

问题 14-1 用化学方法区别下列各组化合物:



(1) c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-] 和 CH3CH2NO2 $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ (-) (+) 溶解

(2) c1ccc(cc1)O 和 O=[N+]([O-])c1cc(O)cc([N+](=O)[O-])cc1 $\xrightarrow{\text{NaHCO}_3}$ (-) (+) $\text{CO}_2 \uparrow$

方法二:

(1) c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-] 和 CH3CH2NO2 $\xrightarrow{\text{HNO}_2}$ (-) (+) 绿色结晶
加碱溶解, 成红色。

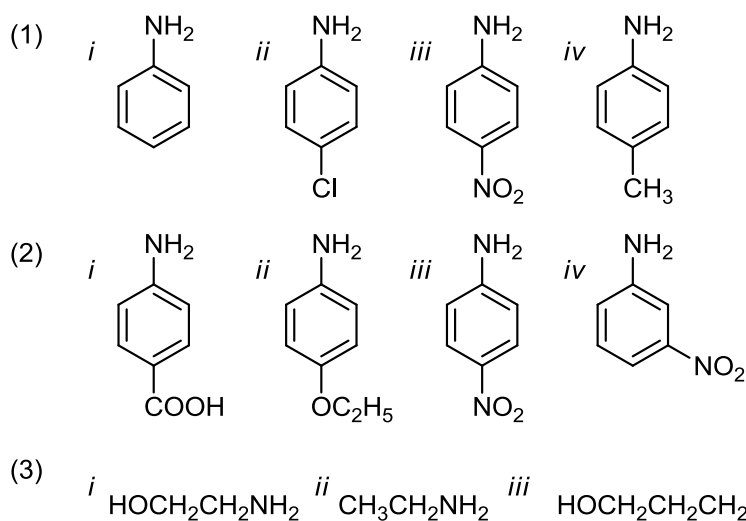
(2) c1ccc(cc1)O 和 O=[N+]([O-])c1cc(O)c([N+](=O)[O-])cc1 $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ (+) 沉淀 (-)

问题 14-2 命名下列化合物:



- (1). N-甲基-N-乙基苯胺; (2). β -萘胺; (3). 对二甲氨基苯胺;
(4). N,N-二甲基苯胺; (5). 烯丙胺; (6). 溴化三甲基乙烯基铵.

问题 14-3 比较下列化合物的碱性强弱:



解答: 碱性由强到弱为:

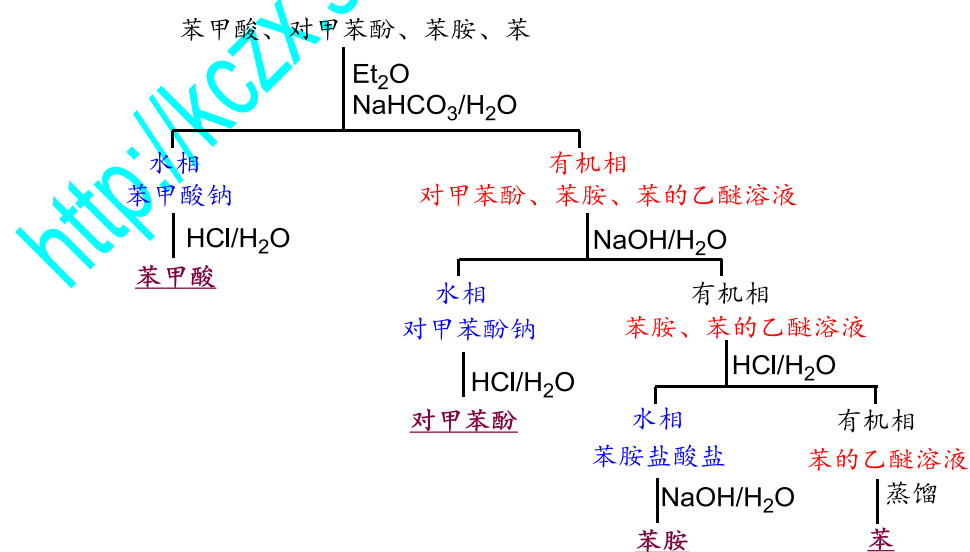
(1). $iv > i > ii > iii$; (2). $ii > iv > iii > i$; (3). $ii > iii > i$.

