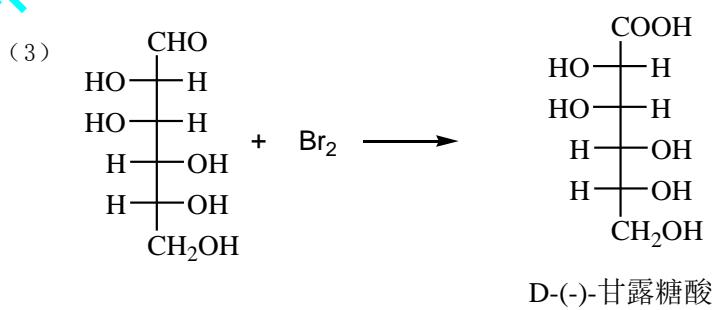
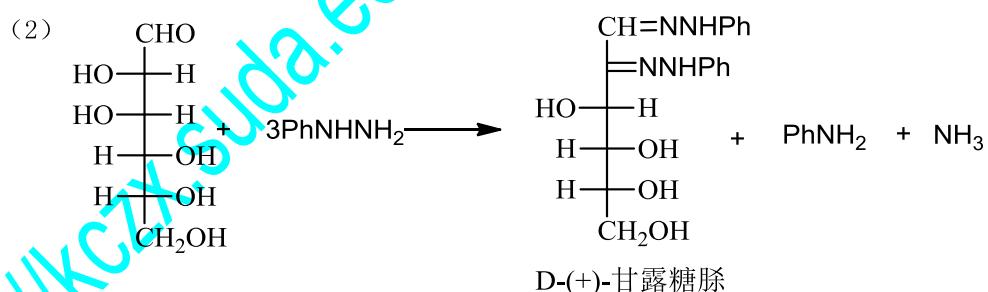
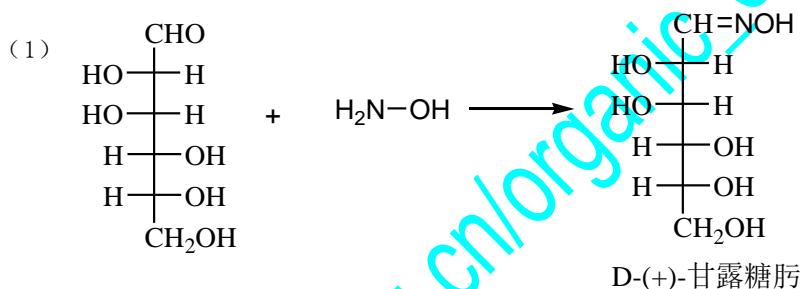


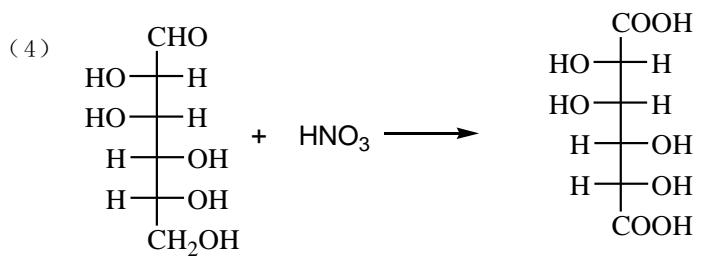
第十九章 糖类化合物

19-1 写出 D-(+)-甘露糖与下列物质的反应、产物及其名称：

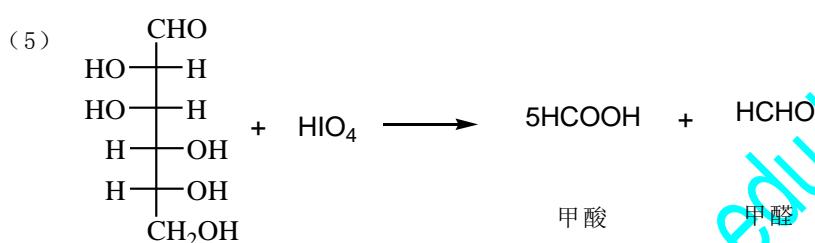
- | | |
|----------------------|---|
| (1) 羟胺 | (7) 苯甲酰氯、吡啶 |
| (2) 苯肼 | (8) CH ₃ OH、HCl |
| (3) 溴水 | (9) CH ₃ OH、HCl, 然后(CH ₃) ₂ SO ₄ 、NaOH |
| (4) HNO ₃ | (10) 上述反应(9)后再用稀HCl处理 |
| (5) HIO ₄ | (11) 反应(10)后再强氧化 |
| (6) 乙酐 | |

