

高等学校教学参考书

半微量有机制备

顾可权 陈光沛 郑国墀 编

1.3

高等教育出版社

高等学校教学参考书

半微量有机制备

顾可权 陈光沛 郑国辉 编

高等教育出版社

内 容 提 要

半微量有机制备能够用少量试剂制备所需的有机化合物,既节约材料、简化仪器、操作安全,又能提高效率,也有利于培养学生严谨的科学态度和熟练的实验技巧。

本书内容共分成三部分:第一部分——半微量有机制备操作技术,第二部分——单元反应实验及第三部分——多步骤有机合成。全书共列出七十七个制备实验,涉及到四十六种单元反应及人名反应。

本书可用作化学专业高年级大学生、有机化学或高分子合成化学专业研究生的有机制备课程的教材,亦可用作从事有机合成的科研、教学和生产工作者的参考书。

高等学校教学参考书

半微量有机制备

顾可权 陈光沛 郑国墀 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 13 字数 410,000

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数 00,001—1 140

ISBN 7-04-000015-6/O·7

定价 5.15 元

引 言

有机制备或合成方法按照试剂用量的多寡可分成常量(Macro scale)、半微量(Semimicro scale)和微量(Micro scale)三大类。其中,半微量有机制备已是国外高等院校及科研机构较普遍采用的一种实验方法,在我国也已引起各有关方面的重视。

半微量有机制备实验具有很多优点,综述如下:

(一)节约原材料。每次实验所用试剂比经典的常量法低得多,大大降低了实验费用。

(二)简化仪器。反应可在简单的小型玻璃仪器中进行,减少仪器占用实验桌面积,提高了实验室的使用率。

(三)操作安全。由于试剂用量的减少,燃烧、爆炸等危险性也随之减少。

(四)提高实验效率。反应时间比经典的常量法要短,手续简化,提高了时间利用率。如果采用标准口仪器时,则收效更为显著。

(五)提高教学质量。用半微量或少量试验方法能使学生在得到严格、谨慎的技术技巧的训练,同时培养学生对小型仪器的维护,保持清洁的良好习惯,并对教师指导实验的能力也提出较高的要求。

总之,半微量实验方法具有高效、经济、安全等特点。

然而,究竟如何定义“半微量”法?其试剂用量的数量界限如何?迄今没有一个明确的规定。Arthur I. Vogel 在《实用有机化学教本》(1956年)中,采用的标准是:半微量——固体用量为100 mg~1 g,液体用量为1 g~5 g。而Nicholas D. Cheranis 却认为在《有机合成》集卷(Organic Syntheses, Collective Volumes)中使用的量为常量,约在25~100 g左右,而半微量制备时,主要试剂用量控制在100 mg~2 g左右。苏联化学家 Гатгерман-Виланд 提出常量有机制备时试剂用量为0.5~1 mol,而半微量制备时试剂用量为常量的1/40左右,即0.0125~0.025 mol。

显然,“半微量”这个概念是相对的,其定义的数量界限仅是一些化学家根据自己的经验和体会而规定的,至今并未明确统一,因而在具体的定义上难免有相抵触之处。况且随着现代有机化学实验技术的不断发展,有机制备时原料试剂的用量也随之减少,并已进入了过去认为是微量的范围。在本书中,凡上述各定义认可的范围,我们均列入“半微量”界限内。

在我国,高等院校中均已开设了有机制备或有机合成的实验课程,其主要目的是培养学生能牢固地掌握有机化学理论知识和熟练地运用常量操作技能技巧。然而,仅能运用经典的常量有机制备技能,已不能适应我国社会主义“四化”事业对当代大学生所提出的要求;也不能符合国际上已发展的有机制备的技术水平。况且,近年来,由于我国教育事业的迅速发展,大学生人数日益增多,而实验试剂、材料供应不够丰富,实验室不够完善,以致常量的有机制备实验不易进行。为此,很有必要在原有的经典常量法有机制备的基础上,进一步补充半微量有机

制备实验。

国外高等院校很早已在采用常量法的同时适当地授以半微量实验技能,起着良好的辅助作用,使教学效果明显提高。美国著名化学家 Nicholas D. Cheronis 首先推荐了半微量实验技术,编写了几本有关的专著,曾在国际上获得好评(Micro and Semimicro Methods 1954 年; Semimicro and Macro Organic Chemistry, 1958 年; Semimicro Experimental Organic Chemistry, 1960 年)。此外 J. H. Wilkinson (Semimicro Organic Preparations, 1954 年), Arthur I. Vogel (Practical Organic Chemistry, 1956 年 1101~1114) 和 Г. Либ-В. Шенигер(半微量有机合成, 1959 年中译本)等在半微量有机制备实验方面也作出了相当大的贡献。近年来,国外的实验有机化学的教材中,都已把常量操作的试剂用量大大减少,或采用半微量操作。其中有 Donald L. Pavia 的“Introduction to Organic Laboratory Techniques”(1976), Royston M. Roberts 等的“An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry”(1974 年)和 P. R. Singh 等的“Experimental Organic Chemistry”(1980 年)等等。这些书都不拘泥于“半微量”的数量定义,却十分自然地把有机制备实验技术引向“半微量”,在高等学校中颇有影响。

