

法備製機有機量微量半

李善馥編譯

商務印書館

法 備 製 機 有 量 微 半

李 善 馥 編 譯

商 務 印 書 館

半微量有機製備法

李善復編譯

★版權所有★

商務印書館出版

上海河南中路二一一號

新華書店華東總分店 總經售

上海南京西路一號

商務印書館上海廠印刷

⊕(59262)

1952年10月初版 1954年4月再版

印數2,001—5,000 定價¥8,400

上海市書刊出版業營業許可證出〇二五號

前 言

在有機化學實驗中，常常感到藥品材料消耗很多；儀器破損，不易補充；反應操作，又極費時。此等因素每易限制學校中實驗的開展。爲防止這些困難，可用半微量有機製備法，即用少量藥品，簡陋儀器，和簡便手續，在較短時間內完成有機化學實驗，所得效果和用普通量的完全相同。它的優點可綜述如下：

1. 原料節省 每次實驗所用藥品，僅及普通用的五分之一或十分之一，原料藥品的消耗大爲減少，使實驗方面易於開展。

2. 儀器簡單 所用儀器大都採用簡單試管配成，並且容量甚小，即有破碎，補充亦易。

3. 手續簡便 藥品用量減少，反應時間縮短，蒸餾，過濾，乾燥等手續簡便，時間經濟，工作效率增加。每學期中實驗可以增多，較複雜較費時的反應亦可以採用。

4. 危險極少 有機化學實驗中，因溶劑易於燃燒，較多危險。在半微量方法中，因用量減少，危險性亦隨之減低。

5. 訓練技巧爲將來作研究的準備 在作研究工作時，或因原料藥品名貴難得，或因中間物製取不易，常須採用半微量或微量的製備法，如對半微量製備的技巧能夠熟練，則將來可進入微量製備的階段。

半微量製備唯一缺點，即在原料藥品太少，恐學生不易控制，難得良好收穫。但據試用結果，除對於粗枝大葉的學生，開始時或稍有困難，教師須多加協助外，一般而論，並無問題。

吾國科學尚在萌芽時期，原料藥品猶不能達全部自給的階段。際此厲行節約，推行建設的熱潮下，確有重視和採用半微量製備的必要，

以最經濟的方法，完成更完善更充分的實驗，訓練學生作好基礎。

有機製備主要目的在訓練學生的操作技巧；使學生對於單元操作和基本反應有透切的認識；養成運用實驗方法解決問題的能力。筆者本此原則，不揣淺陋，摘取 Cheronis 氏著 *Semimicro and Macro Organic Chemistry* 一書的精華，參考雜誌文獻，增加補充材料，編譯成書。本書內容共分三章，首先總論半微量製備中所需的儀器和裝置；繼按單元操作程序，順次敘述各種氧化、還原、硝化等方法；最後介紹有機製備在農業、藥物、染料和塑料等各方面的應用，使學生能貫串各種單元操作的手續，明瞭有機化學在工業方面的貢獻。在敘述每一操作前，先作理論的複習。了解原理，再作實驗，使理論和實際結合，獲益較多。

本書譯名，都按照商務版化學命名原則，中國化學會編化學名詞草案和徐善祥、鄭蘭華編英漢化學新字典等書。惟有機化學譯名複雜，錯誤必多，又本書內容謬誤之處在所不免，均希讀者賜予指教。

本書的完成，多承宋鴻鏘先生鼓勵協助；內容又勞吾師顧翼東先生於百忙中指正甚多，均此深表謝意。

一九五一年十二月二十五日 李善馥

目 錄

前言

第一章 總論——基本儀器和裝置..... 1

(1) 指形冷凝管和迴流加熱 (2) 抽氣過濾器 (3) 融點測定 (4) 蒸餾管和蒸餾裝置 (5) 分餾 (6) 沸點測定 (7) 分液管 (8) 水蒸氣蒸餾 (9) 真空蒸餾 (10) 乾燥器 (11) 昇華 (12) 氣體發生器 (13) 熱水鍋 (14) 常溫鍋

第二章 單元操作.....12

第一節 氧化作用.....12

I. 醇→醛或酮

(1) 丁酮(butanone) (2) 環己酮(cyclohexanone)

II. 醇→酸

(1) 丁酸(butanoic acid) (2) 己二酸(adipic acid)

III. 氫醌→醌

(1) 對醌(*p*-benzoquinone) (2) 1:2-萘醌(β -naphthoquinone)

