



有机化学 基础实验

上册

〔德〕H. 贝克尔 W. 贝格尔等著
四川大学化学系有机化学教研室译

高等教育出版社

有机化学基础实验

上 册

[德] H·贝克尔 W·贝格尔 等著
四川大学化学系有机化学教研室 译

高等教育出版社

原书是德国流行的有机化学实验教本, 编写上很有特色。从 1962 年发行第一版起, 至 1977 年已出至第十五版。经多次修订增补, 使本书的内容、文献的引证、方法的选用等方面能与有机化学的进展相适应, 是一本颇有参考价值的有机化学基础读物。

全书共分七部分: 实验技术、有机化学文献、一般原理、有机制备、有机物的鉴定、试剂附录和化学药品的毒性。中译本分上下两册出版。本书可供理工科高等学校师生及有关科技人员参考。

Heinz Becker, Werner Berger, u. a.

Organikum

ORGANISCH-CHEMISCHES GRUNDPRAKTIKUM

12. Auflage(1973), 15. Auflage(1977)

VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin

有机化学基础实验

上 册

[德] H·贝克尔 W·贝格尔等著

四川大学化学系有机化学教研室译

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

四川新华印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张13.5 字数320,000

1983年2月第1版 1984年3月第1次印刷

印数0,001—11,800

书号 13010·0856

定价 2.05 元

译者前言

《有机化学基础实验》为德国流行的大学有机化学实验教本,深受师生欢迎。它对从事有机化学实验和研究的工作者也有重要的参考价值,是一本常备的参考书。本书自1962年第1版问世后即得到德国以至世界化学界的赞许,至1977年已出15版,历次再版时内容都有更新,能反映现代有机化学的发展水平。已有俄文译本和英文译本。

本书取材新颖、内容丰富、编写体系与一般同类书籍不同,确有其独自的特点。书中理论论述有一定的深度和广度,它按反应历程来划分材料,从而有可能揭示出众多的有机反应的本质及相互联系,使读者易于理解和掌握。书中除了介绍特定化合物的合成方法外,同时还列出该类化合物的一般制备方法,使读者能收到触类旁通之效。

在翻译本书时,我们力求译文符合原意和简炼通顺。科技术语及化合物的名称尽量按照中国科学院编译出版委员会名词室所编的《化学化工词汇》等工具书译出。在个别地方如需对原文作改动,都加上了译者注。

参加本书翻译工作的有:兰仲薇、刘维江、陈益钊、陈淑华、陈翌清、肖森、李聚才、赵华明、张善言、徐正邦、谢如刚和谢蕙。由肖森和赵华明进行校阅(以上均按姓氏笔划为序)。

我们翻译工作的过程是:大部分初稿先曾按本书1972年英译本翻译,后以1973年第12版德文本为基准进行改译、校阅和定稿。由于本书1977年15版在个别章节上(例如,A.3.6—3.8.光

谱法和结构测定, B. 有机化学文献, D. 4. 1. 7. 硼氢化, D. 4. 4. 环加成和E. 有机物质的鉴定)有所增补或修订, 因此, 这些部分直接按德文 1977 年版译出。

在翻译过程中, 很多兄弟院校曾给予鼓励和支持, 并提了不少意见, 特此致谢。

由于我们的水平有限, 错误之处在所难免, 欢迎来自各方面的批评和意见。

1981 年 1 月

序 言

有机化学的事实材料特别是在近几十年中显著增加了。由于这种发展趋势有增无已，要掌握这样大量的材料就愈益困难。因此，作者们认为：把理论有机所揭示出的更深入的联系放在优先地位是必要的。放弃了迄今沿用的按化合物类型划分材料的方法，而改为按反应类型的分类；这就有可能把有机化学更广大的领域统一起来。同时把理论、实验和工业应用等方面更紧密地结合起来。这样，大学生一开始就应当逐步熟习近代的工作方法，即不是仅仅记述一些割裂的事实，而是学会独立应用这些建立在理论基础上的本质联系。

