

化學系列叢書



有機化學實驗

校閱者◎楊美惠 台大化學系教授

編著者◎北京大學化學系有機化學教研室



藝軒圖書出版社

有機化學實驗

校閱者◎楊美惠 台大化學系教授

編著者◎北京大學化學系有機化學教研室

國家圖書館出版品預行編目資料

有機化學實驗／北京大學化學系有機化學教研室
編著．—第一版．--臺北市：藝軒，2004 印刷
面：公分
參考書目：面
ISBN 957-616-334-X (平裝)
1. 有機化學—實驗
346.0034 83009551

本書經由北京大學出版社授權藝軒圖書出版社發行繁體字版

本書任何部份之文字或圖片，如未獲得本社書面同意，
不得以任何方式抄襲、節錄及翻印

使用本書部份實驗項目資料可洽本社編輯部印抽印本

新聞局出版事業登記證局版台業字第一六八七號

有機化學實驗

(平裝) 特價新臺幣 300 元

編著者：北京大學化學系有機化學教研室
校閱者：楊美惠
發行所：藝軒圖書出版社
發行人：彭賽蓮
總公司：台北縣新店市寶高路 7 巷 1 號 5 樓
電話：(02)2918-2288
傳真：(02)2917-2266
網址：www.yihscient.com.tw
E-mail:yihscient@ms17.hinet.net
總經銷：藝軒圖書文具有限公司
台北市羅斯福路三段 316 巷 3 號
(台大校門對面·捷運新店線公館站)
電話：(02)2367-6824
傳真：(02)2365-0346
郵政劃撥：0106292-8
台中門市
台中市北區五常街 178 號
(健行路 445 號宏總加州大樓)
電話：(04)2206-8119
傳真：(04)2206-8120
大夫書局
高雄市三民區十全一路 107 號
(高雄醫學大學正對面)
電話：(07)311-8228

本公司常年法律顧問／魏千峰、邱錦添律師

二〇〇四年九月第一版再刷

ISBN 957-616-334-X

本書如有缺頁、破損或裝訂錯誤，請寄回本公司更換。

讀者訂購諮詢專線：(02) 2367-0122

內 容 簡 介

本書是以實驗教科書的要求編寫的，力求學生通過實驗、觀察和推理來認識有機化學，並且掌握實驗技巧與方法。將兩者融為一體是本書的特點。

全書分六部分：實驗基本知識；化合物的物理性質及其測定方法；化合物的分離和純化，其中列入 20 個練習實驗；有機化合物的近代光譜鑑定；有機反應及化合物的合成，其中共列入 72 個實驗，涉及合成化學上有代表性的典型反應和實驗，常用的著名反應和操作，當前有機合成的較新方向和方法、技術；有機化合物的鑑定。

本書可作為綜合性大學、師範院校、工科院校有關專業的教材，並可供從事化學的人員參考學習。

前 言

有機化學實驗的目的是使學生通過實驗操作、現象觀察、化合物製備、分離提純到鑑定的過程，再經思考、總結、歸納形成對有機反應、化合物性質、結構直至在分子、原子水平上變化規律的認識(包括學生課堂知識)，使這些認識在實驗中反覆檢驗，並得以昇華。爲此，本書在編寫上力求以實驗教科書爲準則，而不是單純作爲實驗教材。

本書 1—3 部分內容是根據我們多年教學經驗選擇了理論上和實際上必要的有機化學基本知識和基本操作，並對之作了適宜的討論。對操作步驟均給予詳盡說明，指出學生容易出現的錯誤和問題。我們重視實驗操作訓練，但不認爲它是教學的主要目的，而是我們完成有機化學研究必須應用的技巧和方法，換句話說，是使學生正確認識有機化學的手段。

合成實驗編選原則是首先注意到重要的、有代表性的典型有機反應和類型，並兼顧到迅速發展的有機化學新理論、新反應、新試劑和新技術。這裏，我們着重考慮那些經教學不斷改進的合成方法以及近年來發展的新方法。例如：除羰基化合物的縮合反應、烯胺反應、安息香縮合反應、Wittig 反應、Diels-Alder 反應、催化氫化反應等典型反應外，還安排光化學反應、有機活性中間體反應、相轉移催化反應、安息香輔酶合成等。在有機化學研究中，相對於有機製備，分離鑑定往往是較爲困難的，因而選擇了一些包含常用分離技巧和樣品純化，鑑定的實驗以及使學生有機會反覆熟悉重要有機操作的實驗。屬於這方面內容有：多步驟藥物合成序列、某些特定裝置的製備反應、生物鹼、植物色素的萃取、外消旋化合物的分割等，實驗所涉及的化合物儘可能具有理論上、生理上、藥用上或其它經濟價值。

