

中等专业学校試用教科书

有机化学

下 册

北京化学工业学校等选編



中国工业出版社

中等专业学校試用教科书



有机化学

下册

北京化学工业学校等选編

中国工业出版社

本书系根据几年来若干学校在教学改革中所取得的经验选编而成。

全书除绪论外，共二十九章，分上下两册出版：上册包括有机化学结构理论基础、饱和烃、烯烃、炔烃、二烯烃和橡胶、烃的卤素衍生物、醇、醚、醛和酮、羧酸、羧酸衍生物、脂肪族胺和酰胺、羧酸取代物等十三章；下册包括碳水化合物、重要的元素有机化合物、苯及其同系物、芳烃的卤素衍生物、芳香族磺酸、酚、芳香族硝基化合物、芳胺、重氮和偶氮化合物、芳醛和芳酮、芳香族羧酸及其衍生物、多环芳烃及其衍生物、稠环芳烃及其衍生物、蒽烯类化合物和甾类化合物、杂环化合物、高分子化学基本知识等十六章。

本书可作为中等专业学校化工类各专业有机化学课程的教材，也可供医药学校、农业学校等用作教学参考书。

参加本书编选工作的单位是：北京化学工业学校、辽宁科技大学、沈阳药学院、北京有机化工学校、湖南石油化工学校、大连工业专科学校。

有机化学

下册

北京化学工业学校等 选编

*

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

机工印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

*

开本787×1092¹/₁₆·印张12¹/₂·字数295,000

1961年7月北京第一版·1961年9月北京第二次印刷

印数1034—15047·定价(9—4)1.20元

统一书号：15165·246(化工—18)

合 分 章 要

目 录

序言	7
第十四章 碳水化合物	8
第一节 单糖的结构	9
(1) 己醛糖和己酮糖的开链式	9
(2) 己醛糖和己酮糖的氧环式	10
第二节 单糖的立体化学	12
(1) 己醛糖开链式的立体化学	12
(2) 己醛糖氧环式的立体化学	12
第三节 单糖的化学性质	15
(1) 氧化	15
(2) 还原	16
(3) 与氢氰酸作用	16
(4) 脎的生成	16
第四节 重要的单糖和它们的衍生物	18
(一) 葡萄糖	18
(二) 果糖	18
(三) 维生素C	18
(四) L(+)-阿刺伯糖和D(+)-木糖	19
第五节 式糖的结构和化学性质	20
第六节 重要的式糖	21
(一) 蔗糖	21
(二) 麦芽糖	21
(三) 纤维式糖	22
第七节 淀粉	22
第八节 纤维素	23
第九节 工业上重要的纤维素衍生物	25
(一) 纤维素脂类	25
(1) 纤维素硝酸酯	25
(2) 纤维素醋酸酯	25
(3) 纤维素黄酸酯	25
(二) 纤维素醚	25
第十节 多缩戊糖	26
(1) 多缩阿刺伯糖	26
(2) 多缩木糖	26
第十一节 农副产品的综合作用	26
(一) 发酵法生产酒精	26
(二) 发酵法生产丙酮和正丁醇	27
(三) 水解法生产糠醛	28
(四) 木材土法干馏	30
第十五章 重要的元素有机化合物	31
第一节 元素有机化合物的概念	31

第二节 有机磷化合物	32
(一) 概論	32
(二) 有机磷杀虫剂	32
(1) 有机磷杀虫剂结构	32
(2) 重要的有机磷杀虫剂的合成和应用	33
(三) 有机磷药物	33
第三节 有机硼化合物	34
(一) 概論	34
(二) 硼烷、烷基硼烷的制备及其性质	34
(1) 硼烷	34
(2) 烷基硼烷	34
(三) 硼化合物的应用	35
第四节 有机硅化合物	35
(一) 概論	35
(二) 有机硅化合物的结构和特性	36
(三) 低分子有机硅化合物	36
(1) 硅烷	37
(2) 卤代硅烷	38
(3) 烷基氯代硅烷	38
(4) 烷基烷氧基硅烷	39
(5) 硅醇	39
(四) 高分子有机硅化合物	41
(1) 硅油	41
(2) 硅橡胶	41
(3) 硅树脂	42
第五节 有机铝化合物	42
第十六章 芳 烃	45
第一节 苯的结构	45
第二节 苯同系物的同分异构及命名	47
第三节 芳香族化合物的来源	48
(1) 煤的干馏	48
(2) 石油的芳构化	49
第四节 苯及其同系物的合成	49
(1) 由乙炔合成苯	49
(2) 傅列德尔-克拉夫茨反应	49
(3) 伍尔兹-费特曼反应	51
第五节 苯及其同系物的性质	51
(1) 取代反应	51
(2) 加成反应	54
(3) 氧化反应	54
第六节 重要的芳烃	55

