# 《有机化学》(下册) 习题答案

## 第11章 羧酸和取代羧酸

1. 用系统命名法命名下列化合物:

(1) 
$$(CH_3)_2CHCOOH$$
 (2)  $F \longrightarrow CHCH_2COOH$  (3)  $H_3C \longrightarrow H$   $CH_2COOH$  (4)  $COOH$  (5)  $COOH$  (6)  $COOH$  (9)  $COOH$  (7)  $COOH$  (9)  $COOH$ 

#### 解答:

- (1) 2-甲基丙酸
- (2) 3-(4-氟苯基)丁酸
- (3) (E)-3-戊烯酸

- (4) 2-环戊基乙酸
- (5) 3-氧亚基环戊烷甲酸
- (6) 2-羟基-5-硝基苯甲酸

- (7) 间苯二甲酸
- (8) (1S,2S)-2-羟基环己烷甲酸
- (9) 4-苯氧基苯甲酸

- (10)(R)-3-氯丁酸
- 2. 写出下列化合物的构造式:
  - (1) acetic acid

(2) 2-hydroxy-2-phenylethanoic acid

(3) 4-hexenoic acid

- (4) 3-bromocyclohexanecarboxylic acid
- (5) 3-ethyl-6-methyloctanedioic acid

## 解答:

OH  

$$(1) CH_3COOH$$
 (2) CH-COOH (3)  $CH_3-CH=CH-CH_2CH_2COOH$   
COOH  
(4) (5) HOOC- $CH_2-CH-CH_2CH_2-CH-CH_2COOH$ 

3. 写异丁酸与下列试剂反应的主要产物:

(1) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (2) PCl<sub>3</sub> (3) Br<sub>2</sub>/P (4) NH<sub>3</sub> (5) LiAlH<sub>4</sub>,然后 H<sub>3</sub><sup>+</sup>O 解答:

(1) 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 (2)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOCI} \\ \text{CH}_3 \end{array}$  (3)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-COOH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$  (4)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-COONH}_4 \\ \text{CH}_3 \end{array}$  (5)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 

- 4. 用化学方法区别下列化合物:

  - (1) 甲酸、乙酸和乙醛 (2) 乙炔、乙醇和乙酸

  - (3) 乙酸、草酸和丙二酸 (4) 丙二酸、丁二酸和己二酸

解答:

5. 指出下列反应的主要产物:

(1) 
$$\sim$$
 OH NaOH ?  $\stackrel{1) \text{CO}_2}{0.4\text{-}0.7 \text{ MPa}, 125 °C}$  ?  $\stackrel{(2) \text{CH}_3\text{COOH}}{}$  + H<sup>18</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  $\stackrel{\text{H}^+}{}$   $\stackrel{\text{C}}{}$   $\stackrel{\text{C}}{}$  (3)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CI}$   $\stackrel{\text{Mg}}{}$   $\stackrel{\text{Et}_2\text{O}, -10 °C}{}$  ?  $\stackrel{\text{1) CO}_2}{}$  ?  $\stackrel{\text{SOCI}_2}{}$  ?  $\stackrel{\text{SOCI}_2}{}$ 

(4) 
$$CIH_2C$$
  $CH_2CI$   $HCN$  ?  $XR$  ?  $2 NaCN$  ?  $XR$ 

(8) 
$$-$$
 BrCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  $\frac{1) Zn}{2) H_3O^+}$ 

ONa 
$$COOH$$
OH  $CH_3-C-^{18}O-CH_2CH_3$ 

 $C_6H_5CH_2MgCI \qquad C_6H_5CH_2COOH \qquad C_6H_5CH_2COCI$ 

9) 
$$H_3CH_2C$$
  $O$   $O$   $CH_2CH_3$   $(10)$   $CH_2-O-C-CH_2$ 

- 6. 分别把下列化合物转变成戊酸:
  - (2) 1-溴丁烷 (3) 正丁醇 (4) 1-戊醇 (5) 2-己酮 (1) 1-丁烯

(2) 
$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{Mg} CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{(1) CO_2} CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$$

(3) 
$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{(1) NaCN} CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$$

(5) 
$$CH_3CH_2CH_2CH_2 - CC - CCH_3$$
 (1)  $Cl_2$ , NaOH  $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$ 

## 7. 完成下列转变:

(1) 
$$\bigcirc$$
  $=$  CH<sub>2</sub>  $\longrightarrow$   $\bigcirc$   $\bigcirc$  CH<sub>2</sub>COOH (2)  $\bigcirc$  OH  $\longrightarrow$ 

(3) 
$$\bigcirc$$
 COOH  $\bigcirc$  COOH  $\bigcirc$  CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH  $\longrightarrow$  乳酸

(6) 
$$CH_3CH_2CH_2COOH$$
  $\longrightarrow$   $H_3CH_2C$   $O$   $O$   $O$   $CH_2CH_3$ 

$$(7) \qquad OH \qquad OH \qquad OH \qquad (8) \qquad CH_3CH_2CH_2COOH \longrightarrow HOOCCHCOOH \\ CH_2CH_3$$

(9) 
$$(CH_3)_2CHCH_2CHO \xrightarrow{} (CH_3)_2CHCH_2CH \xrightarrow{} (C$$

(2) OH 
$$\xrightarrow{PBr_3}$$
 Br  $\xrightarrow{(1) \text{ Mg, Et}_2\text{O}}$  OH  $\xrightarrow{H_2\text{SO}_4}$   $\triangle$ 

(4) 
$$CH_3CH_2COOH$$
  $Cl_2$   $CH_3CHCOOH$   $CH_3CHCOOH$   $CH_3CHCOOH$   $CH_3CHCOOH$   $CH_3CHCOOH$ 

(5) 
$$CH_3CH_2COOH \xrightarrow{P_2O_5} (CH_3CH_2CO)_2O$$

(6) 
$$CH_3CH_2CH_2COOH$$
  $CI_2$   $P$   $CH_3CH_2CHCOOH$   $(1)$   $NaOH$ ,  $H_2O$   $CH_3CH_2CHCOOH$   $(2)$   $H_3O^+$   $OH$ 

$$\begin{array}{c|c}
H^{+} & H_{3}CH_{2}C & O & O \\
\hline
\Delta & O & CH_{2}CH_{3} \\
\end{array}$$
(7) 
$$\begin{array}{c|c}
OH & NaCN & OH \\
\hline
CN & (2) H_{3}O^{+} \\
\end{array}$$
COOH

$$\begin{array}{c|c} \hline (1) \text{ NaOH, H}_2\text{O} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \hline (2) \text{H}_3\text{O}^+ & \text{COOH} \\ \end{array}$$

(9) 
$$(CH_3)_2CHCH_2CHO$$

$$\begin{array}{c}
Br & CH_3 \\
\hline
(1) (CH_3)_2CCOOC_2H_5, Zn \\
\hline
(2) H_3O^+ & OH CH_3
\end{array}$$
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH - C - COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{(2) H}_{3}\text{O}^{+}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{CH}_{3} \\
\text{CH}_{3}
\end{array}$$

或者

$$CH_{3}COCH_{3} \xrightarrow{(1) CH_{3}MgI} CH_{3} \xrightarrow{C} CH_{3} \xrightarrow{PBr_{3}} CH_{3} \xrightarrow{C} CH_{3} \xrightarrow{R} \xrightarrow{Mg} CH_{3} \xrightarrow{C} CH_{3} \xrightarrow$$

8. 化合物甲、乙、丙的分子式都是  $C_3H_6O_2$ ,甲与  $Na_2CO_3$  作用放出  $CO_2$ ,乙和丙不能,但在 NaOH 溶液中加热后可水解,在乙的水解液蒸馏出的液体有碘仿反应,试推测甲、乙、丙的结构。

解答:根据题意推测得化合物甲、乙、丙的结构如下:

$$CH_3CH_2COOH$$
  $O$   $CH_3CH_2COOH$   $O$   $CH_3-C-OCH_3$   $CH_3-C-OCH_3$  两

- 9. 比较下列各组化合物在水溶液中的酸性,按由大到小排列成序:
  - (1) CH3CH=CHCOOH CH3C=CCOOH N=CCOOH

(2) 
$$CH_3COOH$$
  $COOH$   $CH_2COOH$   $CH_2COOH$   $COOH$   $COOH$ 

## 解答:

(1) NECCOOH > CH3CECCOOH > CH3CHECHCOOH

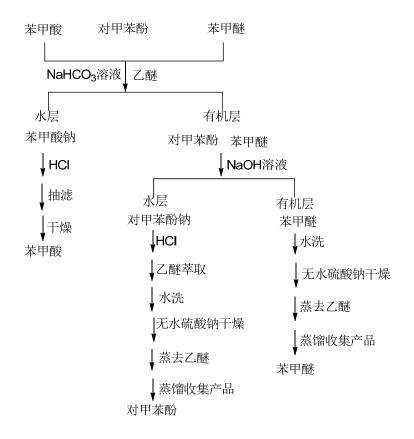
(2) 
$$\stackrel{COOH}{\mid}$$
 >  $\stackrel{CH_2COOH}{\mid}$  >  $\stackrel{CH_3COOH}{\mid}$  >  $\stackrel{CH_3COOH}{\mid}$ 

(3) 
$$\begin{array}{c|c} COOH & COOH & COOH \\ \hline NO_2 & NO_2 & \\ \hline NO_2 & NO_2 & \\ \end{array}$$

10. 指出下列反应中的酸和碱:

- (1) 二甲醚和无水三氯化铝 (2) 氨和三氟化硼 (3) 乙炔钠和水**解答**:
  - (1) 二甲醚为碱, 无水三氯化铝为酸
  - (2) 氨为碱,三氟化硼为酸
  - (3) 乙炔钠为碱,水为酸
- 11. 按照要求以降序排列下列各组化合物:
  - (1) 酸性:
    - ① 乙炔、氨、水 ② 乙醇、乙酸、环戊二烯、乙炔
  - (2) 碱性:
    - ①  $CH_3^-$ 、 $CH_3O^-$ 、 $CH\equiv C^-$  ②  $CH_3O^-$ 、 $(CH_3)_3CO^-$ 、 $(CH_3)_2CHO^-$

- (1) ① 水 > 乙炔 > 氨
  - ② 乙酸 > 环戊二烯 > 乙醇 > 乙炔
- (2) ①  $CH_3^- > CH \equiv C^- > CH_3O^-$ 
  - ②  $(CH_3)_3CO^- > (CH_3)_2CHO^- > CH_3O^-$
- 12. 如何分离苯甲酸、对甲苯酚和苯甲醚的混合物?



13. 马来酸(顺-丁烯二酸)和富马酸(反-丁烯二酸)的 pKa 值如下:

马来酸:  $pK_{a1} = 1.92$ ,  $pK_{a2} = 6.22$ ; 富马酸:  $pK_{a1} = 3.02$ ,  $pK_{a2} = 4.38$  试说明为什么  $pK_{a1}$  值是马来酸 < 富马酸,而  $pK_{a2}$  值是马来酸 > 富马酸?

