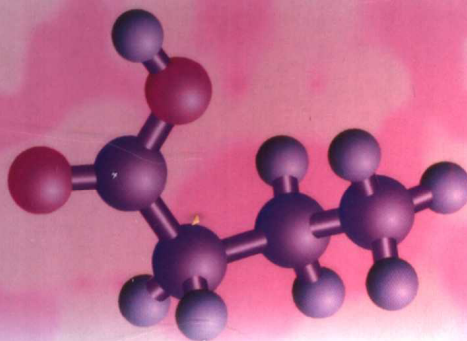


国家精品课程教材

有机化学实验

第四版



高占先 主编



高等教育出版社

国家精品课程教材

有机化学实验

(第四版)

高占先 主编

高等教育出版社

内容提要

全书分为有机化学实验室和有机化学实验综合介绍、有机化学实验技术、有机化合物反应和基本制备实验、综合性实验、设计性实验和研究性实验六篇。其中后三篇是新增写的,对前三篇也做了大量的修改和增订。

本次修订主要增加了新的操作方法;把常量和少量合成实验扩展到以小量合成为主兼顾常量、半微量和微量合成实验;对许多传统的实验都增加了微量合成操作;引进了微波促进化学反应、绿色合成等新的实验技术;体现新的教学理念,引导学生综合应用所学的知识,初步进行实验研究工作训练。

本书内容覆盖面广,有基本性内容,也有提高性实验;以基本训练为主,又可向更高阶段的训练引导;随书配有《有机化学实验助学型课件》光盘,还配套发行《有机化学实验 CAI 教学课件》(2.0 版);适应不同的教学要求,工科、理科、师范等院校均可用;可用于传统的教学方式,也适应实验室开放的教学方式,满足不同层次学生的使用。

本书不仅是学生在校时必备的教科书,也是攻读更高学位和从事有关专业工作人员长期使用的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验 / 高占先主编. —4 版. —北京: 高等教育出版社, 2004.6
ISBN 7-04-013838-7

I. 有... II. 高... III. 有机化学 - 化学实验 - 高等学校 - 教材 IV.O62-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 010486 号

策划编辑 岳廷陆 责任编辑 应丽贞 封面设计 李卫青 责任绘图 宗小梅
版式设计 金伟 责任校对 朱惠芳 责任印制 陈伟光

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-82028899

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 涿州市星河印刷厂

开 本 787×960 1/16
印 张 15.75
字 数 290 000

版 次 1980 年 4 月第 1 版
2004 年 6 月第 4 版
印 次 2004 年 6 月第 1 次印刷
定 价 24.90 元(含光盘)

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

第四版前言

本书是在“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”实施的基础上,根据我国高等教育的发展和培养目标的要求,为适应科学技术的发展和国内外有机化学特别是有机化学实验教学发展的趋势,对周科衍、高占先主编的《有机化学实验》(第三版)进行了大幅度的调整、修改和增补,以满足教学改革的要求。

在准备修订本书时,本书的创编者周科衍教授因病不幸逝世。他对有机化学实验教学和编写《有机化学实验》倾注了大量的心血,经多次再版使本书得以适应高等学校教学发展的总趋势。他的逝世对我国工科有机化学实验教学和本书的修订都是一重大损失。有幸的是周先生审视了“《有机化学实验》第四版修订设想”,留下了宝贵的意见和建议。

