

有机合成

第一集

H. 盖尔曼 A. 勃拉特 编

科学出版社

有 机 合 成

第 一 集

I—IX 卷的合訂本

編 輯 委 員 会

Henry Gilman

Roger Adams

H. T. Clarke

J. B. Conant

C. F. H. Allen

第二册編輯 A. H. Blatt

主 編

C. S. Marvel

C. R. Noller

F. C. Whitmore

前編輯委員會秘書

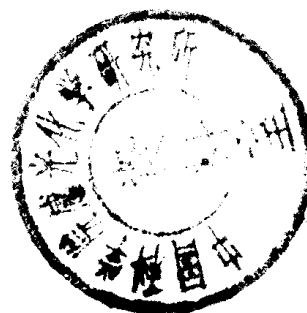
編輯委員會秘書

南京大学化学系有机教研組譯

科 学 出 版 社

1 9 5 7

H. Gilman and A. Blatt
ORGANIC SYNTHESSES
Collective Vol. 1 (1-9)
Second Edition 1951



有 机 合 成
(第 一 集)

翻 译 者 南 京 大 学 有 机 教 研 组
出 版 者 科 学 出 版 社
北京朝陽門大街117号
北京市書刊出版業營業許可証出字第061号
印 刷 者 中 华 书 局 上 海 印 刷 厂
总 經 售 新 华 书 店

1957年10月第一版 书号:0902 字数:545,000
1959年3月第二次印刷 开本:787×1092 1/16
(滬) 3,780-6,079 印张:30 1/2 插页:2

定价:(10) 5.40 元

內 容 提 要

“有机合成”(Organic syntheses)从1921年开始出版,每年出一卷,內登載各种有机化合物的制备方法。第一集是将1—9卷中的材料整理补充而編成的。譯本是根据第一集第二版翻譯的,包括260个有机化合物的制法。在每一个制法中,都有詳細的实驗步驟,实驗时应该注意的地方,以及制备同一化合物的其他方法。所有的实驗步驟都經過复核,因此比較可靠。

“有机合成”是有机化学中重要参考书之一。在实驗室中制备一个有机化合物时,往往先查“有机合成”,看其中是否有該化合物或相关化合物的制法。因此本书可供大学高年級学生、研究生及其他有机化学工作者参考用。

本书由南京大学化学系有机教研組王源身、王德粉、朱永、朱平仇、周庆立、胡宏紋、姚凤弥、施耀增、曾成、彭世珂、楊士英等同志翻譯,由李景晟、高济宇、陶桐三位教授校訂。

54517
5

原書第二版序

有机合成第一集第二版的編輯完全按照第一版的方式进行。这种方式已經証实是极其滿意的。在第一版使用的九年中发现了少数錯誤的地方，在实验步骤中并有許多增加和改进提出来。在逐年出版各卷有机合成中对这些錯誤已作了修正，并对增加或改进的地方作了註解。这些修正、增加和改进已編入第一集第二版的正文中。編者謹向指出錯誤和增加与改进的所有的人表示謝意。

在下列化合物的制备中，包括新的或改良的实验步骤：氫氯化苯甲脒，己二酸，*dl*-氨基丙酸，溴代烃，二苯甲醇，1-氯丁烷， β -氯丙酸，环己烯，2, 2'-联苯，二甲酸，苯甲醯甲酸，1, 4-萘醌，过苯甲酸，以及从铂屑或廢铂催化剂制还原铂催化剂的方法。

由于近十年来工业发展的結果，第一集第一版中所叙述的許多产物現在都可以用比九年前低得多的价格买到。假若一种化学药品可以用每公斤五元(指美金——譯者)左右或更低的价格买到，它的制备在絕大多数的实验中未必是經濟的。在一种化学药品可以用这种价格买到时，它的制备方法上都加有一个“*”星号。这些在市場上买得到的化学药品的制备方法在第二版中都保留下来了，这是因为它們具有教育上的意义：因为它們能够說明具有一些普遍性的方法，也能用来制备市場上还买不到的类似化合物；因为这些化合物即使在市場上买得到，在許多实验室中仍然要制备它們。

