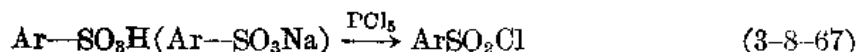


磺酰胺也用于鉴定磺酸和芳香烃。为此可将由磺酸衍生物水解得到的游离磺酸或其碱金属盐首先转变成磺酰氯。这种转变最好用五氯化磷或在二甲基甲酰胺的存在下用亚硫酸氯完成。二甲基甲酰胺能显著地提高亚硫酸氯的反应活性。正象制备羧酸酰氯的其他试剂一样,单独使用亚硫酸氯与磺酸反应的结果较差。

磺酰氯是从芳烃用氯磺化法制备的(参见第 245 页)。

【从磺酸或其碱金属盐制备磺酰氯】(定性分析实验通法)



在装有回流冷凝管(带氯化钙干燥管)的 50 毫升圆底烧瓶中,充分混合 1 克无水磺酸或无水磺酸碱金属盐和 2 克五氯化磷,置于金属浴上在 120°C 加热 30 分钟。冷却后,加入 20 毫升苯,加热至沸,重新冷却后过滤。将滤液在水浴上真空蒸去苯和磷酰氯便得到产品磺酰氯。这样的粗品能适合于磺酰胺的制备。

【实验通法——磺酰胺的制备】



在装有滴液漏斗、搅拌器、回流冷凝管和温度计的 1 升三口烧瓶中,放置 500 毫升浓氨水,在 60°C 和搅拌下慢慢滴加 1 摩尔磺酰氯。混合物在水浴上加热,并激烈搅拌到取样能完全溶解于稀苛性钠溶液和磺酰氯的气味消失为止。

冷却后,滤集磺酰胺,以水或 1:1 的稀酒精重结晶。收率约 80%。

本法适合于半微量制备和分析。在这种情况下,可将磺酰氯和过量的氨水简单地加热沸腾数分钟,然后加水稀释,过滤。

表 3-8-11 磺酰胺的制备

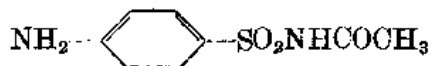
产 物	原 料	熔 点 (°C)
间硝基苯磺酰胺	间硝基苯磺酰氯	137
苯磺酰胺	苯磺酰氯	153
对甲苯磺酰胺	对甲苯磺酰氯	137
邻甲苯磺酰胺	邻甲苯磺酰氯	156
对乙酰氨基苯磺酰胺	对乙酰氨基苯磺酰氯	218
对氯苯磺酰胺	对氯苯磺酰氯	144
对甲氧基苯磺酰胺	对甲氧基苯磺酰氯	113

经过磺酰胺分离胺的混合物(欣斯伯分离法——定性分析实验通法)

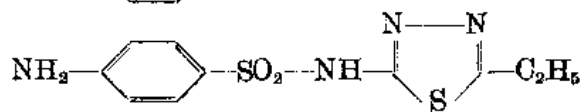
向 2 克胺的混合物中加入 40 毫升 10% 苛性钠溶液,然后分批添加 4 克(3 毫升)苯磺酰氯或 4 克对-甲苯磺酰氯。将混合物在水浴上短时间加热,直到磺酰氯的气味消失。用稀盐酸酸化这碱性的反应液,滤集沉淀,用少量冷水洗涤。叔胺以盐酸盐的形式留在滤液内。把同时生成的二磺酰胺按下法转变成单磺酰胺:将干燥的滤集产物置于由 2 克钠和 40 毫升无水酒精制备的醇钠中煮沸 30 分钟,加少量水稀释,蒸去酒精。滤集仲胺的磺酰胺;滤液加稀盐酸酸化,即析出伯胺的磺酰胺,过滤。将得到的磺酰胺以稀酒精重结晶。在第一份酸性滤液中的叔胺经碱化后用乙醚提取,最好是制成苦味酸盐进行鉴定。

某些氨基苯磺酸的酰胺是抗细菌感染的重要化学治疗剂(“磺酰胺”)。一般是用对乙酰氨基苯磺酰氯(见第 249 页)和某些氨基化合物反应,随后水解除去氨基苯磺酸的氨基上的

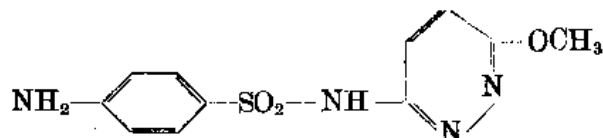
乙酰基而得到磺酰胺。这类药的重要代表是:



磺醋酰胺



磺胺乙基噻二唑



磺胺甲氧噻(长效磺胺 A, SMP)

从对甲苯磺酰氯制备的某些对甲苯磺酰胺(见第 248 页)也是很重要的,例如 N-氯代酰胺的钠盐(氯胺 T)是消毒剂, N-对甲苯磺酰-N'-丁基脲是可以口服的抗糖尿病药。

参 考 资 料

硝基和亚硝基化合物的还原

[1] R. Schroter, in Houben-Weyl, Vol. XI/1, pp. 360~515 (1957).

行还原用胍进

[2] A. Furst, R. C. Berlo, and S. Hooton, Chem. Rev. **65**, 51~68 (1965).

[3] S. Hunig, H. R. Muller, and W. Thier, Angew. Chem. **77**, 368~77 (1965).

脂肪族碳原子的亚硝化

[4] O. Touster, Org. Reactions **7**, 327~77 (1953).

重氮化的机制

[5] J. H. Ridd, Quart. Rev. **15**, 418~41 (1961).

[6] H. Schmid, Chemiker-Ztg. **86**, 809~15 (1962).

重氮化:重氮盐的反应

[7] Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, 3rd edition, Verlag.

[8] Urban u. Schwarzenberg, Munich-Berlin, Vol. **5**, pp. 783~822 (1954).

重氮盐和脂肪族碳原子的偶合

[9] S. M. Farmerter, Org. Reactions **10**, 1~142 (1959).

重氮基被氢的取代

[10] N. Kornblum, Org. Reactions **2**, 262~340 (1944).

桑德迈尔反应

[11] E. Pfeil, Angew. Chem. **65**, 155~8 (1953).

[12] H. H. Hodgson, Chem. Rev. **40**, 251~77 (1947).

从重氮化合物制备芳香族氟化合物

[13] A. Roe, Org. Reactions **5**, 193~228 (1949).

[14] E. Forche, in Houben-Weyl, Vol. V/3, pp. 213~45 (1962).

用脂肪族重氮化合物的合成

[15] R. Huisgen, Angew. Chem. **67**, 439~63 (1955).

[16] B. Eistert, in Neuere Methoden, Vol. **1**, pp. 359~412 (1949).

[17] C. D. Gutsche, Org. Reactions **8**, 364~430 (1954).

[18] F. Weygand and H. J. Bestmann, in Neuere Methoden, Vol. **2**, pp. 280~317 (1961); Angew. Chem. **72**, 535~54 (1960).

碳烯(甲叉)

[19] W. Kirmse, Angew. Chem. **71**, 537~41 (1959); **73**, 161~6 (1961); **77**, 1~10 (1965).

[20] E. Chinopoulos, Chem. Rev. **63**, 235~55 (1963).

[21] I. L. Knyazants, H. P. Gambaryan, and E. M. Rokhlin, Uspekhi Khimii **27**, 1361~1470 (1958).

含硫化合物的反应和制备

[22] Houben-Weyl, Vol. IX, pp. 3~773 (1955).

第九章 重排反应

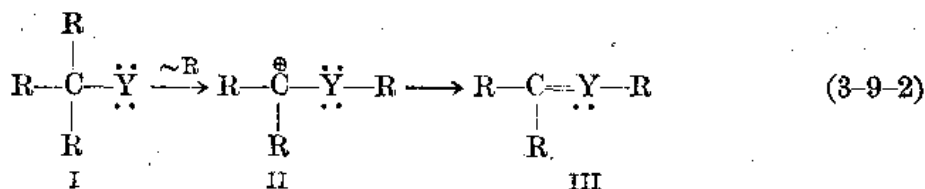
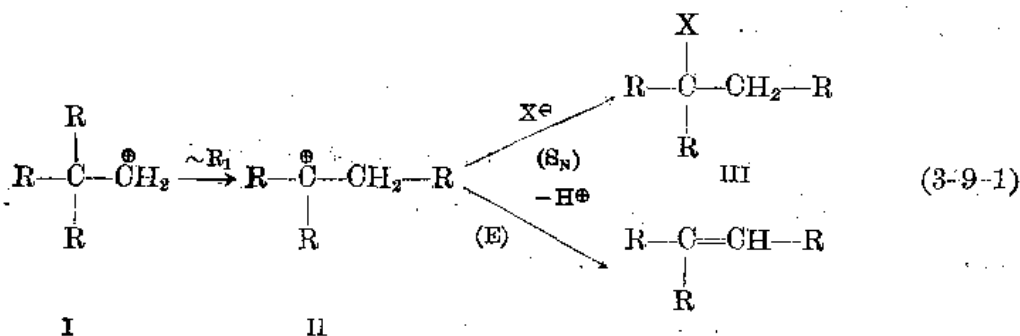
在迄今所讨论的反应中,反应物的碳骨架一般保持不变,分子中的官能团也保持着原来的位置。但是也有许多反应,在反应过程中官能团移位或碳架发生改变,这类反应即叫作重排。

第一节 亲核性 1, 2-重排

在反应中出现只带六个电子的碳原子或杂原子时,总是发生重排。至于这电子六隅体是否带电,则并没有关系。

带六个电子的中间体(式 3-9-1 或式 3-9-2 的 I) 是能量很高的化合物,通过其 α -位(1, 2-位) 取代基的移位趋于稳定, α -取代基带着自己的成键电子同六电子原子相结合,使形成稳定的八隅体。所以说,这种六电子重排乃是一个碱(携带电子移位的残基)同一个酸(带六电子的原子)的反应,或者叫作分子内的亲核取代。移位的残基在反应的任何阶段与分子的其余部分并不完全脱离,而总是处于它的作用范围之内(以 π -络合物的形式,即类似于 S_N2 反应中的过渡态;或甚至是紧密的离子对)。因此,在各种情况下,残基总是进入同一个分子,并保留着它的光学构型。

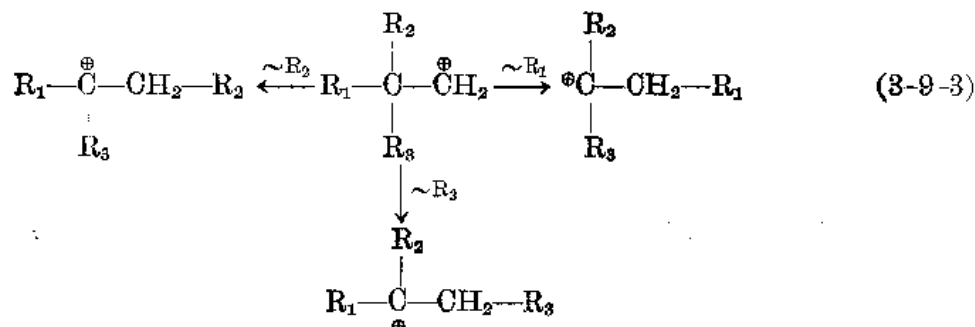
当然,在残基离开的那个原子上,又形成了新的六隅体(式 3-9-1 或式 3-9-2 II)。它在随后的反应中趋于稳定。这后续反应可以是亲核取代或消除反应(式 3-9-1),也可以是形成双键[当原来的六隅体不带电荷时(式 3-9-2)]。关于这些可参见本篇第二章和第三章中正碳离子的性质。



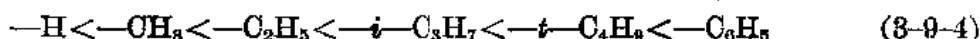
当然,六隅体 I (式 3-9-1) 的稳定化也可以通过从与正碳离子相邻的碳原子上消除质子,或吸收存在于反应混合物中的亲核试剂而达成。至于到底采取哪一种稳定方式,则取决

于中间产物 I 和 II (式 3-9-1) 的相对稳定性, 以及空间效应和溶剂的影响。例如, 三个烷基的 -I 效应使阳离子 II 比阳离子 I 更加稳定, 故其能量也较低; 在阳离子 I 中, 影响正碳离子的只有一个烷基 (叔烷基)。由于位阻的关系, 当与正碳离子相连的基团的体积大得足以妨碍亲核取代时, 重排便将优先进行 (参见本篇第三章)。而强碱性的溶剂有时又能使正碳离子 I (式 3-9-1) 变得相当稳定, 从而妨碍重排的发生。

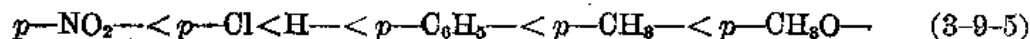
在式 (3-9-1) 或式 (3-9-2) 中, 如果 R 残基是不相同的, 重排的可能便有三种, 例如:



所以可能生成三种不同的最终产物。但实际情况通常却只发生一种重排。由于我们所讨论的是亲核取代反应, 大致说来, 亲核能力最大的基团将优先发生转移。因此烷基移动的倾向依下列次序递增:



对于取代的苯基, 递增次序是:



经发现, 这种移动倾向的顺序在大多数六电子重排中都是正确的 (请参见熙密特和贝克曼反应, 第 451 页)。此外, 立体效应 (构象) 的影响与移位取代基的亲核性同样重要, 对于复杂的体系尤其是这样。

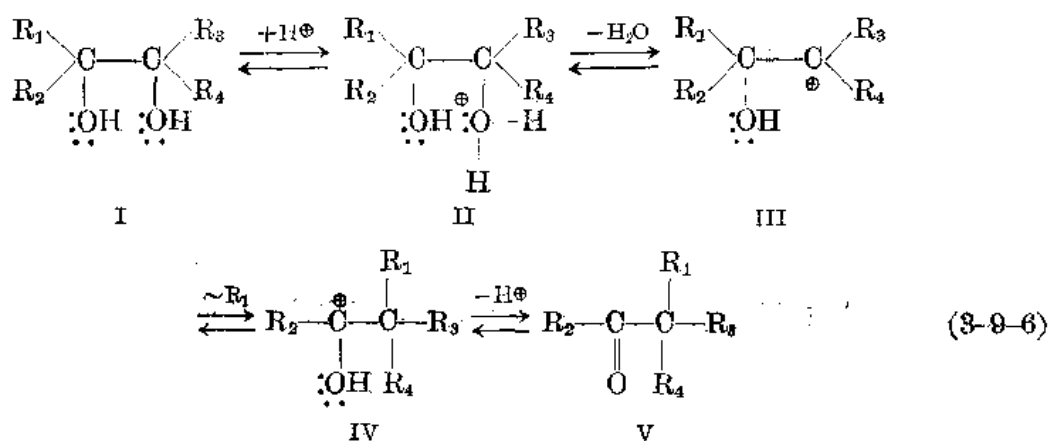
一、碳原子上的重排

正碳离子的重排伴随着碳骨架结构的改变, 即烷基或芳基^[1]的移位。这类反应已在前面叙述过, 例如某些 S_N1 反应 [见第 150 页, 方程式 (3-2-19)] 和 E1 消除反应 (第三篇第三章)。

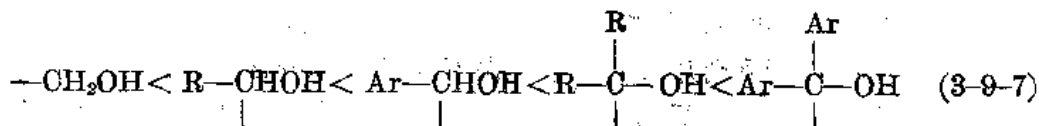
(一) 频哪酮重排

在酸催化剂存在下, 1, 2-乙二醇 (I) 的脱水反应几乎总是生成羰基化合物, 只在少数情况下才得到共轭双烯。首先通过羟基的质子化形成正碳离子 (III), 随后发生水的消除。

[1] 正碳离子可经异构而稳定化, 这种异构化在形式上是由于氢的移位。在硫酸对直链烯烃的加成反应中 [见第 204 页方程式 (3-4-14)], 这类异构化产生了各种可能的硫酸仲烷基酯; 在直链醇的酸性脱水 [见第 186 页方程式 (3-3-19)], 则形成各种异构烯烃的混合物; 在用直链卤烷、直链醇或直链烯烃进行弗瑞迪-克来福特烷基化时, 形成异烷基苯 (见第 254 页); 在脂肪族伯胺的脱氨基反应中生成仲醇 (见第 422 页), 等等。这些反应并不一定都包含六电子重排过程, 因为脱质子和质子化反应也起着重要的作用。



这个阳离子经过基团 R_1 的移位生成碳鎓阳离子 IV 而趋于稳定, 后者从羟基上脱去质子转变成羰基化合物 V. 如果基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 不相同, 羟基裂解的方式应能保证生成最稳定的阳离子 III. 所以裂解的倾向依下列次序增大:



关于阳离子的稳定性参见第 186 页.

式(3-9-4 和 3-9-5)中所列的次序通常也适用于基团 R_1 和 R_2 的移位.

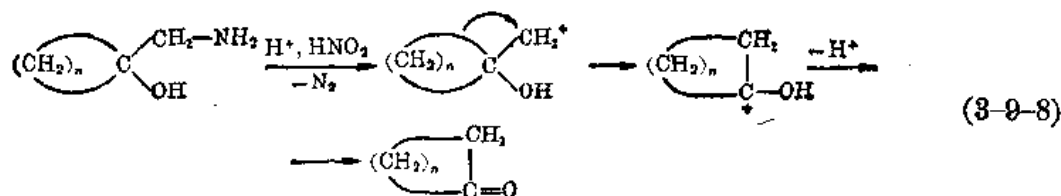
【实验通法——频哪酮重排】

1 摩尔乙二醇和 500 毫升 12% 硫酸混合后, 进行水蒸气蒸馏, 得到的水和醛(或酮)的混合物以食盐饱和, 用乙醚提取羰基化合物. 醚溶液经硫酸镁干燥后分馏产品.

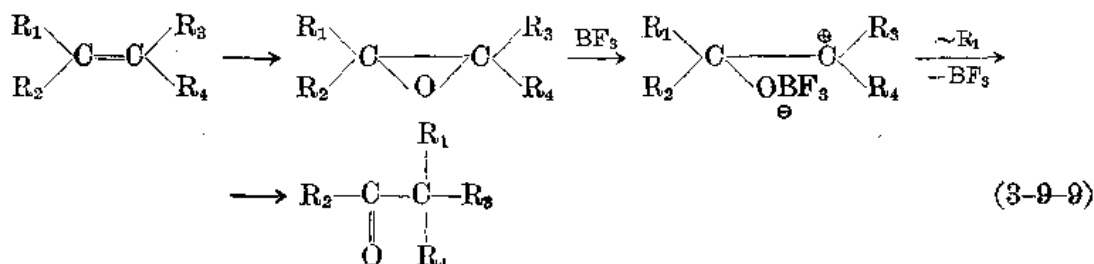
表 3-9-1 频哪酮重排制备醛和酮

羰基化合物	乙 二 醇	物 理 常 数	收 率 (%)
异 丁 醛	异丁二醇	b. p. 64°C, n_D^{20} 1.3730	80
环 戊 醛	反式-环己二醇 [1, 2]	b. p. 137°C, n_D^{20} 1.4423	70
频 哪 酮	频哪醇	b. p. 106°C, n_D^{20} 1.3956	70
苯 乙 醛	苯乙二醇	b. p. 1078°C, n_D^{20} 1.5254	40

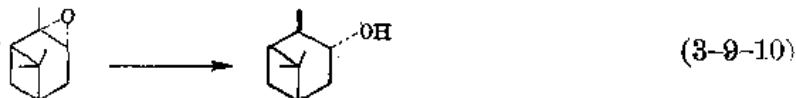
只要使用适当的试剂, 其他 1, 2-二取代烷烃也可发生“频哪酮重排”. 例如, α -氨基醇借亚硝酸的作用转变成醛或酮(提菲努[Tiffeneau]反应):



环氧衍生物在路易氏酸(如三氯化硼)的作用下重排为羰基化合物也是一个例子:



环氧衍生物在强碱的作用下异构化为丙烯醇的反应是一种很有用的合成方法, 例如^[2]:



为避免环氧化物的溶剂化裂解, 最好在非极性溶剂中进行重排。与从乙二醇中消除羟基(频哪酮重排)一样, 用路易氏酸使环氧化物开环的反应也是相当重要的。

在分析上,环氧化物重排用于烯烃的鉴定,因为一旦生成醛或酮,即便于以衍生物的形式来鉴定它们。

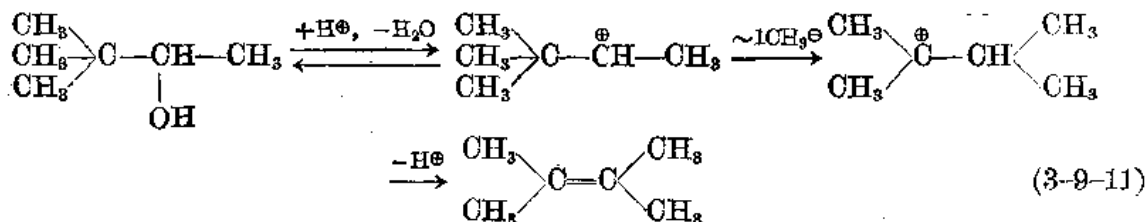
【烯烃的环氧化和环氧化物重排为羰基化合物^[2]】(定性分析实验通法)

将 1 克烯烃溶于 5 毫升乙醚中，在室温下，加入 3 毫升含 5% 醋酸钠的 40% 过醋酸。反应混合物放置 20 小时，然后倒入饱和碳酸钾溶液中，分去醚层，水层用少量乙醚提取数次。合并乙醚溶液（约 20 毫升），用硫酸钠干燥 2 小时。过滤，向滤液中加入 2 毫升三氟化硼乙醚溶液，振摇 5 分钟，然后用 2 毫升水洗涤。分出醚层，蒸去溶剂。使残余物溶于 2*N* 盐酸甲醇。加入二硝基苯胼溶液并煮沸。滤集结晶出来的二硝基苯胺，并加以重结晶（参见第 315 页）。

从 α -溴烯氧化物制备龙脑烯醛: E. Earl Royals 和 L. L. Harrell, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3405 (1955).

(二) 瓦格纳-米尔温 (Wagner-Meerwein) 重排

与频哪酮重排密切相关的是瓦格纳-米尔温重排反应^[8]。它是位于季碳原子 α -位的取代基X(OH、卤素等)发生消除,例如具有如下结构的仲醇的脱水反应(式3-2-19):



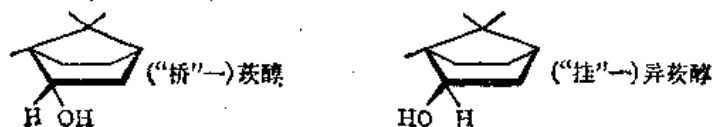
从 3, 3-二甲基丁醇-2 制备 2, 3-二甲基丁烯-2. F. C. Whitmore 和 H. S. Rothrock, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1109 (1933). 苾醇-[2]¹⁴ 以类似方式脱水为苾烯:

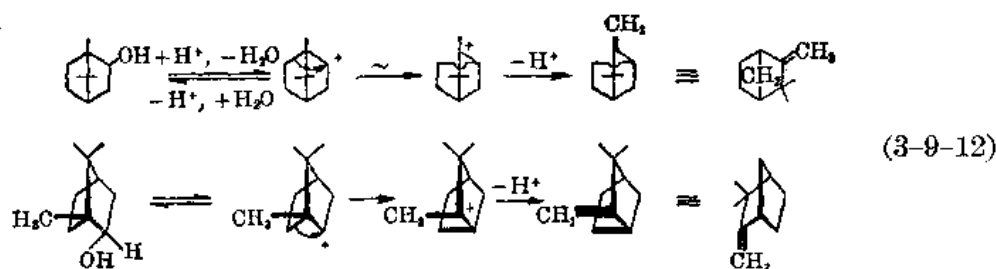
[1] 参见 *Org. Syntheses* **53**, 17 (1973).

[2] Anal. Chem., **33**, 635 (1961).

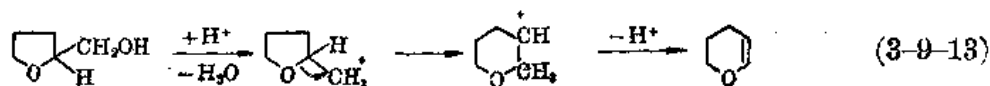
[3] 因为这种重排好象是频哪酮重排的逆转,所以也把它叫做——虽不甚恰当——反频哪酮重排。

[4] 用字头挂-和桥-表示二环系统中取代基的空间位置, 在蒽醇-[2]的结构式中, 羟基在“桥”位(竖键), 氢在“挂”位(平伏键)。在异蒽醇中的羟基是“挂”位。





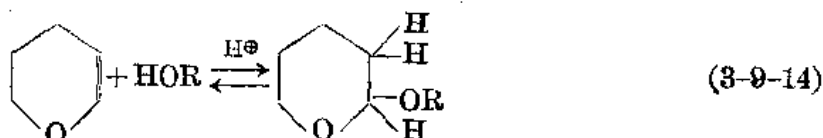
四氢呋喃甲醇脱水生成二氢吡喃也是按瓦格纳-米尔温重排进行的：



【二氢吡喃的制备^[1]】

将四氢吡喃甲醇(2摩尔)投入如图3-3-27所示的装置中,按第188页所述的操作方法,以活性矾土(路那接触剂)在300~400°C进行脱水。物料通过量每小时约为2摩尔。产品接收器F中放有30克无水碳酸钾。反应完毕后,有机层经过一个短分馏柱进行分馏。90°C以前的馏分含有二氢吡喃和少量水。蒸馏液再用碳酸钾干燥,加金属钠煮沸1小时,然后在钠存在下直接蒸馏。沸点86°C,收率为70%。

正像环状的烯醇醚一样,二氢吡喃与醇加成产生醛缩醇(参见第223页):

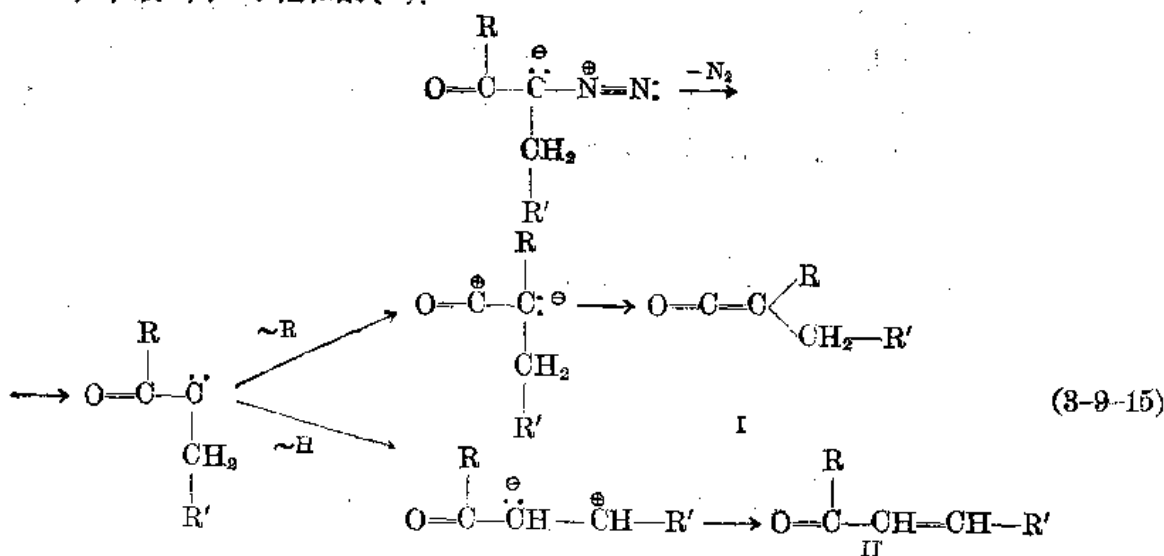


因此它是醇的一种可逆性保护基。

(三) 乌尔夫(Wolff)重排

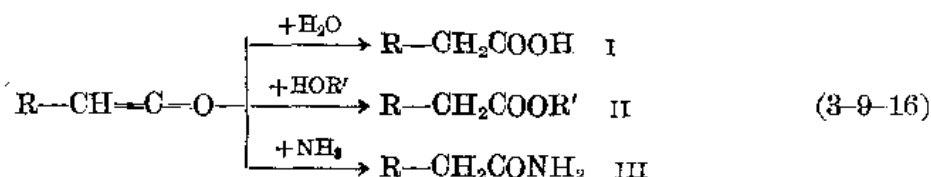
重氮酮受热或用紫外光照射时分解放出氮,本身形成无电荷的、带六个电子的碳原子(碳烯)。反应可以被银催化剂加速。

碳烯通过R基的转移(乌尔夫重排)或氢负离子的移位而获得稳定,同时生成烯酮(式3-9-15, I)或 α, β -不饱和酮(II):



[1] 参见 R. L. Sawyer 和 D. W. Andrus, Org. Syntheses 23, 25 (1943).

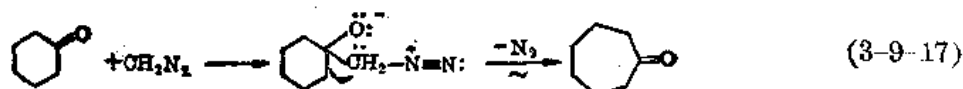
在水溶液内, 烯酮立即与水加成而形成酸(式 3-9-16, I), 加醇形成酯(II), 加胺则形成酰胺(III)(参见第 350 页)。



在方程式(3-9-15)中反应产物的比率取决于反应温度: 在低温下优先形成 α, β -不饱和酮, 在较高的温度下(50°C 以上) 羧酸衍生物占优势。只有 CHN_3 旁边没有 CH_2 的重氮酮分解时才总是生成羧酸及其衍生物, 这种重氮酮是由酰氯与重氮甲烷反应而制备的(见第 436 页)。

阿恩特(Arndt)和艾斯特(Eistert)用乌尔夫重排来延长羧酸的碳链: 用重氮甲烷把酰氯转变成重氮酮, 后者重排得到延长一个亚甲基的羧酸。

酮和醛以类似方式与重氮甲烷反应, 失去氮并重排成多一个 CH_2 基的相应的羰基化合物(亦见第 433 页)。这个方法对于环酮的扩环很重要。



试将其与提菲努反应加以比较(第 447 页)。

【实验通法——从重氮酮制备羧酸酯】(用乌尔夫重排法)

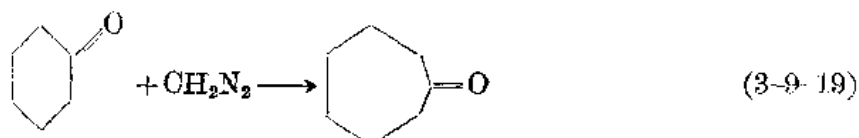


1) 氧化银催化剂的制备 向 50 毫升 10% 硝酸银溶液中, 加入稀苛性钠溶液, 直到不再生成氧化银沉淀时为止。将沉淀物混悬于水中, 倾出上清液, 如此反复洗涤, 直到洗涤水呈现中性。然后滤集沉淀物, 置干燥器中干燥。产量约 3 克。

2) 乌尔夫重排 在装有回流冷凝管、滴液漏斗和搅拌器的一升三口烧瓶中, 溶解 0.1 摩尔重氮酮(制法见第 436 页, 用粗制品即可)于 300 毫升无水酒精内, 加热到 $55\sim 60^\circ\text{C}$ 。在搅拌下滴加氧化银催化剂的无水酒精混悬液(3 克氧化银, 60 毫升无水酒精)。然后加热回流并搅拌 2 小时, 加入少量骨炭(约 0.5 克), 再加热至沸, 趁热过滤。如果冷却析出的酯是固体, 可将其滤出并以酒精重结晶; 如果是液体或冷却后没有沉淀析出, 则于真空下蒸去酒精, 将得到的酯进行蒸馏。

表 3-9-2 乌尔夫重排制备羧酸酯

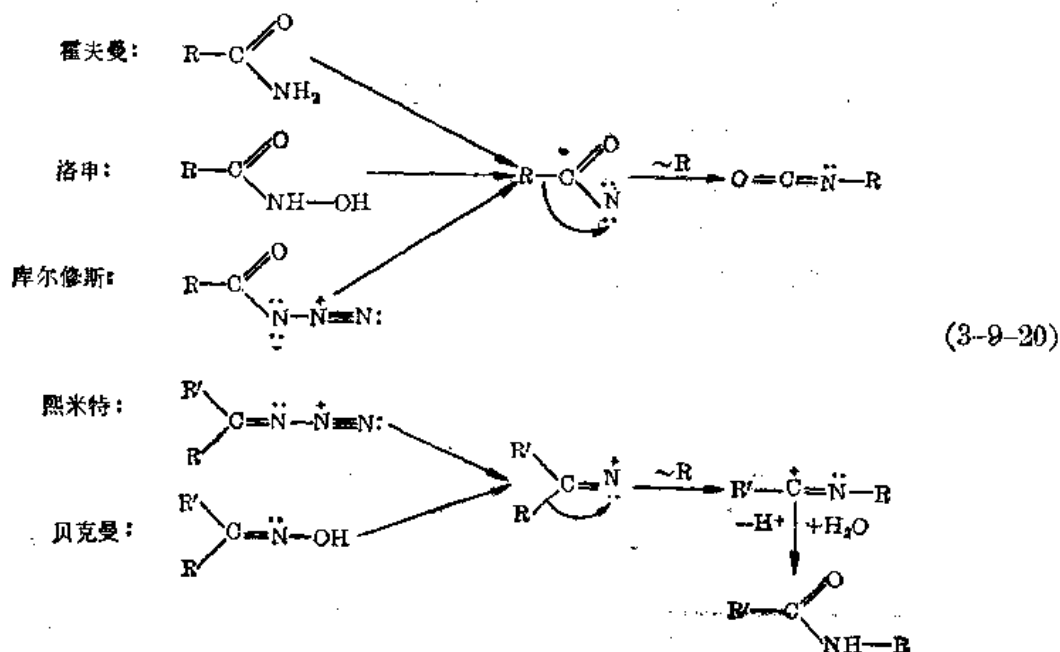
酯	重 氮 酮	物 理 常 数	收 率 (%)
十七烷酸乙酯	重氮甲基十五烷基甲酮	b. p. ₅ 185°C, m. p. 28°C	60
十九烷酸乙酯	重氮甲基十七烷基甲酮	b. p. _{0.5} 187°C, m. p. 37°C	55
1, 10-癸二酸二乙酯	1, 8-双-(重氮甲基甲酮)-辛烷	b. p. ₁₅ 193°C, m. p. 15°C	45
苯醋酸乙酯	重氮甲基苯基甲酮	b. p. ₁₀ 100°C, n_D^{20} 1.4992	35
对甲氧基苯醋酸乙酯	重氮甲基对甲氧基苯基甲酮	b. p. ₁₇ 154°C	40
α -萘乙酸乙酯	重氮甲基 α -萘甲酮	b. p. ₁₁ 179°C	35
氯化肉桂酸乙酯	重氮甲基苄基甲酮	b. p. ₁₆ 123°C, n_D^{20} 1.4911	35

【环庚酮(软木酮)的制备^[1]】

在装有搅拌器、温度计、滴液漏斗和留有一个通气口(排除反应时放出的氮气)的1升三口烧瓶中,放置0.5摩尔环己酮、0.6摩尔N,N-亚硝基甲基甲苯磺酰胺、150毫升酒精和10毫升水,为减少反应时的泡沫,可加入少量硅酮作为消沫剂。在搅拌和冰盐混合物的冷却下,滴加氢氧化钾酒精溶液(15克氢氧化钾溶于50毫升50%酒精),滴加时使反应温度保持在10~20°C。加入碱使亚硝基磺酰胺生成重氮甲烷并立即和环己酮发生反应。碱全部加完后,再继续搅拌30分钟,然后在搅拌下加入2N盐酸,直到呈现弱酸性反应。再加入300毫升工业酸式亚硫酸盐的饱和溶液。数分钟后,环庚酮的酸式亚硫酸盐加成物开始析出。再搅拌10小时,滤集沉淀物,用乙醚充分洗涤。用125克碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的热溶液(150毫升水)使酸式亚硫酸盐加成物分解。分出酮层,水层用乙醚提取四次,每次50毫升,合并有机层,用硫酸镁干燥,蒸去乙醚,产品经40厘米维格罗柱进行真空分馏,最初的馏分是未转化的环己酮,然后在65°C/12毫米汞柱得到环庚酮,残余物含有高级环状酮(环辛酮等),收率为83%, $n_D^{20} 1.4600$ 。通过精馏(回流比10:1)可以得到特别纯的产品。

二、氮原子上的重排

在霍夫曼(Hofmann)、库尔修斯(Curtius)和洛森(Lossen)的酸降解反应和熙米特(Schmidt)及贝克曼(Beckmann)反应中,重排是通过氮原子的六电子体完成的。



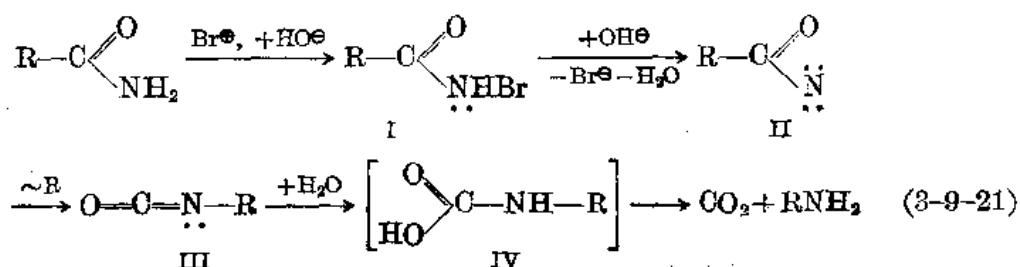
(一) 霍夫曼反应

在霍夫曼反应中^[2],酰胺被次卤酸盐降解为少一个碳原子的胺。经过卤代酰胺(式

[1] 参见 Th. J. De Boer 和 H. J. Eacker, Org. Syntheses 34, 24 (1954)。

[2] 不要和胺的霍夫曼降解混淆,见本篇第三章。

3-9-21, I 它可以析离)生成的中间体异氰酸酯立即和水加成。所得不稳定的氨基甲酸(IV)分解成二氧化碳和胺。



异氰酸酯是乌尔夫重排中酮的含氮类似物。如果在醇溶液中进行酰胺的霍夫曼降解,则生成氨基甲酸酯。工业上重要的染料中间体邻氨基苯甲酸就是用邻苯二甲酰亚胺经霍夫曼反应制得的。

【实验通法——霍夫曼反应】(酰胺转变为胺)