本修订版的编写体系按有机化学实验室和有机化学实验综合介绍、有机化学实验技术、有机化合物的反应及基本制备实验、综合性实验、设计性实验和研究性实验六篇编写。后三篇是新增写的以适应创新型人才培养的需要。在第三版的常量与小量化制备实验相结合的基础上,本修订版将实验规模延伸到半微量和微量制备实验,构成了常量、小量、半微量和微量制备实验贯通的新体系,增加了实验安排的柔性化,有利于全面学习有机化学实验。在有机化学实验室和有机化学实验综合介绍一篇中,增写了有机化学品的毒性及化学废弃物排放,有机化学实验常用数据参考书,有机化学实验 CD-ROM,有机化学实验的规模及玻璃仪器的选择等;改写了常用的玻璃仪器及用途,常用的反应装置等。在有机化学实验技术一篇中增写了化学试剂的称量、计量和转移,气体的吸收,对空气敏感化合物实验技术,高效液相色谱,紫外光谱,旋光度的测定,相对密度的测定等。改写了常用反应装置,加热、冷却与搅拌,萃取和洗涤,化合物的分离与提纯,沸点的测定及标准沸点,折射率的测定及标准折射率,红外吸收光谱及核磁共振谱等。增补与改写的内容主要是适应半微量和微量制备实验的要求,满足综合性实验、设计性实验与研究性实验的需要。有机化合物的反应及基本制备实验一篇是在第三版的有机化合物的反应和制备实验的基础上做了较大幅度的删改和增补。删去了对环境污染严重(如铬盐氧化)、操作技术不典型或反应类型重复的实验。将实验中使用沸点低、易燃、易爆的乙醚为溶剂、萃取剂、洗涤剂的地方都改成使用甲基叔丁基醚,后者有沸点较高、价格便宜、不易形成过氧化

物、与水形成共沸物以及易于干燥等优点。增加了金属有机化合物、杂环化合物、天然产物的制备与提取、有机电化学合成方面的实验,目的是适应不同专业方向的需要。在各校使用概率大的典型制备实验中都增写了相应的微量制备的操作步骤及装置,以供选用或对比。新增写的实验体现了有机化学的新反应和有机实验的新技术,例如苯甲醛的制备是利用非有机溶剂的相转移催化过氧化氢氧化苯甲醇的反应;异戊醇用碱处理的 γ -三氧化二铝脱水是科研成果转化来的,是由伯醇制备 α -烯烃的新技术;淀粉水解是酶催化反应。综合性实验、设计性实验和研究性实验三篇是新编着的内容,是提高性实验。其中有的是科研成果转化来的,有的是从杂志报导借鉴来的,作为开放性实验教学更合适些。从内容上讲,是前三篇的深化与扩充,例如,蒸馏及分馏,未知化合物的鉴别,高分子化合物,元素有机化合物,反应中间体三苯甲基碳正离子、负离子及自由基,手性化合物等;实验技术综合性增强,如有机混合物的分离、提纯和鉴别等;操作技术要求高,如微量制备,多步合成,对空气敏感化合物处理等;引进新的实验技术,如微波辐射促进有机反应,用分子识别的新概念和新技术拆分对映体;对有机化学实验的学习,更加全面深化,如有机化学制备实验反应的控制,有机化学反应产物的鉴定和有机化学实验条件的确定研究等;有机化学研究方法体现了理论研究与实验研究互相促进、紧密结合,如取代烷基苯氧化反应——取代苯甲酸的制备等。

常量实验和小量实验有利于实验技术全面训练,实验操作规范化和准确观察有机反应的各种物理化学变化现象,能体现出目标分子的“产率”、“纯度”等概念,获取工程设计的基础数据。随着分析、测试技术的发展出现了半微量和微量合成实验,其主要特点是节省实验经费,实验安全、省时,废弃物排放少有利于环境保护,符合绿色化学实验要求。但微量制备实验需要较精密的称量、计量、分析和相应的实验仪器设备(包括铁夹)配合。不同规模的制备实验具有互补性。常量、小量、半微量和微量实验没有本质的差别,把试剂的量按比例扩大或缩小,选择相应容量的仪器就可以操作,有可靠的实验结果。只是微量制备实验的某些仪器形状、作用不同,实验操作要求较高,应予以关注。这些是本书采用柔性实验规模的原因之一。

在教学安排上,一般是学生先做一些基本实验,掌握了一些基本实验方法、实验技术,经过综合性实验的训练,进行过设计实验的实践,再进入研究性实验。但也可以有不同的教学安排方法,这取决于实验室的条件、课程体系特点与要求、培养对象和教学方法等。例如,可以都按小量规模,也可以都按微量规模或混合规模等;可以先做某些基本实验,再选做一些综合性、设计性和研究性实验;也可以根据需把综合性、设计性和研究性实验中的部分内容作为基本实验。