## 解答:

一般说来 RCOO 的稳定性愈大,则 RCOOH 的酸性愈强,其  $pK_a$  值则愈小。因此比较两种羧酸 RCOO 的稳定性,对其  $pK_a$  值的大小可以定性得到说明。

马来酸和富马酸的解离可以写成:

由上式可以看出: 马来酸解离出第一个  $H^+$ 所生成的羧酸负离子(i), 由于在空间位置上, 羧酸负离子和羧基处于双键的同侧,羧酸负离子和另一个羧基中的羟基之间形成了氢键,降 低了内能,其稳定性大于不能形成分子内氢键的(iii)。因此马来酸的  $pK_{al}$  < 富马酸的  $pK_{al}$  <

但马来酸解离出第二个  $H^+$ 之后所形成(ii)的两个羧酸负离子处于双键的同侧,这样两个带负电荷的羧酸根离子之间的静电排斥及空间排斥相当大,其稳定性显然小于富马酸解离出第二个  $H^+$ 之后,两个羧酸负离子分布在双键两侧的(iv),因此马来酸  $pK_{a2}$ >富马酸  $pK_{a2}$ 。

14. 在稀的碱性水溶液中,4-戊烯酸用  $Br_2$ 处理,生成一个非酸性的化合物,其分子式为  $C_5H_7BrO_2$ 。(1)推测该化合物的结构式,并提出其形成的机理;(2)你能够发现一个在形成机理上也是合理的新的异构化产物吗?(3)试讨论决定上述两个产物中哪一个是主要产物?并分析其成因。

#### 解答:

(1) 根据分子式及反应的规律,可以推测出该化合物的结构如下:

这是一个卤内酯化反应,形成机理如下:

(2) 新的异构化产物为:

- (3) 上述两个产物中,以五元环的产物为主。因为在三元环的溴正离子开环时,羧酸根 离子主要进攻能够容纳更多正电荷的碳原子,即取代多的碳原子。
- 15. 在试图用  $CrO_3$  氧化 1,4-丁二醇生成丁二酸时,却以较高产率得到了 $\gamma$ -丁内酯,解释其机理。

#### 解答:

1.4-丁二醇分子中的一个羟甲基被氧化成羧基后,由于另一个羟基处的位置很特殊(属于

γ-羟基酸),很容易与羧基发生分子内的酯化反应形成稳定的五元环内酯(γ-丁内酯)。

16. 分子式为  $C_6H_{12}O$  的化合物 A,氧化后得 B ( $C_6H_{10}O_4$ ),B 能溶于碱,若与乙酐 (脱水剂) 一起蒸馏则得化合物 C,C 能与苯肼作用,用锌汞齐-浓盐酸处理得化合物 D,后者的分子式为  $C_5H_{10}$ 。请写出化合物 A、B、C、D 的结构式。

解答:根据题意推测出化合物 A、B、C、D 的结构如下:

17. 某化合物分子式为  $C_7H_6O_3$ ,能溶于 NaOH 及  $Na_2CO_3$  溶液,它与  $FeCl_3$  溶液有显色反应;与 $(CH_3CO)_2O$  作用生成  $C_9H_8O_4$ ;与甲醇作用生成香料物质  $C_8H_8O_3$ ,这种香料物质硝化后可得两种一元硝基化合物。试推测原化合物的结构式,并写出各步反应式。

解答:根据题意推测出原化合物的结构为:

各步反应式为:

COOH OH NaOH, 
$$H_2O$$
 ONa COOH  $Na_2CO_3$ ,  $H_2O$  OH  $NA$ 

- 18. 给出与下列各组 <sup>1</sup>H NMR 数据相符的一个或几个结构:
  - (1) C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>2</sub>: δ1.7, 双重峰, 3H; δ4.5, 四重峰, 1H; δ11.2, 单峰, 1H。
  - (2) C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>2</sub>: δ1.3, 三重峰, 3H; δ3.8, 单峰, 2H; δ4.2, 四重峰, 2H。
  - (3) C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>2</sub>: δ1.1、三重峰、3H; δ2.1、五重峰、2H; δ4.2、三重峰、1H; δ11.0、单峰、1H。

解答:根据化合物的分子式及核磁共振氢谱数据,可以推测出它们的结构如下:

(1) 
$$CH_3$$
  $CH$   $COOH$ 

(2) 
$$BrCH_2 - C - O - CH_2CH_3$$

## 第12章 羧酸衍生物

1. 命名下列化合物:

$$(1) \qquad \begin{array}{c} O \\ CH_2O-C-CI \end{array}$$

(3)  $HC(OC_2H_5)_3$ 

(7) 
$$CH_3CH=CH-CO_2C_2H_5$$

(9) 
$$\bigcirc$$
 CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

- (1) 氯甲酸苄酯
- (2) 己二酸单苯酯
- (3) 原甲酸三乙酯

- (4) 光气(碳酰氯)
- (5) 邻苯二甲酸酐
- (6) 邻苯二甲酸二丁酯

- (7) 2-丁烯酸乙酯
- (8) N-甲基异丁酰胺
- (9) N,N-二甲基环戊甲酰胺
- (10) N-溴代丁二酰亚胺 (或 N-溴代琥珀酰亚胺)
- 2. 把下列化合物的反应性由强到弱排列顺序:
  - (1) 在亲核加成-消去反应中的活性大小:

- (2) 与苯甲酸发生酯化反应: 正丙醇, 乙醇, 甲醇, 2-丁醇
- (3) 与乙醇发生酯化反应: 乙酸, 丙酸, α,α-二甲基丙酸, α-甲基丙酸

$$(1) \begin{array}{c} O & O & O & O \\ CI-C-CI & > CI-C-OCH_2C_6H_5 & > H_3CO-C-O-C-OCH_3 \\ O & O & O \\ (H_3C)_3CO-C-O-C-OC(CH_3)_3 & > H_2N-C-NH_2 \\ \end{array}$$

- (2) 甲醇 > 乙醇 > 正丙醇 > 2-丁醇
- (3) 乙酸 > 丙酸 >  $\alpha$ -甲基丙酸 >  $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基丙酸
- 3. 写出丁二酸酐与下列化合物反应的产物(如需要,可经过稀酸处理):
- (1) H<sub>2</sub>O (2) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (3) NH<sub>3</sub> (4) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + AlCl<sub>3</sub> (5) CH<sub>3</sub>MgI 解答:

(1) 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \text{CH}_3 \\ | \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \text{CH}_3 \\ | \text{COOH} \\ | \text{OH} \\ | \text{COOH} \\ | \text{OH} \\ | \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \text{CH}_3 \\ | \text{COOH} \\ | \text{CH}_3 \\ | \text{COOH} \\ | \text{CH}_3 \\ | \text{COOH} \\ | \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \text{CH}_3 \\ | \text{COOH} \\ | \text{COOH} \\ | \text{CH}_3 \\ | \text$$

4. 由丁酰氯制备下列化合物:

(1) 
$$CH_3CH_2CH_2COOH$$
 (2)  $CH_3CH_2CH_2CO$  (3)  $CH_3CH_2CH_2CON(CH_3)_2$  (4)  $CH_3CH_2CO_2CH_2CH_3$  (5)  $CH_3CH_2CH_2CHO$ 

## 解答:

(1) 
$$CH_3CH_2CH_2COCI \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2COOH$$

(2)  $CH_3CH_2CH_2COCI + \bigcirc OH \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2-C-O-\bigcirc} CH_3CH_2CH_2-COOH$ 

(3)  $CH_3CH_2CH_2COCI + (CH_3)_2NH \xrightarrow{OCH_3CH_2CH_2-C-N(CH_3)_2} CH_3CH_2CH_2-C-N(CH_3)_2$ 

(5) 
$$CH_3CH_2CH_2COCI$$
  $\xrightarrow{H_2}$   $CH_3CH_2CH_2CHO$  Lindlar Pd

## 5. 完成下列反应:

$$(2) \qquad (COOH + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{\triangle}$$

(5) 
$$C_5H_{11}-n$$
  $\frac{1) CH_3MgI}{2) H_3O^+}$ 

(5) 
$$O = C_5H_{11}-n = \frac{1) CH_3MgI}{2) H_3O^+}$$
 (6)  $COOC_2H_5 = \frac{Na}{xylene} = \frac{HOAc}{xylene}$ 

(8) 
$$\sim$$
 CONH<sub>2</sub>  $\sim$   $\sim$ 

(11) 
$$\sim C^{-18}O - C(CH_3)_3 \xrightarrow{H_3O^+}$$

(11) 
$$C = C - 18O - C(CH_3)_3 \xrightarrow{H_3O^+} CH_3O - C(CH_3)_3 \xrightarrow{CH_3OH_3} CH_3OH_3$$

(13) O 
$$\frac{1) \text{LiAlH}_4}{2) \text{H}_3 \text{O}^+}$$
 (14)  $+ \text{CH}_3 \text{COCI} \xrightarrow{\text{NaOH}}$ 

#### 解答:

(4) 
$$CH_3CH_2-C-CH_3$$

(4) 
$$CH_3CH_2-C-CH_3$$
 (5)  $H_3C$  OH HO (6) OH

 (7)
 (8)
 COOCH3 (在高温下酯发生顺式 热消除反应,消去酸性较强的氢原子)

(10) 
$$\stackrel{D}{\mapsto} C_2H_5$$
 (11)  $\stackrel{O}{\longleftarrow} C^{-18}OH + (CH_3)_3COH$  (12)  $HO \stackrel{C}{\longleftarrow} COOCH_3$  (13)  $HO \stackrel{O}{\longleftarrow} OH$  (14)  $OCOCH_3$  (12)  $OCOCH_3$  (13)  $OCOCH_3$ 

#### 6. 用化学方法区别化合物:

- (1) 乙酸、乙酰氯、乙酰胺、乙酸乙酯
- (2) 苯甲醇、苯酚、苯甲醚和苯甲酸
- (3) 丁酸、苯酚、环己酮和丁醚
- (4) 丁酸, 丁酰胺, 丙酸乙酯, 乙酸铵
- (5) 2-氯丙酸和丙酰氯

7. 有旋光性的酯 A 经不同浓度的碱处理得到不同产物,分别写出它们的转变过程。

## 解答:

有旋光性的酯 A 在 5 mol/L NaOH 中的水解反应是通过酰氧断裂的机理进行的,由于反应过程中不涉及手性碳的 C-O 键的断裂,故醇的构型保持:

而在稀 NaOH 溶液中,酯 A 的水解反应是通过烷氧断裂的机理进行的,先生成碳正离子,该碳正离子经过重排后再与 HO 结合成醇,由于碳正离子是平面构型,反应得到一对对映体,即为外消旋体(无旋光性):

8. 写出下列反应的机理:

(1) 
$$OCOCH_3$$
 1)  $OCOCH_3$  2)  $OCOCH_3$  2)  $OCOCH_3$   $OCOCH_3$   $OCOCH_2$   $OCOCH_3$   $OCOCH_3$   $OCOCH_3$   $OCOCH_4$   $OCOCH_5$   $O$ 

(3) 
$$O$$

$$\frac{\text{NaOC}_2H_5}{\text{C}_2H_5\text{OH}} C_2H_5\text{O-C-CH}_2\text{CH}_2$$

$$C_2H_5\text{OH}$$

- 9. 完成下列转变(必要的无机试剂和有机试剂任用):
  - (1) 由 2-溴-1,3,5-三甲苯合成 2,4,6-三甲苯甲酸
  - (2) 由 1-氯丙烷合成丁酰胺
  - (3) 由丁酰胺合成丙胺
  - (4) 由乙酸合成乙酸叔丁酯
  - (5) 由乙酸合成 H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>
  - (6) 由邻氯苯酚、光气、甲胺合成农药"害扑威(o-Cl( $C_6H_4$ )OCONHCH $_3$ )"
  - (7) 由十一碳烯酸 H<sub>2</sub>C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>COOH 合成 H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
  - (8) 由戊腈合成戊胺

(1) 
$$H_3C$$
  $CH_3$   $Mg$   $H_3C$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

(2) 
$$CH_3CH_2CH_2CI$$
  $\xrightarrow{NaCN}$   $CH_3CH_2CH_2CN$   $\xrightarrow{H_3O^+}$   $CH_3CH_2CH_2COOH$ 

$$\frac{\text{NH}_3}{\triangle} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$$

(3) 
$$CH_3CH_2CONH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2CH_2NH_2$$
  
NaOH

(4) CH<sub>3</sub>COOH 
$$\xrightarrow{\text{PCI}_3}$$
 CH<sub>3</sub>COCI  $\xrightarrow{\text{(CH}_3)_3\text{COH}}$   $\xrightarrow{\text{O}}$  CH<sub>3</sub>- $\overset{\text{II}}{\text{C}}$ -O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

(5) 
$$CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2} CICH_2COOH \xrightarrow{PCl_3} CICH_2COCI \xrightarrow{NH_3} CICH_2CONH_2$$

$$\begin{array}{c|c} \hline \text{(1) LiAlH}_4 & \text{CICH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3 & \xrightarrow{\text{NaCN}} & \text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \hline \hline \text{(2) H}^+ & \text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \end{array}$$