1) 次溴酸盐^[1]溶液的制备

在 0°C 下,将 1.2 摩尔溴滴加到 6 摩尔苛性钠的水 (2 升) 溶液中。

2) 次氯酸盐^[2]溶液的制备

将由 510 克浓盐酸和 38.5 克高锰酸钾发生的氯气在室温下通入 2.4 升 10% 苛性钠溶液中,这样便制得含 1.2 摩尔次氯酸钠的溶液。

3) 霍夫曼反应的程序

将 1 摩尔酰胺^[3]加入前面制备的某一种溶液内,搅拌混合物,直到溶液完全澄清为止。将反应液置于圆底烧瓶中在水浴上于 60°C 加热 15~20 分钟。

4) 后处理

(1) 挥发性的胺用水蒸气蒸馏。馏出液收集在盐酸中。真空蒸发后得到胺的盐酸盐。

(2) 非挥发性胺,用苯提取数次,苯提取液加硫酸钠干燥,蒸去溶剂后,进行真空蒸馏。

本实验方法可用于半微量制备,特别是制备挥发性的胺。

自琥珀酰亚胺制备 β-丙氨酸: H. T. Clarke 和 L. D. Behr, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 19 (1943), 有机合成, 第 II 集, 14 页 (1964)。

表 8-9-3 霍夫曼反应制备胺

胺	酰 胺	方 法	物 理 常 数	收 率 (%)
盐酸甲胺	乙酰胺	NaOBr (1)	m. p. 227°C (酒精)	70
盐酸乙胺	丙酰胺	NaOBr (1)	m. p. 108°C (酒精-乙醚) (吸湿)	70
苄胺	苯乙酰胺	NaOBr (2)	b. p. 184°C	80
3, 4-二甲氧苄胺	3, 4-二甲氧苄基甲酰胺	NaOCl (2)	b. p. 174°C m. p. 87°C (酒精)	80
邻氨基苯甲酸 ^①	邻苯二甲酰亚胺	NaOBr	m. p. 145°C (酒精)	60

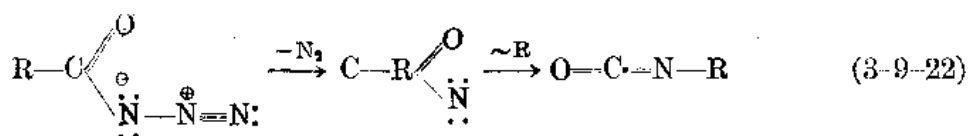
① 将反应混合物仔细中和到刚果红呈现中性。沉淀出的邻氨基苯甲酸溶于水加活性脱色,进行重结晶。

(二) 库尔修斯降解

库尔修斯降解是酸的迭氮化合物受热分解的反应:

[1] 用次溴酸溶液进行霍夫曼反应的优点是容易处理,但是用次氯酸溶液时,通常产量较好。

[2] 按照定性分析方法(见第 334 页)自相应的酰氯制备酰胺。

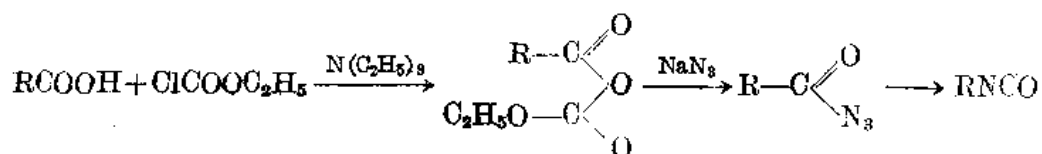


如使反应在惰性溶剂(例如苯)中进行,可以防止异氰酸酯的继续转变,并能将它分离出来,这是与霍夫曼反应不同的地方。

在下述的库尔修斯降解实验中,用迭氮化钠跟羧酸和碳酸单酯的混合酸酐在丙酮水溶液中反应制得迭氮化合物,混合酸酐是在反应混合物中从相应的羧酸和氯甲酸酯形成的(参见第343页)。迭氮化合物也可以从相应的酰氯和迭氮化钠,或从酰肼和亚硝酸制得。

如果相应的迭氮化合物在室温甚至室温以下就明显地发生分解,则不能用库尔修斯法来制备异氰酸酯。此时在形成迭氮化合物的条件下就将发生氮的消除,异氰酸酯并立即与溶剂(水)发生反应。

【从羧酸制备异氰酸酯——库尔修斯降解】



注意! 迭氮化合物于迅速加热或触及硫酸时极易爆炸。分离迭氮化合物时应避免上述情况。须戴好防护眼镜。蒸馏异氰酸酯时,应剩下少量残余物,不要蒸干。

1) 迭氮化合物的制备^[1]

在装有滴液漏斗、搅拌器和温度计的500毫升三口烧瓶中,溶解0.085摩尔羧酸于150毫升丙酮内,用冰盐混合物冷却到0°C。在此温度下,慢慢滴加0.1摩尔三乙胺在40毫升丙酮中的溶液,然后再滴加0.11摩尔氯甲酸乙酯的40毫升丙酮溶液。继续搅拌30分钟,在0°C滴加0.13摩尔迭氮化钠的30毫升水溶液。再搅拌1小时后,将反应混合物倒入400毫升冰水中,生成的迭氮化合物用冰冷的甲苯提取三次,每次用70毫升。将甲苯溶液置于低温室内或冰盐浴中,依次用煅烧硫酸镁、五氧化磷干燥。

2) 异氰酸酯的制备

将装有回流冷凝管和滴液漏斗的三口烧瓶置于沸水浴上,向烧瓶中慢慢滴加上述制备的迭氮化物溶液。此时即发生重排,同时激烈地放出氮气。滴加完毕后,再加热1小时,然后在真空下蒸除溶剂,再蒸馏异氰酸酯。

表 3-9-4 异氰酸酯的制备

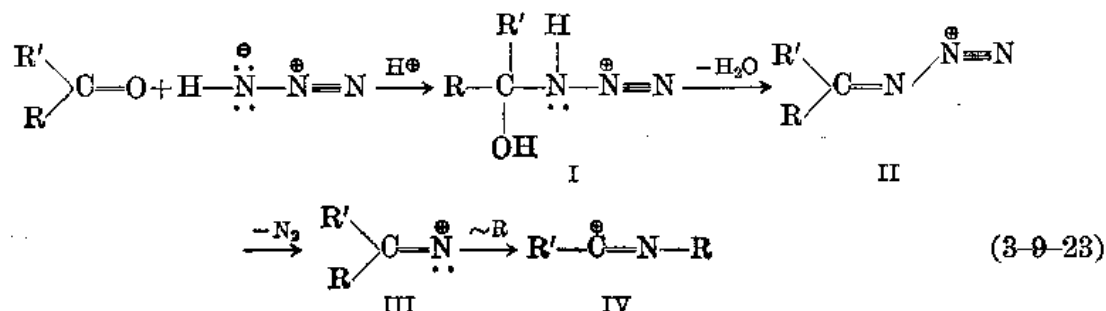
异 氰 酸 酯	酸	物 理 常 数	收 率 (%)
异氰酸苯酯	苯甲酸	b. p. ₂₀ 60°C	65
异氰酸 α-萘酯	α-萘甲酸	b. p. ₁₅ 145°C	60
异氰酸 β-萘酯	β-萘甲酸	b. p. ₁₁ 137°C, m. p. 56°C	70

(三) 熙密特反应

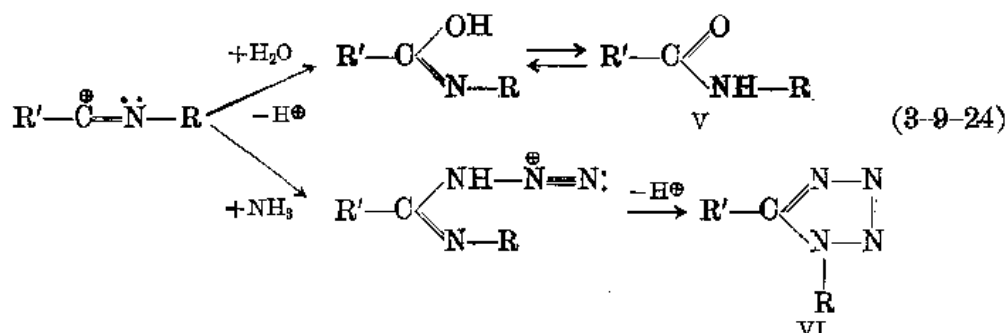
在强酸存在下羰基化合物和迭氮酸的反应叫做熙密特反应。重排发生在正常的羰基反

[1] 参见 J. Weinstock, J. Org. Chem., **26**, 3511 (1961)。

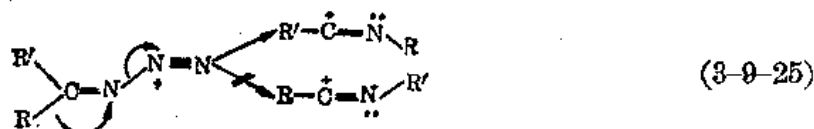
应(迭氮酸的加成和消除水)之后,迭氮酸和酮的反应按下式进行:



生成的正碳离子或者和作为溶剂的水反应生成酰胺,或者和过量的迭氮酸反应生成四氮杂茂。



在熙密特反应中阳离子(式 3-9-23 III)可能并不是真正的中间体,从中间体(I)消除氮和R的移位是同时发生的,并且是发生于相反的位置。由于取代基R和R'的空间位置决定于C=N双键,故可预料重排只按一种方向进行。



中间体(式 3-9-23 I)脱水通常生成 II 的顺-反异构体,其中体积较大的基团(R)和重氮基处于反式位置。

因此在不对称酮的熙密特反应中,对于取代基移位的倾向将得出下列顺序,它与第 446 页的次序稍有不同。



在熙密特反应的条件下,羧酸[式(3-9-24)中 R'=OH]生成少一个碳原子的胺。与酰胺(式 3-9-24 V)相当的 N-取代氨基甲酸——该酰胺与霍夫曼反应中所形成的相同产物(式 3-9-21)——立即分解成二氧化碳和胺。用这个方法可从丙二酸制得 α-氨基酸。

【实验通法——熙密特反应】

注意! 反应期间放出的迭氮酸有剧毒并具爆炸性。因此须在良好的通风橱内进行反应,并使用防护屏和防护眼镜。参见试剂附录。

在装有搅拌器和回流冷凝管(带排气口)的 500 毫升三口烧瓶中,放置 0.1 摩尔羰基化合物,50 毫升浓硫酸和 150 毫升氯仿,在激烈的搅拌下,分批少量地加入 0.12 摩尔迭氮化钠,控制添加速度,使反应不要过分激烈。全部迭氮化钠加完以后,于 50°C 水浴中搅拌 6 小时。冷却后将反应混合物倾入 400 克碎冰中并充分搅拌,仔细地分出氯仿层。

后处理

1) 胺类

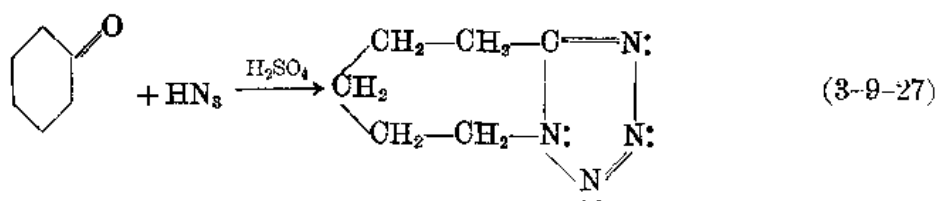
在冷却下用苛性钠溶液处理使水相呈强碱性, 用水蒸气蒸馏法将胺蒸入装有稀盐酸的接受器中, 蒸发后可得到盐酸盐。为了取得游离胺, 可将盐酸盐溶解于少量水, 在冷却下加固体氢氧化钠使胺游离出来。用乙醚提取胺, 醚溶液加氢氧化钠干燥, 产品经 30 厘米维格罗柱分馏。

2) 酰胺

在冷却下用浓氨水中和水相, 析出酰胺。酰胺为固体时, 可将其滤出并重结晶; 如为液体, 则用氯仿提取。合并氯仿提取液, 加入硫酸镁干燥, 对蒸去溶剂后的残余物进行真空蒸馏。

蒸发最初从反应混合物中分出的氯仿层, 又可得到少量的酰胺。

【次戊基四氮杂茂(卡地阿唑, 列普他唑)的制备】



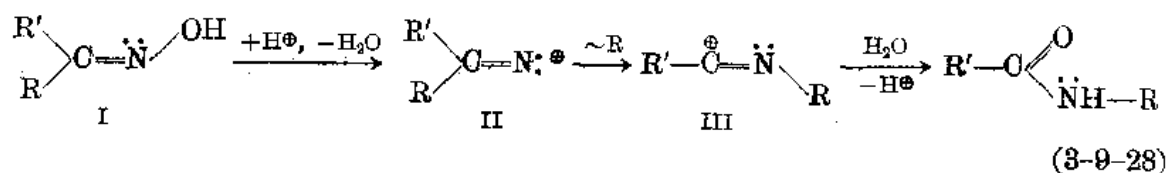
注意! 处理迭氮酸时要采取适当的预防措施, 见上述。

在装有搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的 1 升三口烧瓶中, 放置 60 毫升浓硫酸和 100 毫升苯, 在冰冷却和搅拌下, 于 45 分钟内滴加 0.1 摩尔环己酮和 0.27 摩尔迭氮酸的苯(280 毫升)溶液。然后加入 150 克碎冰, 分出水层, 加浓苛性钠溶液中和到碱性, 用苯提取。提取液加硫酸钠干燥后, 蒸去溶剂, 真空蒸馏即得次戊基四氮杂茂。沸点 $194^\circ\text{C}/12$ 毫米汞柱, 熔点 60°C 。产物以苯重结晶, 收率为 50%。

从环戊酮羧酸酯制备鸟氨酸和从环己酮羧酸酯制备赖氨酸: Adamson, J. Chem. Soc. (London), 1939, 1564.

(四) 贝克曼重排

如果用酸或路易氏酸(硫酸、五氯化磷)处理酮或醛的肟, 开始生成的中间体与熙密特反应中的中间体相同(式 3-9-23 III)。但最终产物却是羧酸的酰胺(贝克曼重排)。



阳离子 II 在这里也不以游离状态出现, 羟基(质子化的)的裂解和基团 R 的转移从相反的位置同时进行。在熙密特反应中取代基移位倾向的顺序在这里也同样适用(见第 454 页)。譬如说, 从甲基芳基甲酮主要地得到乙酰替芳胺。

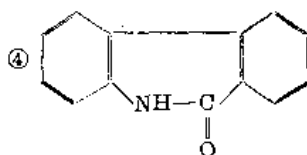
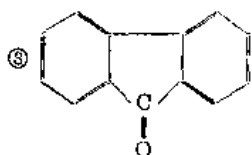
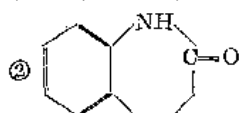
贝克曼反应在 α -己内酰胺的工业生产上很重要。人们用 α -己内酰胺经过聚合来制造聚酰胺纤维(德涤纶、贝纶)和聚酰胺塑料。试比较表 3-4-12 和表 3-6-9。

[1] German Patent No. 439, 041 (1924) 见 P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 15, 333 (1928).

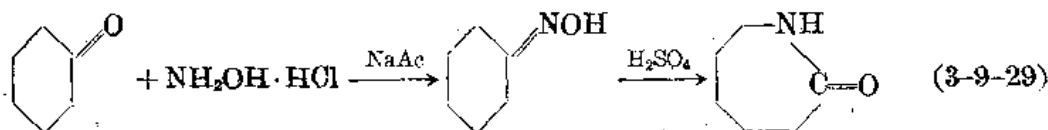
表 3-9-5 熙米特降解制备胺和酰胺

产 物	原 料	方法	物 理 常 数	收率(%)
正戊胺	己酸	1)	b. p. 104°C, n_D^{20} 1.4115	70
腐胺 (1, 4-丁二胺)	己二酸	1)	b. p. 158°C, m. p. 27°C, 盐酸盐: m. p. 315°C (分解)	70
正丁胺	戊酸	1)	b. p. 78°C, n_D^{20} 1.4010, 盐酸盐: m. p. 195°C	70
氮己环酮 (δ -戊内酰胺)	环戊酮	2)	b. p. ₁₄ 137°C, m. p. 40°C	60
苯胺 ^①	苯甲酸	1)	b. p. 184°C, n_D^{20} 1.5863	60
ϵ -己内酰胺	环己酮	2)	b. p. ₁₂ 140°C, m. p. 68°C	80
乙酰苯胺	苯乙酮	2)	m. p. 114°C (酒精)	97
丙酰苯胺	苯丙酮	2)	m. p. 105°C (酒精/水)	65
丁酰苯胺	丁酰苯	2)	m. p. 96°C (酒精-水)	65
苯酰替苯胺	二苯甲酮	2)	m. p. 161°C (酒精)	80
α -乙酰萘胺	α -萘基甲基甲酮	2)	m. p. 160°C (酒精)	50
高二氢喹诺酮 ^②	α -四氢萘	2)	m. p. 141°C	70
菲啉酮 ^④	蒽酮 ^③	2)	m. p. 294°C	90

① 不要把盐酸放在接受器内; 水蒸汽馏出液用乙醚提取。



【从环己酮肟制备 ϵ -己内酰胺】



1) 环己酮肟

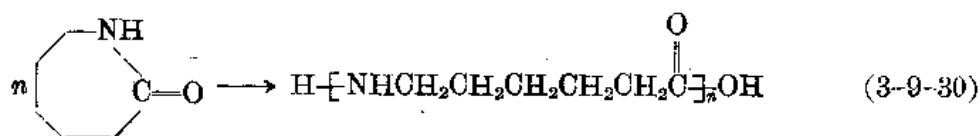
在装有搅拌器和滴液漏斗的一升三口烧瓶中, 溶解 1.5 摩尔盐酸羟胺和 1.2 摩尔结晶醋酸钠于 400 毫升水内, 在水浴上加热到 60°C. 在搅拌下滴加 1 摩尔环己酮, 于此温度下再搅拌半小时. 冷却到 0°C, 析出肟, 滤集. 水溶液用乙醚提取三次以上. 固体肟置于真空干燥器中干燥, 乙醚溶液加硫酸钠干燥, 蒸去乙醚, 把固体肟加入蒸去乙醚所得的残余物中, 进行真空蒸馏. 沸点 104°C/12 毫米汞柱, 熔点 90°C, 收率为 70%.

2) ϵ -己内酰胺

在 400 毫升烧杯中, 在冷却和搅拌下混合 2 摩尔浓硫酸和 1 摩尔环己酮肟, 控制温度不超过 20°C. 置 1.5 摩尔浓硫酸于装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的三口烧瓶中, 加热到 120°C, 滴加上述环己酮肟的溶液 (反应剧烈放热). 如果温度降到 115°C 以下, 必须立即停止滴加肟溶液, 待加热到 120°C 时重新滴加^[1]. 全部肟溶液加完后, 在 125~130°C 继续加热 20 分钟, 然后冷却. 把反应混合物倒入 0.5 公斤碎冰中. 在冰盐冷却下, 用浓氨水中和到酚酞呈中性. 在中和期间, 溶液的温度不得超过 20°C. ϵ -己内酰胺用氯仿提取 (四次, 每次 150 毫升). 氯仿溶液用水洗涤, 加氯化钙干燥, 然后真空蒸馏. 沸点 140°C/12 毫米汞柱, 熔点 68°C, 收率为 80%.

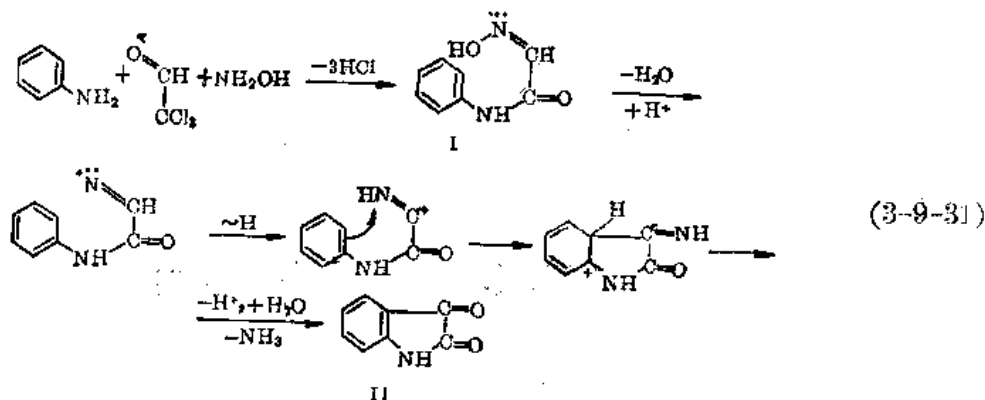
【 ϵ -己内酰胺的聚合】

[1] 在低温下, 肟的反应速度比加料速度为慢, 因此烧瓶中积聚了比较大量的肟, 加热时反应将过分剧烈.



置 3 克 ϵ -己内酰胺于厚壁试管中, 加入 1 滴浓硫酸, 在水浴上加热使其熔化。在喷灯火焰上将试管上部烧熔并拉成毛细管, 拉制时, 应使试管内反应物上的空隙尽量地小。然后把试管抽成真空 (用带玻璃管的橡皮塞和水冲泵相联结) 并在真空下熔封。在金属浴上于 250°C 加热 4 小时进行聚合。冷却后, 试管内的反应物成为乳白色的脆性物质。

【靛红的制备】



1) 异亚硝基乙酰苯胺 (I)

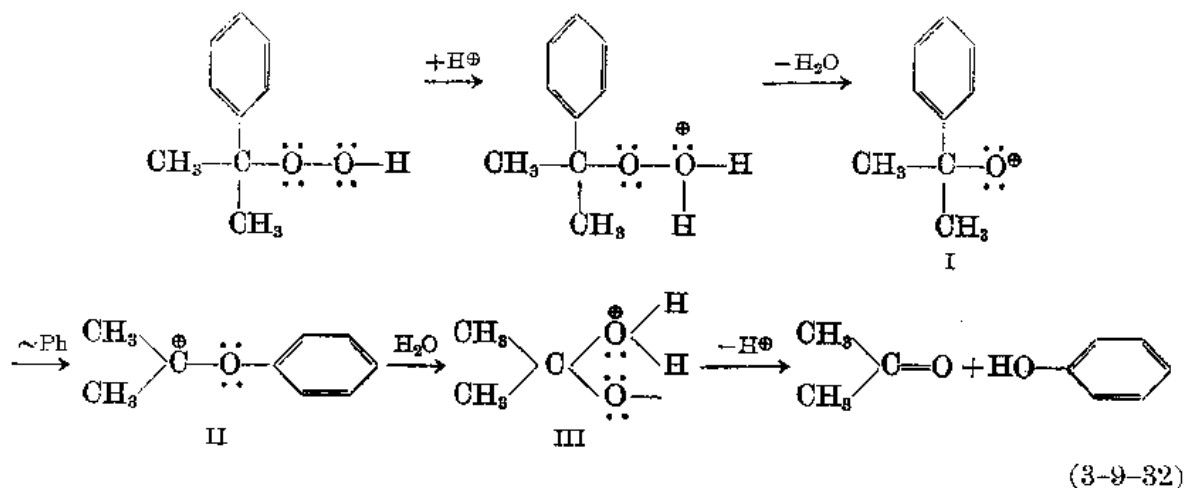
向盛有 0.1 摩尔水合氯醛和 240 毫升水的 1 升烧瓶中, 逐渐加入 260 克硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或相当量的无水硫酸钠), 0.1 摩尔新蒸馏过的苯胺和 0.1 摩尔浓盐酸的水 (60 毫升) 溶液, 以及 0.32 摩尔盐酸羟胺的水 (100 毫升) 溶液。把混合物迅速加热煮沸 1~2 分钟, 用自来水冷却。异亚硝基乙酰苯胺沉淀析出, 滤集后, 用水充分洗涤, 真空干燥。熔点 175°C , 收率为 80%。

2) 靛红 (II)

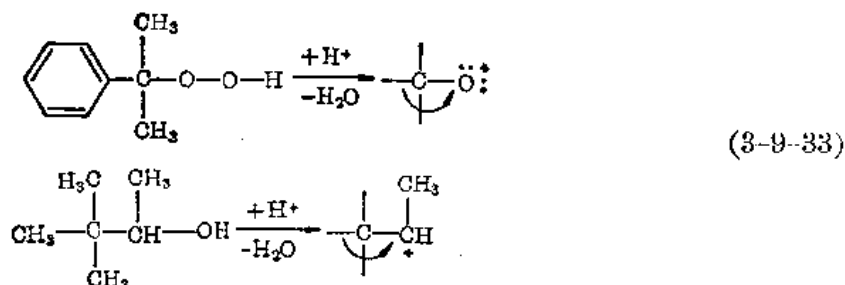
向盛有 0.3 摩尔硫酸并预热到 50°C 的小烧杯中, 分批加入 0.1 摩尔干燥的异亚硝基乙酰苯胺, 加入的速度应控制得使温度不超过 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 。全部异亚硝基乙酰苯胺加完后, 再将混合物于 86°C 加热 10 分钟, 慢慢冷却, 倒入 10~12 倍量的冰内。30 分钟后滤集沉淀, 用冷水洗涤。把粗产品悬浮于 5 倍量的热水中, 在搅拌下加入 40% 苛性钠溶液直到固体全部溶解 (形成靛红的钠盐)。再于搅拌下用 12% 盐酸处理, 直到刚巧生成少量沉淀。把此少量的沉淀物滤出并弃去, 向滤液中加入浓盐酸到刚果红呈现酸性 ($\text{pH } 3\sim 4$)。沉淀出来的靛红放置 30 分钟后加以吸滤, 用水洗涤 3 次, 干燥。收率为 65%。用冰醋酸重结晶, 熔点 198°C 。本法亦颇适合于半微量制备。

三、氧原子上的重排

氢过氧化异丙基苯 (参见本篇第一章) 用稀酸处理时, 转变为酚和丙酮。羟基首先质子化并以水的形式脱去。生成的化合物 I (式 3-9-32) 在氧原子上带有六个电子, 于是苯基移位, 重排为正碳离子 II, 后者与水加成形成质子化的半缩醛 III, 在反应条件下化合物 III 分解成丙酮和酚 [霍克 (Hock) 的苯酚合成法]:



这个反应和前述的六电子体重排十分相似,跟瓦格纳-米尔温重排相比时,则特别有启发性:



根据第 445 页所述的内容,可以明了重排时苯基将优先发生转移。

在工业上,用霍克法合成酚的重要性正日益增加(关于酚的用途见第 267 和 269 页,关于丙酮的用途见表 3-6-9)。

【用霍克法从氢过氧化异丙基苯制备酚】

在装有哈恩蒸馏头(见图 1-2-23,容器 A 中装有氟仿)、直形冷凝管和接受器的烧瓶中,放置异丙基苯自动氧化反应的混合产物^[1](见第 135 页)和 10 倍量的 10% 硫酸,在沸水浴上加热蒸馏,直到没有丙酮蒸出为止(用 2, 4-二硝基苯肼检查)。

继续加热 1 小时后,将混合物冷却,加入中和硫酸所需数量两倍的苛性钠,经过潮湿的漏斗过滤(不要抽滤),弃去留在漏斗上的油状物。滤液用乙醚提取以除去异丙基苯,加硫酸酸化,游离出的酚用水蒸气蒸馏。氯化铁反应呈现阴性即表示蒸馏已经完成,用乙醚将酚从蒸馏液中提取出来,醚液加硫酸钠干燥,真空蒸馏。沸点 90°C/25 毫米汞柱,收率为 70%。

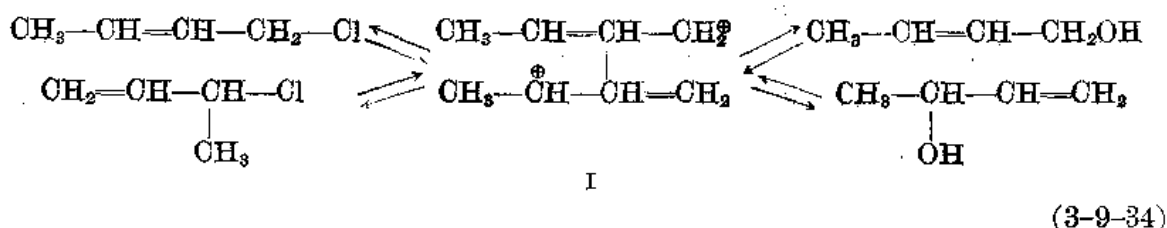
四、亲核性 1, 3-重排

除前面谈到的亲核性 1, 2-重排外,还有一种 1, 3-重排,在这种重排中,转移的基团是从相对于六电子体的第三位上脱离下来的。

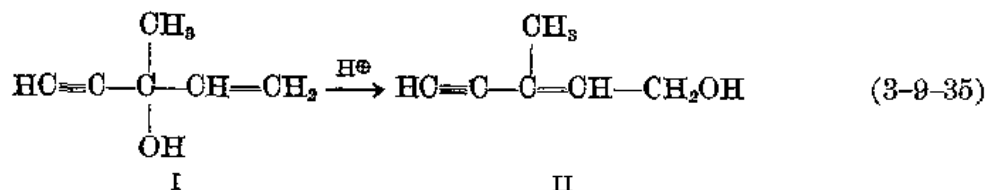
这种重排发生于烯丙基系统的亲核取代反应中,当反应以 S_N1 历程进行时尤其容易发生。

[1] 在进行反应以前,应当测定氧化混合物中的氢过氧化物的含量

在这种条件下形成的中间体阳离子(式 3-9-34 I) 具有离域化的正电荷, 所以在碳原子 1 和碳原子 3 上都能跟亲核试剂起反应。因此在丁烯基氯和 α -甲基丙烯基氯水解时, 都是得到丁烯醇和甲基丙烯醇的混合物:



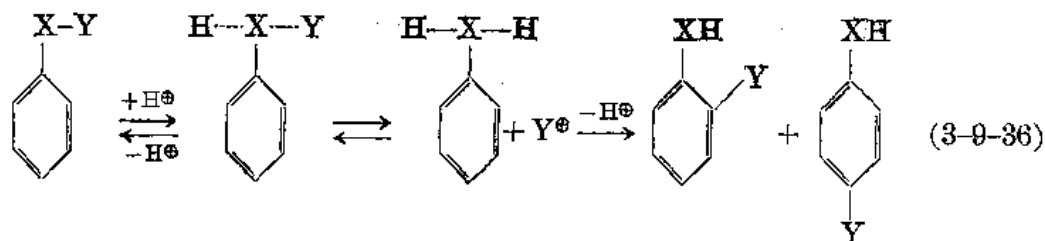
当用稀酸处理上述两种醇的任何一种时, 即发生类似的异构化。从乙烯基甲基甲酮(见第 366 页) 乙炔化而形成的甲醇(式 3-9-35 I) 也按照这种方式转变为醇 II:



此时异构平衡差不多完全处于醇 II 一边, 醇 II 对于维生素 A 的合成很重要。

第二节 芳香族重排

这是一类用酸或路易氏酸催化的反应, 在反应中, N-取代芳胺和 O-取代酚重排为相应的邻位或对位的核上取代化合物。前已讨论过的这类反应有: 重氮氨基化合物(三氮烯)重排为氨基偶氮化合物(第 430 页); 苯基羟胺重排为对氨基酚(第 418 页)和酚酯的弗利斯重排(第 258 页)。它们被看作为芳香族的取代反应, 并且是在分子之间发生的, 即转移的取代基完全脱离了芳烃的作用范围。例如:



此外, 下述的联苯胺重排是这类反应中最重要的一个, 而它却是分子内的反应。

一、联苯胺重排

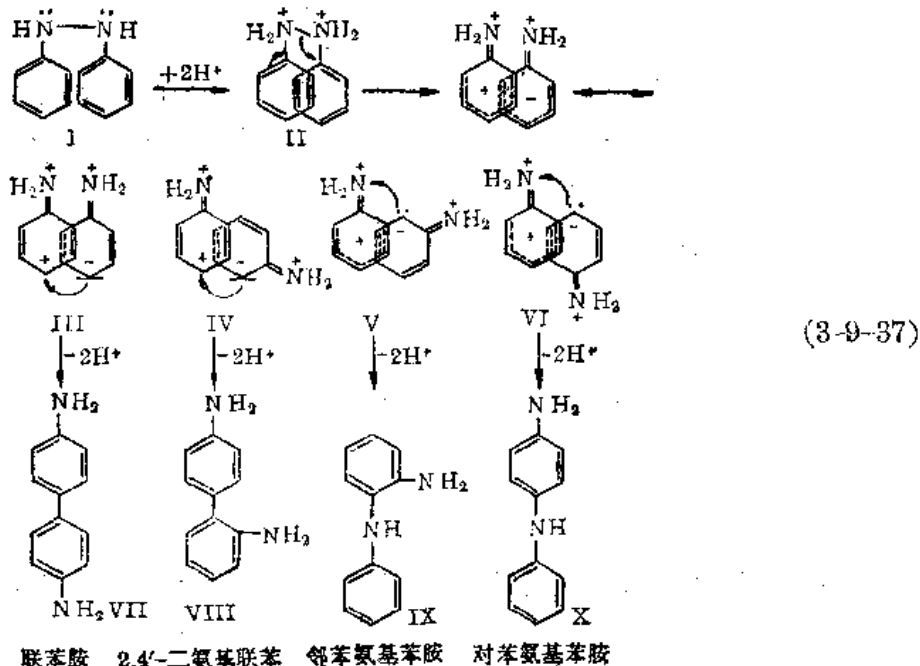
在强无机酸的存在下, 二芳基胂发生重排。二苯胂(式 3-9-37 I) 重排(联苯胺重排)生成的主要产物是联苯胺(VII), 同时生成少量 2, 4'-二氨基联苯(VIII)。如果二苯胂的对位已被取代, 则根据取代基的性质, 得到 2, 4'-二氨基联苯, 邻苯氨基苯胺(IX)或对苯氨基苯胺(X)。如果二苯胂的两个对位都已被取代, 则只生成邻苯氨基苯胺。重排可能是按下列机理(式 3-9-37) 进行。

在化合物 II 中键的断裂生成阳离子, 该阳离子能对留下的残基(苯胺)发生亲电性取

代。化学式 III 到 VI 说明有关两个环是一个处于另一个的后方, 并且是以络合物的形式互相结合的。

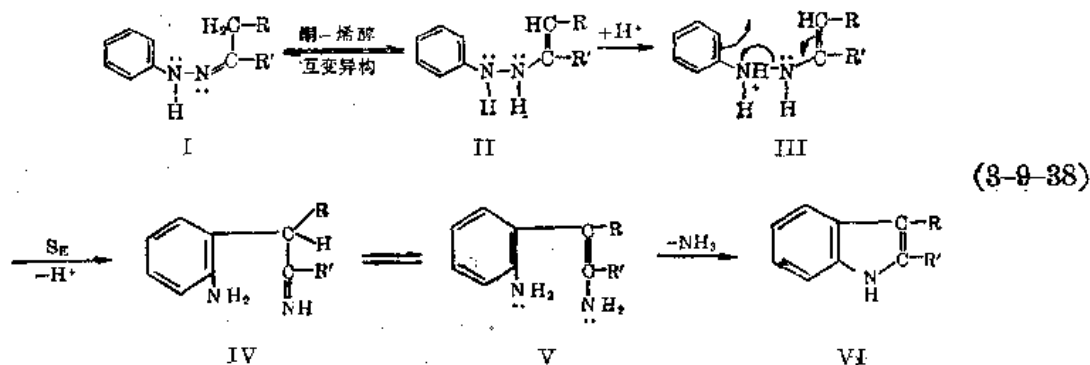
【联苯胺的制备】

在烧杯中放置 200 毫升 20% 盐酸, 在搅拌和冷却下, 慢慢加入 0.1 摩尔二苯胂的乙醚 (50 毫升) 溶液, 然后再加 100 毫升浓盐酸, 放置 30 分钟。析出联苯胺的盐酸盐, 加以滤集, 溶于热水并加入少量盐酸。用浓苛性钠溶液使联苯胺从澄清的溶液中沉淀出来。过滤, 用水充分洗涤, 重结晶。熔点 127°C (酒精), 收率为 80%。



二、菲希尔吡啶合成

菲希尔 (Fischer) 合成法是从醛和酮的苯腙出发, 伴随着 $\text{N}-\text{N}$ 键的断裂而形成吡啶。用同位素 (^{15}N) 进行的实验表明其反应机理可能是这样的:



产物 II (式 3-9-38) 通过类似联苯胺重排的反应生成 IV, 后者分解出氨, 形成吡啶 (VI)。

【实验通法——吡啶合成^[1]】

[1] 参见 W. M. Kissman et al., J. Chem. Am. Soc. 74, 3948 (1952)。

由于反应非常激烈,此方法只适于少量制备。

放置 0.05 摩尔酮和 0.055 摩尔相应的苯胍于一小的广口三角烧瓶中,加入 20 克多聚磷酸^[1],用温度计搅拌,并慢慢加热,直到由于反应开始而使温度忽然上升。保持温度于 175~190°C,需要时用沸水浴冷却(因烧瓶可能破裂,不能用冷水),反应完毕冷却后,加入 50 毫升冷水稀释。如果产物以固体析出,可加以滤集并重结晶;否则即用乙醚提取,提取液经硫酸钠干燥后蒸去溶剂,残余物重结晶或真空升华。

表 8-9-6 菲希尔吲哚合成

吲 哚	酮	苯 胍	处 理	熔 点(°C)	收率(%)
2-甲基吲哚	丙酮	苯胍	2	59(酒精)	60
2-苯基吲哚	苯乙酮	苯胍	2	188(酒精)	76
1, 2, 3, 4-四氢吡啶	环己酮	苯胍	1	119(酒精)	80
1, 2, 3, 4-四氢-6-硝基吡啶	环己酮	对硝基苯胍	1	174(酒精)	60

参 考 资 料

乌尔夫重排、阿瑟特-艾斯特反应

[1] H. Henecka, in Houben-Weyl, Vol. VIII, pp. 456~8, 556, 668~9 (1952).

[2] W. E. Bachmann and W. S. Struve, Org. Reactions 1, 38~62 (1942).

羧酸酰胺的霍夫曼反应

[3] F. Moller, in Houben-Weyl, Vol. XI/1, pp. 854~62 (1957).

[4] F. S. Wallis and J. F. Lane, Org. Reactions 3, 267~306 (1946).

库尔斯斯降解

[5] F. Moller, in Houben-Weyl, Vol. XI/1, pp. 862~72 (1957).

[6] P. A. S. Smith, Org. Reactions 3, 337~450 (1946).

照米特反应

[7] F. Moller, in Houben-Weyl, Vol. XI/1, pp. 872~6, 899~903 (1957).

[8] H. Wolff, Org. Reactions 3, 307~36 (1946).

贝克曼重排

[9] F. Moller, in Houben-Weyl, Vol. XI/1, pp. 892~9 (1957).