为了规范操作,方便教学,随书配有《有机化学实验助学型课件》的CD-

ROM 光盘发行,还有相配套的《有机化学实验 CAI 教学课件》(2.0 版)另外发行。

本版由高占先负责修订,提供新实验和参加实验校核的有吴志勇、李令东、贾晓龙、李甲辉、宋雪旦、杨威、王永安、赵丽华等,高欣整理了书稿,于丽梅查阅了文献资料。课件由于丽梅组织高先锋、关宏宇、高彬、赵晋、吕菲菲等制作。大连理工大学袁履冰、迟玉兰、辛剑、孟长功、赵常志等教授对本书的初稿提出了宝贵的改进意见;由本书第二版主编吕俊民教授审稿,编者致以衷心的感谢。

编写综合性实验、设计性实验和研究性实验是一种探索,将常量、小量、半微量和微量制备实验贯通是一种尝试。由于编者的水平有限,书中谬误不妥之处在所难免,敬请读者提出批评指正。

编 者

2003 年春于大连理工大学

第三版前言

本书系按照国家教委审定的高等工业学校《有机化学课程教学基本要求(修订)》的要求和精神,综合使用本教材的各院校的建议和意见,结合各类学校有机化学实验教学现状,在周科衍、吕俊民主编的《有机化学实验》第二版教材的基础上修订而成的。

目前高等学校和科研单位普遍使用标准磨口玻璃仪器,很少使用塞子连接的仪器,故本书全部改用标准磨口仪器,去掉非磨口仪器,只是在适当的地方提一下塞子连接仪器的注意事项。为了压缩篇幅,将第二版中利用率不高的有机化合物的性质实验和有机化合物的元素定性分析实验删去;将不常选用的光化学反应和电化学反应有机合成方面的实验也删掉;每一类化合物的合成实验数目有所减少。第三版增加了部分新实验,有的是新的反应类型,如维蒂希反应;有的是实用技术,如常压催化氢化反应;有的使用特殊试剂,提高产物的选择性;有的是属于系列合成。与第二版相比,实验的总数目由70个减少到47个,删减实验中有12个是性质实验。

本课程的教学时数少,大多数学校将基本操作技能训练结合在合成实验中进行。第三版与第二版一样,不单独安排基本操作技能训练的实验,在修订过程中尽量将基本操作训练或用特殊实验技术的实验保留。第三版中仍采用一般常量制备实验与“小量化”规模实验相结合,便于各校“因地制宜”使用本书。本书进一步扩大波谱技术在合成化合物结构鉴定上的应用。第三版另一个特点是在满足反应类型多、基本操作全的合成实验要求外,尽量减少使用药品的种类,同时尽量使用便宜易得、对环境污染小的药品。本书的内容可以按需要选用单个合成实验,也可以按需要组合成为连续多步合成实验来安排教学。如环己醇氧化制备环己酮,再合成环己酮肟,最后合成己内酰胺;环己醇脱水制备环己烯,以后者为原料制备7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷;苯甲醛合成肉桂酸,后者加氢合成氢化肉桂酸;正丁醇合成1-溴丁烷,由后者合成苯基正丁基醚;乙醇合成乙酸乙酯,由后者合成3-丁酮酸乙酯等系列。

新增加的实验,浙江大学有机化学教研室进行了认真的实验校核,并提出了许多好的建议。工科有机化学课程指导小组及其他一些兄弟院校对本书修订内容的取舍也提出了宝贵的意见。编者认真地考虑了这些建议和意见,对初稿进行了修改。在此,对所有提出建议和意见的同志、对关心本书出版的同志致以深

切的谢意。

本书第三版由周科衍和高占先主要负责修订,参加实验校核和编写工作的还有大连理工大学化工学院张爱丽、王璧人、田雅珍、高昆玉、王永安等。

限于编者的水平,书中可能会存在错误与不妥之处,敬请使用本书的读者随时提出批评、指正。

编 者

1994 年 1 月于大连

第二版前言

本书第二版系按照 1980 年 5 月制订的高等工业学校《有机化学实验教学大纲》的要求和精神,并考虑到有机化学实验教学工作发展和提高的需要,对大连工学院有机化学教研室编《有机化学实验》1978 年第一版的内容作了较多的修改和部分更新。