(6) 
$$CH_3NH_2 + COCl_2 \longrightarrow CH_3-N=C=O$$

$$CI \xrightarrow{CH_3-N=C=O} CI \xrightarrow{O \\ CI} CH_3-N=C=O$$

(7) 
$$H_2C = CH(CH_2)_8COOH \xrightarrow{Br_2} CH_2 - CH - (CH_2)_8COOH \xrightarrow{KOH, EtOH} HC = C(CH_2)_8COOH$$

$$\frac{\text{KNH}_2}{\text{₹NH}_3}$$
 KC≡C(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>COOK  $\frac{\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}}{\text{BrCH}_2\text{CH}_$ 

$$\frac{\text{(1)NaCN}}{\text{(2) H}_3\text{O}^+, \triangle} + \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{ Pd}} + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$$

(8) 
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CN \xrightarrow{\text{LiAIH}_4} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$$

10. 化合物 A 和 B 的分子式均为  $C_9H_{10}O_2$ 。化合物 A 的 IR 谱在 1742 cm<sup>-1</sup>, 1232 cm<sup>-1</sup>, 1028 cm<sup>-1</sup>, 764 cm<sup>-1</sup> 和 690 cm<sup>-1</sup> 处有特征吸收峰; A 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图数据为:  $\delta$ = 2.02,单峰,3H;  $\delta$ = 5.03,单峰,2H;  $\delta$ = 7.26,多重峰,5H。B 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图数据为: $\delta$ = 2.70~3.20,多重峰,4H; $\delta$ = 7.38,多重峰,5H; $\delta$ = 10.9,单峰,1H。写出化合物 A 和 B 的结构式,并对 <sup>1</sup>H NMR 谱图中的各吸收峰进行归属。

解答:根据题意推测得化合物 A 和 B 的结构如下:

$$\begin{array}{c} O \\ CH_2-O-C-CH_3 \\ A \end{array}$$

其核磁共振氢谱的归属如下:

11. 某化合物 A 的熔点为 85°C, MS 分子离子峰在 m/z 480, A 不含卤素、氮和硫。A 的 IR 在 1600 cm<sup>-1</sup>以上只有 3000 ~ 2900 cm<sup>-1</sup>和 1735 cm<sup>-1</sup>有吸收峰。A 用 NaOH 水溶液进行皂化,得到一个不溶于水的化合物 B,B 可用有机溶剂从水相中萃取出来。萃取后水相用酸酸化得到一个白色固体 C,它不溶于水,熔点  $62 \sim 63$ °C,B 和 C 的 NMR 证明它们都是直链化合物。B 用铬酸氧化得到一个分子量为 256 的羧酸,试推测 A 和 B 的结构。

解答:根据题意推测得化合物 A 和 B 的结构如下:

12. 化合物 A( $C_4H_4O_3$ )红外光谱主要吸收峰分别位于 1050 cm<sup>-1</sup>、1786 cm<sup>-1</sup>和 1850 cm<sup>-1</sup>; 核磁共振谱在  $\delta=3.0$  处有一个单峰。缓慢加热 A 的甲醇溶液得到化合物 B( $C_5H_8O_4$ ); 化合物 B 的红外光谱主要吸收峰位于 2500 ~ 3000 cm<sup>-1</sup>(宽峰),1730 cm<sup>-1</sup> 和 1701 cm<sup>-1</sup>; 用  $D_2O$  为溶剂测定 B 的核磁共振谱在  $\delta=2.7$  和  $\delta=3.7$  处有两个单峰,峰面积比为 4:3。试写出 A、B 的结构式,并说明理由。

解答:根据题意推测得化合物 A 和 B 的结构如下:

13. 某中性化合物  $C_{11}H_{14}O_2$ , 碘仿反应及 2,4-二硝基苯肼反应呈阴性, 红外光谱在 1720 cm<sup>-1</sup>

处有一强吸收峰, $^1$ H NMR 谱为  $\delta$  1.0 (6H, d), 2.1 (1H, m), 4.1 (2H, d), 7.8 (5H, m)。试给出此化合物的结构。

解答:根据题意推测得该化合物的结构如下:

14. 化合物  $A(C_5H_6O_3)$  经  $CH_3ONa/CH_3OH$  处理后酸化生成  $B(C_6H_{10}O_4)$ 。B 经下列两步反应生成  $C(C_6H_{10}O_3)$ 。C 能与 Tollens 试剂反应。A 的 IR 在 1725  $cm^{-1}$  和 1820  $cm^{-1}$  有强特征吸收; A 的  $^1H$  NMR 为  $\delta$  2.3 (三重峰, 4H),  $\delta$  1.1 (五重峰, 2H)。B 的 IR 特征吸收 1740  $cm^{-1}$ , 1710  $cm^{-1}$ ,  $2500 \sim 3000$   $cm^{-1}$  (宽峰)。写出 A、B、C 的结构。

解答: 根据题意推测得化合物 A、B、C 的结构如下:

## 第13章 β-二羰基化合物

1. 按生成烯醇式的难易排列下列化合物:

(A) 
$$CH_2CH_3$$
 (B)  $CH=CH_2$  (C)

解答:

2. 写出下列反应的主要产物:

(1) 
$$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5$$
  $\frac{(1) NaOC_2H_5 / C_2H_5OH}{(2) H_3O^+}$   
(2)  $\frac{O}{COCH_3} + \frac{O}{COCH_3} + \frac{(1) NaOC_2H_5 / C_2H_5OH}{(2) H_3O^+}$ 

(3) 
$$HCOC_2H_5$$
 +  $CH_3CH_2COOC_2H_5$   $\frac{(1) NaOC_2H_5 / C_2H_5OH}{(2) H_3O^+}$ 

(4) 
$$O$$
 $CCH_3$ 
 $CCH_3$ 
 $CCH_5$ 
 $CCH_$ 

(5) 
$$\begin{bmatrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} O \\ C-OC_2H_5 \\ - COC_2H_5 \end{bmatrix} \xrightarrow{(1) \text{NaOC}_2H_5 / C_2H_5OH} (2) H_3O^+ \end{bmatrix}$$

(6) 
$$CH_3C(CH_2)_3COC_2H_5 = \frac{(1) NaOC_2H_5 / C_2H_5OH}{(2) H_3O^+}$$

$$(7)$$
  $CH_3CCH_2COC_2H_5$   $(1)$   $NaOC_2H_5$   $(2)$   $C_2H_5COCI$ 

O 
$$CH_3CH_2\overset{\square}{C}CH_3$$
 +  $CH_2$ =CHCN NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

$$(2) \qquad \begin{array}{c} \mathsf{COOCH}_3 \\ \mathsf{CH} - \mathsf{C} \\ \mathsf{O} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{(3)} & \text{CH}_3\text{--CH--COOC}_2\text{H}_5\\ & \text{CHO} \end{array}$$

(4) 
$$C - CH_2 - C - OC_2H_6$$

$$COOC_2H_5$$
  
 $(5)$   $CH-COCOOC_2H_5$   
 $CH_2COOC_2H_5$ 

(7) 
$$CH_3 - C - CH - COOC_2H_5$$
  
 $C - C_6H_5$   
 $O$ 

(8) 
$$CH_2$$
  $CH_2$   $CH_2$   $CH_2$   $CH_3$ 

3. 由乙酰乙酸乙酯或者丙二酸二乙酯为起始原料,合成下列化合物:

O (1) 
$$CH_3C(CH_2)_2COOH$$

(1) 
$$CH_3C(CH_2)_2COOH$$
 (2)  $CH_2=CHCH_2CHCOOH$  (3)  $CH_3$ 

(4) 
$$C_2H_5$$
 (5)  $COOH$  (6)  $COOH$ 

(1) 
$$CH_3 - CC - CH_2 - COOC_2H_5$$
 (1) EtONa, EtOH  $CH_3 - CC - CH_2 - COOC_2H_5$  (2) BrCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  $CH_3 - CC - CH_2 - COOC_2H_5$ 

$$\begin{array}{c|c} \hline (1) \text{ NaOH, H}_2\text{O} & \text{O} \\ \hline (2) \text{ H}_3\text{O}^+ & \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \hline (3) \triangle, -\text{CO}_2 & \end{array}$$

$$(2) \quad \mathsf{CH_2}(\mathsf{COOC_2H_5})_2 \quad \underbrace{\frac{(1)\,\mathsf{EtONa}}{(2)\,\mathsf{H_2}\mathsf{C} = \mathsf{CH} - \mathsf{CH_2CI}}}_{\qquad \qquad \mathsf{H_2}\mathsf{C} = \mathsf{CH} - \mathsf{CH_2} - \mathsf{CH}(\mathsf{COOC_2H_5})_2 \quad \underbrace{\frac{(1)\,\mathsf{EtONa}}{(2)\,\mathsf{CH_3I}}}_{\qquad \qquad \mathsf{CD}} \\ \quad \mathsf{H_2}\mathsf{C} = \mathsf{CH} - \mathsf{CH_2} - \mathsf{C}(\mathsf{COOC_2H_5})_2 \quad \underbrace{\frac{(1)\,\mathsf{NaOH},\,\mathsf{H_2O}}{(2)\,\mathsf{H_3O^+}}}_{\qquad \qquad \mathsf{CH_3}} \quad \mathsf{H_2C} = \mathsf{CH} - \mathsf{CH_2} - \mathsf{CH} - \mathsf{COOH} \\ \quad \mathsf{CH_3} \quad \underbrace{\mathsf{CH_3O^+}}_{\qquad \qquad \mathsf{CH_3O^+}} \quad \mathsf{CH_3} \quad \mathsf{CH_3O^+}_{\qquad \qquad \mathsf{CH_3O^+}}$$

$$\begin{array}{c|c} O & \text{(1) NaOH, H}_2O \\ \hline COOC_2H_5 & \text{(2) H}_3O^+ \\ \hline C_2H_5 & \text{(3)} \triangle \text{, -CO}_2 \\ \end{array}$$

(5) 
$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{(1) \ 2 \ EtONa} COOC_2H_5 \xrightarrow{(1) \ NaOH, \ H_2O} COOC_2H_5 \xrightarrow{(2) \ H_3O^+} COOH_2 \xrightarrow{(3) \triangle , \ -CO_2} COOH_2$$

(6) 
$$2 \text{ CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow{\text{(1) 2 EtONa}} \xrightarrow{\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2} \xrightarrow{\text{(1) 2 EtONa}} \xrightarrow{\text{(2) BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}} \xrightarrow{\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2} \xrightarrow{\text{(2) BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}} \xrightarrow{\text{(2) BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}} \xrightarrow{\text{(2) BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}} \xrightarrow{\text{(2) BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}} \xrightarrow{\text{(2) H}_5\text{OOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{(2) H}_5\text{OOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{(2) H}_3\text{O}^+} \xrightarrow{\text{(2) H}_3\text{O}^+} \xrightarrow{\text{(2) BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{(1) NaOH, H}_2\text{O}} \xrightarrow{\text{(2) H}_3\text{O}^+} \xrightarrow{\text{(2) H}_3\text{OOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{(2) H}_3\text{OOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{(1) NaOH, H}_2\text{O}} \xrightarrow{\text{(2) H}_3\text{O}^+} \xrightarrow{\text{(2) H}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{(3) $\triangle$}, -\text{CO}_2} \xrightarrow{\text{(4) NaOH, H}_2\text{O}} \xrightarrow{\text{(2) H}_3\text{OOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{(3) $\triangle$}, -\text{CO}_2} \xrightarrow{\text{(4) NaOH, H}_2\text{O}} \xrightarrow{\text{(2) BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}} \xrightarrow{\text{(2) H}_3\text{OOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{(1) NaOH, H}_2\text{O}} \xrightarrow{\text{(2) BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{(1) NaOH, H}_2\text{O}} \xrightarrow{\text{(2) H}_3\text{OOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{(2) H}$$

4. 写出下列反应可能的反应机理:

$$(1) \quad C_{2}H_{5}OC_{2}CH_{5}CH_{2}$$

## 5. 由指定原料合成:

$$(1) \quad (CH_{2})_{5} \qquad (1) \text{ EtONa} \qquad (2) \text{ HOAc, } H_{2}O \qquad (2) H_{3}O^{+} \qquad (3)\triangle \text{ , -CO}_{2}$$

