

药学有机化学实验

叶晓霞 编写

温州医学院药学院化学教研室

2010年12月改编

目 录

实验室规则	3
急救常识	4
实验一 薄层色谱 (TLC)	5
实验二 色谱分析	7
实验三 苯甲酸的制备	9
实验四 重结晶	11
实验五 旋光度的测定	16
实验六 萃取	18
实验七 折射率的测定	21
实验八 模型作业	26
实验九 蒸馏和沸点的测定	28
实验十 DEHYDRATION OF RECTIFIED	30
SPIRIT BY CALCIUM OXIDE	30
实验十一 乙酸丁酯的制备	31
实验十二 乙酰水杨酸的制备	33
实验十三 香豆素-3-羧酸乙酯的合成	35
实验十四 香豆素-3-羧酸乙酯的水解	38
实验十五 减压蒸馏	39
实验十六 从黄连中提出黄连素	42
实验十七 Cannizzaro 反应及其在酸和醇制备中的应用	44

实验室规则

一、实验规则

1. 实验前要认真预习，明确实验的目的要求、实验原理、方法、步骤、有关基本操作及注意事项。
2. 实验室中精密仪器和贵重仪器，未经教师许可，不得随便乱动。
3. 实验过程中要正确操作，仔细观察，随时记录实验现象和数据。
4. 遵守实验室各项制度，保持实验室的安静，注意安全，节约药品。
5. 公用仪器使用后要主动整理，洗净放回原处。有毒或有腐蚀性废液应倒在指定的废液缸内。废纸、火柴梗不准丢入水槽。
6. 实验结束后，将实验桌、仪器和药品架整理干净，离开实验室时要检查煤气、自来水、电、门窗是否关好。
7. 按时交实验报告，对实验现象（包括异常现象）的解释，测定结果的分析等，要大胆地发表个人的见解，踊跃地参与讨论。

二、使用药品规则

1. 必须按照实验中的规定剂量进行实验。如果没有注明剂量，应尽可能取用少量药品进行实验。
2. 药品和试剂用毕后应立即盖好瓶塞，放回原处。
3. 固体药品用药匙取用，药匙必须保持清洁和干燥，用后立即擦洗干净。
4. 从滴瓶中取用试剂时，应防止插错滴管，以免污染试剂。

三、安全措施

1. 一些有机溶剂（如酒精、汽油、乙醚等）极易挥发和燃烧，应放在离火较远的地方取用，如引起着火，应立即用湿布或砂子盖灭火焰，切勿用水浇泼。
2. 浓酸、浓碱有强腐蚀性，切勿溅在皮肤、衣服上或眼睛中。若发生上述情况，应立即用水冲洗。最后用水把剩余的酸或碱洗净。
3. 倾注试剂或加热液体，切勿俯视容器。试管加热，不要将管口对着邻近的人。
4. 嗅气体时，要用手将离开容器的气流扇向自己，不要直接从容器口去嗅。
5. 绝不允许任意混合各种化学药品，以免发生事故。

急救常识

1、外伤：如为一般轻伤，应取出伤口中的碎玻璃或固体物，及时挤出污血，用蒸馏水冲洗后，涂上红药水，用消毒纱布包好。如为大伤口，应立即用绷带扎紧伤口上部，使之停止出血，急送医院。

2、烧伤：轻伤涂甘油或硼酸凡士林，重伤送医院。

3、试剂灼伤：

（1）酸液或碱液灼伤皮肤时，首先用大量水冲洗。若为酸液灼伤，再用 5% 碳酸氢钠溶液洗涤；若为碱液灼伤，再用 1% 醋酸溶液洗涤。最后用水洗，涂上油膏凡士林。

（2）酸液或碱液溅入眼睛时，抹去溅在眼睛外面的液体，立即用大量水冲洗。若为酸液，再用 1% 碳酸氢钠溶液冲洗；若为碱液灼伤，再用 1% 硼酸溶液冲洗。最后用水冲洗，再滴入蓖麻油。

（3）酸液或碱液洒在衣服上时，先用大量水冲洗。若为酸液再用稀氨水洗；若为碱液，再用 10% 醋酸溶液洗涤，然后用氢氧化铵中和多余醋酸，最后用水洗。

（4）酸液洒在地板上，先撒石灰粉，再用水冲洗。

上述各种急救法，仅为暂时减轻痛苦的措施，若伤势过重，急救后应速送医院。

实验一 薄层色谱 (TLC)

薄层色谱薄层色谱又称薄层层析，常用 TLC 表示，是色谱法中应用最普遍的方法之一，具有分离速度快、效率高等特点。常用于化合物鉴定，跟踪反应进程和柱色谱的先导等，是一种微量，快速，简便的分离分析方法。

一. 实验目的：

1. 掌握薄层板的制备和使用方法。
2. 了解薄层色谱的原理及使用范围。

二. 实验原理：

薄层色谱是把吸附剂（或载体）均匀铺在一块板（玻璃板或塑料板）上形成薄层，在此薄层上进行色谱分析。

用毛细管将待测样品点于硅胶板上（固定相），在层析缸中用适当极性的有机溶剂作为展开剂（流动相）进行展开。利用各组份在展开剂中的溶解能力和被吸附剂吸附能力的不同，最终将各组份分开。

比移值（Rf 值）：表示物质移动的相对距离。

原点至斑点中心的距离

$$R_f = \frac{\text{原点至斑点中心的距离}}{\text{原点至溶剂前沿的距离}}$$

三. 实验内容：

（一）薄层板的制备

1. (1) 制板及活化：每人制两块硅胶板。

3g 硅胶 G，边搅拌边慢慢加入到盛有 6~7mL 0.5% 羧甲基纤维素钠（CMC）清液的烧杯中[按硅胶：溶剂（1：3）比例]，调成糊状，平铺在玻片上。

晾干后放入 105~110℃ 烘箱内烘 30 分钟（活化）。

(2) 点样：辣椒油提取液。点的直径一般不大于 2—3mm，点与点之间距离约为 0.5—2cm，起始线距薄层板一端 2cm。

(3) 展开剂的选择和展开：展开剂的选择主要根据样品的极性，溶解度和吸附剂的活性等因素，本实验选用石油醚—丙酮（体积比 30:1）作展开剂，加入层

析缸中，液层高度约 0.5cm。点样完毕，待溶剂挥干后，将薄层板斜放入盛有展开剂的展开缸内，点样一端稍浸入展开剂达 0.5cm（切勿使展开剂浸没点样点），密闭展开缸开始展开。待溶剂前沿到达板另一端 5~10mm 时取出薄层板，标出溶剂前沿。

(4) 显色：待板上的展开剂挥干后，在碘缸、喷显色剂或紫外灯下显色，本实验试样有色，故可直接观察。

(5) 分别计算各显色点的 R_f 值。

四. 问题:

- 1、有 A, B 两瓶无标签试剂，如何用薄层色谱分析它们是否是同一化合物？
- 2、在层析缸中，若展开剂的高度超过点样线，对 TLC 有何影响？

五. 实验说明及注意事项:

1. 薄层板所用玻璃应清洁、干燥。
2. 点样时，样品浓度不应太大，点样量也不应太多，否则展开后会出现斑点过大或拖尾等情况，而使性质相似的化合物达不到分离的目的；点样量也不能太少，否则不显斑点。

实验二 色谱分析

一、目的要求

熟悉柱色谱、纸色谱和薄层色谱的一般原理及操作方法。

二、器材

色谱柱 棉花

三、药品

干辣椒萃取液 100~200 目层析硅胶 石油醚 丙酮

四、概述

色谱法是分离、纯化和鉴定有机化合物的重要方法之一。当初仅用于分离有色化合物，从而得到色彩不同的色层，色谱一词由此得其名。后来由于显色方法的引入，现已广泛应用于无色化合物的分离和鉴定。

色谱法的基本原理是利用混合物各组分在某一物质中的吸附或溶解性能的不同，或其亲和性的差异，使混合物的溶液流经该种物质进行反复吸附或分配，从而使各组分分离。目前色谱法在有机化学中的应用主要有如下诸方面：

- 1、分离混合物：一般用化学方法难以分离的一些结构相似和理化性质的混合物，用色谱分离可得较好的结果。
- 2、提纯化合物：有机物中夹有少量结构类似的杂质，可用色谱法分离除去。
- 3、鉴定有机物：在完全相同的条件下，比较标准物和未知物的比移值 (R_f 值)
- 4、观察反应进程：利用薄层或纸层色谱观察原料点的逐步消失，以证实反应完成与否。

在色谱分析中，存在两个相，一是固定不动的物质称固定相；另一是与固定相相对流动的液体称流动相。色谱法按分离原理可分为吸附色谱，分配色谱及离子交换色谱等，根据操作条件可分为柱色谱、薄层色谱、纸色谱、和气相色谱等。

用于柱色谱和薄层色谱的方法有吸附色谱及分配色谱两种，但吸附色谱更常用。它主要以氧化铝、硅胶等作为吸附剂，将一些物质自溶剂中吸附到它的表面上。然后用溶剂洗脱或展开，利用不同化合物对吸附剂的不同吸附能力，和它们在溶剂中不同的溶解度，从而将各化合物分离。值得一提的是薄层色谱是近年来发展起来的一种微量、快速、简单的色谱，它兼有柱色谱及纸色谱之优点。它不仅可用于少至几微克样品的分离，也可用于多达 500 μ g 样品的分离。而且用它来测定 R_f 值，称比移值。比移值是溶质最高浓度中心至原点中心的距离 (a) 与

溶剂前沿至原点中心的距离（b）之比。用公式表示为 $R_f=a/b$ ，由于 R_f 值受多种因素（如展开剂、温度、薄板固定相活化程度、滤纸质量等）影响，故在测定 R_f 值时，常采用标准物与未知物在同一薄板或同一张滤纸上点样比较。

五、实验内容

1、柱色谱

（1）装柱：

柱装得好坏，直接影响到分离效果，可采用干法和湿法两种方法装柱。干法装柱是首先将干燥的吸附剂经漏斗，均匀地成一细流慢慢装入柱内，中间不应间断，时时轻轻敲打玻璃管，使柱装填得尽可能均匀，适当的紧密。然后加入溶剂，使吸附剂全部润湿。此法装柱的缺点是容易使柱中混有气泡。湿法装柱可避免此缺点，其方法是用洗脱剂和一定量的吸附剂调成浆状，慢慢倒入柱中，此时，应将柱的下端活塞打开，使溶剂慢慢流出，吸附剂即渐渐沉于柱底，这样做，柱装得比干法装柱紧密、均匀。无论采用那种方法，都不能使柱中有裂缝或有气泡。

取一根色谱柱，在底层铺一层脱脂棉，轻轻塞紧。往柱内加入一定量的石油醚，将所需硅胶用石油醚在小烧杯中拌成浆状，将其慢慢倒入柱中，此时下端活塞应打开，并用套有橡皮管的玻棒轻击柱身，使填装紧密。