需要強調的是，近代儀器的發展給測定有機化合物結構提供了迅速、方便、準確獲得結果的可能。通過儀器測定也使人們對反應機制理解得更加深

刻，這已成爲必須掌握的手段。我們在書中對紅外和核磁的資料作了一定量的編集。但是儀器分析不能代替化學方法，要有效解決問題必須把儀器的使用和化學方法相結合，所以我們也較系統地介紹了有機化合物和元素的化學定性鑑定方法。

養成學生良好的實驗室工作習慣，培養實事求是的作風是我們貫穿全書的宗旨，如何使學生較獨立和主動地進行實驗，在教材內容和編寫上如何啓發學生內在積極性，引導學生深入思考，提高學生觀察和推理的能力都是我們一貫努力探索與追求的。

目前教學中所進行的設計實驗、同類型反應中，不同反應條件的比較實驗……，均有利開發學生智慧。深信經不斷改進，將會使實驗教學更富有生氣。

本書是有機教研室多年教學、科研的經驗和材料的積累，經 1978—1981 年對大專理科有機實驗大綱作了補充與修改，1982 年曾整理成鉛印教材。本次編寫是在有機教研室支持下完成的。邢其毅教授指導編寫並審閱了初稿，提出了寶貴意見，使編者獲益不淺。

參加本次編寫的人員有：關燁第、王文江、葛樹豐、眭雲龍。參加部分工作的有閻坤凱、田桂玲、李翠娟、鮑春和、裴虎義、韓淑英、呂明泉。

在編寫過程中，徐瑞秋、葉秀林教授給予熱情指導，特此致以深切的謝意。

編者

致教師與讀者

幾年前，我們把基礎有機化學實驗課改爲一門獨立的——而不是附屬在課堂講授的——課程。教師們都一致認爲僅僅通過課堂講授來培養學生的學習能力和思維方法，是很不全面的。多年來，我們看到不少學生對於實驗課缺乏正確的認識，個別的還有輕視實驗課的表現。目前的措施，就是要糾正這種偏差，使學生了解並體會實驗課的重要，能認真學習。

有機化學這門科學和其它科學一樣，實驗的結果是第一手的材料，課堂講授是簡明扼要地介紹從實驗中總結或抽提出來的系統規律。因此在學習這門科學時，要自始至終貫穿這樣一種學習方法：就是要在進行實驗的同時，體會課堂講授中的系統理論是如何逐步地由實驗結果總結出來的。這樣學習，首先是可以使學生多加思考，體驗實驗課的重要性；其次是對理論和實踐的關係有一個明確的概念，這爲他今後在科學工作的道路上，沿着正確的方向前進，是非常必要的。有機化學是研究有機分子的結構及其合成的科學，是對微觀分子世界得出的一個正確認識，而這種認識是通過巨觀的實驗手段，經直接的觀察和推理而得到的。也就是說整個有機化學的發展，是由巨觀的觀察來推論出一幅微觀分子圖案的過程，這是人類認識自然界的一項重大成就。現在作爲一門課程學習，主要是訓練學生的觀察和推理的方法，如何由實驗提供的素材，總結出系統的理論，爲將來探索新的分子世界打下一個基礎。假若對這二者的關係沒有一個正確的認識，課堂講授就變成一大堆材料的堆積，實驗就成爲類似烹調技巧的學習，失去實驗課的主要作用，學生將所得甚少。

實驗課的另一重要性是教師對學生全面了解的一個重要環節，因此實驗室的導師，對學生的評價，往往比課堂講授教師更爲全面，更爲可靠。但多年以來，由於把實驗課作爲一門輔助課程看待，把這門課的評語，看成是次要的。許多導師因此也就沒有認真地對學生作總結和寫評語，結果把這門重