本书是根据我们多年来教学、科研的经验并参考了国外有关著作中提供的资料(经过实验核对)编写而成的。内容共分成三部分:

第一部分 半微量有机制备操作技术。

介绍半微量有机制备仪器,装置和基本操作;少量物质的分离和纯化的方法;化合物物理性质的测定和有机物的波谱鉴定。

第二部分 单元反应实验

介绍了有机制备过程中常见的二十种著名的单元反应(包括人名反应),共有四十八个有关的实验。

第三部分 多步骤有机合成

介绍了二十九个比较复杂的有机制备实验,共涉及四十一单元反应及人名反应。

由于某些多步骤的合成实验路线长,每步对收率都有影响,势必使反应最终产物的实际产量很低。为保证实验的顺利进行,因而对这类实验最初几步反应的试剂用量作了适当的增加。

目 录

引言

第一部分 半微量有机制备操作技术

一、半微量有机制备仪器、装置和基本操作	3
(一)半微量有机制备仪器	3
(二)半微量有机制备的标准装置	6
(三)少量物质的加热和冷却	8
(四)少量物质的干燥	9
1 气体的干燥	9
2 液体的干燥	9
3 固体的干燥	10
4 常用干燥剂及其用法	11
(五)对氧气、水敏感试剂的处理方法和反应技术	12
二、少量物质的分离方法	14
(一)蒸馏	14
(二)分馏	16
(三)减压蒸馏	17
(四)水蒸气蒸馏	23
(五)过滤和离心	26
(六)重结晶	27
(七)升华	29
(八)萃取	31
1 固体提取	31
2 液液萃取	31
(九)层析法	32
1 柱层析法	33
2 纸层析法	34
3 薄层层析法	36
4 气相层析法	37
5 液相层析法	38
三、化合物物理性质的测定	39
(一)熔点测定	39
1 毛细管法	39
2 显微法	40
(二)沸点测定	40
(三)折光率测定	41
(四)比旋光度测定	42
四、有机化合物波谱鉴定	42
(一)红外光谱	43
1 基本原理	43
2 红外分光光度计及制样方法	45
3 红外谱图的表示方法	47
4 红外光谱谱图解析	48
(二)紫外光谱	53
1 基本原理	53
2 紫外光谱的测定和表示方法	55
3 紫外光谱图谱解析和应用	55
(三)核磁共振谱	59
1 ^1H 核磁共振谱	59
2 ^{13}C 核磁共振谱	63
(四)质谱	65
1 基本原理	65
2 质谱仪及质谱表示方法	66
3 正离子开裂规律	66
4 质谱图的解析及其应用	70

第二部分 单元反应实验

一、卤化反应-1	74
实验 1 α, β -二溴苯乙烷的制备及重结晶	75
实验 2 溴乙烷的制备及性质试验——醇羟基的卤素置换	76

实验 3 3-溴环己烯的制备—— 烯丙系溴代反应	77	硬脂酸苯铵盐的脱水 反应	100
实验 4 氯仿的制备及性质试 验——卤仿反应	77	实验 18 邻苯二甲酰亚胺的制 备——邻苯二甲酸酐 的氨解	101
二、卤化反应—2芳香族卤化物的制 备	79	八、酰胺水解反应	102
实验 5 溴苯的制备	81	实验 19 脱乙酰基甲壳质的制 备——甲壳质的碱性 水解	103
实验 6 2, 4, 6-三溴苯胺的制备 ——苯胺的溴代反应	82	九、酰卤的制备及反应	104
实验 7 2, 4-二硝基氟苯的制备 ——活泼卤代芳香族化 合物的卤素交换	83	实验 20 苯甲酰氯的制备及应 用	106
三、醇类的氧化反应	84	实验 21 3, 5-二硝基苯甲酰氯 的制备及应用	107
实验 8 醋酸的制备及性质试验 ——乙醇的氧化	87	十、Wurtz-Fittig 反应——苯同 系物的制备	108
实验 9 丙酮的制备及性质试验 ——异丙醇的氧化	88	实验 22 乙苯的制备	109
实验 10 薄荷酮和樟脑的制备 ——薄荷醇及异龙脑的 氧化	89	十一、Grignard 反应	110
四、Friedel-Crafts 酰化反应—— 芳酮的制备	91	实验 23 3-甲基-3-戊醇的制备	111
实验 11 苯乙酮的制备——苯的 乙酰化	92	实验 24 α -萘甲酸的制备—— 格氏试剂的羧基化	111
实验 12 邻苯甲酰基苯甲酸的制 备——苯甲酰化	93	十二、硝化反应	112
五、酯化反应	93	实验 25 硝基甲烷的制备及性 质试验——硝基醋酸 的脱羧反应	115
实验 13 苯甲酸乙酯的制备—— 苯甲酸的酯化	95	实验 26 硝基苯的制备	116
实验 14 没食子酸正丙酯的制备 ——没食子酸的酯化	96	实验 27 间二硝基苯的制备	116
六、酯水解反应	96	实验 28 α -硝基萘的制备	117
实验 15 苯甲酸乙酯的水解及水 解产物的分离、检定	97	十三、芳香族硝基化合物的还原	118
七、酰胺化反应	98	实验 29 苯胺的制备及性质试 验——硝基苯的 Sn-HCl 还原	120
实验 16 乙酰胺的制备——醋酸 铵的局部脱水反应	99	实验 30 偶氮苯和氢化偶氮苯 的制备——硝基苯的 双分子还原	121
实验 17 硬脂酰苯胺的制备——		实验 31 间硝基苯胺的制备—— 间二硝基苯的局部还	

原	121	苯甲酮的异丙醇铝	
十四、重氮化及重氮盐的置换反		还原	135
应	122	实验 41 二苯甲醇的制备——二	
实验 32 碘苯的制备——重氮盐		苯甲酮的 Zn-NaOH	
的卤素置换反应	122	还原(比较试验)	136
实验 33 苯酚的制备及性质试		十八、催化氢化反应	137
验——重氮盐的羟基		实验 42 邻羟基苯甲醇、氢化肉	
置换反应	124	桂酸和邻氨基苯酚的	
十五、苯核上氨基脱去法	125	制备	138
实验 34 <i>S</i> -三溴苯的制备——		十九、金属氢化物的还原法	139
<i>S</i> -三溴苯胺的脱氨基		实验 43 肉桂醇的制备——肉桂	
反应	127	醛的 LiAlH_4 或 NaBH_4	
十六、烷基化及有关反应	127	的还原	141
实验 35 β -萘甲醚的制备——		实验 44 外消旋异龙脑的制备——	
β -萘酚的甲基化	130	合成樟脑的 NaBH_4	
实验 36 苯乙醚的制备——苯酚		还原	142
的乙基化	130	二十、缩合反应	144
实验 37 <i>D</i> -(-)-和 <i>L</i> -(+)-苏-		实验 45 4, 4'-四甲基-二氨基-	
1-对硝基苯基-2-(<i>N</i> ,		二苯甲烷的制备——脱	
<i>N'</i> -二甲)氨基-1, 3-丙		水缩合	145
二醇的制备——		实验 46 1-苯基-3-甲基-4-苯	
Eschweiler-Clarke 反		甲酰基-5-吡唑酮的制	
应	131	备——脱 HX 缩合	146
实验 38 苯氧乙酸的制备——苯		二十一、Diels-Alder 反应	147
酚的羧甲基化	132	实验 47 <i>Endo</i> -二氯亚甲基-四	
实验 39 乙二胺四丙酸的制备——		氯代四氢化邻苯二甲	
乙二胺的氰乙基化	133	酸(酐)的制备	148
十七、Meerwein-Ponndorf-		二十二、聚合反应	149
Verley 还原反应	134	实验 48 聚对苯的制备	150
实验 40 二苯甲醇的制备——二			

第三部分 多步骤有机合成

实验 49 五乙酸葡萄糖酯的合成	154	成	162
实验 50 (±)-扁桃酸的拆分	156	实验 52-1 己二酸的合成	163
实验 51 (2+2)光催化环加成反应		实验 52-2 尼龙-66 盐的合成	164
——环丁烷-1, 2, 3, 4-		实验 53 三苯甲醇及氯代三苯甲烷	
四甲二酸酐及其四甲酯的		的合成、三苯甲基正离子、	
合成	159	自由基和负离子的获取	165
实验 52 己二酸和尼龙-66 盐的合		实验 53-1 三苯甲醇的合成	166

实验 53-2	氯代三苯甲烷的合 成	167
实验 53-3	三苯甲基正离子、自 由基和负离子的获取	168
实验 54	甲基硫氧嘧啶的合成	172
实验 55	1, 2-二苯乙烯的合成	174
实验 56	<i>N</i> , <i>N</i> -二乙基间甲苯甲酰 胺的合成	180
实验 57	2-硝基-雷琐辛的合成	183
实验 58	8-羟基喹啉的合成	185
实验 59	烟酸的合成	190
实验 60	二茂铁的合成及其乙酰化 反应	192
实验 61	尼龙-6单体—— ϵ -己内酰 胺的合成	197
实验 62	季戊四醇和季戊四醇四硝 酸酯的合成	202
实验 63	苯佐卡因的合成	205
实验 64	磺胺及磺胺乙酰的合成 ...	211
实验 65	樟脑的合成	216
实验 66	非那西汀的合成	223
实验 67	界面缩聚法——聚癸二 酰己二胺(尼龙-610)的 合成	228
实验 68	丙烯酰胺和聚 β -氨基丙 酸的合成	230
实验 69	对苯二甲酸及其二甲酯的 合成, 聚对苯二甲酸二乙	

	酯的制取	234
实验 70	α , β -桐油酸的提取及其 与顺丁烯二酐加成物的制 备	238
实验 71	卡宾、氮宾和苯炔作为中 间体的合成	241
实验 71-1	1-苯基-2, 2-二氯 环丙烷的合成—— 卡宾的加成反应 ...	243
实验 71-2	邻-氨基苯甲酸的合 成——Ho-fmann 重排反应	244
实验 71-3	三蝶烯的合成—— 苯炔的捕获	246
实验 72	氧化-还原指示剂—— <i>N</i> -苯基邻氨基苯甲酸的 合成	248
实验 73	瞬间万能胶粘剂—— α -氰 基丙烯酸胶粘剂的合成 ...	251
实验 74	化学发光指示剂——露明 诺的合成	253
实验 75	自熄性树脂——四溴双 酚-A 环氧树脂的合成	257
实验 76	新型杀虫剂——拟除虫菊 酯	262
实验 76-1	多虫畏(S-5439)的 合成	263
实验 76-2	杀灭菊酯的合成 ...	267
实验 77	抗生素——合霉素和氯霉 素的合成	269