文献查到，化学摘要 34 卷(1940)为止，有制备价值的方法都收录了。不过引用的文献并不要求完全。为了全面查閱文献的便利起見，在每一制备中加入了制出的化合物在化学摘要索引中的名称(当这些名称和常用的名称不同时)作为副标题(在中文中只有一个名称时已將副标题删去——譯者)。

愉快地感謝 C. F. H. Allen, E. J. Crane, Henry Gilman, John R. Johnson, R. L. Shriner, 及 Therese Blatt 的协助。

原書第一版序

有机合成是登載有机化合物适当制法的一种年刊。每一套实验方法都曾經在提出者实验室以外的另一实验室中用复核的方式鑑定过。第一卷出版于1921年，第九卷出版于1931年。

目前的第一集是前九卷中所包含的材料澈底修訂。在下一集中打算包括已經出版和將要出版的十至十九卷中的制备方法。

这一集有几个目标，希望它們的实现会使这个叢刊的用途更加扩大。第一，在一本书中有許多化合物的制法是很方便的。第二，采用新的或改良的方法来代替或补充旧的制法。新的方法是在己二酸，二苯羥乙酸，环己基甲醇，二苯甲醯甲烷，*d*-穀氨酸，氨基乙酸，*dl*-甲基乙基乙酸，四羥甲基甲烷及丙苯中。第三，作了大量的比較細微，但却是很重要的修正，也編入了改善个别制法的許多建議。第四，在一集中由于包括許多制法，有几种有用的索引就更合实用。仪器的插图已重新画过，腐蝕性液体和溶剂的量也同时用毫升和克表明。

制法的編排有几种合用的方法。这里所選擇的一种是每年出版各卷中所用的按字母次序排列的方法。不过在索引中却包括另外两种排列方法，其中一种是反应类型索引，这是將部分制法按照象鹵化、氧化等明确的反应排列。同时还指出了使反应进行所用的試剂。这种体系对于現在还未列入的特殊化合物其制备中实验条件的選擇是有价值的。另一种排列方法是化合物类型索引，其中將各种制法分列在象酸、酮等明显的标题下，便用这两种索引、按照字母排列的目录表和总索引，对于希望在实验課程中使用多步合成的人就可以立刻選擇出象丙烯醇， \rightarrow 3-溴丙烯 \rightarrow 二丙烯腈 \rightarrow 二丙烯腈胺这样的一系列制法。

在上述各种索引以外，还有分子式索引和插图索引。在找寻有几个通用名称的化合物的制法时，分子式索引会有帮助的。

对一个化合物的参考文献并不要求包括已发表过的每一种制法。却是只限于那些具有現在制备价值的方法。1931年12月1日以前的文献都查过。

編者对提出的許多修正和建議表示深切的感謝。其中一部分已在个别的制法中声明过了。編者对下列諸位的宝贵协助也表示感謝：Henry Gilman 夫人，W. E. Catlin 先生，E. J. Crane 博士，J. B. Dickey 博士，W. W. Hartman 先生，H. J. Harwood