本版新增 18 个制备实验和 4 个性质实验,并将化合物类别和反应类型增加为 22 种。全部实验数为 70 个。为了不多增加篇幅,删除了第一版中有些不太适合于在有机化学实验课中用的制备实验,或将有的制备实验改为性质实验。新增加的实验除了属于基本训练内容的实验外,还有一些属于提高性质的实验,这些可供学时数较多的课程或在有机化学实验的提高课中选用。

实验的操作方法仍为一般常量制备实验所用的方法,但为了节省药品和时间,并提高对实验操作的要求,在本版中将较多的制备实验改为“小量化”规模(固体产物约 2 g,液体产物 5~10 mL)。在全部 53 个制备实验中,小量化的为 39 个。如果由于仪器条件或其他原因不拟采用小量化的实验,一般均可按书中用量加 1~2 倍进行,实验步骤则不必作修改。

为了开扩学生的眼界,更好地适应现代合成方法和实验技术的发展,本版增加了一些新的合成方法和实验技术,如相转移催化、光化学反应、电化学反应、以碳烯和苯炔为活性中间体的合成等,并结合制备实验应用色谱、红外吸收光谱、核磁共振波谱等技术对产品进行分析鉴定;为了培养学生综合运用各门学科知识的能力,本版选编了少量综合技能的实验内容,如平衡常数和反应速率常数的测定等。此外,本版还增加了国内已渐普遍使用的磨口仪器的内容。

对更改为小量化的实验和新增加的实验,浙江大学和成都科学技术大学有机化学教研室进行了认真的实验校核,并提出了许多好的建议。其他兄弟院校也对本书的修订提出了许多宝贵的意见。高等学校工科化学教材编审委员会有机化学编审小组对初稿进行了复审。我们认真地考虑了这些意见,对初稿做了修改。在这里,我们对所有提出宝贵意见的同志致以深切的谢意。

本书第二版由周科衍和吕俊民主编和修订;参加实验校核和编写工作的还有大连工学院化工系汪允懋、包璞、王崇环、李炎光、言德贞、王红、左焕培、陈季曹、赵丽华、庄敏华、刘宗明、袁云程、王璧人、田雅珍、高昆玉、高占先、李忠义、杨

从贵、马淳、刘志广、杨光、吴宝庆、刘春华等。

限于编者水平,书中错误与不妥之处难于避免,敬希读者随时指正。

编 者

1984年6月

第一版前言

本书系根据 1977 年 11 月高等学校工科基础课化学课程教材编写会议所作决定而编写的。

本书以 1964 年周科衍等编的《有机化学实验》一书为基础并选取了近几年大连工学院有机化学实验讲义的一些内容。蛋白质的性质实验系由上海化工学院提供。全书包括有机化学实验一般知识及实验技术,有机化合物的性质实验,有机化合物的合成实验三个部分。对色谱(气相色谱、柱色谱、纸色谱、薄层色谱)及红外吸收光谱等实验技术作了初步介绍。合成实验中增添了催化脱氢等十七个实验。

在色谱和红外吸收光谱部分的编写和实验校核等工作中,大连工学院化工系分析中心和染料及中间体教研室、化工原理实验室等兄弟单位给予了热情帮助与指导。

新增加的实验内容,经过浙江大学和成都工学院进行实验校核,并提出了宝贵意见。

本书经高等学校工科《有机化学实验》教材审稿会审查。主审单位为成都工学院、浙江大学,参加审稿单位有上海化工学院、北京化工学院、华东石油学院、天津大学、广东化工学院、南京化工学院、浙江化工学院、山东化工学院、天津轻工业学院、河北化工学院、河北工学院等。对审稿会上提出的许多宝贵意见,我们在可能范围内作了修改。

参加本书编写和实验校核工作的有周科衍、吴宝庆、左焕培、袁云程、陈季曹、吕俊民、何仁、杨从贵、于秀英、汪允懋等同志。书中插图由杨从贵同志绘制。

限于编者水平,加以编写时间仓促,书中错误与不妥之处敬希读者随时指正。

编 者

1978 年 8 月

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581698/58581879/58581877

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn 或 chenrong@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社法律事务部