引 言

有机制备或合成方法按照试剂用量的多寡可分成常量(Macro scale)、半微量(Semimicro scale)和微量(Micro scale)三大类。其中,半微量有机制备已是国外高等院校及科研机构较普遍采用的一种实验方法,在我国也已引起各有关方面的重视。

半微量有机制备实验具有很多优点,综述如下:

(一)节约原材料。每次实验所用试剂比经典的常量法低得多,大大降低了实验费用。

(二)简化仪器。反应可在简单的小型玻璃仪器中进行,减少仪器占用实验桌面积,提高了实验室的使用率。

(三)操作安全。由于试剂用量的减少,燃烧、爆炸等危险性也随之减少。

(四)提高实验效率。反应时间比经典的常量法要短,手续简化,提高了时间利用率。如果采用标准口仪器时,则收效更为显著。

(五)提高教学质量。用半微量或少量试验方法能使学生在得到严格、谨慎的技术技巧的训练,同时培养学生对小型仪器的维护,保持清洁的良好习惯,并对教师指导实验的能力也提出较高的要求。

总之,半微量实验方法具有高效、经济、安全等特点。

然而,究竟如何定义“半微量”法?其试剂用量的数量界限如何?迄今没有一个明确的规定。Arthur I. Vogel 在《实用有机化学教本》(1956 年)中,采用的标准是:半微量——固体用量为 100 mg~1 g,液体用量为 1 g~5 g。而 Nicholas D. Cherionis 却认为在《有机合成》集卷(Organic Syntheses, Collective Volumes)中使用的量为常量,约在 25~100 g 左右,而半微量制备时,主要试剂用量控制在 100 mg~2 g 左右。苏联化学家 Гатгерман-Виланд 提出常量有机制备时试剂用量为 0.5~1 mol,而半微量制备时试剂用量为常量的 1/40 左右,即 0.0125~0.025 mol。

显然,“半微量”这个概念是相对的,其定义的数量界限仅是一些化学家根据自己的经验和体会而规定的,至今并未明确统一,因而在具体的定义上难免有相抵触之处。况且随着现代有机化学实验技术的不断发展,有机制备时原料试剂的用量也随之减少,并已进入了过去认为是微量的范围。在本书中,凡上述各定义认可的范围,我们均列入“半微量”界限内。

在我国,高等院校中均已开设了有机制备或有机合成的实验课程,其主要目的是培养学生能牢固地掌握有机化学理论知识和熟练地运用常量操作技能技巧。然而,仅能运用经典的常量有机制备技能,已不能适应我国社会主义“四化”事业对当代大学生所提出的要求;也不能符合国际上已发展了的有机制备的技术水平。况且,近年来,由于我国教育事业的迅速发展,大学生人数日益增多,而实验试剂、材料供应不够丰富,实验室不够完善,以致常量的有机制备实验不易进行。为此,很有必要在原有的经典常量法有机制备的基础上,进一步补充半微量有机

制备实验。

国外高等院校很早已在采用常量法的同时适当地授以半微量实验技能,起着良好的辅助作用,使教学效果明显提高。美国著名化学家 Nicholas D. Cheronis 首先推荐了半微量实验技术,编写了几本有关的专著,曾在国际上获得好评(Micro and Semimicro Methods 1954年; Semimicro and Macro Organic Chemistry, 1958年; Semimicro Experimental Organic Chemistry, 1960年)。此外 J. H. Wilkinson (Semimicro Organic Preparations, 1954年), Arthur I. Vogel (Practical Organic Chemistry, 1956年 1101~1114) 和 Г. Либ-В. Шенигер(半微量有机合成, 1959年中译本)等在半微量有机制备实验方面也作出了相当大的贡献。近年来,国外的实验有机化学的教材中,都已把常量操作的试剂用量大大减少,或采用半微量操作。其中有 Donald L. Pavia 的“Introduction to Organic Laboratory Techniques”(1976), Royston M. Roberts 等的“An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry”(1974年)和 P. R. Singh 等的“Experimental Organic Chemistry”(1980年)等等。这些书都不拘泥于“半微量”的数量定义,却十分自然地把有机制备实验技术引向“半微量”,在高等学校中颇有影响。

本书是根据我们多年来教学、科研的经验并参考了国外有关著作中提供的资料(经过实验核对)编写而成的。内容共分成三部分:

第一部分 半微量有机制备操作技术。

介绍半微量有机制备仪器,装置和基本操作;少量物质的分离和纯化的方法;化合物物理性质的测定和有机物的波谱鉴定。

第二部分 单元反应实验

介绍了有机制备过程中常见的二十种著名的单元反应(包括人名反应),共有四十八个有关的实验。

第三部分 多步骤有机合成

介绍了二十九个比较复杂的有机制备实验,共涉及四十一种单元反应及人名反应。

由于某些多步骤的合成实验路线长,每步对收率都有影响,势必使反应最终产物的实际产量很低。为保证实验的顺利进行,因而对这类实验最初几步反应的试剂用量作了适当的增加。

第一部分 半微量有机制备操作技术

一、半微量有机制备仪器、装置和基本操作

(一) 半微量有机制备仪器

半微量有机制备 (SEMI-MICRO ORGANIC PREPARATIONS) 仪器为了适合于少量物质反应的特殊需要, 其规格尺寸比常量有机制备实验所使用的仪器都要小一些。在设计上

表 1-1-1 实验室常用配套半微量有机制备仪规格

编 号	品 名	规格(磨口口径/容量)	件 数
1	梨形三口烧瓶	19/14×2/50 ml	1
2	梨形三口烧瓶	19/14×2/25 ml	1
3	梨形烧瓶	14/25 ml	2
4	梨形烧瓶	14/10 ml	2
5	带有刻度的锥形接受试管	14/5 ml	6
6	锥形瓶	14/50 ml	2
7	锥形瓶	14/25 ml	4
8	锥形瓶	14/10 ml	4
9	直形冷凝管	14×2/120 mm	1
10	蛇形冷凝管	14×2/120 mm	1
11	带冷凝管的克氏瓶	14×3/10 ml	1
12	带冷凝管的克氏瓶	14×3/25 ml	1
13	带冷凝管的克氏分馏瓶	14×3/25 ml	1
14	分馏头	14×4	1
15	蒸馏头	14×3	1
16	恒压滴液漏斗	14×2/25 ml	1
17	恒压滴液漏斗	14×2/10 ml	1
18	搅拌器套管	19	2
19	真空接受管	14×2	1
20	三叉燕尾管	14×4	1
21	导气管	14	2
22	空心塞	19	2
23	空心塞	14	10
24	抽气瓶	14/50 ml	1
25	抽气接头	14×2	1
26	抽气试管	14×10	1
27	吸滤漏斗	14×60 mm	1
28	吸滤漏斗	14×40 mm	1
29	U形干燥管	14	1
30	螺口接头	14	2
31	搅拌棒		1
32	U形管	14×3	1

