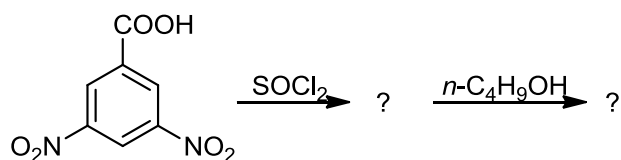


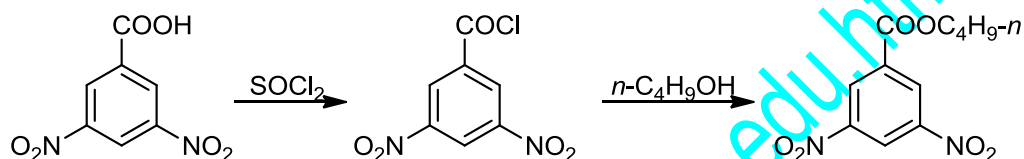
第十三章 羧酸衍生物

课本插题

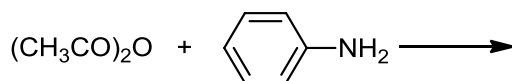
问题 13-1 写出下列反应的产物:



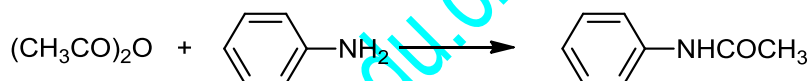
解答:



问题 13-2 完成下述反应:



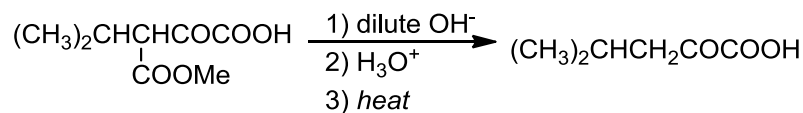
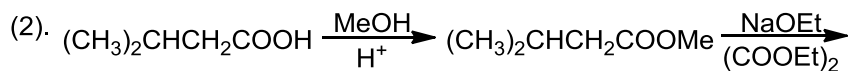
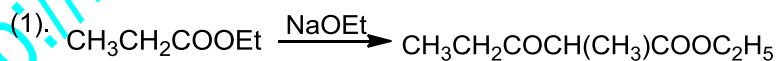
解答:



问题 13-3 完成下述反应:

- (1). 合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$;
- (2). 由 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 合成 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCOCH}_3$.

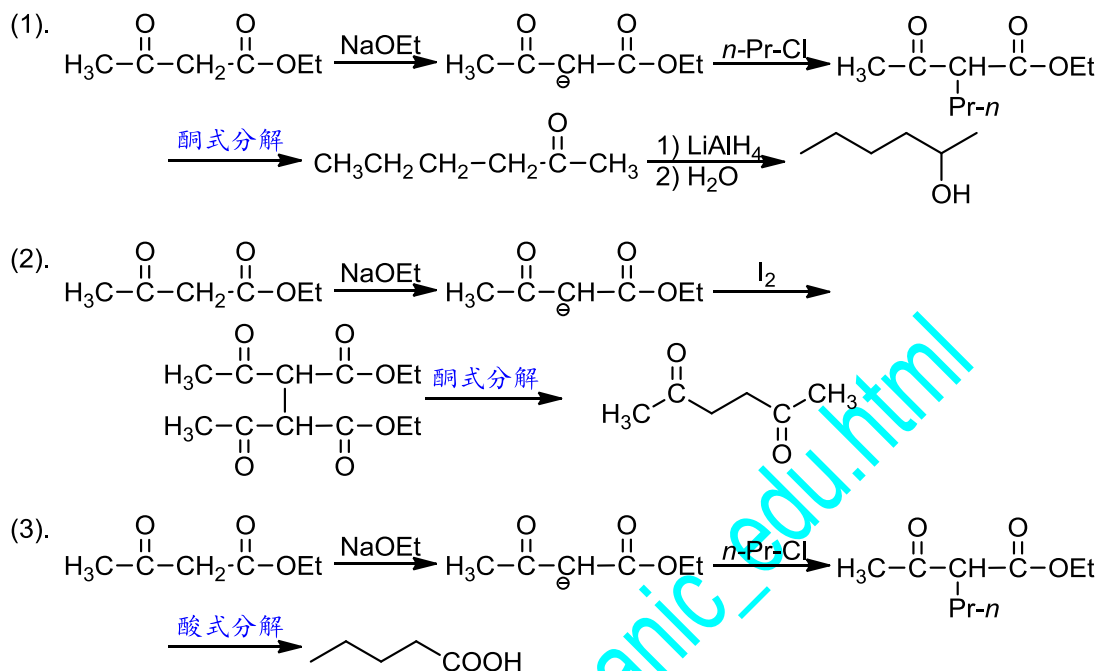
解答:



问题 13-4 由乙酰乙酸乙酯合成下列化合物:

- (1). 2-己醇; (2). 2,5-己二酮; (3). 正戊酸.

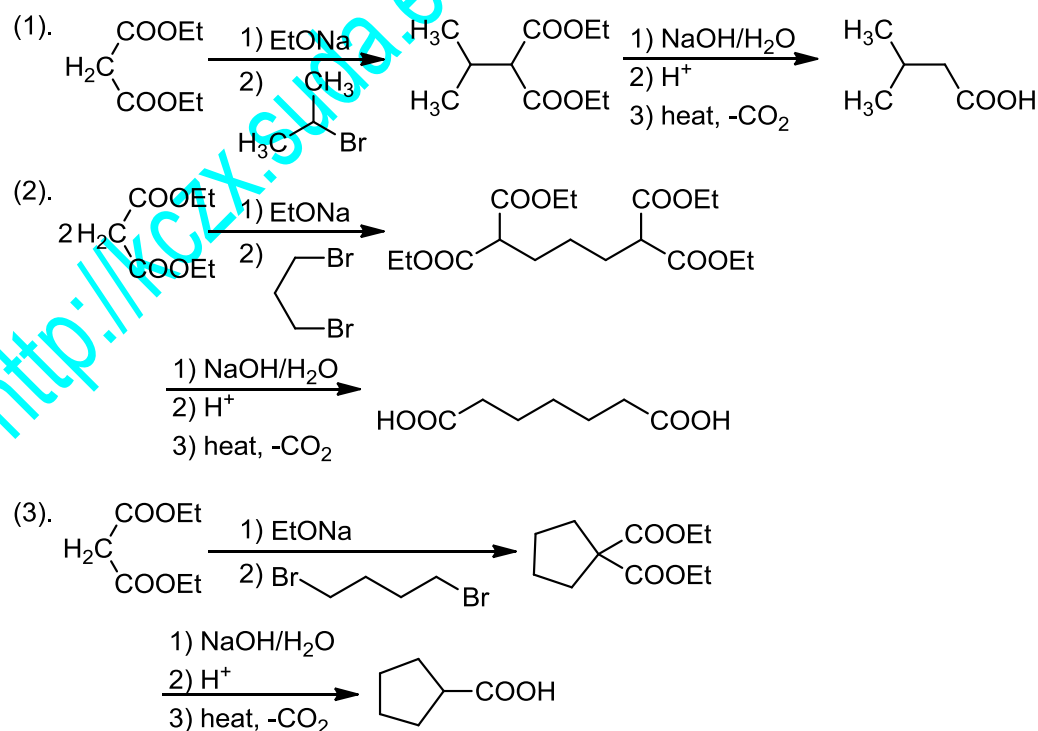
解答:



问题 13-5 由丙二酸二乙酯合成下列化合物:

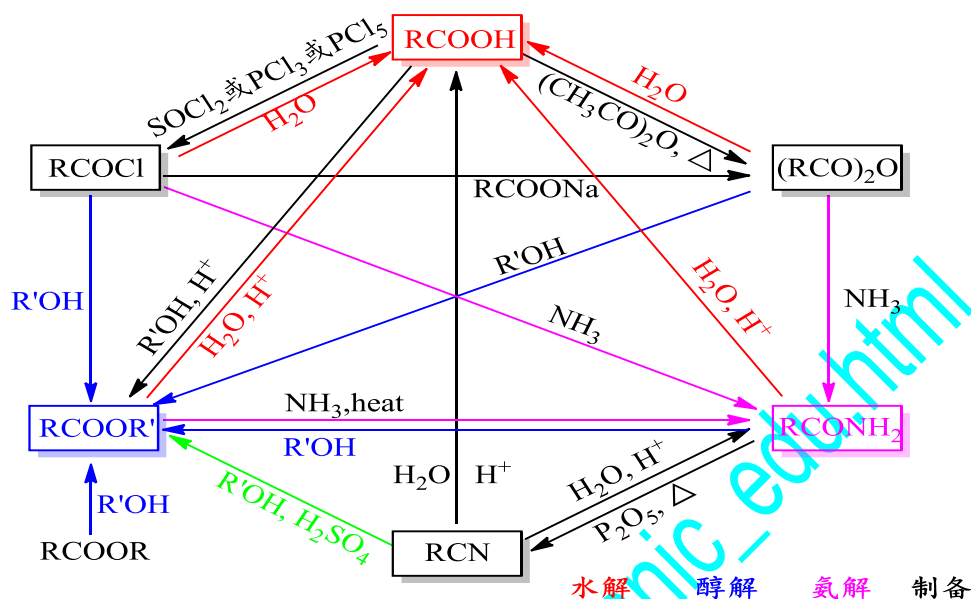
(1). 3-甲基丁酸; (2). 庚二酸; (3). 环戊基甲酸.

解答:



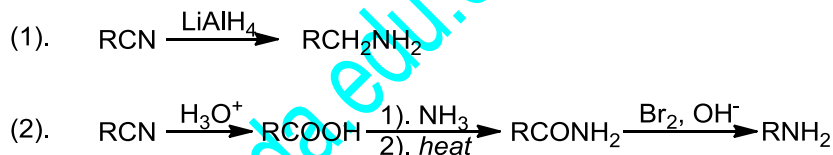
问题 13-6 试总结羧酸、酰卤、酯、酰胺之间的相互转变关系。

解答:



问题 13-7 试写出由 RCN 变成 RCH_2NH_2 和 RNH_2 合成路线。

解答:



问题 13-8 甲醇溶液中用 CH_3ONa 催化, 乙酸叔丁酯转变成乙酸甲酯的速率只有乙酸乙酯在同样条件下转变成乙酸甲酯的 10%, 而在稀盐酸的甲醇溶液中乙酸叔丁酯迅速转变成甲基叔丁基醚和醋酸, 而乙酸乙酯只能很慢地变成乙醇和乙酸甲酯。写出合理的历程来解释上述现象。

解答: 酯的碱性水解为酰氧断裂的双分子历程($\text{B}_{\text{Ac}2}$), 甲醇溶液中用 CH_3ONa 催化, 乙酸叔丁酯转变成乙酸甲酯的速率受位阻控制, 故此较慢。

在稀盐酸的甲醇溶液中, 乙酸叔丁酯迅速转变成甲基叔丁基醚和醋酸, 其为 $\text{A}_{\text{Ac}1}$ 历程。

问题 13-9 写出乙酰氯与乙醇的反应历程。

解答: 略, 参见教材或课件书写。

课本习题:

1. 说明下列名词: 酯、油脂、皂化值、干性油、碘值、非离子型洗涤剂。

解答:

酯: 是指酸和醇之间脱水后的生成物。它包括无机酸酯和有机酸酯, 如硫酸酯、磷酸酯和羧酸酯。

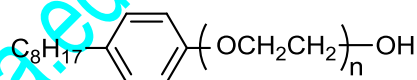
油脂: 是指高级脂肪酸与甘油之间形成的酯类化合物, 通常称为甘油三酯。

皂化值: 是完全水解 1 克油脂所需的氢氧化钾的毫克数。油脂在碱催化下的水解反应称为皂化。

干性油: 是指在空气中会逐渐变成有韧性的固态薄膜的油脂。油的这种结膜特性叫做干性。干性油通常是由不饱和脂肪酸组成的甘油三酯。

碘值: 是指 100 克不饱和脂肪酸甘油酯通过 $C=C$ 键的加成反应所能吸收的碘的质量(克)。碘值的大小反映了油脂的不饱和程度的高低, 它是油脂分析的一项重要指标。

非离子型洗涤剂: 是指一类中性的具有: $-(OCH_2CH_2)_nOH$ 结构单元的聚醚类表面活性剂。最常用的非离子型洗涤剂为:



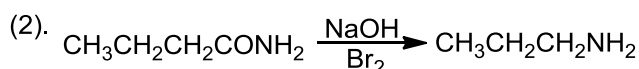
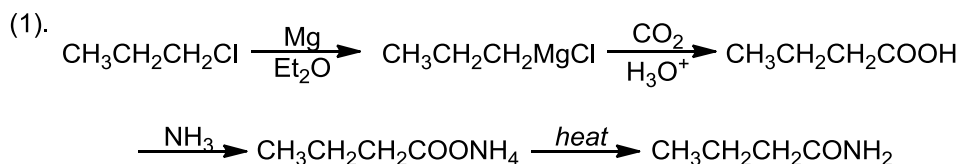
2. 试用方程式表示下列化合物的合成路线:

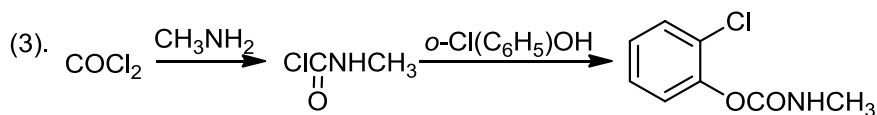
(1). 由氯丙烷合成丁酰胺;

(2). 由丁酰胺合成丙胺;

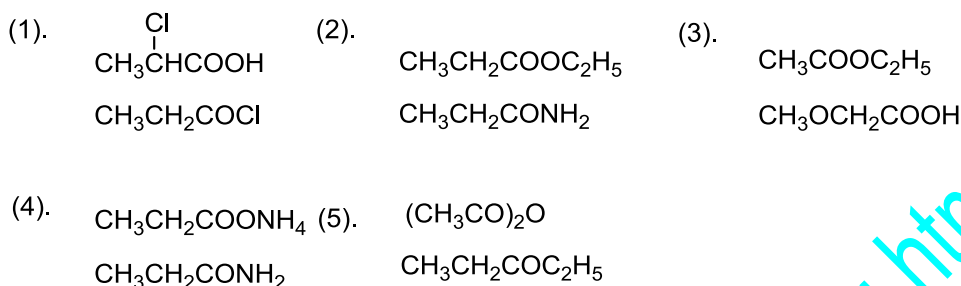
(3). 由邻氯苯酚、光气、甲胺合成农药“害扑威($o\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCONHCH}_3$)”:

解答:

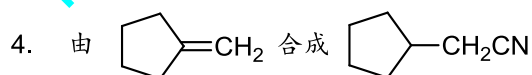
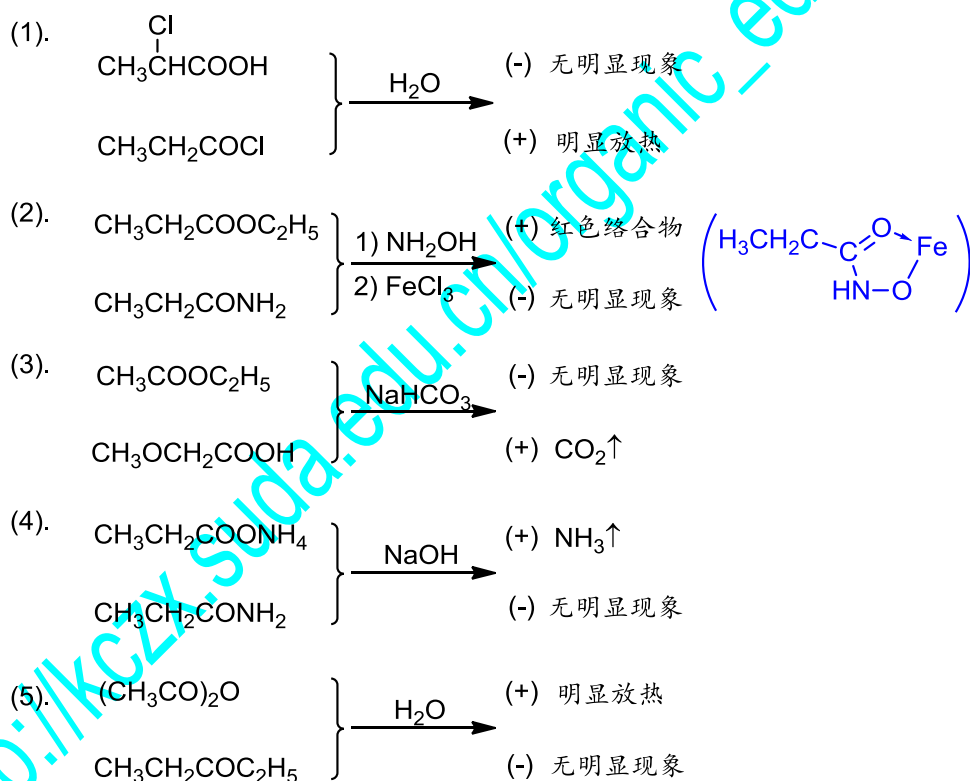




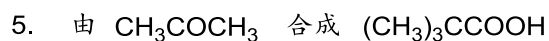
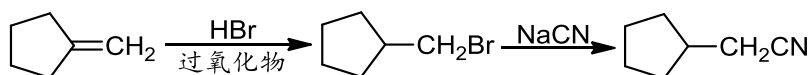
3. 用简单的反应来区别下列各组化合物:



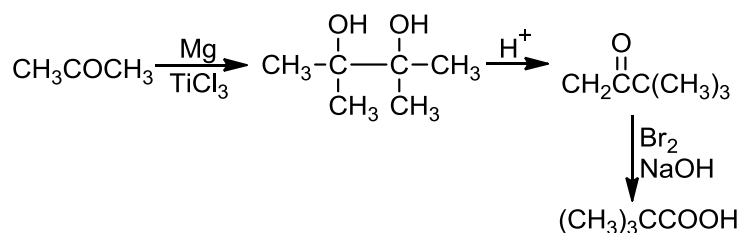
解答:



解答:

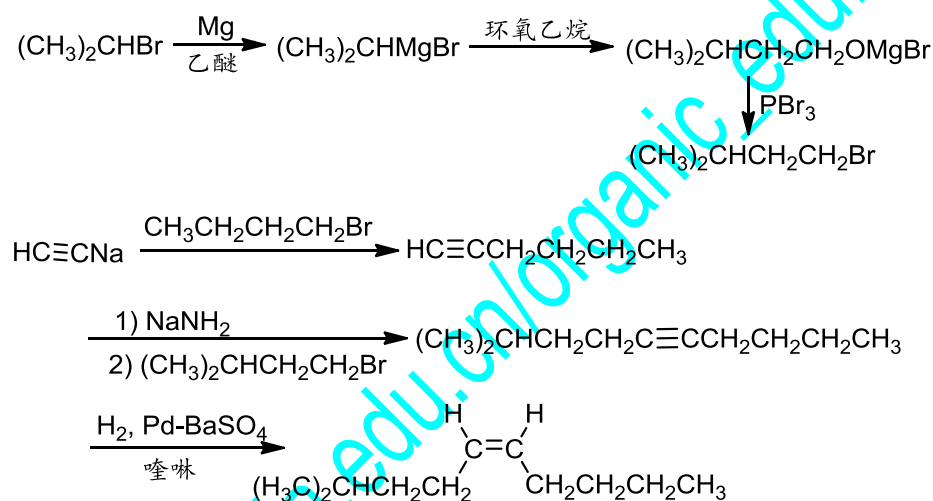


解答:



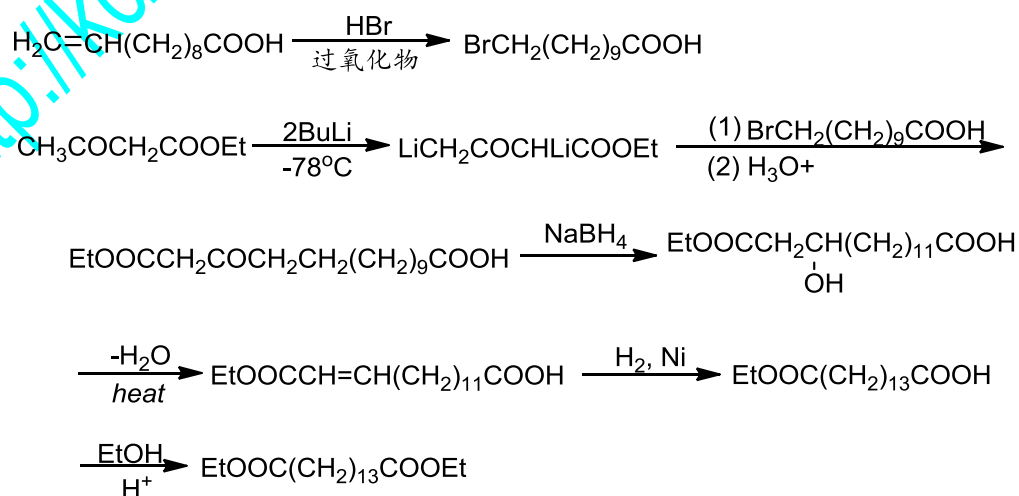
6. 由五个碳原子以下的化合物合成
- $$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$$

解答:



7. 由十一烯酸 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ 合成 $\text{EtOOC}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOEt}$

解答:



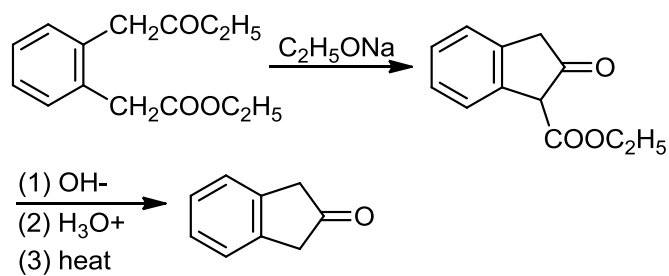
OC(=O)C1CCCCC1C(=O)O
 $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$
CCOC(=O)C1CCCC1C(=O)OCC
 $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$
CCOC(=O)C1CCCC1=O
 $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$
CCOC(=O)C1(C)CCCC1=O
 $\xrightarrow[\text{(2) H}_3\text{O}^+]{\text{(1) OH}^-}$
CC1(C)CCCC1=O
 $\xrightarrow[\text{heat}]{-\text{H}_2\text{O}}$
CCC1=CCCC1

$$\begin{array}{l} \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow{\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}} \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow[\text{then BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$$

