



青島科技大學

Qingdao University of Science & Technology

有机化学实验

基础化学实验中心

山东省省级实验教学示范中心



乙酰乙酸乙酯的制备 及减压蒸馏

Preparation of ethyl acetoacetate
and vacuum distillation

实验内容

01

实验目的

02

实验原理

03

试剂及物理常数

04

实验装置

05

实验步骤

06

思考题

1 实验目的

学习

**Claisen酯
缩合反应的
基本原理。**

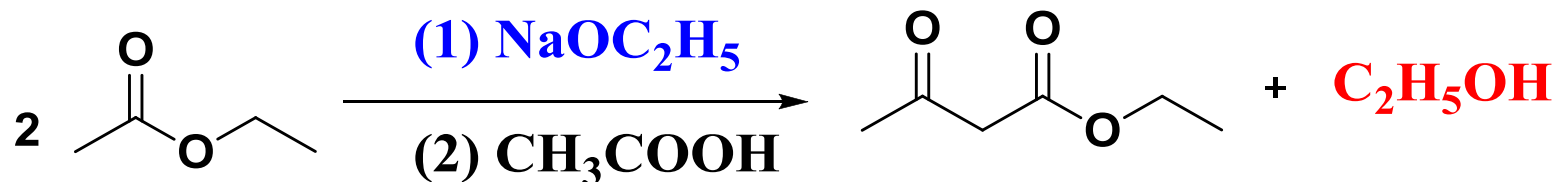
**掌握乙酰乙
酸乙酯的制
备的原理和
方法。**

**掌握无水操
作及减压蒸
馏装置的安
装和操作。**

2 实验原理

2.1 Claisen酯缩合反应

含 α -活泼氢的酯在强碱性试剂（如Na, NaNH₂, NaH, 苯甲基钠或格氏试剂）存在下, 能与另一分子酯发生 Claisen 酯缩合反应, 生成 β -羧基酸酯。



催化剂 (NaOC₂H₅) 的来源 :

- (1) 金属钠与乙酸乙酯中残存的乙醇反应生成乙醇钠, 即可引发反应;
- (2) 随着反应的进行, 不断有乙醇生成, 接着与加入的钠反应得到乙醇钠。

2.2 减压蒸馏

减压蒸馏分离和提纯有机化合物的常用方法之一。它特别适用于那些在常压蒸馏时未达沸点即**已受热分解、氧化或聚合的物质**。

液体的**沸点**是指它的蒸气压等于外界压力时的温度，因此液体的沸点是随**外界压力的变化而变化的**，如果借助于真空泵**降低系统内压力**，就可以**降低液体的沸点**，这便是**减压蒸馏操作的理论依据**。



