

高等学校教学参考书

有机化学实验教学指导

周科衍 高占先 主编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机化学实验教学指导

周科衍 高占先 主编

高等教育出版社

(京)112 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学实验教学指导/周科衍主编. - 北京:高等教育出版社,1997

高等学校教学参考书

ISBN 7-04-005935-5

I. 有… II. 周… III. 有机化学-化学实验-高等学校-教学参考资料 IV. 062-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 21201 号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

高等教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 6.875 字数 170 000

1997 年 7 月第 1 版 1997 年 7 月第 1 次印刷

印数 0 001 - 1 842

定价:7.00 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印

内 容 提 要

本书是为配合周科衍、高占先主编的《有机化学实验》(第三版)编写的教学参考书。

本书共编入 38 个实验,其内容包括:将历年来开出的有机化学实验中遇到的问题,从教学的角度进行研究和改进;从不同的侧面,用不同的方法对各校开出概率较高的实验的操作条件进行对比研究;把用不同方法制备同一个化合物和用同一种原料控制不同操作条件制备不同化合物的实验放到一起进行研究;在经典的有机化学实验基础上,延伸到非经典有机化学实验上,使之接近于化工生产实际。每个实验除讲清反应原理及操作步骤外,还列有操作要点和说明、问题研究及讨论、教学法等,部分实验附有参考文献。

本书是学有余力学生、参加指导有机化学实验的在读研究生和青年教师提高的指导书,也可供从事某些有机化工生产的工程技术人员参考。

前 言

有机化学是一门实践性很强的学科。目前,与有机化学讲课时数相比,有机化学实验教学学时数偏少。在此情况下,有机化学实验教学既要训练好学生的基本操作,又要培养好学生的科学实验方法,我们认为,在有机化学实验中,不追求合成实验的最高产率,而是着眼于减少试剂用量、缩短反应时间以及采取某些措施取得满意的产率和产物质量;不追求做过多的实验,而是强调熟练掌握、深刻认识做过的每一个实验;在做好经典的有机化学实验的基础上,适当地向非经典的有机化学实验扩展、向相关学科实验渗透、向生产实际靠近。为此我们编写了这本书。其内容包括:(1)把已开出的教学实验中发现的问题,从教学的角度进行研究和改进,使实验操作更合理、化学反应过程更清楚,通过做这些实验有更多的收益;(2)对教材中各校开出概率高的一些实验的操作条件,从不同的侧面、用不同的方法进行对比研究,通过实验操作、现象观察、再经思考、总结、归纳、推理等形成对实验操作、有机反应、化合物性质等规律性的认识,从中受到科学方法的训练;(3)用不同的原料或不同的方法制备同一个化合物和用相同原料在不同操作条件下合成不同的产物,以扩大眼界,开拓思路;(4)把实验教材上的某些反应稍作展开,就是现代化学工业生产过程,或在经典的实验基础上,延伸到非经典的实验,使实验教材适当地联系生产实际,反映工科有机化学实验教学的特点。

在1-溴丁烷的制备中,浓硫酸改用62%的硫酸,减少了溴化氢的污染,同时加热回流时间从2 h减少到0.5 h;在乙酸正丁酯的制备中,采用共沸分水反应装置,整个实验可在4 h内完成;用苯氯甲烷水解法制备苯甲醇,采用相转移催化技术,大幅度减少了实验时间。

从反应深度研究来说,在1-溴丁烷的制备中,气相色谱分析1-溴丁烷中含有1%~2%的2-溴丁烷,经研究后者有可能来自 S_N1 机理,也可能来自副反应丁醇脱水生成的丁烯,丁烯与溴化氢加成生成2-溴丁烷。正丁醛在4%氢氧化钠溶液作用下合成2-乙基-2-己烯醛,粗产物蒸馏中出现混浊现象,意味着粗产物中含有一定量的 β -羟基醛,在蒸馏的温度下继续脱水反应。在较低温度下,用2%氢氧化钠溶液进行反应,则中间产物 β -羟基醛变为主要产物。从硝基苯制备的副产物的研究入手,引导出苯硝化氧化法制备2,4-二硝基苯酚的实验。