(一) 苯.....55	(1) 硝基苯的还原.....78
(二) 甲苯.....55	(2) 硝基苯的环上取代反应.....80
(三) 二甲苯.....55	(3) 硝基对于邻位和对位上取代基的影响.....81
(四) 苯乙烯.....55	第二节 重要的硝基化合物.....83
第七节 苯环的取代规律.....55	(一) 硝基苯.....83
(1) 邻对位定位基对苯环的影响和它们的定位效应.....57	(二) 2, 4, 6-三硝基甲苯.....83
(2) 间位定位基对苯环的影响和它们的定位效应.....58	(三) 2, 4-二硝基氯苯.....84
第十八章 芳香族磺酸.....63	(四) 硝基酚类.....84
第一节 磺酸及磺酸盐的性质.....63	第二十一章 芳胺.....87
(1) 水解.....63	第一节 芳胺的制法.....88
(2) 碱熔.....63	(1) 硝基化合物的还原.....88
(3) 与氰化钠共热.....64	(2) 卤素衍生物的氨解.....88
(4) 磺酰氯的生成.....64	第二节 芳胺的性质.....89
第二节 芳香族磺酸衍生物.....64	(1) 氨基的反应.....89
(一) 磺酰氯、磺酰胺和磺酸酯.....64	(2) 苯环上的反应.....91
(二) “氯胺”.....65	(3) 氧化.....92
(三) 糖精.....66	第三节 重要的芳胺及其衍生物.....92
第三节 磺酸在有机合成上的重要性.....66	(一) 苯胺.....92
第十九章 酚.....68	(二) 硝基苯胺.....92
第一节 一元酚的来源和制法.....69	(三) 对-氨基苯磺酸和它的衍生物.....93
(1) 从煤焦油中分离.....69	(四) 氨基苯酚.....94
(2) 从磺酸制备.....69	第二十二章 重氮和偶氮化合物.....95
(3) 从卤素衍生物制备.....69	第一节 重氮化反应.....95
(4) 从异丙苯氧化及分解制苯酚.....69	第二节 重氮化合物的结构.....96
(5) 超息胍合成法.....70	第三节 重氮盐的反应.....97
第二节 一元酚的性质.....70	(1) 放氮反应.....97
(1) 酚羟基的反应.....70	(2) 苯肼的生成.....99
(2) 苯环上的取代反应.....71	(3) 偶联反应.....99
(3) 与三氯化铁的反应.....72	第四节 偶氮化合物和偶氮染料.....100
第三节 苯酚的性质和用途.....73	第五节 结构与颜色的关系.....101
第四节 多元酚.....74	第二十三章 芳醛和芳酮.....104
第五节 醌.....75	第一节 芳醛的制法.....104
第二十章 芳香族硝基化合物.....77	(1) 由同碳二卤衍生物的水解.....104
第一节 芳香族硝基化合物的性质.....78	(2) 由芳醇或芳烃的氧化.....104
	第二节 芳醛的性质.....105
	(1) 加成反应.....105
	(2) 氧化.....105
	(3) 康尼查罗反应.....106
	(4) 缩合反应.....106
	第三节 重要的芳醛.....108
	(一) 苯甲醛.....108
	(二) 水杨醛.....108
	第四节 芳酮的制法.....109
	第五节 芳酮的化学性质.....110

第六节 重要的芳酮	110	(2) 氧化反应	140
(一) 苯乙酮	110	(3) 取代反应	140
(二) 二苯甲酮	110	第六节 蒽醌及其衍生物	141
(三) 密席勒酮	111	(一) 蒽醌	141
第七节 貝克曼重排	111	(二) 茜素	142
第二十四章 芳香族羧酸及其衍生物	113	(三) 阴丹士林	143
第一节 芳香族羧酸的制法	113	第七节 菲	144
(1) 由苯环侧链的氧化	113	第二十七章 萜烯类化合物和甾类化	
(2) 由同碳三卤化物的水解	113	合物	146
第二节 芳香族羧酸的性質	113	第一节 萜烯类化合物	146
第三节 重要的芳香族羧酸及其衍生物	114	(一) 单环萜烯类化合物	147
(一) 苯甲酸	114	(1) 萜二烯-[1,8]	147
(二) 邻-苯二甲酸和邻-苯二甲酐	115	(2) 薄荷醇和薄荷酮	148
(三) 对-苯二甲酸	118	(二) 双环萜烯类化合物	148
(四) 水杨酸	119	(1) 蒎烯	149
(五) 五倍子酸	120	(2) 莰的含氧衍生物	150
(六) 氨基苯甲酸	120	(三) 多萜类化合物	151
第二十五章 多环芳烃及其衍生物	122	第二节 甾类化合物	151
第一节 联苯及联苯胺	122	(一) 甾类化合物的概念	151
(一) 联苯	122	(二) 甾醇	152
(二) 联苯胺	123	(三) 性激素	153
第二节 三苯甲烷及其衍生物	124	第二十八章 雜环化合物	154
(1) 与镓金属作用	125	(一) 杂环化合物的概念	154
(2) 与卤素作用	125	(二) 杂环化合物的分类和命名	154
(3) 氧化	126	(1) 譯音法	154
第三节 三苯甲烷染料	126	(2) 系統命名法	155
第四节 六苯乙烷和三苯甲基——自由基的		第一节 五节杂环化合物	156
概念	128	(一) 氧茚(呋喃)	157
第二十六章 稠环芳烃及其衍生物	132	(1) 工业来源和一般合成法	157
第一节 萘的工业来源和萘的结构	132	(2) 性質	157
第二节 萘的性質和用途	134	(二) 糠醛(α -氧茚甲醛或 α -呋喃甲醛)	158
(1) 硝化反应	134	(1) 来源及制取	158
(2) 磺化反应	134	(2) 性質	158
(3) 傅列德安-克拉夫茨反应	135	(3) 工业用途	159
(4) 卤化反应	135	(三) 硫茚(噻吩)和它的衍生物	160
(5) 还原和加氢	135	(1) 存在及制取	160
(6) 氧化反应	136	(2) 性質及用途	160
第三节 萘的重要衍生物	136	(四) 氮茚(吡咯)	161
(一) 萘酚	136	(1) 存在及制取	161
(二) 萘胺	137	(2) 性質	161
(三) 萘醌	138	(五) 1,2-二氮茚(吡唑)和它的衍生物	163
第四节 蒽的工业来源和结构	139	(六) 1,3-硫氮茚(噻唑)和它的衍生物	164
第五节 蒽的性質和用途	140	(七) 氧茚(苯駢呋喃)	165
(1) 加成反应	140	(八) 氮茚(吡咯)和它的衍生物	166
		(1) 氮茚(吡咯)	166