博士, Reid Hunt 博士, J. R. Johnson 博士, A. M. Patterson 博士, R. V. Young 先生。

对于改进这个叢刊中每年各卷或各集刊的建議和修正都衷心地欢迎。希望提出新的或改良的有制备价值的方法,編輯委员会秘書將誠悬地接受。

目 录

二乙醇缩乙醛 Acetal	1
乙酰胺 Acetamide	2
乙酰胍鹽 Acetamidine Hydrochloride	4
对-乙酰氨基苯磺酸 <i>p</i> -Acetaminobenzenesulfonic Acid	6
对-乙酰氨基苯磺酰氯 <i>p</i> -Acetaminobenzenesulfonyl Chloride	7
戊酮-[3]-二酸-[1,5] Acetonedicarboxylic Acid	8
α -乙酰基苯乙酸和 α -乙酰基苯乙酰氯 Acetylmandelic Acid and Acetylmandelyl Chloride	10
磷-羧基苯磺酸铵 Acid Ammonium <i>o</i> -Sulfobenzoate	11
丙烯醛 Acrolein	12
己二酸 Adipic Acid	15
<i>dl</i> -氨基丙酸 <i>dl</i> -Alanine	17
溴代烷和两碳二溴代烷 Alkyl and Alkylene Bromides	20
丙烯醇 Allyl Alcohol	31
丁烯-[3]-腈 Allyl Cyanide	34
α -氨基正己酸 α -Amino- <i>n</i> -Caproic Acid	36
鹽酸-4-氨基萘酚-[1] 1,4-Aminonaphthol Hydrochloride	37
对-氨基苯乙酸 <i>p</i> -Aminophenylacetic Acid	40
金紅三羧酸铵 Ammonium Salt of Aurin Tricarboxylic Acid	41
去水-2-羟基-3-硝基苯甲酸 Anhydro-2-Hydroxymercuri-3-Nitrobenzoic Acid	42
苯甲醚 Anisole	44
9-氧代-9,10-二氢蒽 Anthrone	46
催化还原器 Apparatus for Catalytic Reduction	47
<i>l</i> -阿刺伯糖 <i>l</i> -Arabinose	52
对-氨基苯胂酸 Arsanilic Acid	54
胂基乙酸和偶胂乙酸 Arsonoacetic Acid and Arsenoacetic Acid	56
对-胂基苯氧乙酸 <i>p</i> -Arsonophenoxyacetic Acid	58
4-苯丁烯-[3]-酮-[2] Benzalacetone	59
1,3-二苯丙烯-[2]-酮-[1] Benzalacetophenone	61
<i>N</i> -重苄基苯胺 Benzalaniline	62
3-苯-4,4-二甲基戊烯-[1]-酮-[3] Benzalpinacolone	63

苯甲酰苯胺 Benzanilide.....	64
苯磺酰氯 Benzenesulfonyl Chloride.....	65
二苯乙二酮 Benzil	68
二苯羧乙酸 Benzilic Acid.....	69
二苯甲醇 Benzohydrol	71
苯甲酐 Benzoic Anhydride.....	72
1,2-二苯羧乙酮 Benzoin	74
二苯甲酮 Benzophenone	75
苯甲酰六氢吡啶 Benzoyl Piperidine.....	78
1,3-二苯丙酮-[1] Benzylacetophenone	80
N-苄苯胺 Benzylaniline	81
苯甲酸苄酯 Benzyl Benzoate	82
苯乙腈 Benzyl Cyanide	84
对-溴苯乙酮 <i>p</i> -Bromoacetophenone.....	86
3-溴-4-氨基甲苯 3-Bromo-4-Aminotoluene.....	88
对-溴联苯 <i>p</i> -Bromobiphenyl	89
α -溴正己酸 α -Bromo- <i>n</i> -Caproic Acid	91
2-溴乙醇 2-Bromoethanol	92
N- β -溴乙基磷苯二甲酰亚胺 β -Bromoethylphthalimide	94
α -溴萘 α -Bromonaphthalene	96
间-溴硝基苯 <i>m</i> -Bromonitrobenzene	97
2-溴-3-硝基苯甲酸 2-Bromo-3-Nitrobenzoic Acid.....	99
对-溴-对-溴苯乙酮 <i>p</i> -Bromophenacyl Bromide.....	100
对-溴苯酚 <i>p</i> -Bromophenol	101
β -溴丙酸 β -Bromopropionic Acid	104
间-溴甲苯 <i>m</i> -Bromotoluene	105
邻-溴甲苯 <i>o</i> -Bromotoluene	106
对-溴甲苯 <i>p</i> -Bromotoluene	108
正丁酸正丁酯 <i>n</i> -Butyl <i>n</i> -Butyrate.....	109
氨基甲酸正丁酯 <i>n</i> -Butyl Carbamate	111
1-氯丁烷 <i>n</i> -Butyl Chloride	112
2-氯-2-甲基丙烷 <i>tert.</i> -Butyl Chloride.....	114
对-甲苯磺酸正丁酯 <i>n</i> -Butyl <i>p</i> -Toluenesulfonate	115
正丁酰氯 <i>n</i> -Butyryl Chloride	117
邻-苯二酚, Catechol.....	118
氯乙酰胺 Chloroacetamide	122

