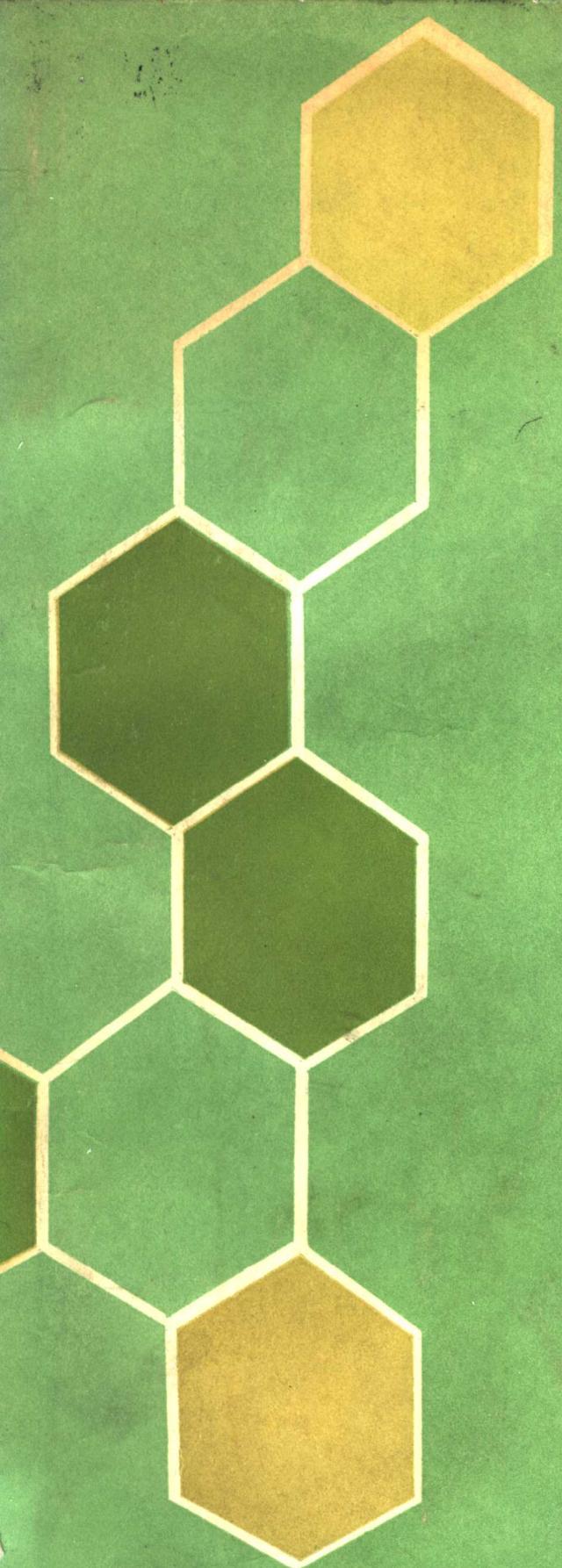


[美]L. F. 费塞尔 K. L. 威廉森 著



# 有机实验

高等教育出版社

# 有 机 实 验

[美]L. F. 费塞尔 K. L. 威廉森 著

左育民 张蕴文 朱申杰 张宝申 译

王积涛 校

高等 教育 出 版 社

## **ORGANIC EXPERIMENTS**

Louis F. Fieser

Kenneth L. Williamson

D.C. Heath and Company 3 ed. 1975

## **有机实验**

[美] L.F. 费塞尔 K.L. 威廉森 著

左育民 张蕴文 朱申杰 张莹申 译

王积涛 校

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

二二〇七工厂印装

\*

开本 787×1092 1/16 印张 22.25 字数 507,000

1986年6月第1版 1986年6月第1次印刷

印数 00,001—4,846

书号 13010·01081 定价 4.30 元

## 译者的话

已故哈佛大学教授 L. F. 费塞尔等的这本《有机实验》，内容十分丰富，其中仅合成类实验就有 45 个，还有性质实验等；凡是基础有机化学的主要反应，几乎均有所涉及，操作训练也很全面，称得上是一本理想的基础有机化学实验教学参考书。由此也可以管窥这位著名学者在教学上的严谨作风。

目前，我国有机化学实验的努力方向之一是合成与鉴定融为一体，特别注意引进新技术，这方面该书的分离、紫外、红外、核磁、色谱等方面的实验内容当能有所借鉴。该书尚保留有机定性分析一章经典内容，对此也望引起有关方面的注意。

为使学生做更多实验，作者对某些“标准”操作加以巧妙的改进，如用高沸点溶剂缩短反应周期，用气球技术代替专用设备进行催化氢化等。许多实验还附有思考题，有些则允许学生之间在操作上有所差异，个别地方却鼓励学生自己设计方案；有些实验，操作步骤似乎不够详尽，有待学生自己摸索。但这些可能是实验教材与实验手册应有的不同之处吧，为了培养学生从事科学探究的能力，一切“照方抓药”是不行的。