[10] I. L. Kurnyants and B. P. Fabrichnii, Reaktsii i Metody Issledovaniya Organicheskikh Soedinenii 3, 137~251 (1954).

[11] L. G. Donaruma and W. Z. Heldt, Org. Reactions 11, 1~156 (1960).

丙烯重排、克莱森重排

[12] R. H. De Wolfe and W. G. Young, Chem. Rev. 56, 758~901 (1956).

[13] D. S. Tarbell, Org. Reactions 2, 1~48 (1944).

联苯胺重排

[14] F. Moller, in Houben-Weyl, Vol. XI/1, pp. 839~48 (1957).

E. 菲希尔吲哚合成

[15] I. P. Kitayev, Uspekhi Khimii 28, 836~68 (1959).

[16] B. Robinson, Chem. Rev 63, 373~401 (1963).

[1] 见试剂附录。

第十章 有机金属化合物

第一节 概 论

有机金属化学是有机化学和无机化学互相渗透结合而发展起来的。早已被人们熟悉的格氏试剂就是有机金属镁的化合物,但有机金属化学作为一个新兴领域得到飞速发展,这是近二十年来的成就。目前有机金属化合物在有机合成中的应用愈益广泛,并取得了显著的成绩。许多有机金属试剂如象有机锂、铜、硼、铝和有机硅等以及有机过渡金属络合物催化剂的应用,它们不仅使反应条件变得温和,且收率高并具有立体专一性,更可以完成用普通有机合成方法不能进行的许多反应。

所谓有机金属化合物是金属直接和碳相结合的化合物,例如甲基锂(CH_3Li)、三乙基铝 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 等。按照碳和金属($\text{C}-\text{M}$)的键合形式,有机金属化合物大体上可分为三类:①离子结合 C^-M^+ ;② π 结合;③共价结合。用这种观点可将周期表里的金属划分成三个区域如表 3-10-1 所示:

表 3-10-1 有机金属化合物中的化学键和周期表

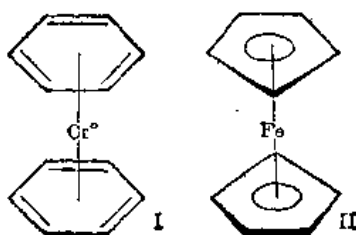
1A																	0
H 2.1*												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
Li 0.97	Be 1.47											B 2.01	C 2.50	N 3.07	O 3.50	F 4.10	Ne
Na 1.01	Mg 1.23											Al 1.47	Si 1.74	P 2.06	S 2.44	Cl 2.83	Ar
		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	IIB						
K 0.91	Ca 1.04	Sc 1.20	Ti 1.32	V 1.45	Cr 1.56	Mn 1.60	Fe 1.64	Co 1.70	Ni 1.75	Cu 1.75	Zn 1.66	Ga 1.82	Ge 2.02	As 2.20	Se 2.48	Br 2.74	Kr
Rb 0.89	Sr 0.99	Y 1.11	Zr 1.22	Nb 1.23	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru 1.42	Rh 1.45	Pd 1.35	Ag 1.42	Cd 1.46	In 1.49	Sn 1.72	Sb 1.82	Te 2.01	I 2.21	Xe
Cs 0.86	Ba 0.97	La 1.08	Hf 1.23	Ta 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os 1.52	Ir 1.55	Pt 1.44	Au 1.42	Hg 1.44	Tl 1.44	Pb 1.55	Bi 1.67	Po 1.76	At 1.96	Rn
Fr 0.86	Ra 0.97	Ac 1.00	π 结合					共价结合									

离子结合

* 元素符号下面的数值是电负性,除了 H 是 Pauling 的数据以外,其他都是 Allred-Rochow 的数据。

(1) IA 和 IIA 族金属和碳的键合主要是离子结合,其中碱金属的离子性最强并依 $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ 的顺序而减弱。碱土金属的 $\text{C}-\text{M}$ (金属)键的离子性更弱,其强度次序为 $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Be}$ 。

(2) 自 IIIB 到 VII B 和 VIII 族主要为 π 结合,例如铁、钴、镍等的羰基络合物和二茂铬(I)、二茂铁(II)等夹心化合物以及 π 络合物等。



(3-10-1)

在二苯铬中铬原子(不是离子)夹在两个苯分子中间。铬原来的价电子为 $3d^5 4s^1$ 加上 $4p$ 的三个空轨道杂化为 $d^2 sp^3$ 空的杂化轨道,再和上下两个苯的 σ 电子轨道相重合。这种 $d-p\pi$ 配键也叫作夹心键。

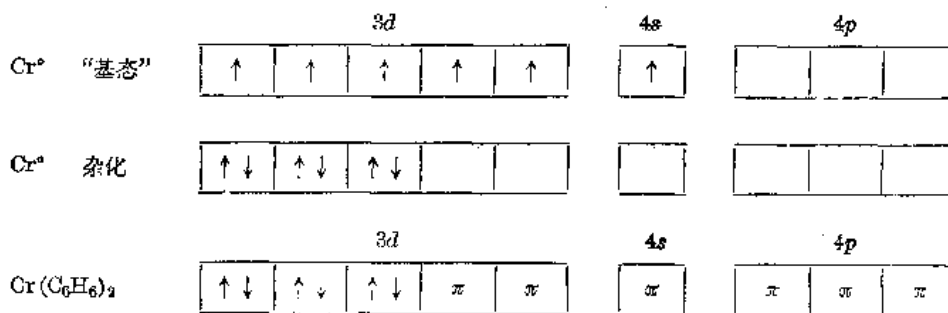


图 3-10-1 二苯铬的杂化轨道

(3) 从 IB 到 VA 范围内的金属和碳的结合主要是共价键。这种化学键可以再分为极性键和非极性键。极性共价键在有机化合物中是很普遍的。在有机金属化合物中,还有一种共价配键即共用的一对电子是一个原子单独提供的。

一、有机碱金属化合物

这类化合物在合成化学上的用途很大,特别是在有机金属化合物的合成上,跟格氏试剂同样受到广泛应用。但是有机碱金属化合物对于空气、水和二氧化碳等非常活泼,必须在氮、氩等惰性气体中进行反应,温度过高和氮气也能起反应。在多数情况下,制备后不予分离,就在溶剂中直接用于随后的反应。有机碱金属化合物一般皆能溶解于醚类溶剂(乙醚、四氢呋喃、二甲氧基乙烷和二氧己环等),在苯、己烷、石油醚等烃类溶剂中多数也能溶解。由于所用溶剂的缔合度不同,而使其反应活性相差很大,所以应注意反应溶剂的选择。例如,在有机锂的溶液中,加入胺则缔合作用被破坏,胺和金属发生配位作用使锂碳键的极性增强,进一步提高了有机锂的反应活性。N, N, N', N'-四甲基乙二胺(TMEDA)是很强的活化试剂。

有机锂化合物的共价结合性较大,因而其光学异构体较稳定。带有环丙烷基或乙烯基的有机锂发生反应时,它们原来的立体构型保持不变。但是有机钠和有机钾的离子性很强,它们的光学活性异构体是不稳定的。

对于长共轭系统的化合物,尤其是芳香族化合物和酮类等最低空轨道较低的化合物,由于碱金属的离子化能小,容易发生电子转移而生成离子化合物(阴离子)。这是碱金属和其他金属不相同的。

有机碱金属化合物通常都是在制备后的溶剂里直接应用, 下面介绍常用的显色试验和定量方法:

1) 取供试液约 1 毫升加到约 1 毫升 1% 米蚩酮的苯溶液中, 得到的加成物加水分解后, 用 0.2% 碘的醋酸溶液予以氧化显色, 呈绿蓝色是阳性。

2) 取供试液约 1 毫升和等体积的 15% 对溴苯胺的苯溶液相混合, 再加入 1 毫升 15% 二苯甲酮的苯溶液, 然后加水分解, 用浓盐酸调节到酸性, 如有烷基锂存在时呈红色。

3) 最常用的定量法是双重滴定法。精确量取供试液 (1~2 毫升) 加至 10 毫升蒸馏水中予以分解, 以酚酞为指示剂用酸滴定, 测出总碱量。另外精确量取 1~2 毫升供试液加至含有过量氯化苄 (或氯丙烯) 的无水乙醚 (10 毫升) 中, 混合物立刻发热而很快地反应完毕, 加蒸馏水 (10 毫升) 分解后, 如上所述用酸进行滴定, 得到非烷基锂的碱含量。上述两次测定数值的差即是供试液中烷基锂的含量。

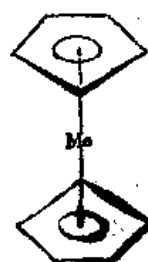
一次酸滴定法的结果常常偏高, 因为烷基锂在乙醚中放置时间过长 (譬如过夜) 有 EtOLi 生成。为避免这种测定误差, 有利用和苯甲酸的反应以三苯甲烷为指示剂, 或用 1, 10-二氮杂菲使生成有色络合物等改良的方法。

有机碱土金属化合物中除去镁以外, 都不甚重要。

二、铁族有机金属化合物

单纯的烷基化合物 MR_3 都不稳定。羰基络合物特别是羰基铁, 很久以前就进行过研究。羰基铁如五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、九羰基铁 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ 、十二羰基铁 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 等的羰基被膦、烯烃、共轭双烯等取代后, 可以得到许多络合物。钌 (Ru)、铑 (Rh) 的五羰基化合物对热和光很不稳定而容易转变为 $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ 型的络合物。

茂金属是一类具有夹心面包结构的络合物。铁族的电子结构特别适合生成这类络合物, 因此二茂铁、二茂钌和二茂铑都能得到。它们是一类很有用的化合物, 茂金属的环戊二烯环完全类似于芳香环而能发生各种取代反应。在茂金属中以二茂铁为最稳定。



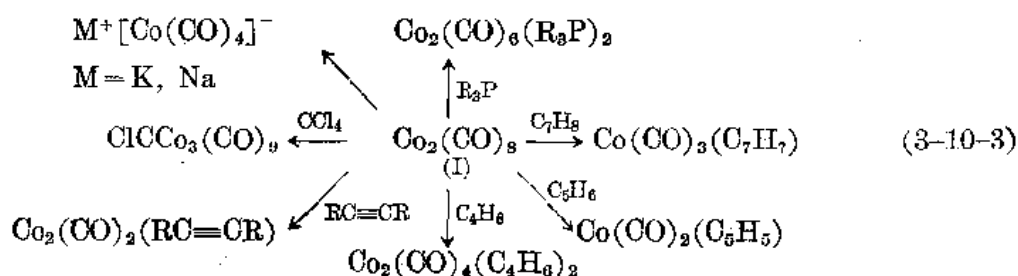
(8-10-2)

$\text{Me} = \text{Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zr, Hf}$ 等。

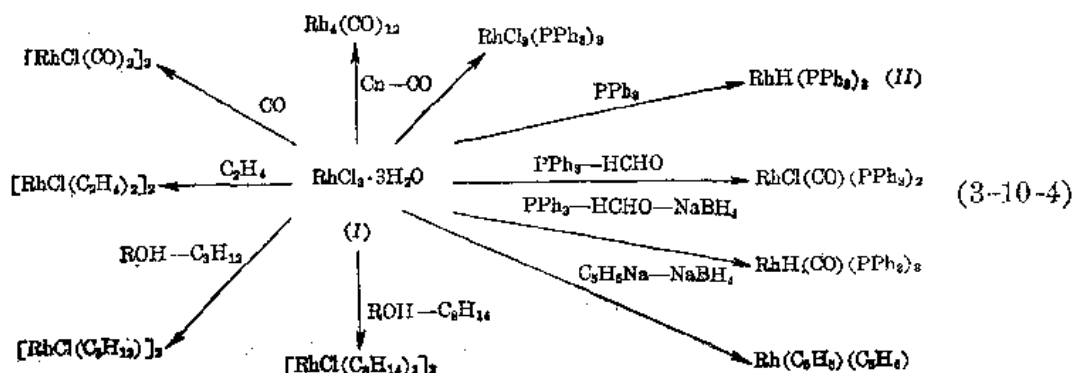
此外, 钛、钒、铬、锰、钴、镍、铜和铟等也可嵌在两个环戊二烯中间而生成茂金属化合物。

三、钴族有机金属化合物

此类有机金属络合物的氧化价为 -1 到 3, 最多的是 1 价的络合物。羰基金属是合成这类络合物的原料, 特别是八羰基钴 (I) 如下图所示可以衍生出多种多样的产物:



铑(Ru)和铱(Ir)的水溶性卤化物也是重要的原料。例如氯化铑(I)如下所示:



上式中的氯化三-(三苯膦)铑(II)也叫作维克松(Wilkinson)络合物是重要的催化剂。

四、镍族有机金属化合物

本族的络合物为0~4价,特别是0价和2价者较多。四羰基镍是人们很熟悉的,但相同组成的羰基钯和羰基铂只不过仅从光谱上得知其存在。 $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ 型络合物是合成本族有关络合物的重要原料。二价铂的乙烯络合物和氯化钾的加成物就是有名的蔡斯(Zeise)盐 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ 。它是最早发现的 π 络合物。

五、IB族有机金属化合物

在本族的有机化合物中,铜、银为1价,金为1价和3价。和一般过渡金属相同的是,它们和碳可形成 σ 键,和乙烯等烯烃形成 π 络合物以及它们的乙炔化物具有强离子性。本族金属的烃基化合物可借助三苯膦等的配位作用而得到稳定的化合物,关于它们的性质还不十分了解。最近在有机合成上,有机铜和烷基锂形成的分子化合物得到广泛的应用。这一新进展引起了对有机铜很大的兴趣。有机银、有机金的价格高且较不稳定,尚未受到注意。

本族的乙炔化物容易爆炸,制备和处置时应特别注意。

六、IIB族有机金属化合物

除形成 π 络合物以外,本族金属能生成较稳定的碳和金属为 σ 键的化合物。弗拉克拉德(Flankland, 1894年)用碘乙烷和锌合成碘化乙基锌是最早得到的有机金属化合物,此事颇为闻名。从某种意义上说,有机锌化合物是有机金属化学的起点。西蒙-史密斯(Simmons-Smith)用二碘甲烷和锌铜合金反应生成碳烯,后者和烯烃加成而得到环丙烷衍生物。自从发现碳烯的中间体是碘化(碘甲基)锌 $[\text{I}(\text{CH}_2\text{I})\text{Zn}]$ 以后,有机锌化合物再次受到注意。

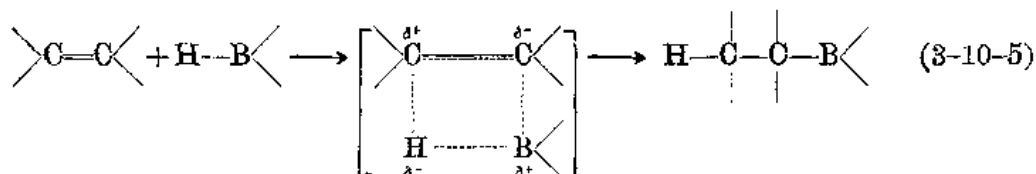
有机镉主要用于酮的合成。有机汞化合物的毒性较大,但在室温和空气中皆较稳定并

可分离出来。有机汞可作为制备其他有机金属化合物的中间体。

七、IIIA 族有机金属化合物^[1]

本族元素都是缺电子原子。在生成的三价化合物中，其电子排布为六隅体是缺电子化合物，因此具有接受电子的能力，即能接受一对电子变为稳定的八隅体。本族的有机化合物和电子给予体(胺、醚和膦等)通过共价配键形成配位络合物时，其稳定性大大增加。所以用格氏试剂合成低级的有机铝、镓时，得到的都是和溶剂乙醚的加成物。在溶液里由于形成缺电子结合，也都以二聚体或多聚体的形式存在。三甲基铝在气体状态也是二聚体。

在有机合成上，有机硼烷的应用受到广泛的研究。在温和的条件下，从三烷基硼可以得到带有各种官能团的化合物。因此硼氢化是很重要的反应。



本族的有机化合物，尤其是低烷基化合物遇水和空气发生激烈反应和燃烧，处理时要特别当心。三甲基铝在空气中室温就能自燃，和硅油也发生反应。用这类化合物进行反应时，必须把氧气完全除去并在惰性气体里进行。为了防止事故，冷凝管里不要用水而用冷煤油，冷却时用油浴而不用水浴。

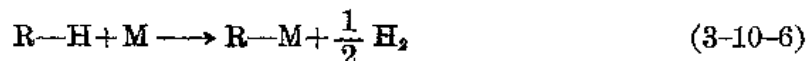
八、IVA 族有机金属化合物

硅、锗、锡和铅是和碳同族的元素，它们在有机金属化合物中占有特殊的地位。这类元素有 d 轨道。它们的空轨道能量较高，一般情况下不可能被利用。所以发生 sp^3 杂化生成四配位化合物。硅、锗、锡和碳相同也能生成具有不对称中心的光学活性化合物。

第二节 通过取代反应制备有机金属化合物

一、碳氢化合物和金属的反应

具有酸性氢原子的碳氢化合物按照下列反应式生成有机金属化合物：



但是其氢原子有足够酸性的碳氢化合物较少，上述反应仅限于乙炔、环戊二烯以及三苯基甲烷等。在这个反应中对于阳离子的溶剂化作用特别重要，反应在醚类溶剂或液体氨中进行。

【环戊二烯钠的制备】



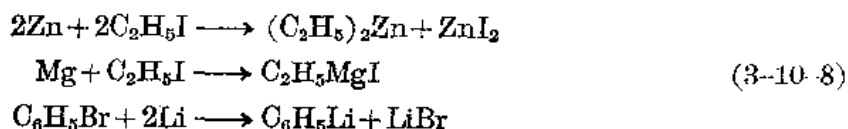
在氮气存在下，在装有密封搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的 500 毫升三口烧瓶中，放置 125 毫升干燥二甲苯、11.5 克钠和 0.11 克硬脂酸铝。把混合物加热到 105°C 以上，钠熔化后迅速进行搅拌使钠分散为细粒。停止搅拌，迅速冷却到 25°C ，放置片刻钠砂沉淀以

[1] 硼、硅、砷、碲等系准金属 (Metalloids)，故它们的有机化合物叫作准金属有机化合物。

后,将大部分二甲苯倾倒出来,钠砂用四氢呋喃洗涤两次。钠砂中加入 156 毫升干燥四氢呋喃,在 1 小时内滴加 44 毫升新蒸馏过的环戊二烯的四氢呋喃 (44 毫升) 溶液;边滴加,边进行冷却使反应温度保持在 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。加完以后在 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 继续搅拌 2 小时,金属钠几乎全部反应完了,产量接近理论值。

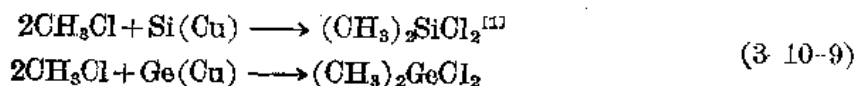
二、卤代烃和金属的反应

这是制备有机金属化合物最重要的方法。最初的有机金属化合物二乙基锌、最常用的格氏试剂和有机锂都是用这个方法制备的。

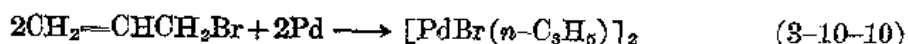


除钠、钾等碱金属和镁、钙等碱土金属以外,锌、镉、汞、铝、锡等和卤代烃进行液相反应也可得到相应的有机金属化合物。

硅、锗等和卤代烃在铜合金催化下发生高温气相反应也可生成相应的烷基化合物。这个反应不仅是工业上合成硅烷的重要方法,应用适当的装置也可作为有用的实验室方法。

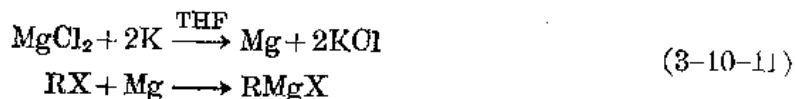


本法对某些过渡金属也适用,例如:



对于某些较不活泼卤代烃制备其格氏试剂,除了加入少量碘和较活泼的卤代烷(碘甲烷或二溴乙烷等)以及改用亲核性较强的溶剂如四氢呋喃以外,近来报道用金属钾还原氯化镁得到很活泼的镁,可顺利地 and 氟苯发生反应。

【镁的活化及格氏试剂的制备】



在氮气存在下,在充分干燥的 100 毫升三口烧瓶中放置 1.5 克新切下来的钾、2.04 克氯化镁、适量的碘化钾^[2](或碘化钠或碘化锂)和 50 毫升四氢呋喃。烧瓶上装回流冷凝管,电磁搅拌器和橡皮膜(或翻口橡皮帽)^[3]。在搅拌下用加热帽加热回流,氯化镁被还原,混合物变为黑灰色。添加过碘化物或碘时,混合物的颜色更深并且粘稠。为使反应完全,加热回流 2~3 小时,于半小时内冷到室温。

欲进行反应的卤代烃是液体时用注射器加入,是固体时溶解在四氢呋喃中加入。需在低温进行反应时,在加入卤代烃以前用冰浴(0°C)或干冰-丙酮浴(-78°C)冷却 30 分钟。在溶剂的回流温度下反应时,于前面回流 2~3 小时期间即可把卤代烃加入。反应的后处理按一

[1] 实际上是一混合物,含有 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (80%)、 CH_3SiCl_3 (8%)、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (3%) 等。

[2] 预先加入相当于镁的 $\frac{1}{2}$ 的碘化物,能进一步提高镁的活性。

[3] 没有特制的橡皮膜时,用血浆瓶塞也可以,后者叫作翻口橡皮帽或橡皮帽。

表 3-10-2 活化镁和卤代烃的反应

卤代烃	Mg/卤代烃	Mg/KI	反应温度 (°C)	反应时间 (分)	收 率 (%)		
					单镁化物①	二镁化物	-COOH②
<chem>BrC1=CC=CC=C1Br</chem>	4	2	25	15		100	
<chem>ClC1=CC=CC=C1Br</chem>	4	2	25	15	100	10	
				60	100	57	
				120	100	100	
<chem>ClC1=CC=CC=C1Cl</chem>	4	2	25	15	100	15	
				120	100	30	
	2	2		180	90	0	80
<chem>CH3(CH2)7Br</chem>	2		25	5	100		81
<chem>(CH3)3COCl</chem>	2		25	10	100		52
<chem>ClC12CCC3C1CCC2C3</chem>	1.7	2	66	360	74		63
<chem>CC(C)CBr</chem>	2		25	60			82
<chem>CC(C)Br</chem>	2		25	5	100		71
<chem>CC1=CC=CC=C1F</chem>	4	2	66	60	69		
<chem>CH3(CH2)5F</chem>	2	2	25	180	89		

① 加水分解后用薄板分析的结果。

② 和固体二氧化碳反应后分离得到羧酸的收率。

般格氏反应进行。

【甲基锂的制备】



在氮气存在下，在装有干冰回流冷凝器（图 3-10-2）、气体导入管和电磁搅拌器的干燥的 1 升三口烧瓶中，放置 800 毫升无水乙醚和 16 克（2.3 摩尔）锂丝，边搅拌边向烧瓶里通入溴甲烷，使吸收的溴甲烷达到 100 克（1.05 摩尔）约需 4~5 小时。得到的反应混合物再搅拌 1 小时，在氮气下放置过夜使不溶性的微粒沉淀，把上层的澄清液转移到其他干燥容器里用于随后的反应^[1]。

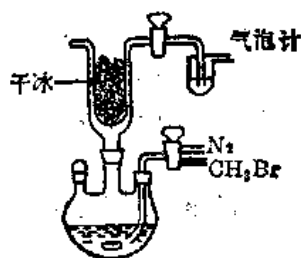
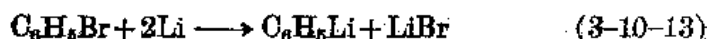


图 3-10-2

【苯基锂的制备】



在氮气存在下，在装有搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的 2 升三口烧瓶中，放置 500 毫

[1] 转移有机锂等对空气和水分敏感的试剂，近来多采用注射器，借助注射针穿刺透过橡皮，还可以向装有翻口橡皮帽的反应瓶里直接加料。

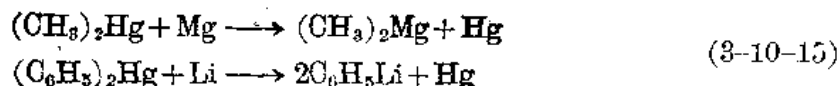
升无水乙醚和 29.4 克 (4.2 摩尔) 锂丝, 开动搅拌, 在室温先滴加 40 滴由 314 克 (2.0 摩尔) 溴苯和 1 升无水乙醚配成的溶液, 约 3 分钟后反应液变浑浊, 表示反应已开始, 以适当的速度滴加溴苯溶液直到激烈回流开始, 之后把烧瓶浸在冰浴里, 溴苯的滴加速度以维持继续回流而不过分冷却为宜, 滴加完了后移去冰浴, 搅拌到不再回流为止, 制备过程约需 2 小时, 苯基锂溶液通过塞有玻璃棉的玻璃管转移到其他容器里, 用酸滴定法测得含量, 收率约为 95~96%。

按上述同样方法, 自相应的溴化物可制得对二甲氨基苯基锂和甲基苯基锂 (邻、间和对位)。

三、有机金属和金属的反应

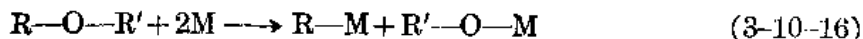


当金属 M' 比 M 在电化学上是更为阳性的金属时, 反应向右进行, 但其他因素 (例如反应物和产物溶解度的差别、产物的挥发性和溶剂等) 的影响也应予以考虑, 这个反应适合于制备高纯度的有机碱金属和有机碱土金属化合物, 用其他方法制备时, 它们常常含有卤化物杂质或和溶剂乙醚等发生络合而无法提纯。



有机汞是较好的原料, 因为有机汞容易制备和精制; 生成的汞和过剩的金属生成汞齐, 使产物较易分离。

四、醚和金属的反应

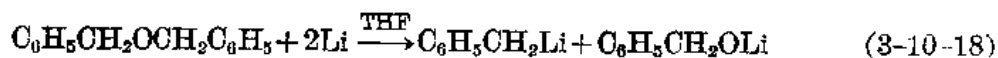


醚的 $C-O$ 结合能较大并且电子亲和力小, 与卤代烃相比较是不容易和金属发生反应的, 可是苄醚和烯丙醚却反应很顺利, 例如, 用氯化苄和锂反应得不到的苄基锂可用这个方法进行制备。



生成的有机锂和醚的副反应较慢, 不会发生浮兹 (Wurtz) 缩合, 这是它的优点。

【苄基锂的制备】



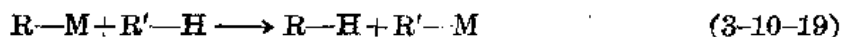
在氮气存在下, 在装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的三口烧瓶中, 放置 2.6 克 (0.36 摩尔) 锂和 60 毫升干燥四氢呋喃, 在 $-15 \sim -5^\circ C$, 一边激烈搅拌, 一边慢慢滴加 (每分钟 40~60 滴) 4.55 克 (0.023 摩尔) 二苄醚的四氢呋喃溶液, 开始滴加后约 20 分钟左右, 溶液变红褐色即表示已开始反应, 约 40 分钟可反应完毕, 苄基锂的收率为 81% (双重滴定法测得含量计算的)。

按照上述相同的操作, 从苄基甲醚得到苄基锂的四氢呋喃溶液收率为 90%, 从二 (α -甲基苄基) 醚和对氯苄基甲醚分别制得 α -甲基苄基锂和对氯苄基锂, 用甲苯、丁基锂、叔丁醇钾和溴化锂也可制得苄基锂。

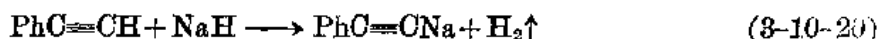
自烯丙基苯基醚和锂在四氢呋喃中于 $-10^\circ C$ 反应得到烯丙基锂: G. Daviaud 和 P.

Miginizo, Tetrahedron Letters, 3345 (1973).

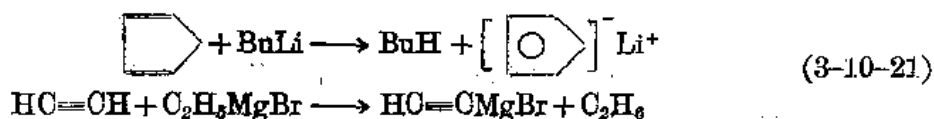
五、碳氢化合物和有机金属的反应



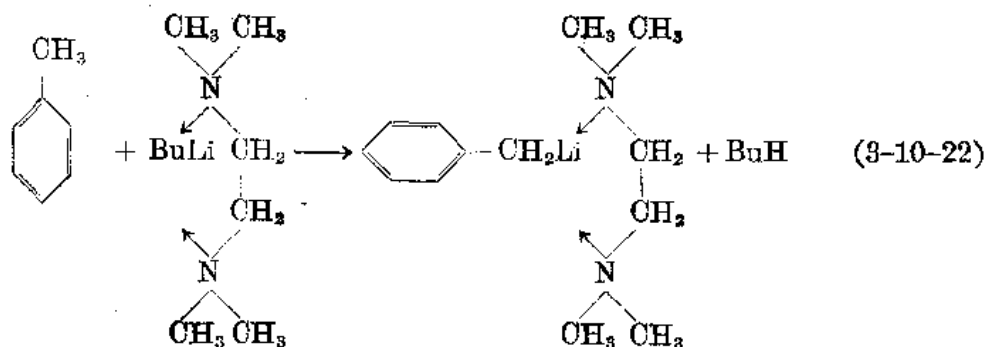
有机金属($R-M$)尤其是有机碱金属和碳氢化合物($R'-H$)反应, 后者的氢原子被金属取代。从广义上来说, 这是一种酸碱反应。欲使反应向右进行, $R'H$ 酸性应比 RH 强, 换言之 RM 碱性必须比 $R'M$ 强。但是, 反应生成沉淀或用氢化钠使反应生成物之一为气体(氢气)平衡向右移动时, 则不受此限制。



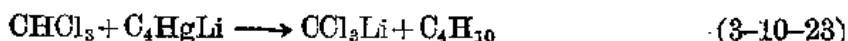
氨基钠、氨基钾、二异丙氨基锂以及双-(三甲基硅)氨基锂可作为这类反应的金属化试剂。烷烃的共轭碱烷基阴离子是最强的碱, 经常用它进行金属化反应, 例如:



为了提高碳锂键的极化性以增强烷基锂的亲核活性, 除选用醚类作溶剂外, 还常常添加胺, 例如 N, N, N', N' -四甲基乙二胺(TMEDA)。



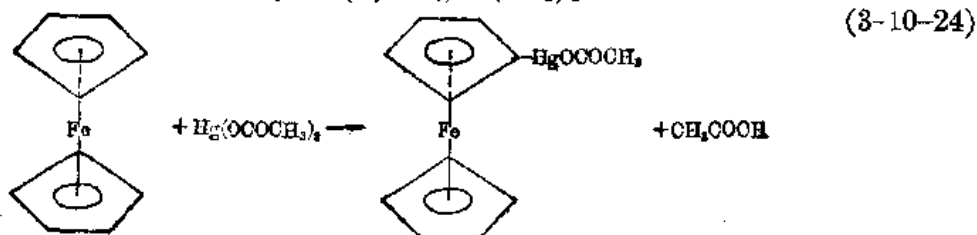
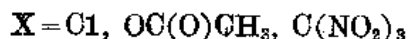
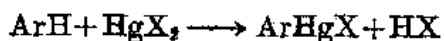
【三氯甲基锂的制备】



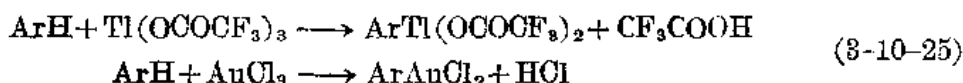
在氮气存在下, 把 12.46 克氯仿溶解于 130 毫升四氢呋喃中, 冷却到 -105°C , 在 45 分钟内用注射器慢慢加入 0.104 摩尔丁基锂的己烷溶液。反应混合物的颜色立即变深, 从紫色最终变为绿色泥浆状三氯甲基锂溶液。按照上述操作用四氯化碳也可得到三氯甲基锂。同样从二氯甲烷等得到二氯甲基锂等 α -氯代烷基锂类的化合物。

六、芳香烃和金属盐的反应

用汞阳离子和苯等芳香族化合物发生亲电取代可制得有机汞化合物。

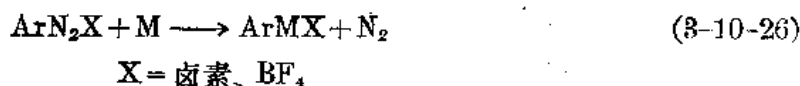


与前一节金属化不同,这个反应是芳香核亲电子取代反应,取代是发生在电子密度大的芳香核上(所谓汞化反应)。除汞以外,铊和金盐也可发生类似反应。



七、其他取代反应

芳基重氮盐和金属粉末进行反应,可得到芳基金属化合物。

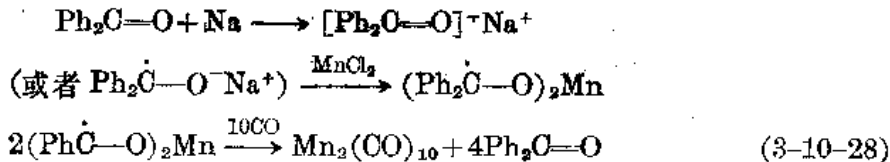
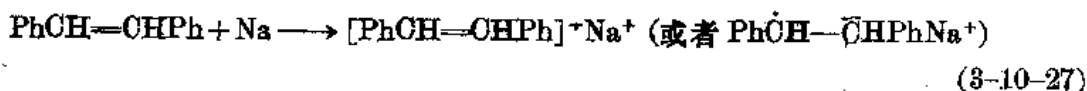


用 ArN_2Cl 和汞、锡、砷、锑、硫、硒和碲等金属反应,可分别得到相应的化合物。从 ArN_2BF_4 可得到铊、锡、铅、铋等芳基化合物。

第三节 通过加成反应制备有机金属化合物

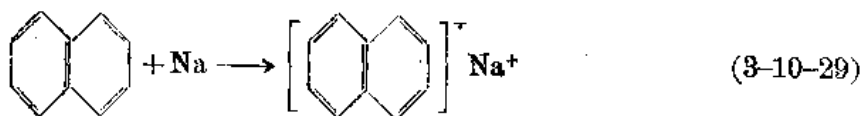
一、金属对双键的加成

碱金属向 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 等双键上转移一个电子,发生金属的加成得到有机金属化合物。

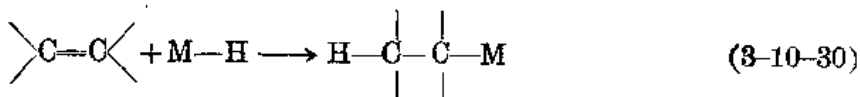


式(3-10-28)是一个合成羰基金属化合物的间接方法。

萘等多环芳香族化合物和钠作用,发生电子转移生成稳定的阴离子基和钠离子。



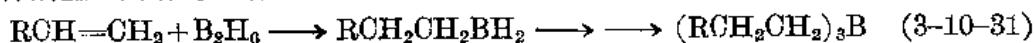
二、氢化金属化合物的加成(氢金属化)



锂、钠、铍、镁、硼、铝等金属的氢化物不用催化剂即能发生氢金属化反应。IVA 族的氢化物对于活泼的烯烃不用催化剂也可发生反应,或通常用过渡金属催化剂来诱发反应。过渡金属氢化物和烯烃不起反应。

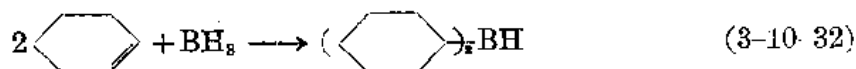
这个反应本质上是可逆反应,其逆反应是 β -消除。因此加成的性质,即顺式加成或反式加成,或生成物的构型等都受反应动力学或热力学的影响。

IA、IIA 族金属氢化物的加成反应一般说来并不重要, 没有制备上的价值。但 IIIA 族的这类反应特别重要, 例如受到广泛研究的硼氢化反应:



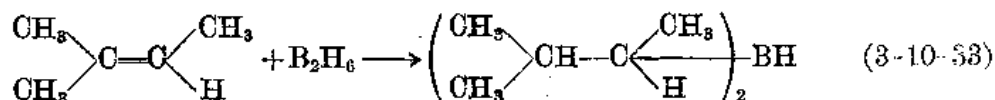
加成是反马科尼科夫(Markownikov)型的, 在低温进行加成, 高温则发生消除再生成烯烃。

【二环己基硼烷的制备】



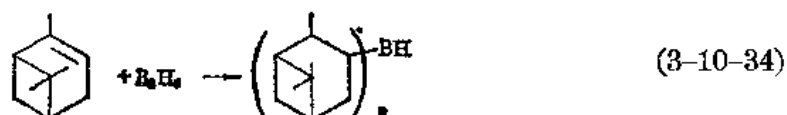
在氮气存在下, 在装有电磁搅拌器、温度计、回流冷凝管、滴液漏斗(带调节压力的侧管)和供取样用带橡皮膜的支管的 100 毫升三口烧瓶中, 放置 4.1 克 (0.05 摩尔) 环己烯的二甘醇二甲醚 (20 毫升) 溶液和 1M 硼氢化钠的二甘醇二甲醚溶液 19.7 毫升。把烧瓶浸入冰浴中, 一边充分搅拌一边滴加三氯化硼-乙醚 (3.3 毫升、0.026 摩尔) 的二甘醇二甲醚 (7 毫升) 溶液, 约需 15 分钟。随着三氯化硼的滴加, 生成的乙硼烷与环己烯反应并沉淀析出二环己基硼烷。加完以后, 反应混合物在 0°C 继续反应 3 小时即可用于随后的反应。

【双-(3-甲基-2-丁基)硼烷(双异戊基硼烷)的制备】



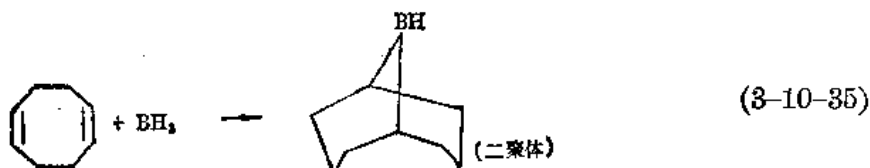
在氮气存在下, 在装有回流冷凝管、温度计、滴液漏斗(带调节压力的侧管)和电磁搅拌器的 500 毫升三口烧瓶中, 放置 80 毫升二甘醇二甲醚、4.7 克 (0.125 摩尔) 硼氢化钠和 23.1 克 (0.33 摩尔) 2-甲基丁烯-2 的二甘醇二甲醚 (20 毫升) 溶液。在冰浴冷却和充分搅拌下, 于 30 分钟内滴加 23.5 克 (0.165 摩尔) 三氯化硼-乙醚。得到含有双-(异戊基)硼烷的半固体状的反应混合物, 在 0~5°C 再反应 15 小时, 然后用于硼氢化反应。