增加了用碳酸钠法制备环己酮肟、多聚磷酸法制备己内酰胺和对氯苯乙酮的制备及其结构的证明等经典有机化学实验,以补充教材的不足。环己烯的制备和邻苯二甲酸二正丁酯的制备,在经典实验方法的基础上分别延伸到固体酸催化的环己醇气相脱水制备环己烯和非质子酸催化的邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯及对苯二甲酸二(2-乙基己)酯的制备等非经典实验方法。利用苯甲酰胺降级反应不仅合成了中间体N-溴代苯甲酰胺,还测定了重排反应的速率、反应级数和反应活化能,把有机化学实验向物理化学实验渗透。

连续法合成乙酸乙酯和正丁醇催化脱氢制备正丁醛是工业过程的模拟。工业产品烷醇酰胺的合成是属多步合成,也被引进本书。

总之,上述这些实验都是为了提高有机化学实验教学质量所进行的探索性工作。

本书力求做到既是学生进行实验的指导书、学有余力的学生深入学习的教科书,又是参加指导有机化学实验的在读研究生和青年教师提高的参考书。通过使用本书可以在不同程度上加深对有机化学的认识。

本书由周科衍、高占先主编,言德贞、吕俊民、左焕培、陈季曹、蒋景阳、张爱丽、王杰、夏志高和王之建等参加了编写工作。本书

承浙江大学有机化学教研室初审,清华大学刘庄教授复审,高等学校工科有机化学课程指导小组扩大会议曾对本书目录的编排进行了审查,提出了许多宝贵意见。编者致以衷心的感谢。

编写有机化学实验教学指导书是一种尝试,由于水平有限,内容定有不妥和错误之处,敬请广大读者批评指正。

编者

1994年7月于大连

责任编辑	白淑琴
封面设计	王喆
责任绘图	李维平
版式设计	杨凤玲
责任校对	秦凤英
责任印制	杨明

目 录

一、蒸馏和分馏	(1)
实验 蒸馏和分馏	(2)
二、由醇制备卤代烷	(11)
实验一 溴乙烷的制备	(14)
实验二 1-溴丁烷的制备	(18)
实验三 在1-溴丁烷的制备中2-溴丁烷生成机理的探讨	(25)
实验四 2-甲基-4-溴丁烷的制备	(29)
实验五 氯代环己烷的制备	(33)
三、醇的制备	(35)
实验一 苯甲醇的制备(相转移催化法)	(35)
实验二 环己醇的制备(硼氢化钠还原法)	(39)
四、环己烯的制备	(41)
实验一 质子酸催化法制备环己烯	(43)
实验二 路易斯酸催化法制备环己烯	(46)
五、正丁基苯基醚的制备(相转移催化法)	(49)
六、正丁醇的氧化和催化脱氢	(53)
实验一 正丁醇氧化制备正丁醛	(54)
实验二 正丁醇氧化制备正丁酸	(59)
实验三 正丁醇氧化制备正丁酸正丁酯	(62)
实验四 正丁醇催化脱氢制备正丁醛	(64)
七、2-乙基-2-己烯醛的制备	(70)
八、环己酮肟的制备(碳酸钠法)	(76)
九、己内酰胺的制备(多聚磷酸法)	(78)
十、酯的制备	(80)
实验一 间歇法合成乙酸乙酯	(84)
实验二 连续法合成乙酸乙酯	(88)

