,伯醇则需要更剧烈的反应条件和更强的催化剂。醇转变为溴代物也可用溴化钠和过量的浓硫酸代替氢溴酸。



但这种方法不适于制备相对分子质量较大的溴代物,因高浓度的盐降低了醇在反应介质中的溶解度。相对分子质量较大的溴代物可通过醇与干燥的溴化氢气体在无溶剂条件下加热制备。通过三溴化磷与醇作用也是有效的方法。

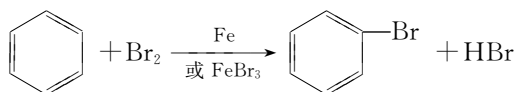
常用溶有氯化锌的浓盐酸与伯醇和仲醇作用来制备氯代物,伯醇则需与氯化锌饱和的浓盐酸一起加热。氯化亚砷也是实验室制备氯代物的良好试剂,它具有无副反应、产率高、产物纯度高及便于提纯等优点。

碘代物很容易由醇与氢碘酸反应来制备,更经济的方法是用碘和磷(三碘化磷)与醇作用,也可以用相应的氯代物或溴代物与碘化钠在丙酮溶液中进行卤素交换反应而制得。由于有更便宜和易得的氯代物和溴代物,一般在合成中很少用到碘代物,然而液态的碘甲烷由于操作方便却是相应的氯甲烷和溴甲烷很难代替的。卤甲烷的沸点为:氯甲烷

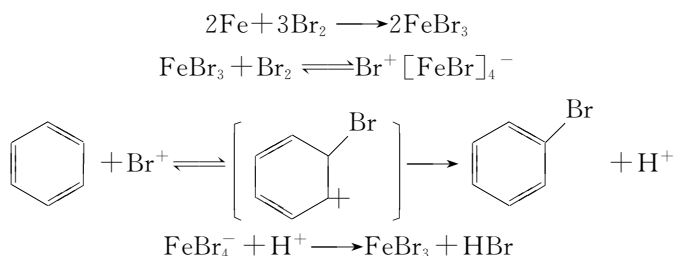
-24 °C, 溴甲烷 5 °C, 碘甲烷 43 °C。

2. 芳香族卤代物

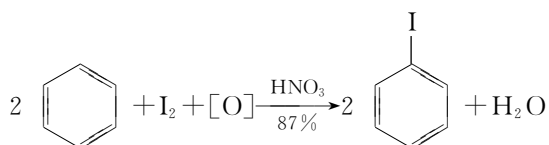
芳香族卤代物是指卤素直接与芳环相连接的化合物。例如卤苯及取代卤苯可以通过苯或取代苯在路易斯酸的催化下与卤素发生亲电取代反应来制备。



常用的催化剂有三氯化铁、三氯化铝等。由于无水溴化铁极易吸水, 不便保存, 实验中通常用铁屑和溴来代替。整个取代反应的机理是:



苯的溴代反应是一个放热反应, 实际操作中, 为了避免反应过于剧烈, 减少副产物二溴苯的生成, 通常使用过量的苯并将溴慢慢滴加到苯中。增大溴的比例有利于二溴苯的生成。水的存在很容易使溴化铁水解, 使反应难于进行, 所以反应时所用试剂和仪器均应是无水和干燥的。为了避免卤素与苯环的加成, 反应应该避光进行。氯苯也可用类似的方法制备, 碘苯只有在添加氧化剂情况下, 反应才能顺利进行。

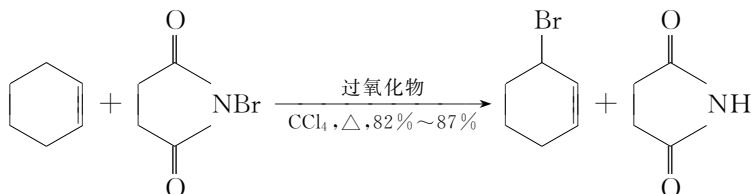


芳香族卤代物也可通过重氮盐间接制备。

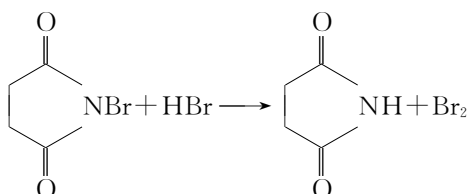
3. 卤素对烯丙型及苯甲型化合物 α -H 的取代

实验室制备烯丙型和 α -溴代烷基苯可以用 N-溴代丁二酰亚胺(简称 NBS)作试剂进行。

例如:



这是一个通过光照或加过氧化物引发的自由基反应。NBS 在反应混合物中微量的酸性杂质或湿气作用下分解而产生的低浓度的溴是溴化试剂。



通常用非极性的四氯化碳作为反应溶剂。NBS 在四氯化碳中溶解度极小且比四氯化碳重, 沉在溶液下面, 随着反应进行, NBS 逐渐消失, 生成的丁二酰亚胺也不溶于四氯化碳, 但比四氯化碳轻, 浮在溶液上面, 反应完毕后可以过滤回收。

4. 二卤代物

烯烃在液态或溶液中很容易与卤素(氯或溴)加成生成二卤代物, 反应不需要催化剂或光照, 常温下即可迅速而定量地完成。这个反应不仅可以用来制备邻二卤代物, 也可以用于烯烃的定性检验和双键的定量测定。

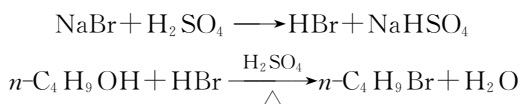
实验 55 1-溴丁烷 (6 学时)

实验目的

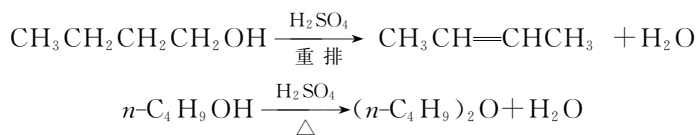
1. 掌握由醇制备卤代烃的原理和操作。
2. 初步掌握回流操作和反应中有害气体的处理方法。
3. 进一步掌握液体化合物的分离提纯方法。
4. 掌握液体有机化合物的干燥, 其中包括干燥剂的选择、用量及使用方法。

实验原理

主反应:



副反应:



实验用品

1. 仪器

100 mL 圆底烧瓶, 球形冷凝管, 溴化氢气体吸收装置, 分液漏斗

2. 试剂

1-丁醇, 溴化钠, 浓硫酸, 无水氯化钙, 亚硫酸氢钠饱和溶液, 5% 氢氧化钠溶液, 碳酸氢钠饱和溶液

实验内容

在 100 mL 圆底烧瓶中加入 10 mL 水^[1],在不断振摇下慢慢加入 14.5 mL 浓硫酸。混合均匀,冷至室温,再加入 7.4 g(9.2 mL,0.10 mol)1-丁醇和 13 g(约 0.13 mol)研细了的溴化钠,充分振摇后加入几粒沸石。在烧瓶上装回流冷凝管,在冷凝管上口安装吸收溴化氢的装置。吸收装置由接有一三角漏斗的导气管和一烧杯组成。三角漏斗斜挂在烧杯中,往烧杯中加入溴化氢气体吸收液(5%氢氧化钠溶液),吸收液不完全淹没漏斗口,以免倒吸(见附录 1 中图 2-e)。

隔石棉网将烧瓶用小火加热至沸,调节火焰使反应物保持沸腾而又平稳地回流,不时摇动烧瓶促使反应完成。由于无机盐水溶液有较大的相对密度,不久会分出上层液体即是 1-溴丁烷。回流约需 30~40 min(反应时间延长 1 h 仅增加 1%~2%的产量)。待反应液稍冷后,移去冷凝管,加上蒸馏头,改为蒸馏装置,蒸出粗产物 1-溴丁烷^[2]。将馏出液移至分液漏斗中,加入等体积的水洗涤^[3](产物在上层还是下层?)。产物转入另一干燥的分液漏斗中,用等体积的浓硫酸洗涤^[4]。尽量分去硫酸层(哪一层?)。有机相依次用等体积的水、饱和碳酸氢钠溶液和水洗涤后转入干燥的锥形瓶中。用适量黄豆粒大小的无水氯化钙干燥,间歇摇动锥形瓶,直至液体清亮为止。将干燥好的产物过滤到蒸馏瓶中,隔石棉网上加热蒸馏,收集 99~103 °C 的馏分^[5],产量 7~8 g。