(2) β -羟基氮茛(吡啶酚)和靛蓝	166	(1) 按原料分类	181
(九) 氮茛(吡啶)	168	(2) 按反应历程分类	182
第二节 六杂环化合物	169	(3) 按聚合的实施方法分类	184
(一) 氮苯(吡啶)和它的衍生物	169	(4) 单体的结构与聚合性能的关系	185
(1) 存在及制取	169	(二) 缩合聚合	187
(2) 性质	169	(1) 缩聚反应的类型	187
(3) 氮苯的同系物和衍生物	171	(2) 缩聚反应的历程	187
(二) 1,3-二氮苯(嘧啶)	171	(三) 高聚物的解聚与陈化	188
(三) 1,4-二氮苯(吡嗪)	172	第三节 高分子化合物的结构与性能	189
(四) 氮苯(咪唑)及异氮苯(异咪唑)	173	(一) 弹性	190
(五) 氮蒽(吡啶)	174	(二) 结晶性	190
第三节 嘌呤衍生物	175	(三) 可塑性	191
第四节 生物硷	176	(四) 绝缘性	192
(一) 生物硷的一般概念	176	(五) 机械性能	192
(1) 生物硷的涵义、存在及提取	176	(六) 透气性与透水性	192
(2) 一般性质	177	(七) 耐油与耐寒性	192
(3) 分类	177	第四节 高分子化合物的命名与分类	192
(二) 重要的生物硷	177	(一) 从化学结构分类	193
(1) 麻黄硷	177	(二) 从分子的形状分类	193
(2) 菸硷	177	(三) 从对热的习性分类	193
(3) 金鸡纳硷	178	(四) 从合成方法分类	193
(4) 罂粟硷和吗啡硷	178	(五) 从应用方面分类	193
(5) 柯柯硷和咖啡硷(茶硷)	178	第五节 高分子化合物各论	193
第二十九章 高分子化学基本知识	179	(一) 塑料	193
概述	179	(二) 合成橡胶与合成纤维	195
第一节 高分子化合物的涵义	180	(三) 离子交换树脂	195
(一) 高分子化合物的定义	180	(1) 离子交换树脂的涵义与分类	195
(二) 高分子化合物的分子量	180	(2) 离子交换树脂的合成	196
第二节 高分子化合物的合成	180	(3) 离子交换树脂的性能	197
(一) 加成聚合	181	(4) 离子交换树脂的应用	198
		(四) 高分子有机半导体	198

序 言

本书系根据几年来若干学校在教学改革中所取得的經驗选編而成。

本书內容主要取材于苏企洵等編“有机化学”一书（高等教育出版社1958年11月版）。根据中等专业学校的特点及北京化学工业学校、北京有机化工学校、湖南石油化工学校几年来使用該书的經驗，在某些章节的順序和內容上作了适当的調整和刪改。

本书尽量照顧到中等专业学校化工、医药等各专业的需要，系統地介紹了有机化学的理論基础知識，适当地介紹了基本有机合成、染料、葯物等各个方面的实际知識。后面这些內容，各校可根据专业性質、地区生产特点等有所增減，但不希望不削弱理論基础知識。

为了在教学中貫徹党的大办农业、大办粮食的政策，在本书的“碳水化合物”一章中增加了“农副产品的綜合利用”一节，并在适当的章节中增加了有机化肥、农葯、植物激素的知識。

考虑到元素有机化学和高分子化学的迅速发展及其重要性，我們增添了“重要的元素有机化合物”和“高分子化学基本知識”两章。另設有专业課“高分子化学”的专业，可以不講“高分子化学基本知識”一章。

参加本书选編工作的单位是：北京化学工业学校、辽宁科技大学、沈阳葯学院、北京有机化工学校、湖南石油化工学校、大連工业专科学校。

限于編者的思想水平、知識水平和教学經驗，加之時間仓卒，錯誤和不当之处在所难免，敬希兄弟学校提出宝贵意見。

編 者

1961年4月

第十四章 碳水化合物

本章所討論的是具有羟基和羰基的混合官能团的化合物。属于这一类的是羟基醛和羟基酮。它們除了具有醇和醛或酮的一般性質以外，还显示出由于这两个官能团的相互影响而产生的新的特性。这种相互影响表现在 α 碳原子上的羟基容易被氧化成为羰基，有时在分子内羟基与羰基可以相互作用，生成环状的半缩醛。

在羟基醛和羟基酮中，多羟基醛和多羟基酮具有特殊重要的意义。因为自然界中的各种碳水化合物是属于多羟基醛和多羟基酮的。下面以碳水化合物为本章的中心内容加以討論。

各种糖、淀粉和纖維素等都属于碳水化合物。碳水化合物在自然界中分布极广，特别是在植物界中。这类化合物是植物組織的构造基础。碳水化合物是人类和动物最主要的食物之一。不論是高級的动物和植物，或是低級的有机体和微生物，在它們整个生命活动过程中都进行着一連串的有关碳水化合物的化学变化（碳水化合物的代謝作用），并不断地供給生物所需要的能量。蛋白質是生命的物質基础，除了蛋白質以外，在生命过程中最重要的就是碳水化合物了。

碳水化合物也是很重要的工业原料。建筑、紡織、造纸等工业中都要用木材、竹、棉花、稻草或其他含纖維素物質直接进行机械的加工。在人造絲、軟片、炸药、噴漆、賽璐珞等工业中，是把碳水化合物进行化学处理。此外，碳水化合物也广泛利用在医药和食品工业中。