IV. 芳族甲烷→醛及酸

(1) 對硝基苯甲醛(*p*-nitrobenzaldehyde) 和對硝基苯甲酸 (*p*-nitrobenzoic acid)

第二節 還原作用.....20

(1) 苯胺(aniline) (2) 苯氫氨(phenyl hydroxylamine) (3) 氧偶氮苯(azoxybenzene) (4) 間硝基苯胺(*m*-nitroaniline)

第三節 酯化作用.....23

(1) 鄰苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate) (2) 乙酸苄酯(benzyl acetate) (3) 乙酸- β -萘酯(β -naphthyl acetate) (4) 苯甲酸苯酯(phenyl benzoate)

第四節 去水作用——酸酐的製取.....25

(1) 琥珀酐(succinic anhydride) (2) 鄰苯二甲酐(phthalic anhydride)

第五節 氯化作用.....26

I. 以濃鹽酸為氯化劑

(1) 氯(代)第三丁烷(*tert.*-butyl chloride) (2) 氯(代)丁烷(*n*-butyl chloride)

II. 以氯氣爲氯化劑

- (1) 氯乙酸(chloroacetic acid) (2) 六氯化苯(benzene hexachloride)
 (3) 氯苯(chlorobenzene) (4) 氯(代)甲苯(benzyl chloride) (5)
 氯甲苯(chlorotoluene)

第六節 溴化作用.....33

I. 脂族化合物

- (1) 溴(代)丁烷(*n*-butyl bromide) (2) 溴(代)第三丁烷(*tert*-
 butyl bromide)

II. 芳族化合物

- (1) 溴苯(bromobenzene) (2) 2,4,6-三溴苯胺(2,4,6-tribromoaniline)
 (3) 對溴苯胺(*p*-bromoaniline)

III. 脂肪酸—— α -溴丙酸(α -bromopropionic acid)

第七節 碘化作用.....38

- (1) 碘(代)甲烷(methyl iodide) (2) 碘(代)乙烷(ethyl iodide)

第八節 硝化作用.....39

- (1) 硝基苯(nitrobenzene) (2) 間二硝基苯(*m*-dinitrobenzene)
 (3) 隣位及對位硝基苯酚(*o*- and *p*-nitrophenol) (4) 對硝基代乙
 醯苯胺(*p*-nitro-acetanilide) (5) 2,4-二硝基氯苯(2,4-dinitro
 chlorobenzene)

第九節 磺化作用.....42

- (1) 對氨基苯磺酸(sulfanilic acid) (2) 苯磺酸鈉(sodium benzene
 sulfonate) (3) β -萘磺酸鈣(calcium β -naphthalene sulfonate)

第十節 醯胺化作用.....44

- (1) 乙醯胺(acetamide) (2) 苯甲醯胺(benzamide)

第十一節 氨解作用—— α -氨基酸的製取.....46

- (1) 甘氨酸(glycine) (2) *dl*-初油氨基酸(*dl*-alanine)

第十二節 重氮作用.....47

甲 重氮鹽的製取

乙 重氮鹽的反應

I. 碘化物的製取

- (1) 碘苯(iodobenzene) (2) 對碘甲苯(*p*-iodotoluene)

II. 氯化物的製取

- (1) 氯苯(chlorobenzene) (2) 隣氯甲苯(*o*-chlorotoluene) (3) 隣
 氯苯甲酸(*o*-chlorobenzoic acid)

III. 酚類的製取

- (1) 苯酚(phenol) (2) 鄰甲苯酚(
- o*
- cresol)

IV. 還原作用——苯肼鹽酸鹽(phenylhydrazine hydrochloride)

V. 偶聯作用

- (1) 重氮氨基苯(diazoaminobenzene) (2) 2,4-二羥基偶氮苯(2,4-dihydroxyazobenzene) (3) 苯偶氮-β-萘酚(benzeneazo-β-naphthol)
-
- (4) 甲基橙(methyl orange) (5) 對硝基苯胺紅(
- p*
- nitroaniline red)

第十三節 縮合作用58

- (1) 亞苄基苯乙酮(benzal acetophenone) (2) 安息香(benzoin)
-
- (3) 肉桂酸(cinnamic acid)