【双-(3-蒎烷基)硼烷的制备】



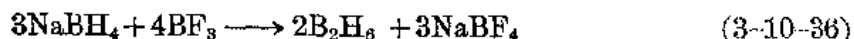
在氮气存在下, 在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、滴液漏斗(带调节压力的侧管)和橡皮膜的三口烧瓶中, 放置 13.6 克 (0.10 摩尔) α-蒎烯的二甘醇二甲醚 (25 毫升) 溶液和 1.43 克硼氢化钠的二甘醇二甲醚 (37.5 毫升) 溶液。用冰浴冷却后, 在充分搅拌下滴加 6.3 毫升 (0.05 摩尔) 三氯化硼-乙醚的二甘醇二甲醚 (6.3 毫升) 溶液, 约需 15 分钟。随着三氯化硼的加入, 生成的双-(3-蒎烷基)硼烷沉淀析出。加完以后, 在 0°C 反应 4 小时。然后用于硼氢化反应。

【9-硼双环[3, 3, 1]壬烷(9-BBN)的制备】



在氮气存在下,在装有回流冷凝管、滴液漏斗、电磁搅拌器和硅酮橡胶膜的2升三口烧瓶中,放置800毫升1.0M 甲硼烷四氢呋喃溶液并用冰予以冷却^[1]。在滴液漏斗中将86.4克(0.8摩尔)1,5-环辛二烯用四氢呋喃稀释成200毫升。于20~30分钟内,一边激烈搅拌,一边滴加环辛二烯溶液。然后加热回流1小时。冷却后得到析出少量结晶的9-硼双环[3,3,1]壬烷的饱和溶液,其浓度为0.78M。将此饱和溶液用冰浴冷却,使结晶完全。在氮气下滤集,用干燥戊烷洗涤。收率为65%(以THF溶液计算接近理论产量),熔点140~142°C,沸点195°C/12毫米汞柱。9-BBN对于空气较稳定(在空气中放置24小时也无显著分解现象),但作为硼氢化试剂有较高的选择性和活性。

【乙硼烷四氢呋喃溶液的制备】



在通风橱里按照图3-10-3配备装置。在2升三口烧瓶(A)上安装搅拌器、滴液漏斗(带调节压力的侧管和加料用支管)和装有三通开关的干冰冷却器。三通开关的一方与丙酮-水银捕集阱连接,另一方和装有1克硼氢化钠及2~3毫升二甘醇二甲醚(DGM)的捕集阱(B)相连接,后者的出口与用干冰-丙酮冷却到-78°C的捕集阱(C)串连。阱(C)在出口经过一个活栓与2升圆底烧瓶(D)的进气管连接,进气管的下部是一个玻璃过滤器。烧瓶(D)的出气口连结丙酮-水银捕集阱。在捕集阱(B)中未加入原料和捕集阱(C)未进行冷却以前,一边向装置内通氮气,一边用煤气灯烘烤全部装置以进行干燥。冷却后在氮气下,

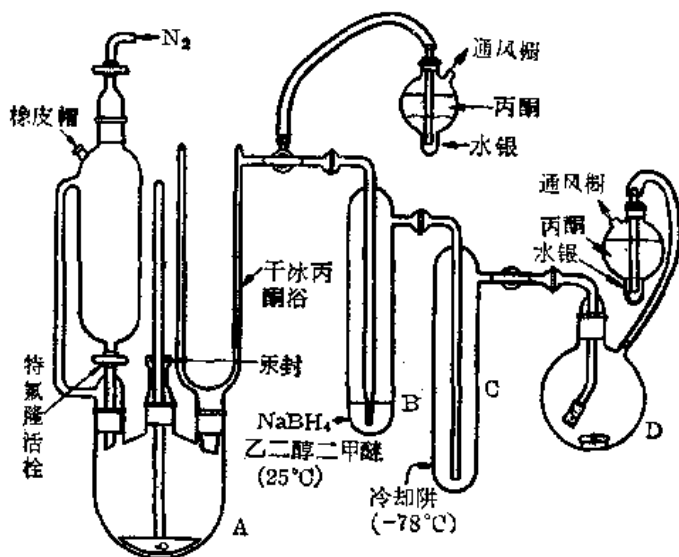
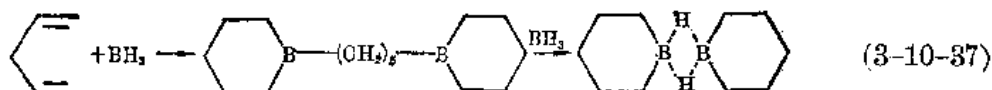


图 3-10-3

向烧瓶(A)中加入74.1克(1.9摩尔)硼氢化钠和500毫升干燥二甘醇二甲醚,烧瓶(D)中加入1升四氢呋喃。用注射器向滴液漏斗里注入315毫升(2.5摩尔)三氟化硼-乙醚,在2~3小时内慢慢地滴加到烧瓶(A)中使发生乙硼烷。大约一半三氟化硼-乙醚加完时,慢慢地通入氮气。滴加完了以后,用60°C水浴加热烧瓶(A),并继续通入氮气流30分钟,使残余的乙硼烷都转移到烧瓶(D)里。在氮气下拔去进气管按上玻璃塞,拆下出气口的捕集阱套上橡皮帽。

这样得到浓度约为2M 乙硼烷的四氢呋喃溶液。收率为90%。取一定量的乙硼烷溶液加水分解,测量所发生的氢气可得到准确的含量。

【双-1-硼环己烷(双-硼己环)的制备】

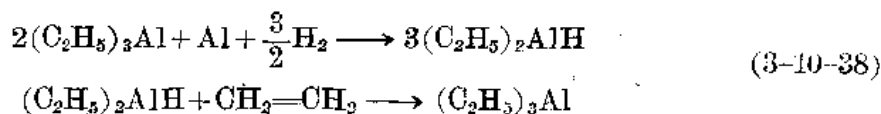


[1] 由于硼是缺电子原子,甲硼烷(BH_3)是以二聚体的形式(B_2H_6)存在,故也叫作乙硼烷。首次打开甲硼烷溶液的瓶塞时要防护屏后面进行。

在氮气存在下,在装有电磁搅拌器、温度计和带膜的加料管的 300 毫升三口烧瓶中,放置 20.4 克 (0.3 摩尔) 1, 4-戊二烯和 100 毫升四氢呋喃,在 0°C 于 30 分钟内,滴加 2.2M 甲硼烷四氢呋喃溶液 90 毫升 (0.2 摩尔),反应 1 小时后把溶剂蒸去,得到的残余物在 170°C (油浴温度) 加热 3 小时,冷至室温,再加入 2.2M 甲硼烷溶液 45.5 毫升 (0.08 摩尔),再蒸除溶剂,把析出的结晶进行升华,得到双-硼己环,熔点 52~54°C,上述溶液可直接用作硼氢化试剂。

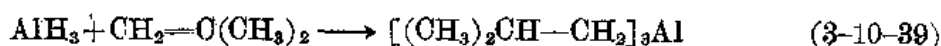
在四氢呋喃中于 0°C,用甲硼烷和 2, 4-二甲基-1, 4-戊二烯或 2, 5-二甲基-1, 5-己二烯作用,然后加热回流 1 小时,可分别得到双-(3, 5-二甲基)硼己环 (3, 5-DMB-6) 或双-(3, 6-二甲基)硼庚环 (3, 6-DMB-7)。

铝氢化反应在工业上颇为重要。三乙基铝和金属铝及氢气反应生成二乙基铝氢,后者和乙烯加成得到三乙基铝。



从整体来看是从金属铝、乙烯和氢气合成三乙基铝。

【三异丁基铝的制备】



在氮气存在下,在 500 毫升干燥高压釜中,放置 30 克含乙醚的氢化铝^[1]和 200 克完全干燥的异丁烯(在加压下分馏精制过的),然后边振摇边加热,在 60~65°C 发生加成反应,约 6~8 小时反应完结。排除过剩的异丁烯,用氮气将反应混合物压到克氏烧瓶中,进行减压蒸馏。最初的馏分是三异丁基铝(沸点 33~35°C/0.1~0.15 毫米汞柱)为无色液体,用冰冷却后得针状结晶,产量 64 克。第二馏分是三异丁基铝-乙醚沸点 58~59°C/0.1 毫米汞柱,产量 51 克^[2]。

工业上,是在三异丁基铝存在下从异丁烯、铝和氢气直接合成三异丁基铝。

【氢化二异丁基铝的制备】

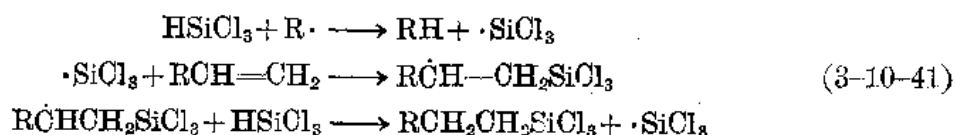


在氮气存在下,将 250 毫升三异丁基铝置蒸馏烧瓶中,用油浴慢慢加热到 160~180°C,油浴要适当进行搅拌促使温度均匀。此时有气体慢慢地放出来。生成的异丁烯通过氮气出口的石蜡油气泡计进行观察,或者用干冰-丙酮的冷却阱予以捕集。加热 12 小时以后,气体的释放已经很慢了,将反应液冷却。然后,在减压 (0.3 毫米汞柱) 下慢慢加热,首先蒸出的是三异丁基铝 (46~49°C/0.03 毫米汞柱) 约 50 毫升,随后是氢化二异丁基铝 (96~107°C/0.1 毫米汞柱)。后者重蒸馏一次沸点 112~114°C/0.3 毫米汞柱,产量约 100 毫升。油浴温度保持在 130°C 以下,即使有铝析出和继续释放的气体(使压力升高到 0.1~0.3 毫米汞柱)部分发生分解,蒸馏还是相当满意的。

IVA 族元素的氢化物以游离基机理发生加成反应是很明确的,例如:

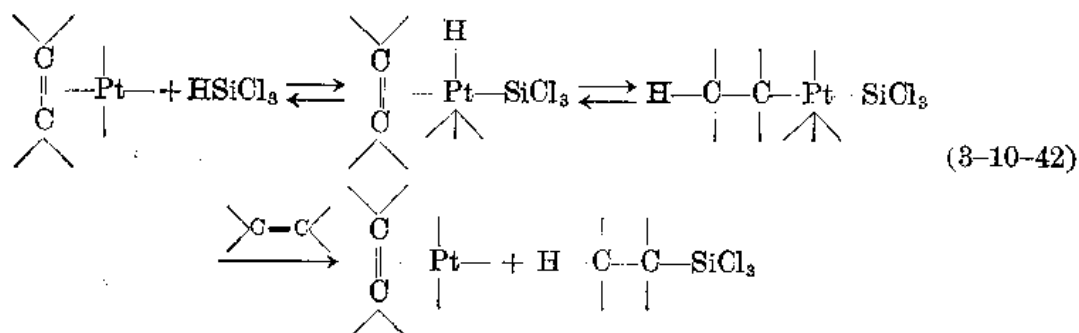
[1] 在乙醚中用氢化铝锂和氟化铍或硫酸或氯化锌作用,生成氢化铝,除去溶剂后得到组成为 $\text{AlH}_3 \cdot 0.24(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 的白色固体: E. C. Ashby, J. R. Sander, 等, J. Am. Chem. Soc., **95**, 6485 (1973)。

[2] 较低级的烷基铝接触空气会立即燃烧,遇水发生爆炸;因此操作时要特别小心。冷凝管夹层里最好用冷煤油进行循环,以防破裂。



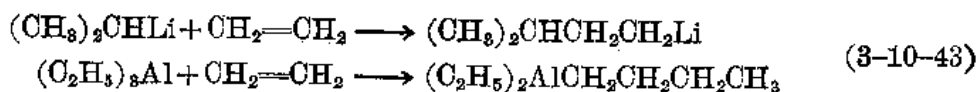
在这种情况下, 它的立体化学是反式加成。

用氯化铂和八碳合二钴这样的催化剂所进行的硅氢化反应, 硅烷首先和配位不饱和的金属发生氧化性加成, 生成的过渡金属氢化物再向不饱和化合物进行加成。

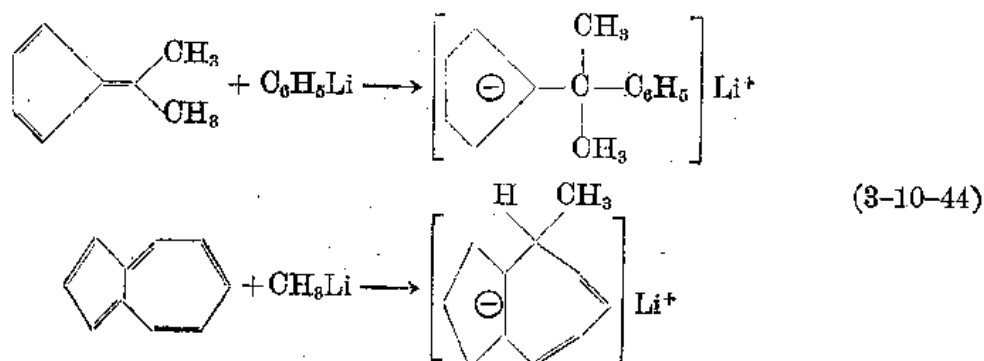


三、碳金属化反应

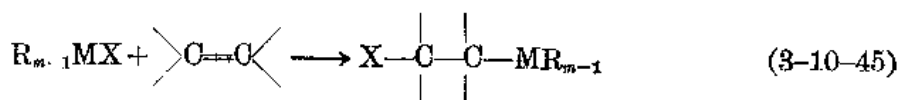
烷基金属对不饱和键的加成, 它与氢金属化相比较应用范围较小, 但是用烷基锂的烯烃聚合反应和从三乙基铝加成开始的乙烯调聚反应, 都很重要。后者是工业上铝醇 (Alfol) 合成法的基础^[1]。



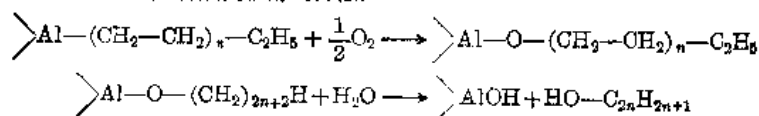
以下的反应也是碳金属化:



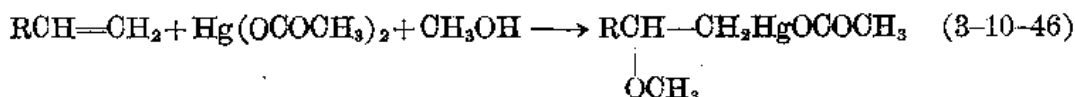
四、金属盐对双键的加成



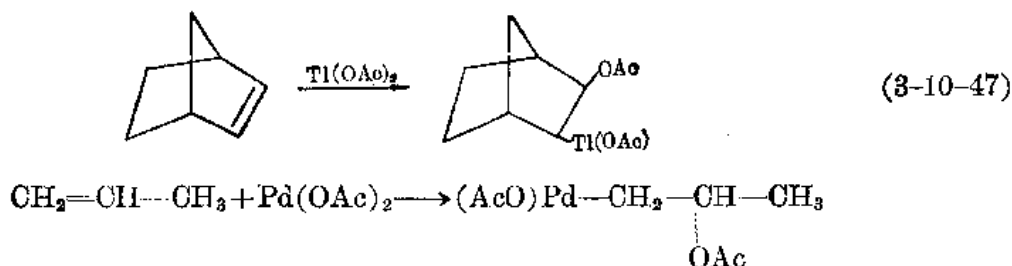
[1] Alfol 合成法是利用铝催化剂合成高级醇的方法:



汞盐的加成是典型的实例(羟汞化)。



这个反应是 $\text{Hg}^+\text{OCOCH}_3$ 对烯烃的亲电加成。此外还有羟钨化、羟钼化反应等。

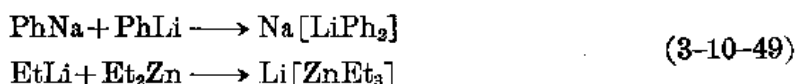


五、金属盐、羰基金属或有机金属对有机金属化合物的加成

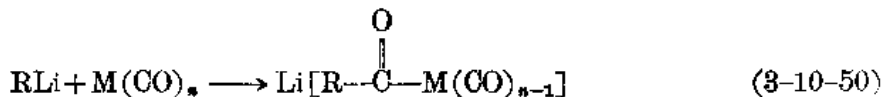
烷基锂和各种金属盐或有机金属发生加成, 得到反键型络合物(at-komplexe)^[1]。例如从 2 当量的烷基锂和 1 当量的卤化亚铜得到二烷基铜锂, 这类试剂在有机合成上非常重要。



和有机金属的加成如下所示:

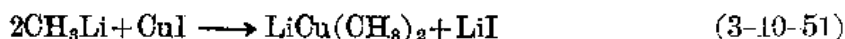


烷基锂和羰基金属加成, 得到酰化羰基金属络合物。



生成的酰化阴离子是用普通方法较难制得的, 这种络合物对于有机合成也很有用。它们总是在反应系中临时制备, 不加分离就用于随后的反应, 所以对其结构等还有许多不明之处。

【二甲基铜锂的制备】

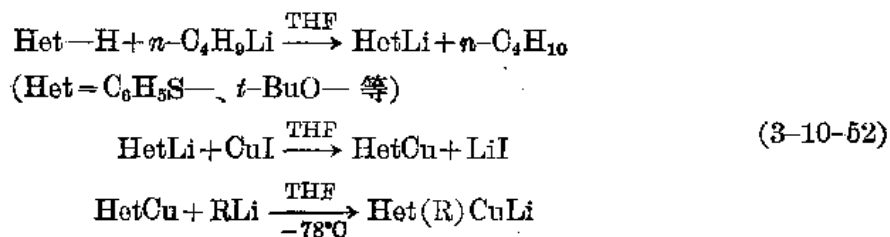


在氮气存在下, 4.77 克 (0.025 摩尔) 碘化亚铜混悬于 50 毫升乙醚中, 冷却到 -15°C , 在搅拌下滴加 0.05 摩尔甲基锂的乙醚 (40 毫升) 溶液, 约需滴加 1 小时。最初的一个当量甲基锂加完以后, 反应混合物变为黄色混悬液, 米蚩酮显色试验呈阴性。再继续把所余甲基锂加完以后, 得到二甲基铜锂的无色透明溶液, 米蚩酮显色试验呈强阳性 (绿蓝色)。

二烯丙基铜锂 $[(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{CuLi}]$ 、二丁基铜锂和二苯基铜锂等皆可从相应的有机锂和碘化亚铜参照上述方法进行制备。

仲或叔烷基的二烷基铜锂很不稳定。近来发现 $\text{Het}(\text{R})\text{CuLi}$ ($\text{Het} = \text{C}_6\text{H}_5\text{S}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$ 、 $t\text{-BuO}-$ 等), 当其中 R 为叔烷基时, 用它进行偶联反应结果较好。这类试剂的制备反应如下所示:

[1] 此类络合物的中心原子是阴离子, 这与键型化合物正相反, 故意译此名。曾昭伦称此类化合物为络阴离子化合物。

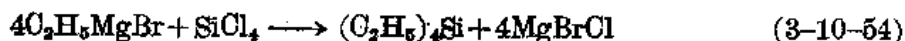


第四节 通过金属互换反应制备有机金属化合物

一、有机金属和金属盐的反应



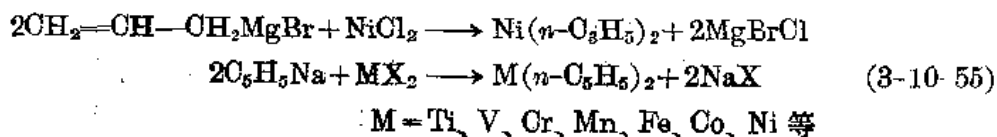
有机金属化合物与比其金属电负性大的金属的盐发生反应, 比较阳性的金属被取代得到新的金属化合物。用这个方法差不多可以制备所有的有机金属化合物。RLi、RMgX 是最常用的原料, 其次是 R_2Zn 和 R_3Al 。



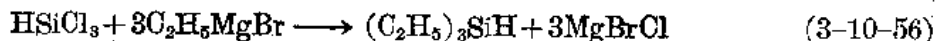
如果所用格氏试剂少于 4 个当量, 就只发生部分烷基化, 得到不同阶段的烷基化产物。用金属氢化物或其醇盐代替卤化物时, 这样进行的部分烷基化, 其选择性较高。

IVA、VA 族中的典型金属烷化物, 大多数是用这个方法进行制备。

溴化烯丙基镁和环戊二烯钠是合成过渡金属 (n -烯丙基) 和 (n -环戊二烯基) 络合物的重要试剂。



【三乙基硅烷的制备】

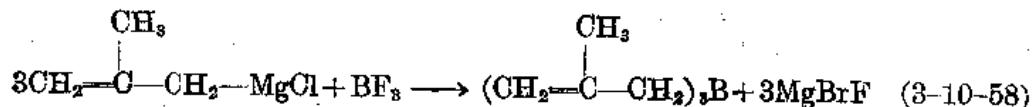


在氮气存在下, 在装有搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的 5 升三口烧瓶中, 放置 12.6 摩尔的溴化乙基镁。在冷却和搅拌下, 滴加 406.5 克 (3 摩尔) 三氯硅烷的乙醚 (1200 毫升) 溶液, 约需滴加 6 小时。加完以后室温搅拌 8 小时, 再加热回流 5 小时。通过分馏柱把乙醚蒸去, 残余物置水浴上加热 10 小时。在冷却下依次用水 (180 毫升) 和浓盐酸 (372 毫升) 进行分解。分出水层, 水层用乙醚 (500 毫升) 提取两次。提取液与有机层合并, 水洗, 加无水碳酸钾干燥, 经过分馏柱 (理论板数需 20) 进行精馏, 产量 270.3 克 (收率 77.5%), 沸点 107°C 。

氢硅烷还可以从氯硅烷的还原制得, 例如:



【三甲基烯丙基硼的制备】

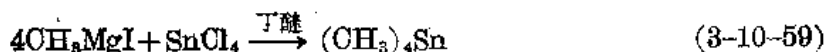


在氮气存在下, 将 0.95 摩尔三氯化硼的乙醚 (150 毫升) 溶液滴加到 1 摩尔氯化甲基烯丙基镁的乙醚 (1 升) 溶液中, 反应混合物加热回流 1 小时。常压蒸去溶剂后, 产物

减压蒸馏两次。沸点 $77\sim 78^{\circ}\text{C}/10$ 毫米汞柱。收率为 71%。

按上述相同方法可制得：三烯丙基硼，沸点 $48\sim 50^{\circ}\text{C}/10$ 毫米汞柱；三(丁烯-2)硼，沸点 $90\sim 92^{\circ}\text{C}/8$ 毫米汞柱。

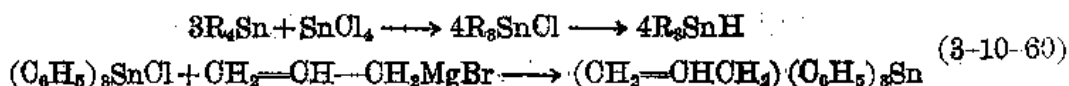
【四甲基锡的制备】



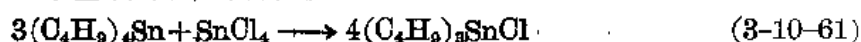
在氮气存在下，在装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的 1 升三口烧瓶中，加入 225 克 (1.58 摩尔) 碘甲烷、50 克镁和 600 毫升丁醚制得格氏试剂。在室温下滴加 50~75 克 (0.19~0.29 摩尔) 无水四氯化锡，约需滴加 2~2.5 小时。加完以后加热 ($85\sim 95^{\circ}\text{C}$) 回流 1 小时，然后放置数小时。将回流冷凝管调换为蒸馏头进行蒸馏。四甲基锡和丁醚的混合物在 $85\sim 95^{\circ}\text{C}$ 蒸出。重蒸馏后得到纯四甲基锡，沸点 76.6°C 。收率为 85~91%。

按上述方法可制得下列四烷基锡：四乙基锡，沸点 175°C ；四丁基锡，沸点 $149^{\circ}\text{C}/12$ 毫米汞柱， $n_D^{20} 1.4739$ ；四苯基锡，收率 81%，用吡啶重结晶后熔点 225°C 。制备格氏试剂时用乙醚也可以。反应完了以后加水分解，分出有机层按常法进行处理。蒸去溶剂时要用分馏效率高的分馏柱。低沸点的有机锡毒性很大，应当在通风橱里进行制备。

四烷基锡和四氯化锡共同加热，发生再分配反应得到三烷基氯锡烷。后者是制备还原型氢化三烷基锡和混合型烷基锡的原料。



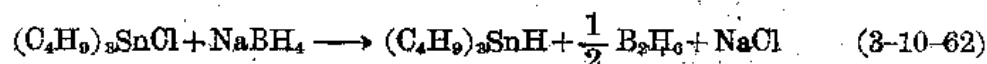
【氯化三正丁基锡(三正丁基氯锡烷)的制备】



在装有空气冷凝管的圆底烧瓶中，放置 59 克 (0.170 摩尔) 四丁基锡和 14.9 克 (0.057 摩尔) 刚蒸馏过的四氯化锡。用油浴慢慢加热到 $220\sim 230^{\circ}\text{C}$ 反应 1.5 小时。放置冷却到室温后，再加热 ($220\sim 230^{\circ}\text{C}$) 反应 1.5 小时。反应混合物过滤，进行真空蒸馏，收集 $140\sim 152^{\circ}\text{C}/10$ 毫米汞柱的馏分。产量 68 克 (收率 94.5%)。

按上述相同方法：从四乙基锡和四氯化锡 ($190\sim 210^{\circ}\text{C}$ ，反应 2 小时) 得到氯化三乙基锡，沸点 $209\sim 211^{\circ}\text{C}/753$ 毫米汞柱 ($100\sim 101^{\circ}\text{C}/20$ 毫米汞柱)，收率 86%。从四苯基锡和四氯化锡 ($220\pm 10^{\circ}\text{C}$ ，1 小时) 得到氯化三苯基锡 (用石油醚或乙醚提取)，熔点 $104\sim 106^{\circ}\text{C}$ ，收率 65.6%。

【氢化三正丁基锡的制备】



在通风橱里和氮气存在下，在 250 毫升滴液漏斗 (带调节压力侧管的) 里放置 19.2 克 (0.059 摩尔) 氯化三丁基锡和 140 毫升乙二醇二甲醚 (用氢化钙干燥并蒸馏过的)，轻轻振荡使全部溶解。

把装有电磁搅拌器的 1 升三口烧瓶置铝锅中冷却，三口瓶的两个侧口分别连结进气管和出气管。无氧的干燥氮气或氦气经过进气管通入反应瓶，进气管和矿油气泡计相接。连续通氮气数分钟以后，从三口烧瓶的中口加入 6.2 克 (0.16 摩尔) 粉末状的硼氢化钠和 230 毫升乙二醇二甲醚，然后把盛有氯化三丁基锡的滴液漏斗安装在中口上。开始搅拌，铝锅里加入丙酮和干冰 (或者用冰和食盐) 使冷却到 -10°C 。冷却 30 分钟以后，一边激烈搅拌，一边

滴加氯化三丁基锡溶液, 约滴加 30 多分钟。随即有氯化钠沉淀析出。加完以后在 $-11 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 放置 10~15 分钟。反应混合物不必过滤, 在氮气下转移到冷却的 1 升圆底烧瓶中, 烧瓶和薄膜蒸发器^[1]相接并置 0°C 的冷却浴里, 蒸发器的接受器 (1 升圆底烧瓶) 用 -80°C 的丙酮-干冰浴予以冷却。

蒸发器和高真空系统接通, 经过用液体氮杜瓦 (Dewar) 瓶冷却到 -196°C 的真空捕集阱, 连续抽真空使反应混合物蒸发。乙硼烷被捕集于 -196°C 的安全阱内。蒸发完了以后, 通入氮气使装置内恢复到常压。把蒸馏烧瓶从薄膜蒸发器上取下来, 在氮气下蒸干的产物用无过氧化物的干燥乙醚 (25 毫升) 提取三次, 提取液经砂芯漏斗 (图 3-10-4) 过滤。最后在 0°C 和 1 毫米汞柱压力下, 把乙醚抽去, 约需抽 30~40 分钟。得到的无色液体用红外光谱和折光率予以鉴定, $n_D^{25} 1.4715$, 产量 16.5 克 (收率 96%)。

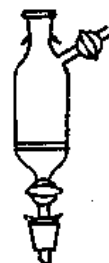
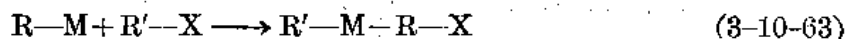


图 3-10-4 砂芯漏斗

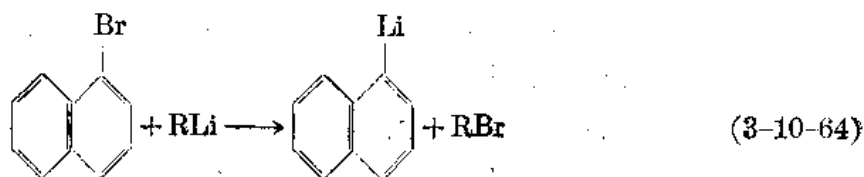
产生的乙硼烷用下法予以分解。在氮气流下, 把 -196°C 的捕集阱依次和一个气密的安全阱 (200~500 毫升)、二个气体吸收器 (每只吸收器内装有 100~200 毫升丙酮) 相串连。慢慢地使 -196°C 的捕集阱升到室温, 用氮气流把乙硼烷夹带到丙酮中, 生成的二异丙氧硼烷用水分解为无害的硼酸和氢气。

从氯化三苯基锡用上述相同方法或用氢化锂铝还原, 得到氢化三苯基锡, 沸点 $168 \sim 172^{\circ}\text{C}/0.5$ 毫米汞柱, $n_D^{25} 1.6327$, 于 0°C 冷却则慢慢结晶, 用 90% 酒精重结晶, 熔点 $26 \sim 28^{\circ}\text{C}$ 。

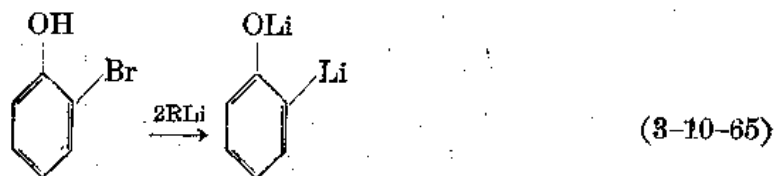
二、有机金属和卤代烃的反应



上述反应是个平衡反应, 达到平衡时呈阳电性的金属和更为阴电性的有机基相结合, 所以用烷基碱金属进行反应较好, 经常用的是有机锂。例如, 烷基锂和卤代芳烃差不多完全得到交换。



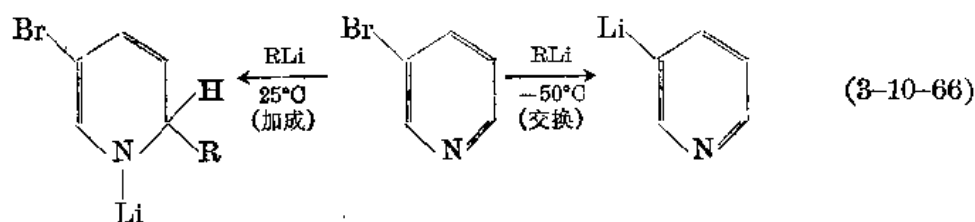
这个反应的价值在于, 某些溴化物直接和锂作用得不到有机锂时, 可用它来进行制备。



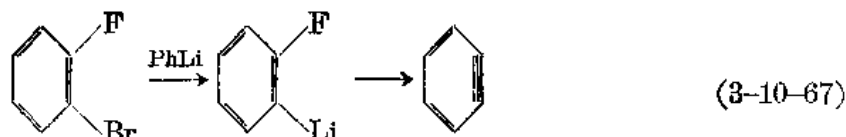
邻溴苯酚直接和锂反应, 只能得到锂盐, 和 2 当量 RLi 反应时可完成上述反应。

如果有 RLi 的加成等副反应可能发生时, 一般是在低温下进行交换反应。

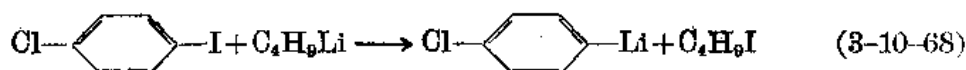
[1] 原文为 Flash evaporator, 其原理与薄膜蒸发相同, 故取此名。



不同卤素对于本反应的活性顺序为 $\text{F} \ll \text{Cl} \ll \text{Br} < \text{I}$ 。因而可用以下反应合成苯炔。



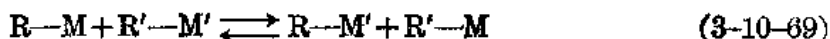
【对氯苯基锂的制备】



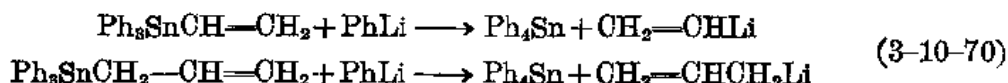
在氮气存在下，在装有电磁搅拌器、氮气导入管、滴液漏斗和带玻璃滤板的侧管的三口烧瓶中，放置 0.115 摩尔对氯碘苯和 40 毫升苯。在室温和搅拌下，于 60 分钟内滴加 2M 丁基锂的己烷溶液 50 毫升。加完以后再搅拌 20 分钟。用氮气把溶液经过带玻璃滤板的侧管压出来。烧瓶中加入 50 毫升石油醚，搅拌 5 分钟使对氯苯基锂充分混合。放置一会儿，把洗液压出。如上面一样再洗涤一次。得到的粉末状对氯苯基锂抽真空进行干燥。然后溶解于 50 毫升乙醚，慢慢地加入干冰-丙酮浴中冷却。无色结晶析出后，上层液体用前面相同的方法压出去。经过两次重结晶的产物加 50 毫升乙醚溶解后用于随后的反应。

按上述同样方法可制得对甲苯基锂和对甲氧基苯基锂。

三、有机金属的互换反应



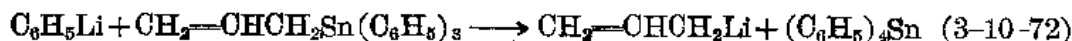
阳电性较强的金属和电负性较大的 R 基相结合是这个反应的趋向。



在上述反应中以三苯基锡衍生物为原料，生成的四苯基锡是不溶性的，这有利于反应向右进行。当生成挥发性产物时，也有利于反应的进行。



【烯丙基锂的制备^[1]】



在氮气存在下，在装有搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的 500 毫升三口烧瓶中，放置 30 克 (0.77 摩尔) 烯丙基三苯基锡 (见本节第 478 页) 和 150 毫升乙醚。在搅拌下加入 65 毫升 (0.084 摩尔) 1.29M 苯基锂的乙醚液，立即有白色沉淀析出。反应混合物再搅拌 30 分钟，除去固体的四苯基锡以后，得到烯丙基锂的乙醚溶液。

自四烯丙基锡和苯基锂反应，也可制得烯丙基锂。

[1] 自烯丙基苯基醚进行制备见第 480 页。

参 考 资 料

- [1] 曾昭抡主编《元素有机化学》第一分册, 科学出版社, 1965.
- [2] 日本化学会编《新实验化学讲座 12 卷有机金属化学》丸善, 1976.
- [3] 井本稔《理论有机化学解说》东京化学同人, 1976.
- [4] R. L. Eppley, J. A. Dixon, *J. Organometal. Chem.*, **8**, 176 (1967).
- [5] S. G. Watson, J. F. Eastham, *J. Organometal. Chem.*, **9**, 165 (1967).
- [6] J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **10**, 67 (1967). 张颢华等译《无机合成》第十卷, 科学出版社, 1977.
- [7] F. G. A. Stone, R. West, ed., "Advances in Organometallic Chemistry" Vol. 2, p. 365, Academic Press (1964).
- [8] R. D. Rieke, S. E. Bales, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1775 (1974).
- [9] G. Wittig, A. Hesse, *Org. Synth.*, **50**, 67 (1970).
- [10] R. G. Jones, H. Gilman, "Organic Reactions", Vol. 8, p. 363, Wiley & Son (1951).
- [11] C. W. Knienski, D. L. Esmay, *J. Org. Chem.*, **25**, 1807 (1960).
- [12] H. Gilman, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1252 (1953).
- [13] E. C. Ashby, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5186 (1973).
- [14] H. Gilman, H. A. McNinch, *J. Org. Chem.*, **26**, 3723 (1961).
- [15] M. Fieser, L. F. Fieser, "Reagent for Organic Synthesis", Vol. 5, p. 552, John Wiley (1975).
- [16] D. F. Hoeg, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4147 (1965).
- [17] G. Zweifel, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2072 (1963).
- [18] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1241 (1961).
- [19] H. C. Brown, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1071 (1964).
- [20] E. F. Knights, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5280 (1968).
- [21] H. C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, John Wiley (1975), p. 18. 日本化学会编《新实验化学讲座 14 卷》p. 504, 丸善, 1977.
- [22] H. C. Brown, E. Negishi, *J. Organometal. Chem.*, **26**, C67 (1971).
- [23] E. Negishi, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6757 (1973).
- [24] K. Ziegler, et al., *Ann.*, **569**, 91 (1954).
- [25] J. J. Eisch, W. C. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2213 (1966).
- [26] H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, *J. Org. Chem.*, **17**, 1630 (1952).
- [27] G. Davian, P. Migoniac, *Tetrahedron Letters*, 3345 (1973).
- [28] E. J. Corey, G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3911 (1967).
- [29] C. R. Johnson, G. A. Dutra, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7777 (1973).
- [30] G. H. Posner, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7788 (1973).
- [31] F. C. Whitmore, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2108 (1947).
- [32] A. Stefani, P. Pino, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1110 (1970).
- [33] W. F. Edgell, C. H. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1169 (1954).
- [34] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, **6**, 93 (1956).
- [35] H. Gilman, S. D. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5580 (1952).
- [36] M. Akhtar, H. C. Clark, *Inorg. Synth.*, **12**, 47 (1970).
- [37] G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, **7**, 366 (1957).
- [38] M. Schlosser, V. Ladenberger, *J. Organometal. Chem.*, **8**, 193 (1967).
- [39] D. Seyferth, M. A. Weiner, *J. Org. Chem.*, **26**, 4797 (1961).
- [40] G. M. Whitesides, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4871 (1969).