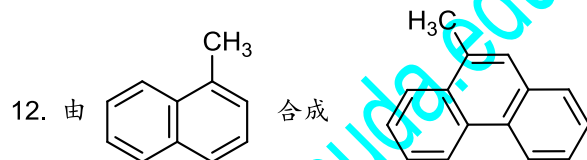
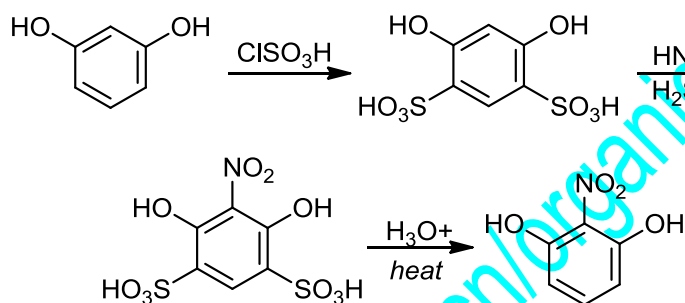
(1) OH^-
(2) H_3O^+
(3) *heat*

$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{COOH}$

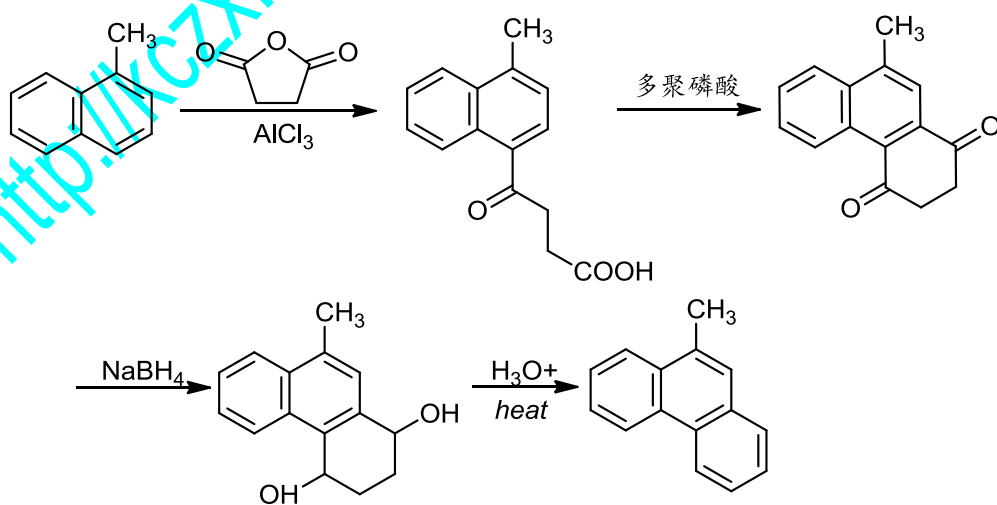
CC1=CC=CC=C1C.CC1=CC=CC=C1C>KMnO4>OC(=O)C1=CC=CC=C1C(=O)O1>LiAlH4>OC1=CC=CC=C1CO1>PBr3>BrCC1=CC=CC=C1CBrC1>NaCN>N#CCC1=CC=CC=C1CC#N1>CCO>Cl>N#CCC1=CC=CC=C1CC#N1

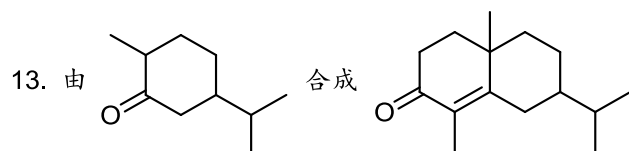


解答:

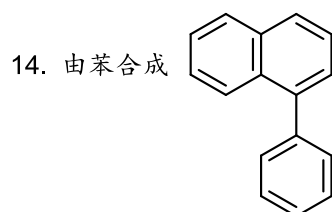
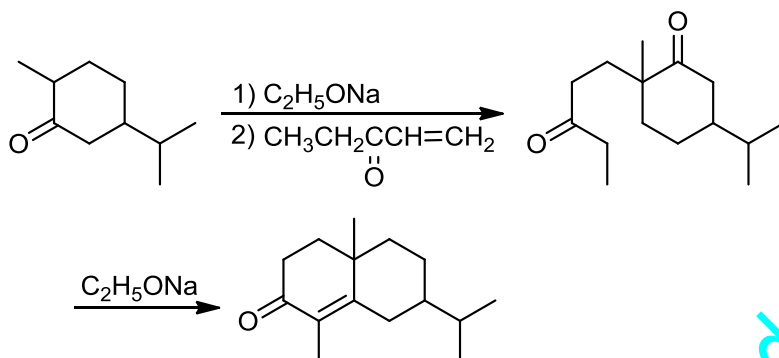


解答:

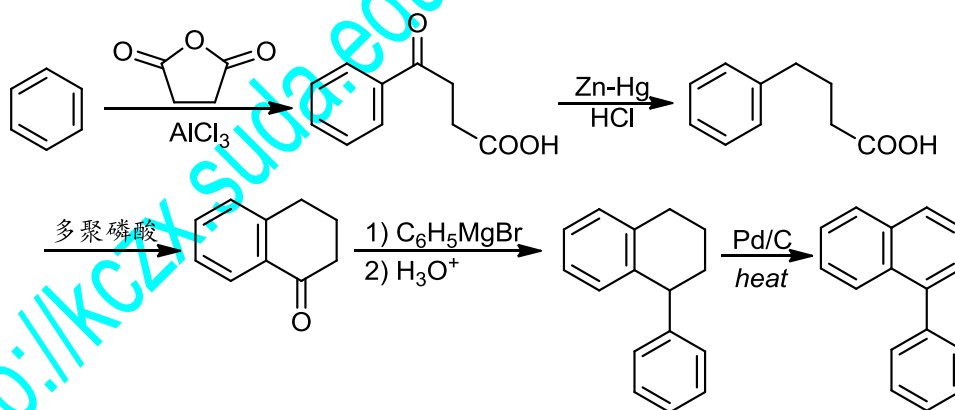




解答:



解答:



15. 某化合物 A 的熔点为 85°C , MS 分子离子峰在 480m/e , A 不含卤素、氮和硫。A 的 IR 在 1600cm^{-1} 以上只有 $3000\sim 2900\text{cm}^{-1}$ 和 1735cm^{-1} 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, m.p. $62\sim 63^{\circ}\text{C}$, 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中和当量为 242

的羧酸，求 A 和 B 的结构。（注：此题有误，中和当量为 242 的羧酸改为中和当量为 256）。

解答：

A 的分子离子峰 $m/e=480$ ，A 的分子量为 480。

由题意，A 可用 NaOH 进行皂化，A 为酯， 1735cm^{-1} 是 $>\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动， $3000\sim 2900\text{cm}^{-1}$ 为饱和烃基的 C-H 伸缩振动，IR 没有 $\text{C}=\text{C}$ 双键吸收峰，故 A 为饱和一元酸（C）和饱和一元醇（B）生成的酯。

由题意知：B 氧化得羧酸分子量应为 256，故 B 的分子量为 242，B 为 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ 。因为羧酸的 $-\text{COOH}$ 中 $-\text{OH}$ 与醇 $-\text{OH}$ 中的 H 失水而生成酯，所以 C 的分子量为 256，故 C 的结构为 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 。

综上所述：A 的结构为： $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$ ，B 的结构为 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ 。

16. 请用概念图或者思维导向图的形式写出羧酸/羧酸衍生物的性质和相互转化关系反应图。

解答：见问题 13-6.