在有机制备部分的每一章中，对所要讨论的反应都是从理论和实际两个方面加以阐明，由此引出关于合成工作的结论。“一般操作规程”既包括把某单一反应类型用于制备的共同特点，也包括制备不同的化合物的特殊方面。这就可能锻炼学生对于反应本质的洞察能力，而防止不加思考地按操作规程如法炮制。使用“一般操作规程”便能了解约千种化合物的制备方法。为了引导大学生进行文献工作，并加深其外语知识，主要是从外文文献中收录了一定数量有关制备方法的参考资料。对一些反应的工业和分析意义的介绍使这些章节更加完善。从特别编制的索引中，大学生可以获得制备某类化合物的重要方法的概要。实验技术部分的内容是与物理化学方法在现代化学教育中的重要性相适应的。本书的其他章节还讨论了科学文献的使用方法，及有机化合物的鉴定程序。在附录中，除了叙述常用试剂的制备、纯制和特性外，也象一般操作规程一样，还包括了若干关于实验室安全操作的参考文献。在

所有各章之后,都列有参考文献,以加深所讨论的材料。

《有机化学基础实验》从 1960 到 1962 年由德累斯顿工业大学有机化学研究所的一个编写组编写,参与工作的多系助教和讲师,其中一些人具有多年的教学和实践经验。

作者们谨向 F. Asinger 教授致谢,他在德累斯顿任职期间对本书的编写给予了多方面的支持与鼓励;同时也向 M. Coenen 教授致谢,他在逝世之前一直都是编写组的良师益友。特别要向德累斯顿大学有机化学研究所所长 R. Mayer 教授致谢,在他加入编写组之后,曾提供该院的一切便利条件使编写计划得以实现。因而还在编写过程中,就有可能对这本基于教学过程的书进行试验。结果是如此令人鼓舞,以致作者们相信:用这本书对改进大学生在有机化学上的学习作出了贡献。还要向出版社和印刷厂致谢,他们热情地接受作者的要求,在很短的时间内将本书印出。

由于本书完稿时间非常短,一些期望显然未能实现。因此,作者对于一切批评和评论都表示感谢。

1962 年秋于德累斯顿 作者

第五版序言

从第一版发行到现在刚好过了三年。本书在国内和国外所受到的好评,以及随之而来的对本书的需求的增大,使得本书必须很快出新版。现今发行的第五版是重新修订的版本。并且首次在排印上作了改变。在修订过程中,我们充分利用了从许多大学、高等学校和我们研究所搜集到的使用本书广泛的实践经验。由我们研究所的专业同事们所提供的许多有价值的意见和热忱的鼓励对我们大有益处。特别应当向 G. Drehfahl 教授、S. Hünig 教授、

F. Kuffner 教授、Kh. Lohs 教授、W. Lüttke 教授、A. Nowak 博士、E. Pfeil 教授、W. Pritzkow 教授、W. Schroth 博士和 H. A. Staab 教授致谢。

在修订中，新编入了重要化学试剂的毒性的概述以及气体色谱、薄层色谱、核磁共振等章节。通过一些制备的例子，给出了有关应用近代方法分离和鉴定反应产物的参考资料。在比前几版有所扩大的分析部分中，现包括了鉴定反应的检验极限，以及一些重要类型化合物当量测定的参考资料。从教学原则出发，对C部分进行了改写和扩大，以便能包括取代基对反应进程的定量影响。

由于本书的有机制备部分的基本思想和分类方法已证明是恰当的，因此不需要作重大的修改。但是，根据已有的经验可使一些操作手续更精确和补进新的例子。此外，还部分地收录了一些新的制备方法；并且比过去更加着重强调了某些类型化合物的制备意义。

在修订中，对物理常数进行了核对，补充了一些表格，在文献资料上也检索到近期。

修订版可能对大学生在实际制备上和理论学习上有所贡献，并且可能得到专业同事们的赞许。

1965年秋于德累斯顿 作者

第九版序言

《有机化学基础实验》在国内和国外所受到的赞许，使得它的流传加快，译本增多。作者原先主要期望本书能作为大学、高等学校化学专业学生的教学用书，此外已证明，它对从事实验的化学工作者也有益处。