解答：

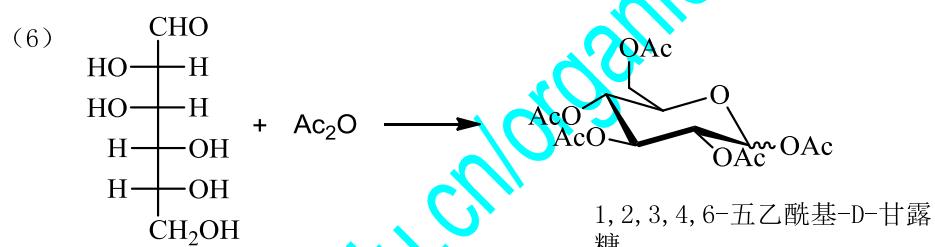




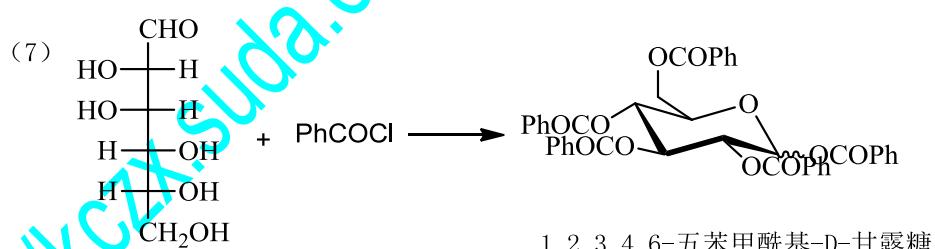
D-甘露糖二酸



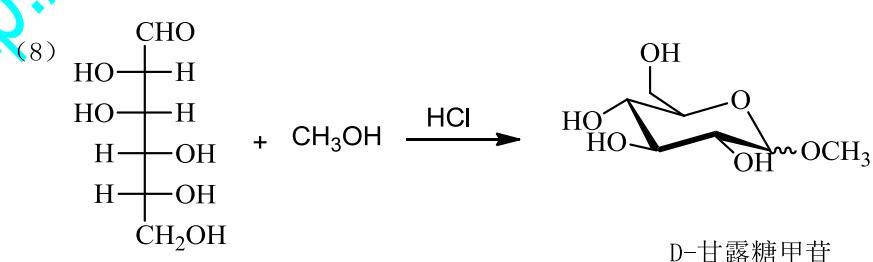
甲酸 甲醛



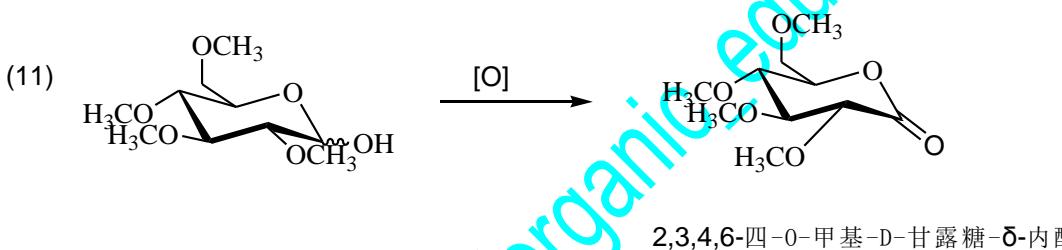
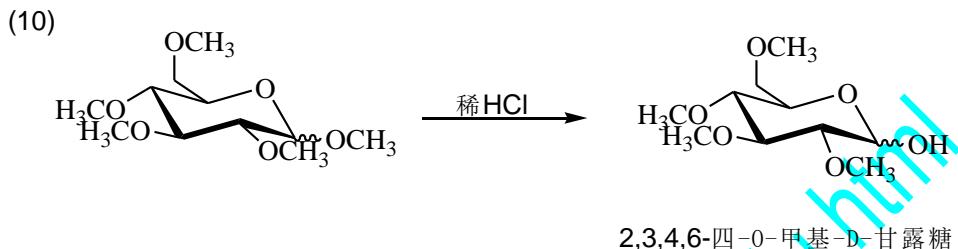
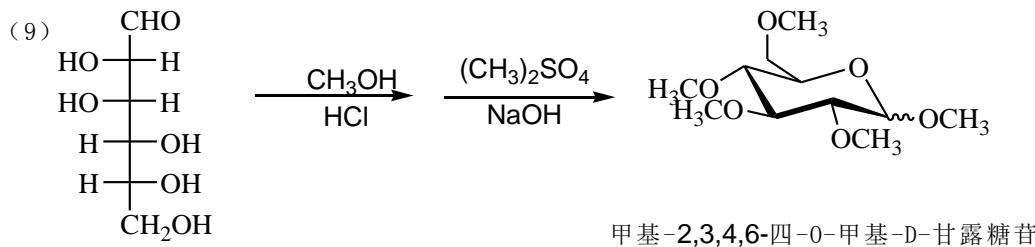
1, 2, 3, 4, 6-五乙酰基-D-甘露糖