第 四 篇

有机物质的鉴定

第一章 官能团的预试验和检测

在有机物质的鉴定中,要象无机定性分析那样依靠严格的分离方法是不可能的,因为尚未能将众多的有机化合物予以严密的分类整理。但是,只要有系统地进行,也能迅速而可靠地完成有机定性分析。

首先用预试验和简单的反应把未知物分成一定的类别,即官能团的检查。这些反应活性基团跟适当的试剂起反应,生成结晶的化合物(衍生物)(见第二章,衍生物的制备),再测定后者的熔点。把未知物的两种或三种衍生物的熔点和熔点表(见第 522 页)上的数据相比较,如果它们一致,通常已能足够准确地加以判定。测定分子量或当量又可提供另外的证据。为了确证所得到的初步结果,常常还需要进行特征的反应,个别物质的特征反应可从文献中查到。兹将其他要点介绍如下:

1) 对分析物质的分配

如最多只有 5 克样品时,应按下列方法进行。预试验和官能团的检查约需 1~2 克,另外 2 克用作鉴定,剩余的样品保存起来,以便必要时能重复任何试验。这就是说,分析样品必须非常节省地使用,在预试验中尤其是这样。关于官能团试验必须记住的是,许多反应得到的衍生物已经可以用来进行鉴定。

2) 空白试验的意义

对于初学者而言,要在分析中获得可靠和确实的结果,进行空白试验是很重要的——实际上做空白试验有两个意义。一方面是为了检查出由于不纯的溶剂或试剂造成的任何误差(例如,在显色反应中,或在用高锰酸钾丙酮溶液进行的氧化反应中,见第 480 页),空白反应必须在规定的条件下进行,但不加入分析样品。另一方面,当分析样品呈阴性反应时,必须核对所用的条件是否正确,即添加已知化合物的试验应得到阳性结果。(例如,当羰基化合物的反应得到阴性结果时,添加少量丙酮。如果产生沉淀,则说明反应条件是对的。)

3) 样品的预处理

供分析的物质必须纯粹,如果有可能液体样品要加以分馏,必要时真空分馏。同种馏分用气体层析检验。固体在测定溶解度以后(见第 487 页)进行重结晶,直到连续两次重结晶后产品的熔点不变,并用薄层层析检查其纯度。

第一节 预 试 验

一、物质的外观

(一) 颜色

因为大多数纯粹的物质是无色的,所以一种验证纯度的方法,就是经过重结晶或蒸馏以后,观察是否仍然具有颜色,或这颜色只是由于杂质而引起的。

下列几类重要的化合物是有色的:硝基化合物、亚硝基化合物(只有单体形有颜色)、偶氮化合物和醌。芳香胺和酚,特别是多官能团的胺和酚,一般呈黄到褐色,这是由微量的氧化产物所引起的。但它并不影响反应,故不必彻底精制。

(二) 嗅味

某些种类的化合物有其特殊的嗅味:萜系的烃(萜烯、薹烯和蒎烯)和环己酮、频哪酮及正丁醇(萜嗅),低级醇、低级脂肪酸(甲酸和醋酸鲜明的酸味,从丙酸以上则具有宛如汗臭的不愉快的嗅味),低级酮、醛、卤代烃(麻醉剂的甜味),酚(“石炭酸”嗅),酚醚(大茴香或茴香味),芳香族硝基化合物(苦杏仁味),脂肪醇酯(水果味),异腈(讨厌的甜味),硫醇、硫醚(类似硫化氢的不愉快的气味)等等。由于大多数有机物质即使在微量时也具有生理活性,在古老的文献中所推荐的尝味试验不应再用。

二、物理常数的测定

关于熔点、沸点,折光率和密度等物理常数的意义和测定方法已在第一篇第三章讨论过。这里补充测定分子量的两种方法。虽然近代质谱的发展和应用(见前)对于测定有机物的分子量是很方便的,但并不是全部有机物在质谱上都能显示出它的分子离子峰。约有10%左右的有机化合物由于挥发性很差不能用质谱测定分子量,因此普通的测定方法在某种情况下还是有一定的应用价值。

有机化合物的元素分析和官能团的定量分析也可以看作是一种测定分子量的方法。例如,已知化合物仅有一个羧酸基(不存在其他酸性或碱性的官能团),这个纯化化合物用碱滴定后就可得到酸的分子量。当然,如果酸的羧基数是未知的,那就不能单纯用滴定方法测定分子量了,但仍然可以测得很有用的数据。若已证明该酸含有10%的羧酸基,那么取决于分子中存在的羧酸基团的数目,它的分子量就必然是450、900或450的其他倍数。同样,如分子内含有10%羟基,那就意味着分子量为170、340等,含有10%氮元素时,分子量则应为140、280等数值。烯烃不饱和度的测定,酯被水解时所需碱的数量,以及其他等都能给出上述相似的数据。

当能得到这类数据时,精确的分子量测定法就常常没有必要了,例如误差为 $\pm 10\%$ 时,对于450或900这两种可能的分子量的辨别,是足够令人满意的。

(一) 用蒸气压渗透法测定分子量

利用蒸气压测定分子量的方法,乃是基于纯溶剂的蒸气压和已溶有样品的溶剂蒸气压的差异,某种溶液的蒸气压取决于其中溶质的摩尔浓度。

用蒸气压法测定分子量最方便的方法,是蒸气压的渗透压力测定法。蒸气压渗透压力计通常所适用的分子量范围为60~25000,所需样品量可以少至约50微克。图4-1-1是测

定装置的示意图。

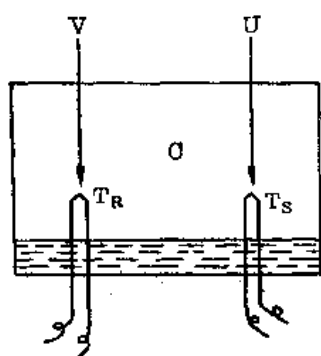


图 4-1-1 分子量测定装置示意图

在适当的温度下，用所选定的溶剂蒸气使箱 O 中的空气饱和。把一滴纯溶剂通过 V 注入到参考热变电阻器 T_R 上，再向样品热变电阻器 T_S 上通过 U 注入一滴等体积的溶液。溶剂蒸气凝结在样品热变电阻器上（溶液浓度变为无限稀释）使热变电阻器受热。温度的变化引起热变电阻器电阻的改变 (ΔR)，利用惠斯顿电桥的电路记录电阻的改变。用不同浓度的溶液重复进行实验。

温度变化正比于单位重量溶剂中的溶质摩尔数，电阻直接随着温度改变而变化，在无限稀释时具有下列关系：

$$R = K \cdot \frac{\text{溶质重量}}{\text{溶质分子量}} \cdot \frac{1}{\text{溶剂重量}} = K \cdot \frac{C}{M} \quad (4-1-1)$$

$$\left[\frac{\Delta R}{C} \right]_{C \rightarrow 0} = \frac{K}{M} \quad (4-1-2)$$

K = 热电阻和所用溶剂有关的摩尔常数，

C = 溶质的浓度 (克/立方分米)，

M = 溶质的分子量。

上述方法可以使用各种不同的溶剂，例如苯、乙醇、氯仿、四氯化碳、二氯甲烷、水、醋酸乙酯。仪器首先用一种已知分子量的纯溶质（例如二苯乙二酮）进行校正，在各种不同浓度下，用 $\Delta R/C$ 对浓度绘制坐标曲线（图 4-1-2），在浓度为零时，测得摩尔常数 K 。然后用同样方法测定未知化合物的分子量。

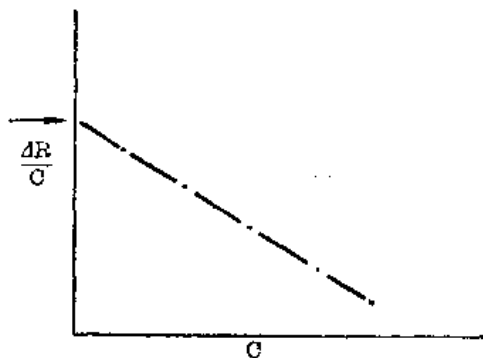


图 4-1-2 摩尔常数测定图

用本法测得的分子量与真正的分子量相比时，误差约 2% 或更小，其误差与使用的仪器和样品有关。

(二) 拉斯特 (Rast) 分子量测定法

这是实验室里最常用的方法，其原理是：固体溶剂中加入样品（溶质）后，混合物熔点降低，此即熔点降低法

$$M_B = K \frac{W_B \cdot 1000}{\Delta T \cdot W_A} \quad (4-1-3)$$

M_B = 样品（溶质）的分子量，

W_B = 样品重量（毫克），

W_A = 固体溶剂重量（毫克），

ΔT = 熔点降低的度数 ($^{\circ}\text{C}$)，

K = 1 摩尔溶质溶于 1000 克固体溶剂中，固体溶剂熔点降低的度数，叫做摩尔熔点降低常数。

在拉斯特法中最常用的固体溶剂是樟脑，其他可用的固体溶剂及其摩尔熔点降低常数列于表 4-1-1。摩尔熔点降低常数除了从有关手册上查阅外，也可用已知化合物，例如萘（熔点 80°C ）、蒽（熔点 216°C ）、苯甲酸（熔点 121°C ）和偶氮苯（熔点 68°C ）进行测定。

1) 测定熔点用毛细管

表 4-1-1 拉斯特法测定分子量用的固体溶剂

化 含 物	熔 点 ($^{\circ}\text{C}$)	摩尔熔点降低常数 ($^{\circ}\text{C}$)	化 含 物	熔 点 ($^{\circ}\text{C}$)	摩尔熔点降低常数 ($^{\circ}\text{C}$)
樟脑	178	39	苾醇-(2) (龙脑)	202	35.8
苾烯 (樟脑烯)	49	31.08	联苯	70	8
苾尼酮	38	64	萘	80.2	6.9
环十五烷酮	66	21.3	二萘嵌苯 ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$)	276	25.7
二苯甲酮	48	9.8			

按照图 4-1-3 制备称量管,其底部要做成圆形,底部是尖形时样品混合不均匀,此外再预备两根毛细管,一根(内径 1 毫米、长 5 厘米)用于汲取样品,另一根(内径 1.5 毫米、长 5 厘米)装樟脑(固体溶剂)用。如果样品是液体,则按图 4-1-3d 的尺寸制成毛细管,末端较细,两端敞开。在取样毛细管内预先插入比毛细管长的白金丝或玻璃棒。

用取样毛细管取 0.2~0.3 毫克样品,加至经过精密称定的称量管内(如图 4-1-3b),把预先插入取样管内的白金丝或玻璃棒向下压,要使样品全部落于管底,不要沾在管壁上,再精密称定两次称重之差即试样重量 (W_B)。以同样方法取升华精制过的樟脑 3~6 毫克(为样品的 15~20 倍),加至称量管内精密称定,然后用小火火焰封口(如图 4-1-3c)。样品如果是液体,则按图 4-1-3d 进行称量。

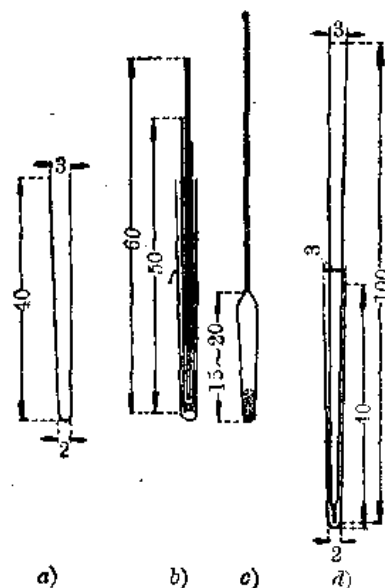


图 4-1-3 拉斯特称量管

2) 熔点的测定

为使样品和樟脑充分混合,把测定管(图 4-1-3c)置于约 180°C 的熔点测定器中,使样品和樟脑熔化后,取出、冷却、固化;再放入使其熔化,如此重复 5~6 次,然后正式测定熔点。测定用温度计最好是刻度为 0.2°C 的专用温度计。在 130°C 以下可以升温较快,然后每分钟升高 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$,最后每分钟上升 0.5°C ,记录测定管中最后一颗结晶熔化时的温度。重复测定至两次所测熔点相差不超过 $\pm 0.2\sim 0.3^{\circ}\text{C}$,并同时测定所用樟脑的熔点 (T_0)。将熔点降低度数 $\Delta T = (T_0 - T)$ 代入公式(4-1-3)即可求出分子量。

三、燃烧和灼烧试验

操作: 取样品数滴或数粒结晶加热,观察其变化: 颜色、嗅味和挥发成分的出现,并加以记录。

如果样品是可燃的,微微发光的蓝色火焰,表示样品含氧较多(醇、醚等),如果发出黄色火焰并生成烟,则表明是碳含量高的不饱和化合物(芳香烃、炔烃等)。

如果加热后剩有残余物,可灼烧到含碳成分完全氧化,对剩余的无机残渣还进行分析。如果残渣是金属的氧化物或碳酸盐,说明样品是酸性化合物的盐(羧酸、酚等)。如果是金属的硫化物、亚硫酸盐或硫酸盐,则说明样品是醛或酮的酸式亚硫酸盐加成物,也可能是亚硫酸盐、磺酸盐或硫醇的衍生物。

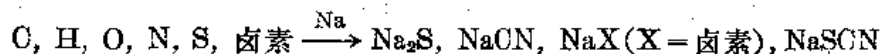
四、元素的检测

拜因斯坦试验(检查卤素):

用预先灼烧过的铜丝沾少许样品,或放置数粒结晶于铜丝上,把铜丝置于煤气灯火焰的无光焰的边缘。在燃烧期间生成挥发性卤化铜,火焰的颜色呈绿或绿蓝色。

这是一个非常灵敏的试验。只当没有卤素存在时,才能明确地判定,由于含氮有机化合物即使不含卤素,也常呈阳性反应。

除有机化合物的典型元素——碳、氢和氧——以外,氮、硫和卤素常常存在于有机物质中。为了检测这些元素,可以把未知物用金属钠熔融,使它们转变成水溶性的化合物:



有机化合物的钠熔融试验:

注意!硝基烷烃、有机迭氮化合物、重氮酯、重氮盐和某些脂肪族多卤化物跟金属钠作用发生爆炸反应。熔融反应和进行分解都必须在关闭的通风橱内进行,并戴好防护眼镜。

于熔融的试管中放置 5~20 毫克样品,取一片长约 4 毫米的干净的钠放入固定好并倾斜的熔融试管里,使其正好处于样品之上。用小火焰的尖端(引火灯)加热使钠熔化滴在样品上^[1]。继续加热约 2 分钟使呈深红色(常常发生明显的炭化),把赤热的试管浸入装在小烧杯或试管中的 5 毫升蒸馏水里。灼烧的试管遇水而崩碎,过滤,将钠盐的水溶液用于各种元素的检查。

如果样品同钠混合或加热时发生爆炸,操作改按下法进行:溶解 0.1 克样品于 1~2 毫升冰醋酸中,添加 0.1 克锌粉。加热微沸到锌粉溶解。把溶液蒸发至干,残余物和钠按上述程序进行熔融。

如果随后的元素检查是阴性,要用较多量的钠重复熔融一次或两次以上以进行核对。

氮的检查(拉塞试验):取钠熔滤液 1 毫升加数粒硫酸亚铁煮沸。铁盐溶解,析出氢氧化铁沉淀。如果样品含硫,常常生成黑色硫化铁。溶液用自来水冷却到室温,滴加稀盐酸(1:1)到呈酸性反应。如果样品含氮,析出普鲁士蓝沉淀(在某种条件下,只出现绿蓝色),取数滴充分振摇的溶液置于滤纸上可以看得特别清楚。



样品含硫时,偶尔会影响氮的检查。在这种情况下,可重复用两倍量的钠进行熔融试验,并于检查氮时加入大量的硫酸亚铁。

硫的检查:取 1~2 毫升钠熔滤液,用醋酸酸化,加数滴醋酸铅溶液。生成黑色沉淀表示有硫。更灵敏的试验是:取 0.5 毫升碱性钠熔滤液,加 2 滴亚硝基铁氰化钠溶液,如果有硫存在则出现紫色。

卤素的检查:熔融滤液用浓硝酸酸化后,通常用硝酸银检查卤素。有氮存在时,生成的氰氢酸必须在加入硝酸银之前,用沸水浴加热驱除。各种卤素之间的辨别采用无机分析的方法。在氯化物和碘化物的存在下,用特殊的并且非常灵敏的曙红试验可以准确地检出溴化物。

置 0.5 毫升钠熔滤液于试管中,加数滴浓硫酸酸化,再加 3~5 滴浓高锰酸钾溶液。试

[1] 液体样品建议在冷时用钠处理。反应放出氢气表示有酸性化合物——酸、醇、C—H 酸性化合物等存在。

管口上用浸过萤光素溶液的滤纸覆盖,并加热到约 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。15 分钟后,把滤纸置于氨气中。有溴存在时,滤纸呈粉红色。

氟的检测: 取 1 毫升钠熔滤液蒸发至干,加 0.5 毫升浓硫酸和少量重铬酸钾,将混合物激烈振摇。玻璃管壁被浸湿。将混合物小心加热并再次振摇;如果有氟存在,试管壁即不再被浸湿。

也可用锆-茜素红试验检查氟: 取 2 毫升钠熔滤液,加醋酸酸化,煮沸,取此溶液 1 或 2 滴置于锆-茜素红试纸上。有氟存在时试纸褪色或呈黄色。

锆-茜素红试纸以下法制得: 把滤纸条用 3 毫升 1% 茜素红酒精溶液和 2 毫升 0.4% 氯化锆溶液的混合物浸渍。干燥的试纸在临用前加上 1 滴 50% 醋酸。

磷的检测: 取钠熔滤液,加入稍为过量的浓硝酸煮沸一分钟,冷却。加入等体积的钼酸铵溶液,生成磷钼酸铵黄色沉淀表示有磷存在。更好的方法是,取 0.05 克样品,3 克过氧化钠和 2 克无水碳酸钠,置于镍坩埚中熔融,最初缓缓加热。熔融约 10 分钟后放置冷却,用水提取。提取液用浓硝酸和钼酸铵溶液处理,如果含有磷时,生成黄色沉淀。

五、溶解度的测定

溶解度的测定非常重要,因为它能提供有关分子的极性和某些官能团的资料。此外,溶解度试验还提示固体物质怎样精制(重结晶溶剂)和用重结晶方法能否把混合物分离开来。

溶解度试验最好是用下列溶剂进行:

- | | |
|-------------------------------|-------------|
| ① 水 | ② 乙醚 |
| ③ 5% 苛性钠溶液 | ④ 5% 碳酸氢钠溶液 |
| ⑤ 5% 盐酸 | ⑥ 浓硫酸 |
| ⑦ 酒精、苯、冰醋酸、石油醚(用于重结晶和混合物的分离)。 | |

溶解度试验步骤: 取 $0.01\sim 0.1$ 克样品,加入约 3 毫升溶剂充分混合。为了测定在稀苛性钠、碳酸氢钠溶液和盐酸中的溶解度,要仔细振摇。如果是混合物,把任何不溶物分出去,水溶液再进行中和。要注意在中和时析出的是否是原来的化合物。上述规定量的样品在中和其滤液时,甚至混浊也表明样品有酸性或碱性成分。在把样品溶解于碳酸氢钠溶液时,应当注意是否放出二氧化碳。

如果在室温下样品不溶解,可把混合物稍微加热至沸。在这种情况下,特别是当样品与酸或碱一同加热时,必须确定样品是否由于水解或类似的不可逆反应而发生了任何变化(重新把样品分离出来,并测定其熔点或沸点)。

从溶解度试验得出的结论:

(一)在水和乙醚中的溶解情况

有机化合物按照它们在水和乙醚中溶解度的不同,可分成下列四大类:

- | | |
|----------------|-----------------|
| (I) 溶于水,不溶于乙醚; | (II) 溶于乙醚,不溶于水; |
| (III) 溶于水和乙醚; | (IV) 不溶于水和乙醚。 |

第(I)类物质的极性基团主要是: 盐、多元醇、糖、氨基醇、羟基羧酸、二元酸和多元酸、低级酰胺、脂肪族氨基酸、磺酸。

第(II)类物质的非极性基团主要是: 烃、卤代烃、醚、5 个碳以上的醇、高级酮和醛、高级肟、中等和高级羧酸、芳香羧酸、酸酐、内酯、酯、高级腈和酰胺、酚、硫酚、高级胺、脒和偶氮

化合物。

第(III)类物质的极性和非极性基团的影响处于均衡状态: 低级脂肪醇、低级脂肪醛和酮、低级脂肪腈、酰胺和脲、低级环状醚(四氢呋喃、二氧己环)、低级和中等羧酸、羟基酸、酮酸、二羧酸、多羟基酚、脂肪胺、吡啶及其同系物和氨基酚。

第(IV)类为高级稠合烃、高级酰胺、蒽醌、嘌呤衍生物、某些氨基酸(胱氨酸、酪氨酸)、氨基苯磺酸、高级胺和磺酰胺、和分子化合物。

(二) 在碱和酸中的溶解情况

在这些试验中, 必须核对样品是否发生了任何变化。溶解度分类中的(II)和(IV)类化合物跟酸或碱发生反应是很显然的, 因为这类化合物通过成盐而变为水溶性的。对于(I)和(III)类, 即本身为水溶性的化合物, 应预先用试纸检定溶液的 pH。

溶解于稀盐酸的是脂肪胺和芳香胺(溶解度随芳香基数目的增加而显著降低。二苯胺微溶, 三苯胺完全不溶)。

溶解于苛性钠溶液和碳酸氢钠溶液的是高级酸类, 如羧酸、磺酸和亚磺酸、某些酸性酚(硝基酚、4-羟基香豆素)等。只溶解于苛性钠溶液的是酚、某些烯醇、酰亚胺、脂肪族伯硝基化合物、芳基磺酰胺(氮原子上不带取代基和带简单取代基的)、脲、硫醇和硫酚。

有机碱的盐跟碱溶液反应析出游离碱, 它或者以结晶状态析出, 或者析出油状物, 也可以通过嗅味来鉴别它。12 碳原子以上的脂肪酸在碱中不能生成透明的溶液, 而是形成乳白色的典型的肥皂。

β -双羰基化合物跟醇性苛性钾反应立即形成盐, 不能用 5% 苛性钠水溶液中和。

有些化合物(两性化合物)在碱和酸中都能溶解。这些化合物有: 氨基酸、氨基酚、氨基磺酸和氨基亚磺酸等。

(三) 在浓硫酸中的溶解情况

有机化合物溶解于浓硫酸时常常伴随着反应的发生, 如放热、放出气体等即表示发生了反应。因此硫酸试验一般得不到关于化合物分类的确实结论, 但也常常得到有用的资料。例如, 不饱和化合物转变成水溶性的硫酸酯; 含氧化合物一般形成铋盐而溶解(如果其烃基不超过 9~12 个碳原子); 醇发生酯化或脱水; 烯烃可能聚合; 某些烃发生磺化; 三苯甲醇、酚酞和类似的化合物表现加酸显色现象; 含碘化合物分解放出碘。

第二节 官能团试验

溶解度的测定, 各种元素成分的检定和物理常数的测量(熔点、沸点、分子量等), 以及化合物的颜色等已能大致说明分析样品可能属于那一类化合物。为了更进一步缩小有关化合物所属类型的范围, 可进行红外光谱的测定。特征吸收峰表示出有关的官能团。此外, 如果在光谱上没有官能团的典型吸收峰, 则说明该化合物是烷烃或芳香烃。

用经典的方法所能进一步做到的, 是进行一些尽可能迅速并能提示特征变化的反应, 如发生沉淀、改变颜色、生成具有特殊嗅味的物质, 或其溶解度发生变化等。极大多数的有机化合物在一个分子中可能结合数个官能团, 这对于官能团的检定也许会发生干扰。但虽然有这种限制, 实际上如果考虑到分子中存在的各种官能团的影响, 应用特殊的检查反应, 这种多官能团的化合物也还是可能加以辨认的。

至于文献上记载的个别化合物的特征显色反应,因为在许多情况下,其他化合物也有类似的反应,故不应过分相信。

一、不饱和化合物的检测

不饱和化合物的检测在原则上可以利用第三篇第四章所述的加成反应。在这里我们用溴(在四氯化碳中)的加成或高锰酸盐的褪色反应。不饱和化合物的进一步证实可用红外光谱,见第 77 页。

(一)和溴反应

实验通法见第 208 页。

用四氯化碳作溶剂的优点是溴化氢不溶解,因此通过检定释放的溴化氢即容易辨别取代反应。

适用范围:不是全部烯烃都能和溴发生加成。在双键碳原子上的 $-I$ 和 $-M$ 基团能妨碍甚至完全抑制反应,有空间阻碍的烯烃常常只能在醋酸或水中和溴加成。

放出溴化氢的取代反应也影响检定的可靠性。这种取代反应特别跟烯醇、酚、甲基甲酮和丙二酸酯有关。容易氧化的化合物,如硫醇也有干扰。

(二)和高锰酸盐反应

取 0.1 克样品溶于 2 毫升水或 2 毫升丙酮中^[1],滴加 2% 高锰酸盐水溶液。如果褪色的滴数不超过 3 滴,试验即被认为是阴性(这个试验总是要用溴的加成来作补充验证)。

适用范围:这个氧化反应(见第 294 页)乃作为溴加成反应的适宜的补充试验。高度共轭的烯烃和溴加成很困难,跟高锰酸盐也起反应。此外,容易氧化的物质,如烯醇、酚、硫醇、硫醚、胺、醛、甲酸酯和醇等当然也呈阳性反应。由于容易氧化的杂质具有同样的阳性表现,常常造成错误的结果。

二、芳香族化合物的检测

第三篇第五章所讨论的大多数取代反应适用于芳香族化合物的检测。此外,红外光谱也提供有价值的资料。

(一)和硝酸反应

注意!反应可能非常激烈,见第 243 页。

在不断的振摇下,把 3 毫升混合酸(一份发烟硝酸和一份浓硫酸)慢慢地加到 0.1 克样品里。在通风橱里置于水浴上加热到 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$,并保持 5 分钟,然后把反应混合物倒入 10 克碎冰中,分离析出的油状物或固体。

检测是否有硝基,用锌和氯化铵还原。生成的苯基羟胺能将氨性硝酸银(杜伦试剂)还原成金属银。

取 0.3 克样品溶解于 10 毫升 50% 乙醇中,加入 0.5 克氯化铵和 0.5 克锌粉。振摇混合物并加热煮沸 2 分钟。冷却后过滤,向滤液中加入杜伦试剂。析出金属银表示有硝基或亚硝基存在。

适用范围:见第 244 页。

(二)和氯仿及三氯化铝反应

[1] 所用丙酮对于高锰酸盐必须是稳定的;否则,首先加入高锰酸盐直到丙酮不再褪色。

把 0.1 克样品加到 2 毫升干燥氯仿里。然后小心地添加 0.5 克无水三氯化铝, 并使其部分粘附在管壁上。这部分三氯化铝呈现不同颜色的阴影表明有芳香族化合物存在^[1]。

三、强还原性物质的检测

和氨性银盐溶液反应

强还原性物质使氨性硝酸银溶液生成金属银的沉淀: 置 0.05 克样品于清洁的试管(预先用热浓硝酸清洗)中, 加入 2~3 毫升新制备的杜伦试剂。如果在室温没有银镜形成, 可在 60~70°C 短时间加热。

阳性反应表明是醛、还原糖、 α -双酮、 α -乙酮醇、多元酚、 α -萘酚、氨基酚、胍、羟胺、 α -烷氧-和 α -二烷氨基酮等。少数芳香胺, 如对苯二胺也呈阳性反应。

四、醛和酮的检测

醛和酮可以用它们在红外光谱上的典型振动频率来鉴定(见第 80 页)。

(一)和二硝基苯肼反应

用 2, 4-二硝基苯肼的沉淀反应检查醛和酮。实验方法见第 315 页。

适用范围: 酸性试剂溶液使大多数醛缩醇、酮缩醇、胍和甲亚胺发生水解, 生成的羰基化合物和试剂反应, 沉淀为 2, 4-二硝基苯肼。羟基酮(偶姻)不起反应。

醛非常容易被氧化, 这一性质可用来辨别醛和酮。

(二)和费林溶液反应

混合 0.05 克样品和 2~3 毫升费林溶液^[2], 在沸水浴上加热 5 分钟。

如果生成黄色或红色氧化铜沉淀时, 反应即为阳性。

适用范围: 芳香醛对于这个试验的反应不正常。同时存在的其他强还原性基团也有干扰(见本节三)。

(三)和品红-亚硫酸(色夫试剂)反应

把 2 毫升色夫试剂^[3]加到 2 滴或 0.05 克样品中, 将混合物充分振摇。

如果溶液变成粉红到深红色, 试验即为阳性。

适用范围: 乙二醛、糖、芳香族羟基醛和 α , β -不饱和醛都不发生反应。容易吸收二氧化硫的物质也可以冒充醛起反应。

五、醇、酚和烯醇的检测

这类化合物在红外光谱上的典型振动频率见第 80 页。

含有羟基的化合物和硝酸铈铵试剂生成有颜色的络合物。烯醇、酚跟醇可以用氯化铁试验加以区别。

(一)硝酸铈铵试验

水溶性化合物: 取 0.5 毫升硝酸铈铵试剂^[4]加 3 毫升蒸馏水稀释, 加入 5 滴样品的浓

[1] 有关的广泛研究及其适用范围参见: G. Talsky, Z. Anal. Chem. 188, 416 (1962); 191, 191 (1962); 195, 171 (1963)。

[2] 见试剂附录。

[3] 见试剂附录。

[4] 见试剂附录。

水溶液。

非水溶性化合物：取 0.5 毫升试剂加 3 毫升二氧环己烷稀释，滴加水直到溶液澄清，再加 5 滴样品的二氧环己烷浓溶液。

如果有醇存在，试剂变为红色。在水溶液中酚生成绿褐色到褐色沉淀；在二氧环己烷中酚形成深红色到褐色溶液。

适用范围：只有与不超过 10 个碳原子的化合物发生反应才明显，同高分子量化合物作用时显色不够深。虽然多元醇也可以检出，但溶液很快地被氧化而褪色。许多胺和容易被氧化成有色化合物的物质也呈阳性反应。

(二)和氯化铁反应

取微量样品溶于 5 毫升酒精中，加入 1~2 滴 1% 氯化铁水溶液。

显色表示阳性反应(脂肪族烯醇呈血红色到矢车菊蓝色，酚呈蓝到紫色)。

适用范围：阳性结果证明有酚或烯醇存在。大多数酚和异羟肟酸显红色，喹啉的羟基化合物和吡啶显红褐色、蓝色或绿色。带芳香性的五员杂环羟基衍生物也产生红色。氨基酸和酯酸酯生成褐色或红色，二苯胺生成绿色。许多酚不起这种颜色反应。

(三)和铜盐的反应

多元醇，特别是在碱性介质中，和二价铜离子形成络合物。

取微量样品溶于稀苛性钠溶液中，加入数滴很稀的硫酸铜溶液。

如果没有氢氧化铜沉淀析出，即表明大概有多元醇存在。

(四)和氯化锌盐酸(卢卡斯[Lucas]试剂)的反应

利用氯离子取代羟基反应速率的不同来区别伯、仲和叔醇(参见第 150 页)。

取 6 毫升卢卡斯试剂^[1]，迅速加到 1 毫升样品中。接着振摇并放置 5 分钟，注意观察。

含 5 个碳原子以下的伯醇溶解，其溶液常常变为暗黑色，但仍是澄清的。

仲醇首先生成澄清溶液，但很快地变混浊，最后析出细小滴状的氯化物。

在叔醇的情况下，迅速分成两层，其中一层是氯化物。

适用范围：由于卢卡斯试验是靠观察不溶性烷基氯的出现，所以只能用于那些在试剂中生成澄清溶液的醇。丙烯醇的反应类似于仲醇。

(五)和登尼格(Denigès)试剂的反应

叔醇、也有些仲醇容易被浓硫酸脱水，产生的烯烃与汞离子生成黄色到红色沉淀。

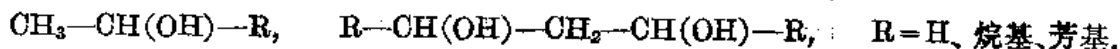
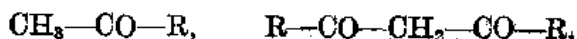
取 3 毫升登尼格试剂和少量样品煮沸 1~3 分钟。

叔醇生成黄色到红色沉淀。伯醇、特别是仲醇有时也生成沉淀，但它们一般是无色的。叔醇的酯可以被试剂皂化，然后也显阳性反应。噻吩生成络合物沉淀。

六、碘仿试验(和次亚碘酸钠反应)

关于实验方法见第 298 页(亦见第 297 页)。

适用范围：下列类型的化合物碘仿试验是阳性。



下列类型不发生碘仿反应：

[1] 见试剂附录。



七、能碱性水解的化合物的检测

(一)和苛性钠水溶液反应(罗雅恩[Rojahn]试验)

取0.1克样品溶于3毫升酒精中,加入3滴酚酞酒精溶液,接着添加足够的0.1*N*苛性钠酒精溶液使生成刚能看出的红色。然后把溶液置于水浴上在40°C加热5分钟。

如果红色消失,反应是阳性。用同一样品加入更多的苛性钠溶液重复试验数次,以进行核对。

酯、内酯、酸酐和容易皂化的氯化物、酰胺和腈都呈阳性反应。

适用范围:游离酸在进行试验之前必须中和。可分裂的双酮(见第386页)和容易树脂化或歧化的化合物(见第395页)有可能发生干扰。

(二)和羟胺反应(异羟肟酸试验)

异羟肟酸试验乃是基于羧酸衍生物可被羟胺所氨解(见第308页)这一事实。

取0.05克样品溶于1毫升0.5*N*盐酸羟胺酒精溶液中,加入0.2毫升6*N*苛性钠溶液。把混合物加热至沸,冷却后加入2毫升1*N*盐酸。如果混合物变混浊,再加2毫升酒精。当加入1或2滴5%氯化铁溶液后显深红色到紫色时,即为阳性反应。如果颜色不持久,必须再多加氯化铁溶液。

上一节(一)列出的几类化合物呈阳性反应,但是在卤素化合物中,只有酰卤和偕三卤化合物呈阳性反应。

适用范围:甲酸、乳酸和脂肪族硝基化合物显阳性反应。下列酯不起异羟肟酸反应:碳酸酯、氨基甲酸酯、氯甲酸酯、磺酸酯和无机酸酯。酚对于反应没有干扰。羧酸可用类似方法检测。

把样品羧酸和1毫升亚硫酸氯置于水浴上加热10分钟,真空蒸去亚硫酸氯,残余物用羟胺按上述方法处理。

适用范围:生成挥发性酰氯的羧酸不能用此法检测。

(三)和浓苛性钾溶液反应

一般说来,羧酸酰胺和腈不能用罗雅恩试验检测。

置样品于试管中,加入浓苛性钾溶液,仔细地擦去试管口上痕量的碱,用棉花塞将试管轻轻地塞住,然后把混合物加热至沸(加沸石)。取湿润的红石蕊试纸放在棉花塞上,如果变为蓝色,即证明有腈或简单的酰胺存在。

适用范围:挥发性胺的盐和酰胺、羧酸酰胺等呈阳性反应。

八、胺的检测

在溶解度测定和氮元素检测的预试验中,即已表明胺的存在。也可用异脲试验(在通风橱里进行!)检测伯胺。通过重氮化和偶合反应来区别脂肪族伯胺和芳香族伯胺。经过磺酰胺分离伯、仲和叔胺(欣斯伯反应,见第443页)。

在红外光谱上NH的伸缩振动吸收峰亦应予以考虑(见第79页)。

(一)和氯仿反应(异脲试验)

注意!异脲有恶臭和剧毒。应在通风橱里进行反应,随后用浓盐酸使其分解。

取 2 或 3 滴样品, 固体时取一刮刀尖, 溶于 1 毫升乙醇中, 然后加入 2 毫升稀苛性钠溶液和数滴氯仿, 把混合物稍加热至沸。

非常强烈的不愉快嗅味(空白试验)即表明生成了异腈。

适用范围: 由于反应很灵敏, 甚至微量的胺都能检出。但高沸点胺生成的异腈因其蒸气压低而难以检出。

(二)和亚硝酸反应

关于实验方法见第 424 页。

如有芳香族伯胺存在时, 得到的重氮盐溶液和 β -萘酚发生偶合反应(见第 430 页), 形成橙色到橙红色沉淀。

适用范围: 如果有仲胺存在, 和亚硝酸反应一般生成非水溶性的带黄色的亚硝基胺。此外, 就低级脂肪族仲胺来说, 亚硝基胺是很容易溶解于水的。叔胺不起反应(关于这一点参见第 421 页)。

N, N-二烷基苯胺生成对亚硝基化合物(参见第 271 页), 把反应混合物碱化后, 因亚硝基化合物呈绿色而得以辨认。脂肪族伯胺以及 ArCH_2NH_2 生成醇, 当碳链不太长时, 析出的醇为油状物。用氢氧化钾中和后, 加碳酸钾到饱和, 低级脂肪醇可以被盐析出来。

(三)和茚三酮反应

取 1~2 毫克样品溶于少量水中, 加 4~5 滴 1% 茚三酮水溶液, 煮沸短时间。

如果有氨基酸存在, 溶液呈深紫色。

适用范围: 氨和伯胺及其盐呈现类似的颜色, 故对氨基酸的检测有干扰。

九、硝基和亚硝基化合物的检测

(一)和铈及氯化铵反应

实验方法见本节二。

本反应乃是基于生成的羟胺和杜伦试剂作用析出金属银沉淀。

适用范围: 本法不适宜用于本身能还原杜伦试剂的样品检测。脂肪族伯和仲硝基化合物用以下方法区别。

(二)异硝基和三氯化铁的反应

取样品加浓苛性钠溶液振摇, 用砂芯漏斗滤集生成的钠盐, 将钠盐溶于少量水中, 加一层乙醚覆盖, 滴加三氯化铁溶液。振摇时醚层呈红色到红褐色。

(三)异硝基和亚硝酸的反应

取样品溶于 10N 苛性钠溶液中, 加入亚硝酸钠溶液, 如果形成沉淀, 可滴加水使其再次溶解。在冷却下向溶液中小心地滴加稀硫酸。

当有伯硝基化合物存在时, 在弱碱性范围内呈现血红色, 在酸性范围内就消失。酸化后, 仲硝基化合物形成深蓝色到绿色的假硝醇, 后者可用氯仿提取(参见第 425 页)。

十、活泼卤素的检测

取数滴含卤素样品的稀酒精溶液, 加 2 毫升 2% 硝酸银乙醇溶液。在室温放置 5 分钟。如果没有沉淀析出, 将其加热至沸; 如有沉淀生成, 加 2 滴硝酸, 沉淀必须不再溶解。

上述化合物按照它们的溶解度可作如下分类:

- (I) 水溶性化合物, 在室温发生沉淀的: 胺的卤氢酸盐、低级脂肪酸的酰卤。
(II) 非水溶性的化合物:
(a) 在室温发生沉淀的: 酰氯、叔烷基卤、脂肪族偕二溴化物、 α -卤代醚、丙烯卤、碘代烷。
(b) 在煮沸发生沉淀的: 伯和仲烷基氯、连二溴化物, 二硝基氯苯。
(c) 不生成沉淀的: 芳基卤、乙烯卤、四氯化碳等。

十一、硫醇和硫酚的检测

差不多所有这类化合物都可借它们刺激性的难闻的气味而简单地予以鉴别, 也可用重金属盐溶液或显色反应进行检测。

(一)和重金属盐反应

取试样溶于少量酒精中, 加入重金属盐(例如醋酸铅、氯化汞、氯化亚铜)的浓水溶液。

如果有硫醇存在, 产生特征性的沉淀, 加热后沉淀转变为相应的硫化物。硫醇的铅盐和铜盐是黄色, 硫醇汞是无色的。

(二)和亚硝酸反应

取样品溶于酒精中, 加入固体亚硝酸钠。然后小心地添加稀硫酸。伯和仲硫醇生成红色, 叔硫醇和硫酚先变绿色然后变红色。

适用范围: 硫氰酸和硫氰酸酯及某些黄原酸化合物也起相同的反应。巯基羧酸的显色反应不明显, 巯基肉桂酸不起反应。

(三)和亚硝基铁氰化钠反应

取样品溶于水、酒精或二氧环己烷中, 加入 5 滴 2*N* 苛性钠溶液和 5 滴亚硝基铁氰化钠水溶液。紫色表示有硫醇存在。

对于绝大多数的化合物, 这些预试验有可能指出它们所属的确切类型, 在某些情况下, 官能团试验将已经得到的衍生物可以直接用来进行鉴定。

第二章 官能团的定量测定

一、酸度的测定

酸的中和当量是相当于1摩尔碱的酸性物质的克数,因此,酸的中和当量等于酸的分子量除以分子内的酸基数目。

中和当量可用如下方法测定:称取样品酸5~300毫克(相当于0.01摩尔或0.1摩尔浓度的氢氧化钠约5~10毫升),溶于已中和到中性的含有酚酞的水或95%乙醇中,用标准碱溶液进行滴定。在水(或乙醇)中加入数滴1%酚酞乙醇(95%)溶液,煮沸半分钟,滴加碱溶液至溶液刚显示持续的淡品红色,得到中和到中性的水(或乙醇)。

上述方法也可用于测定某些酚类,例如三硝基苯酚;同样也适合测定含有一个芳香族氨基的酸性化合物。但是,当化合物有脂肪族氨基时就不能应用。酰胺、亚胺、酚基的存在也会对测定有干扰。

二、碱度的测定

所有脂肪族和芳香族的胺类或杂环的胺类都呈碱性,其碱度与氮原子在分子中所处的环境有关。胺类化合物的测定可用标准酸溶液进行滴定,但是测定方法的选择多半取决于被测化合物的碱度。

水溶性的脂肪族胺可在水溶液中滴定。在50毫升水中,加入6滴溴甲酚绿-甲基红混合指示剂(5份1%溴甲酚绿,1份0.1%甲基红),用0.1M盐酸溶液中和滴定到指示剂的绿色消失。加入精确称量过的样品(相当于10~20毫克氮),用0.1M盐酸溶液滴定。如果样品带有颜色,或测定样品的量较少时,可采用电位滴定法(玻璃/甘汞电极)。

脂肪族或芳香族含氮碱性化合物的测定:以1%结晶紫的醋酸溶液为指示剂,用高氯酸的醋酸溶液滴定。在50毫升冰醋酸中加入2~3滴指示剂,用0.1M高氯酸的醋酸溶液滴定到溶液刚显示持续的绿色(不出现紫色)。加入相当于10~20毫克氮的样品,用0.1M高氯酸的醋酸溶液滴定到显示相同的绿色终点。

在上述测定中,如应用电位滴定法可使灵敏度提高。将相当于约0.5毫克氮的样品(或0.05毫克氮)溶于2.5毫升氯仿中,加入2.5毫升醋酸。将玻璃和甘汞电极用薄绢擦净,浸入溶液中,将0.1M(或0.01M)高氯酸的醋酸溶液通过微量滴定管(滴定用试剂约0.3毫升)进行滴定。滴定试剂可用邻苯二甲酸氢钾的氯仿-冰醋酸溶液标定,电位滴定装置的示意图4-2-1如下:

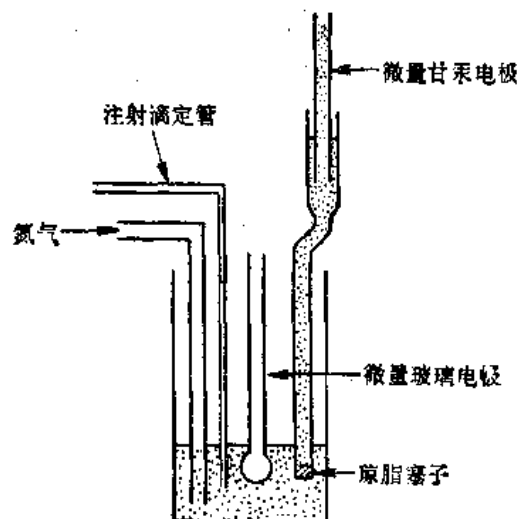


图 4-2-1 电位滴定示意图

氯化钾-琼脂塞的制备,是将管的末端浸在热的氯化钾/琼脂溶液(30克氯化钾,3克琼

脂, 100 毫升水) 中, 取出后使琼胶凝固而成的。

三、用乙酰化法测定羟基、硫醇基和伯、仲氨基

用微量注射器或加料管将样品 (相当于 0.1~0.3 毫摩尔量的单官能团化合物) 置于已精密称量过的玻璃管底部, 加入重蒸过的醋酐 (20~40 毫克), 用离心机离心, 从而将醋酐甩至玻璃管底部, 再重新称量。加入重蒸过的干燥吡啶 4~6 滴, 再次离心。然后封住管口, 将试管按两端相反的方向先后置于离心机中离心, 确保管内物质完全混合均匀。用同样方法配制四根试管 (两份空白, 两份供试样品), 都在室温下放置过夜, 或置于水浴上加热较短的时间。

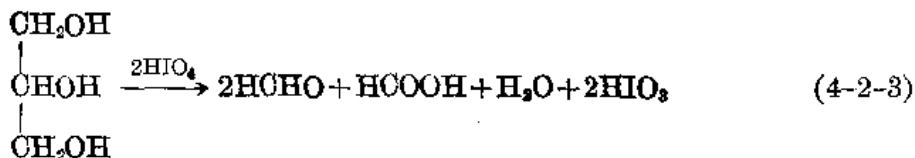
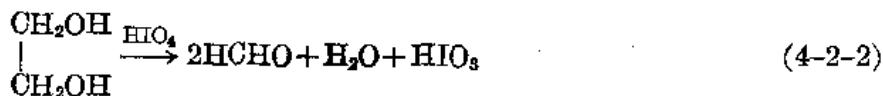
将各管分别置于盛有 5 毫升水的三角瓶中, 用玻棒捣破。以酚酞作指示剂, 用 0.05M 和 0.1M 氢氧化钠水溶液滴定所产生的酸。测定结果以百分含量表示样品中的 $-OH$ 、 $-NH_2$ 等。



用相似的方法可进行大量的测定 (在适合的烧瓶中, 加入 10~30 毫摩尔量的样品和 2~4 克的醋酐), 反应要回流 30~60 分钟。反应完了后, 从冷凝管加入水, 继续加热 5~10 分钟, 使醋酐完全转换成醋酸。

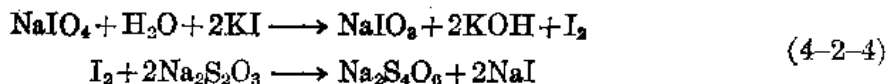
四、1, 2-乙二醇和环氧衍生物的测定

高碘酸使 1, 2-乙二醇按如下方式裂解:

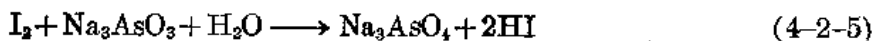


如果用过量的高碘酸处理 1, 2-乙二醇, 反应完毕后即可测定过剩的高碘酸。

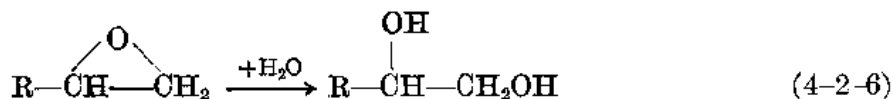
将碘化钾加至已中和过的反应混合物中, 用硫代硫酸钠标准液测定反应释放出的碘。



称定约 0.7 毫摩尔的样品, 置于 150 毫升烧瓶中, 加入 1.5% 高碘酸的过氧酸 (0.4M) 水溶液 25 毫升。混合物放置 1 小时, 时加回荡, 然后用过量的固体碳酸氢钠中和, 加入 10% 碘化钾水溶液 10 毫升, 反应所游离出的碘用 0.2M 的硫代硫酸钠溶液滴定。更好的方法是, 加入 0.1M 的亚砷酸钠溶液 25 毫升, 再加 10% 碘化钾水溶液 10 毫升, 用 0.1M 碘溶液回滴过剩的亚砷酸钠。可以选择上述任何一个方法 (后一种方法可防止加碘化钾时碘蒸气的逸损)。空白试验和样品测定要同时进行。



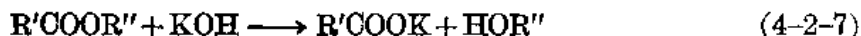
由于环氧衍生物用酸溶液水解时生成 1, 2-乙二醇衍生物, 因此上述方法也可用于环氧衍生物的测定。



狄克逊 (Dixon)^[1] 详细介绍了一个稍有不同的方法, 1, 2-乙二醇衍生物样品的用量小于 0.002 毫摩尔。

五、酯的测定^[2]

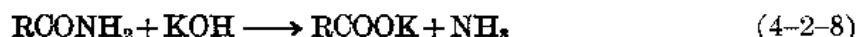
把 0.2M 氢氧化钾的 95% 酒精溶液 10 毫升(氢氧化钾溶于水中, 然后加入适量无水乙醇)加到 0.5 毫摩尔酯中, 混合物温和地回流 1 小时。冷却以后, 用水冲洗冷凝管, 以酚酞作指示剂, 用 0.1M 的盐酸溶液滴定过量的氢氧化钾。空白试验与样品测定同时进行。



当使用 5 毫升 0.15M 氢氧化钾的乙醇溶液时, 样品酯的数量可减少到约 0.05 毫摩尔。

六、酰胺的测定

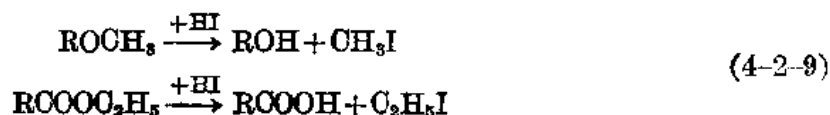
通常用氢氧化钾乙醇溶液水解酰胺时, 难以达到完全的水解。然而, 如用氢氧化钾的乙二醇溶液使反应温度升高, 就能定量地进行水解, 由于所需反应时间较长(约六小时), 这个方法很少被采用。



酰胺常常通过形成有颜色的氧肟酸铁衍生物, 用分光光度法来测定其含量。某些酰胺可用过氯酸电位滴定法进行测定。

七、甲氧基或乙氧基的测定

1885 年蔡塞尔 (Zeisel) 依据甲、乙基醚或酯与氢碘酸共同煮沸能定量地生成碘甲烷或碘乙烷的事实, 首先提出了这个方法。挥发性不高的甲氧基或乙氧基化合物可用此法进行分析。



在醋酸钠和醋酸的存在下, 碘烷与溴的水溶液反应, 生成碘酸。在酸性溶液中用碘化钾处理碘酸, 产生的碘用硫代硫酸钠进行测定。

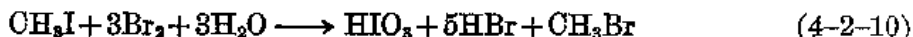


图 4-2-2 表示装置的组成, 由配备支管 A 的 50 毫升反应瓶, 经过水冷凝管 C, 连接洗气瓶 S, 依次和接受器 R 相连接。

冷凝管通水冷却, 将 F 加热回流, 发生反应(式 4-2-9)。水蒸汽经冷凝管冷却下来, 产生的碘烷借助于通入的惰性气流被蒸馏, 通过洗气瓶 S (以除去酸的蒸气), 进入接受器 R, 并在其中发生反应(式 4-2-10) 和(式 4-2-11)。洗气瓶里盛有半瓶 25% (重量/体积) 醋酸钠溶液。醋酸-醋酸钾-溴试剂 (100 毫升: 10 克: 3 毫摩尔) 置于接受器中。

[1] 参见 Dixon, *Modern Methods in Organic Microanalysis*, Van Nostrand, 1968.

[2] 即皂化当量。

测定步骤：在铂或铝制器皿或毛细管中称量 0.01~0.02 毫摩尔单官能团的样品，与 2~3 克苯酚一起置于反应瓶内。从支管加入氢碘酸（比重为 1.7）5 毫升，使供应氮或二氧化碳气体的装置直接和支管连接，气流速度控制在接受器内每秒钟逸出 1~2 个气泡。在整个测定过程中，气流速度要始终恒定。

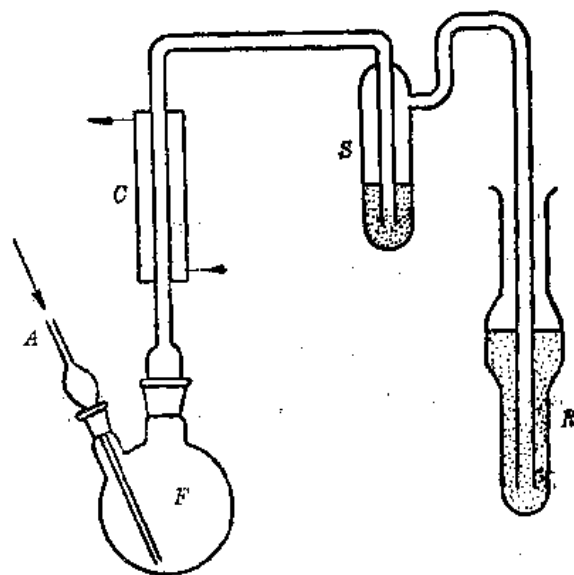


图 4-2-2 烷氧基测定装置

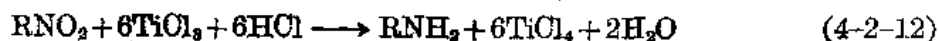
在整个测定过程中，气流速度要始终恒定。

斯坦耶曼克 (Steyenmank) 建议将反应物在室温放置 30 分钟，再加热回流 30 分钟。把冷凝管夹层的水放掉，继续加热 30 分钟。然后用水冲洗导出管，使洗涤液流入接受器，再用水将接受器内容物冲洗到盛有 5 毫升 25% 醋酸钠溶液的三角瓶中。滴加甲酸以破坏过剩的溴，通入氮气流带去剩余的溴蒸气，加入 10% 硫酸 5 毫升，碘化钾 0.5 克，塞住瓶口，用手回荡。用 0.01M 硫代硫酸钠滴定游离的碘。

以相同方式进行空白试验，最大容许误差为 $\pm 0.3\%$ 。

八、硝基的测定

从氮的元素分析可以测得化合物中硝基的百分含量。除此之外，带有硝基、亚硝基、偶氮以及次联氨基的化合物可在酸溶液中用三氯化钛还原，过剩的还原剂用硫酸铁铵滴定，即可测得含量。



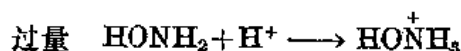
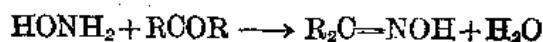
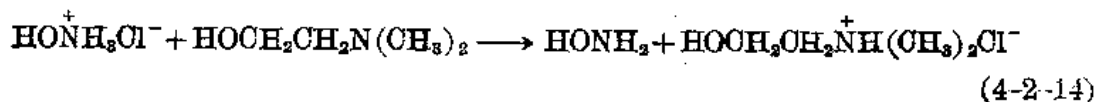
由于三氯化钛容易被空气氧化，因此必须在惰性气体中进行测定。

九、羰基的测定

最常用的醛酮测定法是利用它们与羟胺或盐酸羟胺的反应。用盐酸羟胺时，可用氢氧化钠滴定反应释放出的盐酸。要使平衡向反应方向移动需要加入吡啶，终点要用电位滴定法来测定。即使这样，除了最简单的醛、酮以外，反应需要长时间的回流。肟测定法的实验步骤参见第 492 页。



另一个方法是羰基化合物和游离羟胺（将 2-二甲氨基乙醇加至盐酸羟胺中制得）反应，用过氯酸滴定过剩的羟胺。



测定步骤：称量约 2 毫摩尔羰基化合物，置于 150 毫升烧瓶中，精确地加入 20 毫升

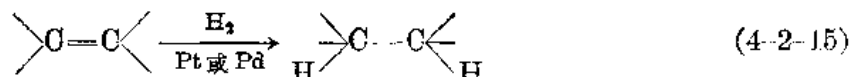
0.25M 的二甲氨基乙醇的异丙醇溶液, 然后加入 25 毫升 0.4M 的盐酸羟胺试剂^[1]。大部分醛和无立体位阻的酮在 15 分钟内即反应完全, 有立体位阻的脂肪酮、双酮、芳香酮需在 70°C 加热 45 分钟。反应时间是否已经足够, 可另取样品, 并使其反应较长时间, 以进行复核。

残存的羟胺用玻璃和甘汞电极以 0.2M 的过氯酸^[2]进行电位滴定。另一方法是加入 5 滴指示剂(把 70 毫克 2, 4-二硝基萘酚钠和 4 毫克甲基紫溶解于 50 毫升乙醇中), 滴定到无色(或蓝灰色)为终点。空白试验同样品测定同时进行。

十、不饱和度的测定

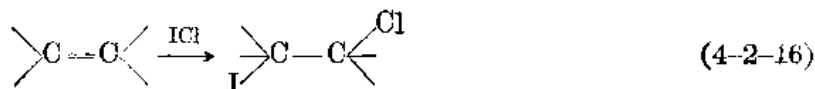
(一) 烯的不饱和度

测定链烯较好的方法是在常温下催化氢化,



1 摩尔的单烯吸收 1 摩尔的氢。然而, 链烯中有其他可氢化的官能团, 例如炔、醛、腈、硝基时, 此法就不能应用。

另一种方法是用卤素加成进行测定, 由于烯烃双键对于卤素加成的反应活性随着双键在分子中所处的结构环境的差异而有显著的不同, 因此, 本法同催化氢化相比时, 其应用更受到限制。负诱导效应的取代基同双键连接, 明显地降低卤素加成的速度, 因此, 要在室温下使共轭二烯吸收 1 摩尔以上的氢是困难的。巴豆酸、肉桂酸、马来酸和富马酸, 以及其双键邻接电负性基团的其他化合物, 在类似的室温条件下与卤素几乎很少, 甚或完全不发生反应。也不可以提高反应温度或使用更为活泼的卤素, 例如溴和氯; 因为加成反应的同时还会出现取代反应, (通过测定取代反应中形成的卤氢酸, 可能估计发生取代的数量, 但这样的校正正常使得到的结果偏低)。



定量测定用催化氢化的装置及实验步骤参见第 230 页。

如果已知化合物的分子量, 或已知其近似值时, 化合物中双键的数目通过氢化可以测得, 反之亦然。

卤化: 样品吸收卤素的量, 可以在反应完毕以后, 用回滴过剩卤素的方法来测定。如果用溴测定不饱和化合物, 在反应完成以后, 发生取代反应的数量又可通过滴定反应释放的氢溴酸以及过量的试剂来确定。

在室温下和反应时间适当时, 一氯化碘不会发生取代反应, 因此不需要测定酸度。此法适用于微量和常量的测定, 所用样品量的范围为 3~3000 毫克。一氯化碘是很好的氧化剂, 能和可氧化基团发生反应; 同芳香环反应生成碘取代产物。

精确称量样品 (100~200 毫克), 置于配有瓶塞的容器中, 加 10 毫升四氯化碳溶解。加入过量的一氯化碘试剂^[3] 25 毫升, 将烧瓶放在黑暗处 15~60 分钟, 并时加回荡。双份空白

[1] 28 克盐酸羟胺溶解于 300 毫升甲醇, 用异丙醇稀释到 1 升。

[2] 取 17 毫升 70% 过氯酸加 2-甲氧基乙醇稀释至 1 升, 用三-(羟甲基)-甲胺进行标定。

[3] Wijs 试剂: 溶解 10 克一氯化碘于 300 毫升氯仿和 700 毫升醋酸。

试验与双份样品同时进行测定。经过适当的时间后, 瓶塞用溶剂漂洗, 倒入反应瓶内, 加入碘化钾 (20 毫升 15% 水溶液) 溶液, 游离出的碘 (相当于经加成反应后过量的未反应的一氯化碘的量) 用 0.1M 硫代硫酸钠测定。对于在不饱和中心邻接处没有取代基的化合物, 其测定结果不超过理论值的 1.5%。

(二) 炔的不饱和度

炔的不饱和度可以用测定烯不饱和度相似的催化氢化法进行测定, 但是要用减活的催化剂, 例如经喹啉毒化的钯/硫酸钡催化剂 [林德拉 (Lindlar) 催化剂]。1 摩尔单炔吸收 1 摩尔氢气。

化合物中含有一个同三键碳原子相连接的氢原子时, 这种炔键可用容量法进行测定: 用硝酸银酒精溶液^[1]和这类化合物进行反应, 生成的硝酸以甲基红-亚甲蓝为指示剂用 0.1M 氢氧化钠溶液进行滴定。



[1] 溶解 50 克硝酸银于 100 毫升水, 加酒精稀释到 1 升。

第三章 衍生物的制备

一个未知化合物的鉴定可应用各种方法。

1) 制备成易熔的固体衍生物, 跟它的标准样品的熔点(混合熔点)相比较, 或与文献和手册上记载的熔点相比较。

为了加以确切的鉴定, 除从预试验得到的资料以外, 至少应当制备三种不同的衍生物, 它们的熔点都必须与标准化合物的熔点相符。

2) 用皂化或中和当量, 以及用测定卤化银沉淀的重量等方法来测定未知化合物的分子量, 或用其他方法直接测得该化合物的分子量(例如拉斯特法或质谱法)。

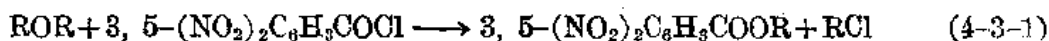
3) 制备衍生物, 接着测定其裂解当量。本法是对于熔点与文献值比较的一个重要的补充。

4) 当一个化合物具有与标准品相同的红外光谱(“指纹区”见第 459 页)时, 鉴定也是明确的。红外光谱和核磁共振谱都适用于区别结构同分异构体(参见第 77 和 83 等页)。

第一节 醚

一般说来, 醚是非常稳定的化合物。大多数脂肪醚易溶于浓盐酸形成锌盐。用水稀释则锌盐分解(从混合物中分离醚的方法)。芳香脂肪醚只能和浓硫酸生成锌盐, 在浓硫酸中芳香核发生部分磺化。

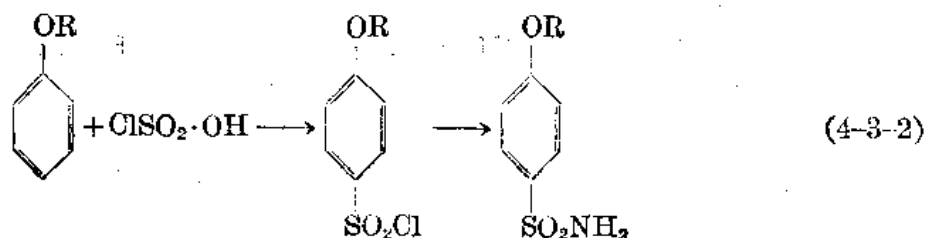
一、3, 5-二硝基苯甲酸烷酯的制备



混合 1 克醚、0.15 克无水氯化锌和 0.5 克 3, 5-二硝基苯甲酰氯, 加热回流 1 小时。冷却后, 把反应物倒至 10 毫升饱和碳酸钠溶液中, 置于沸水浴上加热 1 分钟。放置冷却, 析出二硝基苯甲酸酯, 滤集, 依次用碳酸钠溶液和水洗涤。然后将产品加热溶解于 10 毫升四氯化碳中, 如果溶液不澄清, 则趁热过滤。冷却, 如无结晶析出, 蒸去部分溶剂, 放置使结晶。

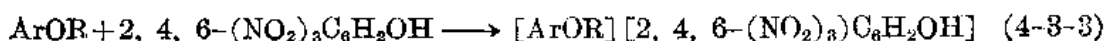
适用范围: 这种衍生物只适用于对称脂肪醚。醇、胺等对反应有干扰, 必须预先除去。

二、磺酰胺的制备



实验步骤参见第 440 页。

三、苦味酸络合物



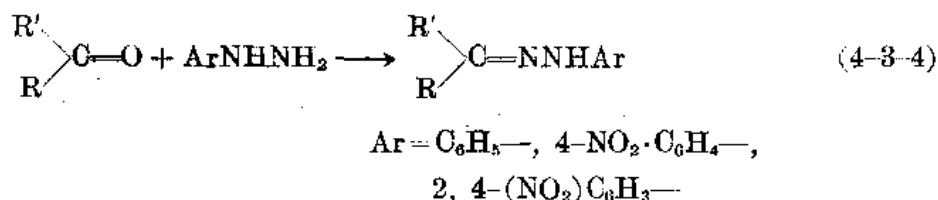
实验步骤参见第 511 页。

第二节 醛、酮和醌

一、醛 和 酮

最普通的衍生物是苯肼、对硝基苯肼、2, 4-二硝基苯肼、缩氨基脲和脎。大多数醛和某些酮跟 40% 亚硫酸氢钠溶液振荡时, 生成结晶的加成物, 可用于它们的分离(参见第 262 页)。

(一) 苯肼、对硝基苯肼和 2, 4-二硝基苯肼的制备



1) 实验步骤见第 315 页。制备苯肼和对硝基苯肼时, 用 50% 醋酸溶液代替过氯酸作溶剂。2, 4-二硝基苯肼通常是黄到橙色的非常好结晶的化合物, 但 α, β -不饱和羰基化合物生成深红色产物。

2) 取 4 毫升饱和的 2, 4-二硝基苯肼的 2-甲氧基乙醇溶液, 加入 0.1 克羰基化合物(如果是固体, 可溶于少量 2-甲氧基乙醇中)和 3 滴浓盐酸。如果没有固体析出, 仔细地加水进行稀释。滤集产品, 用乙醇洗涤, 在适宜的溶剂中重结晶。

二甘醇二甲醚也可代替 2-甲氧基乙醇作溶剂。

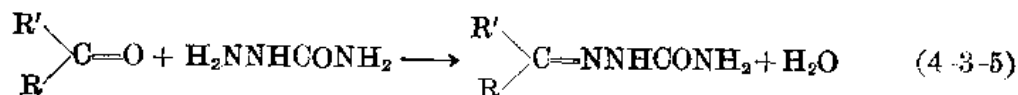
3) 2, 4-二硝基苯肼试剂的配制还有以下几种方法:

(1) 溶解 2 克 2, 4-二硝基苯肼于 30 毫升甲醇和 10 毫升水中, 在振荡下滴加 4 毫升浓硫酸。冷却, 必要时过滤。

(2) 溶 2, 4-二硝基苯肼于 85% 磷酸 (60 毫升) 和乙醇 (40 毫升) 中, 需要时稍微加热。

适用范围: 和 2, 4-二硝基苯肼相反, 苯肼, 特别是低级醛或酮的肼常常是液体, 不适合作鉴定用。在上述条件下, 醛缩醇和酮缩醇也生成相应的肼和脎等。

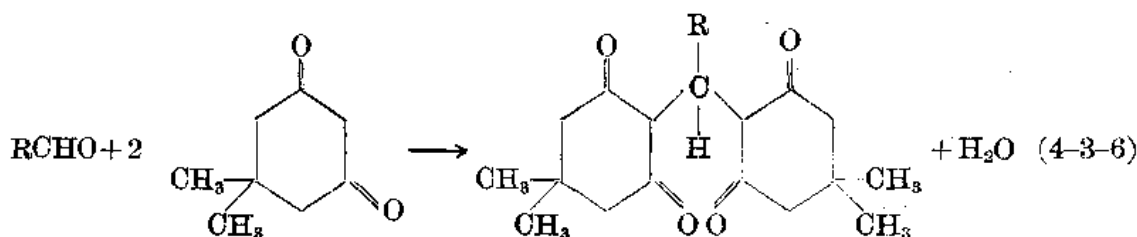
(二) 缩氨基脲的制备



实验通法见第 315 页。

适用范围: 所有的缩氨基脲都是固体, 所得产品的纯度已差不多足够测定熔点。但有时反应速度非常慢。

(三) 双甲酮衍生物 (Dimethone) 的制备



把 0.1 克醛和 1 滴哌啶加到 4 毫升 10% 双甲酮稀酒精 (1:1) 溶液中, 如果在 2 分钟内没有沉淀析出, 加热回流 5 分钟。冷却, 如仍无固体析出, 向溶液中添加热水至出现云雾状, 冷却到 5°C, 滤集双甲酮衍生物, 从稀甲醇或乙醇中重结晶。

适用范围: 双甲酮衍生物特别适合于低级醛。双甲酮和酮的反应要在冰醋酸中于 100°C 以上才发生。

二、醌

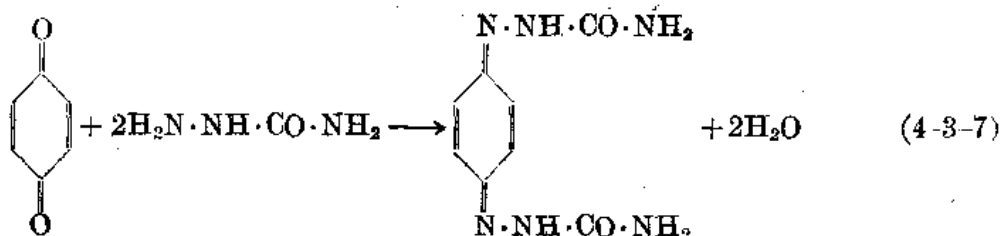
醌借助于它的颜色和对碱的敏感性(褪色)一般能很快地被检测出。醌和硫酸形成颜色很深的锍类化合物。在还原条件下, 醌生成无色的氢醌, 绿色的醌氢醌常常是反应的中间体。

醌以其缩氨基脒或氢醌二醋酸酯进行鉴定。

(一) 氢醌二醋酸酯的制备

取 0.5 克醌混悬于 2.5 毫升醋酐中, 加入 0.5 克锌粉和 0.1 克粉末状无水醋酸钠, 谨慎加热到醌的颜色消失, 再煮沸 1 分钟。然后加入 2 毫升冰醋酸, 再加热短时间, 趁热倾去液体, 残余物用 3~4 毫升热冰醋酸洗涤。合并醋酸溶液, 加少量水, 冷却。产物可以用稀酒精或石油醚重结晶。

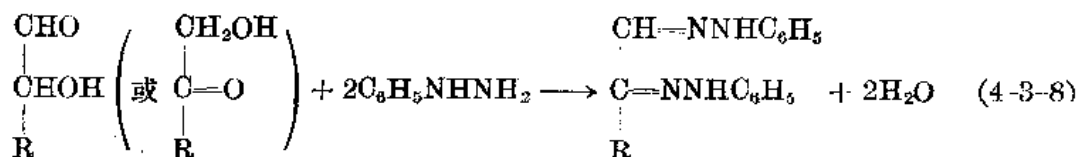
(二) 缩氨基脒的制备



取 0.2 克醌和 0.2 克盐酸氨基脒及少量水进行加热。生成的黄色沉淀从水中重结晶。

三、单 糖

(一) 脎的制备



脎是单糖的特征性衍生物。实验通法见第 315 页。

适用范围: 各个脎的熔点常常互相接近, 所以脎不一定适合于鉴定。对于糖的鉴定, 满意的方法是纸层析或薄层层析(见第 55 和 63 页)。丁醇、冰醋酸和水(4:1:1)的混合物或

酚的饱和水溶液是适宜的展开溶剂(在任何情况下,溶剂都应预先蒸馏,并同时用标准物质进行展开对照)。还原糖的显色是用邻苯二甲酸苯胺试剂喷雾,并在105°C加热10分钟。非还原糖用等份的0.2%茚三酮酒精溶液和2%三氯醋酸水溶液的混合物在100°C加热显色。

(二) 醋酸酯的制备

β -醋酸酯一般用下列方法制得:取0.5克糖、0.5克无水醋酸钠和3毫升醋酐,置于沸水浴上加热90分钟。把热的反应物小心地倒入25毫升冷水中,并激烈搅拌使过剩的醋酐分解。滤集产物,用水充分洗涤,在乙醇中重结晶。如果得到的是油状物,倾去水后用玻璃棒摩擦诱导结晶。

四、醛缩醇和酮缩醇

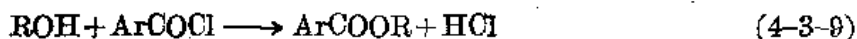
醛缩醇和酮缩醇用酸水解后,分别检测相应的羰基化合物和醇(见第三节)。低分子量的醛缩醇水解迅速(用1~2%盐酸煮沸3~5分钟),分子量高的需要30~60分钟。样品不溶于水时,可添加二氧环己烷。

第三节 醇

醇可以制备成3,5-二硝基苯甲酸酯、4-硝基苯甲酸酯、3-硝基邻苯二甲酸单酯或苯基氨基甲酸酯和茚氨基甲酸酯进行鉴定。

一、伯醇和仲醇

(一) 硝基苯甲酸酯的制备

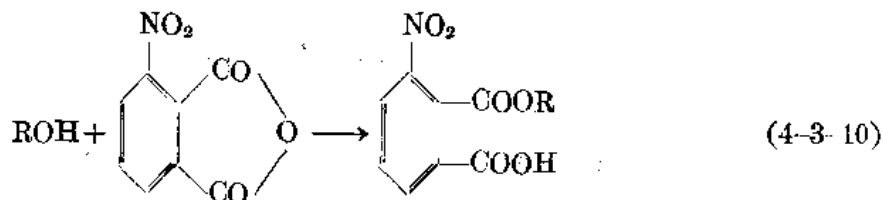


(Ar=3,5-二硝基苯基或对-硝基苯基)

实验通法见第331页。

适用范围:酚、伯胺和仲胺、硫醇也起反应。这种酯的制备特别适合于水溶性的醇,该醇常常含有微量的水(参见氨基甲酸酯)。对于乙二醇和其他多羟基化合物,醋酸酯,特别是苯甲酸酯更为令人满意(见第330,331页)。叔醇用此法鉴定时较为困难。

(二) 3-硝基邻苯二甲酸单酯的制备

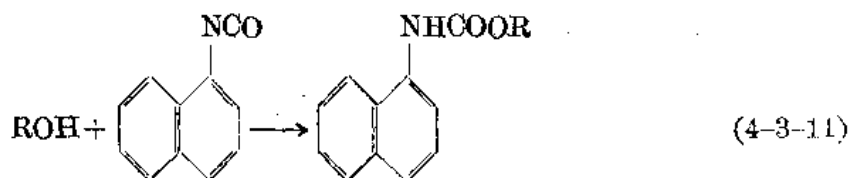


实验通法和当量的测定见第330页。

适用范围:叔醇一般形成烯烃。如果从醇和溴化乙基镁预先制得相应的醇盐,相应的单酯即可用酸酐法制得^[1]。酚和伯、仲胺生成相应的衍生物。

(三) 氨基甲酸酯的制备

[1] 参见 W. A. Fessler and R. L. Shriner, J. Am. Chem. Soc. 58, 1384 (1936)。



实验通法见第 350 页。

适用范围：酚、伯胺和仲胺。硫醇发生相似的反应。因为有水存在时生成相应的双取代脲，对反应有干扰，故本法只适合鉴定无水的样品。叔醇较难生成氨基甲酸酯。

二、叔 醇

为了进行鉴定，可把叔醇转变成相应的卤化物，通过卤化物再加以确定。

(一) 烷基异硫脲苦味酸盐的制备

把叔醇和 5~6 倍容积的浓盐酸混合振摇。分出有机层，生成的烷基卤制成烷基异硫脲苦味酸盐进行鉴定(见第 168 页)。

适用范围：如果用卢卡斯试剂代替浓盐酸，仲醇也能参与反应(见第 491 页)。

(二) 当量的测定(见第 169 页)

适用范围：进行当量滴定时，苦味酸盐必须非常纯，因为游离苦味酸将使测定结果不准。更精确的结果是用电位滴定法(玻璃电极)得到的。

第四节 胺

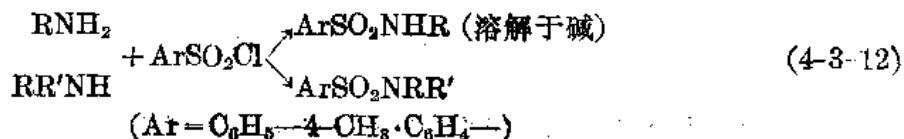
伯胺和仲胺用酰化法进行鉴定，叔胺一般用季铵化。虽然差不多各种胺都能形成水合物，但水合物的制备主要用于叔胺。

一、苯甲酰胺的制备

实验通法见第 332 页(这个实验步骤对胺也适用)。

适用范围：醇、硫醇和酚发生相同的反应。应对得到的衍生物测定氮含量。

二、苯磺酰胺和甲苯磺酰胺的制备及欣斯伯分离法



实验通法见第 443 页。

适用范围：这个分离反应只对于链长达到 6 个碳原子的胺才较为满意。得到的磺酰胺是很稳定的化合物，难以水解分裂。因此为了回收胺，伯胺的磺酰胺必须用浓硫酸煮沸 24~36 小时，仲胺的磺酰胺要煮沸 10~12 小时。有效的裂解方法是用 48% 氢溴酸或在冰醋酸和酚中用 30% 氢溴酸处理^[1]。

