

2-甲基-2-己醇的制备

实验目的：

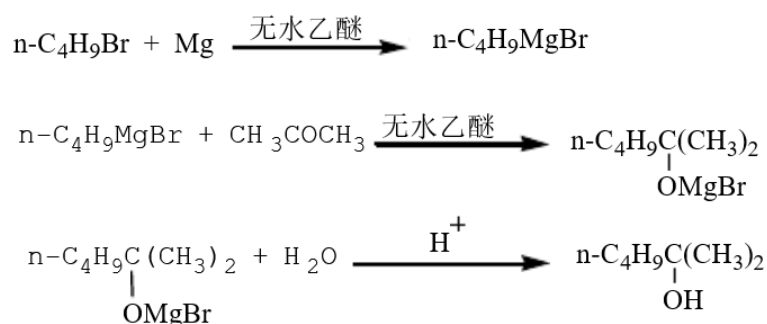
- 1、了解格式试剂 Grignard（格林尼亚）在有机合成中应用及制备方法。
- 2、掌握制备格式试剂的基本操作。
- 3、巩固回流、萃取、蒸馏等操作技能

思政元素：化学名人维克多·格林尼亚因波多丽女伯爵打击倍感尊严受辱，幡然悔悟痛改放荡不羁性格，认真读书，最终投身化学科研事发明了格氏试剂，于1912年获得诺贝尔化学奖，成就一代杰出化学家故事。

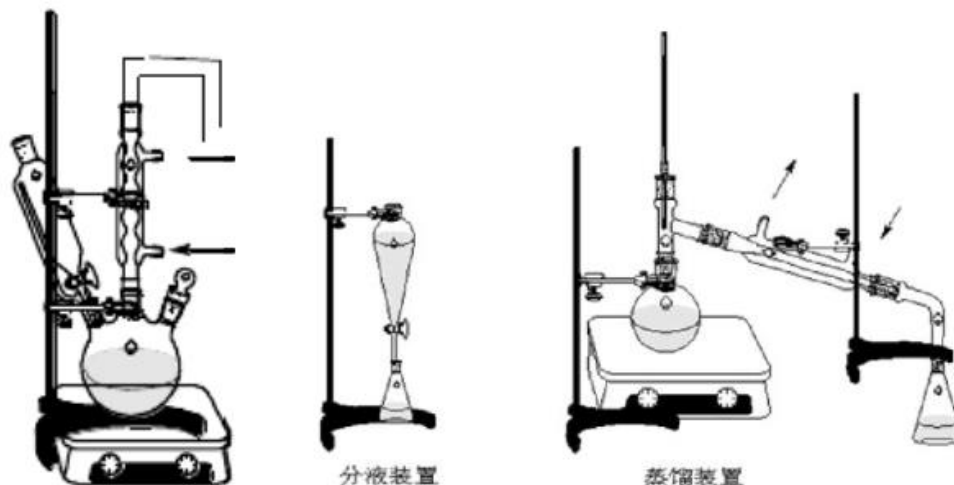
思政预期效果：促使学生更加深刻理解和掌握格氏试剂制备时的操作技巧，引导学生只要知错能改，并坚持努力付出，必定有所回报，努力成为对国家，社会有用之人。并以此说明有机化学发展对社会的贡献，进而增强学生对专业的认同感和自信心，激发学生对有机实验的热情和积极性。

实验原理：

卤代烷烃与金属镁在无水乙醚中反应生成烷基卤化镁 RMgX 称为 Grignard reagent Grignard 试剂能与羰基化合物等发生亲核加成反应，其加成产物经水解，可得到醇类化合物。本实验的反应式为：



实验装置：



实验仪器和试剂:

药品：镁（新制）、无水乙醚（自制）、正溴丁烷、丙酮、5%碳酸钠溶液、10%硫酸溶液、无水碳酸钾

仪器：机械搅拌装置、铁架台、恒压滴液漏斗、三口反应烧瓶、球形和直形冷凝管、干燥管、尾接管、蒸馏瓶等

注意：制备格式试剂的所有仪器和药品均需彻底干燥!!!