本书在选材上的种种考虑，作者在序言中已有说明，这里毋庸赘述。

为保持原著全貌，我们全文译出，只是根据出版社要求对旁注作了技术性处理，对个别错误作了订正。一般而言，对于化学家的培养，实验课占居重要位置，但这类课程的提高却是不容易的，译者期望本书能对我国有机化学实验的提高有所助益。

参加翻译的有左育民、张蕴文、朱申杰、张宝申，王积涛教授校阅了全文。翻译过程中，周秀中教授、唐士雄副教授曾给予帮助，特表谢意。由于译者水平所限，难免会有错误和不妥的地方，欢迎批评指正。

DAG 70/65

## 前　　言

本书为第七次版本，原书在 1935 年出版时所用书名为《有机化学实验》。这一名称曾保留在 1941 年的第二版，1955 年的第三版和 1957 年的第三版修订本中。以后各版本都改名为《有机实验》，包括第一版（1964 年）及第二版（1968 年）。本书现版本承蒙 K. L. 威廉森（Kenneth L. Williamson）教授参加合著，得益非浅，我很高兴地欢迎他参加这一令人愉快和重要的工作。

路易斯 F. 费塞尔  
(Louis F. Fieser)

## 序 言

这本最新版《有机实验》的论述方法与四十年前第一版《有机化学实验》的序言所述的没有什么实质性的区别：“……为了以尽可能少的时间和资料来学到良好的实验技巧，给初学的学生提供出合乎规范的和详细的指导。”

在本书的初版和以后各版中，有许多实验已成为实验室的经典实验，诸如：马休黄(Martius yellow)实验，从人的胆石中离析胆固醇，化学发光体鲁米诺(Luminol)的合成以及其它实验等。所有的实验都反映出实验有机化学的共同目标：迅速、高效的实验方法，并由此能得到高产率纯产品的结果。

自从本书的前一版出版以来，许多新的术语和概念已引入到有机化学中，例如，核磁共振，相转移催化，位移试剂及冠醚等。在本版《有机实验》中我们将这些概念中的许多最新的和最重要的部分收编在一些很有意义的实验中。

本书前三章介绍仪器装置和有机实验的基本技术，随后的六章结合一系列适当的实验来论述一些规范性的实验操作(蒸馏，结晶，萃取等)。第十到十五章叙述了光谱(红外，紫外及核磁共振)和气相色谱在有机化学中的应用。其余的四十九章包括各类实验，例如，合成、分析、结构测定及天然产物的离析等。所有这些将使学生能广泛地接触现代有机化学的重要领域。

本版中的大部分实验与以前各版没有什么变动，但是，我们利用一些较新的试剂和反应的优点，对许多实验进行了革新。例如，二氯卡宾的合成是用氯仿和浓碱在一种极佳的相转移催化剂存在下完成的。把大家所熟知的乙醇的生物合成这一生物化学实验与蒸馏实验结合在一起进行介绍。用简单和巧妙的方法来合成颇为复杂的天然产物卡潘酮(Carpanone)时，通过一次反应引入了四个以上的不对称中心。反映当前学生对生物化学与天然产物方面感兴趣的一些其它类似的实验有：由胆石中离析胆固醇，由蕃茄中离析蕃茄红素(Lycopene)，由胡萝卜中离析胡萝卜素(Carotene)以及由橄榄油中离析油酸等。用酶来拆分DL-丙氨酸的实验说明了酶的非凡的实际用途。在进行胆固醇的氧化时还使用了当前广为应用的琼斯(Jones)试剂和科林斯(Collins)试剂。本版又增加了一个新的非常简单易行的动力学实验，它涉及叔丁氧基负离子对碘甲烷的亲核取代反应，而且还包括用典型计算机程序进行数据分析的实例。有机定性分析在本版中也占有显著量的篇幅，为数以百计的未知物的系统分类和鉴定提供了数据，所选的未知物都是比较廉价的，并将有关数据列举在此章中，经典分析方法可借助于光谱方法或不借助于光谱方法。

光谱法在现代有机化学中起着重要的作用，随着比较廉价的红外、可见-紫外及核磁共振光谱仪的问世，这些仪器已成为现代有机实验室设备的一部分。虽然不是每一个大学生在初学有机化学时都有机会亲手操作光谱仪，但学生至少应当初步熟悉这些仪器如何工作，如何准备样品

和如何解释谱图等问题。为此，我们在本书中安排了红外、紫外及核磁共振光谱学各章，着重介绍用于准备样品和描记谱图的技术。全书都包括有起始物与产物的光谱图，为了让学生知道光谱图可说明些什么，我们把他们的注意力引向许多光谱的显著特点上来。作为简化复杂光谱的一种手段，把镧系位移试剂放到核磁共振这一章中进行介绍。讨论气相色谱之后，跟着安排了一个用气相色谱技术来分离醇脱水所生成烯烃混合物的实验。