要課程的成績流為形式。這種不正常的情況，只有在理解實驗的作用後，才能得到改正。

本書是根據北大化學系多年來使用的資料，逐年進行了補充和刪減編寫而成的。它的一個特點是書中所有實驗是根據現有具體條件，實驗的代表性和新發展的要求而加以選擇的。有個別實驗，雖然編者意識到已經過時或有一定的危險性，但它們還被滯留下來，這是因為它們還具有重要的代表性並且原料價格便宜，在國內很容易購買。例如對苯及硝基苯等的使用，由於它們具有毒性，就存在着爭論，我們認為不能因為毒性的關係，而避免使用這一類最有代表性的化合物。應當在實驗課程中，訓練學生掌握使用毒物的規則和防禦的方法，這樣可以把中毒的機會減少到最低限度，同時也培養起敢於使用和不怕毒物的習慣，這對以後的工作，是有幫助的。

本書是全化學系各專業所使用的教材，因此對基本操作的實驗，安排得較為全面，導師可根據實際的要求，適當選擇基礎操作和製備實驗的數目。多年的經驗告訴我們，實驗失敗但經重覆而得到改進，這種收穫是最深刻的。當然由於時間的限制，不可能作多次的重覆，但是總的精神是：寧可重覆把實驗的質量提高一點，而不是湊數目，多做幾個達不到標準的實驗。

邢其毅

目 錄

有機化學實驗的常用儀器和應用範圍.....	1
有機化學實驗裝置.....	5
第一章 有機化學實驗的基本常識和操作.....	8
1.1 實驗事故的預防和處理	8
1.2 加熱器具的選用	10
1.3 低溫冷卻技術	12
1.4 儀器的洗滌和乾燥	13
1.5 實驗記錄和實驗報告	14
1.6 簡單玻璃工操作	17
1.7 瓶塞的選用和打孔	23
第二章 有機化合物的物理性質	25
2.1 熔點及其測定	25
2.2 沸點及其測定	30
2.3 折射率及其測定	32
2.4 密度及其測定	36
2.5 旋光度及其測定	37
第三章 有機化合物的分離和提純.....	41
3.1 再結晶	41
3.2 昇華	48
3.3 常壓蒸餾	50
3.4 減壓蒸餾	58
3.5 水蒸汽蒸餾	65

3.6	分餾	70
3.7	乾燥和乾燥劑	78
3.8	萃取	83
3.9	薄層層析術	88
3.10	管柱層析術	95
3.11	紙層析術	101
3.12	氣相層析術	104
第四章	光譜法鑑定有機化合物結構	113
4.1	紅外光譜	113
4.2	核磁共振譜	125
第五章	反應與製備	132
5.1	烯烴的合成	132
	實驗 1. 環己烯	133
5.2	鹵化反應	134
	實驗 2. 三級氯丁烷	137
	實驗 3. 正溴丁烷	138
	實驗 4. 1,2-二溴乙烷	139
	實驗 5. 3-溴代環己烯	141
5.3	親核取代和動力學測定	142
	實驗 6. 親核試劑的親核性能的比較	142
	實驗 7. 三級氯丁烷水解反應速率	145
5.4	Grignard 反應	147
	實驗 8. 三苯甲醇	148
	實驗 9. 3-己醇	150
5.5	硝化和磺化反應	150
	實驗 10. 硝基苯	151
	實驗 11. 鄰、對位硝基苯酚	152

實驗 12. 雙酚-S	155
5.6 Friedel-Crafts 反應和酮的製備反應	156
實驗 13. 苯乙酮	158
實驗 14. 環己酮	160
實驗 15. 環戊酮	162
5.7 Williamson 反應及其他	162
實驗 16. 苯乙醚	164
實驗 17. 二苯并-18-冠-6	165
實驗 18. 正丁醚	166
實驗 19. 安息香乙醚	168
5.8 羧酸及其衍生物的反應	169
實驗 20. 乙酸乙酯	170
實驗 21. 乙酸異戊酯	172
實驗 22. 乙醯水楊酸	174
5.9 活性亞甲基反應	175
實驗 23. 辛烯醛	176
實驗 24. 苯亞甲基苯乙酮	178
實驗 25. 乙醯乙酸乙酯	179
實驗 26. 4-苯基-2-丁酮	182
5.10 Wittig 反應	185
實驗 27. 1,4-二苯基-1,3-丁二烯	185
5.11 Perkin 反應	188
實驗 28. 肉桂酸	188
實驗 29. 香豆素-3-羧酸	191
5.12 還原反應	193
實驗 30. 苯胺	194
實驗 31. 偶氮苯	196