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)64014089 64054601 64054588

目 录

第一篇 有机化学实验室和有机化学实验的综合介绍	1
1.1 有机化学实验室的一般注意事项	1
1.2 有机化学实验室事故的预防与急救常识	1
1.2.1 事故的预防	1
1.2.2 有机化学品的毒性及化学废弃物排放	2
1.2.3 有机化学实验室事故急救常识	3
1.3 有机化学实验常用数据参考书	3
1.4 有机化学实验 CD-ROM	4
1.5 有机化学实验的规模	5
1.6 有机化学实验常用玻璃仪器及其保养	6
1.6.1 常用的玻璃仪器及用途	6
1.6.2 仪器的清洗和干燥	9
1.6.3 常用的反应装置	10
1.6.4 仪器的连接、装配和拆卸	13
1.7 实验预习和实验记录	15
1.7.1 实验预习和实验记录	15
1.7.2 实验记录示例	17
 第二篇 有机化学实验技术	 21
2.1 玻璃管的加工	21
2.1.1 玻璃管的清洗	21
2.1.2 玻璃管的切割	21
2.1.3 玻璃管的弯曲	22
2.1.4 玻璃管的拉伸	23
2.2 化学试剂的称量、计量和转移	24
2.2.1 化学试剂的称量	24
2.2.2 微量试剂的计量	24
2.2.3 微量液体试剂的转移	25
2.3 常用反应装置的加热、冷却和搅拌	26
2.3.1 加热与热浴	26
2.3.2 冷却与冷却剂	27
2.3.3 搅拌与搅拌器	27

2.4 萃取和洗涤	29
2.4.1 液-液萃取	29
2.4.2 液-固萃取	30
2.5 干燥与干燥剂	31
2.5.1 液体的干燥	31
2.5.2 固体的干燥	33
2.6 气体的吸收	33
2.7 液体化合物的分离与提纯	34
2.7.1 蒸馏	34
2.7.2 分馏	37
2.7.3 减压蒸馏	39
2.7.4 水蒸气蒸馏	44
2.8 固体化合物的分离与提纯	46
2.8.1 过滤	46
2.8.2 重结晶	48
2.8.3 升华	50
2.9 色谱分离技术	51
2.9.1 薄层色谱	52
2.9.2 柱色谱	54
2.9.3 纸色谱	56
2.9.4 气相色谱	56
2.9.5 高效液相色谱	60
2.10 有机化合物物理常数的测定	61
2.10.1 熔点的测定及温度计的校正	61
2.10.2 沸点的测定及标准沸点	64
2.10.3 折射率的测定及标准折射率	65
2.10.4 旋光度的测定及比旋光度	67
2.10.5 相对密度的测定	69
2.11 有机化合物结构的表征	70
2.11.1 红外吸收光谱	70
2.11.2 核磁共振谱	74
2.11.3 紫外吸收光谱	79
2.12 对空气敏感化合物的操作技术	80
 第三篇 有机化合物的反应及基本制备实验	 83
3.1 烃类	83
实验一 环己烯的制备	83
(一) 小量制备	83

(二) 微量制备	84
实验二 叔戊醇和异戊醇的脱水	85
(一) 叔戊醇用硫酸脱水	86
(二) 叔戊醇用 γ -三氧化二铝脱水	86
(三) 异戊醇用 γ -三氧化二铝脱水	87
(四) 异戊醇用碱处理的 γ -三氧化二铝脱水	87
(五) 脱水产物的气相色谱分析	87
3.2 卤烃	88
实验三 溴乙烷的制备	89
实验四 1-溴丁烷的制备	90
(一) 小量制备	90
(二) 微量制备	91
实验五 叔丁基氯水解反应速率的测定	92
3.3 醇	94
实验六 苯甲醇的制备	95
实验七 2-苯基乙醇的制备	96
实验八 环己醇的制备	97
(一) 异丙醇铝的制备	97
(二) 环己酮的还原	98
3.4 醚	100
实验九 正丁醚的制备	101
实验十 甲基叔丁基醚的制备	102
实验十一 苯基正丁基醚的制备	103
3.5 醛和酮	104
实验十二 苯甲醛的制备	105
实验十三 环戊酮的制备	105
3.6 羧酸	106
实验十四 己二酸的制备	107
实验十五 苯甲酸的制备	108
(一) 小量制备	108
(二) 微量制备(相转移催化法)	109
3.7 羧酸衍生物	110
实验十六 丁二酸酐的制备	111
实验十七 乙酸乙酯的制备	111
实验十八 乙酸正丁酯的制备	112
(一) 小量制备	112
(二) 半微量和微量制备	114
实验十九 邻苯二甲酸二正丁酯的制备	114