注: 30, 31, 32 的仪器图在后边给出。

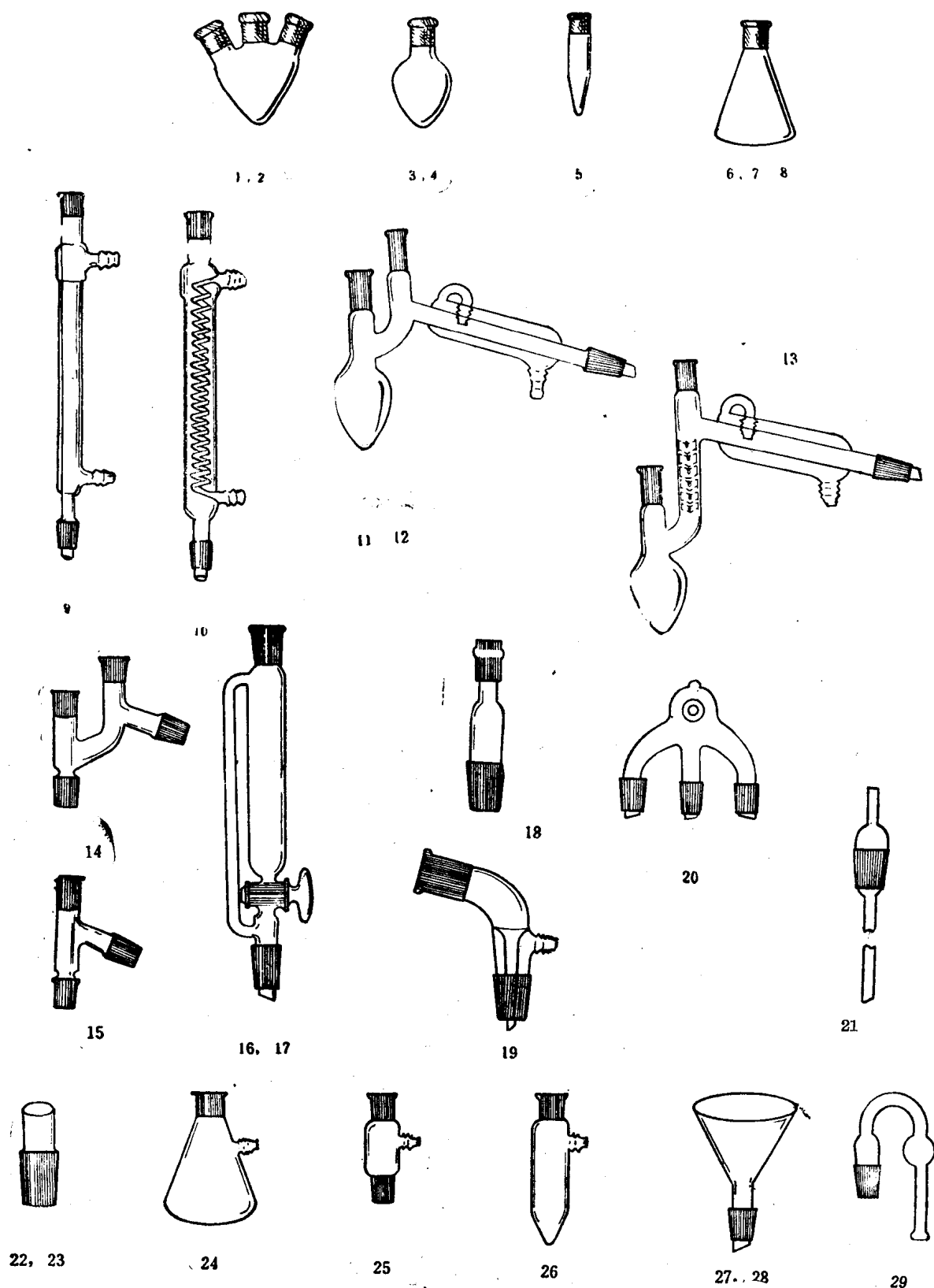


图 1-1-1 实验室常用配套半微量有机制备仪配件图

尽量注意减少使用过程中因频繁转移, 玻壁沾附等引起的样品损失。一般容器(如烧瓶、蒸馏瓶、锥形瓶等)体积为 5~50 ml 不等, 冷凝管长度约为 10 余厘米。与常量制备的玻璃仪器不同, 半微量蒸馏用的煮沸容器常常做成梨形, 这样的容器可避免蒸馏结束时瓶内剩有过多的残液。

本节主要介绍我们在半微量制备实验中使用最广泛的标准磨口配套仪器。对这类仪器, 在设计上除了尽可能满足半微量制备的特殊需要外, 还应具有装拆方便、通用, 配套等优点。

下面例举一套常用半微量有机制备仪各件仪器的名称、规格、件数和实物图表, 一般国产和国外标准磨口成套半微量有机制备仪与此大同小异。全套仪器共有 24 个品种, 32 个规格, 59 件仪器组成。基本上能够满足大学生、研究生和实验室进行半微量制备的需要。(见表 1-1-1 和图 1-1-1)。

绝大多数实验室玻璃仪器都是标准化的, 均采用可以互换的标准磨砂接口。所有型号的磨口与磨塞都为国际通用的 1/10 锥度。近年来由于采用标准螺口接头, 使得仪器连接结构简单, 安装使用方便, 密封性能良好, 可以取代温度计套管以及减压毛细管套管等。其装置见图 1-1-2。

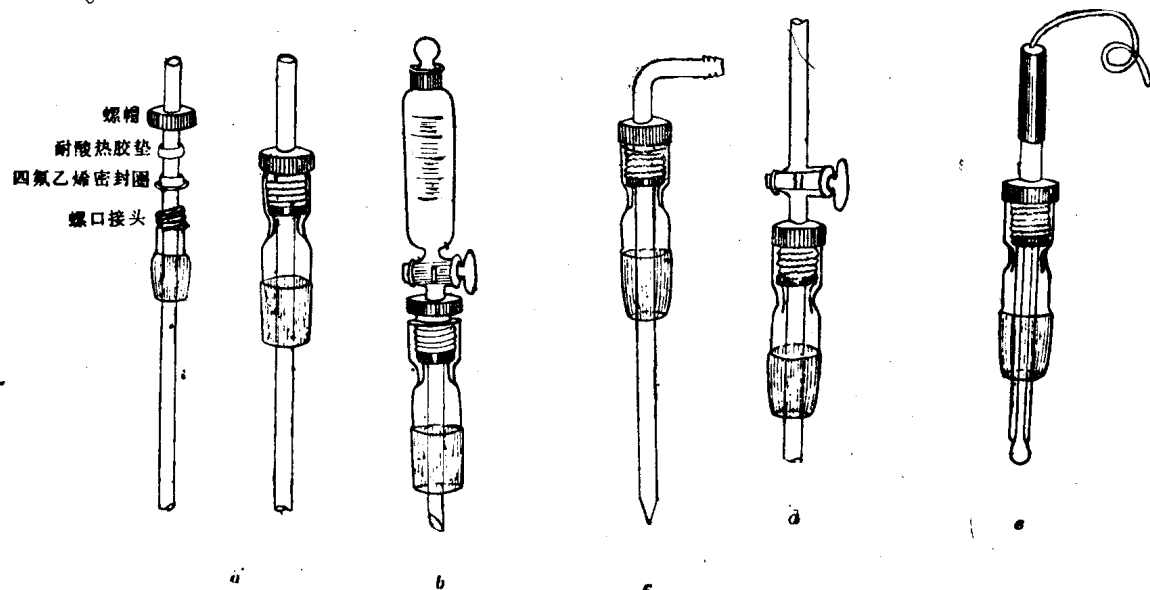


图 1-1-2 标准玻璃螺口接头装置与应用

图中 *a* 是标准玻璃螺口接头装置的整体和分解图, 使用时只要将塑料螺帽与玻璃螺口接头旋紧。由于其间填有耐酸耐热胶垫和聚四氟乙烯密封圈, 所以使用时不仅能耐试剂腐蚀, 而且气密性良好, 拆装灵活。