本版所有实验，我们都使用了最好的现代技术与仪器。尽管有机化学家们仍然需要知道软木塞如何打孔与如何弯曲玻璃管，我们还是把标准口玻璃仪器看作是通用的仪器。本书中所规定使用的是 14/20 或 19/22 规格的标准口玻璃仪器，因而大部分合成实验是以 10 g 规模进行的，这与较大规模实验相比可节省试剂费用和增加安全因素。另外还包括许多供研究用的仪器的说明，从而使初学的学生知道这种设备在市场上是可以买得到的。

本版还附有一本教师指南\*，指南中列出的实验按照类型分类并列举了每一实验所需的时间，指南还包括教材中问题与习题的答案，以及所需仪器的清单和所有实验的注解，这些注解指出了要求学生进行观察的那些现象。

如前所述，第三版《有机实验》的重点是在有机化学的实验方面。在此范围内希望本教材将会有助于培养未来的有机化学家及生物化学家作出贡献。我们有意地对每一实验的理论背景不作长篇讨论，希望学生们能把实验与有关的化学知识结合起来。

感谢玛丽·费塞尔(Mary Fieser)博士在本书的素材准备方面提出了极好的建议。北卡罗里那(North Carolina)大学的保罗·克罗浦(Paul Kropp)教授给我们提出了许多宝贵的意见，D. C. 海斯(Heath)公司的保罗·P·布赖恩特(Paul P. Bryant)博士作了编辑上的注释，路易丝·威廉森(Louise Williamson)在整个修订过程中进行了帮助。对此，特表示衷心的感谢。在第十五章中我们复制了帕金斯-埃尔默(Perkins-Elmer)公司的紫外光谱图，这里也向该公司表示谢意。

路易斯 F. 费塞尔  
肯尼思 L. 威廉森

---

\* 如需要的话，可向出版者免费索取。(原书注)

## 目 录

前言			
序言	1		
1 仪器	1	31 糖 .....	142
2 重要的实验操作技术	4	32 用酶拆分 DL-丙氨酸	149
3 重量、计量和实验记录本	14	33 水合茚三酮	152
4 乙醇的生物合成	18	34 氨基酸的纸色谱法	158
5 简单蒸馏及分馏	21	35 从橄榄油中制备油酸	167
6 熔点	29	36 碘化反应	172
7 结晶	35	37 从苯制备对氨基苯碘酰胺	175
8 萃取	43	38 对二特丁基苯和 1, 4-二特丁基-2, 5-二甲	
9 蒸汽蒸馏	48	氧基苯	181
10 核磁共振波谱法	53	39 氧化偶氮苯, 偶氮苯, 氢化偶氮苯和联苯	
11 红外光谱法	61	胺	186
12 气体色谱法	69	40 茄醌和茄	189
13 由醇制烯; 用气体色谱法分析混合物	72	41 二苯甲酮和苯频哪醇	193
14 烷和烯	75	42 二氯卡宾	197
15 紫外光谱法	77	43 对氯甲苯	202
16 胆固醇	83	44 鲁米诺	205
17 溴代正丁烷	90	45 乙酰水杨酸(阿司匹灵)	208
18 2, 7-二甲基-3, 5-辛二烯-2, 7-二醇	93	46 1, 2-二苯乙烷衍生物	210
19 顺降冰片烯-5, 6-内式二酸酐	95	47 d, l-氢化安息香	226
20 催化氢化	100	48 马休黄	228
21 三苯甲醇	102	49 四苯基环戊二烯酮	233
22 醛和酮	107	50 四苯基环戊二烯酮的衍生物	235
23 柱和薄层色谱法	114	51 经去氢苯制备 1, 2, 3, 4-四苯基萘	238
24 己二酸	124	52 三蝶烯	241
25 苯乙醇酸( $\alpha$ -羟基苯乙酸)	126	53 染料及染色	244
26 频哪醇和频哪酮	128	54 反应级数	253
27 琥珀酐(丁二酸酐)	131	55 二苯乙醇酸重排	255
28 反, 反-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯	133	56 3, 5-二甲基吡唑	258
29 对联三苯	136	57 苯并咪唑及习题	261
30 胺	138	58 番茄红素及 $\beta$ -胡萝卜素	265
		59 醌	268
		60 反应动力学: 反应速度常数及反应级数的	

测定	273	附表
61 卡潘酮合成	277	在一个官能团转化为衍生物的过程中分子量的改变量
62 真空蒸馏	280	321
63 有机定性分析	289	元素重量倍数及对数
64 冠醚——18-冠-6	316	323
附录		原子量表(1975年)
有机实验室安全条例	319	325
		索引

# 1 仪 器

## 关键词

标准口	克莱森(claisen)蒸馏头
分液漏斗	真空接引管
冷凝器	指形冷凝器(冷凝指)
蒸馏柱	

欢迎你到有机化学实验室来。进实验室要做的第一件事是把你所有的仪器设备核对一下。参阅本章及下一章的图，你就能识别你目前所不熟悉的那些仪器设备。

我们竭力推荐使用图中所示 19/22 或 14/20 型号的标准磨口玻璃仪器(图 1.1)。(数字代表磨口接头直径和长度的毫米数)。这种仪器容易连接在一起而且也容易拆开；当细心涂上真空活塞脂时就可达到真空密封的要求。切勿将磨口仪器长时间相互连在一起而置之不顾，因为时间久了就会使接口粘死。如果真遇到这种情况，就要请教实验教师去解决。

