

高等学校教材

微型半微型有机化学实验

李霁良 主 编

殷彩霞 副主编

张 盪 赵静峰 古 昆 陶元器 曹玉才 编

高等教育出版社

内容简介

微型化学已经成为当今世界性的研究热点,它在节省化学试剂、缩短实验时间、降低环境污染、培养学生认真细致的科学态度和创新思维以及提高学生实验操作能力等方面都显示了独特的优势,符合 21 世纪“绿色化学”和“教育创新”的时代主题。

本书是在新的时代背景下,总结了多年微型化学研究成果和实践经验,由集体编写完成的。全书分为八章,共列入 73 个实验,涉及文献查阅(含手工查阅和网络检索)、基本技能训练、有机化合物性质实验、经典单步骤合成、多步骤合成、高分子及精细有机化合物的制备、天然产物的分离和提纯、微波辐射合成等。有最基本的典型实验,有采用新技术的实验,还有部分反映新的科研成果和联系生产与生活实际的实验。本书中的实验根据不同类型、反应难易、步骤多少等,分别采取微型化或半微型化进行,既节约试剂、减少污染,又能实事求是、合理定位,达到较好的实验效果。

本书适合作综合性大学、工院校、师范院校以及农林、医药类院校的教材,也可供相关专业的专业人员及研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

微型半微型有机化学实验 / 李霁良主编. —北京:高等教育出版社,2003.12

ISBN 7 - 04 - 012993 - 0

微... 李... .有机化学 - 化学实验 - 高等学校 - 教材 .O62 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 099490 号

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

开 本 787 × 1092 1/16
印 张 20.75
字 数 510 000

版 次 年 月第 1 版
印 次 年 月第 次印刷
定 价 22.50 元

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

策划编辑	岳延陆
责任编辑	应丽贞
封面设计	于文燕
责任绘图	朱 静
版式设计	陆瑞红
责任校对	杨雪莲
责任印制	

微型化学已经成为当今世界化学教育及研究的关注热点。2002年8月在北京召开的第17届国际化学教育大会上,交流了大量有关微型化学研究论文,2004年将在伊斯坦布尔召开的第18届国际化学教育大会已确定的主题中,微型化学被列为重要内容之一。之所以如此,我认为主要原因如下:第一,微型化学有利于体现“绿色化学”和“环境友好化学”的精神。常量化学实验特别是有机化学实验中使用的少量有毒、易燃、易挥发的试剂常对环境造成污染,微型化学实验能有效地减少这些污染。第二,微型化学有利于培养学生严谨细致的实验作风。由于试剂用量的减少,实验难度加大了,学生必须一丝不苟、精益求精、认真操作才能得到好的实验结果,学生的实验操作技能因此得以提高。第三,实践证明,在节省化学试剂的同时,实验时间也可缩短,这有利于进行综合性、探索性实验的开展,从而促进学生创新思维和创新能力的培养。第四,微型实验有利于激发学生的实验兴趣。第五,实验安全性有可能提高。

我们注意到,十多年来我国化学界许多有志者在微型化学的研究和实践中进行了卓有成效的努力,积累了丰富的经验,取得了一批重要教学成果,在教育界产生了强烈的反响。同时广泛参与了国际交流与合作。现今在我国高校中,对微型化学有着普遍的兴趣和要求。在这样的背景下,作者经过多年的微型化学研究和实践,在获得国家级教学成果的情况下,编写出这本微型半微型有机化学实验教材,并由高等教育出版社出版,我期望这本教材的出版,对推动我国微型化学实验的深入开展、促进化学教育改革和创新、提高化学教育的质量发挥积极作用。

这本微型半微型有机化学实验教材具有如下几个特点:1. 内容选择上注重改革创新与继承传统相结合、理论与实践相结合、经典方法与现代方法相结合,恰当处理了基础与前沿的关系,注重通用性、广泛性和实用性。2. 微型化定位比较实际合理,根据实验的类型和难易分别采用微型化、半微型化和小量化的操作,试剂用量上既体现了微型化改革的特点,又照顾到实验教学的效果和基本要求,既节省了大量试剂,又能得到较好的实验结果。3. 文献检索内容比较注重时代感,不但介绍了传统的查阅方法,还对计算机网络检索方法作了讲解和指导。4. 书中还介绍了一些最新科研成果和技术,并把微波辐射合成技术引入基础有机化学实验。这是一个有益的尝试,有利于拓宽学生的视野,增强学生适应新技术的能力。5. 在编写形式中,增加了实验流程图,使实验内容更加明晰,有利于帮助学生理清实验思路。6. 作者设计了与教材配套的微型化仪器,并有定点厂家批量生产。这方便了学校的应用,也有利于根据教学需要对仪器进行改进和完善,使之更好地服务于微型化学改革。

微型化学相对于常量实验来说,是一项新生事物,需要继续完善和提高。希望从事微型化学研究的师生认真总结经验,在实践中继续努力探索,处理好微型实验与常量实验的关系,在培养化学创新人才中作出贡献。