1, 2, 3, 4, 6-五苯甲酰基-D-甘露糖



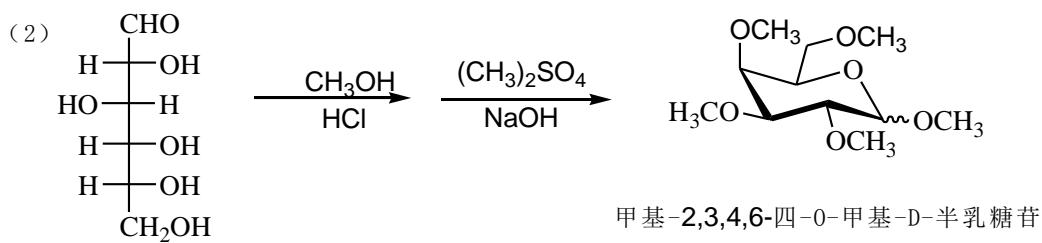
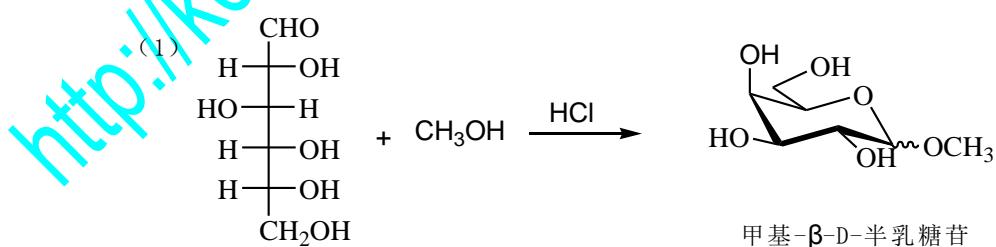
D-甘露糖甲昔



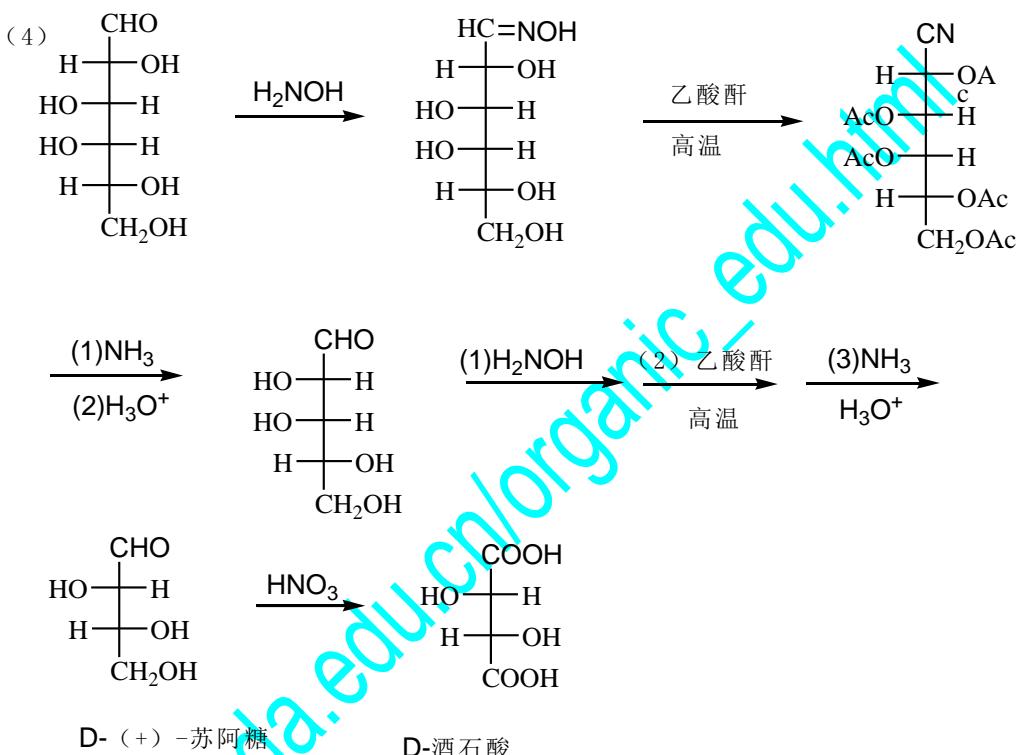
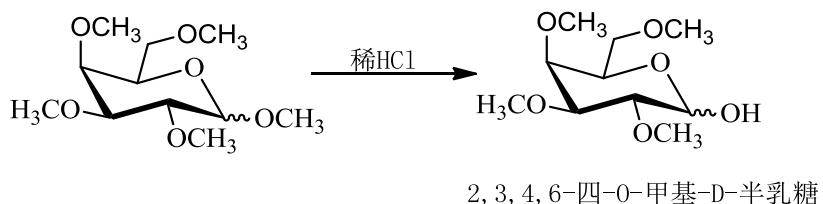
19-2 D-(+)-半乳糖怎样转化成下列化合物的？写出其反应式。

- (1) 甲基-β-D-半乳糖苷；
- (2) 甲基-β-2,3,4,6-四-O-甲基-D-半乳糖苷；
- (3) 2,3,4,6-四-O-甲基-D-半乳糖苷；
- (4) D-酒石酸。

解答：



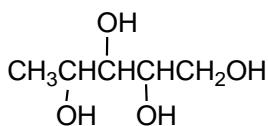
(3) 利用反应(2)的产物，经稀盐酸处理后可得到目标产物：



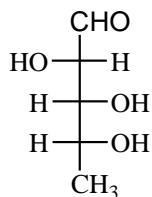
19-3 有一戊糖 $C_5H_{10}O_4$, 与羟氨 (NH_2OH) 反应生成肟, 与硼氢化钠反应生成 $C_5H_{12}O_4$ 。后者有光学活性, 与乙酐反应得四乙酸酯。戊糖 ($C_5H_{10}O_4$) 与 CH_3OH 、 HCl 反应得 $C_6H_{12}O_4$, 再与 HIO_4 反应得 $C_6H_{12}O_4$ 。它 ($C_6H_{12}O_4$) 在酸催化下水解, 得等物质的量的乙二醛 ($CHO-CHO$) 和 D-乳醛 ($CH_3CHOHCHO$)。从以上实验导出戊糖 $C_5H_{10}O_4$ 的构造式。你导出的构造式是唯一的呢, 还是可能有其他结构?