邻-氯苯甲酰氯 <i>o</i> -Chlorobenzoyl Chloride	125
γ -氯丁腈 γ -Chlorobutyronitrile	124
2-氯环己醇 2-Chlorocyclohexanol	125
对-氯汞苯甲酸 <i>p</i> -Chloromercuribenzoic Acid	127
邻-氯汞苯酚 <i>o</i> -Chloromercuriphenol	128
间-氯硝基苯 <i>m</i> -Chloronitrobenzene	129
硫代异氰酸对氯苯酯 <i>p</i> -Chlorophenyl Isothiocyanate	131
β -氯丙酸 β -Chloropropionic Acid	132
邻-氯甲苯和对-氯甲苯 <i>o</i> -Chlorotoluene and <i>p</i> -Chlorotoluene	135
肌酐 Creatinine	137
对-甲苯酚 <i>p</i> -Cresol	139
<i>N</i> -亚硝基- β -苯胺铁酞 Cupferron	141
氰乙酰氨基 Cyanoacetamide	143
α -氰- β -苯丙烯酸 α -Cyano- β -phenylacrylic Acid	144
环己烯 Cyclohexene	146
1,2-环氧环己烷 Cyclohexene Oxide	148
3-环己基-2-溴丙烯 3-Cyclohexyl-2-Bromopropene	149
环己基甲醇 Cyclohexylcarbinol	150
3-环己基丙炔 3-Cyclohexylpropyne	153
环戊酮 Cyclopentanone	154
<i>l</i> -胱氨酸 <i>l</i> -Cystine	155
乙二酸氢-4-氨基-4-甲基戊酮-[2] Diacetonamine Hydrogen Oxalate	157
4-羟基-4-甲基戊酮-[2] Diacetone Alcohol	159
二丙烯胺 Diallylamine	161
二丙烯酰胺 Diallylcyanamide	162
二苯甲醚甲烷 Dibenzoylmethane	164
9,10-二溴蒽 9,10-Dibromoanthracene	166
2,3-二溴丙烯 2,3-Dibromopropene	167
α, γ -二氯丙酮 α, γ -Dichloroacetone	169
对-二甲氨基苯甲醛 <i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyde	171
对-二甲氨基二苯甲酮 <i>p</i> -Dimethylaminobenzophenone	173
3,5-二硝基苯甲醚 3,5-Dinitroanisole	175
二硫化二硝基苯基 Di- <i>o</i> -Nitrophenyl Disulfide	176
2,2'-联苯二甲酸 Diphenic Acid	177
二苯乙酸 Diphenylacetic Acid	179
1,1-二苯乙烯 1,1-Diphenylethylene	180