张 滂

2003年8月 北京大学

有机化学实验是有机化学教学的重要环节,是培养学生掌握实验基本技能和技能、提高动手能力的必修课。同时,也是培养学生创新思维和创新能、理论联系实际、实事求是、细致严谨科学态度和工作作风的重要课程。随着有机化学的迅猛发展,新反应、新技术、新合成方法和新化合物不断涌现。进入21世纪,现代分析手段在有机化学领域中应用更加广泛,化学实验教学仪器和设备正在不断地更新和完善。近年来,由于微型化学实验具有节能、安全省时、消耗少、污染小等诸多优点,已成为国内外有机化学实验教学的热点和潮流,成为绿色化学的重要组成部分。云南大学编者经多年微型化实验教学的研究和实践,先后获得省级教学成果一等奖和国家级教学成果二等奖,并研制出一套便携式微型有机化学实验仪器,获得国家专利。在不断总结、不断改进的基础上,编写的《微型半微型有机化学实验》有较强的实践性和应用性,具有绿色化学特色,适应化学发展的潮流。其特点如下:

1. 传统与创新相结合 本书除了有代表性的经典合成实验以外,还有一定数量的新实验和多步合成实验,并引入一些新技术。对传统的实验方法和基本操作有较为详尽的介绍。体现了传统与创新相结合,由易到难、循序渐进的特点。合成实验中的产物大多给出了IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和MS谱图,对提高学生实验基本技能和技能及培养创新思维很有益处,有利于培养学生分析问题和解决问题的能力。值得一提的是,本书文献查阅部分不但对传统和常见的文献查阅方法进行了简明扼要的归纳和总结,还对网上文献查阅进行了讲解和指导,突出了时代特征。

2. 绿色化学特色 本书选用微型和半微型模式进行有机化学实验,试剂用量少、污染小,安全省时,具有绿色化学的时代特色。使学生在实验中受到绿色化学的教育,提高了对绿色化学的感性和理性认识,增强了环境保护意识。

3. 适用不同培养目标的要求 本书根据有机化学实验教学特点和发展的需要,编排了基本技能和基本操作、有机化合物性质、简单合成和多步合成、天然产物提取分离及高分子合成、微波有机合成等实验。理论叙述简明扼要,实验方法和基本操作要点较为详尽。选编的实验方法和内容,有较强的实践性和应用性,可适应不同层次培养目标的要求。适用于综合性大学化学和应用化学专业的教材,也可供师范院校、工科院校等相关专业选用。

《微型和半微型有机化学实验》一书是有机化学实验教学改革成果,是时代发展的产物。我衷心祝愿这本书在培养学生基本技能和实验、科研能力方面起到积极的推动作用,在有机化学学科的发展中做出贡献。

南开大学化学学院教授

申泮文

2003年教师节代序

有机化学实验伴随着时代的进步、科学技术的发展、实验仪器的不断改进和人们思维观念的更新而呈现出逐渐向小型化转变的趋势。近一个世纪以来,世界上许多化学家为此进行了执著的努力,取得了不少成果。但从具有真正的变革意义上说,微型化学实验的大规模兴起并得以迅速发展是从20世纪80年代开始的。在我国,由于得到许多老一辈化学家和知名学者的鼓励和支持,微型化学方面的研究和实践已经具备了良好的基础,取得了一批重要的成果,其中包括最具代表性的国家级教学成果奖5项,在教育界产生了强烈的反响。如今,在我国高等院校中,对微型化学实验有着广泛的兴趣和要求,微型化学开展的规模和深度都是前所未有的,并在进一步发展之中。

微型化学实验的研究和推广工作受到广泛关注并得以快速发展,根本原因是它适应了时代发展旋律,符合“绿色化学”和“教育创新”的理念,体现了一种“小、快、省”的实验特点和“人与自然协调发展”以人为本的精神。由于试剂用量的节省和实验时间的缩短,实验教学成本明显降低了,同时给学生留下了更多的思维空间,实验操作显得更加从容;由于反应剂量的缩小,实验难度也加大了,这给教师的教学指导和学生的实验技能都提出了更高的要求,教师必须精心指导,学生必须认真细致的操作,从而教学质量得以提高,学生的良好的工作作风和实验操作能力得到培养。值得一提的是,实验的微型化带来的环境效益特别明显。实验污染大幅度减小,有机废液易于回收利用,实验室的空气变得相对清新了。在身受其益的同时,学生的环保意识、实验积极性、实验兴趣、好奇心和创造性欲望得以培养和提高。

关于微型化学的概念,著名的美籍华裔化学家马祖圣教授(Prof T S Ma)指出,微型化学是以尽可能少的试剂来获取所需的化学信息的实验原理与技术。中国微型化学研究中心主任周宁怀教授认为,微型化学实验包括中学化学到大学无机、有机化学等各类在微型装置中以少量试剂来进行的实验。所以微型化学实验的学科领域覆盖面比微量实验要宽得多。而且,由于微型化学实验的类型很多,对它的试剂用量没有必要也很难规定一个划一的数量界限。只要明确相对于常规实验来说,微型化实验试剂用量要少得多,而且仪器装置是微型化的实验即可。我们认为,在有机化学实验中,由于实验类型、反应种类、条件和难易各不相同,反应产率有高有低,如果划定统一的试剂限量来规范微型化学实验的概念是不现实的。微型化学必须以保证教学质量为前提,必须对实验结果、产品的质和量有一个基本的要求和规定,必须包括有足够数量的产品以满足理化数据及波谱表征在内所有的教学环节。在这样的原则下来定位微型化实验仪器的合理规格及试剂的最小用量,才能使微型化学有可靠的实施基础和不断发展的空间。我们编写这本微型半微型有机化学实验教材,基本思想就是要结合我国高校化学教育的实际,实事求是,能够微型化的实验就微型化,不能微型化的实验则半微型化。关于微型化实验仪器的设计与研制,也应遵循这一原则。实验仪器的组合模式和操作方法既要大胆改革创新,又要继承传统模式的优