实验药品的物理常数

名称	分子量	性状	折光率	比重	熔点C	沸点C	溶解度：g/100 mL溶剂		
							水	醇	醚
正溴丁烷	138.90	liq	1.4399	1.2764		101.6	不溶	S	S
乙醚	74.12	Liq	1.3526	0.7138		34.5	微溶, 6	S	S
2-甲基-2-己醇	116	Liq	1.4175	0.8119		143	微溶	S	S

实验过程:

1、正丁基溴化镁的制备

(1) 取 150mL 三颈圆底烧瓶，温度计（注意：温度计插入液面以下）、恒温磁力搅拌器（水浴锅中先加入水）、恒压滴液漏斗、冷凝管、干燥管等试验仪器，

根据先下后上，先左后右原则，搭建实验转置。

(2)取打磨光滑除去氧化膜的镁条 1.5g (0.0625 mol), 剪成细片(剪得越碎越好, 可以用干燥的烧杯收集, 防止碎屑四处飞溅或底下垫一张 A4 纸), 然后将镁屑加入烧瓶中, 并加入干燥一粒磁力搅拌子;

(3)在恒压滴液漏斗中加入正溴丁烷(6.4 mL, 8.1 g, 0.06mol 移取), 加入无水乙醚(15 mL, 量取), 混匀, 将此恒压滴液漏斗装入三口烧瓶的侧口中, 并用空心塞塞住恒压滴液漏斗上口。

(4)通过恒压滴液漏斗向三口烧瓶中加入约 5 mL 溴代正丁烷乙醚溶液(约占总溶液体积的 1/4, 不能加太多, 否则反应液温度太高), 静置,

(5)向含有镁屑、正溴丁烷、乙醚和搅拌子的烧瓶中加入一小粒碘(注意: 此时保持溶液静止, 切记开动磁力搅拌器, 搅拌会使碘快速溶解, 局部碘浓度减低, 将难以引发格式试剂制备反应), 静置, 待反应瓶中冒出稳定的气泡, 溶液棕色褪去(如果反应未引发, 可以适当水浴加热或用手握住烧瓶底部, 加热促进反应进行)。从冷凝管上口加入 25mL 无水乙醚。

(6)慢慢开动搅拌, 向烧瓶中滴加剩余溴代正丁烷乙醚溶液, 滴加速度约为 1 滴/秒(约 15 min 加完, 控制水浴温度至 30°C~35°C)。滴加完毕后将浴温升至 40°C, 继续回流至镁完全溶解。

2、2-甲基-2-己醇的制备

(I) 合成

关闭水浴锅电源, 用虹吸法将水浴锅中热水抽出, 加入冷水和适量冰块。将 5 mL 干燥的丙酮和 10ml 无水乙醚加到滴液漏斗中, 反应在冰水浴冷却下滴加丙酮溶液, 控制滴加速度(约 1 滴/秒速度, 以保持反应液微沸), 加完后移去冰水浴, 在室温下放置 15min。反应液应呈灰白色黏稠状。

(II) 水解

反应液在冰水浴冷却下, 自滴液漏斗慢慢加入 60 mL 10%硫酸溶液使反应物分解(由于反应较剧烈, 刚开始时采取 1-2 滴/秒速度滴加, 滴加大约 10min 后, 若加大滴加速度反应不再剧烈, 则可将剩余硫酸一次性加入)。(注意: 若硫酸滴加完后依旧留有镁屑, 可滴加适量浓硫酸反应掉多余的镁屑)

3、分液、萃取、干燥

- (1) 将反应液倒入分液漏斗，分出下面水层（下层），收集醚层；
- (2) 将上述得到的水层用 10mL 乙醚分别萃取分液两次，并将两次得到的醚层（上层）与第一分液得到的醚层合并；
- (3) 将合并的醚层用 14mL 5%碳酸钠溶液洗涤，分液弃掉碱层，收集醚层；
- (4) 将上步骤得到的醚层用等体积的水洗涤，分液搜集醚层，最后加入无水碳酸钾干燥（干燥后溶液变澄清且碳酸钾颗粒不结块，摇动能滚动）。