检查一下你的温度计读数是否准确( $20^{\circ}\text{C} = 72^{\circ}\text{F}$ )和你的烧瓶有没有小的星状裂痕，如遇这种情况则应予以更换。要记住瓷制仪器、带刻度的仪器和磨口玻璃接头是比较贵的；而锥形瓶、烧杯及试管则是比较便宜的。如果在你的实验室里没有磨口仪器设备的话，可按你所在实验室教师的指导，清点相似的装置，因为这些装置对你的工作也是适用的。

图 1.2 表示一套分馏(分离两种具有相近沸点的混溶液体)装置，图 1.3 表示一套用指形冷凝器来回流小量反应混合物的装置。通过一个倒置的 3 号氯丁橡胶接头插入冷水管并将它固定在试管中的适当高度处。图 1.4 表示一套测定有机化合物熔点的典型装置。

在图 1.5 中图示一个带有聚四氟乙烯旋塞的分液漏斗。聚四氟乙烯具有低摩擦系数而且是化学惰性的，但如果使用不小心，在张力下它要变形并会使旋塞粘着在漏斗的玻璃孔中。要记住在每次实验课后要将旋塞松开。如果旋塞一旦被粘死，可在冰或干冰中冷却漏斗尾端。在通常情况下旋塞就会收缩到足以松开了。

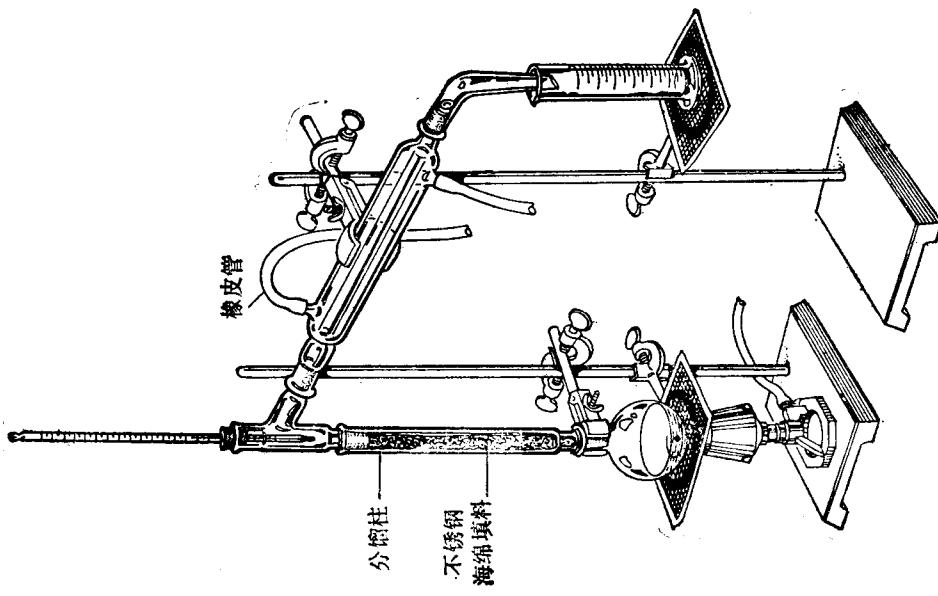


图 1.2 分馏装置

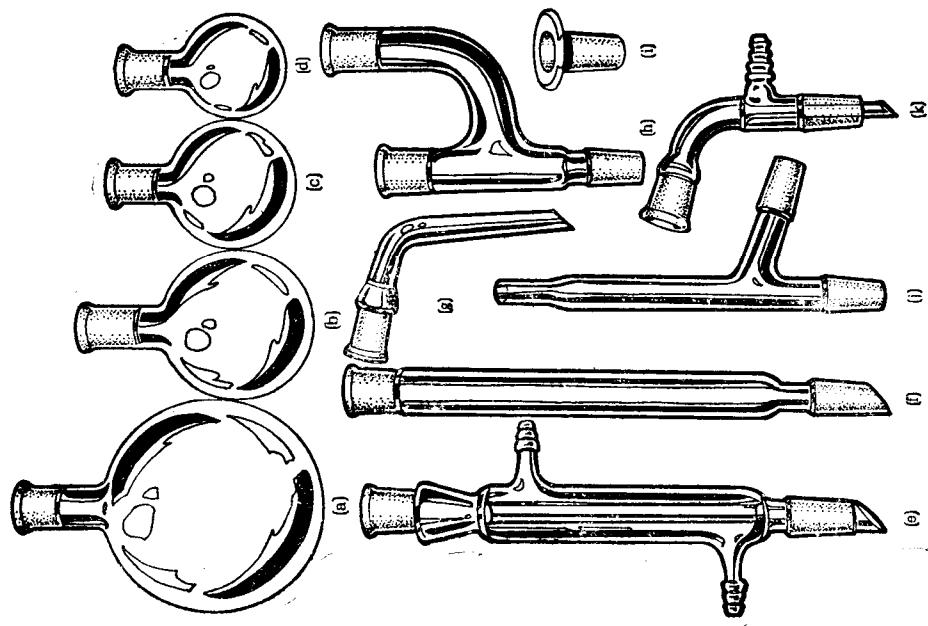


图 1.1 标准口磨口玻璃仪器 (19/22)  
 圆底烧瓶 (a) 250, (b) 100, (c) 50, 及 (d) 25ml 容积; (e) 冷凝器; (f) 蒸  
 馏头; (g) 简单弯形接引管; (h) 克莱森蒸馏头; (i) 塞子; (j) 蒸馏头;  
 及 (k) 真空接引管。