实验三 乙酸正丁酯的制备	(93)
实验四 苯甲酸甲酯的制备	(99)
实验五 邻苯二甲酸二正丁酯的制备	(104)
实验六 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯的制备	(112)
实验七 对苯二甲酸二(2-乙基己)酯的制备	(113)
十一、酰胺的制备	(116)
实验一 乙酰苯胺的制备	(116)
实验二 椰子油酸烷醇酰胺的制备	(124)
十二、2,4-二硝基苯酚的制备(苯氧化硝化法)	(130)
十三、傅列德尔-克拉夫茨反应	(134)
实验一 乙苯的制备	(135)
实验二 苯乙酮的制备	(138)
实验三 对氯苯乙酮的制备及其结构的证明	(140)
十四、肉桂酸的制备	(146)
十五、3-丁酮酸乙酯的制备	(153)
十六、7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷的制备	(161)
十七、苯甲酰胺降级反应	(172)
实验一 <i>N</i> -溴代苯甲酰胺的制备	(173)
实验二 <i>N</i> -溴代苯甲酰胺重排动力学	(175)
实验三 由 <i>N</i> -溴代苯甲酰胺制备苯胺	(182)
实验四 由苯甲酰胺直接制备苯胺	(183)
附录	(187)
I. 实验室中常用溶剂的精制	(187)
II. 实验室中常用溶剂的性质	(193)
III. 有机化合物的主要基团的红外特征吸收峰	(195)
IV. 核磁共振谱中质子的化学位移	(206)

一、蒸馏和分馏

在液体有机化合物制备及处理过程中,蒸馏和分馏是一项重要的基本操作,也是有机化学实验课重复次数较多的基本操作之一。多年来的教学实践告诉我们,学生在学完有机化学实验课程以后,还是能掌握这一基本操作技能的,但对某些基本概念的理解比较含糊,容易出现的问题有:

1. 用蒸馏或分馏进行分离、提纯液体有机物,主要是利用有机物质的沸点不同。在蒸馏过程中低沸点的组分先蒸出,高沸点的组分后蒸出,从而达到分离、提纯的目的。但是,学生常常机械地认为,只要沸点不同就可以分开。例如制备 1-溴丁烷时,粗产物中含有少量正丁醇,老师问学生可用什么方法分离?学生毫不迟疑地回答:两者的沸点不同,可用蒸馏办法将它们分开。又如,在有机产物的最后蒸馏时,学生将干燥剂倒入蒸馏瓶中,老师告诉他:蒸馏时干燥剂中水分又要放出来,水还是未除去。学生又回答说:它们的沸点不同,可以分开。

2. 在学完蒸馏及分馏后,不知什么情况下可用蒸馏操作,什么情况下应该用分馏操作,什么情况下两者都不能用。表现在对一些合成反应混合物的后处理中,不管体系如何复杂,他们都提出了一个用蒸馏或分馏来分离的方案。

3. 蒸馏及分馏效果好坏与操作条件有直接关系,其中最主要的是控制馏出液流出速度。大多数学生在操作过程中低沸点馏分蒸出速度太快,如在蒸馏 30 mL 丙酮-甲苯混合液(体积比 1:1)时,初馏点是 60℃,58℃ 以前的馏分基本收集不到,多数学生对 56~62℃ 馏分只收集了 2~3 mL,甚至只有 1 mL。

实验 蒸馏和分馏

根据以上问题,用体积比为 1:1 的丙酮-甲苯混合液进行蒸馏和分馏实验。

1. 用阿贝折光仪测折光指数做工作曲线 准确配制不同含量的丙酮-甲苯混合液,测得折光指数如下:

甲苯体积 分数/%	0	20	40	50	60	80	100
* n_D^{25}	1.3568	1.3843	1.4142	1.4324	1.4430	1.4680	1.4934

* 由于使用的丙酮及甲苯纯度不同,其数值会有差别。用分析纯试剂配制。控制恒温槽温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