试剂及物理常数

钠

银白色金属，熔点
97.5℃，相对密度0.97
g/cm³，遇水即燃烧

乙酸
乙酯

无色液体，沸点77.8℃，
相对密度0.894 g/cm³，
微溶于水，溶于醇、酮、
醚、氯仿等多数有机溶剂。

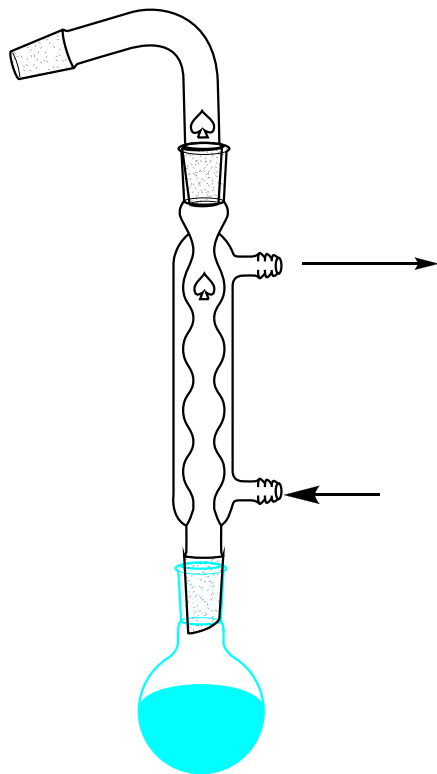
二甲
苯

无色透明液体，芳香
气味，有三种异构体；
沸点140℃，相对密
度0.8678 g/cm³。

乙酰乙
酸乙酯

无色液体，有芳香味，
沸点181℃，相对密度
1.0282 g/cm³，微溶
于水，溶于有机溶剂。

4 实验装置

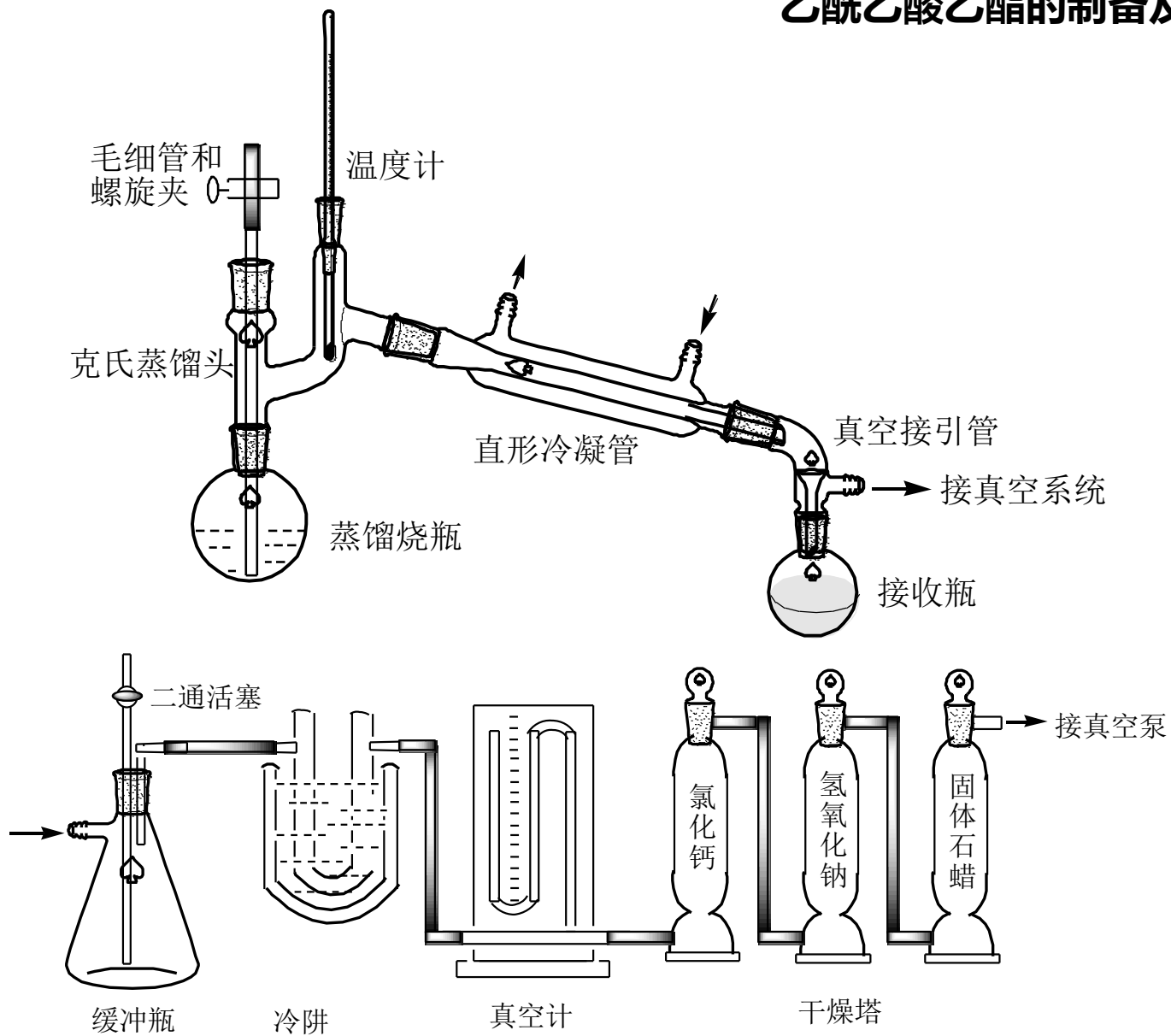


置



chemistree

乙酰乙酸乙酯的制备及减压蒸馏



减压蒸馏装置

5 实验步骤

5.1 钠珠的制备：

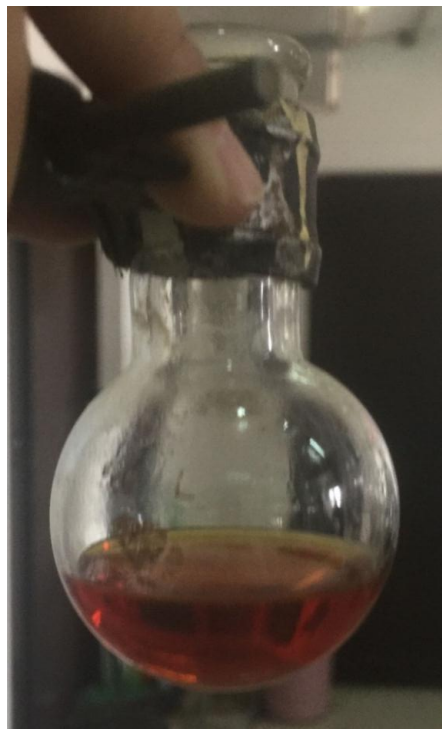
在表面皿上迅速将1 gNa切成薄片，立即放入带干燥管的回流瓶中（内装10 mL二甲苯），加热熔之。移去干燥管和冷凝管，塞住瓶口振摇（注意：加一个小纸片）使之成为钠珠。



