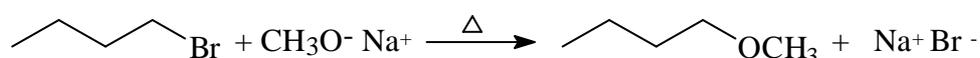


# Williamson 醚類合成反應 甲基正丁基醚的製備

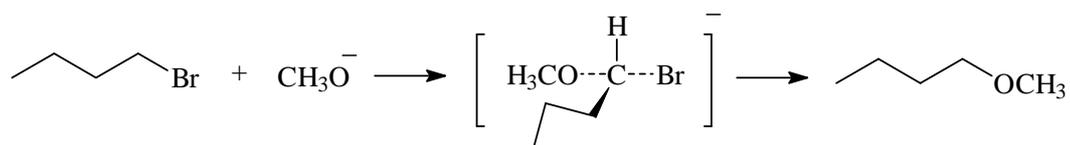
## 一、實驗目的：

利用 Williamson 的醚類合成反應製備出不對稱醚類，並學習 Williamson 的醚類合成方法。

## 二、實驗方程式：



反應機構：



## 三、實驗原理：

1、醚類為具有 C—O—C 結構的有機化合物總稱，而根據烴基的結構可分為：

①脂肪醚：兩個烴基是脂肪基 (R—O—R')

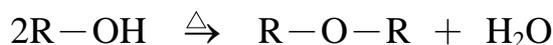
②芳香醚：兩個或一個烴基是芳香烴基 (Ar—O—Ar')

當兩個烴基相同時，稱為對稱醚或單醚；當兩個烴基不相同時，稱為非對稱醚或混合醚。

2、化學性質：一般比較穩定，不與水、氧化劑、還原劑、鹼或烯酸起反應，但濃而熱的強酸會導致醚鍵的斷裂。其中乙醚是最重要的代表物。

3、醚類的製備方法：

(1) 醇類的醚化反應 (醇類的脫水法)：



對於對稱的醚，為使反應向右進行我們往往會採取增加反應物及不斷

在反應過程中蒸出產物醚。也因此反應產物與溫度有著相當大的關係：

140°C — 醇類行**分子間**脫水而生成醚類。



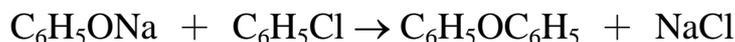
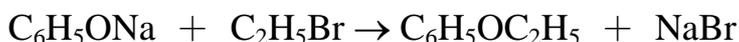
170°C — 醇類行**分子內**脫水而生成烯類。



(2) 酚類的醚化反應：

① 酚類的脫水法

② 酚鈉和鹵化烷或鹵化芳烴的醚化



(3) 威廉遜醚類合成法 (Williamson ether synthesis)

由鹵烷或硫酸酯 (硫酸二甲酯、硫酸二乙酯) 與醇鈉或酚鈉反應製備醚的方法，可以合成對稱醚，也可以合成不對稱醚。

① 第一步是烷氧 (酚氧) 陰離子對鹵烷 (硫酸酯) 的親核性取代反應—S<sub>N</sub>2。

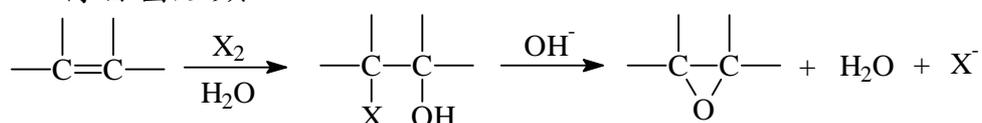


② 烷氧陰離子是一個較強的鹼，在與鹵烷反應時總伴隨著鹵烷的脫去反應物烯烴，而三級鹵烷，主要是生成烯烴，用 Williamson 法製備醚類，不能使用三級鹵化烷，主要使用一級鹵化烷；而對烷氧陰離子而言，其親核性的能力：三級 > 二級 > 一級。

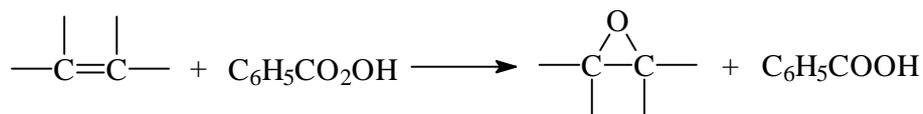
③ 直接連在芳香環的鹵素不容易被親核性試劑取代，因此有芳香烴和脂肪烴組分的醚，不用鹵芳烴和脂肪醇鈉製備，而用相對應的酚和脂肪鹵烴製備。