4、蒸馏

(1) 蒸乙醚

将第 3 步中的乙醚溶液转入 50 mL 干燥的圆底烧瓶，水浴蒸去乙醚(控制浴温 60℃)，回收乙醚（回收瓶乙醚于指定容器）。

特别强度：由于后步空气浴蒸馏容易发生危险，本次实验将乙醚蒸馏出后，将烧瓶中剩余液体倒出称重即可，并依据此重量计算产率。

(2) 蒸馏

空气浴加热蒸馏（注意此时实验室里应无人蒸乙醚，并打开窗户 15min 后，才能用明火），收集 137~141℃ 的馏分。产品称重，测折射率。

注意事项：

(1) 镁屑不宜长期放存。长期放存的镁屑，需用 5% 的盐酸溶液浸泡数分钟，抽滤后，依次用水、乙醇、乙醚洗涤，干燥。

(2) 本实验采用简易密封。也可用磁力搅拌替代电动搅拌。

(3) 本实验所用仪器、药品必须充分干燥。1-溴丁烷用无水 CaCl_2 干燥并蒸馏纯化，丙酮用无水 K_2CO_3 干燥并蒸馏纯化。仪器与空气连接处必须装 CaCl_2 干燥管。

(4) 注意控制加料速度和反应温度。

(5) 使用和蒸馏低沸点物质乙醚时，要远离火源，防止外泄，注意安全。

思考题：

1、本次实验在将 Grignard 试剂加成物水解前的各步中，为什么使用的仪器均需绝对干燥，为此你采取了什么措施？

答：由于格氏试剂化学性质活泼，反应体系应避免有水、氧气和二氧化碳的存在，因此实验前所用的仪器应全部干燥，试剂要经过严格无水处理。

进行实验时，装置的安装及试剂的量取动作都应快捷，迅速，并注意防湿气侵入！乙醚必须事先经无水处理；正溴丁烷事先用无水氯化钙干燥并蒸馏纯化；丙酮用无水碳酸钾干燥，亦经蒸馏纯化。反应过程中冷凝管上必须装带有氯化钙的干燥管。

2、本反应未开始前，加入过量的正溴丁烷有什么不好？

答：反应如果一旦开始，反应物大大过量，反应剧烈放热，可能会失控，使温度不稳定，正溴丁烷过量会使偶联副反应加剧。

3、反应若不能立即开始，应采取什么措施？

答：反应是否引发可从以下现象判断：

反应液是否由澄清变混浊，是否有白色沉淀物产生。

引发的措施有：

(1) 加热，但温度不能太高，保持有微小气泡缓慢产生即可。

(2) 加碘，芝麻粒大小即可。

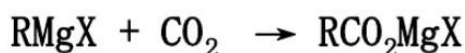
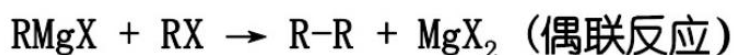
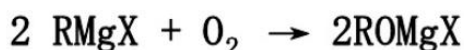
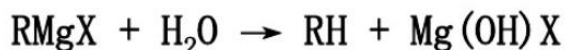
(3) 加入少许格氏试剂。

若5分钟反应仍不开始，可用温水浴，或在加热前加入一小粒碘引发。

若开始时正溴丁烷局部浓度较大，易于发生反应，故搅拌应在反应开始后进行，必须等反应引发后才能搅拌和滴加混合液！反应结束时，可能有镁条未反应完全，但对后续实验操作没有影响。

4、本实验可能会有哪些副反应，如何避免？

答：



由于格氏试剂化学性质活泼，反应体系应避免有水、氧气和二氧化碳的存在，因此实验前所用的仪器应全部干燥，试剂要经过严格无水处理。

5、用 Grignard 试剂法制备 2-甲基-2 己醇，还可以采取什么原理？写出反应式。

答：

