



# 目 錄

## (上册——第二分册)

### 第八章 醇

(一)醇的定义、分类、同分异构和命名	71	成卤烷	77
一、定义和分类		五、氧化作用	77
二、饱和一元醇的同分异构和命名		(五)重要的饱和一元醇	78
三、饱和多元醇		一、甲醇	
四、不饱和醇		二、乙醇	
(二)制法	72	三、杂醇油	
一、卤烷的水解		(六)重要的饱和多元醇	80
二、由烯醇制备		一、乙二醇	80
(1)烯醇的加水		(1)由二卤衍生物制备	
(2)烯醇加次卤酸后再水解		(2)由醇醇制备	
三、醛或酮的还原		二、丙三醇(甘油)	80
四、由格林尼亞試剂合成		制法(1)由油脂水解或皂化制备	
五、羰基化反应(Oxoprocess)		(2)由丙烯制备	
(三)物理性質	74	(3)由乙炔制备	
(四)化学性質	75	性質(1)生成丙烯醇	
一、与金屬作用——生成醇盐	75	(2)生成丙烯醛	
二、与酸作用——生成酯	75	(3)生成硝酸甘油脂	
三、脱水作用	75	(4)卤代作用	
(1)分子内脱水		(七)重要的不饱和醇	82
(2)分子间脱水		一、乙烯醇	
四、与氢卤酸或卤化磷作用——生		二、丙烯醇	

### 第九章 醚、硫醇和硫醚

(一)醚	83	(2)由卤烷与醇金屬作用——	
一、饱和醚的制法	83	威廉遜合成法	
(1)由醇脱水		二、饱和醚的物理性質和化学性質	83

(1) 物理性質	硫氰化鉀作用
(2) 化学性質	2. 由醇与硫化氫作用
1. 被氫鹵酸分解	(2) 性質
2. 銻鹽的生成	1. 物理性質
3. 氧化作用	2. 化学性質
三、重要的飽和醚——乙醚……………84	(I) 具弱酸性
四、不飽和醚……………85	(II) 氧化反应
(1) 制法	二、硫醚……………88
(2) 性質	(1) 制法
五、環醚……………85	1. 由鹵烷与硫醇淦作用
(1) 环氧化烷	2. 由鹵烷与硫化鈉或硫化鉀作用
1. 制法	(2) 性質
2. 性質	1. 氧化作用——生成砒和亞砒
(I) 与水作用	2. 銻化物的生成
(II) 与醇作用	3. 芥子气
(III) 与氫鹵酸作用	三、磺酸……………89
(IV) 与氨作用	(1) 制法
(V) 与格林尼亞試剂作用	1. 由硫醇氧化
(2) 1,4-二氧陸圓(乙二醇二醚)	2. 由鹵烷与亞硫酸鹽作用
(二) 硫醇和硫醚……………87	(2) 性質和用途
一、硫醇……………87	
(1) 制法	
1. 由鹵烷与硫氫化鈉或	

## 第十章 醛和酮

(一) 定义、分类、同分异构和命名……………90	(2) 由酰氯还原
一、飽和一元醛和酮	三、由炔烃制备……………92
二、不飽和一元醛和酮	四、烯烃与一氧化碳及氫作用……………93
三、二醛和二酮	五、由同碳二鹵烷水解制备……………93
(二) 制法……………91	(三) 物理性質……………93
一、由醇制备……………91	(四) 化学性質……………94
(1) 由醇氧化	一、加成反应……………94
(2) 由醇催化脫氫	(1) 加氫
二、由羧酸及羧酸衍生物制备……………92	(2) 加亞硫酸氫鈉
(1) 羧酸鹽的干餾及羧酸脫羧	(3) 加氫氰酸

(4) 加格林尼亞試劑	
二、縮合反應——加成後脫水	96
(1) 與氨作用	
(2) 與氨的衍生物作用	
(3) 與醇作用——生成縮醛	
三、取代反應	98
(1) 羰基上氧原子的取代	
(2) $\alpha$ -氫原子的取代—鹵代反應	
四、醇醛縮合	99
(1) 醛類的醇醛縮合	
(2) 酮類的醇醛縮合	
五、醛的聚合反應	99
六、康尼查羅反應	100
七、氧化反應	101

(1) 醛的氧化	
(2) 酮的氧化	
八、醛的定性檢驗	101
(五) 重要的飽和一元醛和酮	101
一、甲醛	101
二、乙醛	104
三、丙酮	104
(六) 不飽和的醛和酮	105
一、丙烯醛	105
二、乙烯酮	106
(七) 重要的二醛和二酮	107
一、乙二醛	107
二、丁二酮	107

## 第十一章 羧 酸

(一) 定義、分類、同分異構和命名	109
一、飽和一元羧酸	
二、不飽和一元羧酸	
三、飽和二元羧酸	
四、不飽和二元羧酸	
(二) 飽和一元羧酸的制法	109
一、由烴、醇、醛氧化	109
(1) 由伯醇或醛氧化	
(2) 由烴氧化	
1. 烯烴氧化	
2. 烷烴氧化	
二、腓的水解	110
三、從格林尼亞試劑製備	110
(二) 飽和一元羧酸的物理性質	110
(三) 飽和一元羧酸的化學性質	112
一、羧酸的結構和酸性	112
二、酰基取代	113
三、羥基的取代反應	113
(1) 生成酯	

(2) 生成酰鹵	
(3) 生成酰胺	
四、羧基的反應	114
(1) 羧酸鈉鹽與鈉石灰共熱	
(2) 羧酸鈣鹽干餾	
五、鹵代反應	114
(四) 重要的飽和一元羧酸	114
一、甲酸	114
二、乙酸	115
三、乙酰氯	116
四、乙酐	116
(1) 由醋酸和乙炔合成	
(2) 由醋酸和乙烯酮合成	
(五) 重要的飽和二元羧酸	117
一、乙二酸(草酸)	117
二、丙二酸及丙二酸酯	118
三、丁二酸	120
(六) 重要的不飽和二元羧酸二丁烯二酸	120

## 第十二章 酯

(一)一元羧酸酯 .....	123	(四)油脂 .....	129
一、在自然界中的存在 .....	123	一、結構和合成 .....	129
(1)果汁香料		二、性質 .....	130
(2)蜡		(1)水解或皂化	
二、制法 .....	123	(2)氫化	
(1)羧酸与醇作用——酯化反应		(3)干化	
(2)羧酸銀鹽和鹵烷作用		三、油脂的分析 .....	131
(3)酰鹵和酸酐的醇解		(1)皂化值	
(4)重氮甲烷和羧酸作用——		(2)碘值	
生成甲酯		四、油脂的用途 .....	131
三、物理性質 .....	125	桐油	
四、化学性質 .....	125	蓖麻油	
(1)水解 .....	125	(五)无机酸酯 .....	132
(2)醇解 .....	126	一、亞硝酸酯 .....	132
(3)氨解 .....	126	二、硝酸酯 .....	132
(4)还原和加氫——生成伯醇		三、硫酸酯 .....	133
.....	127	(1)酸性硫酸酯	
1. 用醇和鈉为还原剂		1. 醇与硫酸直接作用	
2. 催化加氫		2. 烯烴和硫酸加成	
(5)与格林尼亞試剂作用 .....	127	(2)中性硫酸酯	
五、用途 .....	127	1. 甲醇(或乙醇)与发烟	
(二)原酸酯 .....	127	硫酸作用	
(三)不饱和酸或不饱和醇的酯 .....	128	2. 硫酸氫甲酯(或乙酯)	
一、乙酸乙烯酯 .....	128	减压蒸餾	
二、丙烯酸酯 .....	129	四、磷酸酯 .....	134
三、 $\alpha$ -甲基丙烯酸酯 .....	129		

## 第十三章 醛酸、酮酸

(一)乙醛酸 .....	135	2. 由羧基酸氧化	
(二)酮酸 .....	136	3. 由乙酰基脲水解	
一、丙酮酸 .....	136	(2)性質	
(1)制法		1. 氧化	
1. 由酒石酸加热		2. 与硫酸作用	

二、 $\beta$ -酮酸 .....	136
(1) $\beta$ -丁酮酸酯的制法	
1. 由乙酸乙酯制备	
2. 由二乙烯酮制备	
(2) $\beta$ -丁酮酸酯的性质及其互 变异构现象	

1. 互变异构现象
2. 与卤烷作用
3. 酸式分解与酮式分解
(3) $\beta$ -丁酮酸酯在有机合成上 的应用

## 第十四章 羧酸和旋光异构现象

(一)羧酸 .....	142
一、定义、分类和命名 .....	142
二、羧酸的制法 .....	142
(1) $\alpha$ -羧酸的制法 .....	142
1. 由 $\alpha$ -羧基腈水解制备	
2. 由卤代酸水解制备	
3. 由氨基酸与亚硝酸作 用制备	
(2) $\beta$ -羧酸的制法 .....	143
1. 雷佛尔马斯基(C.H. Реформатский)反应	
2. 由 $\beta$ -羧基腈水解制备	
3. 由 $\alpha, \beta$ -不饱和酸加水 制备	
三、羧酸的性质 .....	143
(1)脱水反应	
1. $\alpha$ -羧酸脱水生成交酯	
2. $\beta$ -羧酸脱水生成 $\alpha,$ $\beta$ -不饱和酸	
3. $\gamma$ -和 $\delta$ -羧酸脱水生 成内酯	
4. 受热后生成不饱和酸 或聚酯	
(2) $\alpha$ -羧酸的分解	
四、重要的羧酸 .....	144
(1)乳酸	
(2)苹果酸	
(3)酒石酸	

(4)檸檬酸	
(二)旋光异构现象 .....	146
一、旋光性和旋光异构现象 .....	146
(1)旋光性	
(2)分子的对称因素和不对称 碳原子	
(3)旋光异构现象	
二、旋光性的测定 .....	148
三、具有一个不对称碳原子化合物 的旋光异构现象 .....	148
(1)乳酸的旋光异构现象	
(2)费雪投影式	
(3)相对构型和绝对构型	
四、具有两个不对称碳原子化合物 的旋光异构现象 .....	151
(1)具有两个不相同的不对称 碳原子的化合物	
(2)具有两个相同的不对称碳 原子的化合物	
五、外消旋体的分离 .....	153
(1)机械分离法	
(2)生物法	
(3)化学法	
六、消旋作用 .....	154
七、不对称合成 .....	155
八、分子中含有其他不对称原子的 旋光异构 .....	157

## 第十五章 碳水化合物

(一) 單糖 .....	158	(2) 半乳糖	
一、單糖的結構 .....	158	(3) 果糖	
(1) 葡萄糖 .....	159	(二) 貳糖 .....	172
1. 开鏈式結構的証明 .....	159	一、蔗糖 .....	174
2. 氧环式結構的証明 .....	161	二、麦芽糖 .....	174
3. 互变异構現象 .....	164	三、乳糖 .....	174
(2) 果糖 .....	165	四、纖維貳糖 .....	175
二、單糖的制备 .....	165	(三) 多糖 .....	175
三、單糖的化学性質 .....	166	一、多縮戊糖 .....	175
(1) 氧化生成酸		(1) 多縮阿刺伯糖	
(2) 还原生成醇		(2) 多縮木糖	
(3) 与苯肼作用		二、多縮己糖 .....	176
(4) 醛糖和酮糖的相互轉变		(1) 淀粉	
(5) 糖的增鏈作用		(2) 纖維素	
(6) 糖的减鏈作用		1. 硝酸纖維酯	
(7) 发酵		2. 醋酸纖維酯	
四、重要的單糖 .....	171	3. 纖維素黃酸酯	
(1) 葡萄糖		4. 纖維素醚	

## 第十六章 脂肪族含氮化合物

(一) 硝基化合物 .....	179	(二) 胺 .....	183
一、分类命名和結構 .....	179	一、結構和命名 .....	183
二、制法 .....	180	二、制备 .....	184
(1) 由烷烴直接硝化制备		(1) 鹵烷与氨作用	
(2) 由鹵烷与亞硝酸銀作用制备		(2) 含氮化合物的还原	
三、性質 .....	181	(3) 霍夫曼反应	
(1) 与硷作用		三、物理性質 .....	185
(2) 与亞硝酸作用		四、化学性質 .....	186
(3) 与醛或酮縮合		(1) 硷性	
(4) 还原		(2) 酰基化	
四、重要的硝基化合物 .....	182	(3) 烷基化	
(1) 硝基甲烷		(4) 与亞硝酸的作用	
(2) 三氯(三)硝基甲烷		(5) 异腈反应	

五、季铵盐和季铵砷 .....	187	(3) 脱水	
六、个别的胺 .....	188	(4) 与亚硝酸作用	
(1) 甲胺, 二甲胺, 三甲胺		(5) 霍夫曼反应	
(2) 具有长烷基链的季铵盐		三、重要的酰胺 .....	193
(3) 己二胺		(1) 甲酰胺	
(4) 多乙烯多胺		(2) 乙酰胺	
(三) 酰胺 .....	191	四、氰酸衍生物 .....	193
一、制法 .....	191	一、腈和异腈 .....	193
(1) 由羧酸铵盐加热脱水制备		(1) 腈	
(2) 由其他羧酸衍生物氨解制备		(2) 异腈	
(3) 由腈加水制备		二、氰酸及其衍生物 .....	196
二、性质 .....	192	(1) 氰酸	
(1) 弱硷性和弱酸性		(2) 异氰酸酯	
(2) 水解		(3) 氰胺	

## 第十七章 氨基酸和蛋白质

(一) 氨基酸的分类和命名 .....	198	(四) 个别的氨基酸及其衍生物 .....	200
(二) 氨基酸的制法 .....	198	一、谷氨酸	
一、由卤代酸和氨作用		二、己内酰胺	
二、由醛或酮与氯化铵及氰化钠作用		三、丁内酰胺	
三、不饱和酸与氨的加成		四、三甲基甘氨酸内盐	
(三) 氨基酸的性质 .....	199	(五) 蛋白质的概念和它的水解产物 .....	202
一、结晶铜盐的生成		(六) 蛋白质的性质 .....	204
二、加热后的反应		一、蛋白质的变性	
三、与亚硝酸作用		二、蛋白质的颜色反应	
四、N-酰基衍生物的生成		(七) 蛋白质的结构 .....	205
		(八) 研究蛋白质的意义 .....	206

## 第十八章 碳酸衍生物

(一) 碳酸的酰卤 .....	208	3. 氨解	
一、碳酰氯(光气) .....	208	二、氯甲酸酯 .....	209
(1) 制法		(二) 碳酰胺(脲) .....	209
(2) 性质		一、制法 .....	210
1. 水解		(1) 由氰酸铵加热	
2. 醇解		(2) 由二氧化碳与氨作用	



(3) 从光气和氨制取	
(4) 由氰氨部分水解	
二、性质 .....	210
(1) 具弱碱性	
(2) 水解	
(3) 放出氮气的反应	
(4) 受热后的反应	
(5) 与甲醛作用	
(三) 脲的衍生物 .....	213
一、酰脲 .....	213
二、胍 .....	214
(1) 制法	
(2) 性质	
三、硫脲 .....	215
(1) 制法	
(2) 性质	

# 第八章 醇

## (一) 醇的定义、分类、同分异构和命名

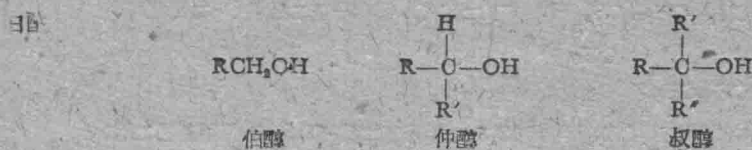
### 一、定义和分类

醇可看作是烃分子中的氢原子被羟基(—OH)取代后的生成物。按醇分子中所含羟基的数目可分为一元醇、二元醇、三元醇等。二元以上的醇统称多元醇。如果醇分子中所含的羟基为不饱和羟基,就称为不饱和醇。

### 二、饱和一元醇的同分异构和命名

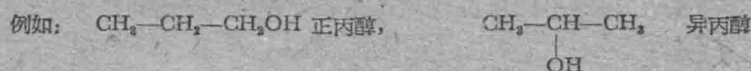
饱和一元醇的通式是  $C_nH_{2n+1}OH$ , 简写为  $ROH$  也可看作是水的一烷基衍生物。

由于羟基与碳原子连接的位置不同,醇和卤烷一样,可分为伯醇、仲醇和叔醇三种。其通式分别为:

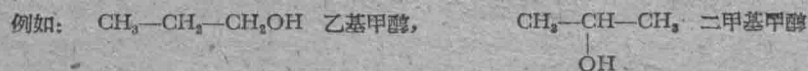


饱和一元醇的命名法有下列三种:

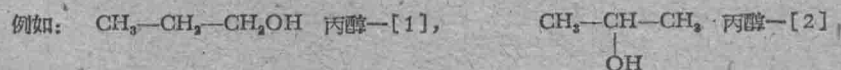
(1) 习惯命名法 只适用低级醇类,一般按烷基名称来命名。



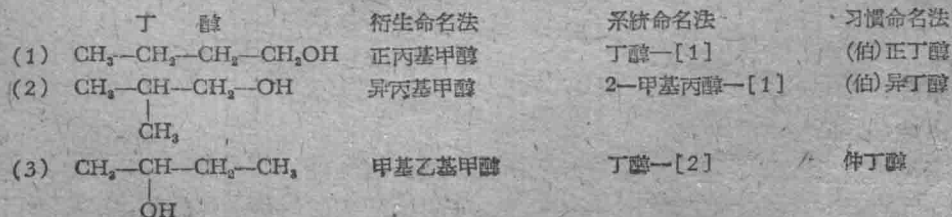
(2) 衍生物命名法 把较高级的醇看作是甲醇的烷基衍生物而命名,此法对结构复杂的醇类也不能适用。

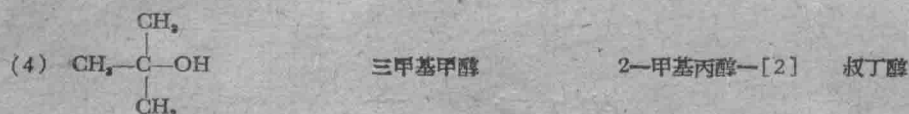


(3) 系统命名法 取含有羟基的最长碳链作主链,把支链看作取代基,主链中碳原子的位置,从靠近羟基的一端数起,按照主链所含碳原子的数目称为某醇。羟基的位置则注明在名称后面的方括弧内。



饱和一元醇的同分异构体和卤烷的异构体相似。例如,丁醇( $C_4H_9OH$ )的异构体有四种:

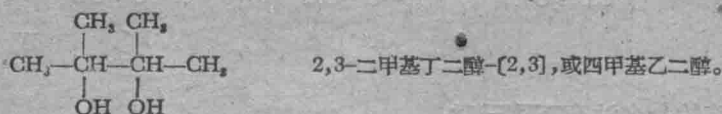
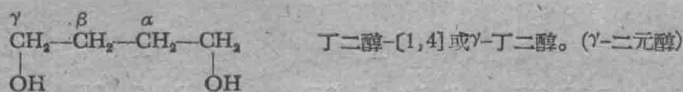
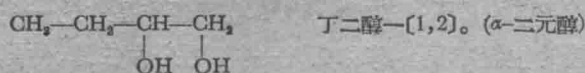




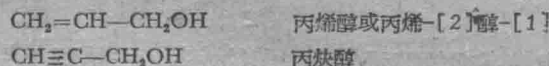
三、饱和多元醇 分子中含有两个或二个以上羟基的化合物,叫做多元醇。按羟基数目的多少,可以分为二元醇、三元醇……等等。最简单的二元醇是含有两个碳原子的乙二醇 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}\right)$ 。

最简单的三元醇是含有三个碳原子的丙三醇(甘油 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}\right)$ )。

在二元醇中,如果两个羟基是相邻的,称为 $\alpha$ -二元醇;如果两个羟基被一个碳原子隔开的,称为 $\beta$ -二元醇;而被两个或三个碳原子隔开的,则称为 $\gamma$ -或 $\delta$ -二元醇例如:



四、不饱和醇 分子中含有双键或叁键的羟基的醇,叫做不饱和醇。最简单的烯醇是丙烯醇,而最简单的炔醇是丙炔醇:

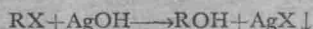


## (二) 制 法

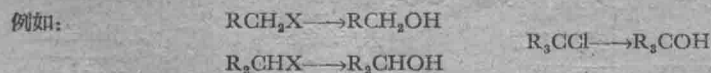
### 一、卤烷的水解



上列反应是可逆的,除特别活泼的叔卤烷外,此反应在常温进行得很慢。碱的存在,可与反应中所生成的酸结合而使平衡打破,加速反应的完成。但同时会引起生成不饱和烃的付反应(参阅卤烷章)。为此,常应用氢氧化银(湿的氧化银)使反应向一方进行。



如用不同结构的卤烷,就可得到相应的不同类型的伯、仲、叔醇。

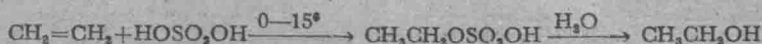


二元卤烷在碱的水溶液中水解,即得二元醇。

### 二、由烯炔制备

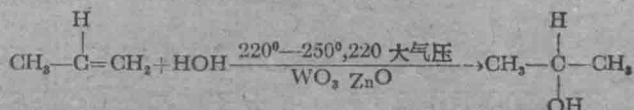
(1) 烯炔的加水 烯炔与浓硫酸作用即生成酸式硫酸酯。然后加水冲淡煮沸,即得醇。

如此,等于间接地在烯炔的双键上加上一分子水,所以这反应就叫做烯炔的加水。

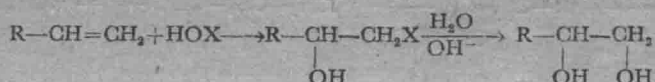


除由乙烯加水得到伯醇外,其余的烯烴加水,只能得到仲醇或叔醇。工业上常利用石油热裂解时所获得的各种烯烴来制备醇,具有很大的经济价值。

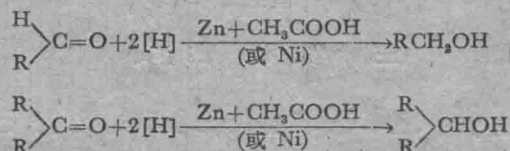
近年来,采用了在催化剂(如磷酸鹽、金属氧化物等)影响下,由烯烴与水直接加成的方法,以避免消耗大量的硫酸及防止反应器的腐蝕。例如:



(2) 烯烴加次卤酸后再水解 这是制备二元醇的常用方法,烯烴与次卤酸加成得卤醇,后者在碱的水溶液中水解,即得二元醇:



三、醛或酮的还原 醛或酮在还原剂的作用下,或进行催化加氢时,都可得到醇类。由醛还原得伯醇。由酮还原得仲醇。常用的还原剂:有钠汞齐、金属和酸等。



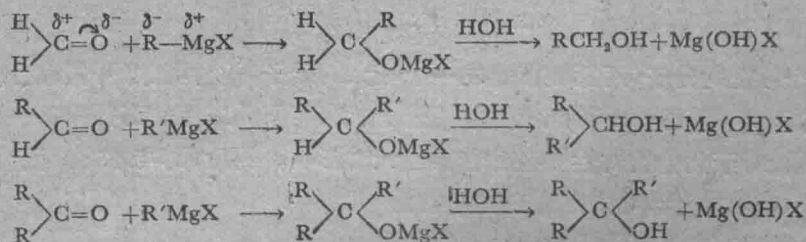
酮类还原时,不仅能得到仲醇,在某些情况下,往往发生二分子还原而得到四烷基乙二醇,又名骈醇。

二元醛、酮的还原,同样可得相应的二元醇。

四、由格林尼亞試剂合成

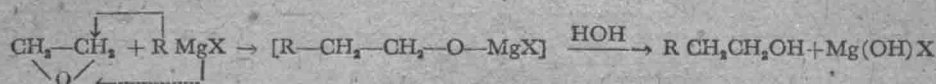
格林尼亞試剂能与醛或酮发生加成反应。由于醛和酮的分子中含有一个活泼的  $\text{>C}=\text{O}$  (羰基),双键容易极化  $\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$ , 因此,加成时試剂中带有负电性的 R 基加在羰基的碳上,而  $-\text{MgX}$

加到氧原子上,加成物再經水解即得醇。应用此反应,可从甲醛合成伯醇,从其他醛类合成仲醇,从酮合成叔醇。因此,这反应在有机合成上具有重要的意义。反应的第一步进行加成,必須在无水醚中进行。



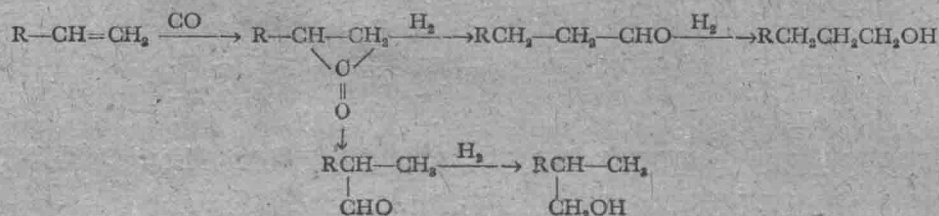
格氏試剂和环氧乙烷的作用与和羰基的加成作用相类似,反应时,三元环断裂,格氏試剂中

的烷基加在碳原子上,而  $\text{—MgX}$  則加在氧原子上:



此法的重要意义,在于通过此反应可在烷基中引入两个碳原子,生成碳链增长了两个碳的伯醇。

五、羰基化反应 (Oxoprocess) 烯醇,一氧化碳和氢在  $110^\circ\text{—}150^\circ\text{C}$  及  $100\text{—}200$  大气压下,同时在催化剂四羰钴  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  的作用下,烯醇的分子内加上一个羰基(故称羰基化反应),再经氢化即得醛,醛再还原即得醇:



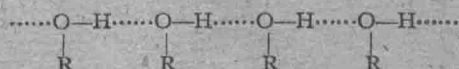
### (三) 物理性质

低级和中级醇为无色液体。甲、乙、丙醇具有浓烈的酒味。戊醇和己醇有使人不愉快的气味。而辛醇、壬醇、癸醇则有芳香味。高级醇皆为无嗅味的蜡状固体。

醇的比重大部分比水轻。同系列中除甲醇外,比重均随分子量的增加而增大。

甲醇、乙醇、丙醇都能与水混溶。从丁醇开始,随着分子量的增加,在水中的溶解度就显著降低。在异构体中间,分枝多的具有较大的溶解度。

它们的沸点及熔点,也随分子量的增加而增高。每两个相邻的直链同系物其沸点差在  $18\text{—}20^\circ\text{C}$  左右。若把醇和其对应的烃、卤烷、醚比较时,醇的沸点要高出许多。例如,乙烷的沸点是  $-88.7^\circ$ ; 氯乙烷的沸点是  $+12.2^\circ$ ; 二甲醚的沸点为  $-24^\circ\text{C}$ ; 而乙醇的沸点则是  $+78.3^\circ\text{C}$ 。关于这一现象的解释,可认为是醇的羟基中电负性很强的氧原子上有一对未共享的自由电子,它可与另一分子醇中羟基上的氢原子彼此联合,而成为氢键。因此,许多个醇分子结合起来,就形成一个较大的分子的缘故。氢键的形成,可以表示如下:



两个或两个以上的分子,用氢键相连接成一个较大的分子,这种现象,叫做缔合。缔合的结果,沸点就显著增高。因此,乙醇的沸点就显然较分子组成相同的二甲醚高得多。

氢键的形成,对于化合物的性质也有着相当大的影响。例如,醇与水之间因有氢键存在,就可以形成醇的水合物,因此,增加了醇在水中的溶解度。

醇和水一样,也有相当于结晶水一样的结晶醇。例如,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$  等。因此,氯化钙不能用作醇的干燥剂。但高级醇不会生成结晶醇。

表 8-1 直鏈飽和一元醇的物理常數

名 稱	分 子 式	熔 点 °C	沸 点 °C	比 重 $d_4^{20}$	溶 解 度 克/100克水
甲 醇	CH <sub>3</sub> OH	-97.1	64.7	0.791	混 溶
乙 醇	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-114.1	78.3	0.789	”
丙 醇	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	-127.0	97.2	0.803	”
丁 醇	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	-89.8	117.7	0.809	8.00
戊 醇	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	-78.5	138.0	0.814	2.70
辛 醇	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	-16.3	194.5	0.824	0.33
十六醇	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	+49.2	189.5 (15mm)	0.818	—
三十醇	C <sub>30</sub> H <sub>61</sub> OH	+86		0.808	—

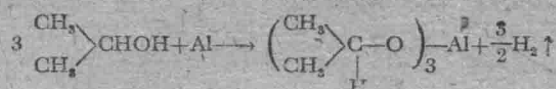
## (四) 化 学 性 质

醇都含有羟基功能团。羟基上的反应,有两种可能性:一种是羟基中的氢原子被置换,另一种是整个羟基被置换。

## 一、与金属作用——生成醇盐

醇和活泼的金属如钾、钠、镁、铝等作用能放出氢,而生成醇金属——总称醇盐。

如:



此反应低级醇较快,高级醇作用较慢。在同级醇中的反应速率,伯醇 > 仲醇 > 叔醇  
醇盐在有机化学中常用作缩合剂及引入烷氧基的试剂。一般为白色固体,易溶于醇。易水解而得原来的醇。



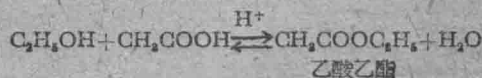
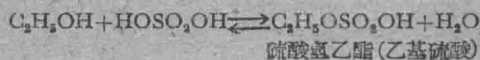
上述反应,为一可逆反应,如果醇和过量氢氧化钠加热作用,也可以制得醇钠。

二元醇与活泼金属作用,同样可生成醇盐。

## 二、与酸作用——生成酯

醇与酸作用,共同失去一分子水后的产物,称为酯。与无机酸作用得无机酸酯;与有机酸作用则生成有机酸酯。此反应称为酯化反应。(详见第十二章)

如:



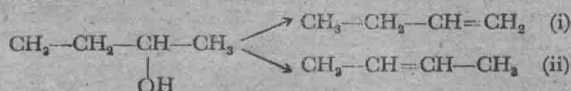
## 三、脱水作用

(1) 分子内脱水 醇与脱水剂共热,醇分子中的羟基与邻近碳原子上的氢共同结合生成一分子水而脱去,同时并产生烯烃。



常用脱水剂有濃硫酸、无水氯化鋅、重金屬鹵化物。也可使醇的蒸汽在高温下通过裝有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的管子而催化脱水。醇的結構对分子內的脱水难易有很大影响。一般來說，叔醇最易，仲醇次之，伯醇最难。

仲醇和叔醇的脱水，可能有两种不同方式。例如:

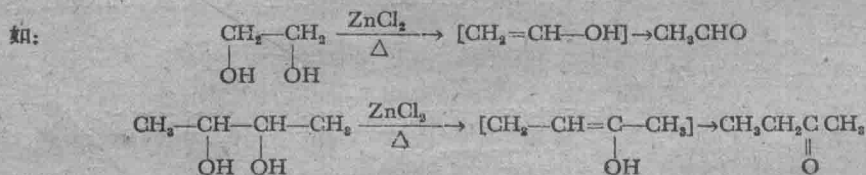


实验結果証实所得产物主要是 (ii) 而不是 (i)。

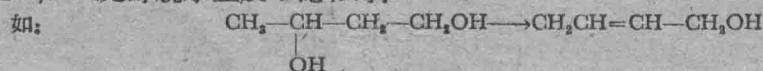
查依采夫, (A. M. Зайцев 1875 年) 归納了許多事实, 总结得出下列定則: “醇的脱水如有两种可能时, 羥基主要和帶氢最少的碳原子上的氢发生脱水作用。”除此之外, 从分子的稳定性看来, 形成新分子时, 一般总偏向于形成一个对称的分子。上列 (i) 是不对称的, 故与 (ii) 相对比較起来为不稳定, 难以形成。

二元醇的脱水, 由于醇的結構及反应条件不同, 脱水情况也不一样。

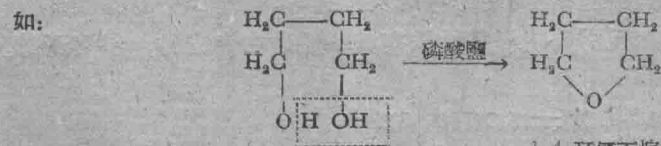
1.  $\alpha$ -二元醇失去一分子水而变为醛或酮:



2.  $\beta$ -二元醇脱水生成不饱和醇:



3.  $\gamma$ -二元醇的脱水按照另一种方式, H 和 OH 分别自两个羥基中失去, 而得一环状化合物。



1,4-环氧丁烷或四氢呋喃

这种特性我們可作如下的解釋: 在  $\gamma$ -二元醇中两个羥基与碳 1,4 相連, 在空間位置上很接近 (見图 8-1), 故很自然的 H 和 OH 易从两个羥基中失去而生成較为稳定的五环。

(2) 分子間脱水 改变醇脱水反应的条件, 則发生分子間的脱水作用。如乙醇和濃硫酸在  $160-180^\circ\text{C}$  下共热, 則生成烯。若控制在  $140-150^\circ\text{C}$  之間, 則生成另一种結構的化合物, 叫做醚。又如: 乙醇蒸汽在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作用下, 在  $360^\circ\text{C}$  时可得到乙烯。而在  $260^\circ\text{C}$

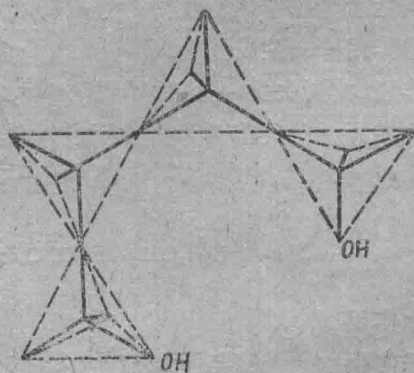
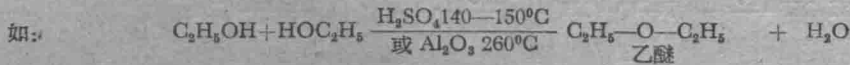


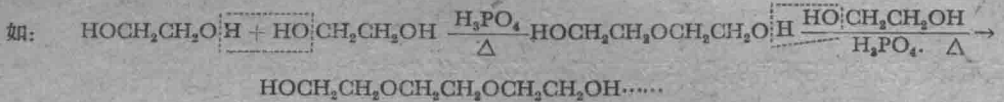
图 8-1  $\gamma$ -丁二醇的四面体模型

时, 主要产物是乙醚。由此可以看出反应条件的重要性。条件改变, 产物也就不同。

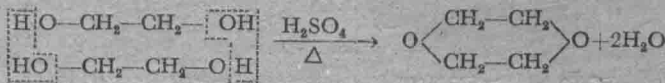


在二元醇中, 乙二醇分子間的脱水, 又有下列两种形式:

1. 乙二醇与磷酸共热, 所得产物为多聚乙二醇。

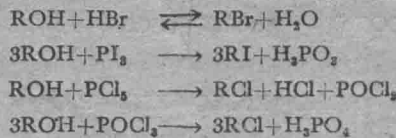


2. 乙二醇与少量硫酸共热, 则二分子醇共同失去二分子水, 生成 1,4-二氧陆圆 (属于环醚), 为优良溶剂。



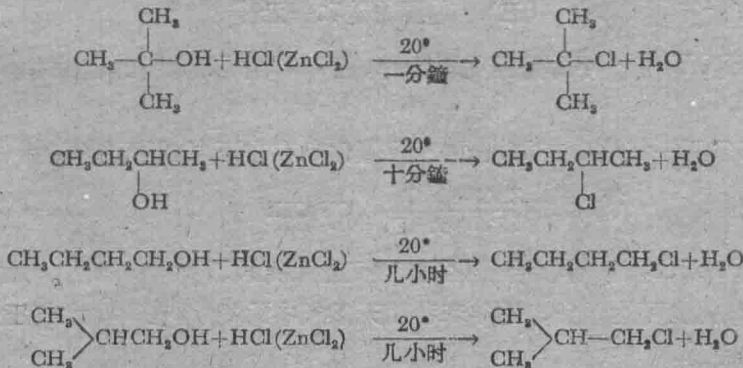
#### 四、与氢卤酸或卤化磷作用——生成卤烷

醇与氢卤酸或卤化磷作用, 则羟基被卤素取代而生成卤烷 (见第七章)。例如:



反应速率决定于酸的性质和醇的结构。氢卤酸的反应速率是  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 。醇的反应速率是叔醇  $>$  仲醇  $>$  伯醇。因此, 根据反应速率, 可鉴定醇的类型。

实验室中常用浓盐酸的氯化锌溶液 (叫做卢卡氏 Lucas 试剂) 来进行。在同级醇中, 醇与卢卡氏试剂作用生成氯烷的速率, 是叔醇最快, 伯醇最慢。因生成之氯烷不溶于该溶液中, 因此, 溶液出现混浊, 即表示有反应发生。今举丁醇的各异构体为例说明:



五、氧化作用 醇与高锰酸钾或重铬酸钾的硫酸溶液作用时, 很易被氧化。此时, 伯醇氧化得醛; 仲醇氧化得酮; 叔醇则不易被氧化, 在强烈氧化条件下则发生分子裂解, 生成碳原子数较原来醇为少的酮和酸。因此, 利用氧化反应亦可区别伯、仲、叔醇。

氧化的历程可如下解释: 连接在羟基碳原子上的氢, 首先被氧化成为羟基, 由于所生成的化合物在同一碳原子上连接有两个羟基, 因不稳定而自动失去一分子水, 变成为含有羰基的醛或酮。醛继续氧化, 则得羧酸:



