

## 實驗十七 瓦格納-梅爾維恩重排 (Wagner-Meerwein

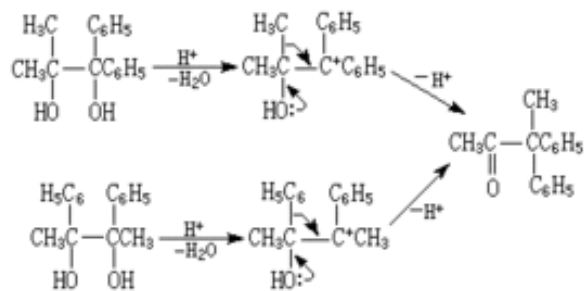
### Rearrangement)：從龍腦和異龍腦形成蒎烯

#### 一、目的：

讓學生了解有機化學的重排機制。

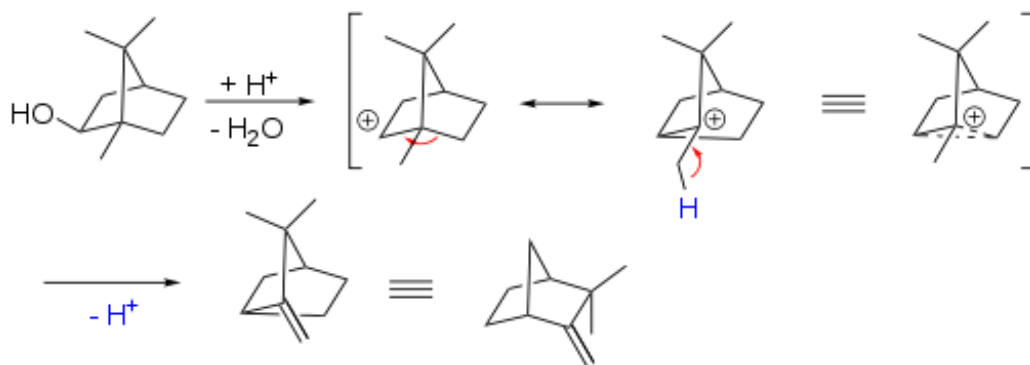
#### 二、原理：

在有機化學的經典時期，有機化合物結構測定所基於的一般指導性概念是安托萬-洛朗·德·拉瓦錫(Antoine-Laurent de Lavoisier)的“最小結構變化”原理。這一原則在 1860 年因發現頻哪醇重排（又稱為鄰二三級醇重排，如下圖）而受到侵犯，這一反應導致了一個迷人的研究領域的發展。



除鄰二三級醇外，許多  $\alpha$ -鹵代醇、 $\alpha$ -氨基醇或 1,2-環氧化物都有可能  
在一定條件下生成  $\beta$ -烴基正碳離子這種活性中間體，而發生重排並得到相  
應的羰基化合物；花了幾十年來闡明分子重排的機制。由此產生的洞察力徹  
底改變了有機化學理論。這項工作涉及 19 世紀和 20 世紀最偉大的化學家，  
其中有兩個名字脫穎而出：格奧爾格瓦格納(Wagner, G.)展示了這些原子奇怪

重組中發生的事情，漢斯梅爾維恩(Hans Meerwein)展示了它的發生。本文講述了理解分子重排機制的漫長而艱辛的旅程。



利用上一實驗的產物龍腦和異龍腦(borneol & isoborneol)混合物勿須純化直接加酸脫水就能經歷一連串的重排而形成樟腦烯(camphene)。

可利用拜耳測試(Baeyer test)證明不飽和的樟腦烯生成。

### 三、 藥品：

龍腦和異龍腦( borneol & isoborneol )混合物、冰醋酸、硫酸、氫氧化鈉、高錳酸鉀、試藥級丙酮

### 四、 器材：

100 ml 圓底燒瓶、迴流裝置、磁石、燒杯、抽氣過濾裝置、濾紙、試管

## 五、 步驟：

- 1、 秤取上一實驗產物 2 g 的龍腦和異龍腦混合物放入 100 ml 的圓底燒瓶內，並加入 7 ml 的冰醋酸和 1 ml 濃硫酸。（濃硫酸滴入時，若沒冰浴又滴太快，則溶液會變成酒紅色。）
- 2、 架設迴流裝置加入磁石，以水浴方式，加熱水溫至沸騰後，迴流 45 分鐘。
- 3、 加入 15 ml 的水並攪拌均勻，使其冷卻；此時可能會有沉澱產生。
- 4、 在冰浴下滴加 10% 的氫氧化鈉中和溶液，然後利用抽氣過濾收集沉澱物。（中和目的是避免濾紙被硫酸破壞纖維而破損）
- 5、 運用抽風櫃盡可能陰乾，秤重，計算產率。

**拜耳試驗(Baeyer test):** 該試驗所用的氧化劑是紫色的高錳酸鉀溶液，與烯類發生氧化反應後，高錳酸鉀被還原為紅棕色的二氧化錳。

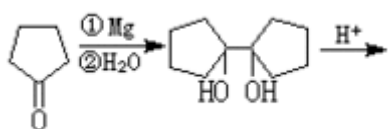
量取 25 mg 的產物溶於 1 mL 的試藥級丙酮於乾淨試管中，滴加 1%  $\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$  紫色水溶液於試管內，劇烈搖動試管，觀察顏色變化並記錄。

## 六、 問題討論：

1. 本實驗的反應物為何勿須事先將龍腦與異龍腦純化？

2. 環戊酮經 Grignard 還原反應後加成形成雙環戊醇，若在加酸

後會進行重排反應，請試畫出最終產物的結構？



## 七、 參考文獻：

1. Experimental Organic Chemistry Theory and Practice ; Charles F. Wilcox, Jr.

Cornell University

2. Experiments And Techniques In Organic Chemistry ; D. PASTO , C. JOHNSON ,

M. MILLER ; ISBN:0-13-296872-X

## 實驗十七 瓦格納-梅爾維恩重排 (Wagner-Meerwein Rearrangement)：從龍腦和異龍腦形成莖烯

### 一、實驗紀錄：

1. 圓底燒瓶空重：\_\_\_\_\_ g。
2. 龍腦和異龍腦混合物：\_\_\_\_\_ g。
3. 冰醋酸：\_\_\_\_\_ mL。
4. 濃硫酸：\_\_\_\_\_ mL。
5. 濾紙重：\_\_\_\_\_ g。
6. 濾紙+錶玻璃重：\_\_\_\_\_ g。
7. 濾紙+錶玻璃重+產物重：\_\_\_\_\_ g。
8. 產物重：\_\_\_\_\_ g。
9. 產物外觀及顏色：\_\_\_\_\_。
10. 拜耳試驗顏色變化：\_\_\_\_\_。

★產率計算(須列計算過程)：