5.2 加酯回流反应：

倾倒入二甲苯后，迅速放入15 mL乙酸乙酯，反应开始。

若反应很慢，可以温热。回流1.5 h至钠珠全部消失，得橘红色溶液，有时析出黄白色沉淀（均为烯醇盐）。



5.3 产品的后处理：振摇下加入50%的乙酸，直至固体全部溶解。

注：乙酸的用量不能过量，否则增加乙酰乙酸乙酯在水中的溶解度而降低产量。

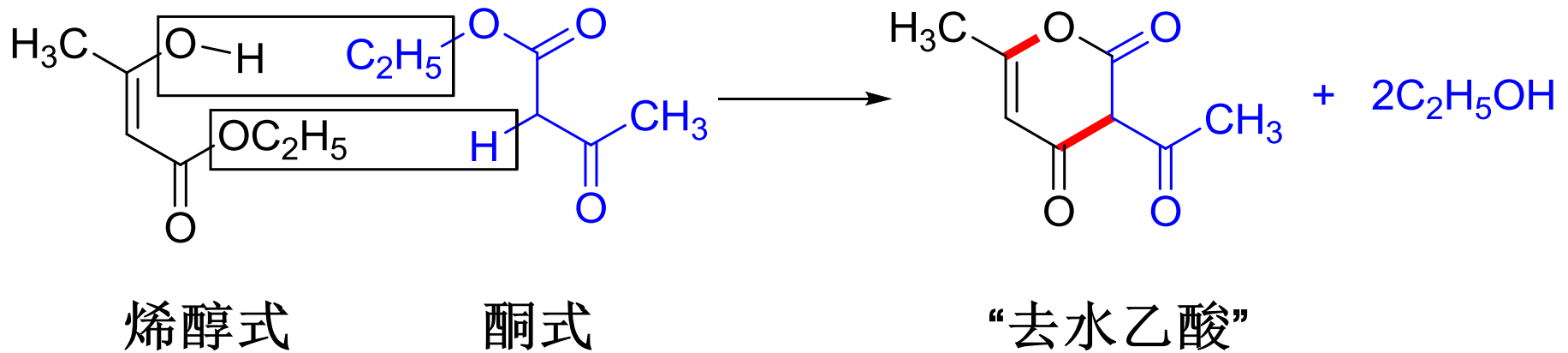
接着用等体积的饱和食盐水溶液洗涤，水相用10 mL乙酸乙酯萃取后，合并有机相。有机相用无水硫酸钠干燥后，进行常压蒸馏，除去乙酸乙酯，残液即为粗品乙酰乙酸乙酯。