现今发行的具有新装璜的版本经过了重新修订;不过,原来已肯定的有机制备部分的基本思想和分类方法未作改变。这次修订还顾及到了或者采纳了专业同事们的宝贵意见、建议和鼓励,以及许多学校和研究所多方面的实践经验。

对于操作方法仍使之更为精确化或者补进了新的例子,对于物理常数和表格进行了核对和扩充,对于参考文献使之提到近期水平。新编入了个别章节。例如质谱和 Wittig-反应,对其它一些章节(IR-光谱和 NMR-光谱、试剂的亲核性、芳香性、烯胺的反应、碳烯)进行了修订和补充。

作者期望本书的新版也会得到专业同事们和大学生们的赞许。

1969年秋于德累斯顿 作者

第十五版序言

《有机化学基础实验》第十五版在个别段落上重新作了改写和补充。

在介绍用光谱法阐明结构时,现将测定方法的提要增补到经过改写的光谱法这一节中。对“加成”这一章在内容上作了新的安排,新编入了环加成反应,补充了金属络合催化反应这些段落。在“有机物质的鉴定”这一章编入了一张分析流程表。

很明显,我们对一些操作规程再次进行了核对,并使之更精确化,对好几处的正文改写得更加简明,同时把参考文献的引证提到近期水平。

对于本书国内和国外都有良好的反映,这些反映正表达出专

业同事们的许多有价值的意见，在这次修订中对这些意见给予了充分的重视。

1974年春于德累斯顿 作者

上册目录

A. 实验技术	1
1. 进行有机反应使用的辅助物和方法	1
1.1. 玻璃的种类和接头	1
1.2. 容器	4
1.3. 冷凝器	4
1.4. 进行有机化学反应的标准装置	8
1.5. 搅拌和振摇	10
1.5.1. 搅拌器的类型	10
1.5.2. 导向装置和密封	11
1.5.3. 驱动装置	12
1.5.4. 振摇	12
1.6. 气体的计量和导入	12
1.7. 加热和冷却	15
1.7.1. 热源·热的传递·热浴	16
1.7.2. 易燃液体的加热	19
1.7.3. 冷却剂	20
1.8. 加压操作	21
1.8.1. 封管	21
1.8.2. 压热釜	21
1.8.3. 钢瓶	23
1.9. 减压操作	25
1.9.1. 真空的产生	25
1.9.2. 真空度的测量	28
1.9.3. 真空操作	29
1.10. 干燥	30
1.10.1. 气体的干燥	30
1.10.2. 液体的干燥	32
1.10.3. 固体的干燥	32
1.10.4. 常用的干燥剂	34

2. 分离方法	34
2.1. 过滤和离心分离	34
2.2. 结晶	38
2.2.1. 溶剂的选择	38
2.2.2. 重结晶步骤	39
2.2.3. 低熔物的结晶	40
2.3. 蒸馏和精馏	41
2.3.1. 压力对沸点的关系	42
2.3.2. 简单蒸馏	42
2.3.2.1. 分离过程的物理基础	42
2.3.2.2. 简单蒸馏的操作	45
2.3.2.3. 用蒸馏法除去溶剂	50
2.3.3. 精馏	51
2.3.3.1. 物理基础	51
2.3.3.2. 精馏的操作	56
2.3.4. 水蒸汽蒸馏	62
2.3.5. 共沸蒸馏	64
2.4. 升华	66
2.5. 萃取和分配	67
2.5.1. 固体物质的萃取	68
2.5.1.1. 一次式简单萃取	68
2.5.1.2. 多次式简单萃取	68
2.5.2. 液体的萃取	70
2.5.2.1. 溶液或悬浮液的振摇萃取	70
2.5.2.2. 穿流萃取	72
2.5.3. 多次分配	72
2.5.4. 分配色谱	74
2.5.4.1. 纸色谱	75
2.5.4.2. 柱色谱	78
2.5.4.3. 气体色谱	78
2.6. 吸附和吸附色谱	82
2.6.1. 溶液的脱色	83
2.6.2. 吸附色谱	84
2.6.3. 薄层色谱	86