（2）加样：若样品为液体，一般可直接加样。将硅胶上端的溶剂放出，至溶剂液面刚好

与吸附剂表面相齐。加入 0.5ml 干辣椒萃取液，样品溶液加毕后，开放活塞，使液体渐渐流出，至溶剂液面再一次刚好与吸附剂表面相齐（勿使吸附剂表面干燥），此时样品液集中在柱顶端的小范围区带，在样品表面上可放少许棉花（防止加入洗脱剂时，样品冲溅），即开始用溶剂洗脱。。

（3）洗脱与分离：在洗脱过程中注意：（a）不能使液面低于硅胶表面。（b）应连续不断

地加入洗脱剂。并要求保持液面一定高度，使其产生足够的压力提供平稳的流速。

（c）在整个操作中不能使吸附柱的表面流干，一旦流干后再加洗脱剂，易使柱中产生气泡和裂缝，影响分离。（d）应控制流速，一般流速不应太快，否则柱中交换来不及达到平衡，因而影响分离效果；太慢（可用吸耳球加压），会延长整个操作时间，而且有时会因样品在柱上停留时间过长，而使样品成份有所改变。用小烧杯分别接受不同颜色的流出液。

实验三 苯甲酸的制备

一、目的要求

- 1、掌握苯甲酸的制备原理和方法。
- 2、掌握加热回流和抽气过滤的操作。

二、器材

250 毫升圆底烧瓶	1 只	玻棒	1 根
球形冷凝管	1 支	布氏漏斗	1 只
250 毫升量筒	1 只	抽气过滤瓶	1 只
10 毫升量筒	1 只	表面皿	1 块
400 毫升烧杯	1 只	台称（公用）	1 架

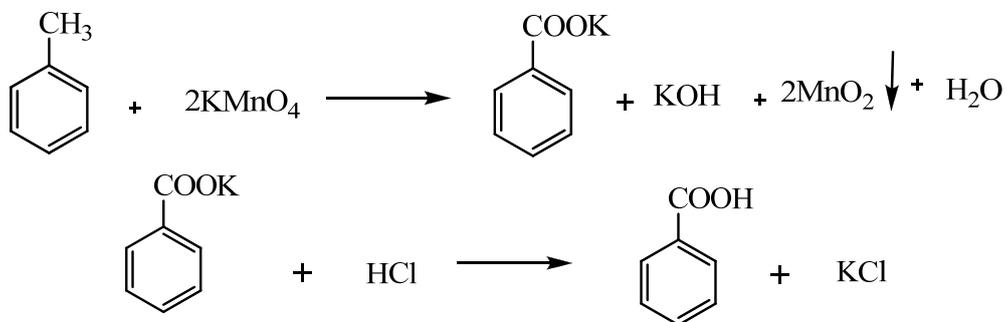
三、药品

甲苯	高锰酸钾
浓盐酸	亚硫酸氢钠

四、概述

苯环不被氧化剂所氧化，但烷基苯可被高锰酸钾或重铬酸钾的酸性溶液所氧化，不论烷基的长短，如果苯环上只有一个烷基，最后产物均得苯甲酸。

苯甲酸最常用的制备方法是用甲苯氧化。



五、仪器装置

1、加热

当有机化合物发生反应时，为了增加反应速度，往往需要在加热下进行反应。玻璃仪器一般避免用火焰直接加热，因为剧烈的温度变化和回热不均匀易造成仪器的破裂，同时，由于局部过热，还可能引起有机化合物的部分分解，因此实验室中常常根据具体情况应用不同的间接加热方式，最简便的是通过石棉网进行加热，但这种加热仍很不均匀，为了保证加热均匀，可选用不同的热浴来进行，当加热温度不超过 100° C 时，可用水浴加热。若需要加热到 100° C 时，可用沸水浴或水蒸汽浴。加热温度在 100° C 以上至 250° C 以下可以用油浴，油浴的优点在于

温度容易控制在一定范围,且容器内的反应物受热均匀,常用的油类有液体石蜡,棉子油等,沙浴可加热到 350° C。

如果加热的液体容易挥发,则需要使用回流回热装置,即在圆底烧瓶上装有球形回流冷凝管,使蒸汽冷凝回流到瓶内。回流加热时,回流的速度应控制在液体蒸汽浸润到瓶内。回流过热前,应在烧瓶内先加入沸点时,产生的大量蒸汽可使液体突然从瓶中喷出,这种现象叫做“暴沸”,若事前加入一、二块小瓷片(或自制的玻璃沸石),则可防止暴沸,原因是此种物质具有很多小孔,孔内含有少量空气,当液体温度升高时空气渐渐放出,成为气泡,可作产生蒸汽核心。这种多孔物质叫做沸石。

图 1 是一种可以防潮的回流装置,假如不需要防潮,可以去掉球形冷凝管顶端的干燥管(管内装有吸水用的无水氯化钙)。

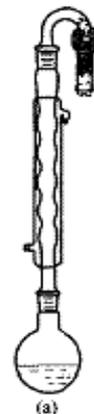


图 1 回流装置

2、抽气过滤

结晶体从母液分离出来,一般采用布氏漏斗进行抽气过滤,漏斗配以橡皮塞,装在玻璃的吸滤瓶上,吸滤瓶支管的橡皮管和泵相连接,布氏漏斗中所铺的滤纸应剪得比漏斗内径略小,以能恰好盖住所有的小孔为度。过滤时,先用少量溶剂把滤纸润湿,然后开动水泵(或油泵),使滤纸紧贴在漏斗的底壁,防止固体在抽滤纸边沿吸入瓶中。借玻棒之助,小心地把要过滤的混合物倒入漏斗中,使固体均匀地分布在滤纸面上,一直抽气到几乎没有液体滤出为止。必须记住,在停止抽滤时,应该先拨去抽气的橡皮管,然后关闭抽气泵。以免水倒流入吸滤瓶内。

六、实验内容

在 250 毫升圆底烧瓶中放入 2.7 毫升(2.3 克)甲苯和 125 毫升水,然后加入 8.2 克高锰酸钾(注 1),投入沸石数块,瓶口装上回流冷凝管,在石棉网上加热至沸,继续煮沸并间歇摇动烧瓶,经过约一小时半,当甲苯层近乎消失,回流不再出现油珠时,停止加热。如果反应混合物呈紫色,可加放少量亚硫酸氢钠使紫色褪去。

将反应混合物趁热抽气过滤,用少量热水洗涤滤渣二氧化锰,洗涤的过程是将抽气暂时停止,在滤渣上加少量水,用玻棒小心搅动(不要使滤纸松动)使用在滤渣润湿,静置一会儿再行抽气。合并滤液并倒入 400mL 烧杯中,烧杯放在冷水浴中冷却,然后用浓盐酸酸化,直到苯甲酸全部析出为止。

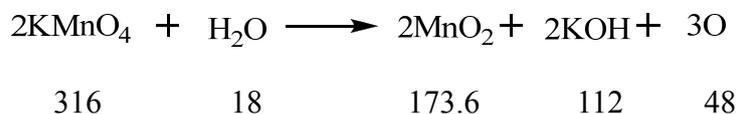
将析出的苯甲酸抽气过滤,用少量蒸馏水洗涤漏斗中结晶二次(洗涤过程同上)挤压去水份,抽干,把苯甲酸结晶用一称量纸包好,在上面戳些小洞,放入

干燥器中干燥，待下次实验时称其重量及计算产率。在有机化合物制备中，根据反应式计算而得的产量称为理论产量，从实验结果的产量总量低于理论产量，故需计算产率：

$$\text{产率} = \text{实际产量} / \text{理论产量} \times 100\%$$

纯苯甲酸应为无色针状晶体：熔点 121.7℃。

【1】 KMnO_4 在中性溶液中氧化作用：



即 316 克 KMnO_4 溶于 1 升水所配成的溶液相当于 48 克活泼氧。

实验四 重结晶

一、目的要求

- 1、掌握重结晶的基本原理和选择溶剂的一般规则。
- 2、练习溶解、脱色、抽气过滤和结晶等基本操作。
- 3、用重结晶法纯化苯甲酸。

二、器材

烧杯 抽滤装置 量筒 台秤 三角漏斗 表面皿 石棉网 干燥器

三、药品

粗苯甲酸 活性炭

四、概述

从自然界或有机化学反应中分离出来的化合物往往是不纯的，通常称之为粗产物。粗产物中常常混有一些杂质，如未作用的原料，催化剂和副产物等，必须加以提纯。提纯固体有机物最常用的方法是重结晶。固体物质的溶解度多数随着温度的上升而增大，将有机物溶解在热的溶剂中制成饱和液，趁热过滤以滤去不溶性杂质，滤液冷却后，此时物质——通常是以纯净的状态——重结晶析出，滤出母液中的杂质而获得较纯净固体，故称重结晶。

重结晶的一般过程如下：

1、选择溶剂

- (1) 不与被提纯物质发生化学反应；
- (2) 在较高温度时能溶解较多的被提纯物质，而在低温度下只能溶解少量被提纯物质；
- (3) 对杂质的溶解度很大（使杂质留在母液中不随提纯的晶体一起析出）或很小（在制成热的饱和溶液后，趁热过滤把杂质滤掉）；
- (4) 较易挥发，易与结晶分离除去；
- (5) 能得到较好的结晶。

2、溶解

将待重结晶固体置于圆底烧瓶或锥形瓶中，加入比需要量略少的适当溶剂，加热到沸腾。若未完全溶解，应沸腾一会再观察，若沸腾一会后，瓶中仍有固体或油状物，可分次加入少量溶剂，直至固体溶解。但也应防止加入过量的溶剂，因可能是一些不溶性杂质。溶剂的用量对重结晶的回收率和产品质量影响重大。从减少溶解损失角度来讲，溶剂要用的少些，但在热滤时，溶剂挥发，结晶将在滤纸中析出，带来很大麻烦。从操作方便来讲，溶剂又必须过量些，但过多的溶剂，将造成产品回收率的降低，所以必须从两个方面来权衡。一般常量操作时溶

剂过量在 10%左右为宜。

3、脱色

粗制的固体有机物若含有色杂质时，可用活性炭加以脱色。活性炭有很大的表面积，具有较强的吸附能力，它即可吸附杂质，又可吸附产品。因此用量不宜过多，一般是粗制品中的 2~5%。活性炭不能在溶液正在或接近沸腾时加入，因会引起激烈的爆炸性的沸腾造成危险。

4、热滤

为了使过滤进行得快，通常一是用短颈漏斗或热水漏斗，二是用折叠式滤纸。折叠式滤纸（又称菊花形滤纸或扇形滤纸）：此种滤纸有较大的过滤面积，可以加速过滤，减少在过滤时析出结晶的机会。折叠滤纸的折叠方法（见图 1）：