二苯汞 Diphenylmercury	182
1,1-二对甲苯乙烷 1,1-Di- <i>p</i> -Tolyethane	183
二对甲苯汞 Di- <i>p</i> -Tolylmercury	185
3-氯环氧-[1,2]-丙烷 Epichlorohydrin	186
乙酰乙酸乙酯 Ethyl Acetoacetate	187
戊酮-[3]-二酸-[1,5]-二乙酯 Ethyl Acetonedicarboxylate	189
乙酰丙酮酸乙酯 Ethyl Acetopyruvate	190
对-氨基苯甲酸乙酯 Ethyl <i>p</i> -Aminobenzoate	192
苯甲酰甲酸乙酯 Ethyl Benzoylformate	193
溴丙二酸二乙酯 Ethyl Bromomalonate	196
β -溴丙酸乙酯 Ethyl β -Bromopropionate	197
正丁基乙酰乙酸乙酯 Ethyl <i>n</i> -Butylacetoacetate	198
正丁基丙二酸二乙酯 Ethyl <i>n</i> -Butylmalonate	200
肉桂酸乙酯 Ethyl Cinnamate	201
氰乙酸乙酯 Ethyl Cyanoacetate	203
β -羟基丙腈 Ethylene Cyanohydrin	205
原甲酸乙酯 Ethyl Orthoformate	207
乙二酸二乙酯 Ethyl Oxalate	209
氧代丙二酸二乙酯 Ethyl Oxomalonate	212
苯乙酸乙酯 Ethyl Phenylacetate	215
邻-苯二甲酰亚氨基丙二酸二乙酯 Ethyl Phthalimidomalonate	216
丙烷-1,1,2,3-四羧酸四乙酯 Ethyl Propane-1,1,2,3-Tetracarboxylate	218
呋喃 Furan	219
2-呋喃甲酸和2-呋喃甲醇 2-Furancarboxylic Acid and 2-Furylcarbinol	221
糠醛 Furfural	224
4-[2-呋喃]-丁烯-[3]-酮-[2] 2-Furfuralacetone	226
乙酸-2-呋喃甲酯 2-Furylmethyl Acetate	228
<i>d</i> -谷氨酸 <i>d</i> -Glutamic Acid	229
戊二酸 Glutaric Acid	231
1,3-二氯丙醇-[2] Glycerol α,γ -Dichlorohydrin	234
3-氯丙醇-[1,2] Glycerol α -Monochlorohydrin	236
3-苯氧基丙二醇-[1,2] α -Glyceryl Phenyl Ether	238
氨基乙酸 Glycine	239
脲酸胍 Guanidine Nitrate	242
正庚醇 <i>n</i> -Heptyl Alcohol	244
正己醇 <i>n</i> -Hexyl Alcohol	246

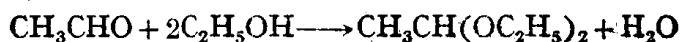
硫酸脒 Hydrazine Sulfate	248
氢化肉桂酸 Hydrocinnamic Acid	250
氰化氢(无水) Hydrogen Cyanide (Anhydrous)	253
苯三酚-[1,2,4]三乙酸酯 Hydroxyhydroquinone Triacetate	254
羟氨盐酸盐和丙酮肟 Hydroxylamine Hydrochloride and Acetoxime	256
β -羟丙酸 β -Hydroxypropionic Acid	258
碘苯 Iodobenzene	259
对-碘苯甲酸 <i>p</i> -Iodobenzoic Acid	261
邻-碘苯酚 <i>o</i> -Iodophenol	262
二氢茛二酮-[2,3] Isatin	263
乙烯酮 Ketene	266
戊酮-[4]-酸 Levulinic Acid	269
苯羟乙酸 Mandelic Acid	270
<i>l</i> -薄荷酮 <i>l</i> -Menthone	273
1,3,5-三甲苯 Mesitylene	274
4-甲基戊烯-3-酮-[2] Mesityl Oxide	277
甲胺盐酸盐 Methylamine Hydrochloride	279
庚酮-[2] Methyl <i>n</i> -Amyl Ketone	282
β -甲基蒽醌 β -Methylanthraquinone	284
亚甲基氨基乙腈 Methyleneaminoacetonitrile	285
二溴甲烷 Methylene Bromide	287
二碘甲烷 Methylene Iodide	288
6,7-二羟基-4-甲基苯并-1,2-嘧啶酮 4-Methylesculetin	290
外消旋甲基乙基乙酸 <i>dl</i> -Methylethylacetic Acid	291
α -甲基 d -葡萄糖甙 α -Methyl d -Glucoside	293
辛醇-[2] Methyl- <i>n</i> -Hexylcarbinol	295
α -甲基甘露糖甙 α -Methyl Mannoside	298
间-硝基苯甲酸甲酯 Methyl <i>m</i> -Nitrobenzoate	299
甲基红 Methyl Red	301
氯甲醚 Monochloromethyl Ether	303
十四酸 Myristic Acid	305
β -萘酚苯基氨基甲烷 β -Naphthol Phenylaminomethane	306
1,4-萘醌 1,4-Naphthoquinone	308
菸酸 Nicotinic Acid	310
邻-硝基苯胺 <i>o</i> -Nitroaniline	312
10-硝基-9-氧代-9,10-二氢蒽 Nitroanthrone	313