问题 14-4 用化学方法鉴别: 乙胺、二乙胺和三乙胺。

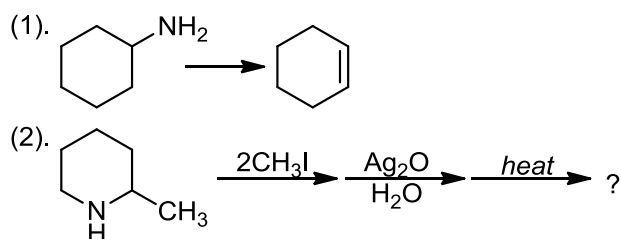
解答: 略, 见课件胺的通性, 磺酰化反应: Hinsberg 反应。

问题 14-5 简要写出用酸、碱和有机溶剂分离提纯苯甲酸、对甲苯酚、苯胺和苯等混合物的方法。

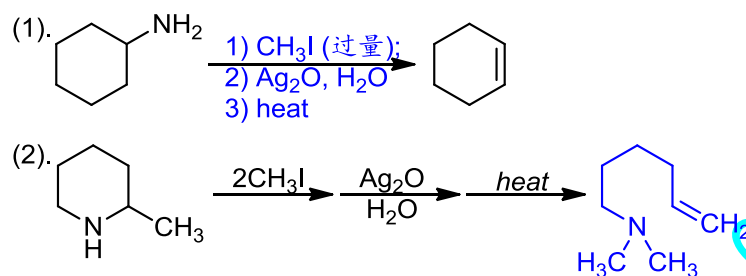
解答:



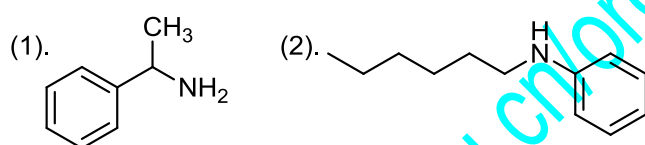
问题 14-6 完成下列反应式:



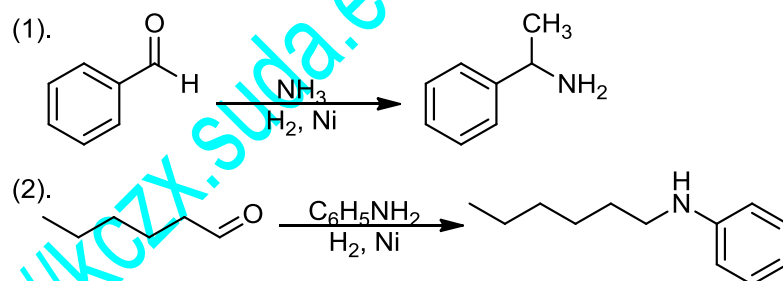
解答:



问题 14-7 如何通过还原氨化的方法制备下列胺:

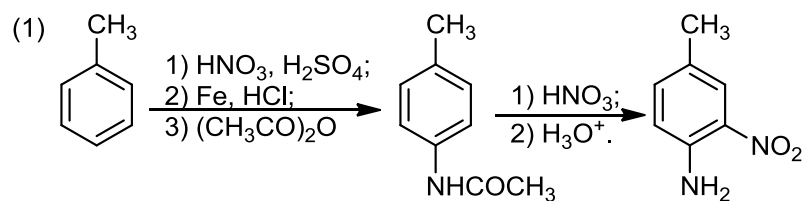


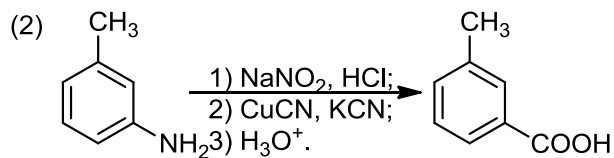
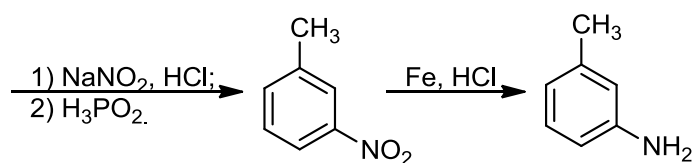
解答:



问题 14-8 以甲苯为主要原料合成下列化合物: 间甲苯胺、间甲苯甲酸。

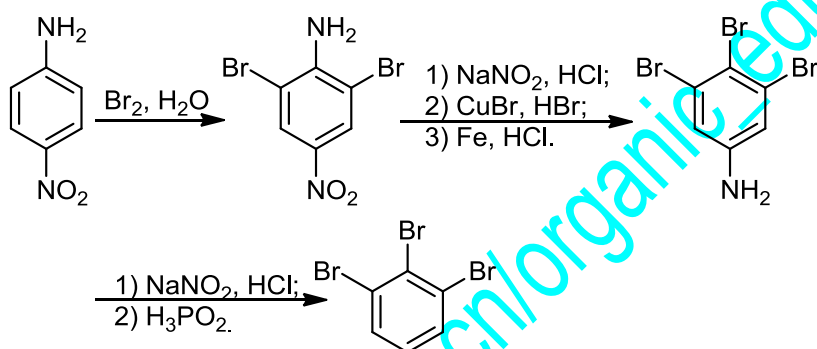
解答:





问题 14-9 以硝基苯胺为起始原料合成 1,2,3-三溴苯.