图 *b* 是使用标准玻璃螺口接头把滴液漏斗与反应瓶连接起来的装置。

图 *c* 是使用标准玻璃螺口接头连接反应器与减压玻璃管的装置。

图 *d* 的螺口接头可以使反应器与大气相通或隔绝。

图 *e* 是使用螺口接头将电极与反应器相连接。

近年来在实验中采用了聚四氟乙烯芯玻璃标准转芯截门(图 1-1-3)代替了传统的搅拌器密封装置。它在不需要涂任何油脂的情况下配合和密合性能良好。如果在使用中发现密合性能减退则可通过调节微调螺帽而复原。

因为在实验室采用标准玻璃磨口仪器, 所以根据需要可以数套联合使用, 也可与其他标准磨口的常量制备仪器配合使用。

为了符合半微量有机制备的特殊要求, 除了以上介绍的标准玻璃仪器外, 还可对一些仪器加以改装和改造或是特意设计加工一些特殊规格、形式的仪器, 这将在以后的有关章节里介绍。

(二) 半微量有机制备的标准装置

图 1-1-4 例示了一些主要半微量有机制备的标准装置。装置 *a* 可用于反应物能够预先混合的反应, 也可以用于回流、重结晶。注意: 回流时应在瓶内加入沸石, 反应物若不允许多接触水, 则应在冷凝管上口接一干燥管。

装置 *b* 为一能同时搅拌、加料、回流冷凝的反应装置。如果在一个口上接一个两颈接管(又称 Y 管), 则三口烧瓶变为四口烧瓶, 能同时进行回流、搅拌、加料和测量内温。(图 1-1-4c) 装置 *d* 可以一边回流冷凝, 一边导入气体(气体可以是反应物, 也可以是保护反应的惰性气体)。在半微量有机制备实验中, 通入反应装置的惰性气体往往具有足够的搅拌作用, 使反应装置既省去了机械搅拌器, 又可以使反应得以在惰性气体保护下进行。

另外, 由于在半微量反应中化合物量较少, 所以有待传递的热量不多, 通常没有测定反应器内温的必要, 测定外部浴温已能足够精确反映出反应器的内温。对于这种场合的搅拌, 以磁力搅拌器最为适合。(图 1-1-4e) 磁力搅拌装置能在完全密闭的系统中进行, 故可用于氢化, 在真空条件下的反应。它在反应规模较小的半微量反应中, 能代替大多数其他形式的机械搅拌器。图 1-1-4f 是实验室常用的简易半微量反应装置。

图 1-1-5 与图 1-1-6 为两种简单而实用的加热回流冷却装置, 适用于大多数半微量反应。如果反应完成后还要蒸馏的话, 则将图 1-1-6 装置简单改装组合后, 便能搭成半微量蒸馏装置, 略去了反应液因转移而带来的损失。