纯 1-溴丁烷的沸点为 101.6 °C,折光率 n_D^{20} 为 1.4399。

注

[1]如用含结晶水的溴化钠($\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),可按物质的量换算,并酌减水量。

[2]1-溴丁烷是否蒸完,可从下列几方面判断:

①馏出液是否由浑浊变为澄清;

②反应瓶上层油层是否消失;

③取一试管收集几滴馏出液,加水摇动,观察有无油珠出现。如无,表示馏出液中已无有机物,蒸馏完成。水蒸气蒸馏不溶于水的有机物时,常可用此法检验。

[3]如水洗后产物尚呈红色,是浓硫酸的氧化作用生成游离溴的缘故,可加入几毫升饱和亚硫酸氢钠溶液洗涤除去。

[4]浓硫酸能溶解存在于粗产物中的少量未反应的正丁醇及副产物正丁醚等杂质。因为在以后的蒸馏中,由于 1-丁醇和 1-溴丁烷可形成共沸物(沸点 98.6 °C,含正丁醇 13%)而难以除去。

[5]本实验制备的 1-溴丁烷经气相色谱分析,均含有 1%~2%的 2-溴丁烷。制备时如回流时间较长,2-溴丁烷的含量增高,但回流到一定时间后,2-溴丁烷的量就不再增加。2-溴丁烷的生成可能是由于在酸性介质中,反应也会部分以 1°级碳正离子重排成 2°级碳正离子的机制进行的结果。

思考题

1. 加料时,先使溴化钠和浓硫酸混合,然后再加 1-丁醇和水。可以吗?为什么?

2. 反应液经蒸馏后所得粗产物中含有哪些杂质?各步洗涤的目的何在?写出后处理的操作流程。

3. 用分液漏斗洗涤产物时,1-溴丁烷时而在上层,时而在下层,如不知道产物的密度,

可用什么简便的方法加以判别?

4. 为什么先用水洗,后用饱和的碳酸氢钠溶液洗?
5. 用分液漏斗洗涤产物时,为什么摇动后要及时放气?应如何操作?
6. 写出无水氯化钙吸水所起化学变化的反应式。为什么蒸馏前一定要将它过滤掉?
7. 试说明少量 2-溴丁烷及 2-丁烯是如何生成的。

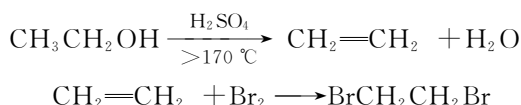
实验 56 1,2-二溴乙烷 (7 学时)

实验目的

1. 学习以醇为原料通过烯烃制备邻二卤代烃的实验原理。
2. 学会安装有毒气体吸收装置。
3. 进一步巩固蒸馏的基本操作和分液漏斗的使用方法。

实验原理

反应式:



实验用品

1. 仪器

250 mL 三口烧瓶,安全瓶,恒压滴液漏斗,分液漏斗,蒸馏装置

2. 试剂

液溴,粗砂,95%乙醇,浓硫酸,10%氢氧化钠溶液,无水氯化钙

实验内容

在 250 mL 三口烧瓶 A(乙烯发生器)一边侧口插上温度计(接近瓶底),中间装上恒压滴液漏斗,另一侧口通过乙烯出口管与安全瓶 B(250 mL 抽滤瓶)相连,瓶内装有少量水,插入安全管^[1]。安全瓶 B 与洗瓶 C(150 mL 三角烧瓶或用抽滤瓶)相连,洗瓶 C 内盛有 10%氢氧化钠溶液以便吸收反应中产生的二氧化硫^[2]。洗瓶 C 与盛有 3 mL 液溴^[3]的反应管 D(具支试管)连接(管内盛有 2~3 mL 水以减少溴的挥发),试管置于盛有冷水的烧杯中^[4],反应管 D 同时连接盛有稀碱液的小三角烧瓶,以吸收溴的蒸气,反应装置如图 6-1 所示。装置要严密,各瓶塞必须用橡皮塞,切不可漏气^[5]。