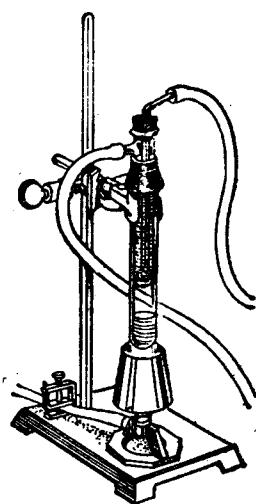


图 1.3 冷指形回流冷凝器

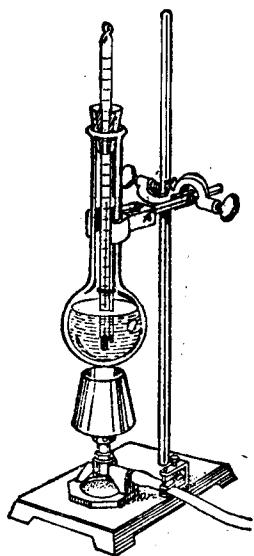


图 1.4 测熔点装置

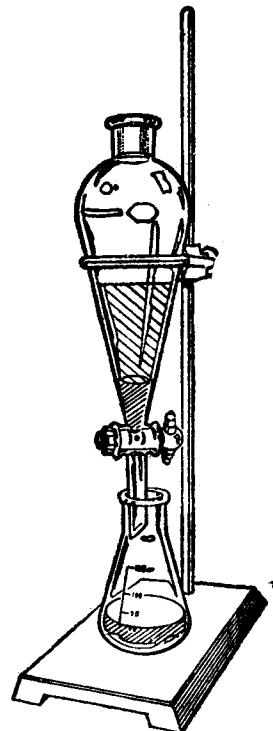


图 1.5 带聚四氟乙烯旋塞的分液漏斗

## 2 重要的实验操作技术

### 关键词

加尔各答(Calcutta)洗瓶(醚)	塞子,选择与打孔
聚乙烯洗瓶(丙酮)	抽气泵和吸滤安全瓶,
平底烧瓶洗瓶(水)	吸气管
玻璃管,截断与弯曲	蒸汽浴,电热板
用火烧圆滑	旋动
巴斯德(Pasteur)吸管	电热干燥器

在有机化合物的合成、分离及纯化过程中涉及许多过程,如蒸馏、结晶及萃取等,这些我们要在后面章节中作详细介绍。这里我们介绍若干种重要操作,这些操作是你将要经常用到的。当你参考图形来识别你的仪器时,要把它们记住。

### 1. 实验室仪器设备的洗涤和干燥

每件仪器用过后应立即洗净,这样可以节省相当多的时间,因为你知道它有哪些沾污物以便及时选择去掉它的合适方法。在沾污物干燥和硬化前除掉它是比较容易的。小量的有机焦状物常可用很少几毫升合适的有机溶剂除掉它。如果这种结焦量很大,则最好先试用温水及洗涤剂处理一下,让脏仪器浸泡一段时间,然后看看脏物能否用试管刷刷掉。丙酮(沸点 56.1°C)有强溶解能力,是常用的有效洗涤溶剂。它可与水混溶并又易于挥发,故不难从仪器中除去。做完一个操作后清洗仪器的工作常常可以在下一个操作进行的过程中进行。

聚乙烯洗瓶(如图 2.1 所示)可当作一个方便的丙酮洗瓶用。纳尔琴®(Nalgene®) 400ml 洗瓶被推荐用作其它普通溶剂的容器。溶剂的名称,符号或分子式可用一特种色笔或蜡笔写在洗瓶上。每挤压一次洗瓶可将 25ml 以上容积的溶剂通过喷嘴注入一个量筒中;大体积溶剂则可从瓶端倒出。从喷嘴可挤出一极细的溶剂流;将喷嘴割短后可增大溶剂流。为了用于结晶及快速清洗仪器,把每一种常用溶剂放入合适的如上洗瓶中以备选用,这样就比较方便。用加尔各答洗瓶来供给乙醚是最好的(图 2.1)<sup>①</sup>,操作时可将尖端朝下,并用手的热量来温热瓶底。加尔各答洗瓶是将一根毛细滴管截成适当长度再插入瓶塞中制成的。你会发现这种小小的洗瓶对冲洗那些用于乙醚萃取及过滤的烧瓶是非常有用的。