(4) 環氧醚類 (epoxides) 的合成：

① 得自鹵烴類：

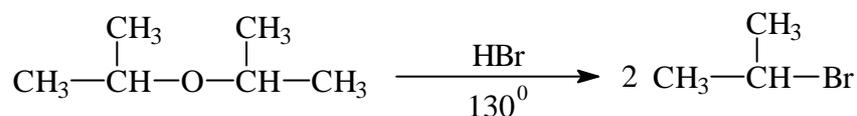


②碳—碳雙鍵的過氧化反應：



4、醚類的反應：

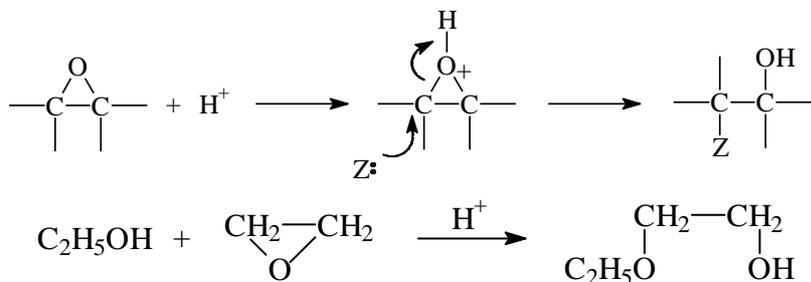
(1) 一般醚類是比較不具活性的化合物，通常僅進行一種被酸分裂的反應。分裂僅發生在較強烈的條件——濃酸類（HI 或 HBr）及高溫下。烷醚起初產生鹵烷與醇；該醇可進一步反應而形成第二莫耳的鹵烷。



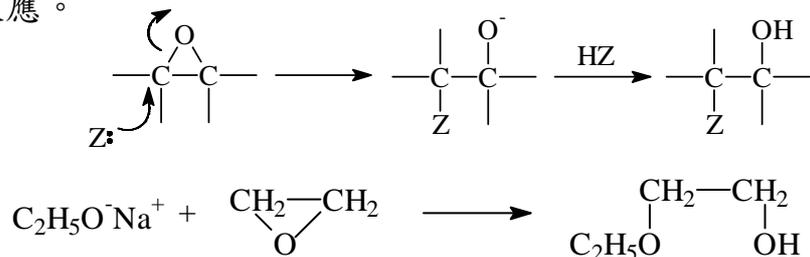
(2) 環氧醚類的反應：

環氧醚又名環氧乙烷，其重要性乃在於高度反應性，由於高度張力之三圓環容易裂開之緣故。

①酸催化分解：重要反應特徵是形成含有兩個官能基之化合物。因此與水反應產生二元醇；與醇反應產生含有醚與醇之化合物。

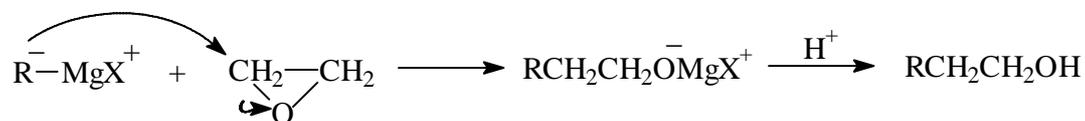


②鹼催化分解：通常醚類是不與鹼起任何反應的！但是環氧乙烷在鹼性條件下卻能被分裂，所得到的產物與酸催化分解相同。一強親核劑像烷氧陰離子或氫氧離子可以直接進行 S<sub>N</sub>2 環氧化合物之環張力開環反應。



③與格林鈉試劑（Grignard reagent）之反應：

格林鈉試劑與環氧乙烷之反應是製備一級醇之重要方法，同時也是在有機合成中增加兩個碳數的有效途徑！



5、S<sub>N</sub>1 與 S<sub>N</sub>2 之比較：

類型	S <sub>N</sub> 1	S <sub>N</sub> 2
受質	CH <sub>3</sub> X < 1° < 2° < 3°	CH <sub>3</sub> X > 1° > 2° > 3°
親核性試劑	強度並不很重要	強的親核性試劑
反應速率	k [R-X]	k [R-X][Nu <sup>-</sup> ]
離去基	較好的離去基 (Ex: -Ots <sup>-</sup> )	較差的離去基 (Ex: -Br <sup>-</sup> , -Cl <sup>-</sup> )
立體化學	外消旋化合物	立體反轉
溶劑效應	極性、質子性溶劑（幫助穩定 碳陽離子）	非極性、非質子性溶劑。
中間體的產生	產生碳陽離子，須注意可能會 出現重排	沒有中間體的生成
過渡狀態	沒有過渡狀態	產生過渡狀態