为了避免反应物产生泡沫而影响反应进行,向三口烧瓶内加入 7 g 粗砂^[6]。在冰水浴冷却下,将 30 mL 浓硫酸慢慢加入 15 mL 95%乙醇中,摇匀,然后取出 10 mL 混合液加入三口烧瓶 A 中,剩余部分倒入恒压滴液漏斗,关好活塞。加热前,先将 C 与 D 连接处断开,在石棉网上加热,待温度升到约 120 °C 时,此时体系内大部分空气已排除,然后连接 C

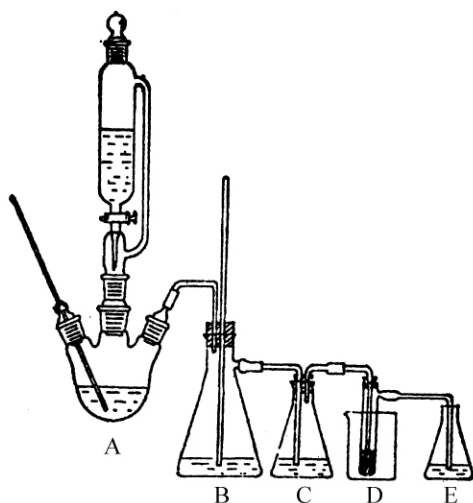


图 6-1 反应装置图

与 D。当 A 内反应温度升至 160~180 °C, 即有乙烯产生, 调节火焰, 使反应温度保持在 180 °C 左右, 使气泡迅速通过安全瓶 B 的液层, 但并不汇集成连续的气泡流。然后从滴液漏斗中慢慢滴加乙醇—硫酸的混合液, 保持乙烯气体均匀地通入反应管 D 中, 产生的乙烯与溴作用, 当反应管中溴液褪色或接近无色时, 反应即可结束, 反应时间约 0.5 h。先拆下反应管 D, 然后停止加热。(为什么?)

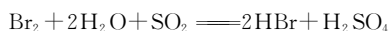
将粗品移入分液漏斗, 分别用水、10% 氢氧化钠溶液各 10 mL 洗涤至完全褪色^[7], 再用水洗涤 2 次, 每次 10 mL, 产品用无水氯化钙干燥。然后蒸馏收集 129~133 °C 馏分, 产量 7~8 g。

纯 1,2-二溴乙烷为无色液体, 沸点为 131.3 °C, n_D^{20} 为 1.5387。

注

[1] 安全管不要贴底部。若安全管水柱突然上升, 表示体系发生了堵塞, 必须立即排除故障。

[2] 反应过程中, 硫酸既是脱水剂, 又是氧化剂, 因此反应过程中, 伴有乙醇被硫酸氧化的副产物二氧化碳和二氧化硫产生, 二氧化硫与溴发生反应:



故生成的乙烯先要经氢氧化钠溶液洗涤, 以除去这些酸性气体杂质。

[3] 液溴相对密度为 3.119, 通常用水覆盖。液溴对皮肤有强烈的腐蚀性, 蒸气有毒, 故取溴时需在通风橱内小心进行。

[4] 溴和乙烯发生反应时放热, 如不冷却, 会导致溴大量逸出, 影响产量。

[5] 仪器装置不得漏气! 这是本实验成败的重要因素。

[6] 粗砂需经水洗, 盐酸洗, 水洗, 然后烘干备用。

[7] 若不褪色, 可加数毫升饱和亚硫酸氢钠溶液洗涤。

思考题

1. 影响 1,2-二溴乙烷产率的因素有哪些? 试从装置和操作两方面加以说明。

2. 本实验装置的恒压漏斗、安全管、洗气瓶和吸收瓶各有什么用处?
3. 若无恒压漏斗,可用平衡管。如何安装?