第十四節 分子重排作用——聯苯胺(benzidine)的製取61

第十五節 環化作用——蒽醌(anthraquinone)的製取63

第十六節 Grignard 氏反應65

I. 碳氫化合物的製取——甲苯(toluene)

II. 醇類的製取

- (1) 第三丁醇(tert.-butyl alcohol) (2) 乙基苯基甲醇(ethyl phenyl carbinol) (3) 異丙基甲基苯基甲醇(iso-propyl-methyl-phenyl carbinol)

III. 酸類的製取

- (1) 苯甲酸(benzoic acid) (2) 羊油酸(己酸)(
- n*
- caproic acid) (3) 苯乙酸(phenylacetic acid)

第十七節 Friedel-Craft 氏反應71

I. 芳族碳氫化合物的製取

- (1) 二苯基甲烷(diphenyl methane) (2) 三苯基氯代甲烷(triphenyl methyl chloride) (3) 第三丁基甲苯(tert.-butyl toluene)
-
- (4) 對第三丁基苯酚(
- p*
- tert. butyl phenol)

II. 酮類的製取

- (1) 苯乙酮(acetophenone) (2) 二苯甲酮(benzophenone)

III. 酮基酸的製取——隣苯甲酰苯甲酸(*o*-benzoyl benzoic acid)

第十八節 Wurtz Fittig 氏合成法79

- (1) 癸烷(
- n*
- decane) (2) 乙苯(ethyl benzene)

第十九節 接觸氫化作用82

I. 以鉑為接觸劑

- (1) α-丙烯醇(allyl alcohol) → 丙醇(propyl alcohol) (2) 失水蘋果酸(maleic acid) → 琥珀酸(succinic acid) (3) 對硝基苯酚(
- p*
- nitrophenol) → 對氨基苯酚(
- p*
- aminophenol) (4) 對硝基甲苯

(*p*-nitro toluene) → 對甲苯胺(*p*-toluidine) (5) 間二硝基苯(*m*-dinitrobenzene) → 間苯二胺(*m*-phenylenediamine) (6) 硝基苯甲酸(nitrobenzoic acid) → 氨基苯甲酸(aminobenzoic acid) (7) 對氯代硝基苯(*p*-chloro nitrobenzene) → 對氯代乙醯苯胺(*p*-chloro acetanilide)

II. 以 Raney 氏鎳為接觸劑

(1) 隣硝基苯胺(*o*-nitroaniline) → 隣苯二胺(*o*-phenylene diamine) (2) 失水蘋果酸(maleic acid) → 琥珀酸(succinic acid) (3) ω -亞苄基代苯乙酮(benzylidene acetophenone) → ω -苄基代苯乙酮(benzyl acetophenone) (4) ω -亞苄基代苯乙酮(benzylidene acetophenone) → 1,3-二苯基丙醇(1,3-diphenyl propanol)

第三章 應用有機化合物的製備.....93

第一節 乙醯水楊酸(阿斯匹靈).....93

第二節 對氨基磺醯胺(sulfanilamide).....94

第三節 1-苯基-2,3-二甲基-5-吡唑啉酮(安替比林).....97

第四節 糖精(saccharin).....99

第五節 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D).....102

第六節 硝基和亞硝基染料.....103

(1) 萘酚黃 S(naphthol yellow S) (2) 二亞硝基間苯二酚(dinitrosoresorcinol)

第七節 三苯基甲烷染料——品紅的製取.....105

第八節 指示劑染料.....107

I. 酞類的製取

(1) 隣甲苯酞酐(*o*-cresolphthalein) (2) 麝香草酞酐(thymolphthalein)

II. 酞靛類的製取

(1) 酞靛靛(苯酚紅 phenol red) (2) 四溴酞靛(溴苯酚藍 bromophenol blue) (3) 隣甲苯酞靛(甲苯酚紅 cresol red) (4) 二溴隣甲苯酞靛(溴甲苯酚紫 bromocresol purple)