3. 有机化合物物理性质的测定	90
3.1. 熔点	90
3.1.1. 毛细管法测定熔点	91
3.1.2. 显微熔点测定法	92
3.2. 沸点	93
3.3. 密度	95
3.4. 折射法	96
3.5. 旋光法	97
3.6. 吸收光谱	99
3.6.1. 紫外-可见光谱	101
3.6.2. 红外光谱	107
3.6.3. 核磁共振波谱	114
3.7. 质谱法	123
3.8. 用光谱法阐明结构的提示	131
4. 化学药品的保存, 废料的销毁	131
4.1. 化学药品的保存	131
4.2. 废料的销毁	133
5. 基本配备	134
6. 参考文献	137
B. 有机化学文献·报告书写法	143
1. 摘要性文献	143
2. 期刊	147
3. 专利文献	148
4. 手册·方法汇编·进展报导	149
5. 表册	152
6. 教科书	153
7. 报告书的写法	155
8. 参考文献	156
C. 一般原理	157
1. 有机化学反应的分类	157
1.1. 按反应途径分类	157
1.2. 按键的重新组合方式分类	158
1.3. 按参与决定反应速度步骤的分子数分类	159

2. 酸碱概念	159
3. 有机化学反应的时间因素	162
3.1. 分步反应	164
3.2. 竞争反应	166
4. 取代基对于有机分子的电子密度分布以 及反应性能的影响	167
4.1. 有机分子中电子密度的分布	167
4.1.1. 极化和诱导效应	169
4.1.2. 中介现象和中介效应	171
4.2. 取代基对有机物反应性能的影响 Hammett 方程	174
5. 参考文献	180
D. 有机制备	182
操作规程和表格的使用	182
1. 自由基取代	184
1.1. 自由基的形成及其稳定性	184
1.2. 自由基反应·自由基连锁反应	187
1.3. 自由基取代反应中的反应活性和选择性	189
1.4. 自由基的检验和自由基反应的特征	193
1.5. 自由基卤化作用	193
1.5.1. 氯化 芳香化合物侧链光氯化; 用硫酰氯使烃氯化	194
1.5.2. 溴化 烷基芳香化合物侧链上的光溴化; 用 N-溴代丁二酰亚胺作溴化剂	199
1.6. 用分子氧的氧化作用 由烃制备氢过氧化物	202
1.7. 其它的自由基取代反应	205
1.8. 参考文献	206
2. 饱和碳原子上的亲核取代反应	208
2.1. 反应的一般进程和分子数	208
2.1.1. 单分子亲核取代反应(S_N1)	209
2.1.2. 双分子亲核取代反应(S_N2)	211
2.2 影响亲核取代反应进程的因素	212
2.2.1. 溶剂效应和催化剂效应	213

2.2.2. 基质上取代基的影响	214
2.2.3. 被置换的取代基 X 的影响	217
2.2.4. 试剂的亲核性	218
2.3. 具有双亲核中心的试剂的反应情况	221
2.4. 醇及醚的亲核取代	223
2.4.1. 醇中的羟基被无机酸残基置换	224
醇与氢溴酸酯化; 由醇、碘和红磷制备碘代烷	
2.4.2. 醇的酸性醚化·醚的分解	231
2.5. 卤代烷、硫酸烷基酯和烷基磺酸酯的亲核取代反应	233
2.5.1. 水解	233
三苯甲醇; 苄叉二卤在浓硫酸中的水解	
2.5.2. 由醇盐或酚盐合成醚	237
酚用硫酸二甲酯醚化; 用卤代烷、甲苯磺酸酯或硫酸二甲酯使醇和 酚醚化 (Williamson 合成)	
2.5.3. 羧酸酯的合成	242
苯酰甲基酯和对硝基苄基酯	
2.5.4. 氨和胺的烷基化	244
乙基二环己基胺; 由 α -卤代酸制备 α -氨基酸; 叔胺的季铵化	
2.5.5. 含硫化合物的烷基化	247
对称硫醚; S-烷基硫脲苦味酸盐; 当量的测定; 通过 S-烷基硫脲盐 制备硫醇	
2.5.6. 通过 Finkelstein 反应合成卤代烷	251
由对甲苯磺酸酯制备氟代烷	
2.5.7. 通过亲核取代反应制备硝基烷	253
硝基烷; 硝基甲烷	
2.5.8. 烷基腈的制备 (Kolbe 腈合成)	256
由卤代烷或硫酸烷基酯制备腈	
2.6. 参考文献	260
3. 形成碳碳重键的消去反应	262
3.1. 离子型消去	262
3.1.1. 作为竞争反应的取代和消去·离子型消去的历程	262
3.1.1.1. 单分子消去	263
3.1.1.2. 双分子消去	265
3.1.2. 分子数和一般的空间因素对消去反应方向的影响	267

