

图1 磁力搅拌回流反应装置

(二) 萃取操作

萃取是有机化合物分离与提纯常用的一种实验或生产技术。它是利用某一化合物在两种不相溶的溶剂中溶解度的不同，使该物质从一种溶剂转移至另一种溶剂，以到达分离和提纯的目的。萃取既可以从多组分的混合物中提取出需要的产物纯品，也可以借以除去少量的杂质以达到纯化产品的目的。

液-液萃取有机溶剂的选择：①与原溶剂不相溶；②与原溶剂密度差相对较大；③被萃取的有机物在该有机溶剂中溶解度较大；④化学稳定性好；⑤易于与被萃取物分离；⑥无毒性、不易燃。

根据分配定律，用相同量的溶剂，分几次萃取要比一次萃取效率高。因此，一般情况下，分2~4次萃取，就可以把绝大部分被萃取物萃取出来。

在实验中，往往因为强烈摇振分液漏斗而发生乳化现象。为了破坏乳化现象，通常可以采取以下措施：一是盐析；二是遇碱性溶液乳化时可以加入少量稀硫酸或乙醇；三是增加有机层的相对密度；四是将乳液静置较长时间。

五、实验步骤

第一阶段：乙基溴化镁的制备

1. 如图1搭好装置，要求搅拌器转动灵活。本实验要求无水，玻璃仪器必须预先烘干。
2. 在250 mL三口烧瓶中加入3.5g 洁净干燥的镁带（剪成约0.5cm小段）和20 mL无水乙醚；在滴液漏斗中加入15 mL无水乙醚和20 mL溴乙烷，摇匀。
3. 开动搅拌，从滴液漏斗往三口烧瓶内滴加约5~7 mL溴乙烷与乙醚的混合液。
4. 当溶液微微沸腾，颜色变成灰色浑浊时，表明反应已经开始。（若10min还没有明显的开始现象，可用手掌将烧瓶温热或用温水浴温热，也可投入一小粒碘。）
5. 确认反应已经开始后，慢慢滴加溴乙烷与乙醚的混合液，调整滴加速度，使反应瓶内保持缓缓沸腾。（若反应剧烈，应暂停滴加，并用冷水稍微冷却）。
6. 滴加完毕，待反应缓和后，小火加热回流，约30min后，镁几乎反应完毕，格氏试剂制好备用。

第二阶段：2-甲基-2-丁醇的制备

7. 乙基溴化镁溶液用冷水浴冷却，在搅拌下缓慢滴加 10 mL 无水丙酮与 10 mL 无水乙醚的混合液。滴加完毕后，在冷却下继续搅拌 5min。

8. 在搅拌与冷却下，小心滴加预先配好的 6mL 浓硫酸和 90mL 水的混合液，反应剧烈，先生成白色沉淀，后沉淀又溶解。刚开始滴加要慢，可逐渐加快。

9. 混合液倒入分液漏斗，分层。保留水层，醚层用 15 mL 10% 碳酸钠溶液洗涤。分出醚层保留。碱层与原先保留的水层合并，每次用 10 mL 乙醚萃取，共萃取二次，萃取所得醚层均并入原先保留的醚层。

10. 合并后的醚层加入无水碳酸钾干燥，加塞，振摇，至澄清透明。

11. 干燥后的液体用旋转蒸发仪蒸出溶剂。

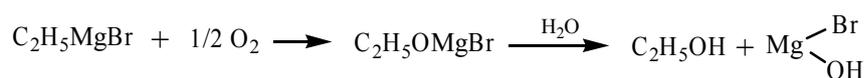
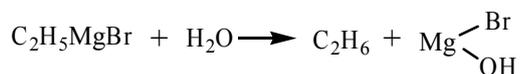
12. 残留液倒入 50 mL 圆底烧瓶，加 2 粒沸石，蒸馏收集 100~104℃ 馏分，得 2-甲基-2-丁醇。量体积，回收，计算产率。

六、注意事项

1. 市售的镁带应事先处理，即用稀盐酸洗去氧化层，干燥。

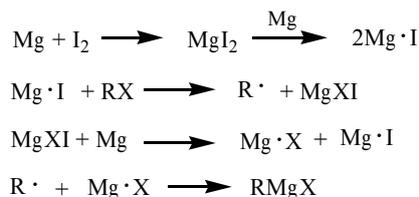
2. 镁和卤烷反应时，所放出的热量足以使乙醚沸腾。根据乙醚沸腾的情况，可以判断反应是否进行的剧烈。溴乙烷的沸点为 38.4℃，如果沸腾得太厉害，会从冷凝管上端逸出而损失掉，所以要严格控制溴乙烷的滴加速度。

3. 格氏试剂和空气中的氧、水分、二氧化碳都能作用，所以制备的乙基溴化镁溶液不能久放，应紧接着做下面的加成反应。



4. 2-甲基-2-丁醇能与水形成恒沸混合物，沸点为 87.4℃。如果干燥得不彻底，就会有相当量的液体在 95℃ 以下被蒸出，这样就需要重新干燥和蒸馏。

5. 加入一小粒碘起催化作用，反应开始后，碘的颜色立即褪去。碘催化过程可用下列方程式表示：



七、思考题

1. 在制备格氏试剂和进行亲核加成反应时，为什么使用的药品和仪器均须绝对干燥？
2. 反应若不能立即开始，应采取哪些措施？如果反应未真正开始，却加进了大量的溴乙烷，有什么不好？
3. 迄今在你做过的实验中，共用过哪几种干燥剂？试述它们的作用及应用范围，为什么本实验得到的粗产物不能用氯化钙干燥？
4. 使用旋转蒸发仪有什么优点？