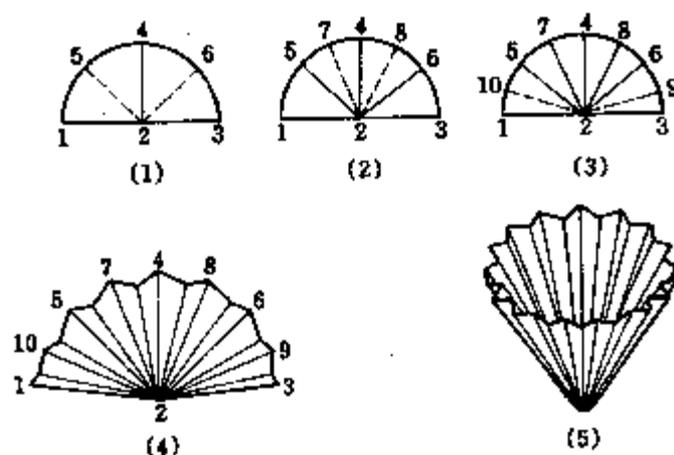


图 1 菊花形滤纸的折叠方法

取滤纸一张，先一折为二，形成折痕 1~3；再折成四分之一，形成折痕 2~4；然后把滤纸打开成半圆形，并把折痕 1~2、2~3 分别到折痕 2~4 处，形成折痕 2~6 和 2~5；再把折痕 1~2 折向 2~5，折痕 2~3 折向 2~6，形成折痕 2~8 和 2~7；然后把折痕 1~2 折向 2~6，折痕 2~3 折向 2~5，分别形成折痕 2~10 和 2~9；最后在 8 个等分的每一小格中间，以相反方向各折一折痕，由此即得菊花形滤纸。折叠时要注意，折痕不要折到纸的中心，以防止滤纸中心破裂而妨碍过滤。使用时把滤纸放入漏斗中，先用少量热溶剂湿润滤纸，将待过滤的溶液沿玻棒小心倒入漏斗中的折叠滤纸内。

5、结晶

将溶液在室温下静置，一般可有结晶析出。若溶液已冷却而过饱和，仍未析出结晶，可用玻璃棒摩擦瓶壁、以形成粗糙表面。溶质分子在粗糙表面上较光滑面上容易排列形成晶体，最好是投入一颗同一物质的晶体作为晶种，以供给晶核，

使晶体迅速生成。若被纯化物质呈油状物析出，解决的方法是：将析出的油状物的溶液加热重新溶解，然后快速冷却，同时剧烈搅拌，使溶质在均匀分解的情况下迅速固化。

6、抽气过滤

抽气过滤（又叫抽滤，吸滤或减压过滤）的目的是使析出的晶体从母液中分离出来。吸滤装置由布氏漏斗，吸滤瓶和水泵组成（见图2）。

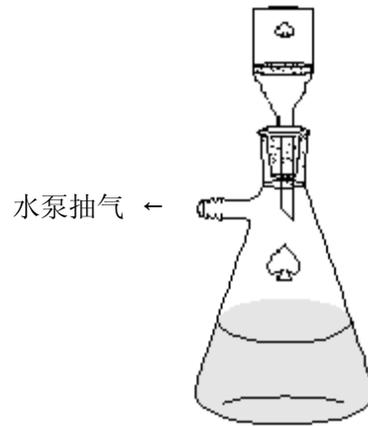


图2 吸滤装置

布氏漏斗用橡皮塞固定在吸滤瓶上，布氏漏斗下端的缺口对着吸滤瓶的侧管，吸滤瓶和水泵之间用厚壁连接，布氏漏斗中放的滤纸直径要略小于布氏漏斗底板的内径。且须盖住所有的小孔。过滤前先用少量溶剂润湿滤纸，然后开动水泵，使滤纸紧贴在底板上。然后将固体转移至漏斗中，待溶剂抽干后用干净的玻璃瓶塞在晶体上轻压，尽量除去母液。为了再除去晶体表面的母液，需用少量溶剂洗涤晶体，洗涤方法是先脱开吸滤瓶侧管的橡皮管（或松开布氏漏斗与吸滤瓶之间的橡皮塞），然后关闭水泵，用少量溶剂均匀洒在晶体上，使晶体刚好被溶剂盖住，再用玻棒小心搅动晶体，重新接好橡皮管，开启水泵抽干溶剂，重复上述操作二次。在关闭水泵前要切记先使吸滤瓶通大气，以防止水泵中的水倒流。

五、实验内容

称取 2g 苯甲酸置于 250ml 烧杯中，加水 100ml，在石棉网上小心加热至沸，待苯甲酸溶解后移去火焰，让溶液稍冷后慢慢加入少量活性炭脱色，然后继续加热煮沸 1~2 分钟，并不断搅拌，使活性炭吸附有色物质。停止加热并趁热过滤，其方法是在一只热短颈三角漏斗（预先用热水烫过）中放入折叠式滤纸，漏斗下接 250ml 烧杯，并把此烧杯放在热水浴中边加热边过滤（小心操作，以免烧杯倒翻）。过滤完毕，将滤液静置冷却，即有片状结晶析出，待滤液冷透（可将烧杯放入冷水中），晶体完全析出后再进行抽气过滤，最后把所得晶体置表面皿上，放入干燥器内干燥，即得纯净的苯甲酸。将精制苯甲酸称重并计算回收率。

六、思考题

- 1、重结晶的原理是什么？一种理想的溶剂应该具备哪些条件？
- 2、用活性炭脱色的原理是什么？操作时应注意什么？
- 3、使用布氏漏斗过滤时有哪些注意事项？

实验五 旋光度的测定

一、目的要求

- 1、学习旋光仪的使用方法。
- 2、根据测得的旋光度求葡萄糖含量。

二、器材

旋光仪

三、药品

葡萄糖溶液（待测）

四、概述

某些化合物由于其分子空间结构的不对称，即手性，会表现出一定的光学特性。当一束平面偏振光透射过它们时，能使振动平面旋转一定的角度 α ，这个角度称为旋光度。使振动平面向右（+）旋转的为右旋物质；使平面向左（—）旋转的为左旋物质。

物质的旋光度不但与本身的结构有关，而且还与溶液的浓度、溶剂、温度、样品管长度和所用光源的波长都有关系。为了能比较各物质的旋光性能，通常规定 1ml 溶液含 1g 旋光性物质，在 1dm 长的样品管中测得的旋光度称为该物质的比旋光度，用 $[\alpha]_{\lambda}^t$ 表示。通常用钠 D 线， $\lambda=589\text{nm}$ ；温度 20°C 或 25°C 下进行测定。溶液的比旋光度与旋光度的关系为：

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \alpha / (L \cdot c)$$

式中： $[\alpha]_{\lambda}^t$ ——旋光性物质在温度为 t ，光源的波长为 λ 时的旋光度，一般用钠光（ λ 为

589\AA ），用 $[\alpha]_{\text{D}}^t$ 表示；

t ——测定时的温度；

λ ——光源的光波长；

α ——标尺盘转动角度的读数（即旋光度）， $(^{\circ})$ ；

L ——旋光管的长度， dm ；

c ——质量浓度（100mL 溶液中所含样品的克数）；

比旋光度是物质特性常数之一，测定旋光度，可以检定旋光性物质的纯度和含量。

五、旋光度的测定

1、旋光仪的结构

测定旋光度的仪器叫旋光仪，市售的旋光仪有两种，一种是直接目测的，另一种是自动显示数值的。直接目测的旋光仪的基本结构及仪器外形如图 1 和图 2

所示。

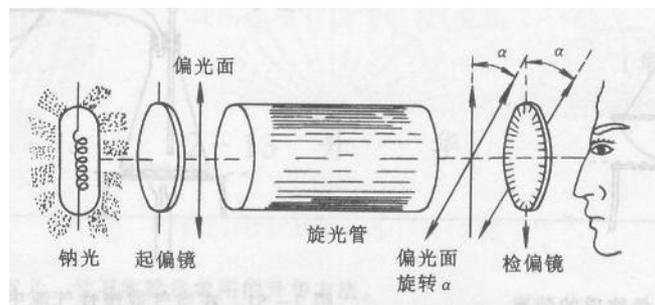


图 1 旋光仪示意图

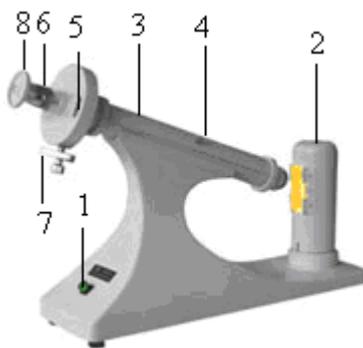


图 2 旋光仪的外形图

- 1、电源开关 2、钠光源 3、镜筒 4、镜筒盖
5、刻度游盘 6、视度调节螺旋 7、刻度盘转动手轮 8、目镜

本实验中运用自动显示数值型号，其工作基本原理与上面介绍的两种仪器相同。

2、旋光度的测定

(1) 装待测溶液

测定管有 1dm 和 2dm 等规格，选取适当测定管，洗净后用少量待测液润洗 2~3 次，然后注入待测液，使液面在管口成一凸面，将玻璃盖沿管口边缘平推盖好，勿使管内留有气泡，装上橡皮圈，旋上螺帽至不漏水，螺帽不宜旋得过紧，以免产生应力，影响读数。测定管中若有气泡，应先让气泡浮在凸颈处。

(2) 旋光仪零点的校正

打开电源开关，这时钠光灯应启亮，需经 5 分钟钠光灯预热，使之发光稳定。通光面两端的雾状水滴，应用软布揩干。将装有蒸馏水或其他空白溶剂的试管放入样品室，盖上箱盖。按“清零”按钮。

(3) 旋光度的测定

取出调零测定管，将待测样品管放入样品室内，盖好箱盖。记录显示盘上所示读数，准确至小数点后两位。此读数即为该化合物的旋光度。重复 2~3 次，

取平均值。

六、思考题

- (1) 测定旋光性化合物的旋光度有何意义？
- (2) 旋光度 α 与比旋光度 $[\alpha]_{\lambda}^t$ 有何不同？

一、目的要求

- 1、熟悉萃取的原理和方法。
- 2、掌握分液漏斗的使用方法。

二、器材

分液漏斗 小量筒 三角烧瓶 点滴板

三、药品

0.8%碘溶液 二氯甲烷

四、概述

萃取就是将溶解或悬浮于某一相中的物质转入另一相中。这种转移之所以可以实现，是因为物质能以一定比例在两相之间进行分配。应用萃取可以从固体或液体混合物中提取所需要的物质，也可以用来除去物质中的杂质。前者称为提取，后者常称为洗涤。一般有机物溶解在有机溶剂中，故常用难溶于水的有机溶剂从水溶液中萃取有机物。作为萃取用的溶剂必须符合下列要求：