间-硝基苯甲酸 <i>m</i> -Nitrobenzoic Acid	314
对-硝基苯甲酸 <i>p</i> -Nitrobenzoic Acid	316
对-硝基苯甲酰氯 <i>p</i> -Nitrobenzoyl Chloride	317
对-硝基苯乙腈 <i>p</i> -Nitrobenzyl Cyanide	319
间-硝基肉桂酸 <i>m</i> -Nitrocinnamic Acid	320
硝基胍 Nitroguanidine	321
硝基甲烷 Nitromethane	323
间-硝基苯酚 <i>m</i> -Nitrophenol	325
对-硝基苯乙酸 <i>p</i> -Nitrophenylacetic Acid	327
3-硝基-磷-苯二甲酸 3-Nitrophthalic Acid	328
3-硝基-磷-苯二甲酐 3-Nitrophthalic Anhydride	330
亚硝基-β-萘酚 Nitroso-β-Naphthol	331
β-硝基苯乙烯 Nitrostyrene	333
间-硝基甲苯 <i>m</i> -Nitrotoluene	335
硝基脲 Nitrourea	336
<i>d</i> -及 <i>l</i> -辛醇-[2] <i>d</i> - and <i>l</i> -Octanol-2	337
草酸(无水) Oxalic Acid (Anhydrous)	339
四羧甲基甲烷 Pentaerythritol	343
1,5-二溴戊烷 Pentamethylene Bromide	345
戊烯-[2] 2-Pentene	347
过苯甲酸 Perbenzoic Acid	348
γ-苯氧基溴丙烷 γ-Phenoxypropyl Bromide	351
苯乙酸 Phenylacetic Acid	352
苯乙炔 Phenylacetylene	353
苯乙烯 Phenylethylene	355
苯肼 Phenylhydrazine	357
β-苯胺 β-Phenylhydroxylamine	359
硫代异氰酸苯酯 Phenyl Isothiocyanate	361
4-苯氨基脲 4-Phenylsemicarbazide	363
苯丁二酸 Phenylsuccinic Acid	364
苯脲和对称二苯脲 Phenylurea and <i>sym</i> -Diphenylurea	366
苯三酚-[1,3,5] Phloroglucinol	367
磷-苯二甲酰亚胺 Phthalimide	369
水合吡啶醇 Pinacol Hydrate	370
吡啶酮 Pinacolone	373
还原用的铂催化剂 Platinum Catalyst for Reductions	374