实验二十 乙酰苯胺的制备	116
(一) 小量制备	116
(二) 微量制备	117
3.8 硝基化合物	118
实验二十一 硝基苯的制备	118
实验二十二 对硝基苯胺的制备	120
3.9 胺	122
实验二十三 间硝基苯胺的制备	122
实验二十四 季铵盐的制备及其反应	123
3.10 重氮盐及其反应产物	124
实验二十五 邻氯苯甲酸的制备	125
实验二十六 重氮盐的制备及其反应	127
3.11 芳香族磺酸	129
实验二十七 对甲苯磺酸的制备	129
3.12 金属有机化合物	130
实验二十八 正丁基锂的制备及其含量分析	131
(一) 正丁基锂的制备	131
(二) 正丁基锂含量分析	131
3.13 杂环化合物	132
实验二十九 喹啉的制备	132
3.14 糖类化合物	134
实验三十 五乙酸葡萄糖酯的制备	134
(一) 五乙酸 α -葡萄糖酯的制备	134
(二) 五乙酸 β -葡萄糖酯的制备	135
实验三十一 五乙酸 β -葡萄糖酯异构成五乙酸 α -葡萄糖酯	136
实验三十二 酶催化淀粉的水解反应	136
(一) 酶催化水解	137
(二) 酸催化水解	137
3.15 维蒂希反应	138
实验三十三 反式二苯乙烯的制备	139
(一) 苄基膦酸二乙酯的制备	139
(二) 反式二苯乙烯的制备	139
(三) 小量甲醇钠的制备	141
(四) 亚磷酸三乙酯的制备	141
3.16 缩合反应	142
实验三十四 2-乙基-2-己烯醛的制备	144
实验三十五 肉桂酸的制备	145
(一) 小量制备	145

(二) 微量制备	146
实验三十六 3-丁酮酸乙酯的制备及其互变异构现象	147
(一) 小量制备	147
(二) 微量制备	148
(三) 3-丁酮酸乙酯平衡常数的测定	149
实验三十七 双酚 A 的制备	150
3.17 坎尼札罗反应	151
实验三十八 苯甲醇和苯甲酸的制备	151
实验三十九 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	152
3.18 傅列德尔-克拉夫茨反应	154
实验四十 苯乙酮的制备	154
3.19 霍夫曼酰胺降级反应	157
实验四十一 邻氨基苯甲酸的制备	157
3.20 碳烯和苯炔	159
实验四十二 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷的制备	161
(一) 小量制备	161
(二) 微量制备	163
实验四十三 三蝶烯的制备	163
3.21 常压催化加氢反应	165
实验四十四 氢化肉桂酸的制备	166
(一) 瑞尼 Ni 催化剂的制备	166
(二) 肉桂酸的催化加氢	166
3.22 电化学有机合成	169
实验四十五 碘仿的制备	170
3.23 天然产物的提取	171
实验四十六 从茶叶中萃取咖啡因	172
(一) 利用索氏提取器萃取	172
(二) 简易方法萃取	172
实验四十七 从红辣椒中提取红色素	173
(一) 薄层色谱法分离	173
(二) 柱色谱法分离	174
第四篇 综合性实验	175
4.1 蒸馏和分馏	175
实验四十八 丙酮与甲苯混合物的分离	175
(一) 小量规模分离	175
(二) 半微量规模分离	176
(三) 常量规模分离	177