解答:

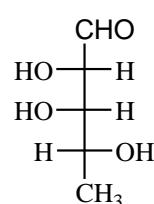
根据戊糖的分子式可以判断出该化合物含有一个不饱和度。它与羟氨反应生成肟, 说明分子内含有醛基。从该糖经一系列转化后得到的产物为乙二醛及 D-乳糖, 可以断定该化合物的结构式为



其中, C4 的构型为 D-型。由于该化合物经 NaBH_4 还原后得到光学活性的产物, 故可以进一步判断出该化合物的立体结构可能为

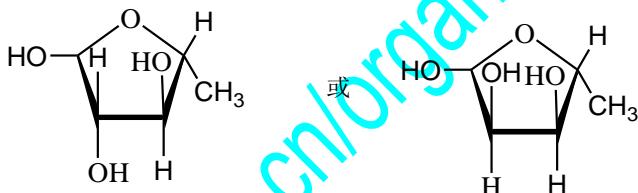


5-脱氧-D-(-)-树胶糖

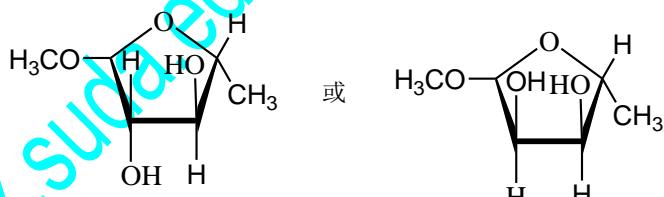


5-脱氧-D-(-)-异木糖

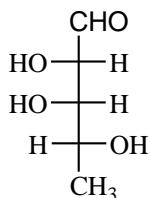
这两种戊糖易形成呋喃结构, 且其呋喃结构式分别为



它们与 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HCl}$ 反应后形成糖甲昔:



由于甲基-5-脱氧-D-树胶糖昔的 C2 和 C3 的两个羟基处于反式构型, 不易被 HIO_4 氧化。因此, 基本上可以排除该戊糖为 5-脱氧-D-树胶糖。也就是说, 该戊糖的结构式只能为

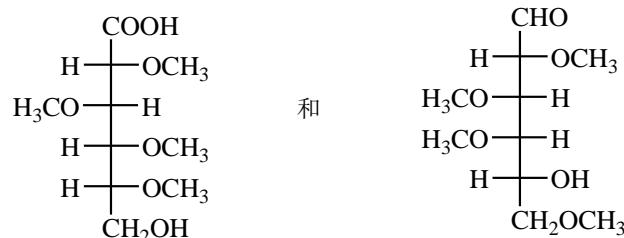


19-4 甜菜糖蜜中有一种三糖称做棉子糖。棉子糖部分水解后得到的双糖叫做蜜二糖。蜜二糖是个还原性双糖, 是(+)-乳糖的异头物, 能被麦芽糖酶水解但不能为苦杏仁酶水解。蜜二糖经溴水氧化后彻底甲基化再酸催化水解, 得 2,3,4,5-四