用以上测得数据做图(图 1.1)。

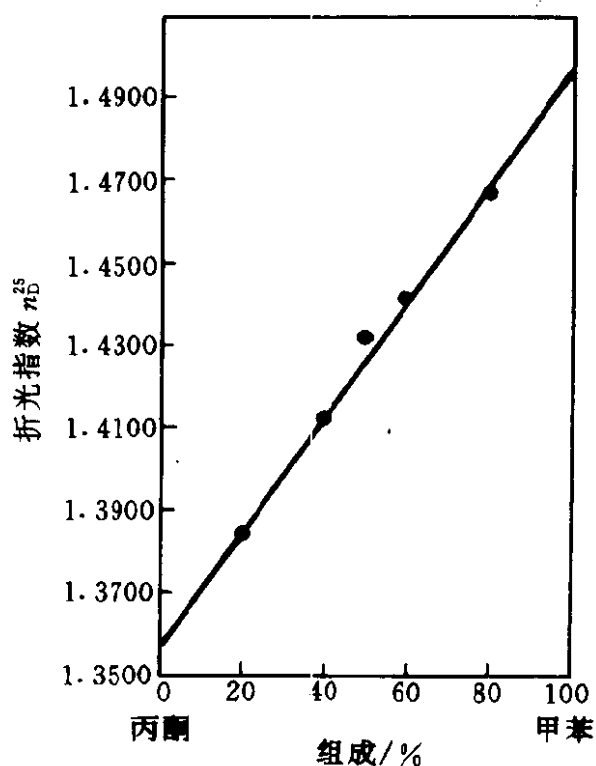


图 1.1 丙酮-甲苯混合液的组成与折光指数的关系

2. 蒸馏操作 用磨口仪器组装成蒸馏装置。被蒸馏液是 30 mL 丙酮 - 甲苯混合液(体积比 1:1), 蒸馏结果列入表 1.1 中。

表 1.1 丙酮 - 甲苯混合液蒸馏数据

编号	回收 体积 mL	蒸馏 时间 min	温度 范围 ℃	蒸出 体积 mL	各段蒸 馏时间 min	平均流 出速度 mL·min ⁻¹	折光指数 (n_D^{25})	甲苯体 积分数 %
1	24.8	60	58~59	5	33	0.3	1.3680	8.9
			60~62	4.8				
			63~105	5.2	22	0.24	1.4320	54.0
			106~108	9.8	5	1.96	1.4938	98.9
2	25.4	52	59~60	5	29	0.38	1.3705	9.5
			61~62	6				
			63~105	7.4	10	0.74	1.4799	88.5
			106~108	7.0	13	0.54	1.4933	98.5
3	26.2	44	59~60	6	23	0.41	1.3709	10.0
			61~62	3.5				
			63~105	6.4	18	0.36	1.4130	40.0
			106~108	10.3	3	3.43	1.4935	98.7
4	24.0	44	58~60	2.5	20	0.43	1.3716	10.5
			61~62	6				
			63~105	5.0	18	0.25	1.4132	40.5
			106~108	10.5	6	1.75	1.4934	98.6
5	26.5	25	58~60	2.5	9	0.94	1.3742	12.4
			61~62	6.0				
			63~105	7.5	9	0.83	1.3970	28.8
			106~108	10.5	7	1.50	1.4912	96.8

3. 分馏操作 用磨口仪器组装成分馏装置。被分馏液是 30 mL 丙酮 - 甲苯混合液(体积比 1:1), 分馏结果列入表 1.2 中。

表 1.2 丙酮-甲苯混合液分馏数据

编号	回收 体积 mL	分馏 时间 min	温度 范围 ℃	蒸出 体积 mL	各段蒸 馏时间 min	平均流 出速度 mL·min ⁻¹	折光指数 (n_D^{25})	甲苯体 积分数 %
1	25.8	56	56~58	12.0	34	0.39	1.3591	1.8
			59~62	1.2				
			63~105	2.1	17	0.30	1.4719	82.5
			106~108	10.5	5	2.10	1.4935	98.7
2	25.0	46	56~58	9.5	30	0.41	1.3609	2.7
			59~62	3.0				
			63~105	2.0	8	0.25	1.4529	69.2
			106~108	10.5	8	1.31	1.4933	98.6
3	22.5	45	56~58	8	30	0.42	1.3613	2.8
			59~62	4.5				
			63~105	1.5	12	0.13	1.4670	79.3
			106~108	8.5	3	2.80	1.4932	98.4
4	25.3	60	57~58	5	30	0.44	1.3630	4.4
			59~62	8				
			63~105	1.8	15	0.12	1.4305	53.0
			106~108	10.5	7	1.50	1.4932	98.4
5	21.5	54	56~59	5	19	0.57	1.3666	7.0
			60~62	6				
			63~105	1.0	12	0.08	1.4381	58.5
			106~108	9.5	25	0.41	1.4922	97.5
6	24.8	29	57~60	8	9	1.25	1.3705	9.8
			61~62	4.5				
			63~65	1.8	15	0.12	1.4506	67.5
			106~108	10.5	5	2.10	1.4932	98.3