碳水化合物在理論研究上也有很大的意义。它們的分子中一般都含有几个不对称碳原子，給有关旋光异构的研究提供了丰富的題材。

碳水化合物名称的得来，是由于起初发现这一类的化合物都是由C、H、O三种元素所組成的。其中H和O的比例恰好是2:1，相当于 H_2O 分子中H和O的比例。它們的分子式可以用通式 $C_n(H_2O)_m$ 来表示（这里 n 与 m 可能相同，或不相同）。因此它們可以看作是碳的水合物。

事实上，碳水化合物这名称并不能反映它們的结构特点。首先，在碳水化合物的分子中，H与O并不以水的形式存在。再者，已經发现許多的碳水化合物，在它們的分子中，H与O的比例并不等于2:1，鼠李糖 $C_6H_{12}O_5$ 就是这样的一个例子。而且，有許多符合于 $C_n(H_2O)_m$ 通式的物質并不属于碳水化合物，如乙酸 $C_2H_4O_2$ 、乳酸 $C_3H_6O_3$ 等。因此，碳水化合物这一名称虽然仍旧沿用，但已失去了原有的意义，而需要把正确的概念补充进去。从化学结构上来看，碳水化合物一般是 α -碳原子上带有羟基的多羟基醛或多羟基酮，以及能水解生成这样化合物的物質。这就是碳水化合物的基本涵义。

碳水化合物虽然包括了种类繁多的各种物質，但是可以根据分子的结构和性質来加以分类：

(1) 单糖 单糖是最简单的不能水解的多羟基醛或多羟基酮。多羟基醛称为醛糖，多羟基酮称为酮糖。醛糖和酮糖又按照所含碳原子的数目而称为某醛糖或某酮糖。例如：

碳原子数	醛 糖	酮 糖
4	丁醛糖	丁酮糖

5	戊醛糖	戊酮糖
6	己醛糖	己酮糖

(2) 式糖 水解后能生成两分子单糖的称为式糖。如蔗糖、麦芽糖等。

(3) 多糖 水解后能生成多个分子单糖的称为多糖。如淀粉、纤维素等。

单 糖

第一节 单糖的结构

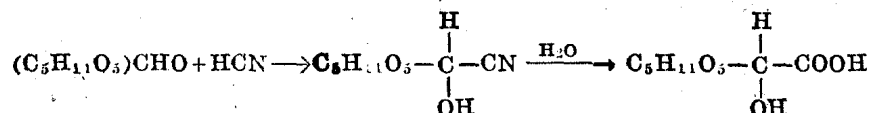
由于式糖和多糖都是由单糖构成，因此对于单糖结构的了解是研究全部碳水化合物化学的根本问题。在单糖内以己糖为最重要。下面就以己糖为例来阐述单糖的化学结构。

(1) 己醛糖和己酮糖的开链式 己醛糖中最重要的是葡萄糖。己酮糖中最重要的是果糖。现在以葡萄糖作为己醛糖的代表，果糖作为己酮糖的代表来说明关于它们的结构式的推导。

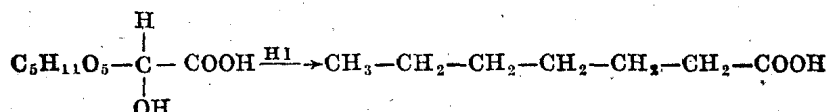
葡萄糖的分子式是 $C_6H_{12}O_6$ 。它的结构可根据下列几个反应推导出来：

(甲) 葡萄糖可与硝酸银的氨溶液作用生成银镜，与斐林试剂作用生成红色氧化亚铜沉淀。由此可知，在葡萄糖分子中含有醛基。于是葡萄糖的分子式可进一步写为 $(C_5H_{11}O_5)CHO$ 。

(乙) 葡萄糖分子中醛基的存在，从它与氢氰酸的加成反应中可以进一步得到证实。葡萄糖与氢氰酸加成后再水解，即得到含有七个碳原子的羧基酸：

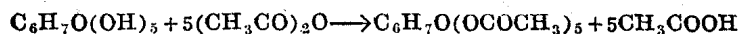


将所得的羧基酸用碘化氢还原，使所有的羟基被氢原子置换，结果生成了正庚酸：

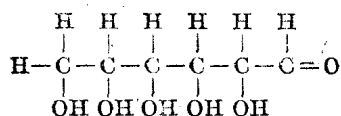


可见原来葡萄糖分子中的碳架是成直链的。同时由于羧基位于碳链的一端，说明在葡萄糖分子中所含的确是醛基而不是酮基。

(丙) 用乙酰处理时，葡萄糖分子中可引入五个乙酰基。证明了在葡萄糖分子中有五个羟基存在：

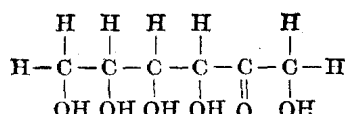


把上面的事实综合起来，根据每个碳原子上不能连有两个羟基的原则，可以写出葡萄糖的结构如下：



果糖的分子式也是 $C_6H_{12}O_6$ ，用酰化反应证明了它分子中也有五个羟基。果糖表现出羰基化合物的性质。但与氢氰酸加成后经水解和还原所生成的不是直链的羧酸，而是得到甲基正丁基代乙酸，羰基处在第二个碳原子上。由此可知，果糖是一个己酮糖，具有如下

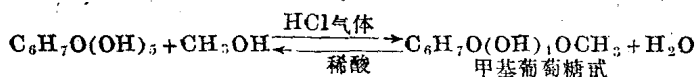
的结构:



从上面证明出来的葡萄糖和果糖的结构式中可以看出, 单糖在化学结构上是多羟基醛或多羟基酮。单糖的这种结构式是成直链的, 称为单糖的开链式。单糖的开链式基本上反映了单糖结构的特点, 说明了它们的许多反应性质; 因此在过去很长一个阶段, 这种结构式被认为是完全正确的。但是随着人类对于碳水化合物化合物的认识逐渐提高, 发现单糖有些性质并不能用开链式加以说明, 也就是说, 开链式还不能完全无遗的反映了单糖的结构。

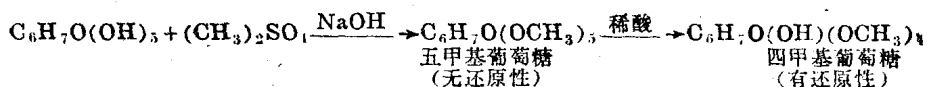
(2) 己醛糖和己酮糖的氧环式 葡萄糖虽然显示出醛基的还原性, 但是在一般条件下不能与亚硫酸氢钠起加成反应。同时, 在一般条件下也不能使品红醛试剂显示红色。这些事实说明, 葡萄糖的醛基与一般醛分子中的醛基是有差别的。

其次, 葡萄糖与甲醇在少量氯化氢的催化作用下共热, 可以发生甲基化反应, 生成一甲基衍生物; 也就是说, 在这样的反应条件下, 葡萄糖分子的五个羟基中只有一个羟基上的氢原子被甲基置换。由这样所形成的化合物称为甲基葡萄糖甙。甙不显示还原性, 容易被水解, 在稀酸溶液中即可水解生成原来的糖和醇。



从上述甙的生成和特性可以看出, 葡萄糖分子中五个羟基中的一个与其他的羟基有所区别。一方面它表现得特别活泼, 易与醇作用形成醚的结构, 生成了葡萄糖甙; 但是甙又和一般的醚不同, 醚对水解作用非常安定, 而甙则很容易被水解。另一方面, 这个特殊活泼的羟基在结构上与醛基有着密切的关系。因为经烷基化生成甙后, 就失去了醛的还原性。

如果在氢氧化钠存在下, 用硫酸二甲酯与葡萄糖作用, 则五个羟基都发生了甲基化。五甲基化的产物没有醛的特性。用稀酸进行水解时, 五甲基葡萄糖就变为四甲基葡萄糖。可见在五个甲氧基中, 只有一个甲氧基易于水解。四甲基葡萄糖则又显示出原来葡萄糖所具有的醛的性质。

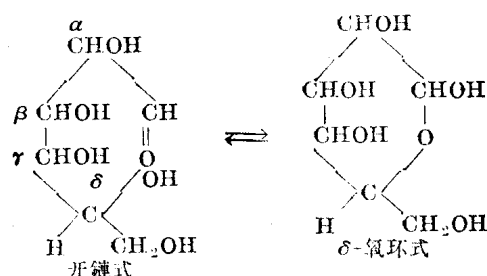


这个事实又进一步说明了上述的一个羟基的特殊性, 以及它与醛基不可分割的关系。

从葡萄糖结构式中可以看出, 在它的分子中含有不对称碳原子。因此它是一个具有旋光性的化合物。但是葡萄糖的旋光性却表现出一种特殊的现象, 它的比旋光度会逐渐发生变化。新制得的葡萄糖溶液的比旋光是 $+109.6^\circ$, 但随着时间而慢慢地发生了改变, 最后达到 $+52.3^\circ$ 。这种现象称为变旋现象。

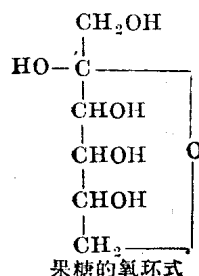
上述的这些情况, 都不是用葡萄糖的开链式所能说明的。我们知道, 当一个化合物中含有两个官能团, 而且处于适当的位置时, 就很可能通过两个官能团的相互作用, 而生成环状化合物, 例如, γ -和 δ -羟基酸都容易生成环内酯; 那末葡萄糖也就很可能以环状半缩

醛的形式存在。从各方面的研究証明，葡萄糖确实具有环状结构。由于环中含有氧原子，这种环状半缩醛的结构便称为氧环式。

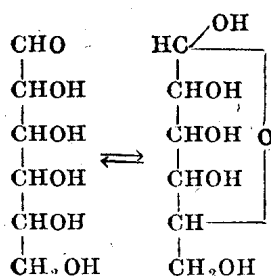


由开链式转变成氧环式，与由醛和醇生成半缩醛的作用相似(见第九章第三节)，不过在这里是发生在分子内部罢了。从上式可以看出，氧环是由 δ -碳原子上的羟基加到醛基上面而构成的六节环，这种氧环式称为 δ -氧环式。

同样，果糖也是具有环状结构，它的环也是六节环，



在氧环式中不再有游离的羰基。葡萄糖虽能形成氧环式，但并没有消除羰基的反应性质。这是因为葡萄糖在水溶液中能发生互变异构现象，开链式与氧环式之间以动态平衡共同存在的缘故。



在这个互变异构体的混合物中，氧环式占绝大多数，只有极少量分子具有开链的结构。所以在一般情况下，葡萄糖不能与亚硫酸氢钠加成，也不能使品红试剂显色。

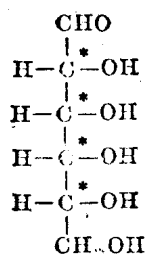
从葡萄糖的开链式和氧环式的互变异构现象可以看出，葡萄糖不但表现了开链的多羟基醛的性质，同时也显示出环状半缩醛的特性。氧环式中与氧相连的第一个碳原子上的羟基是半缩醛羟基，它易于被烷基化而生成甙。甙在化学结构上相当于缩醛，所以甙具有缩醛的性质。对于碱稳定，而容易被稀酸水解。在甙分子中已经没有了半缩醛羟基。因此，由于半缩醛羟基中氢原子的转移而引起的互变异构现象便不再存在，不能转变成开链式。所以甙没有还原性。