图 2.2 所示的毛细滴管(巴斯德滴管)在转移小量液体、滴加试剂及冲洗烧瓶内部时是很有

<sup>①</sup> 此设计是由一从加尔各答来的同事 Bidyut. K. Bhattacharyya 博士提出来的,因此用此名称。

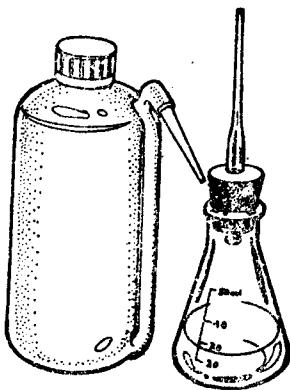


图 2.1 聚乙烯洗瓶和加尔各答洗瓶

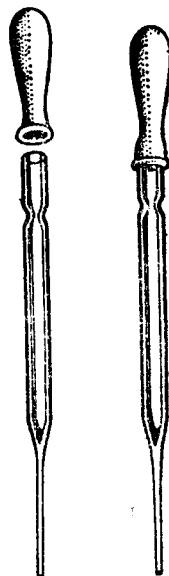


图 2.2 毛细滴管(巴斯德滴管)

用的。

有时反应烧瓶用洗涤剂及丙酮洗过后仍不干净，则此时可试用一种有磨擦作用的家用去污剂，将试管刷柄弯曲，使能触及烧瓶内弧形瓶壁。最后的手段是用一种强氧化剂来洗。在进行此过程时，先用水淋洗烧瓶，并把它控干，再小心地加入约 5ml 浓硫酸及 1ml 浓硝酸，如果有激烈反应发生，可将此混合物在烧瓶中保留一段时间，然后在蒸汽浴上加热。反应完后，在倾去酸液并再用水洗时，你将会发现烧瓶变得很干净。

为了快速干燥一件仪器，可用几毫升丙酮淋洗，然后将仪器倒放在一个烧杯上控干。不要用压缩空气，因为如果你拿一张干净的滤纸放在压缩空气嘴前时，你就会发现空气中含有细小油滴、水及锈粒。用水泵抽气是较好的方法，这样可将一股缓慢的空气流从仪器内通过（参阅本章第 5 节）。

## 2. 截玻璃管和弯玻璃管

为了截断一根玻璃管，首先要用刻玻璃刀在玻璃管上划一道约占管圆周四分之一长短的细直刻痕。将刻玻璃刀紧压在玻管上并轻轻转动玻管来完成这个操作（图 2.3）。只许刻出一道刻痕，而不要试着去把玻管锯出一道槽来，紧握住玻管，使刻痕朝向身体之外，将双臂紧靠住身体，姆指放在刻痕背面附近两手紧握玻管（图 2.4）。当用姆指轻压住玻管并用力将玻管向两边拉时，结果就会得到一直而整齐的裂口。使用的力量是 90% 为拉，10% 为弯。

截断玻棒或玻管后留下的锐利边缘既会割破你的手也会割坏安装在它上面的软木塞、橡皮塞和橡皮管。为了除去尖锐边缘，可将玻棒（或玻管）的这一端放在本生灯火焰中烧并转动玻棒直到把尖锐边缘烧熔消失为止。这种用火烧圆的过程只要火焰足够热的话即使对 Pyrex 玻璃