注：食盐水洗涤的目的：除去上一步引入的乙酸，同时降低乙酰乙酸乙酯在水中的溶解度，有利于分层。

智慧
之光



NOTE：常压蒸馏时温度不能超过 80°C ，因为乙酰乙酸乙酯在常压蒸馏时易分解，产生“去水乙酸”。



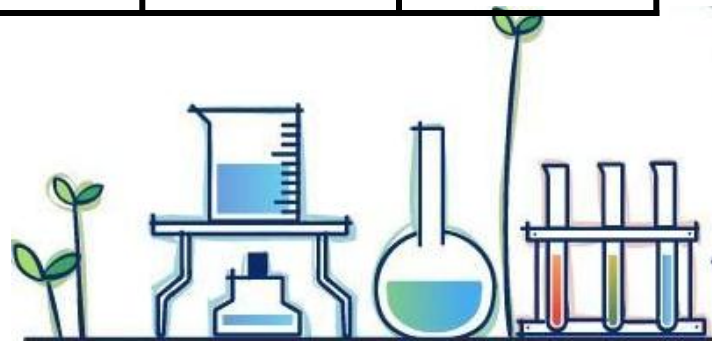
5.4 减压蒸馏得纯品

乙酰乙酸乙酯沸点与压力的关系

压力 /mmHg*	760	80	60	40	30	20
沸点 / °C	181	100	97	92	88	82

18	14	12	10	5	1.0	0.1
78	74	71	67.3	54	28.5	5

* 1 mmHg = 1 Torr = 133.322Pa



放置待蒸馏的液体及磁力搅拌子，装好仪器，打开安全瓶上的二通活塞，然后开泵抽气。

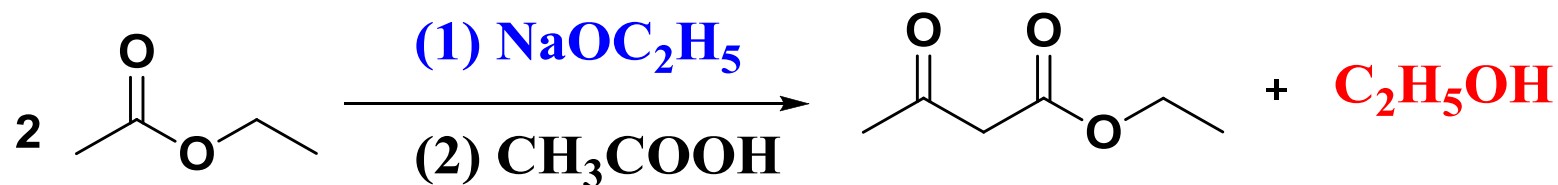
逐渐关闭安全瓶活塞，从压力计上观察系统所能达到的真空度。开启冷凝水，选用合适的热浴加热蒸馏。

经常注意蒸馏情况和记录压力、沸点等数据。根据压力与沸点的关系，收集相应的馏分。

蒸馏完毕，先关闭热源，再撤去热浴，稍冷后缓缓解除真空，使系统内外压力平衡后，方可关闭油泵。

减压蒸馏的具体步骤

5.5 数据处理



由于在本实验中，乙酸乙酯为过量的，所以应根据金属钠的量来计算产率。

$$n_{\text{Na}} = m_{\text{Na}}/M_{\text{Na}} = 1/23 = 0.0435 \text{ mol}$$

$$n_{\text{三乙理论}} = 0.0435 \text{ mol}$$

$$m_{\text{三乙理论}} = 0.0435 * M_{\text{三乙}} = 0.0435 * 130.06 = 5.65$$

$$\text{Yield} = m_{\text{实际}}/m_{\text{理论}} = V_{\text{实际}} * d_{\text{三乙}}/5.65$$