四、實驗步驟：

1、合成甲醇鈉：

取 100 毫升圓底燒瓶內加入 29 毫升甲醇

↓←將 0.7 克鈉 Na（切成數塊），一次一個慢慢加入（當加入鈉塊時  
會迅速產生大量氣泡）

↓迴流 20 分鐘

簡易蒸餾並收集 20 毫升蒸出液——甲醇鈉（CH<sub>3</sub>ONa）

2、合成甲基正丁基醚：

取 50 毫升圓底燒瓶內加入 1.62 克甲醇鈉（NaOCH<sub>3</sub>）+ 5 毫升甲醇

↓在冰浴狀況下（裝置內不得有水）

慢慢滴入 2.75 克（2.15 毫升）溴丁烷（n-butyl bromide）

↓

滴完後，將圓底燒瓶靜置在室溫下 5 分鐘  
(直到沒有放熱的情形再發生為止)

↓

迴流 40 分鐘 (加入磁石或沸石)

↓

靜置至室溫

↓←從迴流管上方加入 3 毫升蒸餾水

進行簡易蒸餾 (共沸點:~64°C)

↓

收集初步蒸餾液

↓

將蒸餾液置入分液漏斗中

↓

以 25% 氯化鈣溶液 1.5 毫升萃取 3 次

↓

收集有機層，水層倒入”水層收集瓶”中

↓

加入 0.3 克氯化鈣除去有機層內殘留的水分

↓

過濾並收集濾液 (濾紙和用過的乾燥劑丟入垃圾桶內)

↓

將濾液進行簡易蒸餾，並準備一個收集產物之 50 毫升錐形瓶，洗淨  
烘乾，空瓶先秤重

↓

收集蒸出液溫度範圍 (b.p.=71°C)

↓

秤重並計算產率

## 五、儀器裝置：

迴流裝置、蒸餾裝置、分液漏斗、燒杯及漏斗等

## 六、藥品性質：

Sodium Methoxide 甲醇鈉 CH <sub>3</sub> ONa	白色粉末，易溶於甲醇、乙醇及水。遇光及空氣中水易潮解成甲醇與氫氧化鈉。可由甲醇與金屬鈉反應後蒸去甲醇製得。工業品常為甲醇鈉的甲醇溶液(23%)機合成反應中作鹼性縮合劑。廣泛用於醫藥、香料、染料等工業中。密閉、避光儲存。
1-Bromobutane 1-溴丁烷 CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	無色液體，比重 1.27，沸點 101.6°C，不溶於水但溶於酒精及乙醚。易燃，有起火的危險。可作為烷基化試劑。
Calcium Chloride 氯化鈣 CaCl <sub>2</sub>	可行成一水合物、二水合物及六水合物。白色固體粉末，味鹹苦，易潮解。無水物比重 2.15，熔點 782°C。易溶於水，並釋放大量熱，溶於醇、丙酮但不溶於醚類。可由鹽酸和碳酸鈣反應製得，工業上為氨鹼法製純鹼的副產品，常用作防腐劑、防凍劑。無水物最常用來當乾燥劑使用。

## 七、注意事項：

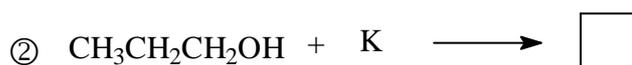
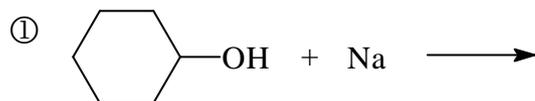
- 1、甲醇鈉 (CH<sub>3</sub>ONa) 為一強鹼，會吸收空氣中的水氣轉變為甲醇和氫氧化鈉，故須儲存於密閉容器中，並進行乾燥。
- 2、若最後蒸餾液為糊狀，則包含了水，必須再乾燥和蒸餾；若收集物質溫度在 56°C 則表示甲醇並未完全移除，因為甲醇與甲基丁基醚

共沸於 56°C，此時則須再利用 CaCl<sub>2</sub> 萃取後，再乾燥蒸餾。

3、非產物之蒸餾液和圓底瓶之殘留液請倒入”不含鹵素有機廢液桶”。

#### 八、實驗問題：

- 1、為何金屬鈉需保存在油中？
- 2、請寫出甲醇鈉在空氣中潮解之化學方程式？
- 3、請以合成丙基正戊基醚為例寫出威廉士醚類合成之完整方程式？
- 4、實驗過程中將溴丁烷換成溴丙烷則將生成何種產物？此時理論值為多少克？
- 5、完成下列方程式：



6、

- ① 欲合成 H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 你可以用甲醇和乙醇在酸中分子間脫水的方法，但是產率不高，為什麼？
- ② 根據上題，你要如何合成 H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>？

# Williamson 醚類合成反應甲基正丁基醚的製備 實驗報告

學系：            姓名：            學號：            組別：            日期：

## 數據及結果：

反應物名稱	結構式	分子量	用量	莫耳數
甲醇鈉				
1-溴丁烷				

產物	結構式	分子量	理論莫耳數	理論值
甲基丁基醚				
	顏色	沸點	比重	實際值

\*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = \_\_\_\_\_ %

\*反應迴流時間： \_\_\_\_\_