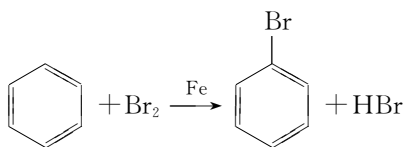
实验 57 溴苯 (6~8 学时)

实验目的

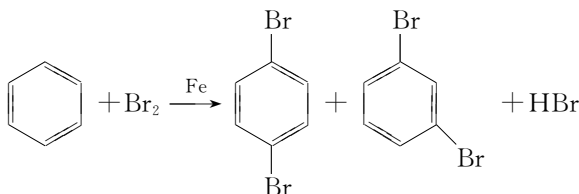
1. 通过溴苯的制备,掌握卤代芳烃制备的一般方法及在有机合成中通过调控反应物比例以制取某一产物为主要产物的方法。
2. 进一步掌握回流操作以及液体化合物的洗涤、干燥、蒸馏等分离提纯操作。
3. 进一步掌握反应中有害气体的处理方法。

实验原理

主反应:



副反应:



苯的溴化反应主要副产物是间二溴苯(沸点 219 °C)和对二溴苯(沸点 220 °C),其沸点虽与溴苯(沸点 156 °C)相差较大,但通过一次普通蒸馏仍很难分开,故最初收集的馏分范围较宽。蒸去溴苯后的残液经乙醇重结晶后得对二溴苯。

溴苯和对二溴苯都用作有机合成的中间体。

实验用品

1. 仪器

250 mL 三颈瓶,回流冷凝管,滴液漏斗,溴化氢气体吸收装置,蒸馏装置,空气冷凝管,锥形瓶等

2. 试剂

溴,无水苯,铁屑,10%氢氧化钠溶液,95%乙醇,无水氯化钙

实验内容

在 250 mL 三颈瓶上,分别装上回流冷凝管和滴液漏斗,另一口用塞子塞紧。冷凝管

顶端连接溴化氢气体吸收装置(可参照附录 1 中图 1-e 和图 2-e)^[1]。在三颈瓶内加入 22 mL (0.25 mol) 无水苯和 0.5 g 铁屑,滴液漏斗中加入 10 mL (31.2 g, 0.2 mol) 溴^[2]。向三颈瓶中先滴入约 1 mL 溴。片刻后,反应即开始(必要时可用水浴温热),可观察到有溴化氢气体放出。慢慢滴入其余的溴^[3],使溶液保持微沸为宜,约 45 min 加完,并时加摇动。加完溴后,再在 60~70 °C 的水浴上加热 15 min,至冷凝管中无溴的红色蒸气并且几乎无溴化氢气体逸出为止。向反应瓶内加入 30 mL 水^[4],振摇后抽滤除去少量铁屑。粗产物转入分液漏斗中分去水层,依次用 20 mL 水^[5]、10 mL 10% 氢氧化钠溶液^[6]、20 mL 水洗涤。经无水氯化钙干燥后,用水浴先蒸去苯。然后在石棉网上用小火加热,当温度上升至 135 °C 时,换上空气冷凝管(为什么?)进行蒸馏,收集 145~170 °C 之间的馏分^[7]。将此馏分再蒸一次,收集 154~160 °C 的馏分^[8],溴苯产量约 18~20 g (产率 59%~65%)。

纯溴苯的沸点为 156 °C,折光率 n_D^{20} 为 1.5597。

注

[1] 实验仪器必须干燥,否则反应开始很慢,甚至不发生反应。实验开始前应检查仪器装置是否严密,滴液漏斗必须涂好凡士林。

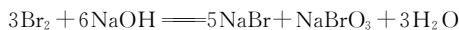
[2] 溴是具有强烈腐蚀性和刺激性的物质,因此在量取时要特别小心,必须在通风橱中进行,并带上防护手套。量取时,可先将溴加到放在铁圈上的滴液漏斗中,然后再根据需要的量滴到量筒中。如不慎触及皮肤,应立即用乙醇冲洗,再用甘油按摩后涂上硼酸凡士林。