- (1) 与水和被提液都不反应；
- (2) 对杂质很少溶解；
- (3) 有适宜的比重和沸点；
- (4) 性质稳定和毒性小。

常用的溶剂有乙醚、石油醚、二氯甲烷、氯仿和苯等。从溶液中萃取一般在分液漏斗中进行，而从固体中萃取则用索氏（Soxhlet）提取器（如图1）。

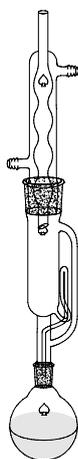


图1 Soxhlet提取器

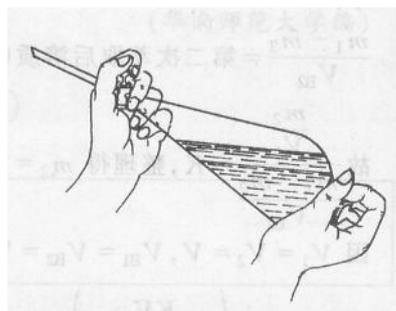


图2 萃取操作手握分液漏斗的姿势

溶解的物质在两个液相之间的分配比例取决于能斯特分配定律（Nernst's Partition Law），按该方程，物质溶解在互不相溶的两个液相A和B中并呈平衡状态时，其浓度C之比在一定温度下为常数（分配系数K），但只有在低浓度下以及溶解物质在两相中的缔合状态相同时才适用于该方程。当物质在萃取剂中比

在另一相中易溶得多，分配系数和 1 相差很大时，物质萃取就很容易。但当物质的分配系数 K 小于 100，仅仅依靠简单的萃取就不足以解决问题，而必须用新鲜溶剂萃取多次。

例如已知有 6g 物质 (M) 溶解在 100ml 水中，如果用 50ml 乙醚提取该水溶液中的 M，已知其分配系数 $K=3$ 。

设 W 为提取时溶解在乙醚中物质 M 的重量，则 $(W/50) / [(6-W)/100]=3$
 $W=3.6g$

如果把 50ml 乙醚分两次去萃取，同样可以计算出两次萃取的总和：

第一次萃取 $(W_1/25) / [(6-W_1)/100]=3$ $W_1=2.57g$

第二次萃取 $(W_2/25) / [(6-W_1-W_2)/100]=3$ $W_2=1.47g$

W_1 、 W_2 分别为二次萃取的重量， $W_{\text{总}} = W_1+W_2=2.57g+1.47g=4.04g$

由上式计算可看出一定量的溶剂作一次萃取不如分多次萃取效率高。

五、实验内容

1、一次萃取

萃取时所选的分液漏斗的容积应较萃取溶剂和被萃取溶液体积之和大一倍左右，在操作前要先检查它的活塞和顶塞与磨口是否匹配。然后用量筒量取碘液 15ml 置于分液漏斗中，并加入 15ml 二氯甲烷，塞紧玻璃塞，按图 2 用右手手掌顶住漏斗上端玻璃塞，右手指握住漏斗顶部，左手握住漏斗下端的玻璃活塞，大拇指、食指和中指控制活塞柄的旋转，其余两指垫在活塞座下边，关闭活塞，两手同时振摇分液漏斗，每振摇几下后应将漏斗下端倾斜，打开活塞放出二氯甲烷蒸汽。如此重复 3~4 次后，连续振摇 1~2 分钟，然后将漏斗静置在铁圈上，待其自行分层。等液体分成清晰的上下两层后，先取下上端玻璃塞，让下层二氯甲烷放入三角瓶中，到快分离完毕时，关闭活塞，轻轻晃动分液漏斗，使粘在壁上的液体流下开启活塞，使二氯甲烷逐滴流出，一待分离结束，立刻关闭活塞。剩下的溶液则从分液漏斗上口倒在另一只三角烧瓶中（二氯甲烷萃取液倒入回收瓶）。

2、分次萃取

另取 15ml 碘溶液，置于已洗净的分液漏斗中，用 15ml 二氯甲烷分三次萃取（每次 5ml，依上法进行萃取），最后把经过三次萃取后的水溶液收集于另一只三角烧瓶中。比较一次萃取和多次萃取后水溶液的深浅，记录并解释之。

六、思考题

- 1、萃取的原理是什么？为什么萃取也是分离提纯有机化合物的一种方法？
- 2、影响萃取效率的因素有哪些？

3、使用分液漏斗时应注意哪些事项？

实验七 折射率的测定

一、目的要求

1、熟悉阿贝（Abbe）折射仪的构造及使用方法。

2、掌握折射率的测定方法。

二、器材

阿贝折射仪 滴管 擦镜纸

三、药品

丙酮 乙酸丁酯

四、概述

折射率（又称折光率）是有机化合物的重要常数之一。它是液态化合物的纯度标志，也可作为定性鉴定的手段。

当光线从一种介质 m 射入另外一种介质 M 时光的速度发生变化，光的传播方向（除光线与两介质的界面垂直）也会改变。这种现象称为光的折射现象。光线方向的改变是用入射角 θ_i 和折射角 θ_r 来量度的。

根据光折射定律，

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r} = \frac{v_m}{v_M}$$

我们把光的速度的比值 v_m/v_M 称为介质 M 的折射率（对介质 m ）。即

$$n' = v_m / v_M$$

若 m 是真空，则 $v_m=c$ （真空中的光速），

$$n = \frac{c}{v_M} = \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r}$$

在测定折射率时，一般都是光从空气射入液体介质中，而

$$\frac{c}{v_{\text{空气}}} = 1.00027 \quad (\text{即空气的折射率})$$

因此，我们通常用在空气中测得的折射率作为该介质的折射率。

$$n = \frac{v_{\text{空气}}}{v_{\text{液体}}} = \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r}$$

但是在精密的工作中，对两者应加以区别。折射率与入射波长及测定时介质的温度有关。故表示为 n_D^t 。例如 n_D^{20} 即表示以钠光的 D 线（波长 5893Å）在 20℃ 时测定的折射率。对于一个化合物，当 λ 、 t 都固定时，它的折射率是一个常数。

由于光在空气中速度接近于真空中的速度，而光在任何介质中的速度均小于光速。所以所有的介质的折射率都大于 1。从前面的式子可看出 $\theta_i > \theta_r$ 。

当入射角 $\theta_i=90^\circ$ 时，这时的折射角最大，称为临界角 θ_c 。

如果 θ_i 从 0° 到 90° 都有入射的单色光, 那么折射角 θ_r 从 0° 到临界角 θ_c 也都有折射光, 即角 $N'OD$ 区是亮的, 而 DOA 区是暗的; OD 是明暗两区的分界线。从分界线的位置可以测出临界角 θ_c 。若 $\theta_i=90^\circ$, $\theta_r=\theta_c$,

$$n = \frac{\sin 90^\circ}{\sin \theta_c} = \frac{1}{\sin \theta_c}$$

只要测出临界角, 即可求得介质的折射率。

五、阿贝折射仪

阿贝折射仪是常用的测定仪器, 它操作简便, 易于掌握。多用于下述几方面:

第一, 测定所合成的已知化合物的折射率与文献对照, 可作为测定有机化合物的纯度标准之一。

第二, 合成未知化合物, 经过结构及化学分析确证后, 测得的折射率可作为一个物理数记载。

第三, 由于测定折射率至万分之几是容易的, 因此对于一特定物质是非常精确的物理常数, 故可用于鉴定。

如前所述, 折射率与多种因素有关, 所以在测定折射率时必须注明所用的光线和温度。常用 n 表示。D 是以钠光灯的 D 线 (589nm) 作光源。常用的折射仪虽然用白光作光源, 但用棱镜系统加以补偿, 实际测得的仍为钠光 D 线的折射率。t 是测定折射率时的温度。一般定为 20°C 时, 液体有机化合物的折射率就减少, 为了便于计算, 一般采用为其温度变化常数。在某一温度下测得的折射率可以换算到规定的温度。换算公式如下:

$$n_D^{20} = n_D^t + 4 \times 10^{-4} (t - 20)$$

n_D^{20} 为规定温度的折射率

n_D^t 为实验温度下测得的折射率;

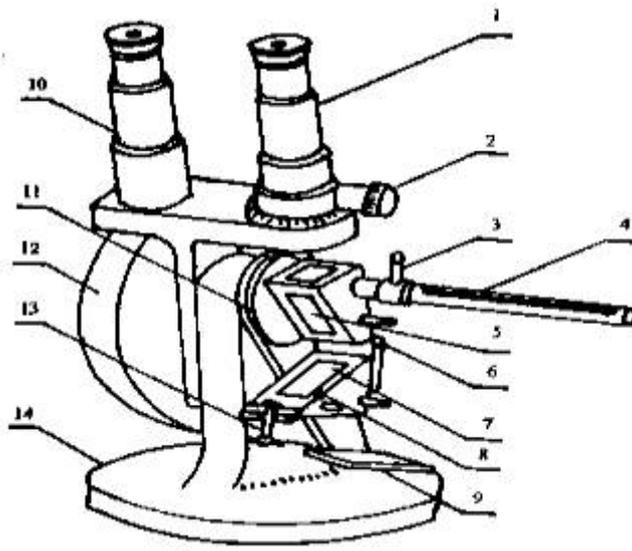
20 为规定温度;

t 为实验时的温度;

4×10^{-4} 为温度变化常数;

这是一个粗略计算, 当然会带来误差。为了准确起见, 一般折射仪应配有恒温装置。

(一) 阿贝折射仪结构



- | | | | |
|-----------|-----------|---------|---------|
| 1.测量镜筒 | 2.阿米西棱镜手轮 | 3.恒温器接头 | 4.温度计 |
| 5.测量棱镜 | 6.铰链 | 7.辅助棱镜 | 8.加样品孔 |
| 9.反射镜 | 10.读数镜筒 | 11.转轴 | 12.刻度盘罩 |
| 13.棱镜锁紧扳手 | 14.底座 | | |

(二) 阿贝折射仪的使用

阿贝折射仪为一精密的仪器，使用如何将关系到读数的准确性和仪器的寿命，故使用时各手轮的转动要缓，避免使用对棱镜、金属保温套及其间的胶合剂有腐蚀性的液体，避免日晒，用后擦干净置于干燥的箱内。

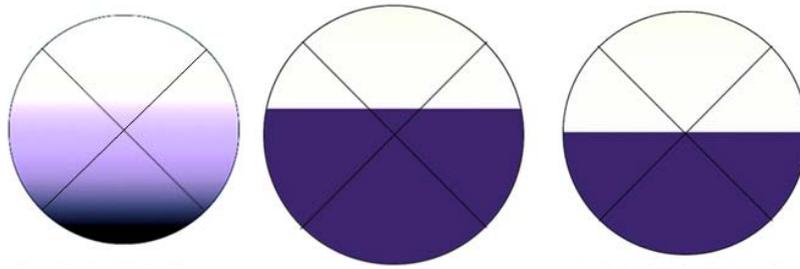
1、校准

- (1) 将折射仪与恒温装置相连，恒温半小时。
- (2) 温度恒定后，在标准玻璃块的抛光面上加一滴溴代萘，贴在折射棱镜的抛光面上，标准玻璃块的抛光面一端应朝上，以接收入射光。
- (3) 调节棱镜手轮 2，使读数镜内的右面示值与标准玻璃块的值一致。
- (4) 调节望远镜内明暗分界线是否在十字线的交点上，若有偏差，则用附件方孔调节扳手转动示值调节螺钉，使明暗分界线调整至十字线交点上。测定过程中，螺钉不允许再动。