最普遍的机械搅拌器如图 1-1-7 中 *a*。在搅拌棒与导管上套有一小段橡皮管。在早期的实验中常用汞作密封(图中 *b*), 现在

则被更安全、实用的装置所取代。

最简便而又最完善的密封装置是精密磨口搅拌器(图 1-1-8) 以及聚四氟乙烯玻璃标准芯

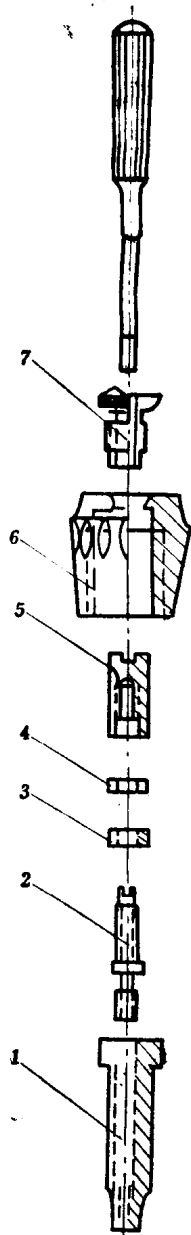


图 1-1-3 聚四氟乙烯玻璃标准转芯截门装置简图

1—聚四氟乙烯芯, 2—固定螺杆, 3—膨胀胶垫, 4—压垫, 5—调节螺母, 6—旋转螺帽, 7—固定螺丝

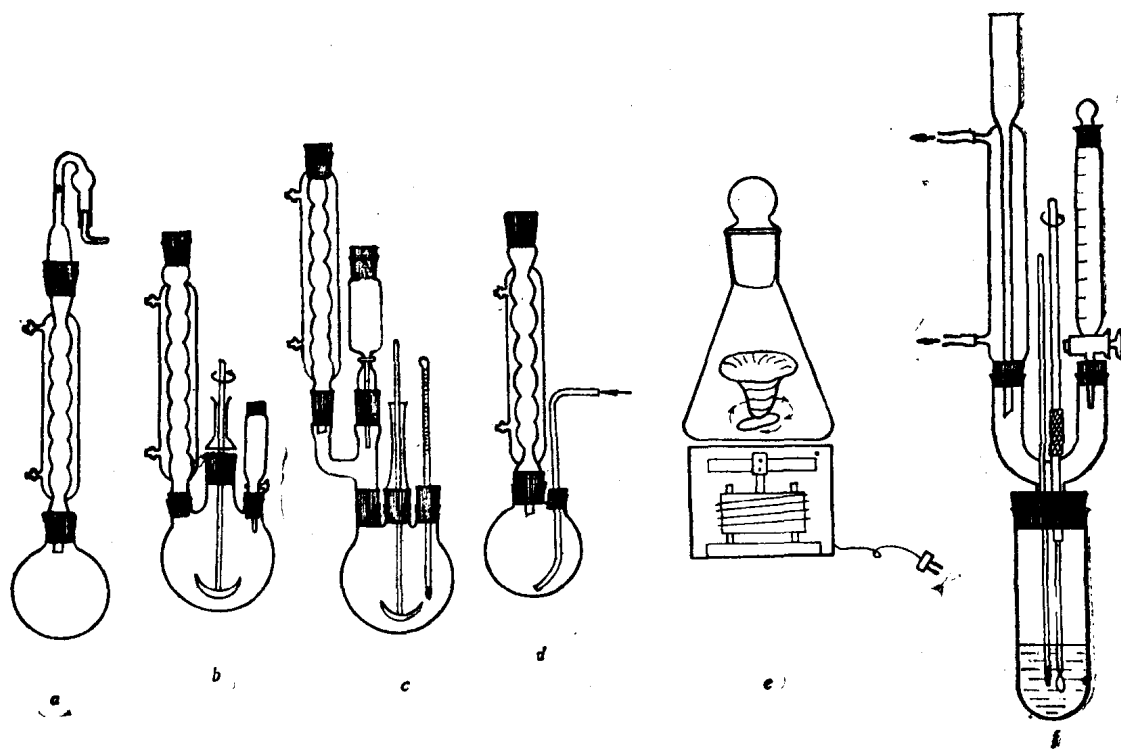


图 1-1-4 半微量有机制备标准装置例图

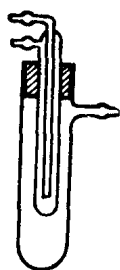


图 1-1-5 半微量回流冷凝装置

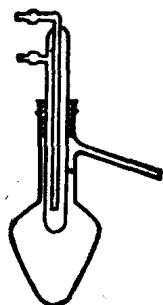


图 1-1-6 半微量回流冷凝装置(回流后能直接蒸馏)



图 1-1-7 机械搅拌装置

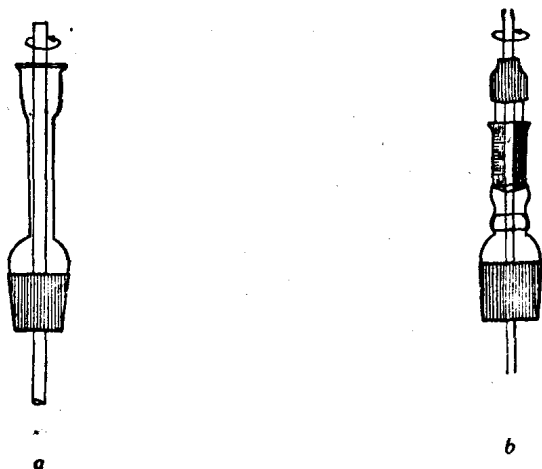


图 1-1-8 精密磨口搅拌器

截门(又称作标准锥的填料函压盖型搅拌器密封,图与介绍见图 1-1-3)。

如图 1-1-8 所示,精密磨口搅拌器由套管与精密加工的搅拌器轴的磨口组合而成(图中 *a*)。用一般医用微型注射器经过改装也能制成类似的搅拌装置(图中 *b*)。将截断的针筒套以橡皮管及磨口套管固定在烧瓶上,利用一小段橡皮管将搅拌杆与截断的针筒芯相连,即成为一个转动灵活,气密性良好的精密磨口搅拌器了。只要替换磨口套管,就可以安装在各种不同大小口径的反应瓶上。

(三) 少量物质的加热和冷却

升高温度能够加速有机反应的速度。所以大量有机反应需要在加热下进行。但是,玻璃仪器一般不能火焰直接加热。因为强烈的温度变化和加热不均匀会造成玻璃仪器的损坏。同时,由于局部过热,还可能引起有机化合物的部分分解。在半微量有机制备实验中,因为所用样品数量很少,反应器内热传递速度很快,更应防止局部过热现象的发生。为了保证加热均匀,通常用热浴的方法加热。若需加热至 80°C 以下,可用水浴,因为水的热惯性较大,所以能对温度进行很精确的自动调节。温度再高可使用油浴。在用油浴加热时,要在油浴内也插入温度计,以便随时调节温度,防止温度过高。在实验室中,接触式温度计-转换继电器-电炉系统能帮助我们进行自动的精确温度调节,温度的变化可以被控制在几分之一度内。

在加热处理低沸点和易燃易爆物质时,应注意安全。

最常用的冷却剂是水和冰。冰和食盐的混合物可以冷却到 -20°C ,一般是将粉碎的冰和相当于其三分之一质量的粗盐充分混合后使用。

欲取得更低的温度效果,则常使用干冰(-78°C)和液氮(-195°C)。

冰箱对于提供长时间的低温是最有效的。放入冰箱的容器必须塞紧,否则会使水渗入。标签上要涂以石蜡,或者覆贴胶带保护防止被冰箱里的冷凝水沾湿。