点,还要考虑到与后续综合实验及科研训练相衔接。大学期间的实验课是为了培养学生的科学素养、工作能力和实验作风,不能孤立地把微型化实验与常量实验完全割裂开来,以至于做完微型化实验就不会做常量实验操作。微型化实验与常量实验的关系与衔接是值得认真思考和探索的课题。

本书的编写工作历时3年左右,是我们经历8年时间从事微型化学研究和实践的经验总结,是在教学实验中经过不断修改和完善并取得国家级教学成果的基础上集体编写完成的。李霖良为主编,殷彩霞为副主编,张盪、赵静峰、古昆、陶元器、曹玉才为编委。曹玉宝参与了微型化学仪器的制作。曾坤伟、和志平对书中的文字作了校正,对插图作了电脑制作,赵静峰完成了书中的波谱电脑制作。还有杨朋、转云雄等一批学生对本书的编写付出了辛勤的劳动。为了方便读者,本书收集了较为详尽的波谱,教材中的波谱引自SDBSWeb:<http://www.aist.go.jp/RIODB/>,National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki, Japan. 苏克曼等编《波谱解析法》,于世林等编《波谱分析法》,宁永成编《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》。张滂院士、申泮文院士为本书作序,并对本书的编写给予了热情的支持和鼓励。高等教育出版社岳延陆、应丽贞老师对本书的出版付出了大量心血,给予了许多帮助。北京大学关烨第教授对全书进行了审阅,提出了很多宝贵的意见与建议。作者谨向他们表示最诚挚的感谢。

由于本书是集体编写的,作者对微型化学的研究和实践的积累有待进一步深化,加之编者水平有限,书中错误和欠妥之处在所难免,敬望读者批评指正,以便在适当时机对本书做进一步修改和完善。

编者 于昆明

2003年8月

第1章 绪论	1	实验 7 环己烯	110
§ 1.1 有机化学实验的安全知识	1	实验 8 溴乙烷	113
§ 1.2 微型化学实验仪器的配置	4	实验 9 正溴丁烷	117
§ 1.3 实验预习、记录、实验报告和产率 计算	8	实验 10 溴苯	119
§ 1.4 有机化学实验守则	15	实验 11 叔丁基氯	122
第2章 有机化学实验的基本技能和基 本操作技术	16	实验 12 1,2-二溴乙烷	125
§ 2.1 化学文献	16	实验 13 二苯甲醇	129
§ 2.2 熔点测定及温度计校正	29	实验 14 肉桂醇	132
§ 2.3 蒸馏和沸点测定	34	实验 15 环己醇	135
§ 2.4 简单分馏	37	实验 16 2-甲基-2-己醇	138
§ 2.5 水蒸气蒸馏	40	实验 17 2-甲基-2-丁醇	142
§ 2.6 减压蒸馏	43	实验 18 正丁醚	145
§ 2.7 萃取	47	实验 19 苯乙醚	149
§ 2.8 升华	52	实验 20 苯乙酮	152
§ 2.9 重结晶及过滤	54	实验 21 环己酮	155
§ 2.10 色谱法	62	实验 22 乙酰水杨酸	158
§ 2.11 折光率的测定	71	实验 23 邻苯二甲酸二丁酯	161
§ 2.12 核磁共振谱和红外吸收光谱	75	实验 24 乙酸异戊酯	164
第3章 有机化合物性质实验	96	实验 25 苯甲酸乙酯	167
实验 1 醇、酚、醚	96	实验 26 己内酰胺	170
实验 2 醛、酮	98	实验 27 苯胺	174
实验 3 羧酸及其衍生物的性质	100	实验 28 间硝基苯胺	177
实验 4 胺的性质	103	实验 29 乙酰苯胺	179
实验 5 糖的性质	106	实验 30 偶氮苯	182
实验 6 氨基酸及蛋白质的性质	108	实验 31 对氨基苯磺酸	185
第4章 微型半微型有机化合物合成 实验	110	实验 32 甲基橙	188
		实验 33 甲基红	192
		实验 34 对位红	195
		实验 35 呋喃甲醇和呋喃甲酸	197
		实验 36 苯甲醇和苯甲酸	202
		实验 37 苯亚甲基苯乙酮	207
第5章 半微型综合性合成实验	209		
实验 38 乙酰乙酸乙酯	209		

目 录

实验 39	4 - 苯基 - 2 - 丁酮.....	214	实验 60	咖啡因的提取.....	249
实验 40	肉桂酸.....	215	实验 61	黄连素的提取.....	253
实验 41	香豆素 - 3 - 羧酸	216	实验 62	菠菜色素的提取和色素分离.....	257
实验 42	8 - 羟基喹啉	218	实验 63	从烟叶中提取烟碱.....	259
实验 43	苯片呐醇.....	220	实验 64	肉桂醛的提取.....	263
实验 44	对氨基苯甲酸乙酯.....	222	实验 65	从槐花米中提取芦丁.....	265
实验 45	2,4 - 二氯苯氧乙酸	223			
实验 46	4 - 苯基 - 3 - 丁烯 - 2 - 酮	226	第 8 章	微波辐射合成实验	268
实验 47	鲁米诺.....	227	实验 66	微波辐射合成乙酰苯胺.....	271
实验 48	(±) - 苯乙醇酸.....	229	实验 67	微波辐射合成正溴丁烷.....	275
实验 49	(±) - 苯乙醇酸的拆分	231	实验 68	微波辐射合成乙酸乙酯.....	277
实验 50	大环化合物八甲基四氧杂夸特烯	233	实验 69	微波辐射合成对氨基苯磺酸.....	279
实验 51	大环配体[(14)4,11 - 二烯 - N ₄] · 2HI	235	实验 70	微波辐射合成肉桂酸.....	282
实验 52	2 - 乙酰基环己酮	236	实验 71	磺化聚芳醚酮酮催化合成肉桂酸 正戊酯.....	285
实验 53	2 - 庚酮	238	实验 72	微波辐射合成 2 - 甲基苯并咪唑	287
第 6 章	半微型高分子合成及精细有机 化合物的制备	240	实验 73	微波辐射合成 5,6 - 二甲基苯并 咪唑.....	291
实验 54	聚醋酸乙烯酯乳液.....	240	附录一	试剂的配制	294
实验 55	聚乙烯醇缩甲醛.....	242	附录二	常用有机溶剂的纯化.....	298
实验 56	十二烷基硫酸钠(阴离子表面活 性剂)	243	附录三	危险化学药品的使用与保存	303
实验 57	十二烷基二甲基甜菜碱(两性表 面活性剂)	244	附录四	常用有机化合物的物理常数	306
实验 58	N,N - 二甲基十二烷基氯化胺的 合成(特殊表面活性剂).....	245	附录五	常用酸碱溶液相对密度及组成 ...	311
实验 59	氯化三乙基苄基铵.....	247	附录六	常用酸碱相对密度和各种浓度 对照	315
第 7 章	半微型天然化合物的提取与 制备	249	附录七	水的蒸气压(0 ~ 100)	316
			附录八	核磁共振谱和红外光谱数据	317
			附录九	常用元素相对原子质量	320
			参考书目	321

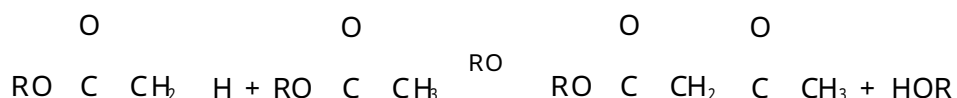
实验38 乙酰乙酸乙酯

一、实验目的

1. 了解 Claisen 酯缩合反应的机理和应用。
2. 熟悉在酯缩合反应中金属钠的应用和操作。
3. 复习液体干燥和减压蒸馏操作。

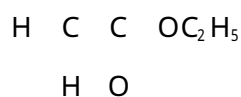
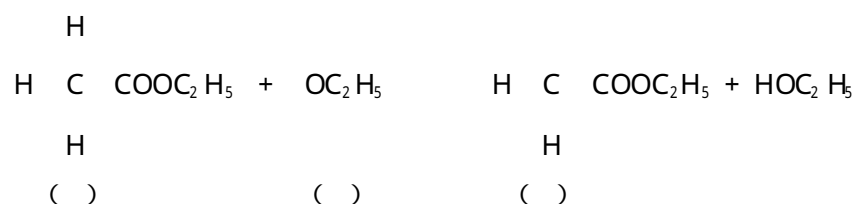
二、实验原理

含 α -活泼氢的酯在强碱性试剂(如 Na、NaNH₂、NaH、三苯甲基钠或格氏试剂等)存在下,能与另一分子酯发生 Claisen 酯缩合反应,生成 β -羰基酸酯。



乙酰乙酸乙酯(ethyl acetoacetate)就是通过这一反应制备的。虽然反应中使用金属钠作缩合试剂,但真正的催化剂是钠与乙酸乙酯中残留的少量乙醇作用产生的乙醇钠。反应机制包括下列三步:

1. 酸 - 碱交换

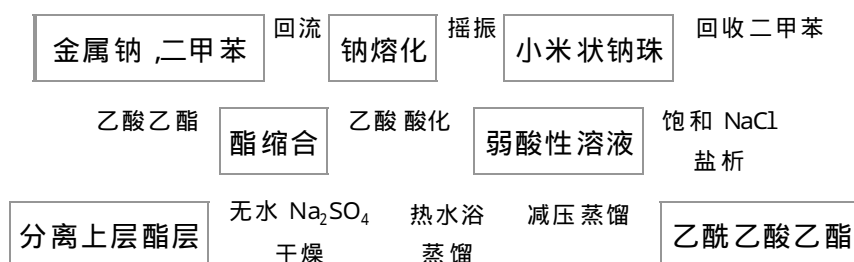


三、主要仪器与试剂

仪器 :25 mL 圆底烧瓶 ,球形冷凝管 ,分液漏斗 ,5 mL 蒸馏瓶 ,蒸馏头 ,锥形瓶 ,5 mL 量筒 ,电炉。

试剂 :金属钠 0.5 g (0.022 mol) ,乙酸乙酯 5 g (5.5 mL ,0.057 mol) ,二甲苯 2.5 mL ,醋酸 ,饱和氯化钠溶液 ,无水硫酸钠。

四、实验流程



五、实验操作

1. 熔钠和摇钠。在干燥的 25 mL 圆底烧瓶中加入 0.5 g 金属钠⁽¹⁾和 2.5 mL 二甲苯 ,装上冷凝管 ,加热使钠熔融。拆去冷凝管 ,用磨口玻塞塞紧圆底烧瓶 ,用力振摇得细粒状钠珠⁽²⁾。

2. 缩合和酸化。稍经放置钠珠沉于瓶底 ,将二甲苯倾倒入二甲苯回收瓶中(切勿倒入水槽或废物缸 ,以免着火)。迅速向瓶中加入 5.5 mL 乙酸乙酯⁽³⁾ ,重新装上冷凝管 ,并在其顶端装一氯化钙干燥管。反应随即开始 ,并有氢气逸出。如反应很慢时 ,可稍加温热。待激烈的反应过后 ,置反应瓶于石棉网上小火加热 ,保持微沸状态 ,直至所有金属钠全部作用完为止。反应约需 0.5 h。此时生成的乙酰乙酸乙酯钠盐为橘红色透明溶液(冷却时析出黄白色沉淀)。待反应物稍冷后 ,在摇荡下加入 50% 的醋酸溶液 ,直到反应液呈弱酸性(pH = 4 ~ 5)(约需 3 mL)⁽⁴⁾。此时 ,所有的固体物质均已溶解。

3. 盐析和干燥。将溶液转移到分液漏斗中 ,加入等体积的饱和氯化钠溶液 ,用力摇振片刻。静置后 ,乙酰乙酸乙酯分层析出。分出上层粗产物 ,用无水硫酸钠干燥后滤入蒸馏瓶 ,并用少量乙酸乙酯洗涤干燥剂 ,一并转入蒸馏瓶中。

4. 蒸馏和减压蒸馏。先在沸水浴上蒸去未作用的乙酸乙酯 ,然后将剩余液移入 5 mL 圆底烧瓶中 ,用减压蒸馏装置进行减压蒸馏⁽⁵⁾。减压蒸馏时须缓慢加热 ,待残留的低沸点物质蒸出后 ,再升高温度 ,收集乙酰乙酸乙酯。产量约 1.1 g(产率 40%)。

乙酰乙酸乙酯沸点与压力的关系如下表 :

压力 /mmHg*	760	80	60	40	30	20	18	14	12	10	5	1.0	0.1
沸点/	181	100	97	92	88	82	78	74	71	67.3	54	28.5	5

* 1 mmHg = 133.322 Pa

乙酰乙酸乙酯的沸点为 180.4 ,折光率 n_D^{20} 1.4199。

附 :乙酰乙酸乙酯的性质

- (1) 取 1 滴乙酰乙酸乙酯,加入 1 滴 FeCl_3 溶液,观察溶液的颜色(淡黄 红)。
- (2) 取 1 滴乙酰乙酸乙酯,加入 1 滴 2,4 - 二硝基苯肼试剂,微热后观察现象(橙黄色沉淀析出)。

六、注释

(1) 金属钠遇水即燃烧爆炸,故使用时应严格防止钠接触水或皮肤。钠的称量和切片要快,以免氧化或被空气中的水气侵蚀。多余的钠片应及时放入装有烃溶剂(通常为二甲苯)的瓶中。

(2) 摇钠为本实验关键步骤,因为钠珠的大小决定着反应的快慢。钠珠越细越好,应呈小米状细粒。否则,应重新熔融再摇。摇钠时应用干抹布包住瓶颈,快速而有力地来回振摇,往往最初的数下有力振摇即达到要求。切勿对着人摇,也勿靠近实验桌摇,以防意外。

(3) 干燥亦是本实验关键。除所用仪器要事先洗净干燥外,乙酸乙酯要绝对干燥,同时还应含有 1% ~ 2% 的乙醇。其提纯方法如下:将普通乙酸乙酯用饱和氯化钙溶液洗涤数次,再用焙烧过的无水碳酸钾干燥,在水浴上蒸馏,收集 76 ~ 78 馏分。

(4) 用醋酸中和时,开始有固体析出,继续加酸并不断振摇,固体会逐渐溶解,最后得澄清的液体。避免加入过多的醋酸,使乙酰乙酸乙酯在水中的溶解度增大而降低产量。

(5) 乙酰乙酸乙酯常压蒸馏时很易分解,故宜采用减压蒸馏,且压力越低越好。

七、思考题

1. 什么是 Claisen 酯缩合反应中的催化剂?本实验为什么可以用金属钠代替?为什么计算产率时要以金属钠为基准?
2. 本实验中加入 50% 醋酸和饱和氯化钠溶液有何作用?
3. 如何实验证明常温下得到的乙酰乙酸乙酯是两种互变异构体的平衡混合物?