2、测定

- (1) 打开棱镜锁紧扳手，滴 2~3 滴丙酮于棱镜表面，合上棱镜，片刻后打开棱镜，用擦镜纸轻轻将丙酮吸干。
- (2) 将待测样品的液体 2~3 滴均匀地置于磨砂面棱镜上，滴加样品时应注意切勿使滴管尖端直接接触及镜面，以防造成刻痕，关闭棱镜。
- (3) 调节反光镜，使镜筒的视场明亮。
- (4) 转动刻度盘，直至测量望远镜中观测到的视场出现半明半暗视野。转动

消色散手柄即阿米西棱镜手轮，使视场内呈现一个清晰的明暗分线，消除色散。再次小心转动刻度盘使明暗分界线正好处在×线交点上，



(5) 观察读数镜视场所示的刻度，即为待测液在该实验温度下的折射率。

实验八 模型作业

一、 目的要求

- 1、了解碳原子的特性，掌握碳原子杂化的三种基本类型： sp^3 、 sp^2 、 sp 。
- 2、通过模型作业，建立有机化合物的空间概念，搞清构造异构、构型异构（Cis-trans 和 Z/E 构型标记法）；D/L 和 R/S 构象异构（几种典型的构象式）的有关问题。

二、 器材

多孔球 铝棒 单色球（四种颜色）

三、 概述

用来表示有机化合物分子的模型有很多种，如Stuart模型（又称比例模型）、Dreiding模型等，最常用的教学模型是凯库勒（Kekule）模型，又称球棒模型，根据碳原子的杂化状态分为四孔球（ sp^3 ）、五孔球（ sp^2 ）和六孔球（ sp ）。为使一球多用，现将碳球改为多面体，并有很多不同角度的小孔，可以根据需要，灵活使用。

四、 实验内容

1、 作出甲烷、乙烯、乙炔的模型

上述三者分别为何种空间构型？其中的碳原子为哪一种杂化类型？杂化轨道的夹角各为多少？ σ 键与 π 键是如何形成的？各有何特点？

2、 作出 1, 3-丁二烯、苯和丙二烯的模型

上述三者哪些具有共轭体系？（属于 π - π 共轭、 p - π 共轭还是 σ - π 共轭）。哪些不具有共轭体系？总结归纳出形成共轭体系的条件是什么？

3、 作出丁烷和异丁烷的模型

了解碳链异构现象。以丁烷为例，观察对位交叉式、邻位交叉式、部分重叠式和全重叠式四种构象，并能运用Newman投影式画出四种构象，分析这四种构象的稳定情况（能量高低），为什么丁烷分子锯齿型为最稳定？

4、 作出环己烷的构象（船式和椅式）模型

为什么椅式构象较船式构象稳定？（两种原因）找出环己烷椅式构象的分子平面（环平面）为什么是a键和e键？它们与分子平面的夹角别为多少？通过图14-1和图12-2两组图，结合模型，讨论为什么环己烷的e取代通常化比a取代稳定？

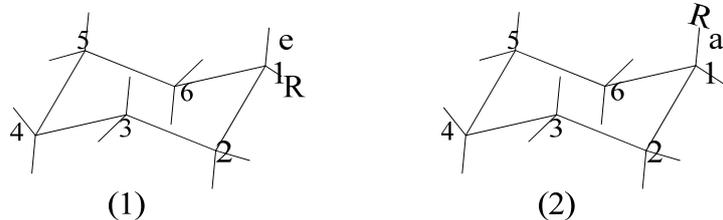


图 14-1 环己烷的椅式构象 (透视式)

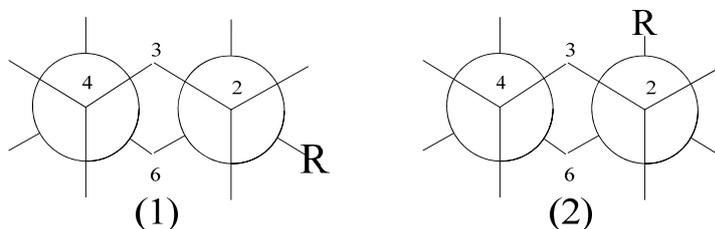


图 14-2 环己烷的椅式构象 (Newman 式)

5、 作出 1, 2-二氯乙烯、1, 1-二氯乙烯和环己烷 1,4-二羧酸的模型

上述三都哪些有顺反异构? 哪些没有? 总结归纳出形成顺反异构的条件, 熟悉 cis-trans 构型标记法和 Z/E 构型标记法, 环己-1, 4 二羧酸最稳定的构象式是什么?

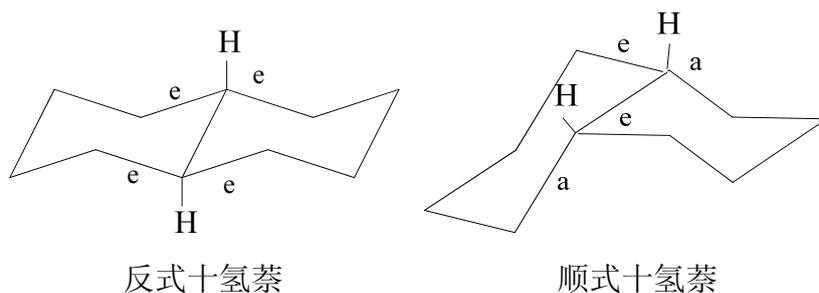


图 14-3 十氢萘的构象

6、 参照图 14-3, 作出十氢萘 (顺式和反式) 的模型

为什么反式十氢萘较顺十氢萘稳定?

7、 做出甘油醛、 α, β -二氯丁酸和酒石酸的模型

通过模型, 搞清什么是对映体? 外消旋体和内消旋体? 怎么判断旋光异构的构型 (D/L 和 R/S 构型标记法)? 以酒石酸的模型为例, 搞清 Fischer 投影和 Newman 投影的不同以及两者之间的转换。讨论构型和构象的异同。

实验九 蒸馏和沸点的测定

一、目的要求

- 1、掌握沸点测定的原理和用途。
- 2、掌握常量法（即蒸馏法）测沸点的方法，学会搭常压蒸馏装置。

二、器材

常压蒸馏装置

三、药品

乙醇

四、概述

将液体加热至沸，使液体变为蒸气，然后再使蒸汽冷凝到另一容器中成为液体，这两种过程的联合操作称为蒸馏。蒸馏是分离和纯化液态物质最重要的方法。液态物质的饱和蒸汽压随温度的升高而增大，当饱和蒸汽压大到和外界压力相等时，液体内大量蒸汽成为气泡溢出，即液体沸腾。这时的温度即为该液体在此外界压力下的沸点。所以通过蒸馏可以测出液体的沸点，即所谓的常量法测沸点。液体的沸点不仅与外界压力有关，而且与其纯度有关。不纯物质的沸点取决于所含杂质的性质。假如所含杂质是不挥发的，则溶液的沸点比纯物质的沸点略有提高（但在蒸馏时，实际上测量的不是溶液的沸点，而是馏出液的沸点）。如果杂质是挥发性的，则蒸馏时液体的沸点常会逐渐上升。有时由于两种或多种物质组成了共沸混合物，会有恒定的沸点，因此具有恒定沸点的液体不一定是纯粹的化合物。除用常量法测定沸点外，还有用微量法测沸点，其测定方法与测熔点相似。

五、实验内容

常量法测液体沸点

(1) 蒸馏装置的安装：根据被蒸馏液体的体积选择合适的蒸馏瓶，一般被蒸馏液体的体积占烧瓶体积的 $1/3$ 至 $2/3$ 之间。**安装的顺序**一般先从热源开始，由下而上，由左至右（或由右至左）。把蒸馏烧瓶用铁夹垂直固定在热源上方的铁架上，装上蒸馏头，把冷凝管用铁夹固定在另一铁架上，调整冷凝管位置使与蒸馏头的支管同轴，然后略松开冷凝管铁夹，把它沿此轴向上移动和蒸馏头支管相连。注意各铁夹不能夹得太紧或太松，以夹住后稍用力尚能转动为宜。然后再接上接液管和三角烧瓶。整套装置要求不论从正面还是侧面看都必须在同一平面内。装毕以后，把橡皮管套上冷凝管，下端支管为进水口，上端支管是出水口，

并由橡皮管连接引入下水道。图 1 为装好的常压蒸馏装置。

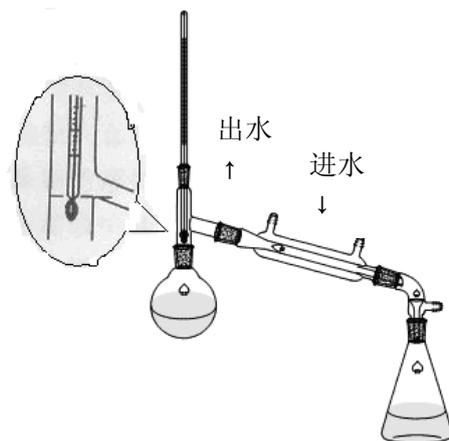


图 1 常压蒸馏装置

(2) 蒸馏测定沸点：用量筒量取 50ml 乙醇，通过长颈漏斗加入，漏斗脚应超过蒸馏头支管。然后加入几颗沸石，装上温度计，温度计水银球上端应与支管下端在同一水平面上。接通冷凝水，调节冷凝水的流速要适中。然后开始加热，随温度的升高，瓶内的液体开始沸腾，当蒸汽上升到温度计水银球部位时，温度计读数急剧上升，这时应稍微降低加热电炉或电热套电压，以控制热源来调节蒸馏速度。一般控制在每秒蒸出 1~2 滴为宜。这样的蒸馏速度可以保证温度计水银球上一直为液体蒸汽浸润，始终能看到温度计水银球上有被冷凝的液滴，此时温度计上所示的温度即为液体与蒸汽平衡时的温度，亦即馏出液的沸点。准备两个接收容器，先用一个接收最先馏出的液体（常称为前馏份），当温度计读数指示趋于恒定时，换另一个接受容器，收集大部分馏出的乙醇。记下这部分乙醇开始馏出时和收集到最后一滴时的温度读数，就是该乙醇的沸程。注意，在任何情况下都不能将液体蒸干。

(3) 拆除装置：蒸馏结束，应先停止加热，然后停止通冷凝水。拆除仪器顺序与装配时相反，先取下接受容器，然后依次拆下接液管、冷凝管、蒸馏头和蒸馏瓶。

六、思考题

- 1、什么是液体的沸点？蒸馏的原理是什么？
- 2、当加热后有馏出液时才发现冷凝管未通水，请问能否马上通水？如果不行应该怎么办？

实验十 DEHYDRATION OF RECTIFIED

SPIRIT BY CALCIUM OXIDE

Ethanol of a high degree of purify is frequently required in preparative organic chemistry. For some purposes ethanol of ca 99.5 per cent purify is satisfactory, this grade may be purchased or it may be conveniently prepared by the dehydration of rectified spirit with calcium oxide. Rectified spirit is the constant boiling point mixture which ethanol forms with water and usually contains 95.6 per cent of ethanol by weight.

EXPERIMENTAL

Pour the contents of a Winchester bottle of rectified spirit (125mL) into a 250mL round bottomed flask and add 35g of calcium oxide. Fit the flask with a double surface condenser carrying a calcium chloride guard-tube, reflux the mixture gently for 45mintes. Attach a receiver flask with a side arm receiver adapter which is protected by means of a calcium chloride guard-tube. Distil the ethanol gently.

Preserve the absolute ethanol (99.5%) in a bottle with a well fitting stopper

New Words

Calcium oxide	氧化钙	ethanol	乙醇
Spirit	酒精	rectified	精馏
Winchester	标准细管玻璃瓶	adapter	接头

实验十一 乙酸丁酯的制备

一、目的要求

- 1、掌握乙酸丁酯的制备原理和方法。
- 2、了解水分离装置的使用方法。
- 3、熟悉回流、蒸馏和分液漏斗等基本操作方法。

二、器材

圆底烧瓶 分液漏斗 普通漏斗 球形冷凝管 直形冷凝管 蒸馏头 75°
直形干燥管 接受管 量筒 烧杯 锥形瓶 150℃温度计

三、药品

冰醋酸 无水硫酸镁 无水氯化钙 正丁醇 10%碳酸钠水溶液

四、概述

有机酸酯通常用醇和羧酸在少量催化剂（如浓硫酸）的存在下，进行酯化反应制得。乙酸和正丁醇的酯化反应如下：



酯化反应是一个可逆反应，始终不能进行完全。为了提高产率，可以用过量的醇或羧酸[注 1]，也可以把反应生成物即时蒸出或不断分去水分[注 2]，或是二者并用。

乙酸丁酯为无色透明液体，沸点 126℃，折光率 1.3941，比重 0.882。

五、实验内容

在干燥的 100ml 圆底烧瓶内，加入 18.5g 正丁醇（约 25ml，即 0.25mol）和冰醋酸 16.6g（约 15.8ml，即 0.275mol）[注 3]，然后再慢慢加入 1ml 浓硫酸[注 4]，混合均匀，加几粒沸石，装置如图 1，回流至无水分离出来（约分去 4.5ml 水）[注 5]。停止加热移入分液漏斗中，将下层水溶液分去。上层粗制乙酸丁酯用 20ml 10% 碳酸钠洗涤[注 6]，再用 2×15ml 蒸馏水洗。然后将其倒入干燥的 100ml 锥形瓶中，加 2~3g 无水硫酸镁（或无水硫酸钠），并摇动[注 7]，塞好塞子，静置 5 分钟。待溶液澄清后，用少许棉花过滤入 100ml 圆底烧瓶中，进行蒸馏[注 8]，收集 120~126℃ 馏出液，称其重量并计算产率。测定其折光率。

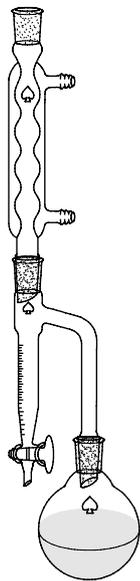


图 1 带分水器的回流装置

六、思考题

- 1、本实验采取什么方法提高产率？
- 2、乙酸丁酯粗制产品中有哪些杂质？如何除去？
- 3、试计算反应完全时应分出多少水。

[注 1]本实验以冰醋酸过量，未反应的冰醋酸可以用碳酸钠溶液及水洗易除去。若正丁醇过量则不易除去，蒸馏时，正丁醇和乙酸丁酯在 117.2℃ 形成二元恒沸混合物，其组成正丁醇 47%、乙酸丁 53%，势必降低产率。

[注 2]标准水份分离器不易购买，本实验水份分离装置用标准口接受管和 75°蒸馏头改装而成。

[注 3]以冰醋酸过量产率可大 70~80%，比以正丁醇过量高 10~20%。

[注 4]硫酸在反应中起催化作用，加热升温要稍慢并振摇至沸腾，以防碳化。

[注 5]分水装置中，蒸馏头下填充适量的水，使水面至支管下部水平线留空 5ml 容量，使未反应的原料和产物重新送回反应器中，而把反应产生的水分出，可提高产率约 20%。

[注 6]碳酸钠溶液洗涤除去未反应的乙酸，碱洗后应近中性，若偏酸性，继续使用一定量碳酸钠溶液洗。

[注 7]干燥剂用无水硫酸镁或无水硫酸钠。不能用无水氯化钙，因为与氯化钙能生成络合物。

[注 8]蒸馏时，不用标准口温度计而用普通温度计，并用橡胶管套在标准口搅拌套管中，使温度计水银球略低于蒸馏头支管下部。否则馏出液沸点测不准，影响产品质量和产率。

实验十二 乙酰水杨酸的制备

一、目的要求

- 1、掌握乙酰水杨酸的制备原理。
- 2、了解混合溶剂进行重结晶的方法。

二、器材

锥形瓶 量筒 烧杯 100℃温度计 吸滤瓶 布氏漏斗 真空泵(或抽气管)

三、药品

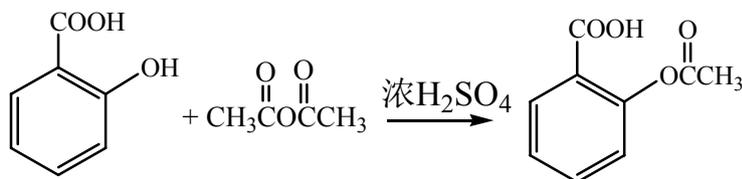
水杨酸 乙酐 浓硫酸 95%乙醇 乙醚 石油醚(30~60℃) 0.1%三氯化铁水溶液

四、概述

乙酰水杨酸又称阿司匹林,是一种常用的解热镇痛药。乙酰水杨酸常用的制备方法是水杨酸与乙酐作用,使水杨酸分子中羟基上的氢原子被乙酰基取代,而生成乙酰水杨酸。为了破坏水杨酸分子内氢键[注 1],加速反应的进行,常加少量的浓硫酸或磷酸作催化剂。

除乙酐外,还可以用乙酰氯作为酰化剂制备乙酰水杨酸。

乙酰水杨酸为白色针状或片状结晶,熔点 135℃,易溶于乙醇、乙醚和氯仿中,微溶于水,不溶于石油醚。



五、实验内容

在一干燥的 50ml 锥形瓶中,加入 2.8g(约 0.02mol)水杨酸和 6ml(约 0.06mol)酸酐,摇匀。滴加浓硫酸 6 滴,置于 80~90℃水浴中加热并不断振摇 10 分钟[注 2]。取出锥形瓶,用 30ml 水,先加 2~3ml 分解过量的乙酐[注 3],在剧烈搅拌下慢慢将全部水加入锥形瓶[注 4]。静置在冷水浴中冷却结晶。减压过滤,取少量水冲洗锥形瓶并转移到布氏漏斗上,抽干得粗产品,移至表面皿上,用水蒸气烘干,称重。计算产率。

实验室关闭一切热源后,取以上烘干的粗制产品 1g,放在干燥的 50ml 锥形瓶中,加乙醚 10ml,热水浴温热并搅拌溶解[注 5]。加石油醚 10ml[注 6],塞紧

后，静置在冷水或冰水中冷却结晶。减压抽滤，用 2ml 石油醚洗涤，滤液回收，取出固体晾干，即得精产品。

分别取少许水杨酸、乙酰水杨酸粗制产品，各加 10 滴乙醇、2 滴 0.1%三氯化铁水溶液，观察并比较颜色。

六、思考题

- 1、乙酰水杨酸制备反应中为何加浓硫酸？
- 2、乙酰水杨酸在沸水中受热时，分解得到一种溶液，后者用三氯化铁试验呈阳性，为什么？发生什么反应？写出这个反应式。
- 3、重结晶时，乙酰水杨酸粗制产品的乙醚溶液出现混浊，原因是什么？可采取什么措施？

[注 1]水杨酸分子中羟基可形成氢键，加入浓硫酸可破坏氢键使乙酰化作用易于进行。

[注 2]反应温度不宜超过 90℃，否则会有副反应发生，生成二聚或多聚水杨酸。

[注 3]趁热加少量水，过量的乙酐激烈分解，反应放热可使反应物沸腾，小心放出的热酸蒸汽。

[注 4]搅拌不充分及加水太快，有浅黄色油状物或块状固体析出。遇此现象可在水浴中加热搅拌溶解，慢慢冷却结晶。

[注 5]乙醚、石油醚极易燃，不可接触火源。

[注 6]水杨酸和乙酰水杨酸均可溶于乙醚，而乙酰水杨酸却不溶于石油醚，故用乙醚及石油醚混合溶剂重结晶，以除去未作用的水杨酸。水不宜做重结晶溶剂，乙酰水杨酸在水中加热会部分水解，水杨酸在水中溶解度很小不易除净。

实验十三 香豆素-3-羧酸乙酯的合成

一、目的要求

- 1、熟悉回流、结晶、熔点测定操作
- 2、了解香豆素合成方法

二、药品

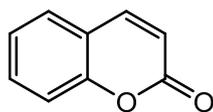
水杨醛 丙二酸二乙酯 无水乙醇 六氢吡啶 冰乙酸 CaCl_2 50%乙醇
95%乙醇 KOH 浓HCl 冰

三、器材

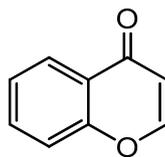
圆底烧瓶 球形冷凝管 干燥管 加热套 布氏漏斗及抽滤瓶
真空水泵 锥形瓶 熔点仪 红外仪

四、概述

苯环与吡喃酮稠合有两类化合物，苯并- α -吡喃酮即香豆素；苯并- γ -吡喃酮，即色酮。



香豆素



色酮

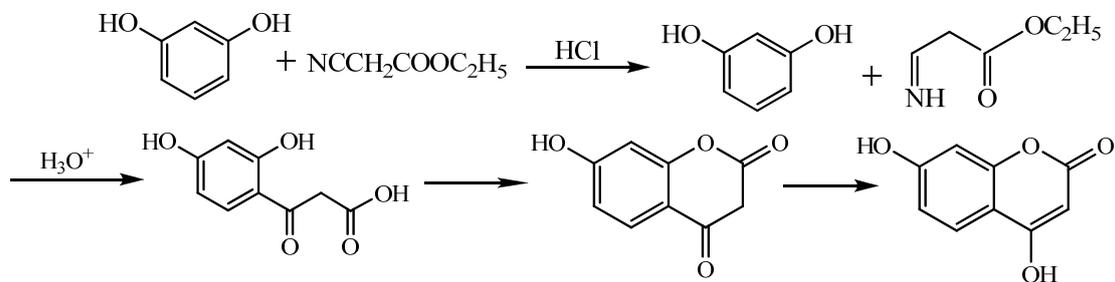
它们都广泛地存在于自然界中。

早在 1820 年，香豆素即已从零陵香豆中分离出来，后来又发现，在蓝花科，芜菁苜蓝科，唇形科等多种植物中都存在香豆素。在薰衣草、三叶草花、香草的精油中香豆素是一个主要的成分，正是香豆素及其衍生物使上述的植物具有干草的香气。

1968 年 W.H.Perkin 首先从水杨醛合成了香豆素,但却没有提出正确的结构. 关于香豆素的结构一时众说纷纭,至 1872 年 H.Schiff 才确证其结构是苯并- α -吡喃酮.

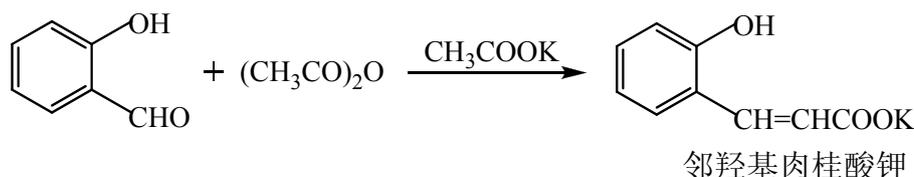
香豆素结构确定以后，人们提出了许多种合成香豆素和取代香豆素的方法。归纳起来主要可以分为两类。

一类反应是从酚制备。如 1917 年 A.Sonn 用间苯二酚和氰基乙酯合成了 4,7-二羟基香豆素。

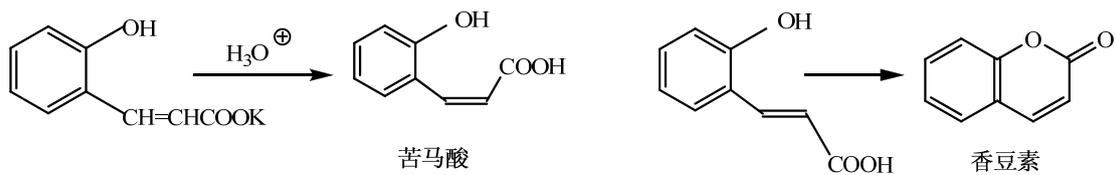


这类反应的第一步是一个 β 取代的酯（如氰基乙酸，乙酰乙酸乙酯等）在酸性催化剂的存在下，使酯的 β -酸成为正碳离子，然后对酚（为使苯环活泼，常用间苯二酚）进行亲电取代反应，接着进行水解、闭环成香豆素衍生物。

另一类反应是用水杨醛或其衍生物为原料，先在碱性条件下进行缩合反应。如 Perkin 合成法，



先生成邻羟基肉桂酸钾，然后酸化生成邻羟基肉桂酸，其中顺式的酸称苦马酸，反式的酸称香豆素，在酸性条件下都能闭环成香豆素。



本实验合成香豆素-3-羧酸则是用水杨醛和丙二酸酯在弱碱六氢吡啶的催化下进行克脑文格（Knoevenagel）缩合成酯，然后经碱水解，酸化而完成的。

香豆素及其衍生物除了作香料以外，后来又发现其 3、4 位有取代基的衍生物具强有力的抗血液凝结作用。因此又用作为抗凝血的药物。某些抗凝血作用特别强的又用作为杀鼠剂，老鼠食后会因大脑出血而死亡。

五、实验内容

安全须知

六氢吡啶气味很难闻，最好在通风柜中转移，并注意不要滴到瓶外。

反应式



实验步骤

在 100ml 圆底烧瓶中放置 5.0g 水杨醛 (0.04mol)，7.2g 丙二酸二乙酯 (0.045mol) 和 25mL 无水乙醇，再用滴管滴入约 0.5mL 六氢吡啶和两滴冰乙酸，加入几粒沸

石后装上球形冷凝管，并在冷凝管顶端装一氯化钙干燥管，在水浴上加热回流 2h。待稍冷后，拆去干燥管，从冷凝管顶端加入 20mL 冷水，除去冷凝管，将烧瓶置于冰浴中冷却，使结晶析出完全。过滤，晶体用冰冷过的 50% 乙醇洗涤 2-3 次(每次约 2mL)。粗产品为白色晶体，经干燥后重 6.5g(产率 73%)。熔点 92~93°C。

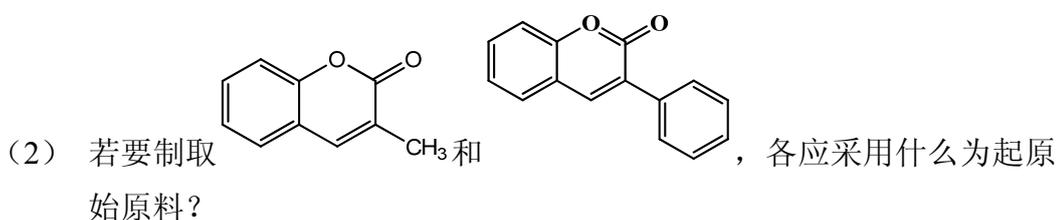
纯粹香豆素-3-羧酸乙酯的熔点为 93 °C。

附注

- (2) 本反应的仪器应干燥。
- (3) 50%乙醇可洗去粗产物中的黄色杂质。
- (4) 粗产物已足够纯、要进一步提纯可用乙醇-水混合溶剂重结晶。

思考题

- (1) 试写出用 Perkin 反应自水杨醛制备香豆素的反应机理。



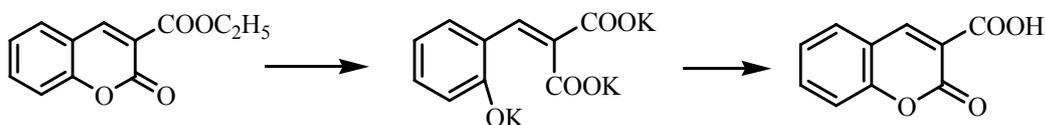
参考资料

- (1) Doyle M.P., Mungall W.S., Experimental Organic Chemistry, John Wiley&Sons Inc.,P.328(1980)
- (2) More.J.A,Dalrymple D.L., Rodig O.R., Experimental Methods in Organic Chemistry, Saundephia College Publishing, 3rdEd., p.245(1932).

实验十四 香豆素-3-羧酸乙酯的水解

安全须知

氢氧化钾与浓盐酸均有腐蚀性，使用时须小心，别与皮肤接触，浓盐酸中会逸出氯化氢气体，对呼吸道刺激作用很大，配制时最好在通风柜中进行了。



实验步骤

在 100ml 圆底烧瓶中放 4g 氢氧化钾 (0.071mol) 水、10 ml 95% 乙醇和 4.0g 香豆素-3-羧酸乙醇 (0.018 mol), 装上球形冷凝管, 用水浴加热至溶解后, 再微沸 15min。停止加热后, 将烧瓶置于温水浴中。用滴管吸取温热反应液, 逐滴滴入盛有 10ml 浓盐酸和 50ml 水的 250ml 锥形瓶中, 边滴边缓缓摇动锥形瓶。加完后, 将锥形瓶置于冰水浴中冷却, 使晶体析出完全。过滤, 晶体用少量冰水洗涤, 干燥, 熔点 188~189°C (分解), 产量 3.3g (产率 95%)。

纯粹香豆素-3-羧酸的熔点为 190°C (分解)。

实验十五 减压蒸馏

一、实验目的和基本要求

减压蒸馏是分离和提纯高沸点和性质不稳定的液体以及一些低熔点固体有机物的常用方法。

应用这一方法可将沸点高的物质以及在普通蒸馏时还没达到沸点温度就已分解，氧化或聚合的物质纯化。

通过实验

- (1) 了解减压蒸馏的原理和应用范围。
- (2) 认识减压蒸馏的主要仪器设备。
- (3) 掌握减压蒸馏仪器的安装和操作方法。

二、基本原理

已知液体的沸点是指它的蒸气压等于外界大气压时的温度。所以液体沸腾的温度是随外再压力的降低而降低的。因而用真空泵连接盛有液体的容器，使液体表面上的压力降低，即可降低液体的沸点。这种在较低压力下进行蒸馏的操作称为减压蒸馏，减压蒸馏时物质的沸点与压力有关。

三、操作要点和说明

常用的减压蒸馏系统可分为蒸馏、抽气以及保护和测压装置三部分。

1、蒸馏部分

这一部分与普通蒸馏相似，亦可分为三个组成部分

(1) 减压蒸馏瓶（克氏蒸馏瓶）有两个颈，其目的是为了避免减压蒸馏时瓶内液体由于沸腾而冲入冷凝管中，瓶的一颈中插入温度计，另一颈中插入一根距瓶底约 1—2mm 的末端拉成细丝的毛细管的玻管。毛细管的上端连有一段带螺旋夹的橡皮管，螺旋夹用以调节进入空气的量，使极少量的空气进入液体，呈微小气泡冒出，作为液体沸腾的气化中心，使蒸馏平稳进行，又起搅拌作用。

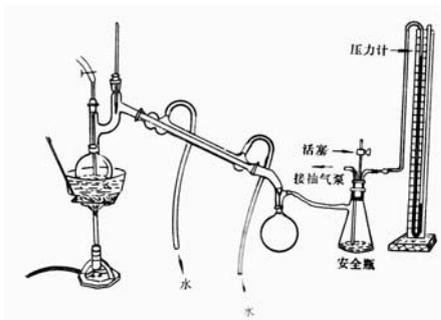


图 1

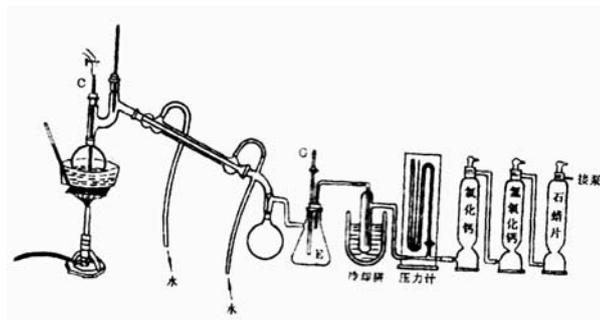


图 2

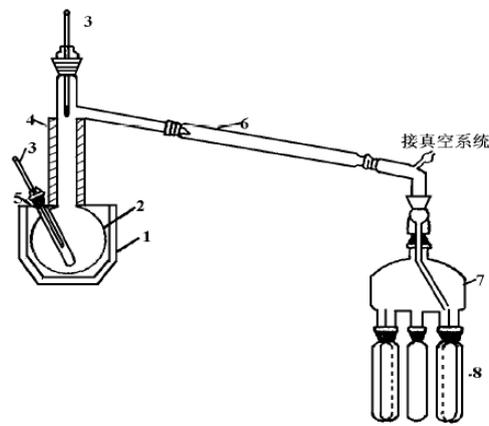


图 3

1(5). 加热套(油浴) 2. 蒸馏瓶 3. 温度计 4.保温套 6.冷凝管 7.尾接管 8.接受器

(2) 冷凝管和普通蒸馏相同。

(3) 接液管（尾接管）和普通蒸馏不同的是，接液管上具有可供接抽气部分的小支管。蒸馏时，若要收集不同的馏分而又不中断蒸馏，则可用两尾或多尾接液管。转动多尾接液管，就可使不同的馏分进入指定的接受器中。