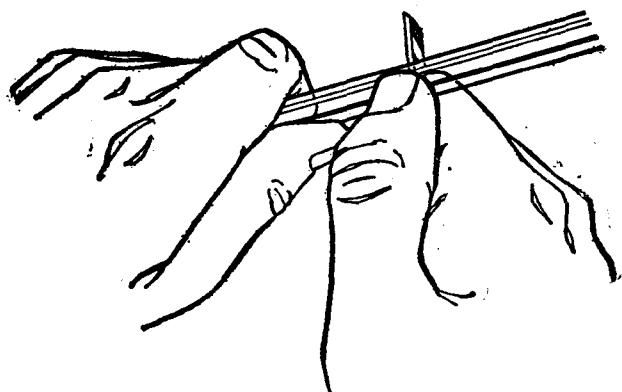


图 2.3 在折断前预先用刻玻璃刀刮擦玻管, 刻痕约为玻管圆周长的 1/4

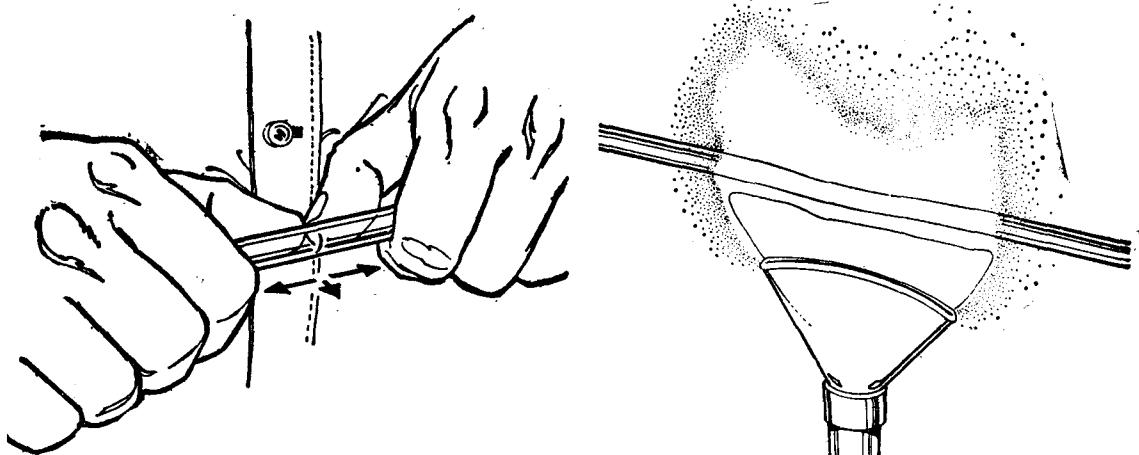


图 2.4 折断玻管, 姆指在刻痕的背面拉约 90%,  
弯约 10%

图 2.5 弯玻管前预先加热, 鱼尾灯罩  
产生一宽阔的火焰, 足以加热  
至使玻管能制成一很好的弯  
管。此玻管放在内层蓝色火焰  
上边约 7 mm 处

来说也是可以做到的。把煤气灯底部的空气进口开得最大, 火焰的最热部分约在内部蓝色锥形焰上面 7mm 处。用于压碎烧瓶底部固体块的带平头搅棒是这样做的: 把玻棒的端部烧软并快速在平滑的金属面上压平即得。

做好玻璃工的秘诀是在操作前必须将玻璃彻底地均匀烧热, 由于软玻璃在 425°C 即可软化, 而 Pyrex 玻璃要在 820°C 才软化, 故对 Pyrex 玻璃的最佳操作方法是用煤气-氧喷灯, 但如有耐心的话也可在装有鱼尾灯罩的普通本生灯上很好地进行加热(图 2.5)。将玻管的左端用塞子塞住后用左手手掌朝下地抓住, 用右手手掌朝上地抓住另一端, 则你就能够使玻管的开口端转到吹气的位置时而不致中断两端的同步转动。把本生灯的进空气口调到进气量尽可能大的位置(太大会吹灭火焰), 并经常地转动玻管, 将它放在内层蓝色锥形焰上面约 7mm 处。一旦玻璃开始

软化时需用相同速度转动两端加以配合；当火焰全部显黄色（由热玻璃逸出的钠离子所造成的）及玻管开始向下凹陷时，将玻管从火焰中移出并在垂直平面内两端向上弯折，弯曲部分向下。管子的弯曲处如显紧缩，要在弯折完毕时立即从开口端吹入空气使弯曲处玻管扩张恢复原状。

### 3. 使用橡皮塞及软木塞打孔

如果玻管经一小滴甘油润滑过后，插入橡皮塞中是很容易的。插时用手抓住玻管靠近插入端处，倘若抓住离插入端较远处，特别是在弯头处时，则插入时所加的压力可以使玻管折断并会造成严重的割伤事故。使用截面如图 2.6 所示的橡皮塞比使用圆筒形孔的塞子要更安全和更容易。假如一根玻管或一支温度计粘着在塞子中，则可涂些甘油并用一把 18cm 长的刮刀的尖端在橡皮与玻璃之间插入，然后取出玻管。另一种方法是选择一个能使玻管正好插入的打孔器，先用甘油润湿之并慢慢用它打穿塞子。但当被粘着的是象温度计那样较贵重物品的话，则用锐利的小刀割开塞子最为保险。

在组装一些仪器时有时会有必要把大口径玻管插入到一个烧瓶或冷凝器中去。由于对软木塞打孔要比橡皮塞容易得多，所以遇到这种情况时就使用软木塞。挑选一个大小只能塞入烧瓶口 4—5 毫米的高质量软木塞，将它放在软木塞压滚机中（图 2.7a）或用脚踩滚软化。这样就可使软木塞变得柔韧，它的长度之半足以塞入烧瓶口内，而打孔时不会破裂。