-O-甲基-D-葡萄糖酸和 2,3,4,6-四-O-甲基-D-半乳糖。写出蜜二糖的构造式及其反应。

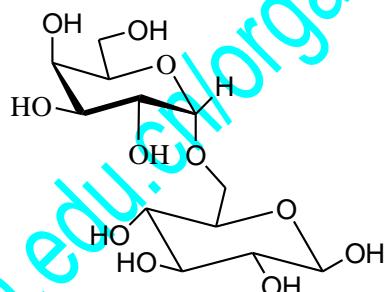
解答：

根据蜜二糖经溴水氧化、彻底甲基化、再酸催化水解的产物的结构：

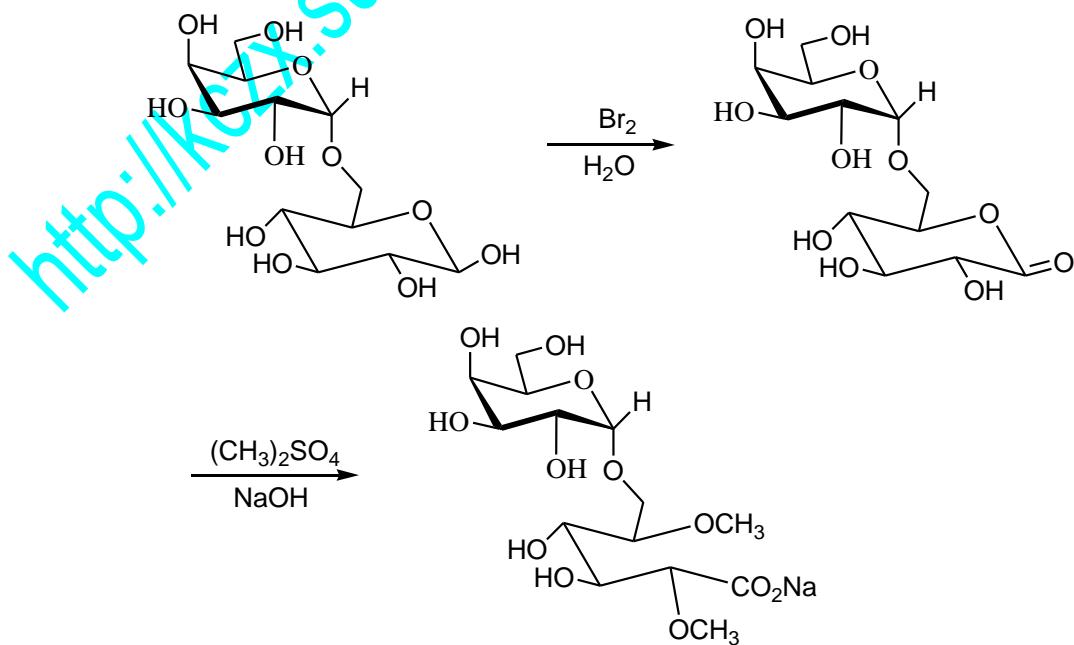


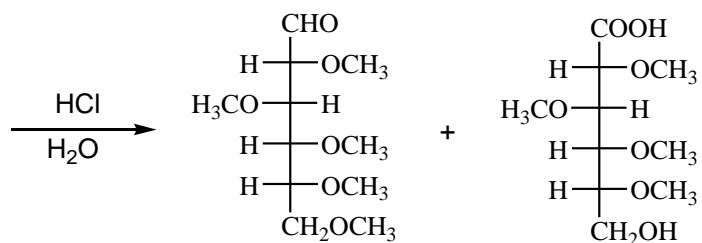
可以判断出蜜二糖是由 D-葡萄糖与 D-半乳糖以 1,6-糖苷键连接而成的。

由于该糖能被麦芽糖酶水解，说明 D-半乳糖主要以 α -构型存在、由此可以推断出蜜二糖的结构式为



主要反应：

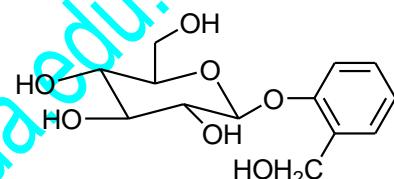




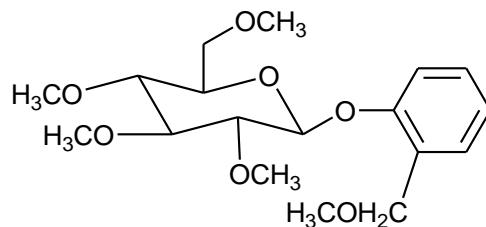
19-5 柳树皮中存在一种糖苷叫做水杨苷，当用苦杏仁酶水解时得 D-葡萄糖和水杨醇（邻羟基苯甲醇）。水杨苷用硫酸二甲酯和氢氧化钠处理得五-O-甲基水杨苷，酸催化水解得 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖和邻甲氧基甲基酚。写出水杨苷的结构式。

解答：

根据水杨苷用苦杏仁酶水解得到的产物，可以确定该糖苷是由 D-葡萄糖与水杨醇形成的，且 D-葡萄糖以 β -构型存在。根据水杨苷经甲基化、酸催化水解的产物，说明水杨醇是以酚羟基与 β -D-葡萄糖相连接的。由此可以推断水杨苷的结构为



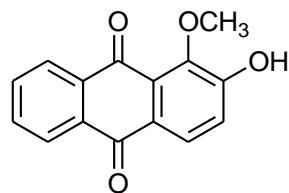
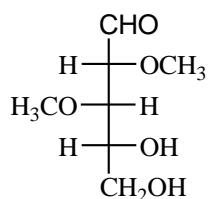
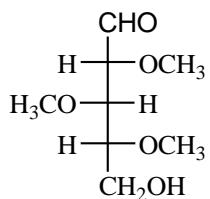
其五甲基化产物为



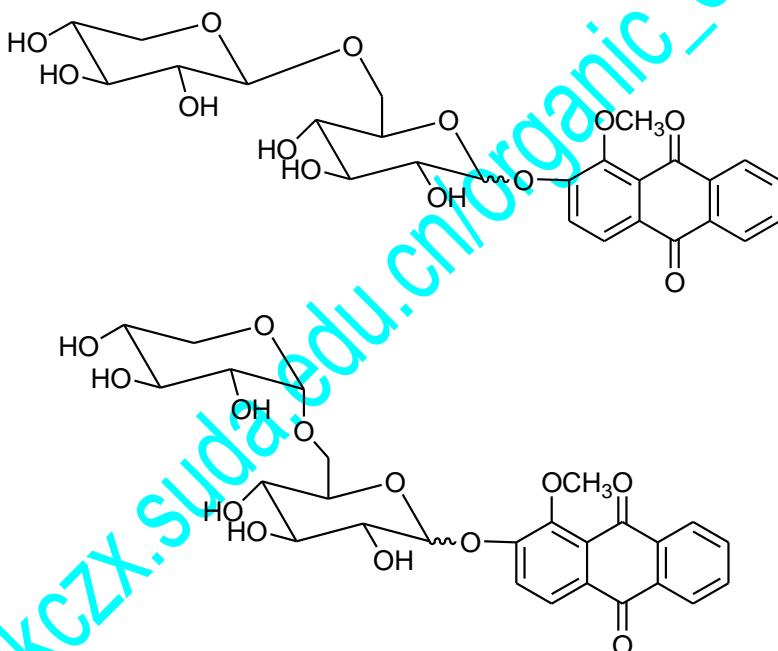
19-6 天然产红色染料茜素是从茜草根中提取的，实际上存在于茜草根中的叫做茜根酸。茜根酸是个糖苷，它不与托伦试剂反应。将茜根酸小心水解得茜素和一双糖——樱草糖。茜根酸彻底甲基化后再酸催化水解得等物质的量 2,3,4-三-O-甲基-D-木糖、2,3,4-三-O-甲基-D-葡萄糖和 2-羟基-1-甲氧基-9,10-蒽醌。根据上述实验写出茜根酸的构造式。茜根酸的结构还有什么未能肯定之处吗？