思考题

1

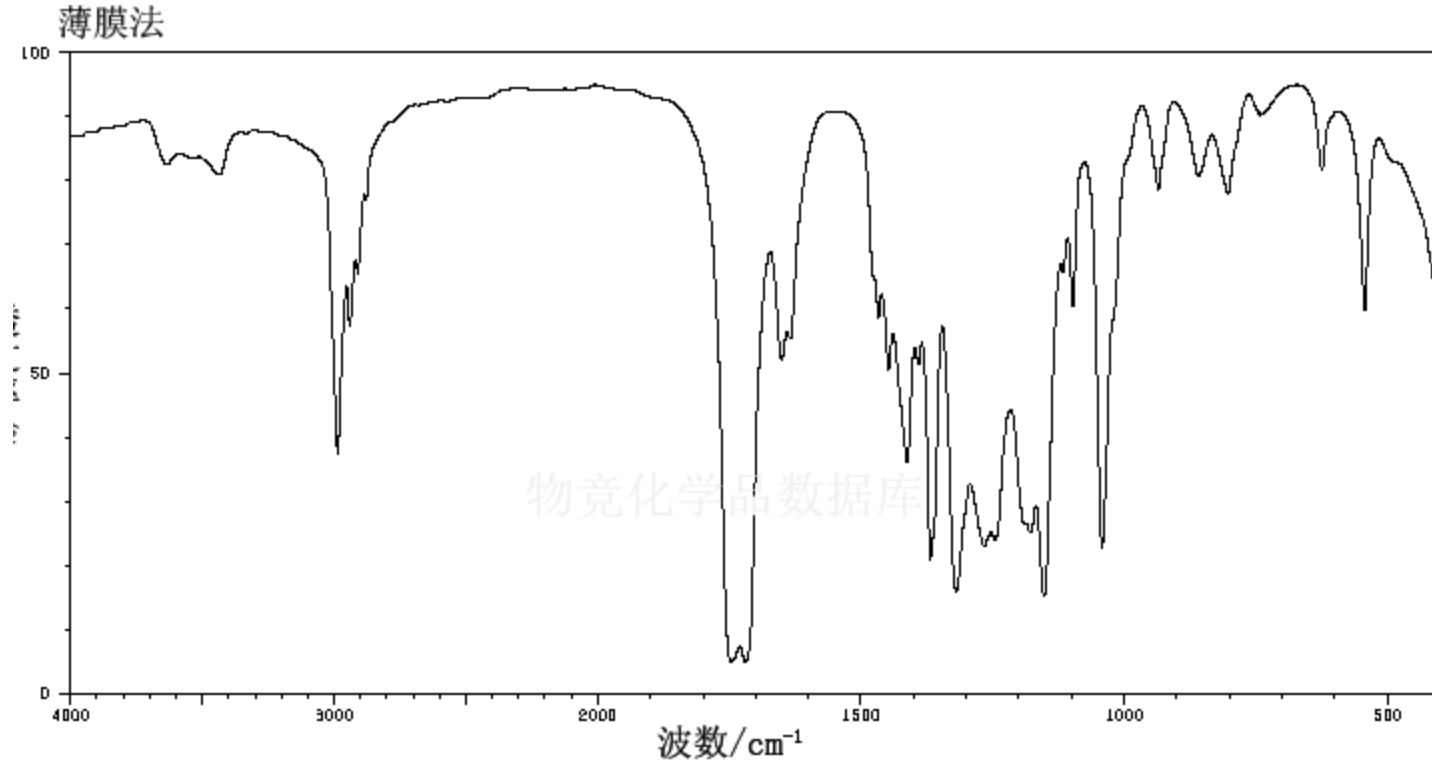
什么是 Claisen 酯缩合反应中的催化剂？本实验为什么可以用金属钠代替？

2

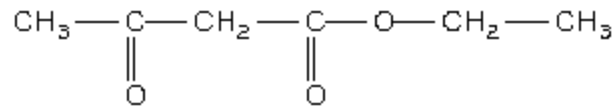
为什么采用二甲苯作溶剂，而不用苯或者甲苯？

3

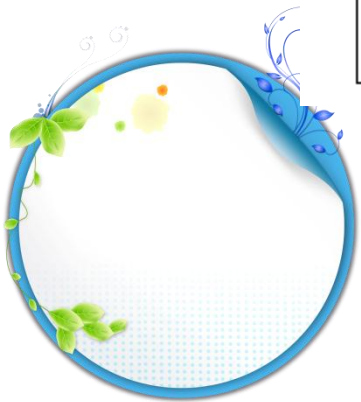
乙酰乙酸乙酯的沸点并不是很高，为什么要采用减压蒸馏进行纯化？



3634	79	1731	7	1391	49	1163	14	626	79
3438	77	1719	4	1368	20	1116	62	543	57
2985	35	1651	50	1319	15	1097	58		
2941	66	1634	69	1266	21	1042	21		
2910	62	1467	57	1245	23	935	77		
2878	74	1448	49	1189	25	859	77		
1746	4	1413	34	1179	23	803	74		

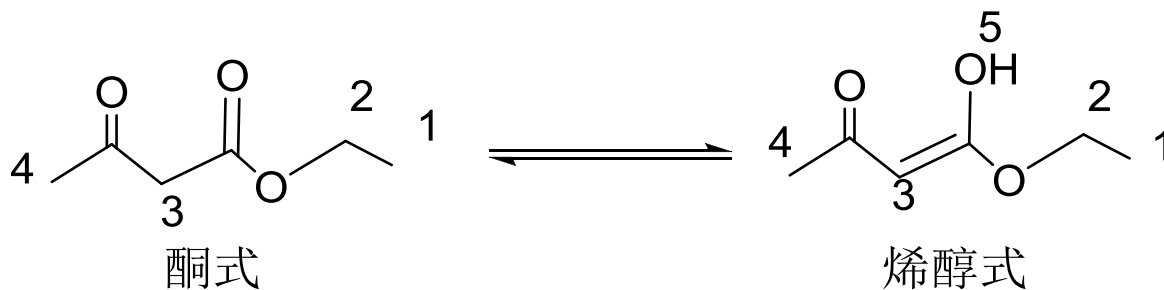


乙酰乙酸乙酯的红外谱图



乙酰乙酸乙酯的¹H NMR酮式和烯醇式的结构中部分的H的化学环境完全不同，因此相应的H的化学位移也不同，下图是酮式和烯醇式中对应的H的化学位移值。

峰号	δ1	δ2	δ3	δ4	δ5
酮式	1.3	4.2	3.3	2.2	无
烯醇式	1.3	4.2	4.9	2.0	12.2





青岛科技大学

Qingdao University of Science & Technology



基础化学实验中心

山东省省级实验教学示范中心