上面谈到氧环式中半缩醛羟基的氢原子被烷基置换后的产物称为甙，因此半缩醛羟基

有时称为甙羟基。在碳水化合物化学中，不仅将甙羟基的烷基衍生物称为甙，任何取代的羟基与甙羟基氧原子相连的化合物都叫做甙。自然界很多糖的衍生物多以甙的形式存在。

第二节 单糖的立体化学

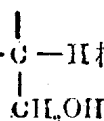
(1) 己醛糖开链式的立体化学 己醛糖有四个不对称碳原子 (带•号的)，应有 $2^4=16$ 个旋光异构体，也就是有八对对映体。



研究糖的构型时，由于旋光异构体数目繁多，有必要对于每个单糖的构型特征和彼此间构型上的关系加以辨别。单糖的构型是以甘油醛的构型为标准的。甘油醛可以看作是一个简单的糖，其他的糖在理论上都可以用增长碳链的方法从它衍生出来。凡是与羰基距离最

远的不对称碳原子的构型与 *D*-甘油醛的构型相同的单糖，也就是分子内含有 $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$

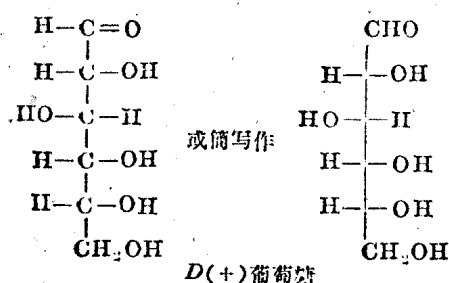
构型的单糖，都称为 *D*-糖。同样，含有 $\text{HO}-\text{C}-\text{H}$ 构型的单糖，都称为 *L*-糖。换句话说



说，任何单糖的构型以最后第二个碳原子的构型作为标准。单糖分子中其他不对称碳原子的构型，也是以这个不对称碳原子构型作标准而比较出来的。

应该注意，在第十三章中我们曾采用“*d*”和“*l*”来表示旋光物质的旋光方向（右旋和左旋）。为了不至于混淆，现在采用大写字母“*D*”和“*L*”来表示构型。旋光方向则改用“ $+$ ”和“ $-$ ”，分别表示右旋和左旋。关于表示构型和旋光方向的符号，在文献中还很不一致。本书规定用“*D*”和“*L*”表示构型，用“*d*”和“*l*”及“ $+$ ”和“ $-$ ”表示旋光方向。结构和旋光方向是两回事情，应把它们区别开来。醛糖的构型见表14-1。

由自然界得来的葡萄糖是 *D*($+$)葡萄糖。它是己醛糖的十六个旋光异构体中的一个。它的构型可表示如下：

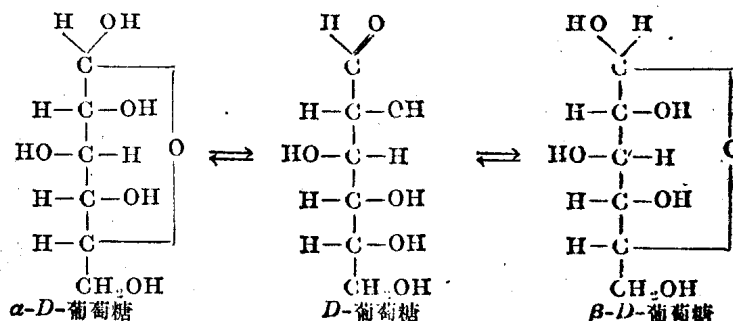


(2) 己醛糖氧环式的立体化学 当葡萄糖的开链式转变成氧环式时，分子中又增加了一个不对称碳原子。这样，由一个开链结构的葡萄糖，就能生成两个具有氧环结构的异

构体。

因为氧环式是开链式的互变异构体，所以不再给这两个氧环式以另外的名称，而仅在开链式的名称前加上 α -和 β -两个字母。 α -是指甙羟基在投影式中向右的， β -是指甙羟基向左的。

α -型和 β -型彼此是非对映异构体。它们有不同的比旋光度和其他的物理性质。 α -D-葡萄糖的比旋光度是 $+109.6^\circ$ ， β -D-葡萄糖的是 $+20.5^\circ$ 。在固体结晶状态，葡萄糖的两种氧环式结构能单独存在，常见的是 α -型。在溶液中， α -型和 β -型可以通过开链式互相转变，并以平衡状态共同存在。

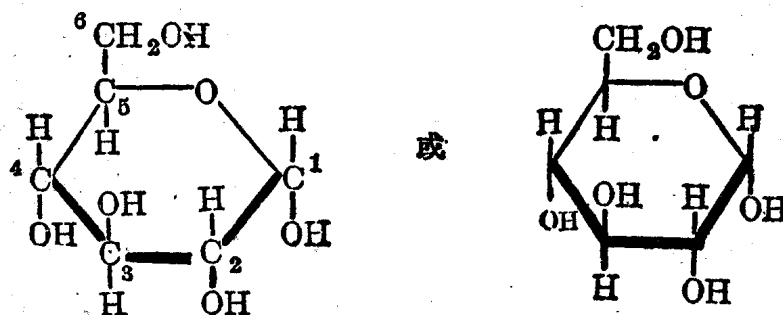


如果把纯粹的 α -D-葡萄糖溶在水中，最初测得的比旋光度是 $+109.6^\circ$ 。但是放置时间稍久，溶液的比旋光度就渐渐降低到 $+52.3^\circ$ 。以后就不再改变。如果换纯粹的 β -D-葡萄糖做试验，就会看到，比旋光度由最初的 $+20.5^\circ$ 渐渐增加到 $+52.3^\circ$ 。这种现象就是前面所提到的变旋现象。变旋现象的发生，是由于在溶液中单糖的两种氧环式通过开链式互相转变，而达到平衡状态的结果。一般单糖都具有变旋现象。