八、产物谱图

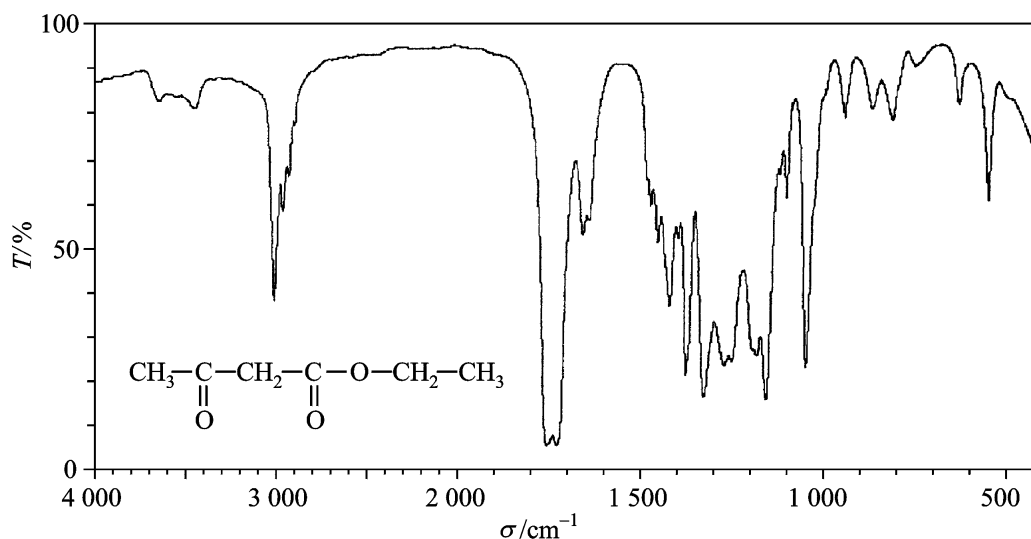


图 5.1 乙酰乙酸乙酯的红外光谱图

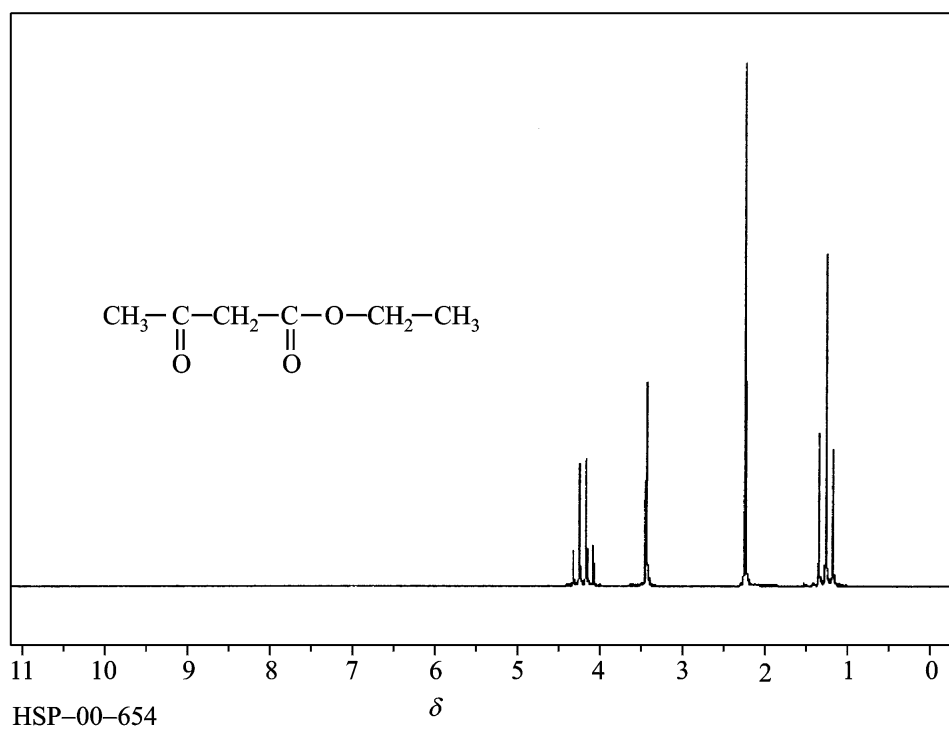


图 5.2 乙酰乙酸乙酯的核磁共振氢谱图

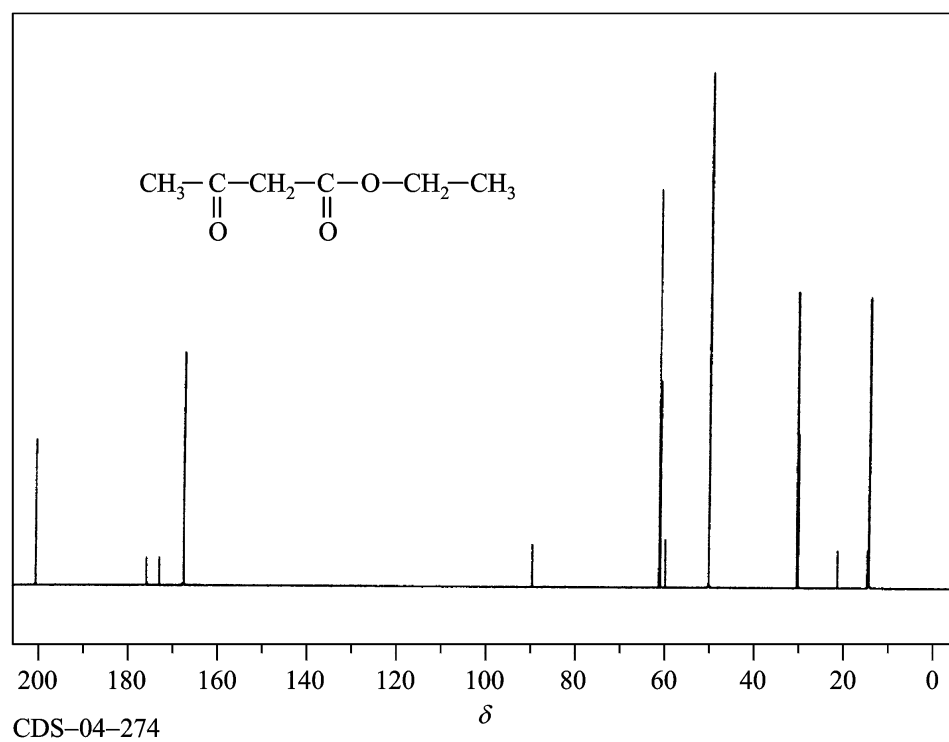


图 5.3 乙酰乙酸乙酯的核磁共振碳谱图

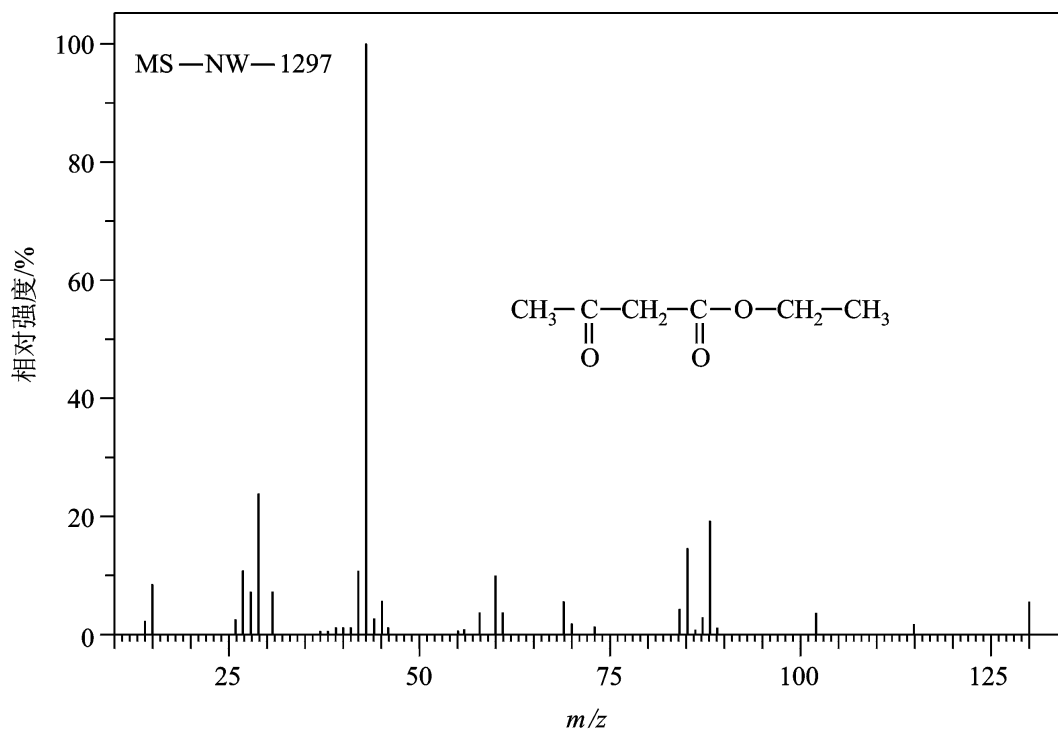


图 5.4 乙酰乙酸乙酯的质谱图

实验39 4 - 苯基 - 2 - 丁酮

一、实验目的

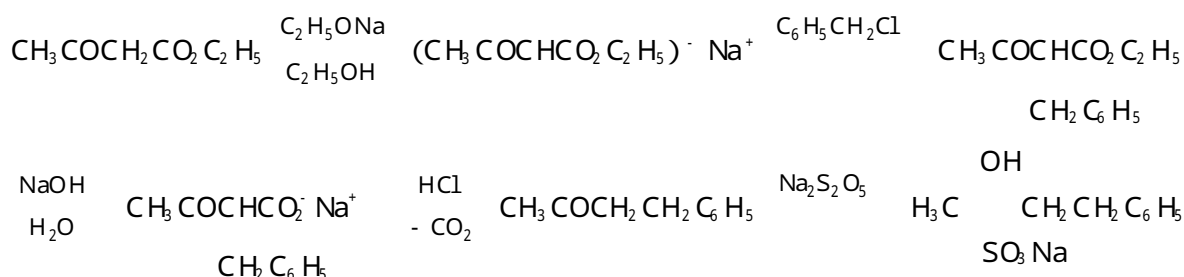
1. 通过制备 4 - 苯基 - 2 - 丁酮(4-phenyl-2-butanone)了解乙酰乙酸乙酯合成法的原理和方法。
2. 了解 4 - 苯基 - 2 - 丁酮的亚硫酸氢钠加成物的制备法。

二、实验原理

4 - 苯基 - 2 - 丁酮存在于烈香杜鹃的挥发油中,具有止咳、祛痰的作用。作为治疗剂,4 - 苯基 - 2 - 丁酮一般被制成亚硫酸氢钠加成物,便于服用和存放,同时不影响疗效。

本实验以乙酰乙酸乙酯为原料,在强碱性条件下与苄氯发生亲核取代反应,生成烷基取代的乙酰乙酸乙酯,在稀碱作用下进行成酮反应获得目标产物 4 - 苯基 - 2 - 丁酮。所得产物可进一步与焦亚硫酸钠反应生成亚硫酸氢钠加成物。