(2) 
$$Ph-CH=CH_2 \xrightarrow{PhCO_3H} O_{Ph}$$

$$CH_{3}CH_{2}COOH \xrightarrow{C_{2}H_{5}OH} CH_{3}CH_{2}COOC_{2}H_{5} \xrightarrow{(1) EtONa} \xrightarrow{O} \xrightarrow{O}$$

解答:根据题意推得化合物 A 的结构为:

$$H_3C$$
  $O$   $O$   $O$   $O$   $O$ 

其反应式为:

$$H_3C$$
 $OC_2H_5$ 
 $OC_2H_5$ 

化合物 A 的 1H NMR 谱的归属如下:

## 第14章 含氮有机化合物

- 1. 给出下列化合物名称或写出构造式。
  - (1) 对硝基氯化苄
- (2) 1,4,6-三硝基萘

(3) 苦味酸

- (4)(顺)-1,2-环己基二胺
- (5) N,N'-二甲基乙二胺
- (6) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
- (7) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub>
- (8) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

(12) 
$$O_2N$$
  $N=N$ 

$$(13) \qquad \qquad \bigcirc \mathsf{N} \equiv \mathsf{NBr}^{\ominus}$$

$$\mathsf{CN} \qquad \mathsf{CN}$$

(1) 
$$O_2N$$
— $CH_2CI$  (2)  $O_2N$  (3)  $O_2N$   $O_2N$ 

(5) CH<sub>3</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>3</sub>

- (6) 3-氨基戊烷
- (7) 异丙胺
- (8) N,N-二甲基乙胺

- (9) N-甲基苯胺
- (10)(反)-4-甲基环己胺
- (11) N,3-二甲基苯胺

- (12) 2-羟基-4′-硝基偶氮苯
- (13) 3-氰基-5-硝基溴化重氮苯
- (14) N-甲基-8-硝基-2-萘胺
- 2. 按其碱性的强弱排列下列各组化合物,并说明理由。

(1) 
$$\sim$$
 NH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>N  $\sim$  NH<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>C  $\sim$  NH<sub>2</sub>,  $\sim$  NHCH<sub>3</sub>  
(2) CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>,  $\sim$  NH<sub>2</sub>

## 解答:

(1) 
$$\sqrt{NHCH_3} > H_3C \sqrt{NH_2} > \sqrt{NH_2} > O_2N \sqrt{NH_2}$$
  
(2)  $CH_3NH_2 > NH_3 > \sqrt{NH_2} > CH_3CONH_2$ 

氮原子上连有供电子基使胺的碱性增强, 而连有吸引电子基则使碱性减弱。

3. 比较正丙醇、正丙胺、甲乙胺、三甲胺和正丁烷的沸点高低并简明说明理由。

## 解答:

沸点从高到低的顺序为: 正丙醇 > 正丙胺 > 甲乙胺 > 三甲胺 > 正丁烷

沸点的高低与分子间作用力和氢键有关,分子量相同的伯、仲、叔胺由于形成氢键的能力不同,沸点顺序为:伯胺 > 仲胺 > 叔胺。但由于氧原子电负性对于氮,形成氢键的能力强,使得同数碳原子的醇的沸点要高于胺。胺的极性大于烷烃,故其沸点要比分子量相近的烷烃要高得多。

#### 4. 如何完成下列的转变:

(1) 
$$CH_2 = CHCH_2Br$$
  $CH_2CHCH_2CH_2NH_2$ 

$$(2) \qquad \longrightarrow \qquad \longrightarrow \text{NHCH}_3$$

(3) 
$$H_3CO \longrightarrow H_3CO \longrightarrow CH_2NH_2$$

(4) 
$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{\longrightarrow} CH_3CH_2CHCH_3$$
  
 $|$ 
 $NH_2$ 

(1) 
$$H_2C=CH-CH_2Br \xrightarrow{NaCN} H_2C=CH-CH_2CN \xrightarrow{LiAlH_4} H_2C=CH-CH_2CH_2NH_2$$

(2) 
$$\sim$$
 O + CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>  $\sim$  NaBH<sub>3</sub>CN  $\sim$  NH-CH<sub>3</sub>

(4) 
$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$$
  $\xrightarrow{KOH, EtOH}$   $CH_3CH_2CH=CH_2$   $\xrightarrow{HBr}$   $CH_3CH_2-CH-CH_3$   $\xrightarrow{Br}$   $CH_3CH_2-CH-CH_3$ 

5. 完成下列各步反应,并指出最后产物的构型是(R)或(S)。

应,并有出版后广物的构型是
$$(R)$$
或 $(S)$ 。
$$CH_3 \qquad (1) SOCl_2 \qquad CH_3$$

$$C_6H_5CH_2CHCOOH \qquad (2) NH_3 \qquad C_6H_5CH_2CHNH_2$$

$$S-(+) \qquad (3) Br_2, OH \qquad (-)$$

解答:

$$CH_3$$
  $C_6H_5CH_2-CH-COOH$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $C_6H_5CH_2-CH-COCI$   $C_6H_5CH_2-CH-COOH_2$   $C_6H_5CH_2-CH-COOH_2$   $C_6H_5CH_2-CH-COOH_2$   $C_6H_5CH_2-CH-COOH_2$   $C_6H_5CH_2-CH-COOH_2$   $C_6H_5CH_2-CH-COOH_2$   $C_6H_5CH_2-CH-COOH_2$   $C_6H_5CH_2-CH-COOH_2$   $C_6H_5CH_2-CH-COOH_2$   $C_6H_5CH_2-CH-OOH_2$   $C_6H_5$ 

6. 完成下列反应:

(1) 
$$(1)$$
  $(1)$   $(1)$   $(1)$   $(1)$   $(2)$   $(2)$   $(2)$   $(2)$   $(2)$   $(3)$   $(3)$   $(2)$   $(3)$   $(4)$   $(4)$   $(5)$   $(5)$   $(7)$   $(7)$   $(7)$   $(7)$   $(7)$   $(8)$   $(7)$   $(8)$   $(9)$   $(9)$   $(9)$   $(1)$   $(1)$   $(1)$   $(1)$   $(2)$   $(2)$   $(3)$   $(3)$   $(3)$   $(4)$   $(4)$   $(4)$   $(4)$   $(5)$   $(5)$   $(5)$   $(7)$   $(7)$   $(7)$   $(8)$   $(1)$ 

(2) 
$$CH_3$$
 ?  $CH_3$  Fe + HCl ?  $(CH_3CO)_2O$  ?  $RBO$  ?  $RBO$ 

(3) 
$$\begin{array}{c|c} OCH_3 & & \\ \hline & HNO_3 \\ \hline & H_2SO_4 \end{array} ? \xrightarrow{?} \begin{array}{c} OCH_3 \\ \hline & NaNO_2/HCI \\ \hline & 0\sim5^{\circ}C \end{array} ? \xrightarrow{PH \sim 6} ?$$

(4) 
$$CH_3$$
  $CI_2$  ?  $CH_2$ N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CI

(5) 
$$K_2Cr_2O_7 \rightarrow (1)SOCl_2 \rightarrow R_2SO_4$$
 ?  $(1)SOCl_2 \rightarrow (2)NH_3 \rightarrow (1)SOCl_2 \rightarrow ($ 

(6) 
$$\frac{\text{CH}_3}{\text{(PhCOO)}_2}$$
 ?  $\frac{\text{NaCN}}{\text{NaCN}}$  ?  $\frac{\text{LiAlH}_4}{\text{PhCOO}_2}$  ?

(9) 
$$\begin{pmatrix} N \\ H \end{pmatrix}$$
 +  $\begin{pmatrix} O \\ H^{+} \end{pmatrix}$  ?  $\begin{pmatrix} H_{2}C = CHCOOEt \\ H_{3}O^{+} \end{pmatrix}$  ?

(10) 
$$\begin{array}{c} H_3C + CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{\phantom{a}} ?$$

(11) 
$$\begin{array}{c}
C_6H_5\\
H \longrightarrow N(CH_3)_2\\
C_2H_5
\end{array}
\xrightarrow{H_2O_2}
?$$

- 7. 解释下述实验现象:
  - (1) 对溴甲苯与氢氧化钠在高温下反应,生成几乎等物质量的对甲基苯酚和间甲基苯酚。
- (2) 2,4-二硝基氯苯可由氯苯硝化而得,但是如果反应产物用碳酸氢钠水溶液洗涤除酸,则得不到产品。

(1) 这是一个通过苯炔机理进行的反应,首先,在碱作用下进行消除反应生成苯炔,然后氢氧根离子与苯炔发生亲核加成反应,它有两种加成方式,由于加成后生成的两种碳负离子的稳定性差不多,故最后得到几乎等物质量的对甲基苯酚和间甲基苯酚:

(2) 2,4-二硝基氯苯分子中由于氯原子的邻和对位有强电子的硝基,使得氯原子具有很高的反应活性,即使在弱碱溶液中也极易发生水解反应,故不能用碱进行洗涤。

8. 写出下列反应的机理:

(1) Me O Et NH<sub>2</sub>OH N<sub>O</sub>O

(2) 
$$O$$
 (1) N , H<sup>+</sup> O (2) CH<sub>3</sub>Br (3) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

(2) 
$$\xrightarrow{\text{H}^+}$$
  $\xrightarrow{\text{OH}}$   $\xrightarrow{\text{H}^+}$   $\xrightarrow{\text{OH}}$   $\xrightarrow{\text{H}^+}$   $\xrightarrow{\text{OH}}$   $\xrightarrow{\text{H}^+}$   $\xrightarrow{\text{OH}}$   $\xrightarrow{\text{H}^+}$   $\xrightarrow{\text{OH}}$   $\xrightarrow{\text{OH}}$   $\xrightarrow{\text{H}^+}$   $\xrightarrow{\text{OH}}$   $\xrightarrow{\text{OH}}$ 

- 9. 从指定的原料合成:
  - (1) 从环戊酮和 HCN 合成环己酮
  - (2) 从 1,3-丁二烯合成制备尼龙-66 的两个单体: 己二酸和己二胺
  - (3) 从乙醇、甲苯及其他无机原料合成普鲁卡因:

(4) 从简单的开链化合物合成:

(5) 以甲胺, 丙烯酸酯和苯为原料合成:

$$C_6H_5$$
  $N-CH_3$ 

## 解答:

(1) 
$$OHCN$$
  $OHCN$   $OHC$ 

也可以用 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>的方法扩环

(3) 
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2CI \xrightarrow{NH_3} CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{CH_3CH_2CI} Et_2NH$$
 $CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2C=CH_2 \xrightarrow{Ag, O_2} O \xrightarrow{Et_2NH} HOCH_2CH_2NEt_2$ 
 $CH_3 \xrightarrow{NHO_3, H_2SO_4} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} \xrightarrow{H_2SO_4} \xrightarrow{HOCH_2CH_2NEt_2} \xrightarrow{H^+}$ 
 $O_2N \xrightarrow{COOCH_2CH_2NEt_2} \xrightarrow{Fe, HCI} H_2N \xrightarrow{COOCH_2CH_2NEt_2}$ 

$$(4) \quad \mathsf{CH_2}(\mathsf{COOEt})_2 \quad \underbrace{\begin{array}{c} (1) \ 2 \ \mathsf{EtONa} \\ (2) \ \mathsf{Br}(\mathsf{CH}_2)_5 \mathsf{Br} \end{array}}_{} \quad \underbrace{\begin{array}{c} \mathsf{COOEt} \\ \mathsf{COOEt} \end{array}}_{} \quad \underbrace{\begin{array}{c} (1) \ \mathsf{NaOH}, \ \mathsf{H}_2\mathsf{O} \\ (2) \ \mathsf{H}_3\mathsf{O}^+ \\ (3) \triangle, \ \mathsf{-CO}_2 \end{array}}_{} \quad \mathsf{COOH}$$

(5) 
$$C_6H_6 \xrightarrow{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow{Mg} C_6H_5MgBr$$
 $COOEt$ 
 $CH_3NH_2 \xrightarrow{Q} H_2C=CH-COOEt$ 
 $CH_3-N$ 
 $COOEt$ 
 $CO$ 

- 10. 选择适当的原料经偶联反应合成:
  - (1) 2,2'-二甲基-4'-氨基偶氮苯

(2) 
$$(H_3C)_2N$$
  $N=N$   $N=N$   $N=N$   $N=N$   $N(CH_3)_2$ 

11. 从甲苯或苯为原料合成下列化合物:

(1) 间氨基苯乙酮

(2) 邻硝基苯胺

(3) 间氰基苯甲酸

(4) 1,2,3-三溴苯

(1) 
$$CH_3COCI$$
  $COCH_3$   $COCH$ 

(2) 
$$HNO_3$$
  $H_2SO_4$   $(1)$  Fe, HCl  $HNO_3$   $HNO_3$   $(CH_3CO)_2O$   $(2)$   $(CH_3CO)_2O$   $(CH_3CO)_2O$ 

COOH COOH COOH COOH NO<sub>2</sub> 
$$H_3O^+$$
  $\Delta$   $NO_2$   $(1)$  NaNO<sub>2</sub>,  $H_2SO_4$ ,  $0\sim5^{\circ}C$   $NO_2$   $NO_2$   $NO_2$   $NO_2$   $NO_2$ 

(6) 
$$\frac{HNO_3}{H_2SO_4} \xrightarrow{NO_2} \frac{HNO_3, H_2SO_4}{\triangle} \xrightarrow{NO_2} \frac{NH_4HS}{NO_2}$$

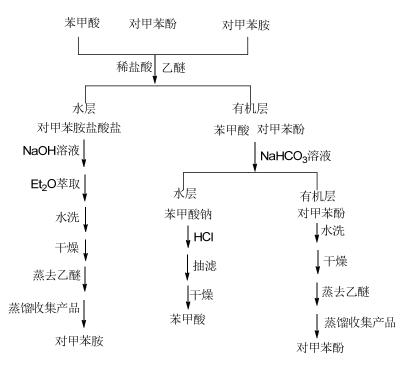
$$\frac{NaNO_2, H_2SO_4}{0 \sim 5^{\circ}C} \xrightarrow{\Delta} \frac{OH}{\triangle}$$

$$NO_2$$

12. 试分离提纯下列化合物:

苯甲酸, 对甲苯酚, 对甲苯胺

# 解答:



13. 利用简便的化学试剂鉴别: 苯胺, N-甲基苯胺, N,N-二甲基苯胺

#### 解答:

14. 某化合物  $A(C_8H_9NO_2)$ 在 NaOH 中被 Zn 还原生成 B,强酸性下 B 重排生成芳香胺 C,C 用亚硝酸处理,再用  $H_3PO_2$  处理生成 3,3'-二乙基联苯(D)。写出 A、B、C、D 的结构式。

**解答**:根据题意推测得化合物 A、B、C、D 的结构如下:

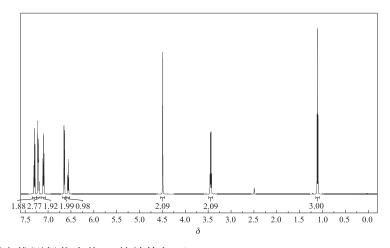
$$C_2H_5$$
  $C_2H_5$   $C$ 

15. 某化合物 A,分子式为  $C_8H_{17}N$ ,其核磁共振氢谱无双重峰,它与 2 mol 碘甲烷反应,然后与湿的  $Ag_2O$  作用,接着加热,则生成一个中间体 B,其分子式为  $C_{10}H_{21}N$ 。B 进一步甲基化后与湿的  $Ag_2O$  作用,转变为氢氧化物,加热则生成三甲胺, 1,5-辛二烯和 1,4-辛二烯混合物。写出 A 和 B 的结构式。

解答:根据题意推测得化合物 A、B 的结构如下:

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & N \\ H & & & \\ & N \\ & A & & B \\ \end{array}$$

16. 化合物 A 分子式为  $C_{15}H_{17}N$ ,用苯磺酰氯和 KOH 溶液处理它没有作用,酸化该化合物 得到一清晰的溶液,化合物 A 的核磁共振谱如下图所示,试推导出化合物 A 的结构式。



解答:根据题意推测得化合物 A 的结构如下:

17. 化合物  $A(C_7H_{15}N)$  和碘甲烷反应得一水溶性化合物  $B(C_8H_{18}IN)$ ,B 和氢氧化银的水 悬浮液加热得  $C(C_8H_{17}N)$ ,当 C 再和碘甲烷反应,并和氧化银悬浮水溶液加热得  $D(C_6H_{10})$  和三甲胺,D 能吸收 2mol  $H_2$  而得  $E(C_6H_{14})$ 。E 的 NMR 氢谱显示有一个七重峰和一个双重

峰,它们的相对强度比例为1:6。 试推测A、B、C、D、E的结构。

解答:根据题意推测得化合物 A、B、C、D、E 的结构如下:

18. 局部麻醉剂 Novocaine,分子式为  $C_{13}H_{20}O_2N_2$ ,不溶于水和稀碱,但可溶于稀酸。它与  $NaNO_2/HCl$  反应后加  $\beta$ -萘酚产生红色固体。Novocaine 与稀碱加热后用乙醚萃取,水层小心酸化得到白色固体 A ( $C_7H_7O_2N$ ),若再加酸 A 又可溶解。A 的红外光谱在 840 cm<sup>-1</sup> 有特征吸收。醚层蒸出乙醚后得到 B ( $C_6H_{15}ON$ )。B 可溶于水,其水溶液可使石蕊试纸变蓝。 B 可由二乙胺和环氧乙烷制得。写出 Novocaine 和 A、B 的结构式。

解答:根据题意推测得化合物 Novocaine 和 A、B 的结构如下:

$$\begin{array}{cccc} \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 & \text{COOH} \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & \\ & & \\ &$$

# 第15章 有机合成设计

1. 由苯以及 C<sub>3</sub> (包括 C<sub>3</sub>) 以下有机原料和必要的无机试剂合成:

2. 用 C<sub>3</sub> (包括 C<sub>3</sub>) 以下的有机原料及必要的试剂合成:

解答:

HC
$$\equiv$$
CH  $\xrightarrow{\text{NaNH}_2}$  HC $\equiv$ CNa  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}}$  CH $_3\text{CH}_2\text{-C}$ CCH  $\xrightarrow{\text{NaNH}_2}$  CH $_3\text{CH}_2\text{-C}$ CCNa  $\xrightarrow{\text{NaNH}_2}$  CH $_3\text{CH}_2\text{-C}$ CCNa  $\xrightarrow{\text{(1)}}$  CH $_3\text{CH}_2\text{-C}$ CCCNa  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}}$ CCNa  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}}$ CNa  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}}$ CCNa  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}}$ CCNa  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}}$ CNa  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}}$ CCNa  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}}$ CNa  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_3\text{-C}}$ CNA  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{-C}}$ CNA  $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_3\text{-C}}$ CNA  $\xrightarrow{$ 

3. 完成下列转化:

解答:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_4 \\ CH_4 \\ CH_5 \\ CH$$

4. 由乙酰乙酸乙酯及丙烯为原料合成下列化合物:

$$\begin{array}{c} O \\ CH_3-\overset{\parallel}{C}-CH-CH_2-CH=CH_2 \\ CH_2CH_2CH_3 \end{array}$$

5. 以苯及  $C_4$  (包括  $C_4$ ) 以下的有机原料合成下列化合物:

# 解答:

6. 以合适的芳二醇及 3-戊醇为原料合成下列化合物:

# 解答:

7. 由乙酰乙酸乙酯和  $C_3$  (包括  $C_3$ ) 以下的有机原料合成下列化合物:

8. 由苯以及 C<sub>4</sub>以下(包括 C<sub>4</sub>)有机原料合成下列化合物:

O COOH 
$$\frac{Zn(Hg)}{HCI}$$
 COOH  $\frac{H_2SO_4}{\triangle}$  COOH  $\frac{H_2SO_4}{\triangle}$  COOH  $\frac{H_2SO_4}{\triangle}$  CHO  $\frac{(1) \text{ NaBH}_4}{(2) \text{ H}_2SO_4, \triangle}$  CHO  $\frac{NaOH, H_2O}{\triangle}$  CHO

$$CH_{3}COOC_{2}H_{5} \xrightarrow{(1) EtONa} O CO_{2}Et$$

$$CH_{3}COOC_{2}H_{5} \xrightarrow{(2) HOAc, H_{2}O} CO_{2}Et$$

$$CH(CH_{3})_{2} \xrightarrow{(1) O_{2}} CH(CH_{3})_{2} \xrightarrow{(2) H^{+}} CH_{3}COCH_{3}$$

$$CH_{3}COCH_{3} \xrightarrow{DMF} CH_{3}O \xrightarrow{CH_{3}COCH_{3}} CH_{3}$$

9. 由萘及  $C_3$  (包括  $C_3$ ) 以下的有机原料合成下列化合物:

#### 解答:

2 
$$CH_3COCH_3$$
  $(1) Mg(Hg)$   $CH_3$   $CH_3$ 

10. 用 C<sub>4</sub> (包括 C<sub>4</sub>) 以下的有机物和必要的无机试剂合成下列化合物:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 & \overbrace{\hspace{0.1cm} \text{(1) EtONa} \hspace{0.1cm} \\ \hline \hspace{0.1cm} \text{(2) HOAc, H}_2\text{O}} & \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 & \overbrace{\hspace{0.1cm} \text{(2) (CH}_3)_2\text{CHBr}} & \text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \hline \hspace{0.1cm} \text{(2) (CH}_3)_2\text{CHBr} & CH_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \hline \hspace{0.1cm} \text{(2) HOAc, H}_2\text{O} & CH_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \hline \hspace{0.1cm} \text{(2) H}_3\text{O}^+ & CH_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \hline \hspace{0.1cm} \text{(2) H}_3\text{O}^- & CH_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \hline \hspace{0.1cm$$

11. 用丙二酸二乙酯为主要原料合成下列化合物:

### 解答:

12. 由环己烯及其他合适原料合成下列化合物:

## 解答:

13. 完成下列转化:

14. 完成下列转化:

# 解答:

OH Br 
$$\frac{K_2Cr_2O_7}{H_2SO_4}$$
 O Br  $\frac{HO}{OH}$  O Br  $\frac{(1)CH_3-C\equiv CNa}{(2)H_2O}$ 

# 15. 完成下列转化:

# 解答:

# 第16章 分子重排反应

#### 1. 完成下列反应方程式:

(1) 
$$NaNO_2$$
 ?

 $NH_2$   $PCI_5$  ?

(2)  $H_3C$   $OH$   $CONH_2$   $Br_2$  ?

(4) PhCHO 
$$\xrightarrow{\text{KCN}}$$
 ?  $\xrightarrow{\text{CrO}_3}$  ?  $\xrightarrow{\text{(1) KOH}}$  ?

(5) 
$$N^{-OH} \xrightarrow{H_2SO_4} ? \xrightarrow{OH, H_2O} ?$$

(6) 
$$CH_3 + C_6H_5CO_3H \xrightarrow{CHCI_3}$$
 ?

(8) 
$$CH_3$$
  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_2SO_4$  ?  $CH_3$  ?  $CH_3$  ?  $CH_3$  ?

(9) 
$$CH_3 \xrightarrow{CH_3} CH_3 \xrightarrow{AgNO_3}$$
 ? OH CI

(10) 
$$CH_2NH_2 \xrightarrow{HNO_2} ? \xrightarrow{CO(OEt)_2} ?$$

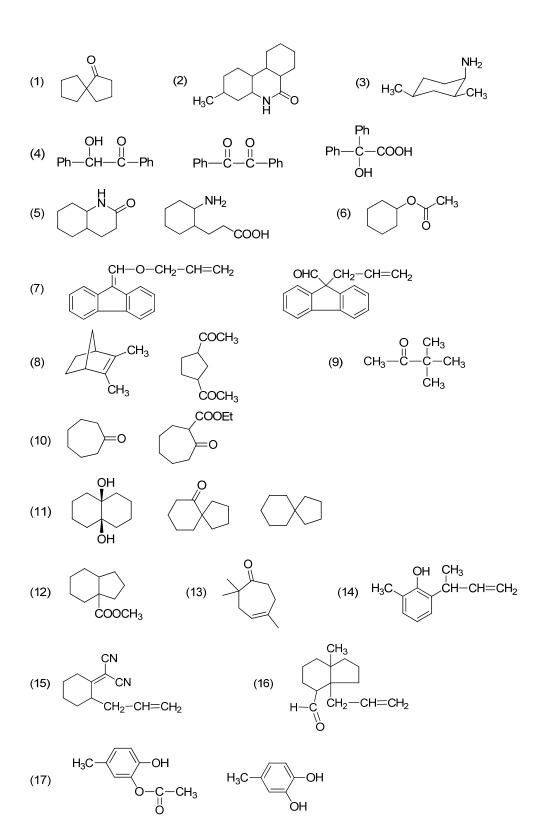
(11) 
$$\frac{\text{KMnO}_4}{\diamondsuit, \ \text{Mit}}$$
 ?  $\frac{\text{H}^+}{}$  ?  $\frac{\text{Zn(Hg)}}{\text{HCI}}$  ?

$$(13) \quad \nearrow \quad \bigcirc \qquad \qquad \bigcirc \qquad \qquad ?$$

(14) CH<sub>3</sub> 
$$\triangle$$
 ?

(15) 
$$C(CN)_2 \longrightarrow ?$$

(17) 
$$H_3C$$
—OH PhCO<sub>3</sub>H ?  $\frac{(1) \text{ NaOH, H}_2O}{(2) \text{ H}^+}$  ?



2. 写出下列反应可能的机理:

(2) 
$$Ph$$
 $Ph$ 
 $Ho$ 
 $Ph$ 
 $H_2SO_4$ 
 $Ph$ 
 $Ph$ 
 $Ph$ 
 $Ph$ 
 $Ph$ 

$$(4) \qquad \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \hline \triangle \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{HBr} \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \end{array}$$

(5) 
$$\begin{array}{c|c} O & COONa \\ \hline & H_2O \end{array}$$

(6) 
$$H_3$$
 +  $CH_3COOH$   $H_2SO_4$  OCOCH<sub>3</sub>

$$(1) \qquad \qquad H^{+} \qquad \qquad C\bar{I} \qquad CI \qquad CI \qquad CI$$

$$(3) \qquad \begin{array}{c} H & CI \\ \hline \\ O & CI \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c} CI \\ \hline \\ O & CI \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c} CI \\ \hline \\ O & \overline{OEt} \\ \hline \end{array}$$

(4) 
$$OCH_2CH=CH_2$$
  $GA_3$   $GA_2$   $GA_3$   $GA_3$   $GA_4$   $GA_4$   $GA_4$   $GA_5$   $GA$ 

3. 樟脑在酸性催化剂作用下可以发生外消旋化(反应式如下), 试写其反应机理:

## 4. 由指定原料合成下列化合物:

$$(1) \operatorname{Nag}(H_{9}) \longrightarrow OH \longrightarrow OH \longrightarrow OH \longrightarrow OH$$

$$(1) \operatorname{Nag}(H_{9}) \longrightarrow OH \longrightarrow OH$$

$$(1) \operatorname{Nag}(H_{9}) \longrightarrow OH \longrightarrow OH$$

$$(1) \operatorname{Nag}(H_{9}) \longrightarrow OH$$

$$(1) \operatorname{Nag}(H_{9}) \longrightarrow OH$$

$$(1) \operatorname{Nag}(H_{9}) \longrightarrow OH$$

$$(2) \operatorname{H}_{3}O^{+} \longrightarrow OH$$

$$(3) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(5) \longrightarrow OH$$

$$(5) \longrightarrow OH$$

$$(7) \longrightarrow OH$$

$$(8) \longrightarrow OH$$

$$(8) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(1) \longrightarrow OH$$

$$(2) \longrightarrow OH$$

$$(3) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(5) \longrightarrow OH$$

$$(6) \longrightarrow OH$$

$$(7) \longrightarrow OH$$

$$(8) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(1) \longrightarrow OH$$

$$(2) \longrightarrow OH$$

$$(3) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(5) \longrightarrow OH$$

$$(6) \longrightarrow OH$$

$$(7) \longrightarrow OH$$

$$(8) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(1) \longrightarrow OH$$

$$(2) \longrightarrow OH$$

$$(3) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(5) \longrightarrow OH$$

$$(7) \longrightarrow OH$$

$$(8) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(1) \longrightarrow OH$$

$$(2) \longrightarrow OH$$

$$(3) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(5) \longrightarrow OH$$

$$(7) \longrightarrow OH$$

$$(8) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(1) \longrightarrow OH$$

$$(2) \longrightarrow OH$$

$$(3) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(5) \longrightarrow OH$$

$$(7) \longrightarrow OH$$

$$(8) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(1) \longrightarrow OH$$

$$(2) \longrightarrow OH$$

$$(3) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(4) \longrightarrow OH$$

$$(5) \longrightarrow OH$$

$$(7) \longrightarrow OH$$

$$(8) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(9) \longrightarrow OH$$

$$(1) \longrightarrow O$$

5. 某化合物  $A(C_{11}H_{14}O)$ ,不易被  $KMnO_4$  氧化,但具有碘仿反应。A 的 IR 在 1700 cm<sup>-1</sup> 附近有强吸收峰。A 用  $NaBH_4$  处理生成 B,B 在 180  $^{\circ}$  与  $H_2SO_4$  反应生成 C,C 的  $^{1}$  H NMR 谱图有四组峰: (a)  $\delta$  7.5 (多重峰); (b)  $\delta$  1.53 (单峰); (c)  $\delta$  1.58 (单峰); (d)  $\delta$  1.65 (单峰), 其峰面积比为 a:b:c:d=5:3:3:3:3:3:1 (1)写出 A、B、C、的结构; (2) 写出由 B 生成 C 的

历程。

#### 解答:

(1) 
$$CH_3 O CH_3 O CH_$$

6. 中性化合物 A,分子式为  $C_{10}H_{12}O$ 。加热 A 至 200  $^{\circ}$  时,异构化为 B,B 与  $FeCl_3$  溶液发生颜色反应,而 A 则不能。A 经臭氧化还原水解可以得到甲醛。B 经同一反应却可得到乙醛,试推出 A 和 B 的结构式。

解答: 题意推测得化合物 A 和 B 的结构如下:

# 第17章 含硫、含磷和含硅有机化合物

- 1. 写出下列各化合物的结构式:
  - (1) 苯甲硫醚

(2) 对甲苯磺酰氯

(3) 巯基乙酸

(4) 亚磷酸三乙酯

(5) 对氨基苯磺酰胺

(6) 环丁砜

(7) 二苯砜

(8) 苯基亚膦酰氯

(9) 苯基亚膦酸乙酯

(10) 三甲硅基乙烯基醚

(1) 
$$S-CH_3$$
 (2)  $H_3C-SO_2CI$  (3)  $HSCH_2COOH$ 



(5) 
$$H_2N - \sqrt{\phantom{a}} SO_2NH_2$$

(9) 
$$OC_2H_5$$
  $OC_2H_5$ 

# (10) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-O-CH=CH<sub>2</sub>

# 2. 命名下列各化合物:

- (1) HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH
- $(2)\ HSCH_2CH_2COOH$

(4) 
$$H_3C$$
  $\longrightarrow$   $SO_3CH_3$ 

(5) HOCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

(6) 
$$\left\langle \begin{array}{c} + \\ - \\ \end{array} \right\rangle \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \\ - \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} + \\ - \end{array} \right) \left($$

(7) 
$$(C_2H_5O)_2P$$
  $C_6H_6$ 

# (8) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCI

#### 解答:

- (1) 1,3-丙二硫醇
- (2) 3-巯基丙酸
- (3) 对磺酸基苯甲酸

- (4) 对甲苯磺酸甲酯
- (5) 羟甲基乙基硫醚
- (6) 碘化环己基二甲基锍

- (7) 苯基膦酸二乙酯
- (8) 三甲基氯硅烷

#### 3. 用化学方法区别下列各组化合物:

- (1) C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH 与 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
- (2) HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>与HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>

(3) 
$$CI$$
—COCI  $=$   $CH_3$ — $SO_2C$ 

### 4. 试写出下列各反应的主产物:

(3) 
$$CH_3CHO + HS(CH_2)_3SH \xrightarrow{HCI}$$

(4) 
$$(CH_3)_3S$$
 Br 
$$\frac{(1) n-C_4H_9Li}{(2) CH_3CH_2CH_2COCH_3}$$

#### 解答:

(2) 
$$n-C_4H_9-P-OC_4H_9-n$$
  
 $OC_4H_9-n$ 

$$(5) \qquad \begin{matrix} D & CH_3 \\ + & C_2H_5 \end{matrix}$$

#### 5. 完成下列转化:

$$(1) \qquad \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$$

(2) 
$$H_3$$
  $H_3$ C  $-$ S  $-$ CH $_2$ 

$$O_2N \longrightarrow O_2N \longrightarrow O_2N \longrightarrow O_1$$

(6) 
$$\sim$$
 CH<sub>2</sub>OH  $\sim$  CH=CH $\sim$ 

$$(1) \qquad \begin{array}{c} CH_{3} \\ CD_{4} \\ CD_{4} \\ CD_{5} \\ CD_{1} \\ CD_{2} \\ CD_{1} \\ CD_{2} \\ CD_{1} \\ CD_{2} \\ CD_{2} \\ CD_{3} \\ CD_{2} \\$$

6. 使用有机硫试剂或有机磷试剂,以及其他有关试剂,完成下列合成:

(1) 
$$C - O - C_2H_5$$
  $C - CH_2CH_2CH_3$ 
(2)  $C - CH_2CH_3$ 

(3) 
$$BrCH_2COOC_2H_5$$
  $CH_3$   $C=CHCOOC_2H_5$  (4)  $CHO$ 

# 第18章 杂环化合物

1. 命名下列化合物:

- (1) 1,3-二甲基吡咯
- (2) 5-溴呋喃-2-甲酸甲酯
- (3) 5-甲基噻唑

- (4) 4-甲基咪唑
- (5) 异烟酰肼

(6) N-甲基吡啶-2-酮

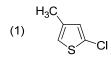
- (7) 6-氯吲哚-3-乙酸
- (8) 5-溴-8-氯喹啉
- (9) 5-溴-7-甲基异喹啉

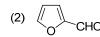
- (10) 吡啶-3-甲酸 (烟酸)
- 2. 写出下列化合物的结构式:
  - (1) 2-氯-4-甲基噻吩
- (2) 糠醛
- (3) 5-甲基噻唑
- (4) 4-氨基嘧啶

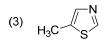
- (5) N-乙基咔唑
- (6) N-甲基吡咯烷酮
- (7) 6-氯-1-甲基异喹啉

- (8) 2-(2-羟乙基)噻吩
- (9) 烟碱
- (10) 8-羟基喹啉

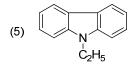
# 解答:











3. 完成下列反应:

(1) 
$$\sqrt[]{O}$$
 + Br<sub>2</sub>  $\xrightarrow{-}$   $\sqrt[]{O}$  + (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{BF_3}$   $\rightarrow$ 

(3) 
$$CHO \xrightarrow{CI_2}$$
 ?  $(1)$  浓NaOH  $(4)$  N 吡啶-三氧化硫

(6) 
$$N \xrightarrow{KMnO_4} H_3O^+$$

(7) 
$$CH_3$$
 + PhCHO  $ZnCl_2$  + PhCHO  $H_2O_2$  + PhCHO  $H_2O_3$  + PhCHO  $H_2O_4$  + PhCHO  $H$ 

(9) 
$$+ HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4}$$

(9) 
$$\downarrow$$
 + HNO<sub>3</sub>  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$  (10)  $\downarrow$  + PhCHO  $\xrightarrow{\text{CH}_3}$  + PhCHO  $\xrightarrow{\text{CH}_2}$ 

(11) 
$$PhNMe_2$$
 + NaNH<sub>2</sub>  $PhNMe_2$  + NaNH<sub>2</sub>  $PhNMe_2$  (12)  $PhNMe_3$   $PhNMe_4$   $PhNMe_5$   $PhNM$ 

(13) 
$$Ph \xrightarrow{P_2O_5} Ph \xrightarrow{150 \text{ °C}} (14) \xrightarrow{N} \xrightarrow{HNO_3} H_2SO_4$$

$$(14) \quad \begin{array}{c} N \\ N \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} HNO_3 \\ H_2SO_4 \end{array}$$

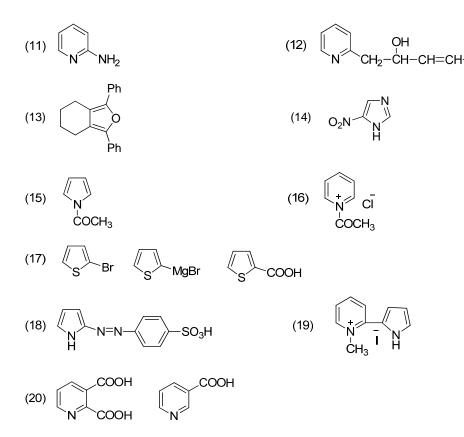
$$(15) \quad \begin{array}{c} N \\ N \\ H \end{array} \quad \begin{array}{c} CH_3COCI \\ \hline Py \end{array}$$

(17) 
$$\begin{array}{c} Br_2 \\ \hline S \end{array}$$
?  $\begin{array}{c} Hg \\ \hline Et_2O \end{array}$ ?  $\begin{array}{c} (1) CO_2 \\ \hline (2) H_3O^+ \end{array}$ 

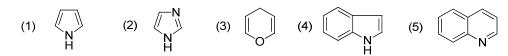
$$(17) \quad \stackrel{\text{Br}_2}{\searrow} ? \quad \stackrel{\text{Mg}}{= \text{Et}_2 \text{O}} ? \quad \stackrel{(1) \text{CO}_2}{= \text{(2) H}_3 \text{O}^+} \qquad (18) \quad \stackrel{\text{N}}{\searrow} + \text{HO}_3 \text{S} \longrightarrow \stackrel{\overset{\bullet}{\longrightarrow}}{\longrightarrow} N_2 \overset{\bullet}{\text{CI}} \longrightarrow$$

(19) 
$$\downarrow N$$
 + CH<sub>3</sub>I  $\longrightarrow$  (20)  $\downarrow N$   $\swarrow N$  ?  $\searrow \longrightarrow$ 

(8) 
$$\begin{array}{c} NO_2 \\ NO_2$$



4. 计算下列化合物中 π 电子的数目,并指出哪些化合物具有芳香性。



#### 解答:

- (1)6个 $\pi$ 电子,有芳香性;
- (2)6个π电子,有芳香性;
- (3)6个π电子,不能形成闭环的共轭体系,无芳香性;
- (4) 10 个 π 电子, 有芳香性;
- (5) 10 个 π 电子, 有芳香性
- 5. 比较下列各对化合物的碱性强弱,并简述理由。

(1) 
$$\left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle$$
 (2)  $\left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle$   $\left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle$   $\left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle$   $\left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle$   $\left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle$ 

$$(4) \quad \begin{array}{c|c} \nearrow N & = & \nearrow N \\ N & H & H \\ \end{array} \qquad (5) \quad \begin{array}{c|c} \nearrow CH_3 & NH_2 \\ N & = & \nearrow N \\ N & H \\ \end{array} \qquad (6) \quad \begin{array}{c|c} \nearrow & = & \nearrow N \\ N & H \\ \end{array}$$

#### 解答:

(1) 碱性: 咪唑 > 吡咯。咪唑分子中 3-位氮原子上的孤电子对未参与形成共轭体系,而吡咯氮原子上的孤电子对参与形成了共轭体系,故咪唑的碱性强。

- (2) 碱性: 吡唑 > 吡咯。吡唑分子中 2-位氮原子上的孤电子对未参与形成共轭体系,而吡咯氮原子上的孤电子对参与形成了共轭体系,故吡唑的碱性强。
- (3) 碱性: 嘧啶 > 咪唑。咪唑分子中 1-位氮原子上的孤电子对参与形成了共轭体系,只有 3-位氮原子上的孤电子对未参与形成共轭体系。而嘧啶分子中有两个氮原子(1-位和 3-位)上的孤电子对均未参与形成共轭体系,故嘧啶的碱性强。
- (4) 碱性: 咪唑 > 吡唑。咪唑质子化形成的两个共振杂化体完全相同,从而使其稳定性增加,故不易释出质子,酸性减弱,而其共轭碱的碱性增强。

- (5) 碱性: 4-氨基吡啶 > 4-甲基吡啶。4-氨基吡啶中 4-位氨基氮原子上的孤电子对通过 p-π 共轭使吡啶环上氮原子的电子密度增加,碱性增强。
- (6) 碱性: 吡啶 > 吲哚。吡啶分子中氮原子上的孤电子对未参与共轭,而吲哚分子中氮原子上的孤电子对参与了共轭,故吡啶的碱性强。
- 6. 下列化合物中哪一个氮原子的碱性较强?

写出其与下列试剂作用的产物: (1) HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O; (3) PhCHO/NaOH **解答**:

分子中吡啶环上氮原子的碱性强于吡咯环中氮原子的碱性。三个反应的产物为:

7. 完成下列转变:

(1) 
$$\bigcap_{N}^{CH_3} \longrightarrow \bigcap_{N}^{NH_2}$$
(2)  $\bigcap_{N}^{COOH} \longrightarrow \bigcap_{N}^{O}$ 

$$(4) \qquad \qquad \bigvee_{N} \qquad \bigvee_{N$$

$$(1) \quad \boxed{ \begin{matrix} \begin{matrix} \\ N \end{matrix} \end{matrix} \begin{matrix} \begin{matrix} CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} \begin{matrix} KMnO_4 \end{matrix} \end{matrix} \begin{matrix} \begin{matrix} COOH \end{matrix} \begin{matrix} (1) SOCl_2 \end{matrix} \end{matrix} \begin{matrix} \begin{matrix} CONH_2 \end{matrix} \begin{matrix} Br_2 \end{matrix} \end{matrix} \begin{matrix} NH_2 \end{matrix} \end{matrix} \begin{matrix} NH_2 \end{matrix} \end{matrix} }$$

$$(4) \qquad \begin{array}{c|c} & H_2O_2 \\ \hline \\ N \\ \hline \\ O^- \end{array} \qquad \begin{array}{c|c} & HNO_3 \\ \hline \\ H_2SO_4 \end{array} \qquad \begin{array}{c|c} & PCI_3 \\ \hline \\ O^- \end{array}$$

#### 8. 由指定原料及其它合适的试剂合成:

8(1) O O (1) EtONa O O (1) NaOH, 
$$H_2O$$
 O O (2)  $H_3O^+$  OEt  $H_3C$  OPh

(2) 
$$PhCOCH_3$$
  $\xrightarrow{HCHO}$   $O$   $Ph-C-CH=CH_2$   $H_2SO_4$ ,  $As_2O_5$   $N$ 

(3) 
$$NaNO_2$$
, HCI  $Na_2SO_3$   $PhCOCH_2CH_3$   $CI$   $PhCOCH_2CH_3$   $PhCOCH_3$   $PhC$ 

$$(4) \qquad \begin{array}{c} NO_2 & Zn \\ \hline NaOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} NH-NH - \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} H^+ \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_2N - \begin{array}{c} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} NH_2 \\ \end{array}$$

$$(5) \hspace{0.2cm} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} (1) \hspace{0.1cm} \text{Mg(Hg)} \\ \hline (2) \hspace{0.1cm} \text{H}_{2}\text{O} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{OH OH} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} O \\ \hline (2) \hspace{0.1cm} \text{H}_{3}\text{O}^{+} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} O \\ \hline \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{EtOH} \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} O \\ \hline \text{OEt} \end{array}$$

COOEt (1) 2 EtONa (2) 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOEt (2) (COOEt (3)
$$\triangle$$
, -CO<sub>2</sub> (1) NaOH, H<sub>2</sub>O (2) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (3) $\triangle$ , -CO<sub>2</sub>

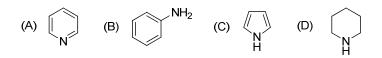
$$HNO_3$$
  $H_2SO_4$   $HOOC$   $HNO_2$   $H_3O^+$   $HOOC$   $HNO_2$   $HOOC$   $HOOC$ 

9. 写出下列反应可能的反应机理:

(1) 
$$\begin{array}{c} Br \\ Br \\ OCH_2CH_2NHCH_3 \\ C_6H_5Li \\ \hline \end{array}$$
  $\begin{array}{c} C_6H_5Li \\ CH_2CH_2 \\ \hline \end{array}$   $\begin{array}{c} CH_2CN \\ CH_2CH_2 \\ \hline \end{array}$   $\begin{array}{c} CHCI_3 \\ NAOH \\ \end{array}$ 

#### 10. 回答下列问题:

- (1) 除去混在苯中的少量噻吩;
- (2) 除去混在甲苯中的少量吡啶;
- (3) 除去混在吡啶中的少量六氢吡啶;
- (4) 将下列化合物按碱性从强到弱排列:



- (1) 用浓硫酸洗涤即可除去混在苯中的少量噻吩。因为噻吩在室温下能与浓硫酸发生磺化反应生成噻吩-2-磺酸,且产物能溶于浓硫酸中,而苯在室温下不能与浓硫酸反应,且苯与浓硫酸不溶而分层,用分液漏斗分离即可。
- (2) 用盐酸洗涤即可除去混在甲苯中的少量吡啶。因为吡啶能与盐酸反应生成吡啶盐酸 盐而溶于水中。甲苯不能与盐酸反应,且不溶于水。两者用分液漏斗分离即可。
- (3) 在吡啶与六氢吡啶的混合物中加入少量苯磺酰氯的 NaOH 溶液, 六氢吡啶能与苯磺酰氯反应生成不溶于碱的磺酰胺固体, 通过过滤即可除去。
  - (4) 碱性由强到弱的顺序为:

# 第19章 糖类

- 1. 请举例说明下列概念:
- (1) 还原性糖 (2) 非还原性糖 (3) 醛糖的递升和递降 (4) 糖的变旋现象**解答**:
- (1) 凡是能被 Tollens 试剂或 Fehling 试剂等弱氧化剂氧化的糖类,都称还原性糖。例如,葡萄糖和果糖都是还原性糖。
- (2) 凡是不能被 Tollens 试剂或 Fehling 试剂等弱氧化剂氧化的糖类,都称非还原性糖。例如,蔗糖是非还原性糖。
- (3) 醛糖与 HCN 发生亲核加成反应,增加一个碳原子,再经过水解、还原可生成多一个碳原子的醛糖,这个方法称为醛糖的递升。例如,D-甘油醛通过递升可以生成 D-苏阿糖和 D-赤藓糖。

从醛糖生成减少一个碳原子的醛糖的方法称为醛糖的递降,醛糖递降的方法主要有: Wohl 法和 Ruff-Fenton 法。例如,D-葡萄糖可递降为 D-树胶糖。

(4) 从自然界中得到的 D-(+)-葡萄糖有两种形式:  $\alpha$ -型和  $\beta$ -型。 $\alpha$ -型的熔点为 146°C, 比 旋光度 [ $\alpha$ ] $_{D}^{20}$ =+112°·dm²·kg<sup>-1</sup>;  $\beta$ -型的熔点为 150°C,比旋光度 [ $\alpha$ ] $_{D}^{20}$ =+19°·dm²·kg<sup>-1</sup>。这两种

形式的糖的新配的水溶液放置后都会经过互变而达到平衡,最终比旋光度都变成 =+52.7  $^{\circ}\cdot dm^2\cdot kg^{-1}$ 。这种现象称为变旋光现象。

- 2. 写出 D-(+)-半乳糖与下列物质的反应、产物及其名称。

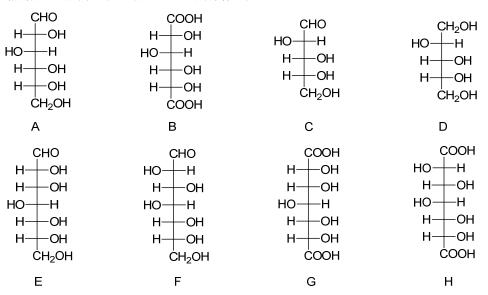
  - (1) 羟胺 (2) 苯肼
- (3) 溴水
- $(4) \text{ HNO}_3$   $(5) \text{ HIO}_4$
- (6) 乙酐

- (7) 苯甲酰氯、吡啶
- (8) CH<sub>3</sub>OH<sub>2</sub> HCl
- (9) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> NaOH

- 3. D-(+)-半乳糖是怎样转化成下列化合物的?写出其反应条件。
- (1) 甲基-α-D-半乳糖苷 (2) β-2,3,4,6-四-*O*-甲基-D-半乳糖 (3) D-酒石酸**解答**:

4. 有一 D 型己醛糖 A ( $C_6H_{12}O_6$ ),用稀硝酸氧化得到 B,仍有旋光性,A 用溴水氧化后,再用鲁夫降解,得到戊醛糖 C,C 用 NaBH<sub>4</sub> 处理后得到 D,D 有光活性。A 与 HCN 加成后用稀酸水解得到 E 和 F,然后分别用稀硝酸氧化得到糖二酸 G、H,G 无光活性,而 H 有光活性。如将 D-苏阿糖用 Kiliani 氰化增碳法合成两个戊醛糖均不是 C,请推出 A~H 的结构式及写出各步反应。

解答:根据题意推测出化合物 A~H 的结构如下:



相关的反应式如下:

5. 有一戊糖  $C_5H_{10}O_4$  与羟氨  $(NH_2OH)$  反应生成肟,与硼氢化钠的反应生成  $C_5H_{12}O_4$ 。后者有旋光性,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  $C_6H_{10}O_4$ 。它  $(C_6H_{10}O_4)$  在酸催化下水解,得等物质的量的乙二醛 (CHO-CHO)

和 D-乳醛 ( $CH_3CHOHCHO$ )。请推出戊糖( $C_5H_{10}O_4$ ) 的结构式并写出各步反应。

解答: 根据题意推测得戊糖的结构如下:

相应的反应式为:

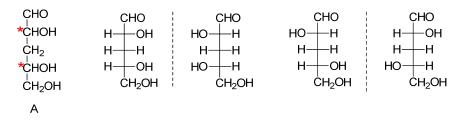
6. 有两种化合物 A 和 B,分子式均为  $C_5H_{10}O_4$ ,与  $Br_2$  作用得到了分子式相同的酸  $C_5H_{10}O_5$ ,与乙酐反应均生成三乙酸酯,用 HI 还原 A 和 B 都得到戊烷,用  $HIO_4$  作用都得到一分子  $HCO_2H$ ,与苯肼作用 A 能生成脎,而 B 则不生成脎。推导 A 和 B 的结构,写出上述反应过程,并找出 A 和 B 的手性碳原子,写出其对映异构体。

解答: 根据题意推测得化合物 A 和 B 的结构如下:

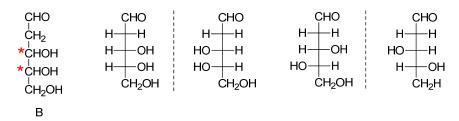
$$\begin{array}{cccc} \mathsf{CHO} & & \mathsf{CHO} \\ \mathsf{CHOH} & & \mathsf{CH}_2 \\ \mathsf{CH}_2 & & \mathsf{CHOH} \\ \mathsf{CHOH} & & \mathsf{CHOH} \\ \mathsf{CH}_2\mathsf{OH} & & \mathsf{CH}_2\mathsf{OH} \\ \mathsf{A} & & \mathsf{B} \end{array}$$

上述反应过程如下:

A 的手性碳原子及其对映异构体为:



B 的手性碳原子及其对映异构体为:

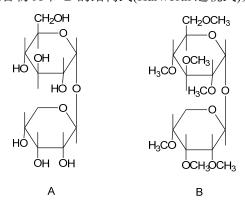


7. 柳树皮中存在一种糖苷叫做水杨苷,当用苦杏仁酶水解时得 D-葡萄糖和水杨醇 (邻羟基苯甲醇)。水杨苷用硫酸二甲酯和氢氧化钠处理得五-O-甲基水杨苷,酸催化水解得 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖和邻甲氧甲基酚。写出水杨苷的结构式。

解答:根据题意推测出水杨苷的结构如下:

8. 有一双糖 A ( $C_{11}H_{20}O_{10}$ ),可被  $\alpha$ -葡萄糖苷酶或  $\beta$ -核糖苷酶水解,生成 D-葡萄糖及 D-核糖, A 不能还原 Fehling 试剂, A 与硫酸二甲酯在碱性条件下反应生成七甲基醚 B, B 酸性水解 生成 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖及 2,3,4-三-O-甲基-D-核糖,请推测出 A B 的 Harworth 透视结构式。

解答:根据题意推测得化合物 A 和 B 的结构式(Harworth 透视式)如下:



9. 甜菜糖蜜中有一种三糖称为棉子糖。棉子糖部分水解后得到双糖叫做蜜二糖。蜜二糖是个还原性双糖,是(+)-乳糖的异构物,能被麦芽糖酶水解但不能被苦杏仁酶水解。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:根据题意推测得蜜二糖的结构式如下:

其相关的反应式如下:

# 第20章 氨基酸、蛋白质和核酸

#### 1. 命名下列化合物:

# 解答:

(1) 2,6-二氨基己酸 (或赖氨酸)

(2) 2-氨基-4-甲基戊酸 (或亮氨酸)

10	) 2-氨基戊二酸	
14		
v	1 4 T X (4 Y ) X   X	

(4) 酪氨酰甘氨酸

(5) 2-氨基-3-(4-羟基苯基)丙酸 (或酪氨酸) (6) 2-氨基-3-(吲哚-3-基)丙酸 (或色氨酸)

(7) 甘氨酰丝氨酸

(8) 2-氨基-3-巯基丙酸 (或半胱氨酸)

(9) 丙氨酰甘氨酰丙氨酸

(10) 谷氨酰半胱氨酰甘氨酸

#### 2. 选择题:

(1) 下列氨基酸中,等电点值最大的是()

- (A) 组氨酸
- (B) 谷氨酸
- (C) 苯丙氨酸 (D) 甘氨酸

(2) 水合茚三酮与下列哪个化合物反应显蓝紫色()

- (A) 吡咯
- (B) β-氨基丙酸 (C) 氨基乙酸 (D) 葡萄糖

(3) 某氨基酸溶液在电场作用下,不发生迁移,这时溶液的 pH 值叫做 ( )

- (A) 低共熔点
- (B) 中和点
- (C) 流动点
- (D) 等电点

(4) 谷氨酸在 pH < pI 时, 其结构式为 ( )

- HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCOOH (A) <sup>†</sup>NH<sub>3</sub>
- HOOCCH2CH2CHCOO (B) + NH3
- HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCOOH (C)
- (D) OOCCH2CH2CHCOO

(5) 在多肽合成中, 氨基酸中的氨基和羧基需要保护, 一般保护氨基常用的试剂是( )

(A) 
$$\bigvee_{NO_2}^{F} NO_2$$
 (B)  $\bigvee_{CH_2OCOCI}^{CH_2OCOCI}$  (C)  $\bigvee_{N=C=S}^{N=C=S}$  (D)  $\bigvee_{N=C=N}^{N=C=N}$ 

#### 解答:

- (1)(A);
- (2) (C); (3) (D); (4) (A); (5) (B)

## 3. 完成下列反应:

(1) 
$$O_2N$$
  $F$   $+$   $H_2NCHCOOH$   $CH_3$   $O$   $CH_2OCCI  $+$   $R$   $H_2NCHCOOH$$ 

(3) 
$$CH_2OCNHCH_2COOH + CH_3CHCOOCH_3 DCC NH_2 NH_2$$

(1) 
$$O_2N$$
— $O_2N$ — $O_2$ 

4. 说明什么是氨基酸的等电点。

解答: 氨基酸是一种两性物质,当溶液在某一特定 pH 值的条件下,氨基酸所带正电荷与负电荷恰好相等时,在电场中既不向阳极移动,也不向阴极移动,此时的 pH 值称为该氨基酸的等电点,用 pI 表示。

5. 核酸是高分子化合物,构成核酸的单体是什么?该单体分解后可得哪三种不同的化合物?

**解答**:核酸是高分子化合物,构成核酸的单体是核苷酸。核苷酸分解后可得到核糖、磷酸及杂环的碱基三种化合物。

- 6. 合成下列氨基酸:
  - (1) 从苯甲醇通过丙二酸酯法结合 Gabriel 法合成苯丙氨酸
  - (2) 从萘及 α-氯代乙酸乙酯合成甘氨酸

(1) 
$$CH_2OH$$
  $PBr_3$   $CH_2Br$   $CH_2Br$   $N-CH(CO_2Et)_2$   $N-CH(CO_2Et)_2$   $N-CH(CO_2Et)_2$   $N-CH(CO_2Et)_2$   $N-CH(CO_2Et)_2$   $N-CH-COOH$   $NH_2NH_2$   $N-CH_2Ph$   $N-CH_2Ph$   $N-CH_2Ph$   $N-CH_2Ph$   $N-CH_2Ph$   $N-CH_2Ph$   $N-CH_2Ph$   $N-CH_2Ph$   $N-CH_2Ph$   $N-CH_2CO_2Et$   $N-CH_2CO_2ET$ 

7. 一个二肽  $A(C_5H_{10}N_2O_3)$  与 2,4-二硝基氟苯(DNFB)反应得到一个化合物  $B(C_{11}H_{18}N_4O_7)$ ,酸性分解,给出两个氨基酸  $C(C_3H_7NO_3)$ 和  $D(C_8H_7N_3O_6)$ 。C 和  $HNO_2$  反应得到  $\alpha$ -羟基丙酸,放出氮。推测二肽的结构。

解答: 根据题意推测得二肽 A 的结构如下:

$$\begin{array}{c} {\rm O} \\ {\rm H_2N-CH_2-C-NH-CH-COOH} \\ {\rm CH_3} \end{array}$$

反应过程如下:

$$O_2$$
  $O_2$   $O_2$   $O_2$   $O_2$   $O_2$   $O_3$   $O_4$   $O_4$   $O_4$   $O_4$   $O_5$   $O_5$   $O_5$   $O_5$   $O_5$   $O_6$   $O_7$   $O_8$   $O_8$ 

# 第21章 类脂化合物

1. 有一单萜 A,分子式为  $C_{10}H_{18}$ ,经催化氢化后得到分子式为  $C_{10}H_{22}$  的化合物。用高锰酸钾氧化 A,则得  $CH_3COCH_2CH_2COOH$ 、 $CH_3COOH$  及  $CH_3COCH_3$ 。试推测 A 的结构。

解答:根据题意推测得化合物 A 的结构为:

$$\begin{array}{c} \mathsf{CH_3} \\ \mathsf{CH} \\ \mathsf{CH} \\ \mathsf{CH_3-C-CH_2-CH_2-CH=C-CH_3} \\ \mathsf{CH_3} \end{array}$$

2. 划分出下列化合物中的异戊二烯单位,并指出它们各属于哪一类萜(如:单萜、双萜.....)

3. 写出甾体化合物的基本骨架,并标出碳原子的编号顺序。举出几个重要的甾体化合物。 解答:

甾族化合物的基本骨架及其编号如下:

胆固醇和可的松是两种重要的甾族化合物, 其结构如下:

4. 甾体化合物就 A、B、C、D 四个环来说,共有六个手性碳原子,因此可能有 64 个立体异构体。但天然产甾族化合物现知只有两种构型,这是哪两种构型?并画出其构象式。

#### 解答:

甾族化合物就 A、B、C、D 四个环来说,共有 6 个手性碳原子,因此可能有 64 种立体 异构体。但天然甾族化合物现知只有两种构型: B、C 环和 C、D 环是反式稠合的,而 A、 B 环可以反式也可以顺式稠合的。其构象式为:

5. 从 1,5,5-三甲基-1,3-环戊二烯和醋酸乙烯酯合成冰片:

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} & & \\ \hline & \\ \hline & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} & \\ \hline & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} & \\ \hline & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} & \\ \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} & \\ \hline \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \\ \hline \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \\ \hline \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \\ \hline \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}$$