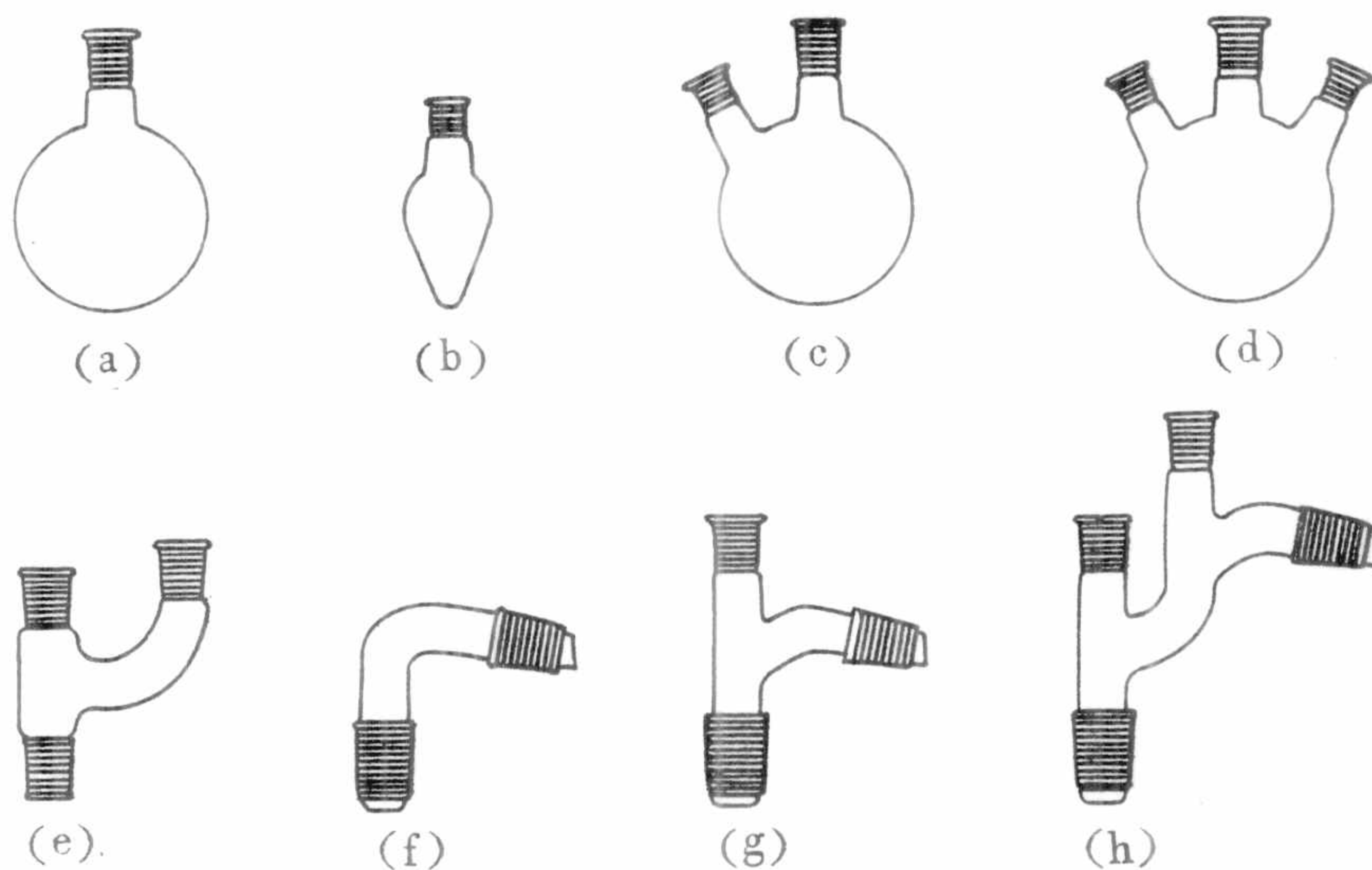
5.13 多步有機合成反應	198
[系列一] 磺胺藥物的合成	198
實驗 32. 乙醯苯胺	199
實驗 33. 對乙醯氨基*基苯磺醯氯	201
實驗 34. 對氨基苯磺醯胺(磺胺)	203
實驗 35. 磺胺吡啶	205
實驗 36. 磺胺噻唑	207
[系列二] 局部麻醉劑的合成	208
實驗 37. 對硝基苯甲酸	209
實驗 38. 對硝基苯甲酸乙酯	210
實驗 39. 對氨基苯甲酸乙酯(苯佐卡因)	211
5.14 Skraup 反應和其他雜環合成反應	212
實驗 40. 喹啉	212
實驗 41. 巴比吐酸和硫代巴比吐酸	214
5.15 重氮化反應	216
實驗 42. 鄰氯甲苯	218
實驗 43. 甲基紅	220
5.16 Diels-Alder 反應	222
實驗 44. 9,10-二氫蒽-9,10-內向- α,β -丁二酸酐	223
實驗 45. 3,6-內向氧-1,2,3,6-四氫苯-1,2-二甲酸酐	224
5.17 相轉移催化和碳烯反應	225
實驗 46. 扁桃酸	226
實驗 47. 7,7-二氯二環[4.1.0]庚烷	228
5.18 常壓催化氫化反應	229
實驗 48. 氫化肉桂酸	230
5.19 安息香縮合反應	235
實驗 49. 安息香的輔酶合成	238

實驗 50.	二苯基乙二酮	239
實驗 51.	二苯基羥乙酸	240
5.20	Cannizzaro 反應	241
實驗 52.	呋喃甲醇和呋喃甲酸	241
5.21	烯胺類的反應	242
實驗 53.	4-(1-環戊烯基)嗎啉	243
實驗 54.	2-乙醯基環戊酮	243
5.22	光化學反應	245
實驗 55.	偶氮苯的光異構化	245
實驗 56.	氨基鄰苯二醯肼	246
5.23	天然產物的萃取	249
實驗 57.	從茶葉中萃取咖啡生鹼	249
實驗 58.	綠色植物色素的萃取及層析分離	251
實驗 59.	從中藥麻黃中萃取麻黃生鹼	253
5.24	活性中間體反應	255
實驗 60.	從苯炔製備 α -萘酚	255
5.25	外消旋化合物的分割	257
實驗 61.	α -苯乙胺	258
實驗 62.	α -苯乙胺的光學分割	259
5.26	金屬有機化合物	261
實驗 63.	甲基鋰	261
實驗 64.	正丁基鋰	262
實驗 65.	二茂鐵	264
實驗 66.	金屬鈀與谷氨酸的錯合物	266
5.27	生物調節劑	267
實驗 67.	1-苯基-3-[<i>p</i> -(β -二乙胺基乙氧基)苯基]-2-丙烯-1-酮	267
5.28	氨基酸與多肽	269

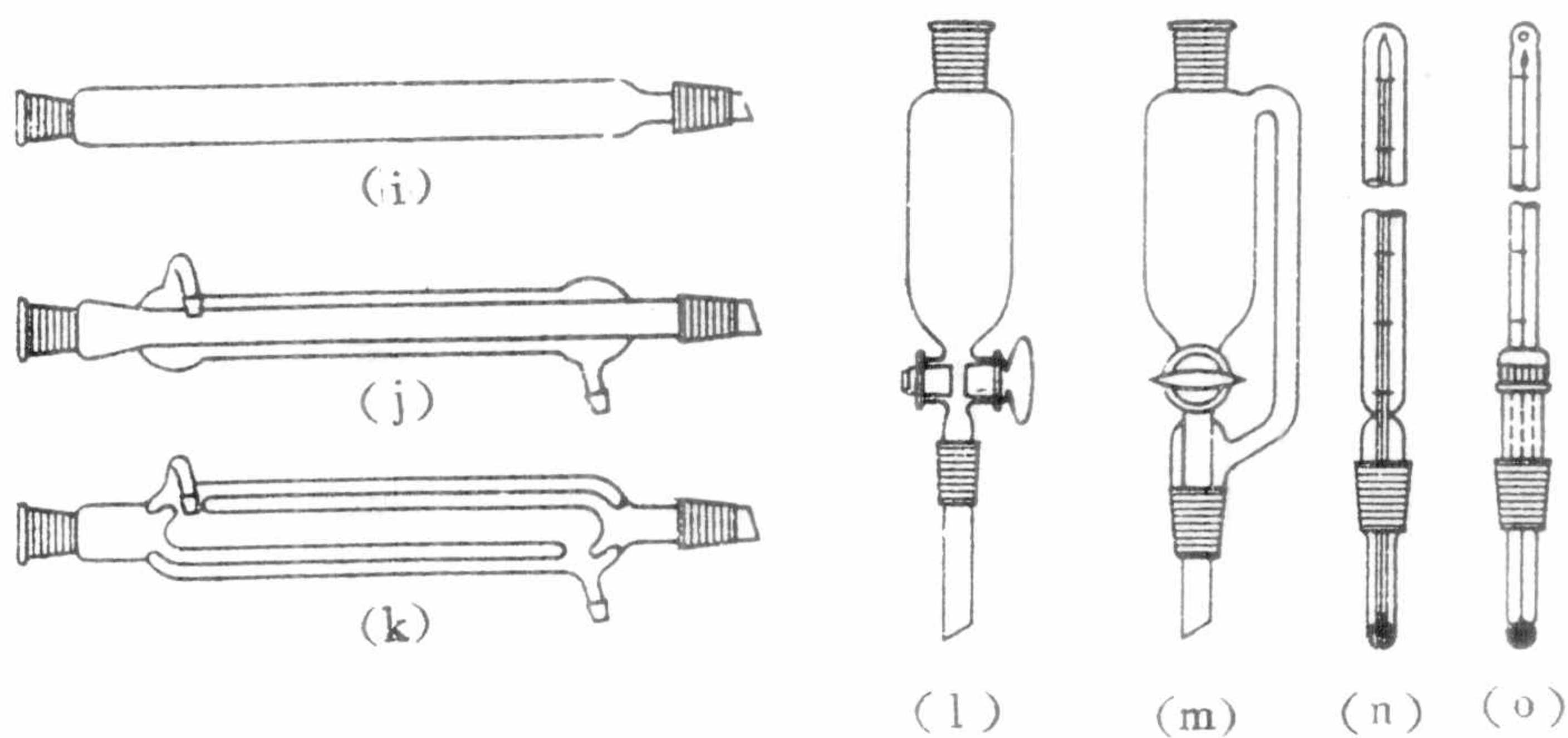
實驗 68.	苄氧羰基丙氨酸	270
實驗 69.	苄氧羰基丙氨酸鹽甘氨酸鹽甘氨酸	271
實驗 70.	丙氨酸鹽甘氨酸鹽甘氨酸	272
實驗 71.	L-酪氨酸甲酯	273
第六章	有機化合物和元素的定性鑑定	274
6.1	元素定性鑑定	275
6.2	烯、炔的不飽和性質鑑定	277
6.3	鹵烷的性質鑑定	279
6.4	醇的性質鑑定	280
6.5	醛、酮的性質鑑定	282
6.6	酚的性質鑑定	285
6.7	胺的性質鑑定	286
6.8	羧酸衍生物的性質鑑定	288
6.9	醣的性質鑑定	290
6.10	衍生物的製備	293
附錄	299
一、	有機化學常用工具書	299
二、	有機化合物手冊中常見的英文縮寫	300
三、	有機化合物中數字字頭的西文名稱	301
四、	常用希臘字母讀音	302
五、	常用有機溶劑的沸點、密度表	302
六、	水的蒸氣壓力表(0—100°C)	303
七、	常用溶劑的處理	303
八、	危險化學試劑的使用知識	309

* 本書氨與胺兩字用法不同,前者用在有官能團氨基和羧基的情況下,如-NH₂,氨基(-amine);後者是化合物胺(Amines)R-NH₂用在氨上的氫被烴基取代的衍生物中。

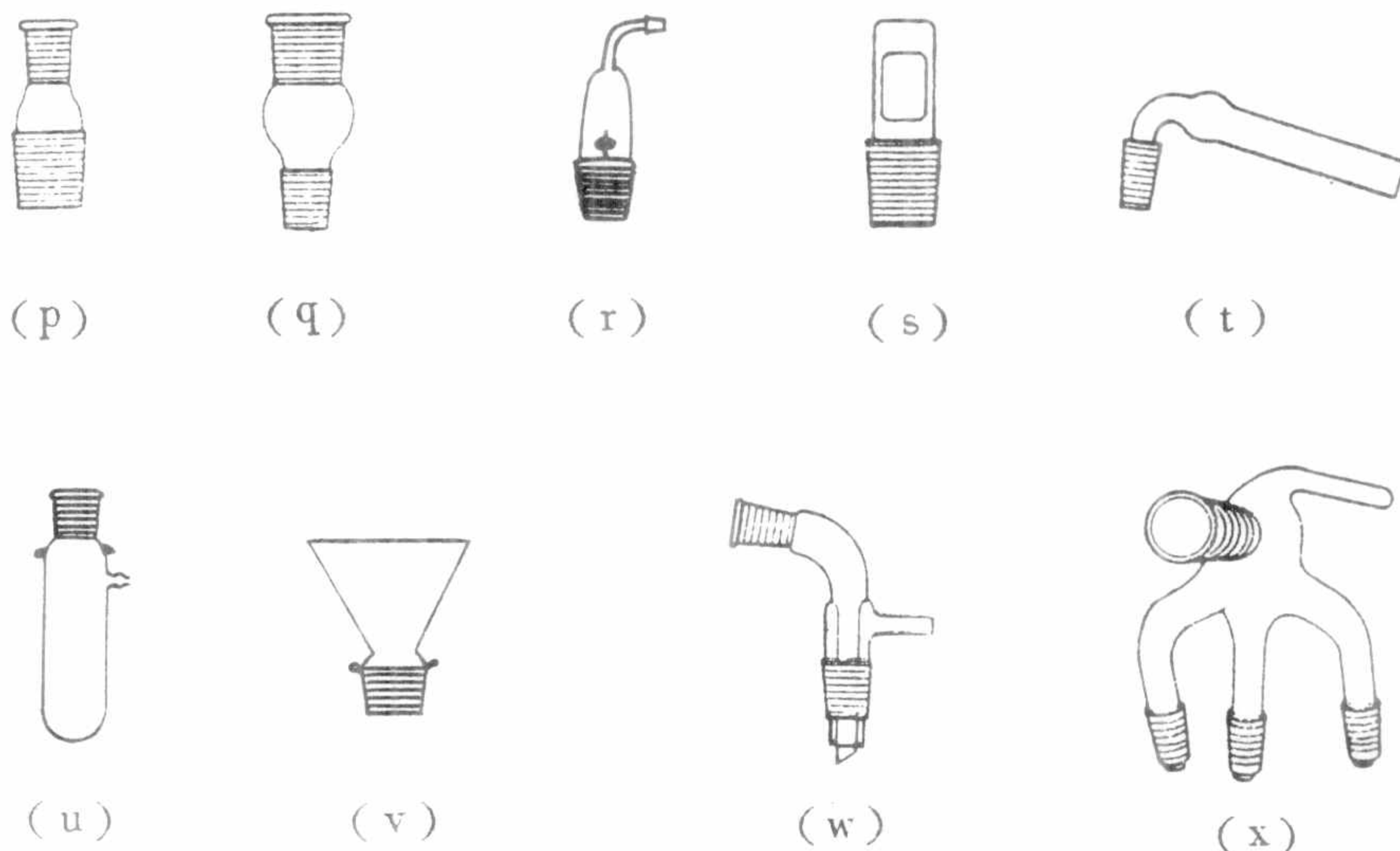
有機化學實驗的常用儀器和應用範圍



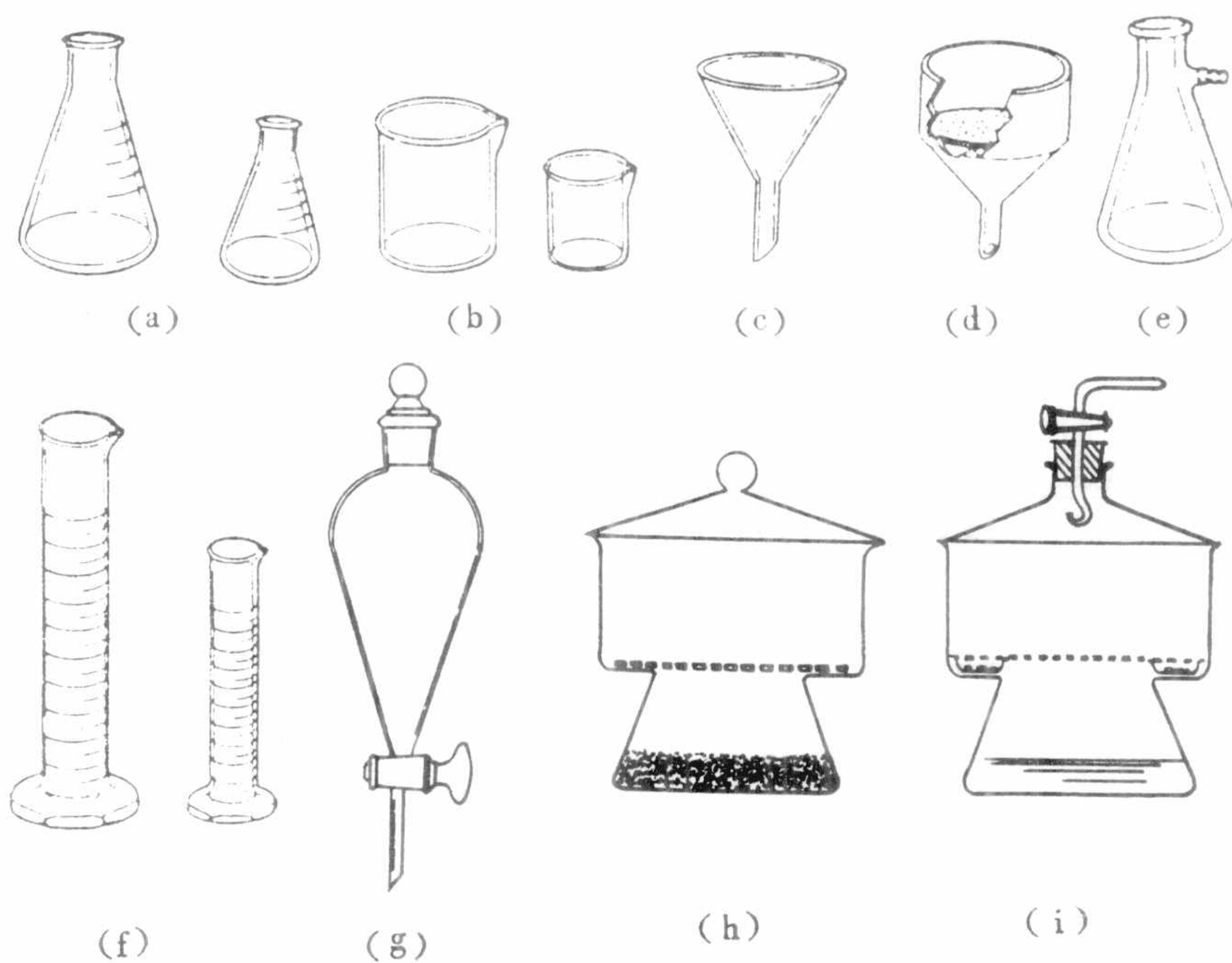
(a) 圓底燒瓶 (b) 梨形瓶 (c) 兩口瓶 (d) 三口瓶 (e) Y 型管
(f) 彎頭 (g) 蒸餾頭 (h) 克氏蒸餾頭



(i) 空氣冷凝管 (j) 冷凝管 (k) 夾套冷凝管 (l) 分液漏斗
(m) 恒壓滴液漏斗 (n) 溫度計 (o) 溫度計



(p) 大小口接頭 (q) 大小口接頭 (r) 通氣管 (s) 塞 (t) 乾燥管
 (u) 吸濾管 (v) 吸濾漏斗 (w) 支管接引管 (x) 分配器



(a) 錐形瓶 (b) 燒杯 (c) 玻璃漏斗 (d) 布氏漏斗 (e) 吸濾瓶
 (f) 量筒 (g) 錐形分液漏斗 (h) 乾燥器 (i) 真空乾燥器

有機化學實驗常用儀器的應用範圍

儀器名稱	應用範圍	備注
圓底燒瓶	用於反應、回流加熱及蒸餾	
三口圓底燒瓶	用於反應，三口分別安裝電攪拌器、回流冷凝管及溫度計等	
冷凝管	用於蒸餾和回流	
蒸餾頭	與圓底燒瓶組裝後用於蒸餾	
接引管	用於常壓蒸餾	
燕尾管、分配器	用於減壓蒸餾	
分餾柱	用於分餾多組分混合物	
恒壓滴液漏斗	用於反應體系內有壓力時，可使液體順利滴加	
分液漏斗	用於溶液的萃取及分離	也可用於滴加液體
錐形瓶	用於貯存液體，混合溶液及小量溶液的加熱	不能用於減壓蒸餾
燒杯	用於加熱溶液、濃縮溶液及用於溶液混合和轉移	
量筒	量取液體	切勿用直接火加熱
吸濾瓶	用於減壓過濾	不能直接火加熱
布氏漏斗 (Büchner)	用於減壓過濾	磁質
磁板漏斗 (Hirsch)	用於減壓過濾	磁質，磁質板為活動圓孔板
熔點管 (Thiele)	用於測熔點	內裝石蠟油、矽油或濃硫酸
乾燥管	裝乾燥劑，用於無水反應裝置	