第九節 綜合疊合體——苯酚-甲醛樹脂體(電木)的製取.....114

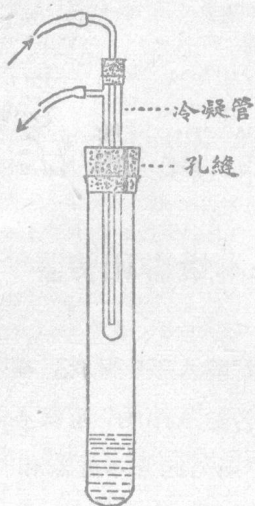
半微量有機製備法

第一章 總論——基本儀器和裝置

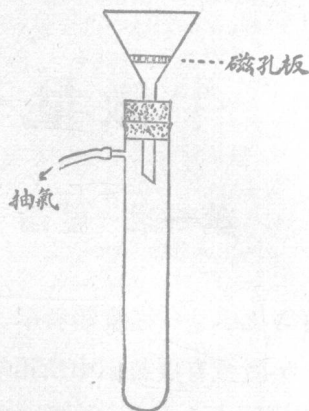
有機化學是一種實驗科學，必須從實驗入手；對於基本操作，更應熟練。半微量有機製備中所用儀器，和普通所用的，稍有不同，都由簡單儀器結合而成。現在先將各項操作中所需的基本儀器和裝置介紹於下：

1. 指形冷凝管和迴流加熱 在化合物起反應，或在溶解固體的時候，常需用回流加熱；即反應器上需裝置一支冷凝管，使溶劑的蒸氣遇冷，仍行回下。裝置如圖一。指形冷凝管可用一根長 150 毫米；直徑 8—10 毫米的玻管做成。將一端封閉，他端近開口的地方附一支管，中間插一內管（ 160×4 毫米）。二管間用橡皮塞固定，二嘴接橡皮管，上嘴進水，下嘴出水。將冷凝管經一軟木塞插在 20×150 毫米，或 25×200 毫米的大試管中，即可行回流加熱。注意軟木塞上必須留一孔縫，以備通氣，不然有爆裂危險！

2. 抽氣過濾器 分離液體和固體，常須用抽氣過濾，裝置如圖二。可用直徑 50 毫米、柄長 60 毫米的玻璃漏斗，中間放一直徑 20 毫米的磁孔板，將此漏斗經過一橡皮塞固定在 25×200 毫米，具有支管的試管上。應用時剪一濾紙，面積較磁孔板略大（直徑約 21 毫米），覆在磁孔板上，用溶劑潤濕，先抽緊，使濾紙均勻緊貼在磁孔板上，四周不留孔隙，然後再行濾過手續。



圖一



圖二

3. 融點測定 固體物質的純粹與否，可由它的融點而定。半微量製備中所用的融點測定法，和普通的一樣，即將試樣裝在下端封閉的細玻璃管內，附着在溫度計旁，放在燒杯或燒瓶內經傳熱液加熱，觀察固體開始融化至全部液化時的溫度，即是融點。亦可應用 Thiele 式或 Dennis 式融點管測求之。

4. 蒸餾管及蒸餾裝置 精製液體時，常用蒸餾方法。蒸餾管為一具有支管的 20×150 毫米，或 25×200 毫米試管。蒸餾時的裝置如圖三甲。蒸餾管上口配一軟木塞，中插一溫度計，水銀球適在支管口下 5 毫米處。用一段橡皮管（3—4 毫米）將支管和導管啣接。導管和冷凝管都經過一軟木塞，插入一 20×150 毫米試管中，承受餾出物。承受管口上的軟木塞，必須切一孔縫，保持通氣。

蒸餾管亦可用普通試管替代，管口上配一軟木塞，開二孔，一插溫度計，一插彎形玻璃管，和導管連接，如圖三乙。

據 Lappin 氏^①意見認為上述蒸餾法缺點尚多：(1)蒸餾管和承受管相距過近，遇液體的沸點較高時，蒸氣易和橡皮管作用，致使餾出液混有雜色；(2)指形冷凝管外壁常附有空氣中的濕氣，致使餾出物中混有水份；(3)更換承受管時感覺不便。因此 Lappin 氏將蒸餾管的支管加長如圖三丙，承受管中不必附用冷凝管，只須將導管通入承受管中即可。如液體的沸點在 100° 以下，可將支管的外壁用濕毛巾包裹，且將承受管浸在冷水中。

5. 分餾 數種沸點不同的液體，混在一起，可用分餾法分開。利用分餾，亦可精製不純粹的液體。分餾裝置如圖四。分餾管長約 180 毫米，直徑約 9—10 毫米，上端直徑為 20 毫米，管口配一軟木塞，插