在研究单糖的结构上，变旋现象对于氧环式的提出是一个很重要的根据。

甙是由氧环式生成的。所以每一种单糖能得到两种甙，即 α -甙和 β -甙。 α -甙是从 α -型单糖得来的， β -甙是从 β -型单糖得来的。它们是非对映体。甙没有变旋现象。这是由于甙羟基的氧原子上所连的不是氢原子而是烃基，不能发生互变异构的缘故。

上面写的氧环式是用直线型的碳键，由氧桥把 C_1 和 C_5 连接起来的。这种式子还不能真实地表示出单糖分子在空间的排布。哈沃斯^①提出一种比较更符合于实际的环状结构式，即所谓哈沃斯式。在哈沃斯式中氧环式的六节环用环状式写出，把氢原子和羟基在环的上面和下面排布起来。例如， α -D-葡萄糖用哈沃斯式可表示如下：



① 哈沃斯 (W. N. Haworth, 1833—1950)，英国化学家，曼彻斯特大学教授。他在碳水化合物方面有广泛的研究。

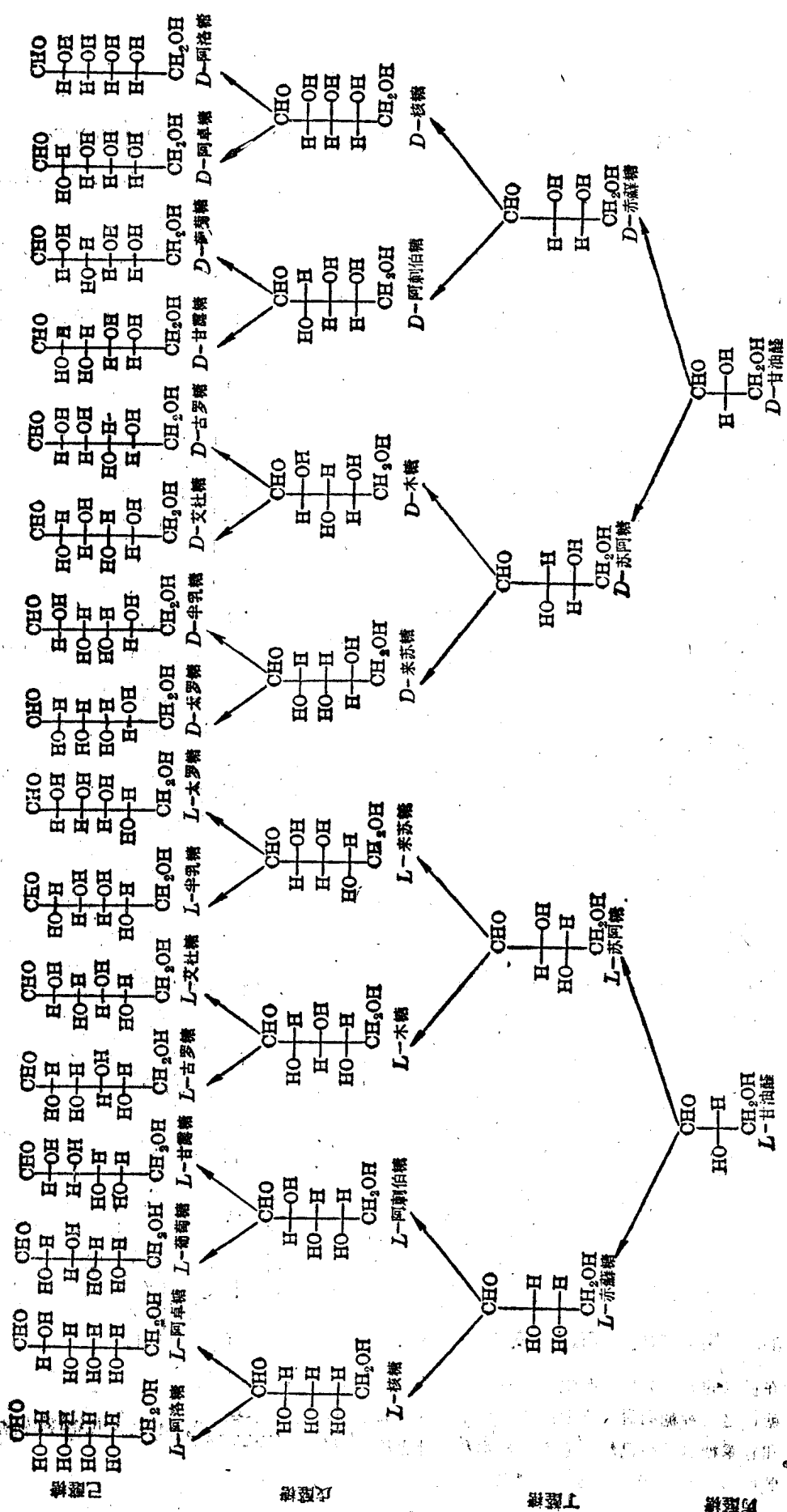


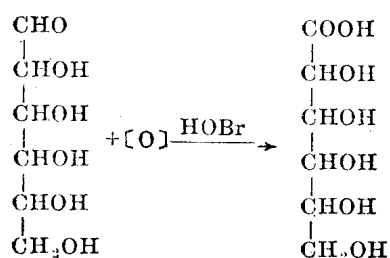
表 14-1 L系和D系的醛糖

式中的粗綫表示平面向前的边。这种式子的优点在于它更加真实地反映了单糖在空間排布的情况。

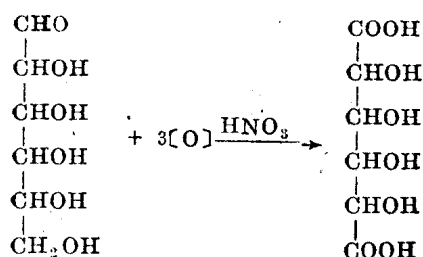
第三节 單糖的化学性質

醛糖和酮糖有很多反应是相似的。另一方面,由于它們在結構上的不同,而表现出在性質上也具有一定的差异。下面以葡萄糖和果糖作为醛糖和酮糖的代表物,来说明这两类单糖的化学性質。

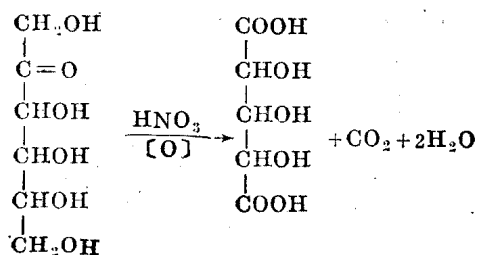