(一) 操作要点和说明

1. 因为丙酮的沸点较低,操作损失与操作时环境温度有关。本实验是在室内温度 30°C 时做的。

2. 蒸馏操作时,当蒸出 $56\sim 62^{\circ}\text{C}$ 馏分时,一定要用小火加热,有时需要将煤气灯小火焰偏离蒸馏瓶底才可保持 $0.30\sim 0.40\text{ mL/min}$ 的蒸馏速度。

3. 在实验过程中曾发现如下现象:当蒸馏的流出速度低于 0.30 mL/min , 分馏的流出速度低于 0.39 mL/min 时,所得 $56\sim 62^{\circ}\text{C}$ 馏分中的甲苯含量反而高。产生这种现象的原因是馏分流出速度太慢,低沸点组分挥发性大,损失多,从而使甲苯含量增加。

4. 实验所用丙酮和甲苯均为分析纯试剂,未再处理。

(二) 问题研究及讨论

1. $56\sim 62^{\circ}\text{C}$ 馏分的组成决定于馏出液的流出速度。随着馏出液流出速度增加,馏出液中甲苯含量增加。在蒸馏操作中,控制馏出液平均流出速度为 $0.30\sim 0.40\text{ mL/min}$ 时,甲苯含量低于 10% 。在分馏操作中,控制馏出液平均流出速度为 $0.39\sim 0.45\text{ mL/min}$ 时,甲苯含量低于 5% 。

2. $63\sim 105^{\circ}\text{C}$ 馏分流出液体量及甲苯含量每次实验均无规律,故应很好控制此段馏出液的流出速度。

3. $106\sim 108^{\circ}\text{C}$ 馏分的组成与馏出液的流出速度关系不大。因为绝大部分丙酮都在 $56\sim 62^{\circ}\text{C}$ 和 $63\sim 105^{\circ}\text{C}$ 两段中馏出,所以 $106\sim 108^{\circ}\text{C}$ 馏分蒸出时可用较大火焰加热,其中甲苯含量可达 98% 以上。

4. 以蒸馏和分馏操作中的馏出液体积与馏出温度做图(图 1.2),结果表明,分馏曲线更接近于理想分离曲线,说明分馏效果比蒸馏效果好。

5. 物料损失由两部分组成:一是机械损失,包括残留在量筒中的物料、分离装置不严密漏掉的蒸气以及由于丙酮沸点低使一部分丙酮挥发掉;二是分离装置中残留物料的量,残留物料量的多