[3] 溴加入速度过快则反应剧烈,二溴苯产量增加,同时由于较多的溴和苯随溴化氢逸出而降低溴苯产量。

[4] 本实验也可用水蒸气蒸馏法纯化。反应混合物改用水蒸气蒸馏,收集最初蒸出的油状物(含苯、溴苯及水),直到冷凝管中有对二溴苯结晶出现为止。再换另一个接收瓶至不再有二溴苯蒸出为止。此法的优点是:(1) 溴苯与二溴苯的分离比较彻底;(2) 溶于溴苯的溴在水蒸气蒸馏时大部分进入水层,因此溴苯层就不必再用稀碱液洗涤。其缺点是:操作时间较长。

[5] 水洗涤主要是除去三溴化铁、溴化氢及残余溴,如三溴化铁未洗涤完全,则用氢氧化钠溶液洗涤时,会产生胶状的氢氧化铁沉淀,难以分层。

[6] 由于溴在水中溶解度不大,需用氢氧化钠溶液洗去残存的溴,其反应式如下:



[7] 蒸馏残液中含有邻二溴苯与对二溴苯。将残液趁热倒在表面皿上,凝固后用滤纸吸去邻二溴苯。固体用乙醇重结晶:即将固体置于 25 毫升锥形瓶中,在热水浴加热下滴入乙醇,直至固体全部溶解后,再加乙醇 0.5~1 毫升,稍冷后,加少许活性炭,在水浴上微热半分钟,然后用置有折叠滤纸的小漏斗过滤。滤液冷却后即析出白色片状结晶,用玻璃钉漏斗和吸滤管抽气过滤,产物干燥后测熔点。

纯对二溴苯的熔点为 87.33 °C。

[8] 二次蒸馏可除去夹杂的少量苯,得较纯的溴苯。

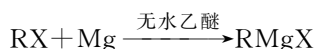
思考题

1. 为什么本实验所用仪器和试剂必须干燥? 水分对反应有何影响?
2. 在制备溴苯时,哪种试剂是过量的? 为什么? 应采取哪些措施以减少对二溴苯的生成?

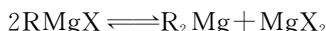
第三节 醇的制备 Grignard 反应

醇是有机合成中应用极广的一类化合物,它来源方便,不但用作溶剂,而且易转变成卤代烷、烯、醚、醛、酮、羧酸和羧酸酯等多种化合物,所以它是一类重要的化工原料。

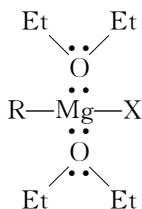
醇的制法很多,在工业上,醇主要是利用水煤气合成、淀粉发酵、羧酸酯或脂肪的高压氢化及石油裂解气中烯烃部分的催化加水和烷烃部分卤化水解等方法来制备。实验室制备醇,除了羰基还原(醛、酮、羧酸和羧酸酯)和烯烃的硼氢化—氧化等方法外,还可利用 Grignard 试剂与醛、酮、酯、环氧化合物等反应合成各种结构复杂的醇。卤代烷和溴代芳烃与金属镁在无水乙醚中反应生成烷基卤化镁,称为 Grignard 试剂,该反应称为格氏反应。除上述在无水乙醚中制备称为 Grignard 试剂外,芳香和乙烯型氯化物,则需用四氢呋喃(沸点 66 °C)为溶剂,才能发生反应。



Grignard 试剂实为烷基卤化镁与二烷基镁和卤化镁的平衡混合物:



醚在 Grignard 试剂的制备中有重要作用,醚分子中氧上的非键电子可以和试剂中带部分正电荷的镁作用,生成络合物:



醚的溶剂化作用使有机镁化合物更稳定,并能溶解于醚。乙醚价格低廉,沸点低,反应结束后容易除去。

卤代烷生成 Grignard 试剂的活性次序为 $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$ 。实验室通常使用活性居中的溴化物,氯化物反应较难,碘化物价格较贵,且容易在金属表面发生偶合,产生副产物烃 ($\text{R}-\text{R}$)。

Grignard 试剂中,碳—金属键是极化的,带部分负电荷的碳原子具有显著的亲核性质,这在有机合成中用来增长碳链有重要用途,与醛、酮、羧酸衍生物、环氧化合物、二氧化碳及腈等发生反应生成具有更多碳原子的醇、羧酸或酮等化合物。