2、抽气部分

实验室通常用水泵或油泵进行减压。

水泵（水循环泵）：所能达到的最低压力为 0.1Pa

油泵：油泵的效能决定于油泵的机械结构以及真空泵油的好坏。好的油泵能抽至真空度为 13.3Pa。油泵结构较精密，工作条件要求较严。蒸馏时，如果有挥发性的有机溶剂、水或酸的蒸气，都会损坏油泵及降低其真空度。因此，使用时必须十分注意油泵的保护。

3、保护和测压装置部分

为了保护油泵必须在馏液接受器与油泵之间顺次安装冷阱和几个吸收塔。冷阱中冷却剂的选择随需要而定。吸收塔（干燥塔）通常设三个：第一个装无水 CaCl_2 或硅胶，吸收水汽；第二个装粒状 NaOH ，吸酸性气体；第三个装切片石蜡，吸烃类气体。

实验室通常利用水银压力计来测量减压系统的压力。水银压力计又有开口式水银压力计、封闭式水银压力计。

四、操作要点及说明

(1) 被蒸馏液体中若含有低沸点物质时，通常先进行普通蒸馏，再进行水泵减压蒸馏，而油泵减压蒸馏应在水泵减压蒸馏后进行。

(2) 装置停当后, 先旋紧橡皮管上的螺旋夹, 打开安全瓶上的二通活塞, 使体系与大气相通, 启动油泵 (长时间未用的真空泵, 启动前应先用手转动下皮带轮, 能转动时再启动) 抽气, 逐渐关闭二通活塞至完全关闭, 注意观察瓶内的鼓泡情况 (如发现鼓泡太剧烈, 有冲料危险, 立即将二通活塞旋开些) 从压力计上观察体系内压力应能符合要求, 然后小心旋开二通活塞, 同时注意观察压力计上的读数, 调节体系内压到所需值 (根据沸点与压力关系)。

(3) 在系统充分抽空后通冷凝水, 再加热 (一般用油浴) 蒸馏, 一旦减压蒸馏开始, 就应密切注意蒸馏情况, 调整体系内压, 经常记录压力和相应的沸点值, 根据要求, 收集不同馏分。

(4) 蒸馏完毕, 移去热源, 慢慢旋开螺旋夹 (防止倒吸), 并慢慢打开二通活塞, 平衡内外压力, 使测压计的水银柱慢慢地回复原状, (若打开得太快, 水银柱很快上升, 有冲破测压计的可能), 然后关闭油泵和冷却水。

五、操作步骤

1. 按图 3 把仪器安装好, 检查系统的气密性。打开安全瓶上的二通活塞, 然后开泵抽气, 逐渐关闭二通活塞, 系统压力达到所需真空度且保持不变, 说明系统密闭。若压力有变化, 说明漏气, 分别检查各接口, 必要时加涂少量真空脂密封。

2. 加入需蒸馏的液体 20mL 粗呋喃甲醛。不得超过容积的 1/2, 关闭安全瓶上的活塞, 开泵抽气, 通过调节二通活塞导入空气, 使能冒出一连串小气泡为宜。

当系统达到所需压力且稳定后, 开启冷凝水, 热浴加热, 蒸馏, 控制馏出速度为 1~2 滴/秒。

蒸馏完毕后, 撤热源, 并缓慢打开安全瓶上的活塞, 平衡系统内外压力, 然后关泵。

六、参考数据 (减压蒸馏呋喃甲醛的沸点为):

161.8°C/101.33kPa, 103°C/13.33kPa, 67.8°C/2.67kPa, 18.5°C/0.133kPa

实验十六 从黄连中提出黄连素

一、 目的要求

- 1、了解中草药的一般提取方法。
- 2、熟悉回流，蒸馏、抽滤的操作技术

二、 器材

回流、蒸馏、抽滤装置各一套。

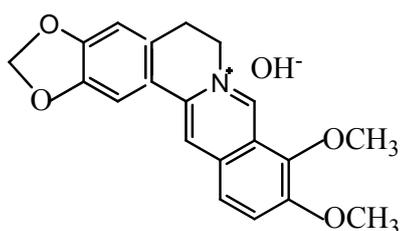
三、 药品

黄连（川连） 95%乙醇 浓盐酸 1%醋酸 2N 盐酸 漂白粉

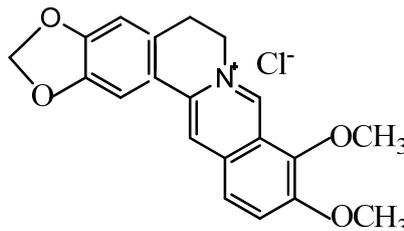
四、 概述

黄连是我国一种名产中药材，其功能是清热解毒，为广谱抗菌剂。临床应用于抗微生物感染；如急性细菌性痢疾、急性肠胃炎、肺结核以及眼、口腔等许多疾病。现发现，此药对糖尿、防治癌症也有一定疗效。黄连中含有多种生物碱，其中黄连素是主要功能有效成份。

黄连素微溶于水和乙醇，易溶于热水和热乙醇，难溶于丙烷、乙烯。黄连素有三种互变异构体，以季铵碱式最稳定。盐酸黄连素难溶于冷水，易溶于热水。

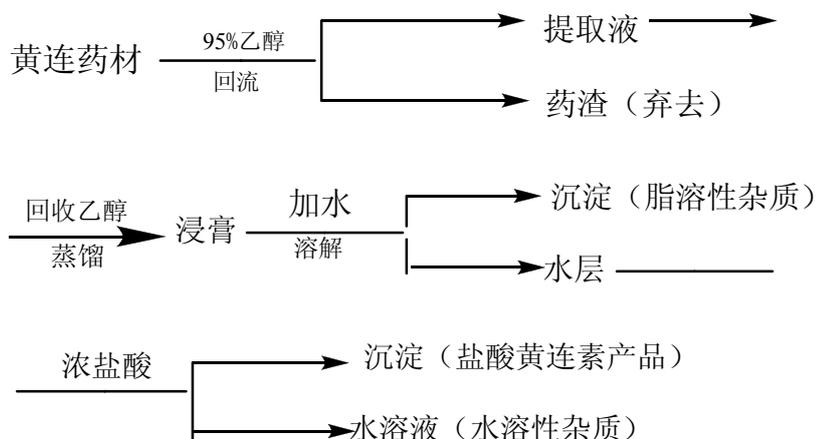


黄连素（季铵碱式）



盐酸黄连素

本实验选用乙醇为溶剂来提取黄连素，乙醇提取法的特点是：对中草药细胞的穿透能力强，提取用量少，且可回收。提取黄连素路线如下：



五、 实验内容

称取 10g 黄连，在研钵中磨烂【注 1】，移入 250ml 圆底烧瓶中，加 120ml 95%

乙醇，水浴加热回流 20 分钟，即抽滤，滤渣弃去，滤液移到 250mL 圆底烧瓶，水浴加热蒸馏乙醇（回收），蒸至棕红色糖浆状止【注 2】。加入 1% 醋酸 25ml，水浴加热溶解，趁热抽滤，滤液倒入小烧杯中，滴另浓盐酸 7ml，冷水浴冷却 20~30 分钟，即有黄色盐酸黄连素析出。抽滤，产物用 10ml 冰水洗涤一次，5ml 丙酮洗涤一次，得产品，干燥（自然干燥或真空 60°C 干燥）称重。

定性检验：取本品 5mg 于试管中，加 2mol/L HCl 2ml，加漂白粉少量，显樱红色。

【注 1】研磨时要加少量乙醇润湿以避免黄连飞溅，磨烂研细黄连可提高产率。

【注 2】正常条件下，可回收乙醇约 100ml，蒸馏温度至 85°C 为止。

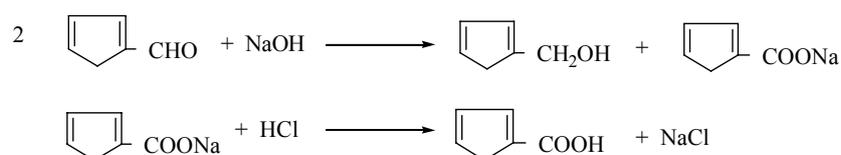
实验十七 Cannizzaro 反应及其在酸和醇制备中的应用

一、实验目的和基本要求

- 1、加深对 Cannizzaro 反应原理和方法的理解
- 2、熟练掌握重结晶、低沸点物质蒸馏、减压蒸馏、反应温度控制及相转移催化剂的使用等实验操作

二、实验原理:

以呋喃甲醛（糠醛）为原料，发生 Cannizzaro 反应制备呋喃甲醇（糠醇）和呋喃甲酸（糠酸）。



三、实验步骤:

1. 投料与反应：9mL 43%的氢氧化钠(或氢氧化钾)溶液, 2g 聚乙二醇(400)于 100mL 的圆底烧瓶, 冰水浴冷却至 5℃, 搅拌下从滴液漏斗慢慢滴入 10mL(11.6g, 0.12mol)新蒸馏过的呋喃甲醛, 反应温度保持在 8~12℃, 加完后室温下反应 25min, 得淡黄色浆状物。

2. 呋喃甲醇的制备：①搅拌下加入 15mL 水使沉淀完全溶解；②用 4×10mL 乙醚萃取, 合并醚液；（注意：水溶液勿丢弃）③用无水碳酸钠或无水硫酸镁干燥；④水浴蒸馏除去乙醚；⑤减压蒸馏呋喃甲醇, 收集 169~172℃的馏分, 产量 4~5g。

3. 呋喃甲酸的制备：经乙醚萃取后的水溶液：①搅拌下用 18mL 25%盐酸酸化, PH=2~3；②充分冷却, 析出呋喃甲酸, 抽滤, 少量水洗涤 1~2 次；③粗品用 25mL 水重结晶, 得白色针状结晶的呋喃甲酸, 产量约 4~5g。④测熔点：纯呋喃甲酸的熔点为：133~134℃。

四、问题:

1. 试比较 Cannizzaro 反应与羟醛缩合反应在醛的结构上有何不同？
2. 本实验根据什么原理来分离和提纯呋喃甲醇和呋喃甲酸这两种产物？
3. 用浓盐酸将乙醚萃取后的呋喃甲酸水溶液酸化至中性是否适当？为什么？