解答：

茜根酸不与托伦试剂反应，说明分子内无醛基或者半缩醛结构。根据茜根酸经甲基化、再酸催化水解产物的结构：



可以判断出茜根酸是由 D-木糖、D-葡萄糖和 1,2-二羟基-9,10-蒽醌连接而成的。其中 D-木糖以吡喃型-D-葡萄糖相连接，1,2-二羟基-9,10-蒽醌以 2-羟基与葡萄糖相连接。但按照题意，无法判断出下列两种结构中哪一种更合适：



此外，1,2-二羟基-9,10-蒽醌与 D-葡萄糖的半缩醛羟基之间的连接方式是属于 α -构型还是 β -构型也不能确定。

19-7 去氧核糖核酸(DNA)水解后得一单糖，分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ (I)。I 能还原托伦试剂，并有变旋光现象。但不能生成脎。I 被溴水氧化后得一具有光学活性的一元酸 (II)；被 HNO_3 氧化则得一具有光学活性的二元酸 (III)。I 被 $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 处理后得 α -和 β -型苷的混合物 (IV)，彻底甲基化后得 V，分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ 。V 催化水解后用 HNO_3 氧化得两种二元酸，其一是无光学活性的 VI，分子式为 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ；

另一是有光学活性的VII, 分子式为C₅H₈O₅。此外还生成副产物甲氧基乙酸和CO₂。测证I的构型是属于D-系列的。II甲基化后得三甲基醚，再与磷和溴反应后水解得2,3,4,5-四羟基正戊酸。II的钙盐用勒夫降解法(H₂O₂+Fe³⁺)降解后，用HNO₃氧化得内消旋酒石酸，写出I~VII的结构式(立体构型)。

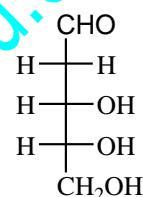
解答：

分子式为C₅H₁₀O₄的单糖I能还原托伦试剂，说明I为醛糖。因为不能成脎，故可以判断出该糖的分子结构式可能含有-CH₂CHO结构单元，而没有-CHOHCHO结构单元。该糖有变旋光现象，说明分子可以以两种不同环状结构形式存在、经甲基化产物，即分子内含有三个羟基。由此可以判断出I的结构式为