少与选择的蒸馏瓶容积大小有关,若分离装置的空间越大,则残留的物料越多,故必须选择合适容积的蒸馏瓶。

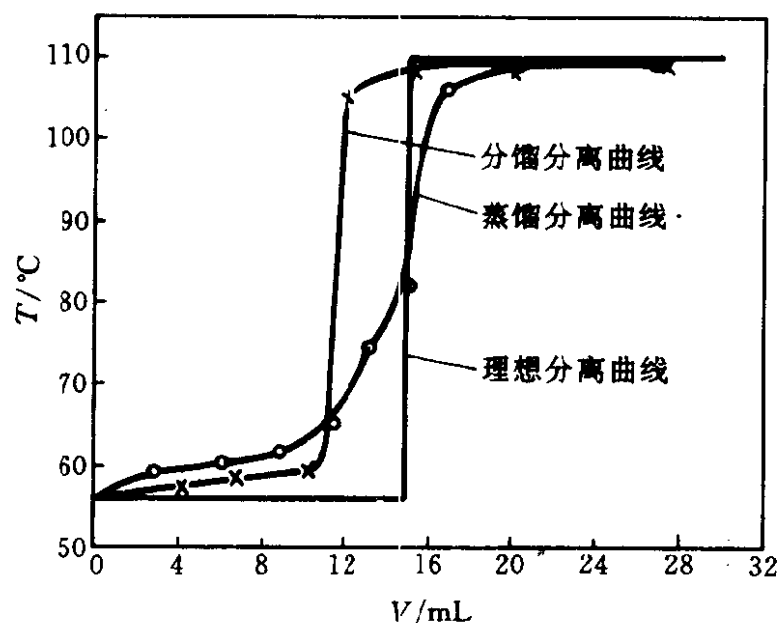


图 1.2 蒸馏、分馏馏出液体积与馏出温度的关系曲线

(三) 教学法

1. 实验内容安排 根据对蒸馏和分馏基本操作要求,这次课安排内容如下:

- (1) 蒸馏 30 mL 丙酮,其中含少量有机有色杂质;
- (2) 蒸馏 30 mL 丙酮-甲苯混合液(体积比为 1:1);
- (3) 分馏 30 mL 丙酮-甲苯混合液(体积比为 1:1)。

这些实验有利于学生了解蒸馏一般可以去掉一些不挥发性杂质,如有机物中溶解的无机盐或有色杂质可用蒸馏达到纯化的目的。纯有机物有固定的沸点,可用蒸馏测定有机物的沸点,定性鉴定有机化合物。一种液体有机化合物中若混有另一种液体化合物,两者的沸点相差不很大(如丙酮和甲苯沸点相差约 54°C),用蒸馏是无法完全分开的,即使在最佳操作条件下,前后馏分(尤其是前馏分)也只是相对纯净的丙酮和甲苯,中间馏分是两者的混合物。但若两种液体有机物的沸点相差很大,如硝基苯(沸点

210℃)和苯(沸点 80℃),则可利用蒸馏操作达到分离的目的。沸点相差不是很大的两种液体有机物,如丙酮和甲苯,只有通过分馏才可能得到较为纯净的丙酮和甲苯。

2. 本实验可安排在一个单元(4 h)内完成,作为有机化学实验的第二次课,两人一组,一人安装蒸馏装置,一人安装分馏装置。两人合作操作,一人操作一人做记录。然后两人交换操作和记录,再重新做一次蒸馏和分馏。

3. 讲解部分

(1) 复习几个概念 蒸气压(饱和蒸气压的简称):在一定温度下,与密闭容器中的液体成平衡的蒸气所具有的压力称为该温度下此液体的蒸气压。一般说来,液体的蒸气压随温度的增加而增加。图 1.3 是蒸气压-温度曲线。

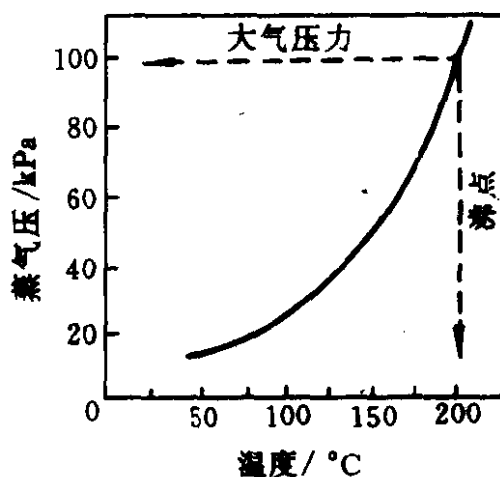
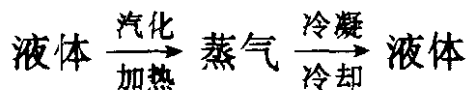


图 1.3 液体的蒸气压与温度的关系

沸点:液体的蒸气压等于外界压力时,液体开始沸腾,此时的温度称为沸点。显然,外界压力不同,液体的沸点不同。外界压力为 10^5 Pa 时的沸点是通常所说的沸点,文献上的沸点未标明压力的,都是指外压为 10^5 Pa 下的沸点。

(2) 蒸馏 蒸馏是分离和提纯液体化合物常用的方法。它是将液体加热至沸点,将其蒸气引入冷凝装置中冷凝和冷却,并收集馏出液体的操作。可简单表示为:



纯液体的蒸气压随温度增加而升高,直至等于外界压力时液