(1) 氧化 葡萄糖分子中含有醛基, 可被弱氧化剂(如溴水)所氧化, 生成葡萄糖酸。



在强氧化剂的作用下, 葡萄糖的伯醇基也被氧化成为羧基, 生成葡萄糖二酸。

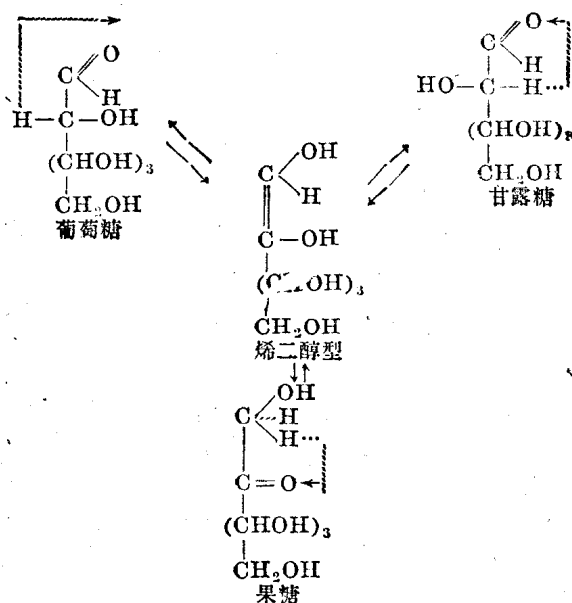


果糖不能被溴水氧化。用硝酸使果糖氧化时, 則由于碳鏈发生断裂, 而生成含碳原子数目較少的三元酸。

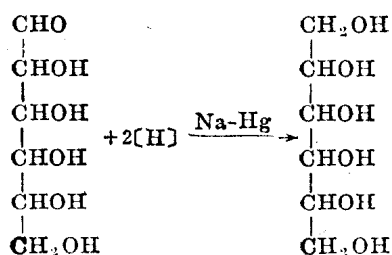


果糖和葡萄糖一样, 能被斐林溶液或硝酸銀的氨溶液所氧化。这是因为在硷的影响下, 果糖能发生异构化作用, 轉变成为葡萄糖的緣故。

单糖在很稀的硷溶液中或与吡啶、喹啉等弱硷共热, 則发生异构化反应。例如, 葡萄糖能轉变成果糖和甘露糖, 这三种糖同时存在而成为一个平衡混合物。可以这样来理解它們之間的互变异构: 葡萄糖、果糖和甘露糖这三个己糖, 它們在結構和构型上的差别只是在第一和第二个碳原子上。在稀硷的影响下, 它們能通过“烯二醇型”而相互轉变, 形成了一个平衡混合物。

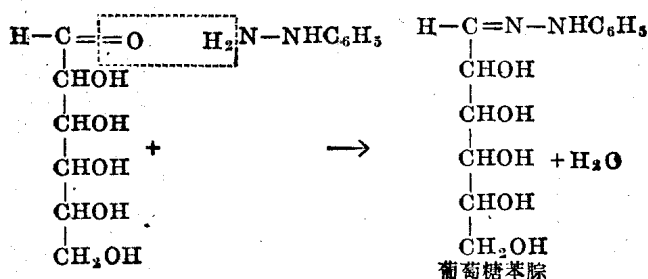


(2) 还原 葡萄糖与果糖都能被还原成为己六醇。



(3) 与氢氰酸作用 前面已经提到, 氢氰酸与葡萄糖的加成反应, 和氢氰酸与一般醛的加成完全相同。这是由低级糖增加碳原子合成高一級糖的方法之一。氢氰酸与果糖同样能在羰基上发生加成反应, 水解后生成相应的多羟基酸。

(4) 脎的生成 葡萄糖是 α 羟基醛。它与苯肼的作用和一般的醛有所不同, 但反应的第一步还是缩合成苯腙:



所产生的苯腙与过量的苯肼作用, α 碳原子上的羟基可被氧化成为羰基, 而苯肼则被还原成氮及苯胺: