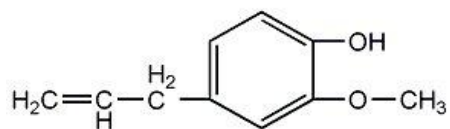


一、根据给出的名称,写出相应的化合物结构或根据名称写出结构式(每题 1 分,共 10 分)

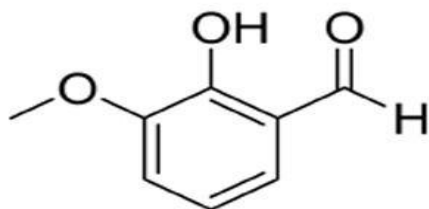
(1)



4-烯丙基-2-甲氧基苯酚

(4-allyl-2-methoxyphenol)

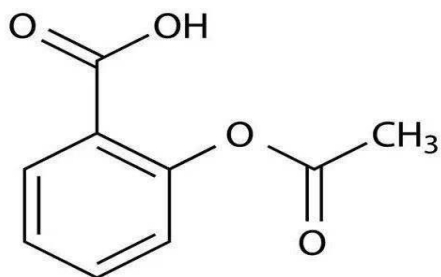
(2)



2-羟基-3-甲氧基苯甲醛

(2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde)

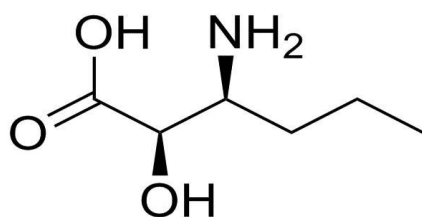
(3)



2-乙酰氧基苯甲酸

(2-acetyloxybenzoic acid)

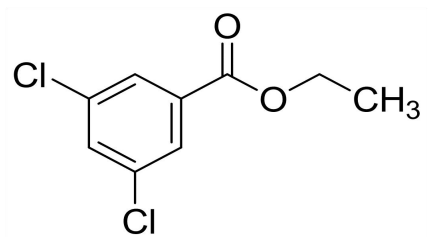
(4)



(2S, 3S) -3-氨基-2-羟基己酸

(2S, 3S)-3-amino-2-hydroxyhexanoic acid

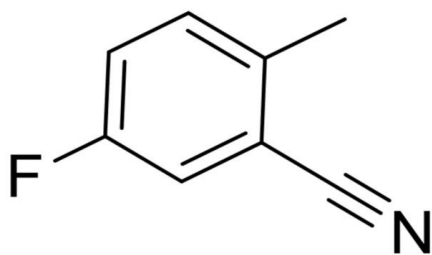
(5)



3, 5-二氯苯甲酸乙酯

Ethyl 3,5-dichlorobenzoate

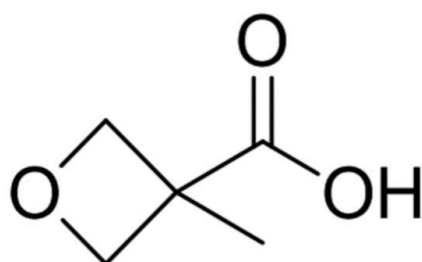
(6)



5-氟-2-甲基苯腈

5-fluoro-2-methylbenzenitrile

(7)

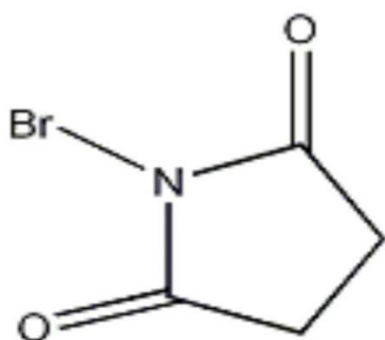


3-甲基-3-羧基-1-氧杂环丁烷

3-methyloxetane-3-yl-1-carboxylic acid

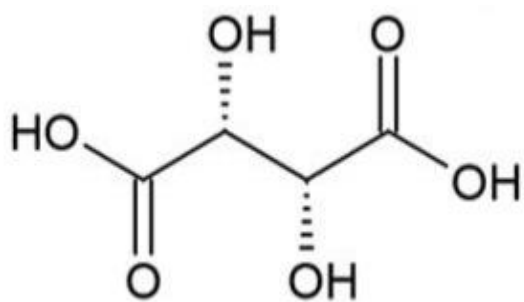
(8)

N-溴代丁二酰亚胺

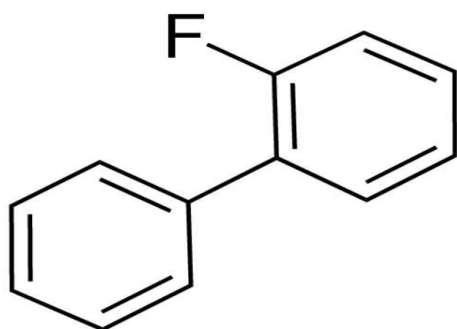


(9)

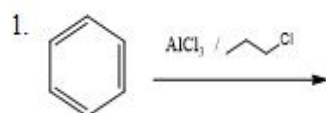
(2R, 3R)-2,3-二羟基丁二酸



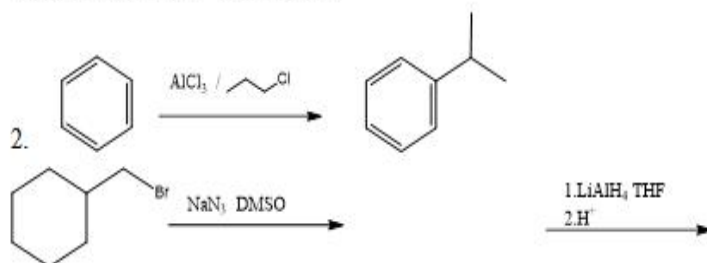
(10)
2-氟联苯



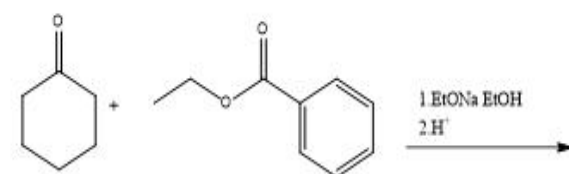
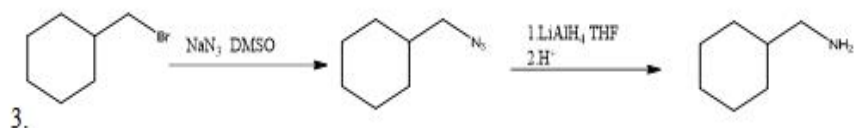
二、完成下列反应（每题 1 分，共 15 分）



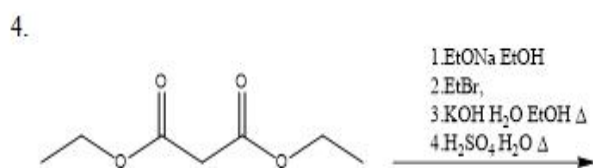
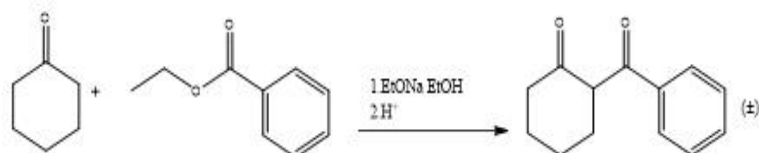
考点：傅克烷基化（碳正重排）



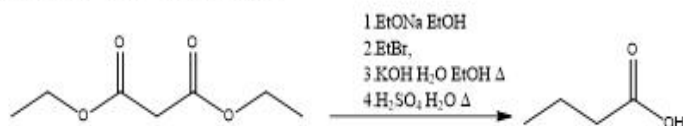
考点：卤代烷制备胺（第一步 S_N2 取代，第二步氢化还原）



考点：羰基 α -C与酯缩合



考点：丙二酸二乙酯合成法

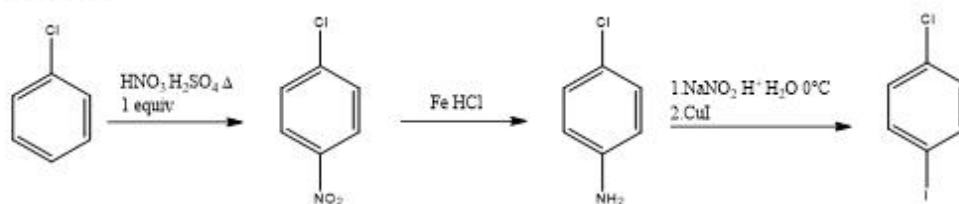


5.

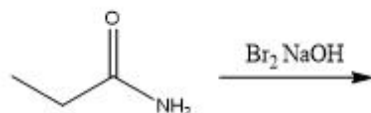


写出前两步产物和第三步条件（最后是 I（碘）取代，图片可能看不清楚）

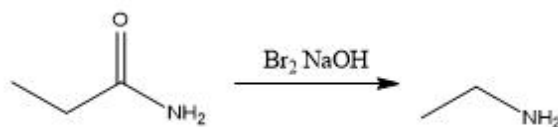
考点：第一步是定位效应，第二步考察硝基的还原，第三步考察亚硝化进行桑德迈尔反应。



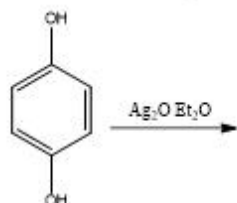
6.



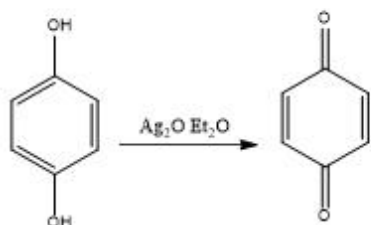
考点：霍夫曼重排



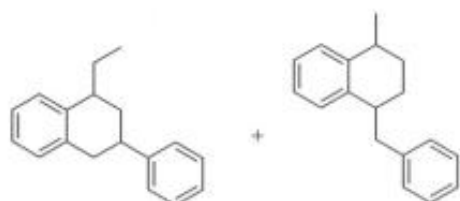
7.



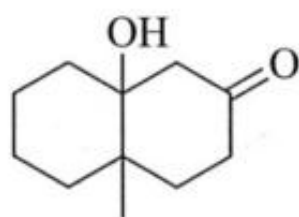
考点：酚氧化成醌



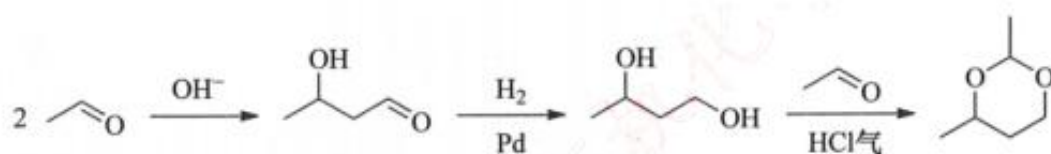
8、H 离子加在双键上形成 C 正离子，再进行 F-C 烷基化反应。（注意两种产物的生成）



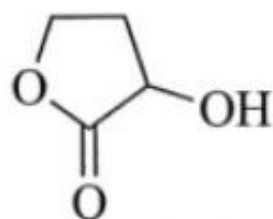
9、（1）形成六元环更稳定（2）碱性条件下 C 负离子进攻羰基 C



10、考点（1）羟醛缩合（2）缩醛/缩酮

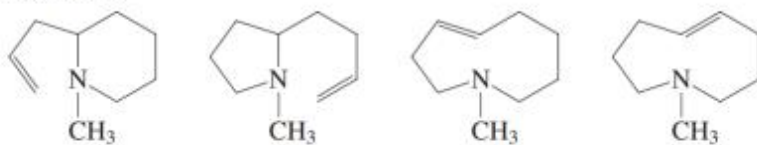


11、第一步对羰基的亲核加成；第二步酯化脱水成环

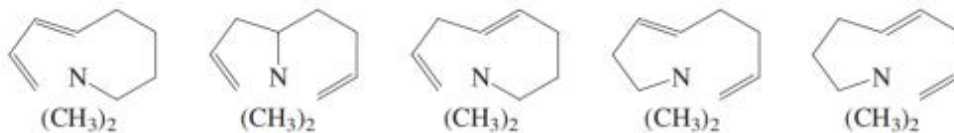


12、

First cycle:



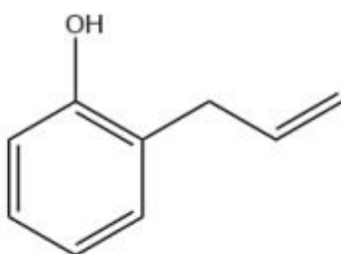
Second cycle:



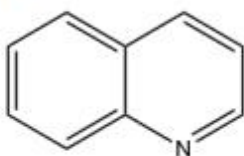
Third cycle:



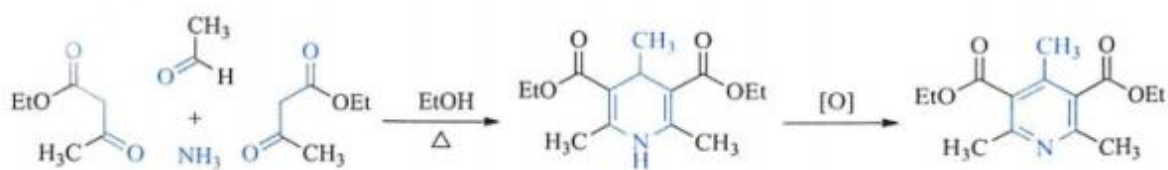
13、克莱森酚酯重排



14、

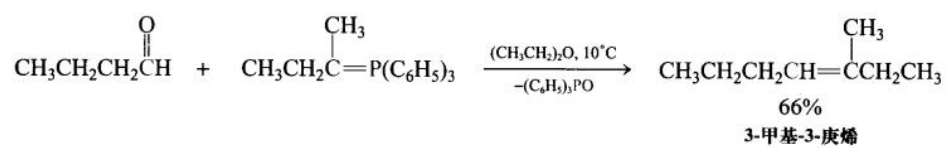


15、

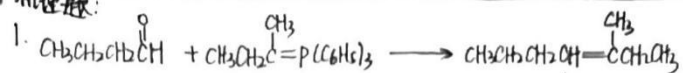


三、机理题（每题 3 分，共 15 分）

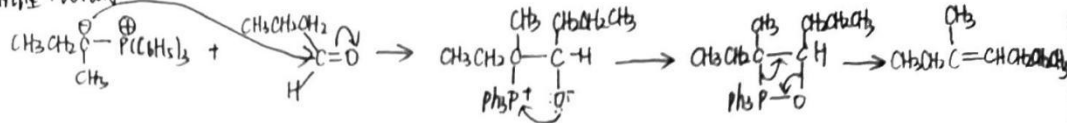
1、画出下面反应历程



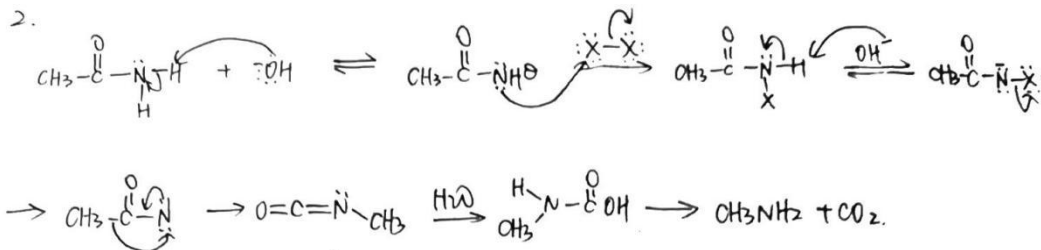
机理题:



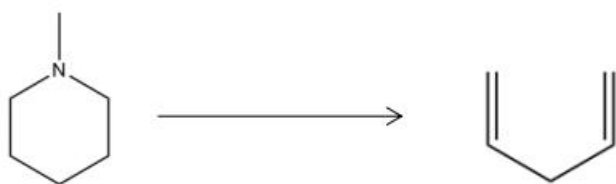
机理: Wittig



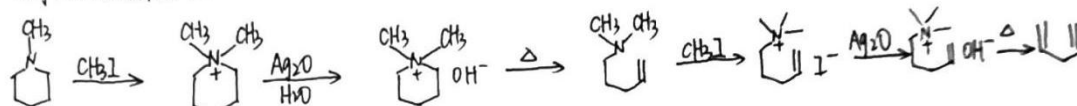
2、画出 CH_3CONH_2 的霍夫曼重排反应历程



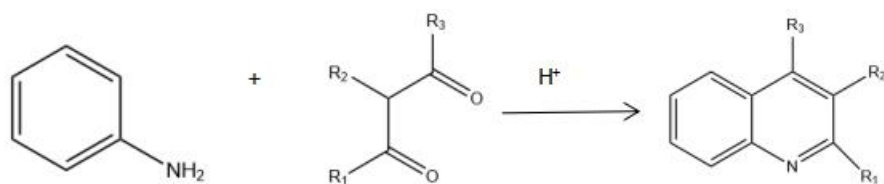
3、画出霍夫曼消除反应历程

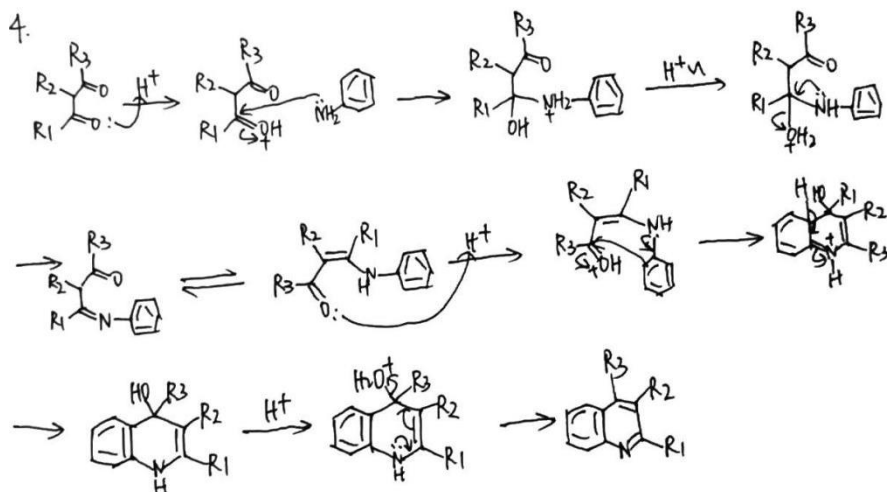


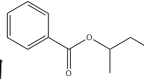
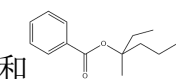
3. Hofmann 消除历程

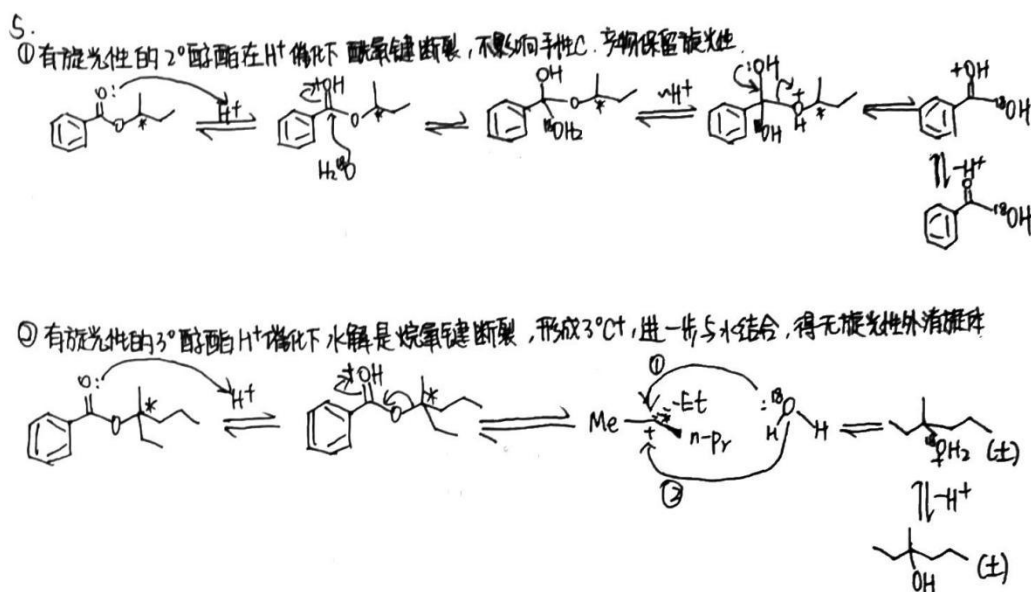


4、画出反应历程



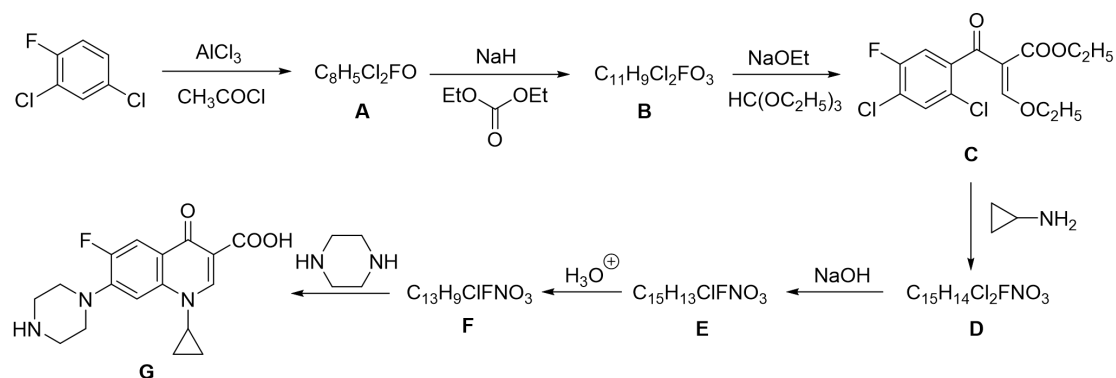


5. 比较有旋光性的  和  用 H_2^{18}O 在酸催化下水解反应的产物，用机理加以说明。



四、结构推断（每题 5 分，共 20 分）

1. 环丙沙星（G）是一种新型的光谱抗菌药物，其工艺合成路线如下：

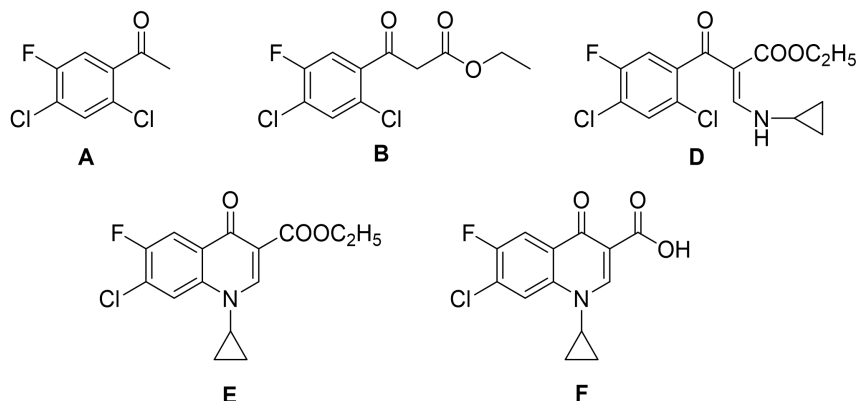


(1) 画出 A、B、D、E、F 的结构式

(2) 为何由 A 转化为 B 需要使用强碱 NaH 而由 B 转化为 C 的反应使用 NaOC_2H_5 即可?

(3) 由 C 转化为 D 是一步反应还是两步反应? 简要说明之。

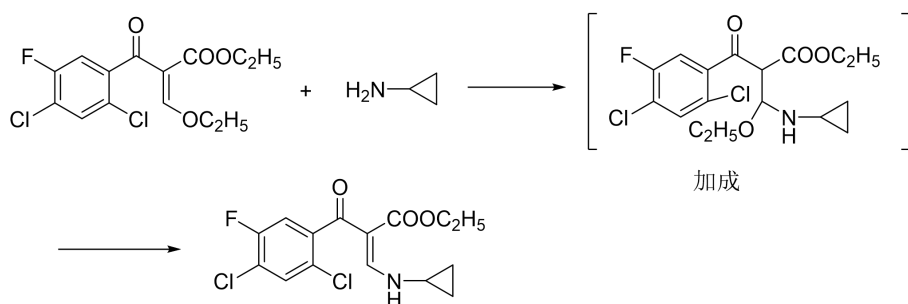
答: (1)



(2) A 分子中受 1 个羰基影响的 α -氢酸性较小, 故需用强碱 NaH 才能使 α -氢离去。

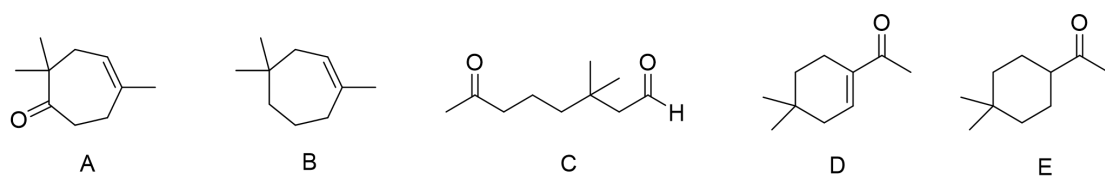
B 分子中受 2 个羰基影响的活性亚甲基的氢酸性较强, 利用乙醇钠即可使其离去。

(3) 由 C 转变成 D, 是按加成、消除 2 步机理进行的。



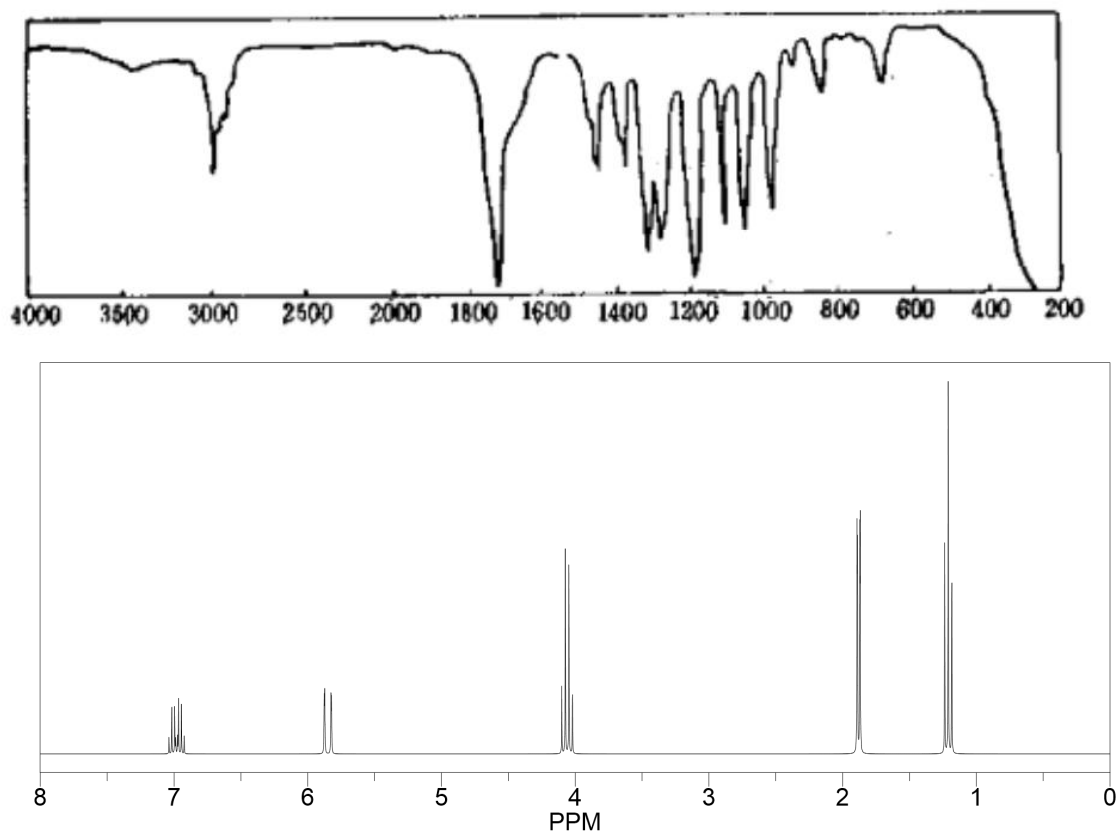
2. 某化合物 A: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 能吸收 Br_2 , 也能使 KMnO_4 溶液褪色, A 的 IR 谱: 1700cm^{-1} (强), 1640cm^{-1} (弱)。NMR 谱, $\delta_1=1.05\text{ppm}$ (6H), 单峰; $\delta_2=1.70\text{ppm}$ (3H), 宽单峰; $\delta_3=2.0-2.4\text{ppm}$ (4H), 多重峰; $\delta_4=2.6-2.8\text{ppm}$ (2H), 多重峰; $\delta_5=5.1-5.4\text{ppm}$ (1H), 多重峰。A 与水和肼反应, 再在二甘醇中与 NaOH 加热得 B: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, B 与臭氧反应, 再用 $\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$ 处理得 C: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 。C 对 Tollen 试剂呈阳性反应, 且能生成双苯腙, 在稀碱中加热得 D: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, D 用 Pd/C 催化氢化, 可吸收 1mol 生成 E: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ 。E 与 I_2/NaOH 反应生成 CHI_3 和 4,4-二甲基-1-环己烷甲酸。写出 A-E 的结构式。

答:



3. 有一位粗心的学生将丁酸溶在乙醇中做 Hell-Volhard-Zelinsky 反应。产物分离后, 做气相色谱分析结果表明, 除了其他化合物外, 还生成了化合物 A。A 的

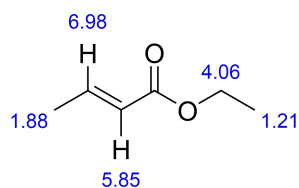
光谱数据见下图。元素分析表明其经验式为 $C_6H_{10}O_2$ 。A 经催化氢化得到一个新化合物 B，用 $LiAlH_4$ 处理 B 得到丁醇和乙醇。



- (1) 解释光谱数据。
- (2) 写出 A、B 的结构。
- (3) 试分析为何不能在乙醇中做 Hell-Volhard-Zelinsky 反应，并给出适合此反应的溶剂。

答：

(1)



NMR:

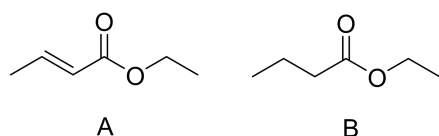
Protocol of the 1H NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH2	4.06	1.37	methylene
CH3	1.21	0.86	methyl
CH3	1.88	0.86	methyl

H	5.85	5.25	1-ethylene
H	6.98	5.25	1-ethylene

IR: 1750cm^{-1} 为共轭酯羰基的伸缩振动;
 970cm^{-1} 为反式烯烃 C-H 键的平面外弯曲振动;
 2960cm^{-1} 为 O-H 伸缩振动;
 1200cm^{-1} 为 C-O-C 伸缩振动;
 1650cm^{-1} 为碳碳双键的伸缩振动;
 1370cm^{-1} 、 1450cm^{-1} 为乙基的弯曲振动。

(2)



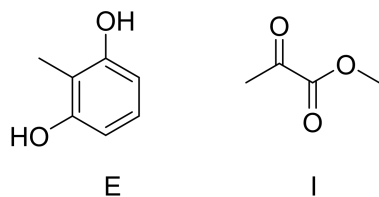
(3) 因为 Hell-Volhard-Zelinsky 反应的反应条件需要加热, 乙醇在加热条件下可以与丁酸发生酯化反应, 生成丁酸乙酯, 产生不必要的副产物。适合的溶剂只要是惰性溶剂一般都可以, 比如 CCl_4 。

4. 黑曲霉素菌产生两种芳香性内酯的异构体 A 和 B ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$), 它们都溶于冷的 NaOH 水溶液, 但不溶于 NaHCO_3 水溶液。A 和 B 都与 FeCl_3 溶液反应显示紫色。A 与 CH_3I 在碳酸钾存在下反应生成 C ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$), C 的 $^1\text{H-NMR}$ 表明它有三个不同的甲基, 其中一个直接连到环上。用 BCl_3 使 C 选择性地脱掉甲基, 再跟水反应产生 D, D 是 A 的新的异构体。D 的 $^1\text{H-NMR}$ 清楚地表明存在分子内氢键 (与羟基成分子内氢键), 化学位移 $\delta = 11.8 \text{ ppm}$ 。

化合物 D 按如下步骤合成:

酚 E 甲基化 ($\text{MeI}/\text{K}_2\text{CO}_3$) 生成 F ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$), F 在液氨中与 2-甲基-丙-2-醇中同锂反应生成 G (G 为非共轭的对称的二烯), G 用 KNH_2 在液氨中反应后, 再同水反应只生成一种具有共轭体系的产物 H。H 进行臭氧解后接着进行非还原性反应, 其产物中有酮酯 I。H 与二甲基丁-2-炔二酸酯 (J) 发生 Diels-Alder 反应, 得到加合物 K, 后者经加热放出乙烯, 生成芳香性的酯 L, L 经碱式水解, 然后酸化溶液得到 M ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$)。M 经减压加热生成 N ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$)。N 用 NaBH_4 在二甲基甲酰胺中反应得到 C 和一种异构化的内酯 O, O 也可以由 B 的甲基化得到。

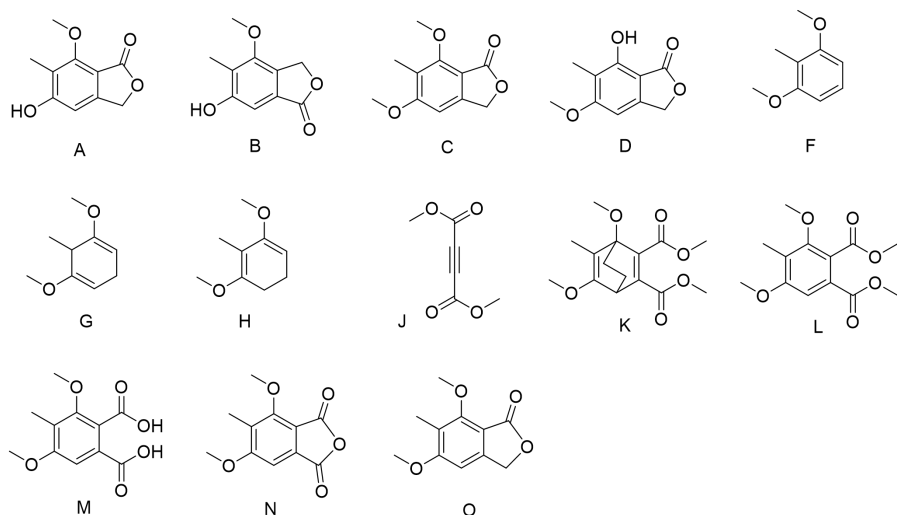
已知 E 和 I 的结构式如右图所示:



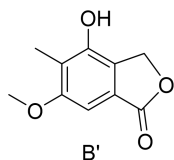
(1) 在答卷纸上填写化合物 A 到 O 的结构式。

(2) 画出 B 的第二种结构 B'。

答: (1)

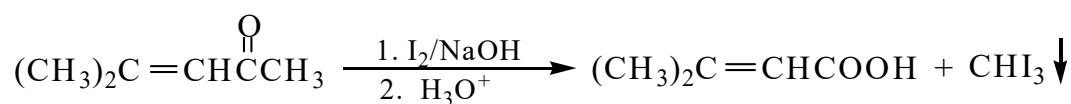
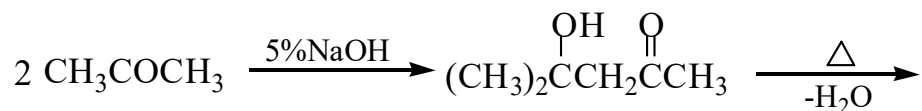


(2)

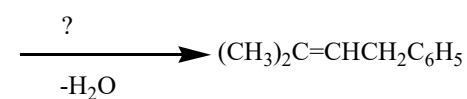
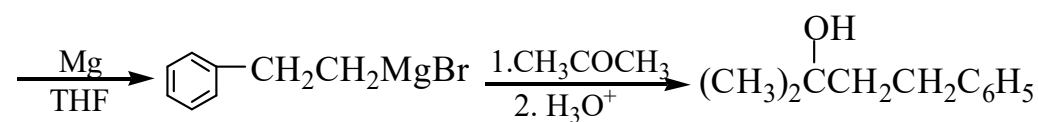
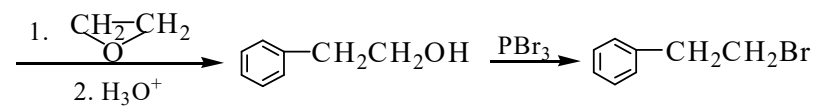
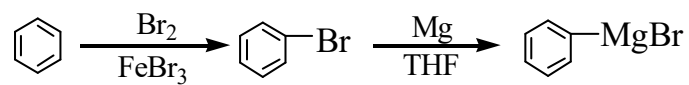


五、合成题（每题 5 分，共 20 分）

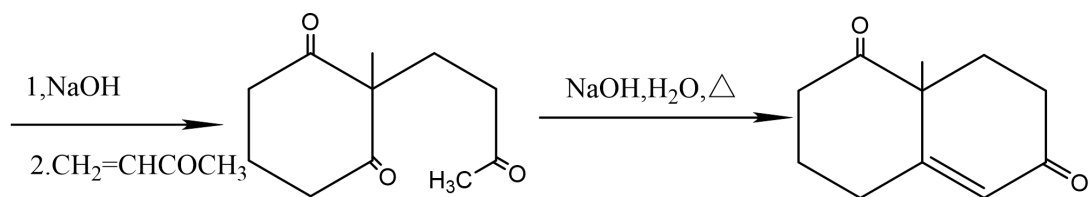
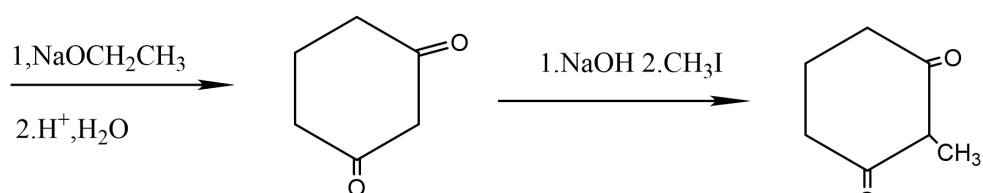
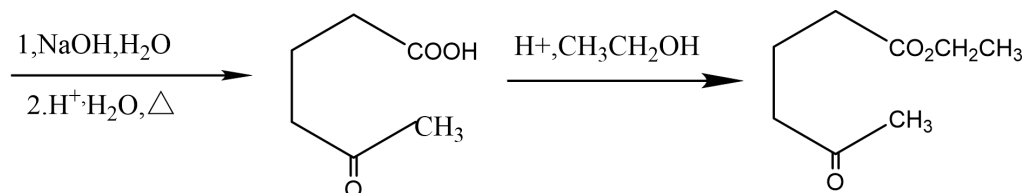
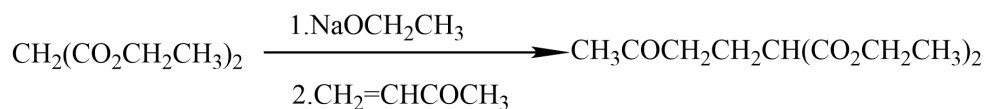
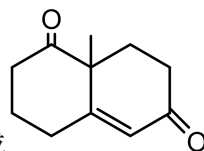
1. 以丙酮为原料合成 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$



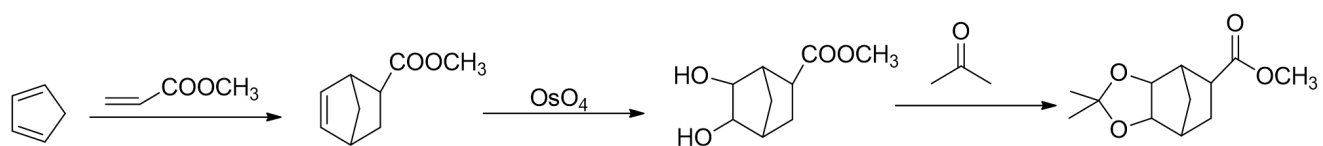
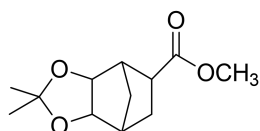
2. 由苯及 3 个 C 以下的有机物合成 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$



3. 由 CH_3I , $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 合成

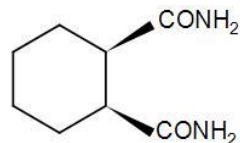
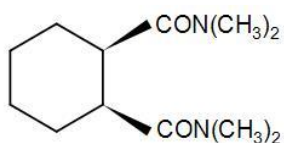
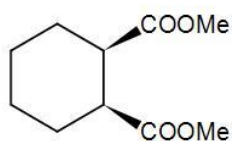


4. 用环戊二烯及不超过四个碳的化合物合成:



六、简答题（每题 5 分，共 20 分）

1、用强碱处理，然后质子化，化合物 A 和 B 均发生顺-反异构化，但是化合物 C 不发生异构化，予以解释。



A

B

C

答案:

A 和 B 中, 酸性最强的氢是 α 氢。去质子化后再质子化可以实现顺-反异构化。

在 C 中, 酸性最强的氢在氮上。 α 氢没有被移除, 所以没有观察到异构化。

2、由加成-消除机理发生的芳香亲核取代反应中, 氟是最容易被取代的卤素, 尽管 F 是卤素中最差的离去基团。例如, 1-氟-2, 4-二硝基苯与胺的反应比相应的氯化物的反应快得多, 请提出一个解释。

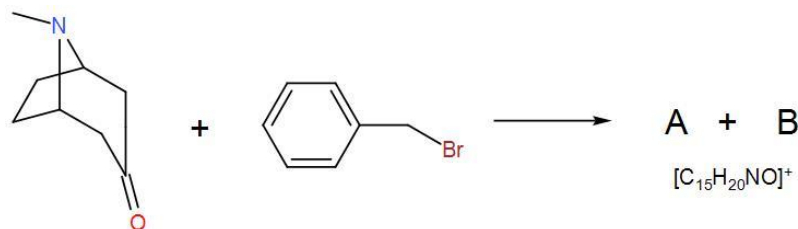
答案: 在由加成-消除机理发生的芳香亲核取代反应中, 加成是决速步骤。氟的电负性最强, 也是卤素中吸电子能力最强的。因此, 在所有卤素中, F 的存在最大程度地降低了亲核加成的过渡态能量, 并通过诱导效应最大程度地稳定了生成的阴离子。离去基团在加成步骤后迅速离去, 因为它得益于苯环芳香性的重建。

3、叔氨托品酮和溴甲基苯反应得到两个季铵盐 A 和 B。化合物 A 和 B 是立体异构体, 碱能使它们相互转化, 任一纯的异构体用碱处理会形成平衡混合物。

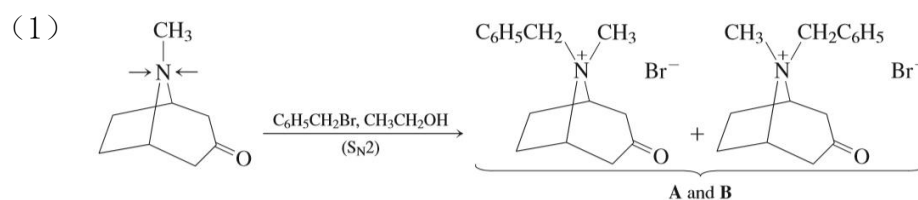
(1) 写出 A 和 B 的结构

(2) A 和 B 属于那种立体异构体

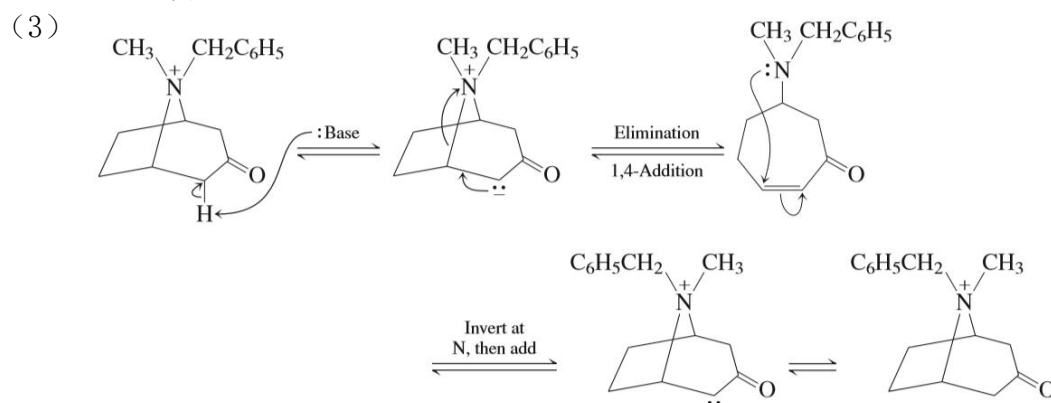
(3) 提出由碱引起的 A 和 B 的平衡原理



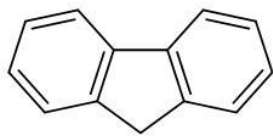
答案:



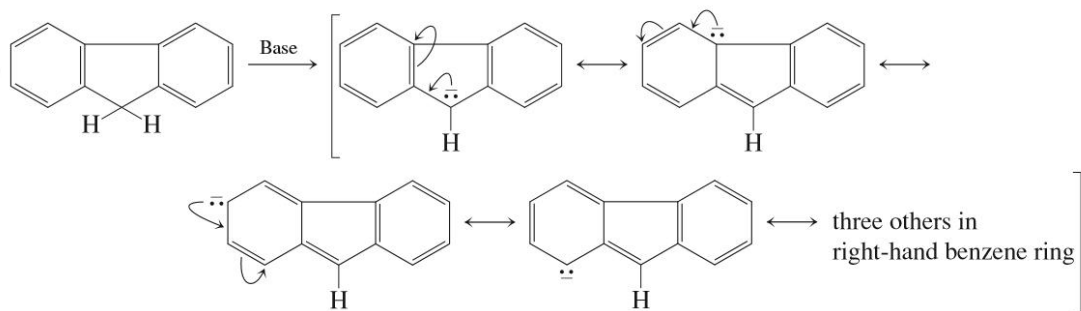
(2) 非对映异构体



4、指出芴中酸性最强的氢，画出共振结构来说明它的共轭碱的相对稳定性。



答案：



七种共振形式使这个碳离子特别稳定。它也是芳香性的，在环状 p 轨道上有 14 个 π 电子。