3.1.3. 空间电子因素和消去反应的方向·消去反应的空间进程	270
3.1.4. 从醇中消去水(脱水)和从醚中消去醇	274
仲醇、叔醇和醇醛在酸存在下的脱水;醇的催化脱水;由缩醛制备烯醇醚	
3.1.5. 从卤代烷消去卤代氢(脱氢卤)	282
卤代烷用乙基二环己基胺脱氢卤;用苛性钾/三缩乙二醇脱氢卤(或脱甲苯磺酸)	
3.1.6. 从季铵碱中消去三烷基胺(Hofmann降解)	287
甲基乙烯基酮	
3.2. 热顺式消去	289
醋酸酯的热解	
3.3. 参考文献	293
4. 未被活化的碳碳重键上的加成	296
4.1. 烯烃和炔烃的亲电加成	296
4.1.1. 亲电加成与酸碱关系	298
4.1.2. 亲电加成的历程	299
4.1.3. 亲电加成的空间进程	302
4.1.4. 质子酸或水对烯烃或炔烃的加成	303
炔烃的水化	
4.1.5. 与卤素和次卤酸的加成	309
溴与烯烃加成	
4.1.6. 环氧化和羟基化	312
烯烃的环氧化	
4.1.7. 硼氢化	317
4.1.8. 臭氧化	319
由环己烯制备己二酸;由异丁子香酚制备香草醛	
4.1.9. 双烯合成(Diels-Alder反应)	324
Diels-Alder反应的操作条件	
4.1.10. 阳离子聚合	327
异辛烯	
4.2. 亲核加成	328
4.2.1. 烯烃的阴离子聚合	328
聚乙烯的制造	
4.2.2. 炔烃的亲核加成	330

醇的乙烯基化

4.3. 自由基加成	33
关于烯烃与醛、硫醇、氯代烃、卤化氢或氯的加成的操作规程	
4.3.1. 自由基聚合	
聚苯乙烯	337
4.4. 环加成	340
4.5. 催化氢化	342
4.5.1. 催化氢化的方法	344
催化氢化的操作规程	
4.6. 参考文献	352
5. 芳香化合物的亲电和亲核取代	355
5.1. 芳香化合物的亲电取代	357
5.1.1. 芳香化合物亲电取代的历程	357
5.1.2. 取代基对芳香化合物的反应活性和对第二次取代位置的影响	358
5.1.3. 硝化	362
芳香化合物的硝化	
5.1.4. 磺化	367
芳香化合物的氯磺化; 吡啶-3-磺酸; 对甲苯磺酸; 苦味酸	
5.1.5. 卤化反应	374
芳香化合物的溴化; 苯酚的溴化	
5.1.6. Friedel-Crafts 烷基化反应	378
苯的 Friedel-Crafts 烷基化; 三苯基氯甲烷; 二苯甲酮	
5.1.7. 羧基化合物对芳香化合物的亲电取代	384
5.1.7.1. Friedel-Crafts 酰基化反应	385
用酰氯进行 Friedel-Crafts 酰基化; 用邻苯二甲酸酐使芳香烃酰基化	
5.1.7.2. Gattermann 合成	389
用氰化锌/氯化氢使酚甲酰化(Gattermann-Adams 合成)	
5.1.7.3. Vilsmeier 合成	391
Vilsmeier 甲酰化	
5.1.7.4. 用甲醛进行亲电取代	393
芳香化合物的氯甲基化	
5.1.7.5. 芳香化合物与其它醛及酮的酸催化反应	398
二-(对氯苯基)- β -三氯乙烷(DDT); 结晶紫	