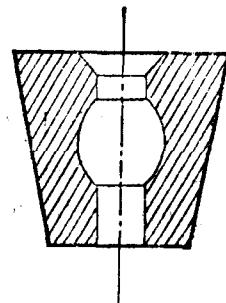


图 2.6 纺锤形橡皮塞的截面图

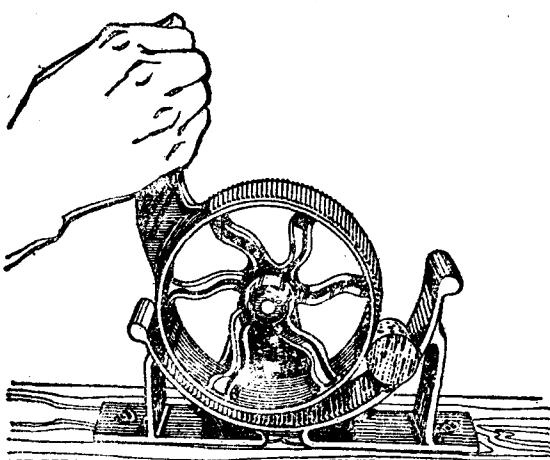


图 2.7(a) 用于压软木塞的木塞压滚机

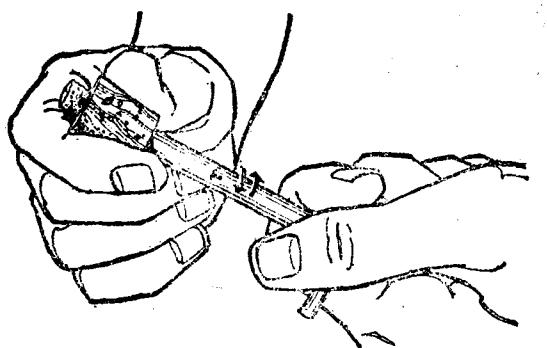


图 2.7(b) 穿过压软的软木塞进行打孔

选用一个比要求孔径略小的锐利软木塞打孔器，用右手握住它并拧进左手握住的软木塞中。每转动一次，软木塞放在一个新的位置上加以对准。当软木塞已被钻入一半时，把打孔器转动拔出，将堵在打孔器中的木芯推出，再从软木塞的另一端完成打孔（图 2.7 b）。如果这些操作都做得很小心的话，就不需要再用鼠尾锉把孔锉圆。打好软木塞孔的技术，其诀窍是要有一个锐利的打

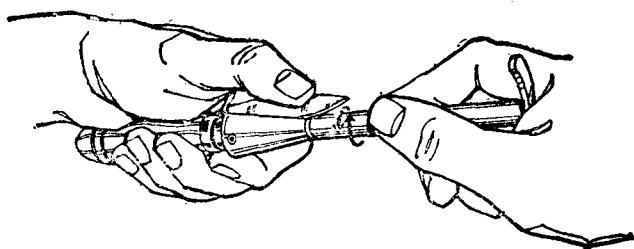


图 2.8 磨快软木塞打孔器

孔器，并要在打孔器上用 90% 转动力及 10% 推动力。

为了把木塞打孔器磨锋利，可将磨削器尽量地插入到打孔器中，并用姆指把打孔器压在磨削器的刀刃上转动打孔器(图 2.8)，这样就会削下细的黄铜屑，在打孔器上留下锋利的刀锋。

#### 4. 洗瓶

在实验室里，蒸馏水洗瓶是必不可少的，图 2.9 所示推荐使用的标准样式要比别的种类好。只要用一个 500ml 的 Pyrex 平底烧瓶(Florence 烧瓶)，7mm 玻管及一个二孔的 5 号橡皮塞(最好是纺锤形的)就可很容易地制成这种洗瓶。可以用食指拨动活动的尖嘴来引导由洗瓶出来的水流方向。在吹水之后，留在尖嘴内的几滴水再短促地吹气将它们挤出。要用大量水时，如 25、50 或 100ml，可倒置洗瓶使水从吹气端快速地计量倒入量筒转移到容器中(图 2.10)，加入的量可比要求量稍少一点，切断水流，再用正常的方法吹水到标记处。

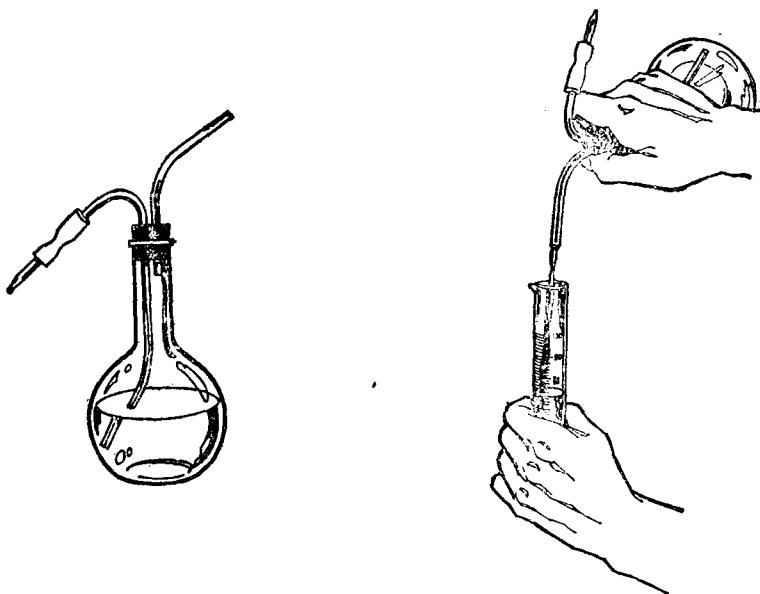


图 2.9 水洗瓶(平底烧瓶)

图 2.10 自洗瓶中倒出大量水

由于甲醇是时常需用的结晶溶剂，用一个 125ml 平底烧瓶制成的甲醇洗瓶是很有用的。