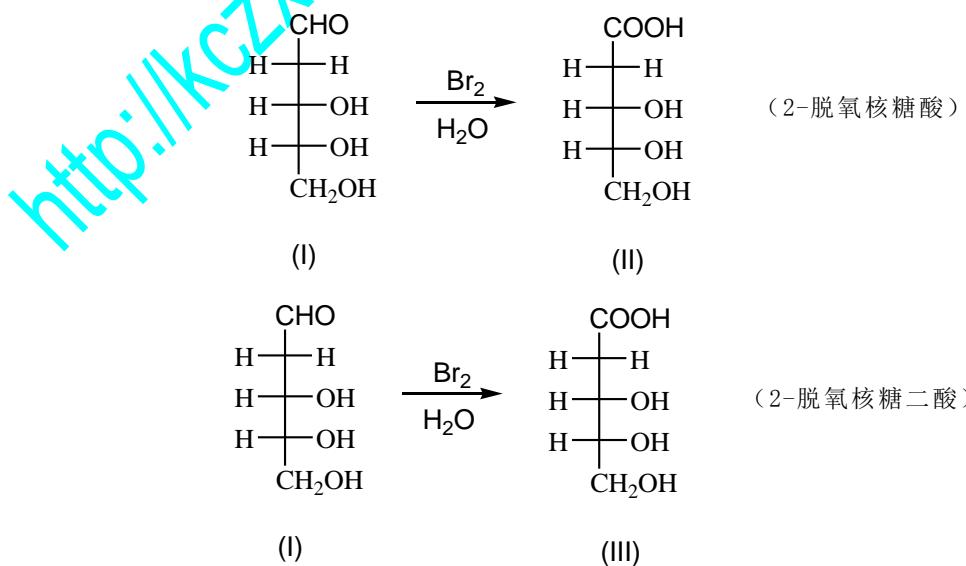
II III

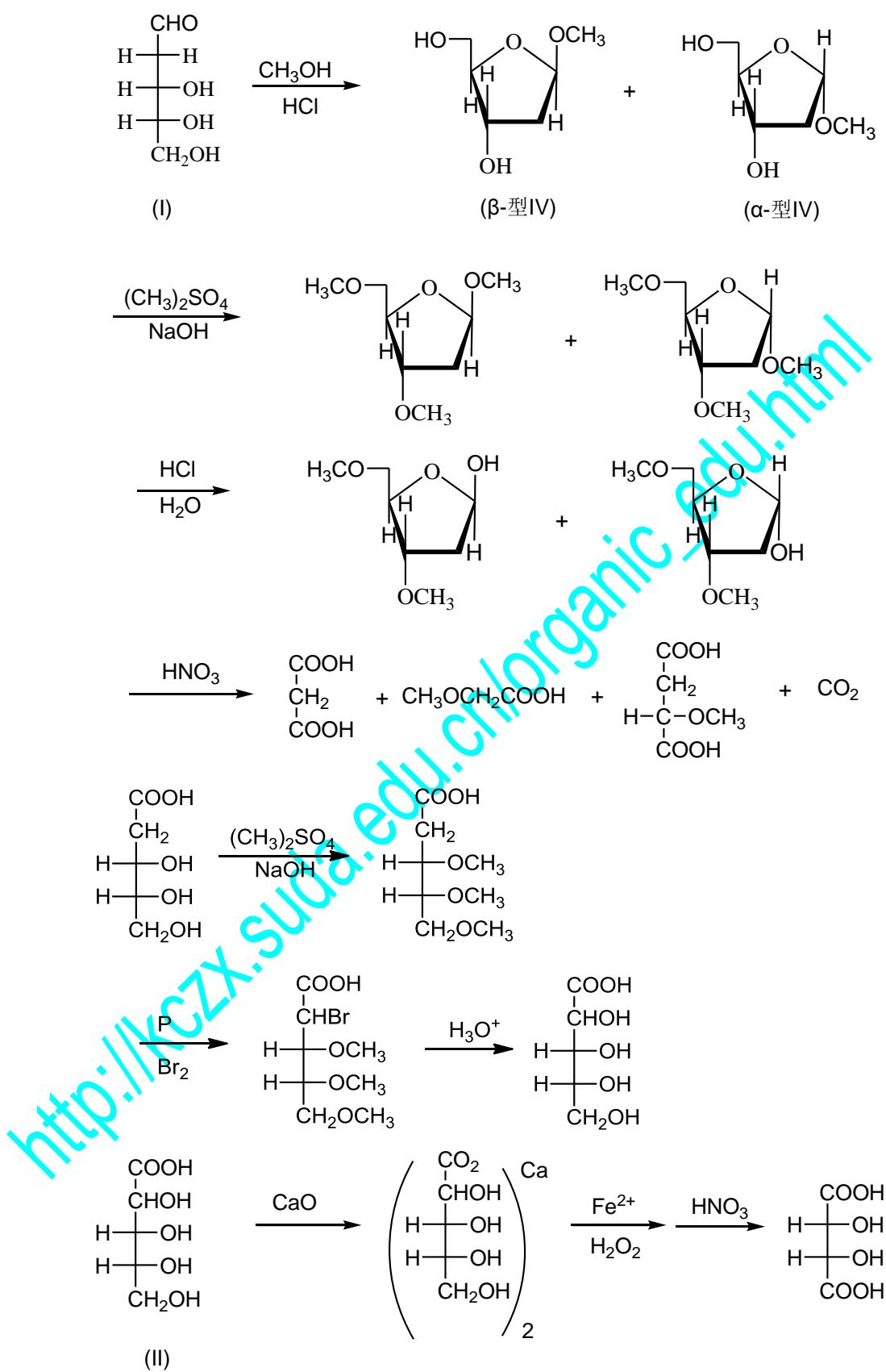


根据I的构型为D-系列的，可以推断化合物I为2-脱氧核糖，其结构式为



主要化学反应：



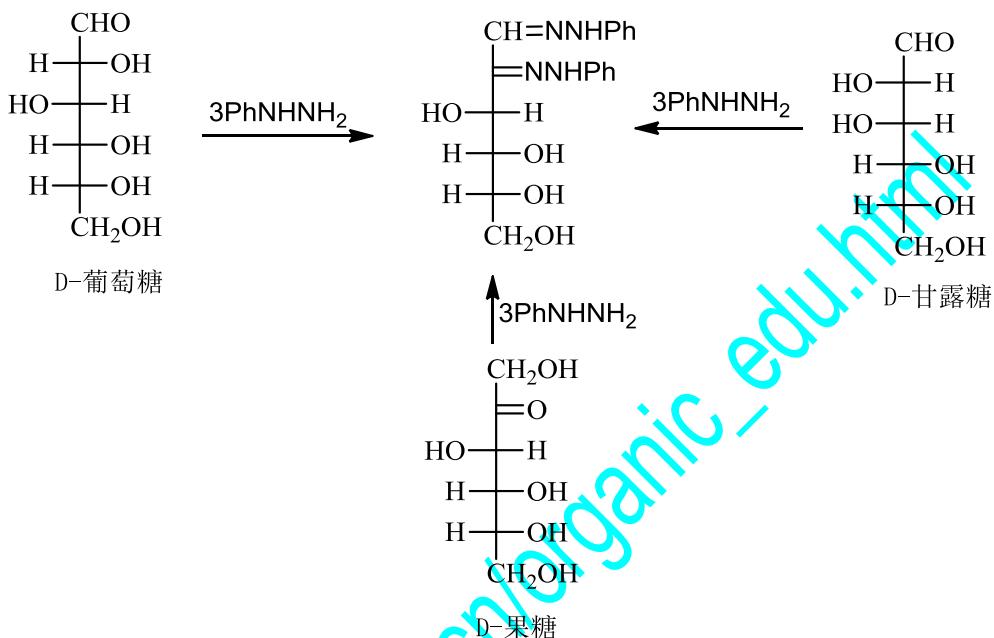


19-8 怎样能证明 D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-果糖这三种糖的 C₃、C₄ 和 C₅ 具有相同

的构型？

解答：

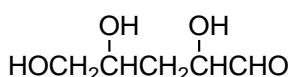
利用糖脎反应可以证明这三种糖的 C3、C4 和 C5 具有相同的构型。因为它们与过量苯肼反应后生成相同的糖脎。



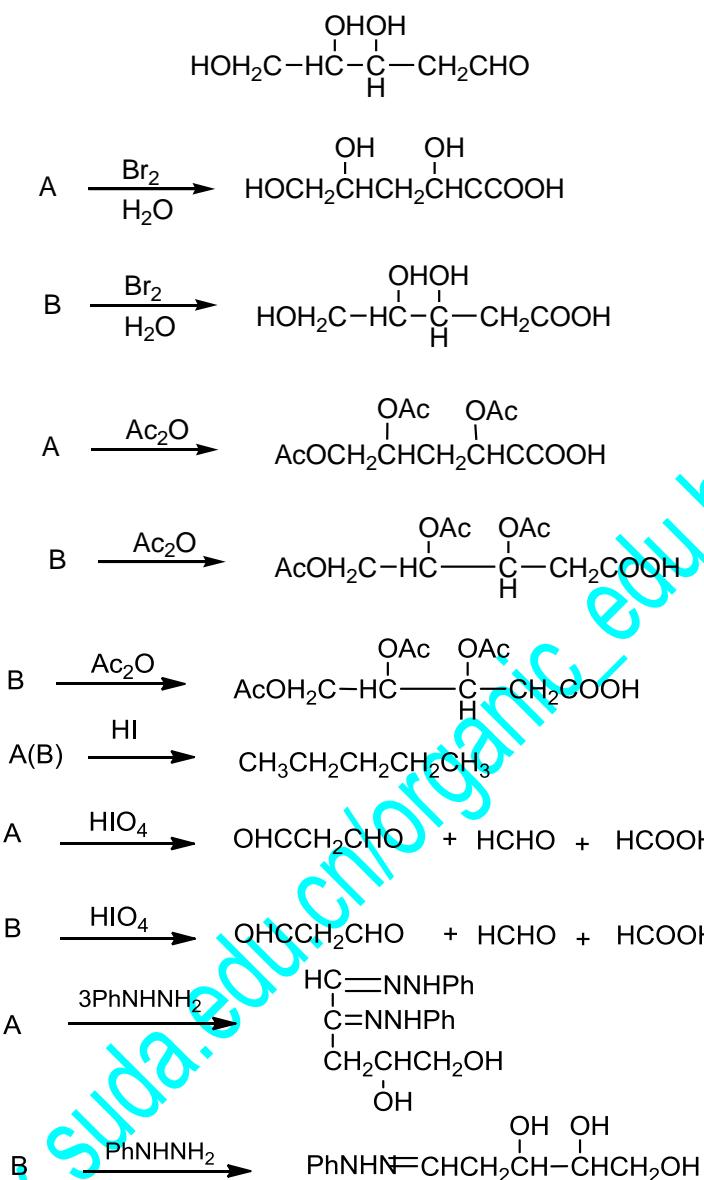
19-9 有两种化合物 A 和 B，分子式均为 $C_5H_{10}O_4$ ，与 Br_2 作用得到了分子式相同的酸 $C_5H_{10}O_5$ ，与乙酐反应均生成三乙酸酯，用 HI 还原 A 和 B 都得到戊烷，用 HIO_4 作用都得到一分子 H_2CO 和 HCO_2H ，与苯肼作用 A 能生成脎，而 B 则不能，推导 A 和 B 的结构。写出上述反应过程。找出 A 和 B 的手性碳原子，写出对映异构体。

解答：

化合物 A 和 B 均可被 Br_2 氧化，形成多一个氧原子的酸，由此可以推测 A 和 B 均未醛类化合物。与乙酸酐反应均形成三乙酸酯，则说明 A 和 B 分子无支链存在。用 HIO_4 氧化得到一分子甲醛和一分子甲酸，说明分子内含有 $-CHOHCH_2OH$ 结构单元。A 与苯肼反应生成脎，而 B 则不能，说明 A 含有一 $-CHOHCHO$ 结构单元，而 B 则无此结构单元。根据上述分析，可以判断出 A 的结构式为：



B 的结构式为：



A 和 B 都含有两个手性碳原子，因而有两组对映异构体。