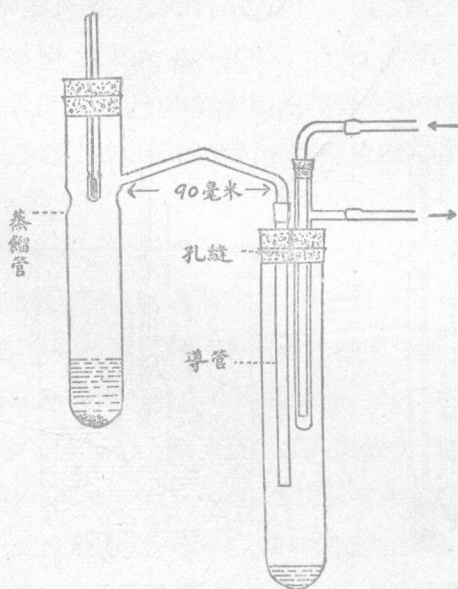


圖 三(甲)

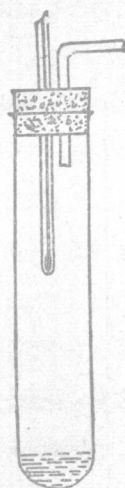


圖 三(乙)

① Lappin, G. R., J. Chem. Education, 25, 657 (1948).

一溫度計。管中裝入一鎳鉻合金絲圈(或鐵絲圈)。此種絲圈可在玻棒

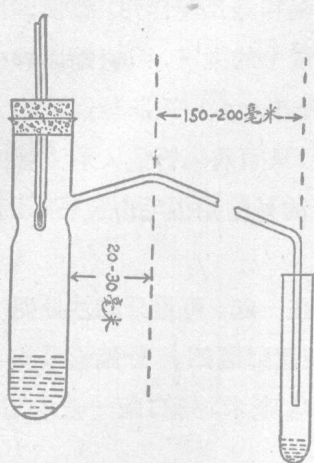


圖 三(丙)

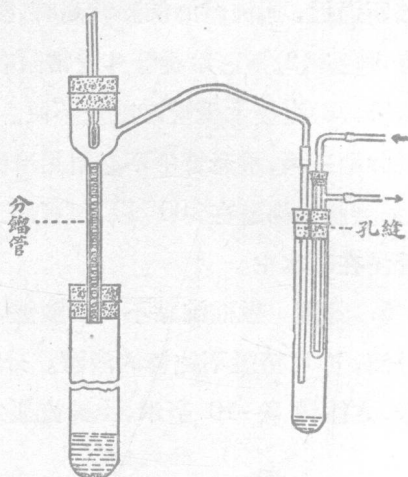


圖 四

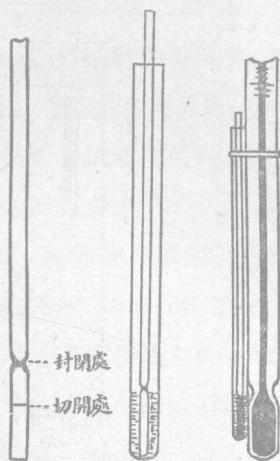


圖 五(甲)

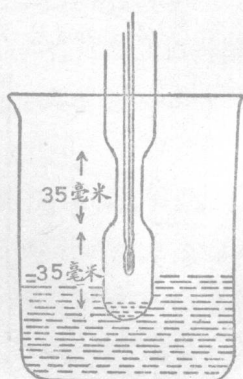


圖 五(乙)

上繞捲而成。其粗細以能放進管內為原則。倘用二層粗細不同的合金絲圈，相套插入管中，則效能更好。用一片石棉(40×110 毫米)，捲在管

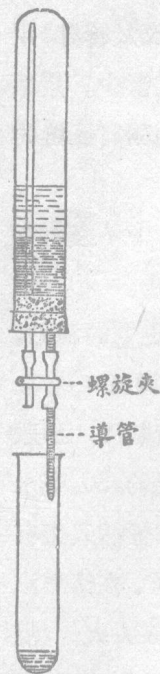
的外壁，石棉二邊用水潤濕後用力揪壓，使石棉成一套管，裹於管外，用細絲或線紮住。將分餾管經軟木塞，放在 25×200 毫米試管中。用橡皮管，將分餾管的支管和導管啣接。導管和冷凝管都經過開有孔縫的軟木塞，固定在一承受管中。

亦可照 Lappin 氏法加以改良，即將支管加長，承受管中不必附有冷凝管，以便更換承受管，如遇需要，可將承受管浸在冷水中。

6. 沸點測定 一種液體若能加熱蒸餾而不分解，則從它的沸點，可以測求它的純度。倘試樣僅有數滴，可用下列方法測求(圖五甲)。取一玻管，長 90 毫米，直徑 4—5 毫米，一端封閉，裝進試液數滴。另取長 120 毫米測求融點所用的玻璃細管，二端開空在離一端約 30 毫米處，審慎加熱封閉。在離封閉點約 10 毫米處切斷，將此試管插入盛有試液的玻管中，玻管係附着在溫度計旁，和測求融點時相仿，在傳熱液中加熱。溫度上昇，一串氣泡即從細管空洞內連貫逸出。移去火焰，溫度漸漸下降，當氣泡停止逸出，液體開始進入空洞時，注意溫度，此即沸點。

Furst 和 Bohner^① 等更設計一新法，測求液體的沸點。取一普通試管在距底部約 35 毫米處，燒熔後拉成圖五乙。管口配一有孔縫的軟木塞，塞中裝一溫度計。將試管浸在傳熱液，如液體石蠟中。注意傳熱液的液面適在溫度計水銀球的下面。試管中，置待試液體 10 滴至 1 毫升，加細孔碎石二小粒，緩緩加熱，試液受熱沸騰，使蒸氣維持達到縮細部上面約 25 毫米處。傳熱液的溫度應較試液的沸點高約數度。當溫度計上的度數固定不變時，即為試液的沸點。倘不能顯示固定的度數，即證明試液的不純。本法的優點在裝置便利，試管洗淨後可以重用。

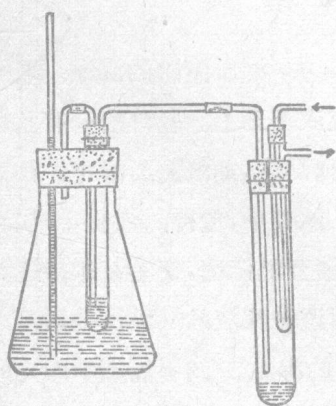
① Arthur Furst and John W. Bohner, J. Chem. Education, 22 531 (1945)



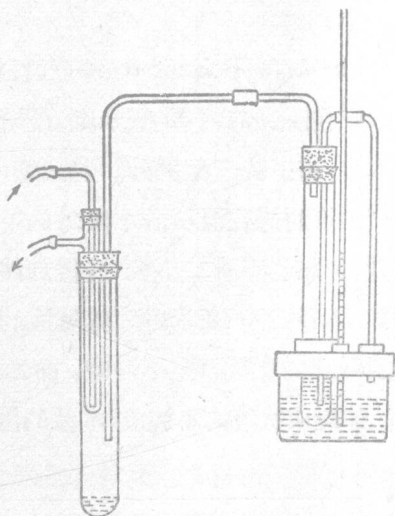
圖六

7. 分液管 在半微量有機製備中，常用分液管，以分開二層不相混合的液體。分液管可用簡單的試管和玻管做成的。先將長 220 毫米、直徑 4 毫米玻管的二端，各在火焰上旋轉加熱，使二口漸漸縮小至原有的 $1/5$ 大小。通過有二孔的橡皮塞，插入 20×150 毫米試管中。玻管一端直達試管底部，另一端上套一長 30 毫米的橡皮管（直徑 3 毫米）。在橡皮塞另一孔內，插入一長 40 毫米的玻管。一端適在玻璃塞內，不露出；另一端經過長 30 毫米的橡皮管（直徑 3 毫米），和導管連接。此導管長 35 毫米，一端拉成細嘴，二橡皮管均用一螺旋夾旋住。以後實驗中，所稱分液塞，即指此橡皮塞和附着的玻管、橡皮管和螺旋夾等。

應用時將分液管裝置如圖六，先將欲分離的混合液體放在 20×150 毫米試管中，配上分液塞，塞緊（此時螺



圖七(甲)



圖七(乙)

旋夾須旋緊)。將分液管倒置如圖六，放開螺旋夾，下層液體即漸漸流出，當二層液的分界面鄰近橡皮塞時，減小流出速度。待下層液滴完後，旋緊螺旋夾，將分液管豎直，輕輕將橡皮塞放鬆，提高約 1 毫米，放開螺旋夾，將導管中的液體回入試管中。

據試用結果，對於分液管並不十分滿意。以用普通小型分液漏斗 (30 毫升) 爲宜。

8. 水蒸氣蒸餾 很多液體物質，沸點很高，遇熱易分解，有時可通入水蒸氣使液體和水蒸氣一同氣化揮發。在此較低溫度時蒸餾，原有液體物質不致遭受破壞。惟此液體必須易和水蒸氣共同揮發，同時最好和水是不相混的，以便分離。裝置如圖七甲，在一廣口依氏燒瓶上配一軟木塞或橡皮塞。塞中鑽三孔，一孔插入一長 300—350 毫米的玻管，一端幾近燒瓶的底部；一大孔中插一 20×150 毫米試管，管口配一有二孔的塞子，一孔插入一長 160—170 毫米，直徑 4 毫米的玻管，作爲蒸氣導入管；一端深入試管，另一端成彎形，和燒瓶上大塞另一孔中的玻管相接，導入水蒸氣。試管塞子另一孔中，插入一 L 形玻管，作爲導出管和指形冷凝管通入另一試管，承受餾出物。

水蒸氣蒸餾亦可採用金屬熱水鍋 (構造詳見十三節)，裝置如圖七乙。取 25×200 毫米試管，盛置液體，放在最大的孔中，用軟木塞固定。

9. 真空蒸餾 真空蒸餾者，即在減壓下進行蒸餾作用。一部份高沸點的液體物質，在常壓下蒸餾，很易分解，必須在減壓下，才無妨礙。裝置如圖八。Claisen 分餾管爲一具有側頸的 25×200 毫米試管。管的二口配二塞，大口中插一微細管。可將直徑 3—4 毫米玻管的一端拉細直達分餾管的底部，一端套一橡皮管，加一螺旋夾，調節空氣的進入，以防止液體的沸騰和噴濺。在較小口中配一溫度計。分餾管的出口，經過一玻璃導管通到一具有支管的 25×200 毫米試管內。此試管裝

有指形冷凝管，作為餾出物的承受器。此試管再與第二個 25×200 毫米試管連接。第二個試管和抽氣機壓力機相啣接。更備有一活塞玻管，以便開啓，減除真空。

10. 乾燥器 ① 少量結晶的乾燥，可將它平舖在二層吸水紙或濾紙（直徑 90—100 毫米的中間，下面襯一表面玻璃，放在空氣中，任其乾燥。如須用乾燥器，可用一小廣口瓶，瓶底放置乾燥劑，約厚 10—15 毫米，將欲乾燥的固體放在小玻管中，管口須在瓶口下約 5—10 毫米處，瓶口用電木蓋旋緊。所用的乾燥劑常視固體中所含的溶劑而定。普通可用粒狀氫氧化鈉和氯化鈣為乾燥劑。如固體中含有的溶劑為碳氫化合物，則須將石蠟切成薄片作為乾燥劑。如所用溶劑為鹼類，則可用濃硫酸為乾燥劑，裝在一小玻管中，和盛有產物的小玻管同放在瓶中。如圖九。

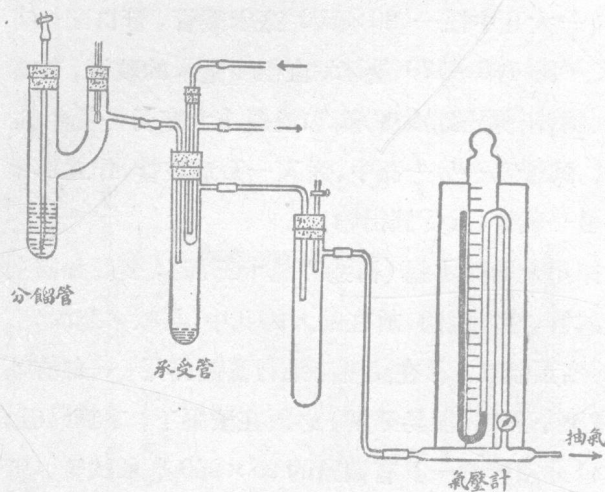


圖 八

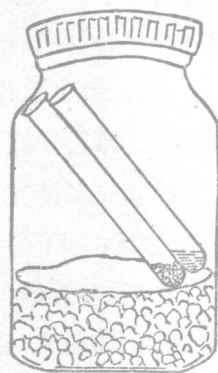


圖 九

11. 昇華 ② 昇華作用最好在真空中進行。其法如下：取一具有支

① Cheronis, N. D., J. Chem. Education, 22 110 (1945)

② Cheronis, N. D., J. Chem. Education. 22 110—111(1945)