正丙苯 <i>n</i> -Propylbenzene.....	379
吡咯 Pyrrole.....	381
丙酮酸 Pyruvic Acid.....	382
1,4-二羟基醌 Quinizarin.....	384
喹啉 Quinoline.....	386
对-苯醌 Quinone.....	389
硫酸氨基脒 Semicarbazide Sulfate.....	391
对-肿基苯氨基乙酰胺钠 Sodium <i>p</i> -Arsono- <i>N</i> -Phenylglycinamide.....	394
对-羟基苯肿酸钠 Sodium <i>p</i> -Hydroxyphenylarsonate.....	395
对-甲苯亚磺酸钠 Sodium <i>p</i> -Toluenesulfinate.....	397
苯环氧乙烷 Styrene Oxide.....	398
邻-磺基苯甲酐 <i>o</i> -Sulfobenzoic Anhydride.....	399
<i>dl</i> -酒石酸 <i>dl</i> -Tartaric Acid.....	401
2-氨基-1,2,3,4-四氢萘 <i>ac</i> -Tetrahydro- β -Naphthylamine.....	403
硫酚 Thiophenol.....	406
硫代光气 Thiophosgene.....	408
2-甲-5-异丙苯醌 Thymoquinone.....	412
邻-甲苯甲腈和对-甲苯甲腈 <i>o</i> -Tolunitrile and <i>p</i> -Tolunitrile.....	414
对-甲苯甲醚-邻-苯甲酸 <i>p</i> -Toluy- <i>o</i> -Benzoic Acid.....	416
氯化对-甲苯汞 <i>p</i> -Tolylmercuric Chloride.....	418
1,2,3-三溴丙烷 1,2,3-Tribromopropane.....	419
1,2,3-丙烷三羧酸 Tricarballic Acid.....	421
三甲基乙酸 Trimethylacetic Acid.....	422
三甲胺 Trimethylamine.....	425
三甲胺盐酸盐 Trimethylamine Hydrochloride.....	427
3-氯丙醇-[1] Trimethylene Chlorohydrin.....	429
戊二腈 Trimethylene Cyanide.....	431
三甲基没食子酸 Trimethylgallic Acid.....	432
甘油十四酸酯 Trimyristin.....	433
1,3,5-三硝基苯 1,3,5-Trinitrobenzene.....	435
2,4,6-三硝基苯甲酸 2,4,6-Trinitrobenzoic Acid.....	436
三苯胺 Triphenylamine.....	438
三苯甲烷 Triphenylmethane.....	440
三苯锡 Triphenylstibine.....	442
氧(杂)蒽酮 Xanthone.....	443
氧(杂)蒽醇 Xanthidrol.....	445

反应类型索引	447
化合物类型索引	454
分子式索引	461
插图索引	466
总索引	467

二乙醇縮乙醛



提出者: Horner Adkins 及 B. H. Nissen.

复核者: H. T. Clarke 及 J. H. Bishop.

1. 实验步骤

在4升瓶中放置1050克(1305毫升, 21.7克分子)95%的乙醇和200克(1.8克分子)粒状无水氯化钙(註1)。把混合物浸入冰水中使它冷到8°或以下, 然后沿着瓶壁慢慢加入500克(620毫升, 11.4克分子)才蒸馏过的乙醛(沸点20—22°), 使它在氯化钙的醇溶液上形成一液层。用木塞将瓶塞紧, 用力摇动几分钟(註2)。然后在室温放置一到两天, 并定时摇动。一两小时后混合物就分成两层; 在第一个二十四小时后两液层的体积并没有显著改变。

把上层溶液(重1280—1285克)分开, 用水洗涤三次, 每次用330毫升水, 这时重量减至990—995克。所得油状物用25克无水碳酸钾干燥, 然后用一高效分馏柱(至少长90厘米)(註3)进行分馏。收集在101—103.5°馏出的部分, 这就是纯粹的二乙醇縮乙醛。这样分馏一次或两次后, 可得产物700—720克。如把低沸点馏分及残液用少量的水洗涤, 干燥后再进行分馏, 则产量可更加提高, 一共可以得到790—815克(理论产量的61—64%)。(註4)。