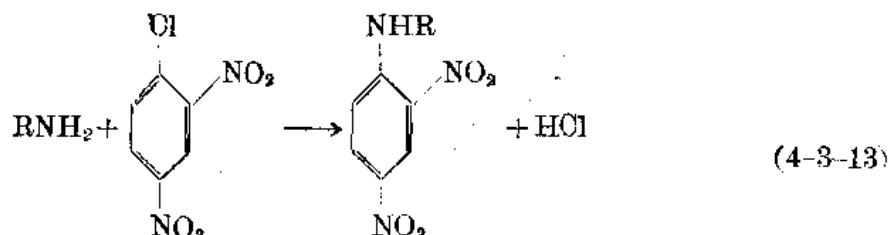
三、苯基硫脲的制备

实验通法见第 350 页。

[1] 参见 H. R. Snyder 等, J. Am. Chem. Soc. 74, 2006, 4864 (1952)。

就水溶性和低分子量胺而言, 异硫氰酸苯酯和胺的反应在水中进行(放置过夜),

四、2, 4-二硝基苯衍生物的制备



置 1 克胺和等摩尔的 2, 4-二硝基氯苯(注意! 对皮肤有刺激性)于 10 毫升酒精中, 加入 2 克无水醋酸钠或无水碳酸钾。混合物加热回流 30 分钟, 倾入冷水中, 滤集产物, 用水洗涤, 以酒精重结晶。

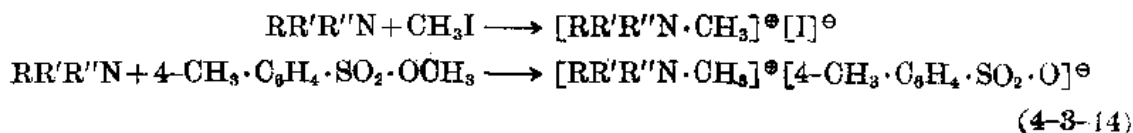
五、苦味酸盐的制备

取 0.2 克胺溶于 2 毫升 95% 酒精, 加入 3 毫升饱和苦味酸 95% 酒精溶液, 缓缓加热 1 分钟, 缓慢地冷却, 滤集产品, 用酒精重结晶。

如果胺是水溶性的, 可取胺的水溶液, 加入稍为过量的饱和苦味酸水溶液(在冷水中溶解度约为 1%), 放置片刻, 激烈振摇, 滤集沉淀, 从水、乙醇或苯中重结晶。

适用范围: 虽然在这种条件下, 某些芳烃也形成苦味酸盐, 这些盐常常不能重结晶。注意: 苦味酸盐加热可能要爆炸。

六、碘甲烷和甲苯磺酸甲酯衍生物的制备



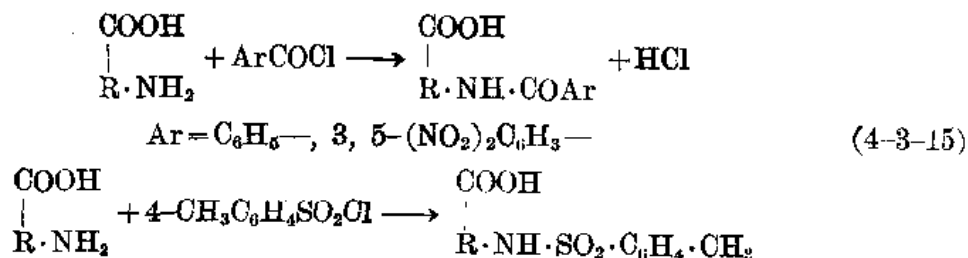
实验通法见第 442 页。

季铵盐的重结晶有时用二氯甲烷/乙醚相当适合。

第五节 氨基酸

氨基酸可以用鉴定胺和羧酸的方法进行鉴定, 通过氨基反应生成的衍生物更为适合, 氨基酸没有熔点, 只有不太明显的分解点。

一、苯甲酰、3, 5-二硝基苯甲酰和对甲苯磺酰衍生物的制备



取1克氨基酸溶于25毫升水,加入3克碳酸氢钠,在冷却下,滴加1.5毫升苯甲酰氯,然后激烈振摇10分钟,制备对甲苯磺酰衍生物时,需3~4小时,用稀盐酸酸化,滤集沉淀,以水、稀酒精或酒精重结晶。

二、脲基醋酸衍生物的制备



取0.5克氨基酸溶于25毫升2%氢氧化钠溶液中,加入1克异氰酸苯酯(或异氰酸萘酯),振摇5分钟,放置25分钟。滤除不溶的双芳基脲后,加稀盐酸到刚果红呈酸性,滤集析出的脲基醋酸,用冷水洗涤,以水或酒精重结晶。

三、纸层析

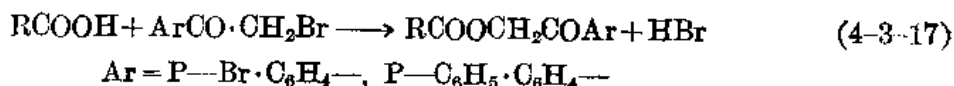
采用上行展开法(见第56页)。

常用的展开溶剂有酚的饱和水溶液,正丁醇-醋酸-水(4:1:1)和戊醇-吡啶-水(35:35:30)。层析谱用N-CN指示剂喷洒显色。这方法除测得比移值(R_f)外,也呈现出氨基酸的特征性颜色,此色对于鉴定是一个重要的辅助指征。

层析纸谱首先在104~110°C干燥5分钟,然后喷洒N-CN指示剂;在105°C加热1~2分钟后显出氨基酸的斑点。

第六节 羧酸

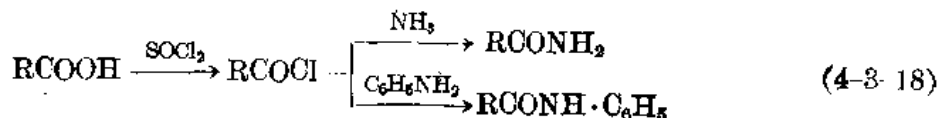
一、对溴苯甲酰甲酯和对苯基甲酰甲酯的制备



实验通法见第163页。

适用范围:在酯的制备期间,反应溶液不应呈碱性。存在比较多的氯化钠或氯离子时,析出难溶的对溴苯甲酰甲基氯(熔点117°C),这对反应有干扰,相应的氨基酸和某些二羧酸、羟基羧酸也难于制备这类衍生物。

二、酰胺和酰替苯胺的制备



取1克羧酸加5毫升亚硫酸氯和1滴二甲基甲酰胺,加热回流(装接氯化钙干燥管)15~30分钟。冷却后,把反应混合物倒入15毫升冰冷的浓氨水中,滤集产物,以水或稀酒精重结晶。

制备酰替苯胺时,从氯化反应液中蒸去过剩的亚硫酸氯。冷却后,加入1克苯胺的苯(10毫升)溶液,稍微加热。冷却,滤集产物,用稀盐酸洗涤除去过剩的胺,以水或乙醇重结晶。如果产物不能从苯溶液中结晶析出时,可用稀盐酸洗涤苯液,然后水洗,干燥,蒸去溶

剂,得到产物。

适用范围: 甲酸不能用这个方法鉴定,必须考虑到低沸点的羧酸酰氯(特别是乙酰氯和草酰氯)非常易挥发,最好是在室温放置数小时进行反应。易溶于水的酰胺用此法难以分离。在所有这些情况下,均推荐先用重氮甲烷(见第 434 页)把羧酸转变成甲酯,然后用浓氨水氨解。

三、N-苄基酰胺的制备

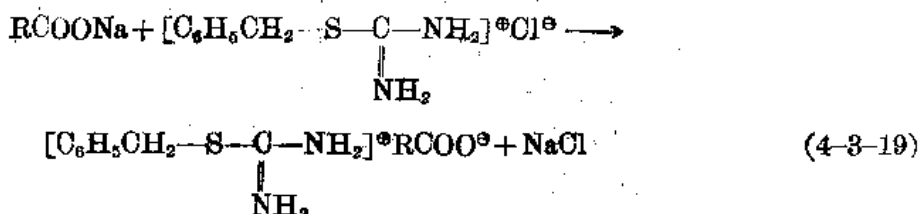
实验通法见第 334 页,酰氯的制备见第 345 页。

过剩的亚硫酸氯也可滴加无水甲酸使之分解,以此来代替蒸馏除去的方法,粗制酰氯再继续精制。

适用范围: 见本节二。

可用相应的酸酐代替酰氯,酸酐也可用这个方法鉴定。

四、S-苄硫脲盐的制备



取 0.25 克样品酸溶解或悬浮于 5 毫升热水中,加 4% 氢氧化钠溶液到酚酞呈中性。向这样得到的溶液(或取 0.25 克羧酸钠盐溶解于水中)里加 2 滴 0.1N 稀盐酸和 1 克 S-苄硫脲氯化物的水(5 毫升)或乙醇(10 毫升)溶液。把混合物置于冰水中冷却到结晶完全析出。有时重结晶(在稀酒精中)较难。

制备某些酸(例如琥珀酸)的盐时,反转试剂的混合次序,即把酸加到试剂溶液里能得到较好的结果。

第七节 酰胺和腈

腈和酰胺皂化生成相应的酰胺或酸。腈还原得到胺。

一、羧酸的制备

实验通法(碱性水解见第 347 页)。

如果酸化后羧酸不生成沉淀,可用碱性溶液按照第 163 页的方法制备对溴苯甲酰甲酯。

适用范围: 虽然酰胺用碱水解尚较为满意,但腈的水解却反应缓慢。最好是用酸水解(20% 盐酸 2 小时,或 70% 硫酸 1~2 小时)。

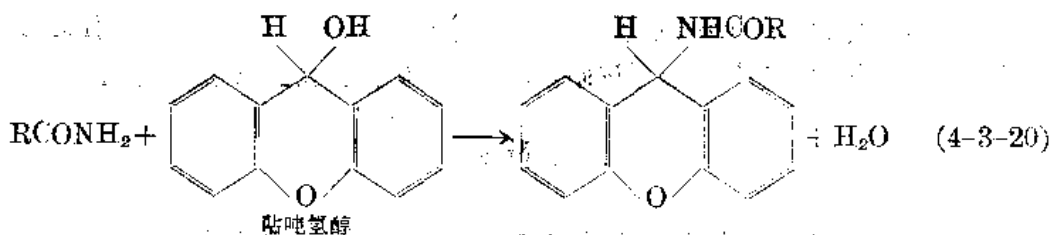
二、胺的制备(博沃-布兰还原)

取 1 克腈溶于 20 毫升无水酒精中,在 50~60°C 分批添加 1.5 克钠进行还原。冷却后,谨慎地加入 10 毫升浓盐酸,蒸去酒精。残余物中加 10 毫升 50% 苛性钠溶液碱化,生成的

胺同水一同蒸馏出来。胺的鉴定最好是在水溶液里用苯甲酰氯进行(见第 505 页)。

适用范围: 酰胺不被还原。得到的胺可直接在酒精溶液里转变成苯基肼脲。

三、夹氧蒽基酰胺的制备



取 0.5 克酰胺加到 7 毫升 7% 蒽二氢醇的冰醋酸溶液中, 振摇并放置 10 分钟。如果此时没有固体析出, 可置于水浴上加热(不超过 30 分钟), 放置冷却。滤集固体夹氧蒽基酰胺, 以二氧环己烷水溶液或醋酸重结晶。

第八节 羧酸酯

为了鉴定, 通常是把酯皂化, 然后分别测定两个水解产物。在许多情况下, 用氨解或酯交换法可制得相应的衍生物。

一、羧酸和醇的制备

取 2 克酯, 加 20 毫升 1N 苛性钠溶液, 加热回流到完全溶解。一部分反应混合物用于鉴定羧酸(见第 508 页), 另一部分加碳酸钾使饱和, 盐析出来的醇按照第三节进行鉴定。

适用范围: 非水溶性醇的酯进行水解时, 总是剩下不溶解的油层。如果是长链脂肪酸则生成肥皂。不能被碱水溶液水解的酯可用 10% 氢氧化钾酒精溶液进行水解, 不再做醇的测定。

关于皂化当量的测定见第 340 页。

适用范围: 多元酚的酯较难测定, 因为在水解期间酚会遭受氧化(变色并多消耗碱), 空间位阻大的酯不能被碱水解。

二、3, 5-二硝基苯甲酸酯的制备

实验通法见第 343 页。

适用范围: 本法可用于大多数简单的酯。和浓硫酸发生反应的醇的酯(例如叔醇、容易树脂化的烯醇)不能用这个方法。高分子量的酯不是反应很慢, 就是完全不反应。

三、酰胺的制备

实验通法见第 334 页。

适用范围: 这个反应只对于甲酯或最好是乙酯才能顺利地进行, (所谓“活化酯”是例外, 见第 337 和 163 页)。高级醇的酯必须预先进行甲醇解。

取 0.1 克钠溶解于 10 毫升无水甲醇中, 加入 0.6~1 克酯煮沸 30 分钟。蒸去过量的甲醇, 残余物直接进行氨解。

第九节 卤代烃

按照第一章第二节判断是那类的含卤化合物。

偕二卤化物和三卤化物(除甲烷衍生物外)水解(见第 157 页)后, 用普通的方法检查醛或羧酸。芳基氟和芳基氯可以通过硝化或氯磺化转变为衍生物(见下节)。

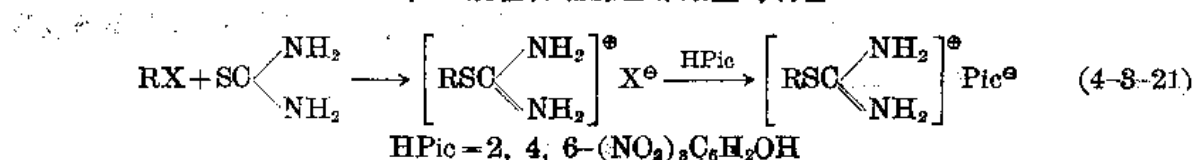
一、酰替苯胺的制备

(参见第 405 页)

取 0.4 克镁屑, 加碘使之活化, 加入 1.2 克卤化物的无水乙醚 (5 毫升) 溶液。反应完毕后, 倾出乙醚溶液, 此后或者加入 3~4 克固体二氧化碳 (→羧酸), 或者加入 4.5 毫升 10% 异氰酸苯酯的乙醚溶液 (→酰替苯胺)。10 分钟后加入 20 克碎冰和 1 毫升浓盐酸, 搅拌, 分出醚层, 干燥, 蒸去乙醚。

几乎全部脂肪族卤化物以及芳香族溴化物和碘化物都能发生反应(见第 402 页)。

二、S-烷基异硫脲苦味酸盐的制备



实验通法和当量测定见第 168 页。

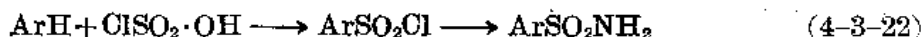
适用范围: 本法只适用于脂肪族卤化物。

第十节 烃

一、芳香烃

芳香烃的鉴定可利用核上的取代反应或侧链的氧化, 有时也可制备成苦味酸盐。

(一) 磺酰胺的制备

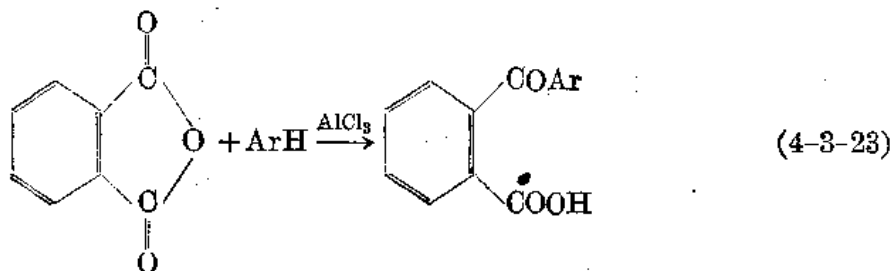


实验通法见第 443 页, 注意事项亦见本章第十四节。

适用范围: 多数简单的芳基卤和烷基苯反应均得到很好的结果。卤代甲苯氯磺化时必须在 50°C 加热 10 分钟。多卤代苯需要更激烈的条件 (100°C, 1 小时, 不用溶剂)。

这个反应也可应用于芳香醚。

(二) 邻-芳酰基苯甲酸的制备



实验通法见第 258 页。

芳香卤也可用这个方法得到满意的鉴定。如果芳酰基苯甲酸不立即结晶,则放置过夜。

按照第二章第一节所述的方法进行芳酰基苯甲酸的当量测定。未知的芳香族化合物的分子量按下式计算:

$$\text{分子量} = \text{当量(芳酰基苯甲酸)} - 148.1$$

(三) 硝基衍生物的制备

实验通法见本篇第一章第二节,得到的硝基化合物按照本章第十一节进行鉴定。

(四) 苦味酸加成物的制备

取等量的苦味酸和样品在水浴上熔融。冷却后,把熔融物粉碎并重结晶。如果重结晶时加成物发生分解,就只用乙醚洗涤 1 或 2 次,然后干燥。

以相似的方法制备收敛酸和苦酮酸的加成物。

(五) 用高锰酸钾或铬酸氧化

实验通法见第 280 页。

适用范围: 参见第 280 页。邻二烷基苯只能在碱性条件下氧化,用铬酸在醋酸中氧化时发生分解。某些多环芳香族化合物(萘、菲)用铬酸氧化转变为醌。

二、饱和脂肪烃(烷烃和环烷烃)

饱和烃通过其化学惰性,或对于普通实验试剂很低的反应活性得到确认。在简单的情况下,可以测定物理常数来进行鉴定(熔点、沸点、折光率、密度、分子折光)。

三、不饱和脂肪烃

要对于烯烃的鉴定提出一个通用的方法是不可能的。在许多情况下,可以通过溴的加成产物(参见第 208 页),用高锰酸钾氧化双键(参见第 295 页),臭氧化转变为醛(参见第 214 页),和环氧化并重排为酮或醛(参见第 210 页)来进行鉴定。臭氧化和氢化(参见第 230 页)可用于烯烃的定量测定。

(一) 转变为羰基化合物(以 2, 4-二硝基苯肼进行鉴定)

实验通法见第 448 页。

制备环氧化物可以用工业的 40% 过醋酸^[1]。

适用范围: α , β -不饱和羧酸不起反应。双键在分子内部(不是在两端)的烯烃生成异构化的酮。

(二) 炔衍生物的水合作用

实验通法见第 207 页。

生成的酮以 2, 4-二硝基苯肼进行鉴定^[2]。

第十一节 硝基和亚硝基化合物

将硝基和亚硝基化合物在酸性溶液中还原为相应的胺,然后按照本章第四节进行鉴定。

[1] J. G. Sharefkin and H. E. Shwartz, Anal. Chem. **33**, 635 (1961).

[2] 参见 J. G. Sharefkin and E. M. Boghosian, Anal. Chem. **33**, 640 (1961).

一、用锡和盐酸还原制备胺

实验通法见第 420 页。

二、用水合肼和阮来镍还原制备胺

实验通法见第 419 页。

适用范围：用锡和盐酸还原后，加碱时经常析出锡酸沉淀，而把生成的胺吸附。在这种情况下，应当设法把胺用水蒸气蒸馏出来。还原氧化偶氮、偶氮和次联氨基化合物也得到相应的胺。

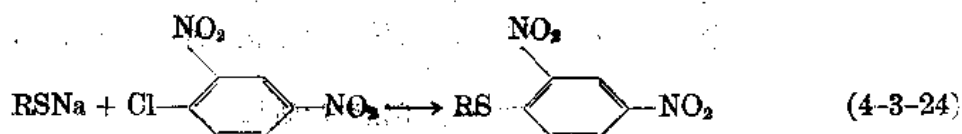
第十二节 硫醇和硫酚

硫醇和硫酚按照类似其含氧同系物的方法转变成相应的衍生物。

一、3, 5-二硝基硫代苯甲酸酯

实验通法见第 330 页。

二、2, 4-二硝基苯硫醚的制备



实验通法见第 274 页。

三、2, 4-二硝基苯硫的制备

取 1 克硫醚溶于最少量的冰醋酸中，滴加 4 毫升 30% 过氧化氢并置于水浴上加热回流。放置过夜后，加 20 毫升冰水，过滤，残余物用苯或庚烷重结晶。

四、当量的测定^[1]

精确称取约 0.2 克硫醇，溶解于 50~100 毫升 20% 乙醇中，以淀粉为指示剂，用 0.1N 碘的碘化钾溶液进行滴定（并作空白试验）。

$$\text{当量} = \frac{\text{样品重(克)} \times 1000}{\text{碘溶液(毫升)} \times \text{当量浓度}}$$

适用范围：也能测定黄原酸的钠盐和钾盐。

第十三节 酚

酚的鉴定以类似于醇的方法用酰氯和异氰酸酯可得到满意的结果。许多酚生成结晶很好的三溴酚。

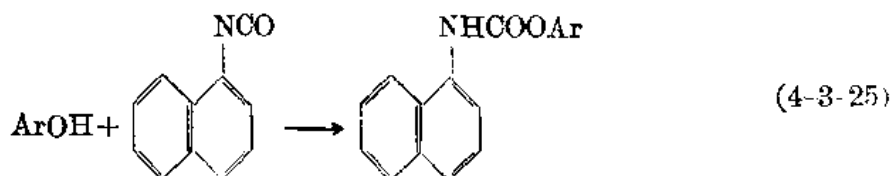
[1] 关于硫醇的络合测定法参见 W. Oelener and Heubner, Chem. Tech. 10, 432 (1964)。

一、苯甲酸酯、对硝基苯甲酸酯的制备

实验通法见第 330 页。

适用范围：醇、硫醇和胺也起反应。

二、氨基甲酸酯的制备



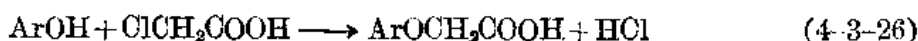
实验通法见第 350 页。

适用范围：见本章第三节。α-萘氨基甲酸酯一般比苯氨基甲酸酯更好。加入数滴干燥吡啶对反应有催化作用。

三、溴酚的制备

实验通法见第 253 页。

四、芳氧基醋酸的制备



取 1 克酚溶于 4 毫升 10*N* 苛性钠溶液中，加入 1.25 克一氯醋酸和 1~2 毫升水，使固体完全溶解成为均匀的溶液。置于水浴上加热 1 小时后，冷却，用 10~15 毫升水稀释，加盐酸到刚果红呈酸性。用 50 毫升乙醚提取，乙醚提取液先用 10 毫升水洗涤，然后用 5% 碳酸钠溶液萃取数次，每次用 25 毫升。碳酸钠萃取液加稀盐酸酸化（当心起泡沫），滤集沉淀，以水重结晶。

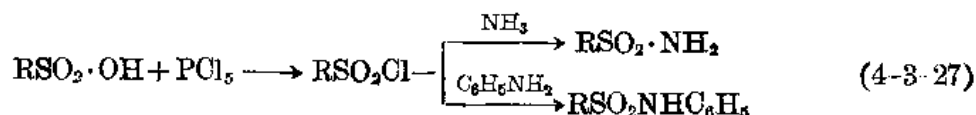
适用范围：芳香核上有亲电取代基存在时，妨碍反应的进行。

第十四节 磺 酸

鉴定磺酸所用的方法本质上和鉴定羧酸的方法相同。

一、S-苯硫脲磺酸盐的制备

实验步骤见本章第六节。

二、磺酰胺的制备^[1]

关于磺酰氯的制备见第 247 和 443 页实验通法。酰胺的制备见第 334 页实验通法。制

[1] 关于磺酰胺的裂解见第 505 页。

备酰替苯胺时, 必须用充分过量的苯胺和磺酰氯作用以中和生成的盐酸, 用稀盐酸使最终产物沉淀出来, 然后重结晶。

三、当量的测定

以类似于测定羧酸当量的方法, 用 0.1N 苛性钠溶液以酚酞为指示剂进行滴定。

适用范围: 计算时不应忘记多数磺酸都含有结晶水, 因为它们一般是吸湿性的, 也难以处理。

第四章 有机混合物的分离^[1]

第一节 绪 论

混合物的分离和鉴定是化学家常常遇到的一个问题,和常规的无机分析不同,在有机化学中,有时是错综复杂的,需要根据各种化合物不同的理化特性,选择适当的方法进行分离。

目前,在化学实验室里,各种专门的分离技术,例如层析分离法(柱层析、薄层层析和气相层析等,参见第一篇第二章),逆流分配、电泳和膜分离技术等已被广泛应用。对于成分复杂、含量极微的天然产物而言,近来高压液相色谱的应用极大地提高了分离效率。另外,气相色谱和质谱连用,并配备电子计算机,使有机化合物的分离和结构测定更向前迈进了一大步。有关细节可参阅专门的参考书^[2]。

从广义而言,混合物的分离方法可分为三大类:

(一)根据各物质的不同化学性质进行分离

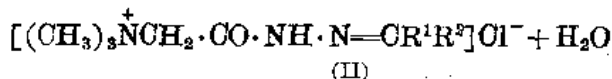
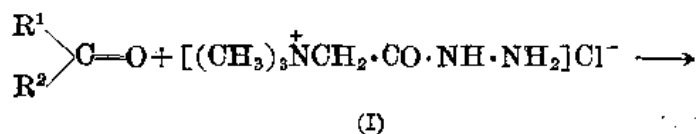
甲苯和苯胺的混合物可用稀盐酸萃取予以分离,苯胺形成盐酸盐溶解于水层,而甲苯不溶解。水层中和后即得到苯胺。酚和甲苯的混合物可用稀氢氧化钠处理,酚则形成酚钠溶于水层而与甲苯分离开来。上述例子只不过是利用了物质在酸性溶液中化学性质的差异。另外如二丁醚和氯苯混合物的分离。二者中因只有二丁醚能溶解于浓硫酸中,待分去氯苯后加水稀释,仍可得到二丁醚。对于不饱和化合物,因浓硫酸会引起聚合、磺化等作用,而无法回收原来的化合物,所以浓硫酸的应用受到限制。

用碳酸氢钠的稀溶液可把酚和酸分开。稀碳酸氢钠不能把弱酸性的酚(或烯醇)转变成盐,可用乙醚抽提或其他方法将酚除去;而酸成为钠盐而留在溶液里,酸化后可回收酸。

伯胺、仲胺和叔胺的混合物可用欣斯伯法(参见 505 页)进行分离。

醛类,如苯甲醛同液体烃或其他不溶于水的中性液体化合物的分离,可用亚硫酸氢钠溶液。醛形成亚硫酸氢盐的加成化合物,它是固体,可滤出来。加成物和稀酸或碳酸钠溶液共热时,重新分解成原来的醛。

利用吉腊德-T (Girard-T) 试剂^[3]分离酮和其他不溶于水的中性化合物是一个有价值的方法。吉腊德-T (I) 和羰基化合物反应生成一个新的季铵盐 (II):



(II) 是一个极性化合物,能溶于水。用乙醚抽提除去非水溶性化合物后,留在水层里的季铵

[1] Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, Longman London and New York, 1978.

[2] 大岳望等,物质の単离と精制,东京大学出版社,1976年。

[3] 参见试剂附录。

盐加稀盐酸,使季铵盐水解又得到原来的酮。

(二)根据各物质在水溶液里挥发性的差异进行分离

这个方法一般是用于分离水溶性化合物,也用于其中一个成分是微溶于水的混合物的分离。水溶性化合物包括醇、醛、酮、酸、酯、胺和腈等的低级同系物以及带二个或二个以上的羟基或氨基的化合物,带羟基、氨基的二元酸和多元酸,磺酸及其盐类。带有一个官能团的化合物通常能随水蒸气蒸发;带有二个或二个以上官能团的(氨基、羟基或羧基),一般是不能随水蒸气蒸发。能随水蒸气蒸发的有机碱或酸的盐类,可以用非挥发性的强无机酸(硫酸或磷酸)或碱(氢氧化钠或氢氧化钾)分解,通过水蒸气蒸馏把有机碱或酸从水溶液或悬浮液中蒸馏出来。弱碱或弱酸的盐(例如羧酸的胺盐或铵盐及某些酚的碱金属盐)在水中煮沸时,即能发生水解。碱性或酸性化合物可随水而蒸馏出来。应当注意磺酸及其盐没有挥发性。这个方法唯一的缺点是,某些化合物在 100°C 的碱或酸的水溶液中可能要分解、聚合或发生其他的变化。例如糖类易被碱分解,有时要在 $\text{pH } 7$ 蒸去溶剂予以分离,或最好在减压下蒸发。

分离水溶性混合物的基本程序是:

1) 蒸馏混合物的水溶液。

2) 蒸馏混合物的碱性(加氢氧化钠)溶液。

3) 蒸馏混合物的酸性(用硫酸或磷酸)溶液。残余物为非挥发性成分,必须把无机盐分去,再用适当的方法将各个成分互相分开。

上述分离程序的实例列举如下:(1)二乙胺和正丁醇混合物的分离。先加入足够的稀硫酸把碱中和,再用水蒸气蒸馏除去醇。残余物中加入氢氧化钠并反复进行蒸馏以回收胺。(2)二乙基甲酮和醋酸混合物的分离。可用足够的稀氢氧化钠溶液处理,把醋酸转变成醋酸钠,然后进行水蒸气蒸馏。酮即随水蒸气而蒸出,醋酸钠则留在烧瓶里。残余物用稀硫酸酸化,释放出醋酸后再用水蒸气蒸馏或萃取法予以分离。

(三)根据各物质的物理性质进行分离

当以上两种方法不能满意地分离混合物时,可采用纯粹的物理方法。譬如挥发性液体混合物可以进行分馏;非挥发性固体混合物常常利用其在惰性溶剂中溶解度的差异进行分离,如逆流分配、分步结晶;某些具有升华性的物质可进行分步升华。在此应当着重指出的是各种层析分离法的发展(详见第一篇第一章),柱层析已被用作工业生产上的分离方法,制备性薄层层析、电泳等也都受到广泛的应用。

第二节 混合物的预试验

(一)液体混合物

1) 物理性质

观察混合物的气味、粘度和颜色。

2) 在水中的溶解度

用移液管取 1.0 毫升混合物置带刻度的小试管中,加入 1 毫升水并加以振摇。观察是否完全或部分溶解和有否发生化学反应的迹象。如果没有完全溶解,再加些水(每次 1 毫升)观察:(1)混合物是否完全溶解;(2)倘若有部分不溶解,它比水层轻,还是比水重。如果

形成乳浊液,可以认为混合物中至少有一个成分不溶于水和至少有一个成分是水溶性的.用石蕊和酚酞检查所得到的水层,如果呈酸性反应,再用 5% 碳酸氢钠溶液进行检查.

3) 是否含有水

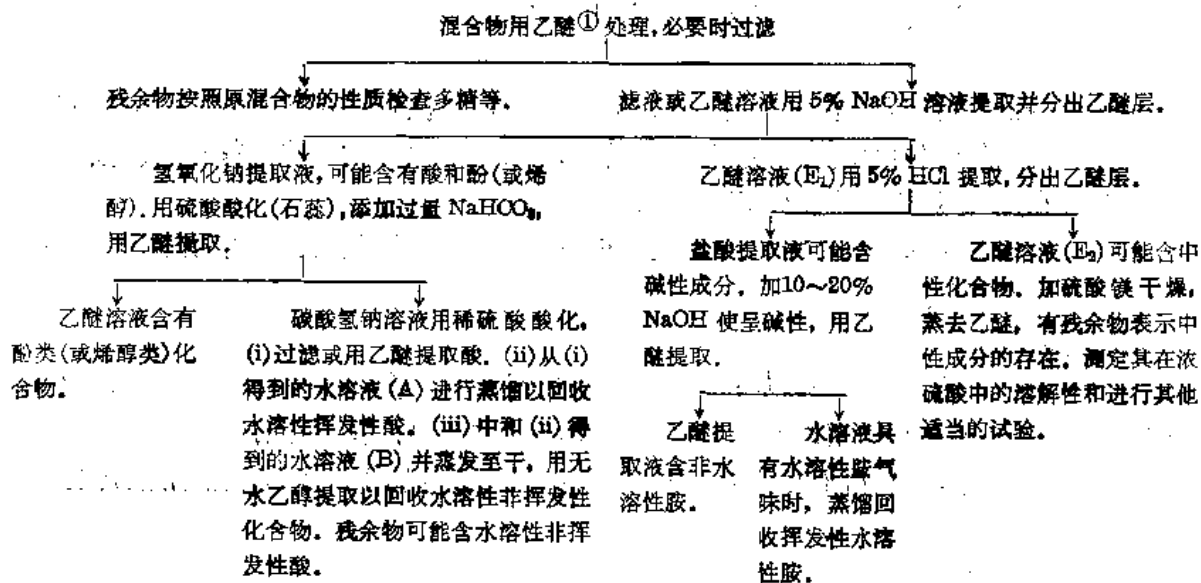
用下列方法检验混合物中是否有水:

- (1) 观察混合物和乙醚或苯的混溶情况.
- (2) 观察混合物是否能使无水硫酸铜变色.
- (3) 取少量进行蒸馏并注意其沸点和馏出液的性质.
- (4) 取 3 毫升混合物和 3 毫升干燥甲苯置 10 毫升干燥的蒸馏烧瓶中,慢慢地加热蒸馏,收集 2 毫升馏出液.用 5 毫升干燥甲苯稀释上述馏出液并振荡,静置.如果分成两层或在甲苯中有明显的滴状物,表示混合物中有水.

4) 蒸馏情况

如果原来的混合物不是水溶液,取 5 毫升(或 10 毫升)置 10 毫升(或 25 毫升)蒸馏烧瓶中.把烧瓶浸入装有冷水的烧杯中并逐渐加热至沸.观察蒸馏出来的液体的沸点并分别收存以备随后的检查.测定残余物对水的溶解度,如果溶于水按表 4-4-2 进行试验;如果不溶于水参照表 4-4-1 进行.

表 4-4-1 分离非水溶性混合物的通用顺序



① 或其他适合的溶剂.

5) 元素的检测

如果混合物是水溶液,取少量(约 1 毫升)置铂箔上或小坩埚中,蒸发至干.取残余物的一部分做元素的检查(见 486 页),另一部分用作灼烧试验(见下).

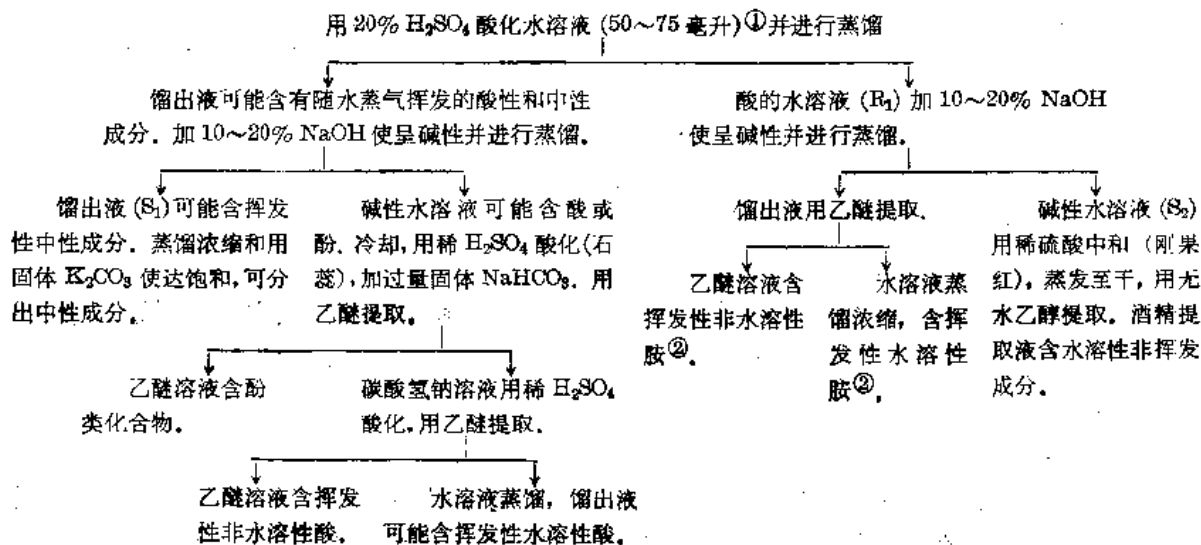
如果混合物中没有水就直接进行元素试验.

6) 灼烧试验

放置 0.1~0.2 克混合物于瓷坩埚中,加盖,首先在小火焰上缓缓加热,最后强烈灼烧.观察:

- (1) 易燃性和火焰的性质(譬如冒烟或其他).
- (2) 放出的蒸气或气体的臭味(注意!).