反应式为:



三、主要仪器与试剂

仪器 磁力搅拌器 ,回流冷凝管 ,滴液漏斗 ,三口瓶。

试剂 金属钠 ,无水乙醇 ,乙酰乙酸乙酯 ,苯氯 ,氢氧化钠 ,盐酸 ,95%乙醇 ,焦亚硫酸钠。

四、实验步骤

1. 在装有磁力搅拌器、回流冷凝管(加装氯化钙干燥管)和滴液漏斗的 25mL 干燥三口瓶(剩余的一口用磨口塞塞住)中加入 5 mL 无水乙醇⁽¹⁾。分批向瓶内加入 0.3 g 切成小块的金属钠 ,搅拌至金属钠全部溶解 ,室温下滴加 2 mL 乙酰乙酸乙酯 ,加完后搅拌 10 min ,慢慢滴加 2 mL 苯氯 ,约 15 min 加完 ,水浴加热回流 1.5 h 至反应物呈米黄色乳浊状。停止加热 ,稍冷后缓慢加入 0.8 g NaOH 和 8 mL 水配成的溶液 ,约 15 min 加完 ,此时反应液变为橙黄色 ,并呈强碱性。将混合物加热回流 2 h 至有油层析出 ,水层 pH 为 8~9。停止加热 ,冷却至 40℃ 以下 ,缓慢加入 2 mL 浓盐酸至 pH 为 1~2 ,约 15 min 加完 ,加热回流 1 h。直至无 CO₂ 气泡放出为止 ,反应结束后 ,换上蒸馏装置⁽²⁾ ,水浴蒸出低沸点物。停止加热 ,冷却后将反应物转入分液漏斗 ,分出红棕色有机相⁽³⁾ ,即为 4 - 苯基 - 2 - 丁酮粗产物。