2. 附註

1. 用无水氯化钙是非常重要的, 假使含有结晶水, 则溶液分成两层的时间将大为延迟产量也减低得很多。另一方面, 用无水乙醇代替95%乙醇倒没有看出来有多大好处。

2. 混合乙醛与氯化钙乙醇溶液时, 温度升高很多; 因此在均匀混合之前必须将试剂冷却并将瓶口塞住; 否则由于挥发可能造成损失。

3. 已经试用满意的分馏柱是它的上端有冷凝装置的^[1]。

4. 有人建议将乙醛直接蒸到乙醇和氯化钙的混合物中, 乙醛可从三聚乙醛与少量硫酸共热放出, 这样得到的二乙醇縮乙醛的产量比用上面的实验步骤制得的低。

(V. H. Wallingford, 私人通信)

3. 制备方法

二乙醇縮乙醛可以用下列方法制备: 在少量无机酸^[2] Twitchell 试剂^[3], 或某些金

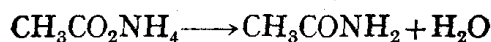
1107492

属鹽^[4]存在下使乙醛与乙醇作用;在硫酸及汞鹽^[5]存在下使乙炔与乙醇作用;用氯化氫作催化劑^[6]使乙醛与矽酸四乙酯作用;用氯化氫或对甲苯磺酸作催化劑^[7]从三聚乙醛及乙醇制备;在氯化鈣及微量的氯化氫存在下^[8]从四聚乙醛与乙醇制备。上面的实验步骤基本上是 Adkins 和 Nissen^[9]的。

参 考 文 献

- [1] Clarke and Rahrs, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 349 (1923).
 [2] Geuther, *Ann.* **126**, 62 (1863); Fischer and Giebe, *Ber.* **30**, 3053 (1897).
 [3] Zaganaris, *Ber.* **71**, 2002 (1938).
 [4] King and Mason, *Brit. pat.* 101,428 [*C. A.* **11**, 86 (1917)] and *U. S. pat.* 1,312,186 [*C. A.* **13**, 2536 (1919)].
 [5] Reichert, Bailey and Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 1552 (1923); Consortium Elektrochem. Ind. Ges., *Brit. pat.* 257,622 [*C. A.* **21**, 3057 (1927)] and 264,791 [*C. A.* **22**, 243 (1928)].
 [6] Helferich and Hansen, *Ber.* **57**, 795 (1924).
 [7] Beduwe, *Bull. soc. chim. Belg.* **34**, 41 (1925). 又見 *Soc. anon. des distilleries des Deux-Sevres*, *Brit. pat.* 283, 112 [*C. A.* **22**, 3893 (1928)] and *Fr. pat.* 646,666 [*C. A.* **23**, 2191 (1929)].
 [8] Fouque and Cabanac, *Bull. soc. chim.* (4) **39**, 1184 (1926).
 [9] Adkins and Nissen, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 2749 (1922); Adams and Adkins, *ibid.* **47**, 1358 (1925); Adkins and Broderick, *ibid.* **50**, 178 (1928).

乙 醛 胺*



提出者: G. H. Coleman 及 A. M. Alvarado.

复核者: H. T. Clarke 及 E. R. Taylor.

1. 实验步骤

在5升燒瓶中放置3千克(2860毫升, 50.0克分子)冰醋酸,加入相当于400克(23.5克分子)氨的碳酸铵(註1)。將燒瓶用單孔塞塞住,在塞子上裝置一个90厘米長的高效分餾柱,并接上冷凝管和受器。可以用150—200厘米長的空气冷凝管。加热使燒瓶內的混合物緩和沸騰,調節火焰的大小使蒸餾速度每小时不超过180毫升。像这样連續蒸餾8—10小时,直到分餾柱上端的溫度到110°为止。餾出物达1400—1500毫升,是水和乙酸的混合物。調換受器后,慢慢加强火焰,用同样的速度繼續蒸餾,直到分餾柱上端的溫度升到140°时为止。餾出物达500—700毫升;其中大部分是乙酸,可