表 4-4-2 分离水溶性混合物的通用顺序



① 用 6~10 克固体混合物或取在沸水浴上蒸发后的剩余液体 6~10 克加水配制, 或用含有 6~10 克溶质的原溶液加水稀释而成。

② 用苯磺酰氯或对甲苯磺酰氯分离伯、仲和叔胺的混合物(欣斯伯方法)。

(3) 灼烧后是否留有残渣(用盐酸沾湿并用铂丝进行试验)。

7) 其他试验

取 1 毫升混合物加 5% 氢氧化钠溶液, 直到呈强碱性; 注意是否有油或固体析出, 是否有氨放出和发生任何颜色变化。加热至沸再冷却, 和原来混合物的气味进行比较(气味变了表示有酯存在)。添加稀盐酸并观察其结果。

取 1 毫升混合物加盐酸直到呈强酸性。注意是否放出气体或析出固体。添加稀氢氧化钠溶液并观察其变化。

8) 分类反应

分别取混合物的一小部分测定其和下列分类试剂作用: (1) 溴的四氯化碳溶液; (2) 高锰酸钾溶液; (3) 硝酸银酒精溶液; (4) 2, 4-二硝基苯肼试剂; (5) 色夫试剂; (6) 乙酰氯; (7) 苯甲酰氯(在氢氧化钠溶液存在下); (8) 金属钠(只有混合物不含水时才用钠进行试验); (9) 三氯化铁溶液; (10) 溴水。

(二) 固体混合物

1) 物理性质

观察颜色、气味和结晶的形状, 如果可能的话用放大镜或显微镜进行观察。

2) 在水中的溶解度

取 1 克样品测定其在水中的溶解度。如果怀疑是否有部分混合物溶解, 用滴管取出上清液, 在水浴上蒸发至干。观察是否有残渣, 并检查水溶液或悬浮液对石蕊和酚酞的反应。

3) 元素的检测

4) 灼烧试验

置 0.1~0.2 克混合物于带盖的瓷坩埚中或一片铂箔上; 首先缓缓加热, 最后强烈灼烧。观察:

(1) 混合物是熔融还是发生分解。

(2) 可燃性和火焰的性质(譬如发烟或其他)。

(3) 灼烧后是否留有残渣(用盐酸浸湿并用铂丝进行试验)。

5) 其他试验

取 0.5~1 克混合物试验其对 5% 氢氧化钠溶液、5% 碳酸氢钠溶液和 5% 盐酸的溶解性能(详见液体混合物)。

6) 分类反应

分别取混合物的一小部分测定其对下列分类试剂的作用(某些试验可以用水溶液或悬浮液进行)。

所用分类鉴别试剂与检查液体混合物时用的试剂相同(除金属钠以外)。

仔细考察上述试验的结果, 将会得到更多有用的资料和预示要选用下述分离方法中的那一种。如果没有氮存在, 就不需要进行碱的分离。

第三节 非水溶性混合物的分离

如果非水溶性混合物是液体, 取少量(约 4 毫升)混合物置蒸发皿中, 在水浴上蒸发以测定其挥发性成分的含量。如果在沸水浴的温度下溶剂能蒸馏出来, 最好在水浴上把溶剂蒸去。把得到的剩余物溶于乙醚。

置 15~20 毫升液体混合物于 50 毫升蒸馏烧瓶中, 配备好蒸馏装置, 在沸水浴上加热到没有液体蒸馏出来, 馏出液再进行蒸馏, 如果重蒸液是单一物质时, 以通常的方法予以鉴定。残余物(R)溶于乙醚, 所用比例如同溶解固体混合物。

分离步骤一 酸性成分的提取和分离

取 5~10 克固体混合物(或在水浴上蒸去溶剂后得到的残渣)加 50 毫升纯乙醚或其他适合的非水溶性的溶剂(例如氯仿、二氯甲烷等)。如果有残余物, 滤出, 最好经过砂芯漏斗过滤并用少量乙醚洗涤。得到的固体进行适当的检查。将乙醚溶液(或乙醚滤液)置小分液漏斗中, 用 5% 氢氧化钠溶液萃取, 通常提取三次, 每次用 15 毫升, 直到酸性成分全部除去。剩余的乙醚溶液(E_1)留作分离步骤二用。合并氢氧化钠提取液, 用 15~20 毫升乙醚洗涤, 弃去乙醚洗液。用稀硫酸中和碱提取液使对石蕊显酸性, 然后添加过量的固体碳酸氢钠。或者用于冰作二氧化碳来源, 使氢氧化钠提取液吸收二氧化碳达饱和。

碳酸氢钠溶液用 20 毫升乙醚提取二次, 以分离除去可能存在的酚类或烯醇类化合物; 乙醚提取液蒸除乙醚, 残余物进行酚(或烯醇)的检测。

剩余的碳酸氢钠溶液用稀硫酸中和到刚果红呈强酸性。如果析出固体, 滤集。滤液或酸化了的溶液用 20 毫升乙醚提取二次, 保留水溶液(A)。蒸去乙醚以后剩余的酸(如果是固体)和前面滤集的固体合并, 并进行鉴定。

滤液(A)进行蒸馏, 馏出液只要对石蕊是酸性都收集。在蒸馏期间蒸馏烧瓶内析出固体时, 再加水使溶解。烧瓶内的残余物(B)放置一边。鉴定馏出液中的挥发性酸。一个简单的方法是用氢氧化钠溶液中和到恰好中性, 蒸发至干, 得到的钠盐转变为 S-苯基异硫脲盐(参见第 520 页)。

蒸馏烧瓶内的残余物(B)仍可能含有水溶性的非挥发性酸。将残余物(B)冷却, 用稀氢氧化钠溶液中和到刚果红呈中性, 在水浴上减压(水泵)蒸发至干(残余盐 C)。用镍刮刀尖

取少量蒸干的残余盐(C), 置本生灯火焰中, 观察是否发生炭化。如果发生炭化表示有有机物存在, 用25毫升热乙醇抽提上述固体残余物。蒸去酒精, 剩下的残渣予以鉴定。残余物(C)含有水溶性的钠盐、非挥发性酸, 后者可制成S-苄基异硫脲盐进行鉴定。

分离步骤二 碱性成分的萃取

乙醚溶液(E_1)用5%盐酸萃取, 每次15毫升直到碱性成分完全除去, 通常提取2或3次就够了。保留余下来的乙醚溶液(E_2)用于分离中性成分。合并酸提取液, 用15~20毫升乙醚洗涤, 如同步骤一弃去乙醚洗液。用10~20%氢氧化钠溶液把酸提取液中和到碱性, 如果析出碱性成分, 用乙醚提取, 蒸去乙醚, 鉴定其残余物。如果也有水溶性碱存在时, 可借助其特有的氨味得以确认。用乙醚提去非水溶性碱以后剩余的水溶液, 通过蒸馏分离水溶性碱, 只要馏出液对石蕊是碱性就予以收集。借助异硫氰酸苯酯(参见349)或其他方法进行鉴定。

分离步骤三 中性成分

步骤二经酸提取后剩下的乙醚溶液(E_2)应当只含有下列中性化合物: 不饱和烃、饱和脂肪烃、环烷烃、芳烃、卤代烃、醇、醚、酮、酯、酸酐、醚、缩醛、内酯、硝基、亚硝基、偶氮化合物、腈、砒、硫化物等。加少量硫酸镁干燥, 蒸去乙醚, 如有残余物即表示有中性化合物存在于混合物中。取部分试验其在浓硫酸中的可溶性, 如果上述残余物溶于硫酸, 将酸溶液慢慢并小心地注入冰水中, 注意是否能再得到任何化合物。检查主要残余物的均匀性, 如果是一混合物, 根据挥发性、惰性溶剂中溶解度的差异以及和水解剂或其他试剂反应的不同, 设计实验步骤, 以进行分离各种成分。

上述分离非水溶性混合物的步序简要地列表如下(表4-4-1)。如果混合物是液体, 挥发性溶剂要预先除去。

第四节 水溶性混合物的分离

水溶性混合物可以是固体或是液体。液体混合物的预试验可预示是否有挥发性溶剂存在(即在沸水浴上可能蒸发除去的)。如果有挥发性溶剂存在, 取混合物20克在水浴上蒸馏直至没有液体蒸出, 挥发性溶剂另行鉴定。残余物(R)溶于水按下述处理固体混合物的方法进行。

分离步骤一 酸溶液的蒸馏和挥发性酸性和中性化合物的分离

混合物是固体时取6~10克溶解于50~75毫升水, 混合物是液体时取相当于6~10克残余物(R)(在沸水浴上不能蒸发除去的量)用50~75毫升水稀释, 混合物是水溶液时取相当于所含溶质为6~10克的量即足够, 必要时加水稀释到50~75毫升。上述溶液用足够量的20%硫酸酸化使所有酸性化合物的盐分解, 加入的酸要稍为过量, 许多有机酸对刚果红呈酸性反应, 因此加入的硫酸需要稍微超过混合物中酸对刚果红的反应终点。如果有不溶解的酸性成分析出, 滤出并予以鉴定。酸溶液进行蒸馏直到馏出液出现混浊或对石蕊显酸性, 或收集到100~150毫升馏出液。在后一种情况下, 如果蒸馏烧瓶内的液体减少到原来容积的四分之一时, 再加一些水。蒸馏烧瓶内的残余物(R_1)留待步骤二进行分离。

馏出液可能含有挥发性中性化合物和挥发性酸及酚。馏出液中添加稍过量的10~20%氢氧化钠溶液, 然后蒸馏到所有的挥发性有机化合物都蒸出来为止。必要时测定馏出液的

折射率或用特殊的化学试验(譬如检查羰基化合物用 2, 4-二硝基苯肼试剂)来确证蒸馏是否完全。保留馏出液(S_1)用步骤四进行分离。

蒸去挥发性中性化合物的碱溶液冷却后,用稀硫酸中和到对石蕊显酸性,再添加过量的固体碳酸氢钠。上述碳酸氢盐溶液用 20 毫升乙醚提取 2 次。合并乙醚提取液,蒸去乙醚,剩余的酚(或烯醇)予以鉴定。然后用稀硫酸仔细地把碳酸氢盐溶液酸化,如有酸性化合物析出,用 20 毫升乙醚提取 2 次;如果酸化后得到的是澄清溶液,进行蒸馏并收集水溶性挥发性酸的馏出液。酸的鉴定参见第 495 页。

分离步骤二 碱溶液的蒸馏

除去挥发性酸性和中性化合物后留在蒸馏烧瓶里的溶液(R_1),用 10~20% 氢氧化钠溶液处理使呈明显的碱性。如有固体析出,滤集并予以鉴定。碱溶液蒸馏到再没有挥发性碱馏出(馏出液不混浊了或对石蕊不显碱性,水溶性碱还有特征的气味),在蒸馏期间,如果烧瓶内的溶液变得过浓时,再多加些水。(蒸馏烧瓶内的溶液(S_2)留作步骤三分离用)如果挥发性碱性化合物是不溶于水的,用 20 毫升乙醚提取 2 次,蒸去乙醚鉴定所得到的碱。水溶性胺可以用异硫氰酸苯酯予以鉴定,最好是将碱蒸馏浓缩,前半部分的馏出液予以单独收集。

分离步骤三 不能随水蒸汽挥发的化合物

步骤二剩在蒸馏烧瓶里的碱溶液(S_2)可能含有水溶性非挥发性酸性、碱性或中性化合物。加稀硫酸于碱性溶液(S_2)使对刚果红正好为酸性,蒸发至干,残余固体用煮沸的无水酒精萃取。当不溶性盐置刮刀上,在本生灯火焰中灼烧时,无炭化的痕迹即表示萃取完全。

分离步骤四 水蒸汽挥发性中性化合物

步骤一得到的溶液(S_1)含有水溶性中性化合物,浓度常常是很稀的,最好是通过蒸馏予以浓缩,馏出液收集到为原来溶液体积的三分之一或二分之一,必要时可重复蒸馏。加固体碳酸钾使浓缩的馏出液达饱和,中性化合物常常可能会被盐析出来。如果出现中性化合物的液层,将其分出。加固体无水碳酸钾于此液层(它常常是含有较多的水),如果又形成一水层,分出水层,有机层中,再加无水碳酸钾。鉴定得到的中性化合物。

注意:某些中性化合物(例如甲醇)不能被碳酸钾盐析出来,蒸馏上述碳酸钾饱和水溶液经常能得到相当纯的有机化合物或至少是足够浓缩的,能直接制备某种衍生物用的。

第五章 有机化合物特征表

表 4-5-1 醇 类

醇	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	对硝基苯 甲 酸 酯	3, 5-二硝基 苯 甲 酸 酯	3-硝基邻苯 二甲酸单酯	苯氨基甲 酸 乙 酯	α -萘氨基 甲酸乙酯
甲醇		64.5	96 (179.5)	109	153	47	124
乙醇		78	57	93	157	52	79
异丙醇		82	110	122	153	88	106
叔丁醇	25	82.5	116	143		136	101
丙醇		97	35	74	145	57	80
丙烯醇		97	29	50	124	70	109
仲丁醇		99.5	26	76	131	64	97
叔戊醇		102	85	117		42	72
异丁醇		108	68	88	179	86	104
戊醇-[3]		116		97		48	71
正丁醇		118	36	64	147	61	71
仲戊醇		119	17	62	103		76
乙二醇单甲醚		124	51		128		113
1-氯丙醇-[2]		127		83			
2-氯乙醇		129		92	98	51	101
异戊醇		131	21	62	166	56	68
乙二醇单乙醚		134		75	118		67
正戊醇		138	11	46	136	46	68
己醇-[2]		139	40	39			61
环戊醇		140		115		132	118
2-溴乙醇		150				76	86
三氯乙醇	19	151	71	142		87	120
正己醇		157	5	61	124	42	59
环己醇		160	50	112	160	82	129
庚醇-[2]		160		49			54
呋喃甲醇		170	76	81		45	129
频哪醇	35	172				215	
4-甲基环己醇(反式)		174	67	130		125	160
4-甲基环己醇(顺式)		174	94	134		119	
3-甲基环己醇(顺式)		174	65	92		88	129
3-甲基环己醇(反式)		175	58	98		96	122
正庚醇		176	10	47	127	68	62
辛醇-[2]		176		32		114	63
1, 3-二氯丙醇-[2]		182				73	93
2-乙基己醇		185			108	34	60
丙二醇[1, 2]		188	127			153	
正辛醇		192	12	61	128	74	66
乙二醇		197	141	169		157	176
丁二醇-[1, 3]		204				122	184
苯甲醇		205	86	113	176	78	184
丙二醇-[1, 3]		210	119	178		137	164

(续表)

醇	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	对硝基苯 甲 酸 酯	3, 5-二硝基 苯 甲 酸 酯	3-硝基邻苯 二甲酸单酯	苯氨基甲 酸 乙 酯	α -萘氨基 甲酸乙酯
正壬醇		215	70	52	125	69	66
β -苯乙醇		219	62	108	123	78	119
丁二醇-[1, 4]		230	175			183	199
龙牛儿醇		230	35	63	117		48
正癸醇		231	30	57	123	60	71
二甘醇		245	151	149			149
甘油		290	188			180	192
十二醇(月桂醇)	26	259	45	60	124	74	80
肉桂醇	33	257	78	121		90	114
L-薄荷醇	44	216	62	153	110①	112	128
二苯基甲醇	69	298	131	142	165①	140	136
山梨糖醇	98						
二苯乙醇酮	137		123			165	140
胆甾醇	149		190			168	176
三苯甲醇	165	380					
甘露糖醇	166		149②				
季戊四醇	253		99②				
D-苏醇-[2]	210	212	153	155		139	132

① 邻苯二甲酸单酯。

② 苯甲酸酯。

表 4-5-2 醛 类

醛	沸 点 (°C)	熔 点 (°C)	对硝基苯 醇	2, 4-二硝 基 苯 醇	缩氨基脲	苯 醇
甲醛	-21		181	166	169①	145
乙醛	21		128	168(147)	162	99(63)
丙醛	49		123	155	89	
乙二醛	50		310	328	270	180
丙烯醛	52		151	165	171	51②
异丁醛	63		131	182	125	
正丁醛	74		91	122	106	93~95
三氯乙醛	98		131	131	90	
正戊醛	103			98	52(肟)	
丁烯醛	104		185	190	199	56
正己醛	128			104	106	
庚醛	155		73	108	109	
糠醛	161		54	213(230)	202	97
六氢化苯甲醛	162			172	176	
丁二醛	170			280	172(肟)	
辛醛	171		80	106	101	
苯甲醛	179		192	295	222	158
5-甲基糠醛	187		130	212	211	148
苯乙醛	194			121(110)	156	58
水杨醛	196		223	248	231	142
噻吩甲醛-2	198			242		139
间甲苯甲醛	199		157	212(194)	224	91

(续表)

醛	沸点 (°C)	熔点 (°C)	对硝基苯胺	2, 4-二硝基苯胺	缩氨基脲	苯 胺
3-羟基丁醛	83/20 毫米汞柱		111		194	
邻甲苯甲醛	200		222	193~94	218	106
对甲苯甲醛	204		200	234	234	121
邻氯甲醛	214	11	249	213	229	86
茴香醛	248		161	254	203	120
肉桂醛	252 分解		195	255	215	168
α -萘甲醛	292	34	224		221	80
5-羟甲基糠醛	120/0.5毫米汞柱	36	185	184	195	141
邻甲氧基苯甲醛	246	39	205	254	215	
邻硝基苯甲醛		44	263	350(192)	256	156
对氯苯甲醛	215	48	237	254	233	127
邻苯二甲醛		56				191
间硝基苯甲醛		58	247	293(268)	246	120
3, 4-二甲氧基苯甲醛	285	58		163	177	121
β -萘甲醛	150/15 毫米汞柱	60	230	270	245	217
对-二甲氨基苯甲醛		74	182	325	222	148
香草醛	285	80	229	271	229	105
葱醌甲醛-9		105			217	207
对硝基苯甲醛		108	249	302	221	159
对苯二甲醛	245	116	281		200(后)	278 ^③

① 无水物 112°C.

② 苯肼在乙醚中生成吡唑啉。

③ 单醛基衍生物 154°C.

表 4-5-3 伯胺和仲胺

胺	沸点 (°C)	熔点 (°C)	苯甲酰胺	苯磺酰胺	对甲苯磺酰胺	苦味酸盐	苯基硫脲
甲胺	-6		80	30	75	207(215)	113
二甲胺	7		41	47	79	158	135
乙胺	16.5		71	58	63	165	106(135)
异丙胺	33			26			101
叔丁胺	46		134			198	120
正丙胺	49		84	36	52	135	63
二乙胺	56		42	42	60	155	34
丙烯胺	58			39	64	140	98
仲丁胺	63		76	70	55	139~40	101
异丁胺	69		57	53	78	150	82
正丁胺	77					151	85
二异丙胺	84					140	
四氢化吡咯	89				123	112(黄色) 164(红色)	
异戊胺	96					138	102
正戊胺	104					139	69
哌啶	106		48	93~94	96	152	101
二正丙胺	109			51		75	69
乙二胺	116		249	188	360	233	102
丙二胺-1, 2	120		192		103		

(续表)

胺	沸点(°C)	熔点(°C)	苯甲酰胺	苯磺酰胺	对甲苯磺酰胺	苦味酸盐	苯基硫酸
吗啉	130		75	118	147	146	136
正己胺	130		40	96		126	77
环己胺	134		149	89			148
二异丁胺	139			55(57)		121	113
二正丁胺	159					59	86
戊二胺-1, 5	180		135	119		237	148
苄胺	184		105	88	116(185)	194	156
苯胺	184		160	112	103		154
α -苯基乙胺	187		120				
二异戊胺	187					94.5	72
N-甲基苯胺	196		63	79	94	145	87
β -苯基乙胺	198		116	69		174(167)	135
邻甲苯胺	200		146	124	108	213	136
间甲苯胺	203		125	95	114	200	
二正戊胺	205						72
N-乙基苯胺	205		60		87	132(138)	89
邻氯苯胺	209		99	129	195(105)	134	156
2, 5-二甲基苯胺	215	16	140	138	233	171	148
2, 4-二甲基苯胺	217		192	130	181	209	152
邻甲氧基苯胺	225	5	60(84)	89	127	200	136
邻乙氧基苯胺	229		104	102	164		137
间氯苯胺	230		119~20	121	138(210)	177	124(116)
苯肼	243	19	168	148	151		172
间乙氧基苯胺	248		103		157	158	138
对乙氧基苯胺	248	2	173	143	106	69	136
间甲氧基苯胺	251				68	169	
间溴苯胺	251	18	120			180	143
二苯胺	300		112	68	159		143
丁二胺-1, 3	159	27	177			255	
邻溴苯胺	229	32	116		90	129	146
对甲苯胺	200	45	158	120	118	182	141
α -萘胺	300	50	160	167	157(147)	163(181)	165
吲哚	254	52	68			187	
二苯胺	302	54	180	124	141	182	152
2-氨基吡啶		56	165				
对甲氧基苯胺	240	58	154(157)	95	114		157(171)
2, 4-二氯苯胺	245	63	117	128		106	
间苯二胺	284	63	240	194	172	184	
			125				
对溴苯胺		66	240	134	101	180	148
邻硝基苯胺		71	98(110)	104	142	73	
对氯苯胺	232	72	192	122	95(119)		152
氨基脲		96	225				
2, 4-氨基甲苯	292	99	242	191	192		
邻苯二胺	256	102	301①	185	260①	208	
哌嗪	140	104	196	282	173	280	
β -萘胺	306	112	162	102	133	195	129
间硝基苯胺		114	155	136	138	143	160

(续表)

胺	沸点(°C)	熔点(°C)	苯甲酰胺	苯磺酰胺	对甲苯磺酰胺	苦味酸盐	苯基硫酸
间氨基苯酚		122	174		157		156
联苯胺		127	352①	232①	243①		
			203②				
对苯二胺	267	140(147)	300①	247①	266①		
			128②				
对硝基苯胺		147	199	189	191	100	
邻氨基苯酚		174	182③	141	148		
对氨基苯酚		184	234③	125	143④		150
对氨基苯甲酸		187	278	212			

① 二氨基衍生物。

② 单氨基衍生物。

③ 氨基和羟基的二苯甲酰胺衍生物。

④ 氧衍生物。

表 4-5-4 叔 胺

胺	沸点(°C)	熔点(°C)	苦味酸盐	甲基碘化物	甲基对甲苯磺酸盐
三甲胺	3		216	230	
三乙胺	89		173		
吡啶	116		167	117	139
α -甲基吡啶	129		169	280	150
2, 6-二甲基吡啶	143		168	233	
β -甲基吡啶	143		150		
γ -甲基吡啶	143		167		
2, 4, 6-三甲基吡啶	172		156		
N, N-二甲基苯胺	193		163	228	161
N, N-二甲基-对甲苯胺	210		129	219	85
N, N-二乙基苯胺	218		142	102	
喹啉	239		203	72①(133②)	126
异喹啉	240		222	159	163
2-甲基喹啉	247		195	195	134
噻啉	124	21	156		
8-羟基喹啉		75	204	143	
三苯基胺	380	91	190	184	
10-氮杂蒽		108	208	224	
六亚甲基四胺		280	179	190	205

① 水合物。

② 无水物。

表 4-5-5 氨基酸

氨基酸	分解温度 (°C)	苯甲 酰胺	苯基 脲	R _f 值		N-CN 指示剂 显 色	氨基酸	分解温度 (°C)	苯甲 酰胺	苯基 脲	R _f 值		N-CN 指示剂 显 色
				酚/水	冰醋酸/ 水/丁醇						酚/水	冰醋酸/ 水/丁醇	
邻氨基苯甲酸	145~7	182	181	0.85			DL-蛋氨酸	281	145		0.82	0.55	④
间氨基苯甲酸	174	248	270	0.86			DL-色氨酸	275	188		0.76	0.50	⑤
对氨基苯甲酸	186	278	300	0.81			DL-异白氨酸	292	118	120	0.82	0.72	淡蓝色
β-丙氨酸	200	120	168	0.66	0.37		α-丙氨酸	295	166		0.55	0.38	深紫色
DL-脯氨酸	203		170	0.87	0.43		DL-正白氨酸	297			0.88	0.74	
DL-谷氨酸	199	156		0.31	0.30		DL-缬氨酸	298	132	164	0.78	0.60	紫 色
β-L-天冬氨酸	227	189	184	0.40	0.19	金黄色	DL-α-氨基丁酸	307	147	170	0.69	0.45	
苏氨酸	227	145	178	0.50	0.35	①	DL-酪氨酸	340	197	104	0.59	0.45	淡褐色
L-丝氨酸	228			0.36	0.27	②	白氨酸	332	118	115	0.84	0.73	③
甘氨酸	232	187	197	0.40	0.26	③	DL-赖氨酸	249⑩	196		0.81	0.14	⑦
DL-精氨酸	238	230⑥		0.87	0.20		L-半胱氨酸				0.57		灰 色
L-胱氨酸	260	181⑥	160		0.1	灰 色	DL-苯丙氨酸	284	188	182	0.85	0.68	黄绿色

① 绿褐色, 放置变紫褐色。

② 绿褐色, 放置出现红色环。

③ 橙褐色, 带有宽的橙色环。

④ 灰紫色, 带黄色环。

⑤ 褐色, 带有宽的蓝色环(环很快地消失)。

⑥ 浅紫色, 带黄色环。

⑦ 红褐色, 放置出现粉红色环。

⑧ 双氨基衍生物, 无水物。

⑨ 二苯甲酰衍生物。

⑩ 单苯甲酰衍生物。

表 4-5-6 糖 类

糖	分解温度 (°C)	[α] _D ²⁰	脛	R _f 值		糖	分解温度 (°C)	[α] _D ²⁰	脛	R _f 值	
				丁醇, 冰醋酸, 水	酚, 水					丁醇, 冰醋酸, 水	酚, 水
棉子糖	80(119)	+105.2		0.05	0.27	β-D-阿戊糖	158			0.91	0.54
D-核糖	87(95)	-21.5	166	0.31	0.59	L-木糖	144	-18.6	160		
		(-23.5)				DL-山梨糖	162~163		170	0.20	
α-D-葡萄糖	90(146)	+52.7	205	0.18	0.39	DL-半乳糖	163(144)		206		
2-脱氧-D-核糖	90	+2.13			0.73	β-D-葡萄糖	148~150	+52.7	210		
β-麦芽糖	103	+130.4	206	0.11	0.36	DL-阿戊糖	164		169		
	(160~165)					DL-岩藻糖	161		187		
α-L-鼠李糖	105(93)	+8.2	190	0.37	0.59	α-D-半乳糖	167	+80.2	210	0.16	0.44
α-D-来苏糖	106~107	-14.0	163		0.45	蔗糖	169~170	+66.5	205	0.14	0.39
	(101)						(185)				
D-阿洛糖	105	+32.6				β-L-阿戊糖	160	+104.5	166		
D-果糖	104	-92.4	205	0.23	0.51	L-山梨糖	165(159)	-43.4	162	0.20	0.42
β-L-鼠李糖	122~126	+9.1		0.37		L-抗坏血酸	190	+49.0		0.38	0.24
DL-木糖	129~131		210			胆二糖	190~195	+8.7	162		
β-D-甘露糖	132	+14.2					(86)				
DL-甘露糖	132~133		218			乳糖	201(223)	+55.3	200	0.09	0.38
α-D-甘露糖	133	+14.2	205	0.20	0.45	β-纤维二糖	225	+34.6	198		
α-D-木糖	145	+18.8	164	0.28	0.44	DL-葡萄糖			156		
L-岩藻糖	145	-75.9	178	0.27	0.63						

表 4-5-7 羧 酸

酸	沸 点 (°C)	熔 点 (°C)	酰 胺	酰替苯胺	对溴苯甲酰 甲 酯	对苯基苯甲酰甲酯	N-苄替酰 胺
甲酸	101	8	3	50	140	74	
醋酸	108	16	82	114	86	111	
丙烯酸	140		85	105			
丙酸	141		79	106	63	102	
异丁酸	155		129	105	77		
正丁酸	163		116	96	63	97	
丙酮酸	165	13	124	104			
异戊酸	176		136	113	68	76	
正戊酸	186		106	63	75	64	
二氯乙酸	194	10	98(升华)	119	99		
正己酸	205		100	95	72	65	
乳酸	119/12毫米汞柱		79	59	113	96①	
油酸	223/10毫米汞柱	14	76	41	40(46)	183	226
癸酸	269	31	108	70	67		
乙氧丙酸	246	33	108	102	84		
月桂酸	298	43	99	78	76	86	
溴乙酸	208	50	91	130			
十四烷酸	202/16毫米汞柱	54	103	84	81		
三氯乙酸	197	58	141	95			94
氯乙酸	189	63	120	137	105	116	
十六烷酸	222/16毫米汞柱	63	106	91	86		95
硬脂酸		70	109	95	90	91	99
巴豆酸	189	72	160	118	95		
苯乙酸	265	76	157	118	89		122
乙醇酸		79	120	97	142		104
戊二酸		98	175②	224②	137②		
苯氧基乙酸	285	100	102	99	149		
L-苹果酸		100	157②	197②	179②		
柠檬酸		100	215③	199③	148③		170
草酸(+2H ₂ O)		101	219④	149④		166	223
				254⑤			
顺式-2-甲基丁烯-[3]-酸	199	65	76	77	68		64⑧
邻-甲氧基苯甲酸	200	101	129	62	113		
庚二酸	223/15毫米汞柱	105	175⑤	156⑤	137⑤		
邻甲苯甲酸	259	105	143	125	57	95	91⑥
壬二酸	237/15毫米汞柱	107	175⑤	187⑤	131⑤		44
间甲苯甲酸	263	111	95	126	108	137	
苯乙醇酸		118	134	152			
苯甲酸		122	129	162	119	167	105
癸二酸	224/15毫米汞柱	133	210	202	147		73⑤⑥

(续表)

酸	沸 点 (°C)	熔 点 (°C)	酰 胺	酰替苯胺	对溴苯甲 酰 甲 酯	对苯基苯 甲酰甲酯	N-苯基 酰 胺
肉桂酸(反式)	300	135	148	153	146	183	226
丙二酸		135	170 ^⑤	225 ^⑤		175	142
乙酰水杨酸		135	138	136		105 ^①	90 ^③
顺式丁烯二酸		137	181 ^⑤	187 ^⑤	168		150
酒石酸(内消旋)		140	190 ^⑤	194 ^④			93 ^③
间硝基苯甲酸		140	143	154	132		101, 141 ^⑥
邻氯苯甲酸		141	142	118	107	83 ^①	
邻硝基苯甲酸		146	176	155	107		112 ^③
二苯乙醇酸		150	155	175	152	122, 125 ^①	100 ^③
己二酸		154	220 ^⑤	240 ^⑤	155 ^⑤		
间溴苯甲酸		155	155	136	120	113 ^①	105 ^③
水杨酸		158	139	136	140	148, 110 ^①	137, 98 ^③
间氯苯甲酸		158	134	124	117	116 ^①	107 ^③
α -萘甲酸		162	202	163	136		
对甲氧基苯甲酸		184	163	170	162		132
对甲苯甲酸		182	159	148	153	165	123
2, 4-二硝基苯甲酸		183	203		158		142 ^③
β -萘甲酸		185	182	170			
琥珀酸		185	260	230 ^⑤	211 ^⑤	208	206
3-羟基苯甲酸		200	170	157	176		142, 108 ^③
邻苯二甲酸		200~206	149 ^④ 220 ^⑤	251 ^⑤	153 ^⑤		
3, 5-二硝基苯甲酸		205	183	234	159		157 ^③
酒石酸(外消旋)(无水)		206	226 ^⑤	235 ^⑤			147 ^③
对羟基苯甲酸		215	162 (+H ₂ O)	197	192	240, 178 ^①	182 ^③
3-硝基邻苯二甲酸		218	201	234	149		
联苯酸		229	212 ^⑤	230 ^⑤			187 ^{③⑥}
烟酸		235	128	132			
对硝基苯甲酸		241	201	211	137	128 ^①	142, 168 ^③
对氯苯甲酸		243	179	194	126	87 ^①	129 ^③
五倍子酸		253	189	207	134		141 ^③
反式丁烯二酸		286 ^⑦	266	314 ^⑤		197 ^①	205, 151 ^③
对苯二酸		300 升华	225	337	225	192 ^①	266, 263 ^③
异烟酸		324	156				
间苯二酸		343 升华	280		179		202 ^③

① 苯甲酰甲基酯。

② 二羧酸衍生物。

③ 三羧酸衍生物。

④ 单羧酸衍生物。

⑤ 双羧酸衍生物。

⑥ 对硝基苯甲酰酯。

⑦ 封管。

表 4-5-8 脂肪族卤化物

卤化物	氯化物沸点 (°C)	溴化物沸点 (°C)	碘化物沸点 (°C)	烷基异硫脲苦味酸盐	酰替苯胺①
甲基	-24	5	43	224	114
乙基	-14	16	56	104	104
丙基	12	38	72	188	104
异丙基	36	60	89	196(148)	103
正丙基	46	71	102	181(176)	92
丙基	46	71	103	155	114
叔丁基	51	72	98	160	128
仲丁基	67	90	119	199(166)	108
异丁基	68	91	120	174	109
甲基烯丙基	72	94	25/3 毫米汞柱		
正丁基	77	100	130	180(177)	63
叔戊基	86	108	128		92
异戊基	100	118	148	179(173)	108
正戊基	107	129	156	154	96
正己基	134	157	180	157	69
环己基	142	165	179		146
正庚基	159	180	204	142	57
苄基	179	198	熔点 24	188	117
正辛基	184	204	225	134	57
β -苄乙基	190	218	116/12 毫米汞柱		97
正壬基	202	220	220	131	
对氯苄基	214	熔点 51		194	166
正癸基	223			137	
正十一烷基	241			139	
邻溴苯甲基	110/15 毫米汞柱	m. p. 31	m. p. 47	222	
间溴苯甲基	m. p. 23	m. p. 41	m. p. 42	205	
对溴苯甲基	m. p. 50	m. p. 62	m. p. 73	219	
对硝基苯甲基	m. p. 71	m. p. 99			

① C_6H_5NHCOR .

表 4-5-9 芳香族卤化物

卤化物	沸点 (°C)	熔点 (°C)	磺酰胺		硝基产物		卤化物	沸点 (°C)	熔点 (°C)	磺酰胺		硝基产物	
			位置	熔点 (°C)	位置	熔点 (°C)				位置	熔点 (°C)	位置	熔点 (°C)
氯苯	85		4	125			碘苯	188				4	174
2-氯甲苯	114		5	105			4-氯-1, 2-二甲苯	195		5	207	5	63
3-氯甲苯	116		6	174			4-氯-1, 3-二甲苯	219		6	195	6	42
4-氯甲苯	117		2	141			1, 2-二溴苯	219		4	176	4, 5	114
氯苯	132		4	143	2, 4	52	1, 3-二溴苯	219		6	190	4	61
溴苯	156		4	162	2, 4	75	1-氯萘	259		4	186	4, 5	180
2-氯甲苯	159		5	126	3, 5	64	1-溴萘	281		4	193	4	85
3-氯甲苯	162		6	185	4, 6	91	4-溴甲苯	185	28	2	165	2	47
4-氯甲苯	162	7	2	143	2	38	1, 4-二氯苯	178	53	2	180	2	54
1, 3-二氯苯	173		6	180	4, 6	103	2-溴萘	281	59	8	208		
1, 2-二氯苯	180		4	135	4, 6	110	2-氯萘	265	61	8	126	1, 8	175
2-溴甲苯	181		5	146	3, 5	82	1, 4-二氯萘	290	68	6	244	8	92
3-溴甲苯	183		6	168	4, 6	103	1, 4-二溴萘	219	89	2	195	2, 5	84
2-氯-1, 4-二甲苯	185		5	155	5	77	1, 5-二氯萘		107	3	204	8	142

表 4-5-10 多 卤 化 物

多 卤 化 物	沸 点 (°C)	折 光 率 (n_D^{20})	密 度 (D_4^{20})	多 卤 化 物	沸 点 (°C)	折 光 率 (n_D^{20})	密 度 (D_4^{20})
二氯甲烷	41	1.4237	1.336	1, 2-二溴乙烷	132	1.5379	2.179
二氯乙烯(反)	48	1.4490	1.265①	1, 2-二溴丙烷	142	1.5203	1.933
二氯乙烯(顺)	60	1.4518	1.265①	对称-四氯乙烷	147	1.4942	
氯仿	61	1.446	1.489	溴仿	151	1.589	2.904①
2, 2-二氯丙烷	70	1.4093	1.093	五氯乙烷	161	1.504	1.681
四氯化碳	77	1.4630	1.595	1, 3-二溴丙烷	165	1.523	
1, 2-二氯乙烷	84	1.4443	1.256	二碘甲烷	180	1.7425	3.285①
三氯乙烯	87	1.4773	1.464	苡叉二氯	207(214)	1.5515	1.295
二溴甲烷	98		2.498①	三氯甲苯	221	1.5573	1.374
四氯乙烯	121	1.5055	1.623	六氯乙烷	m. p. 185		

① 在15°C.

表 4-5-11 脂族烃和脂环烃

烃	沸 点 (°C)	折 光 率 (n_D^{20})	密 度 (D_4^{20})	烃	沸 点 (°C)	折 光 率 (n_D^{20})	密 度 (D_4^{20})
异戊烷	27.8	1.3536	0.6196	2, 5-二甲基己烷	109	1.3924	0.6942
正戊烷	36	1.3574	0.6260	正辛烷	125.6	1.3890	0.7028
环戊烷	50	1.4093	0.7450	正壬烷	150.7	1.4054	0.7176
2, 3-二甲基丁烷	58	1.3750	0.6615	反-对薄荷烷	161	1.439	0.792
正己烷	68.8	1.3750	0.6593	顺-对薄荷烷	169	1.451	0.816
环己烷	80	1.4263	0.790	正癸烷	174	1.4120	0.7300
正庚烷	98.4	1.3873	0.6837	反-十氢化萘	185	1.4701	0.872
异辛烷	99	1.3914	0.6919	顺-十氢化萘	194	1.4828	0.895
甲基环己烷	102	1.4235	0.769				

表 4-5-12 烯 烃 和 炔 烃

烃	沸 点 (°C)	密 度 (D_4^{20})	折 光 率 (n_D^{20})	二 溴 衍 生 物	其 他 衍 生 物
戊烯-[2]	36	0.651	1.3789		
戊炔-[1]	40	0.688	1.4079		
环戊二烯	42	0.805	1.4470		
环戊烯	46	0.774	1.4223		
二丙烯	59	0.690	1.4010		
己炔-[1]	70	0.712	1.3960①		
环己二烯	80	0.8404	1.4756		
环己烯	84	0.810	1.4465		己二酸 152
二异丁烯	101	0.715	1.4082		
苯基乙炔	140	0.930	1.5524		
苯乙烯	146	0.925	1.5485	73	
DL-蒎烯	156	0.860	1.4653	164	
L-蒎烯	160	0.822	1.4621	89	
萜二烯-[1, 8]	176	0.846	1.4727	104②	
蒎	180	0.992	1.5710		苦味酸盐 98
二戊烯	181	0.854	1.4730	124②	
1, 2-二苯乙烯	306	0.970		237	苦味酸盐 94

① n_D^{20} .

② 四溴化物.

表 4-5-13 芳 香 烃

烃	沸点 (°C)	熔点 (°C)	磺 酰 胺	芳酰苯甲酸	苦 味 酸 盐	折 光 率 (n _D ²⁰)
苯	80	5	148	128 ^①	84	1.5011
甲苯	110		137	138 ^①	88	1.4969
乙苯	135		109	122	97	1.4959
对-二甲苯	138		147	132	90	1.4958
间-二甲苯	139	13	137	126	91	1.4972
邻-二甲苯	144		144	178	88	1.5054
异丙基苯	151		107	133		1.4915
正丙基苯	158		110	126	103	1.4920
1, 3, 5-三甲基苯	164		141	212	97	1.4994
1, 2, 4-三甲基苯	169		181		97	1.5049
对异丙基甲苯	177		115	124		1.4909
正丁基苯	182			97		1.4898
1, 2, 4, 6-四甲基苯	193	79	155	264		
1, 2, 3, 4-四氢萘	207			154		1.5392
萘	218	80		173	150	
α -甲基萘	241			168	141	1.6182
β -甲基萘	241	34		190	115	
联苯	255	70		226		
蒽	278	95		198	162	
苊	294	114		228	84(79)	
菲	340	100			143	
蒽	351	216			138	

① 在 100°C 真空除去结晶水之后。

表 4-5-14 酮 类

酮	沸点 (°C)	熔点 (°C)	对硝基苯胺	2, 4-二硝基苯胺	苯 胺	缩 氨 基 脒
丙酮	56		149	128	42	190
甲基乙基甲酮	80		129	115		146
甲基乙基甲酮	81					141
联乙酮	88		230	315	134 243	235 279
甲基异丙基甲酮	94		109	120		114
甲基正丙基甲酮	102		117	144		112
二乙基甲酮	102		144	156		139
频哪酮	106			125		157
氯丙酮	119			125		164
二异丙基甲酮	124			95		160
甲基丁基甲酮	129		88	106		125
异丙叉丙酮	130		134	203	142	164
环戊酮	131		154	146	55	205~210
乙基丙酮	139		149 ^①	209		122 ^① 209 ^②
二正丙基甲酮	144			75		133
环己酮	156		147	162	81	167
2-甲基环己酮	166		132	137		197
3-甲基环己酮	169		119	155	94	191
4-甲基环己酮	171		128		110	103
丙酮基丙酮	194		212 ^②	257 ^②	120 ^②	185 ^① 224 ^②