2. 在上述粗品中加入 2 mL 95%乙醇 ,水浴加热至 60℃ 备用。在另一 10 mL 圆底烧瓶中加入 0.375 g 焦亚硫酸钠和 1.5 mL 水 ,加热至 80℃ 左右 ,搅拌至固体溶解 ,趁热缓慢加入上述配好的粗品 - 乙醇溶液 ,装上球形冷凝管 ,加热回流 15 min ,得到透明溶液 ,冷却结晶 ,过滤 ,用少量乙醇洗两次 ,得白色片状晶体 ,为 4 - 苯基 - 2 - 丁酮的亚硫酸氢钠加成物。在上述 4 - 苯基 - 2 - 丁酮的亚硫酸氢钠加成物粗品中加入适量 70%乙醇 ,回流溶解 ,趁热过滤 ,滤液无色透明 ,冷却 ,析出白色鳞片状晶体 ,过滤后干燥 ,得到精制的 4 - 苯基 - 2 - 丁酮亚硫酸氢钠加成物。

五、注释

- (1) 实验第一步制备要求仪器干燥并使用无水乙醇 ,否则收率会降低。
- (2) 此时进行的是脱羧反应。
- (3) 有机相为红棕色 ,是 4 - 苯基 - 2 - 丁酮和副产物的混合物。

六、思考题

1. 乙酰乙酸乙酯在有机合成上有什么用途 ?
2. 烷基取代的乙酰乙酸乙酯用稀碱及浓碱处理分别得到什么产物 ?

实验40 肉桂酸

一、实验目的

1. 了解肉桂酸(cinnamic acid)的制备原理和方法。
2. 学习简易水蒸气蒸馏等操作。