解答:



课后习题:

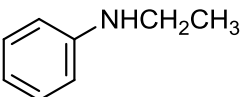
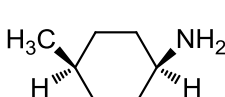
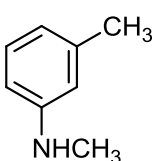
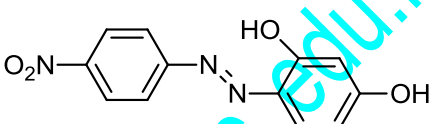
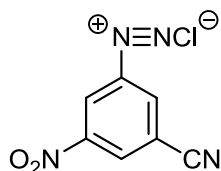
1. 给出下列化合物名称或写出结构式。

(1). 对硝基氯化苄

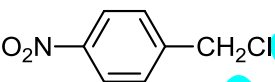
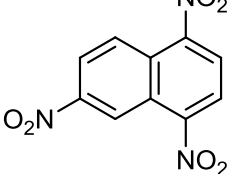
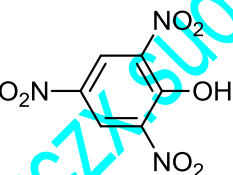
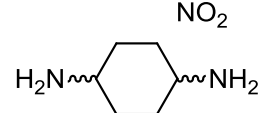
(2). 1,4,6-三硝基萘

(3). 苦味酸

(4). 1,4-环己基二胺

(5). *N,N*-二甲基乙胺(6). $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (7). $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ (8). $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ (9). (10). (11). (12). (13). 

解答:

(1). (2). (3). (4). (5). $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$

(6). 3-氨基戊烷

(7). 异丙胺

(8). 二甲基乙基胺

(9). *N*-乙基苯胺

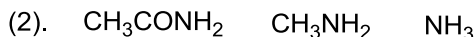
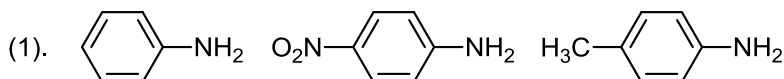
(10). 顺-4-氨基-1-甲基环己烷

(11). *N*-甲基间甲苯胺

(12). 2,4-二羟基-4'-硝基偶氮苯

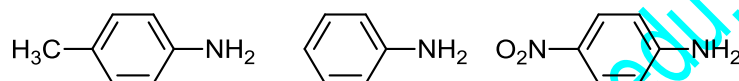
(13). 氯化 3-氰基-5-硝基重氮苯

2. 按其碱性的强弱排列下列各组化合物, 并说明理由。

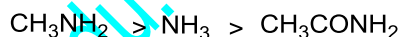


解答:

(1). 苯胺分子中存在苯环的 π 键与 N 原子上的含孤对电子(p 电子)的 p 轨道间的 p- π 共轭作用。苯环上连接拉电子取代基, 如硝基时, p- π 共轭的结果会使 N 上的电子云密度进一步下降, 因而碱性减弱; 与之相反, 苯环上连接给电子取代基时, 苯环上电子云密度的增高会降低因 p- π 共轭作用引起的 N 上的电子云密度的降低程度, 因而碱性增强:



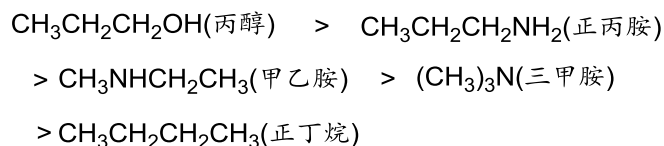
(2). 甲基具有给电子诱导效应, 氨分子一个氢原子被甲基取代后, 氮原子接受质子或提供电子对的能力提高, 碱性增强。而氨分子一个氢被乙酰基取代后, 氮原子的 p 轨道与羰基的 π 键之间存在 p- π 共轭, 结果导致氮上的电子密度明显降低, 氧原子上的电子云密度升高, 因此碱性增强:



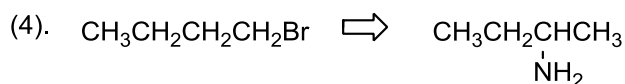
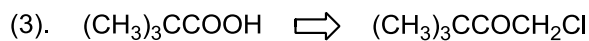
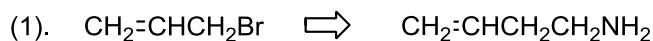
3. 比较正丙醇、正丙胺、甲乙胺、三甲胺和正丁烷的沸点高低并简明说明理由。

解答:

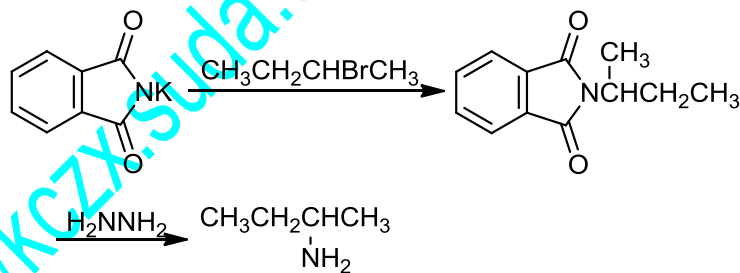
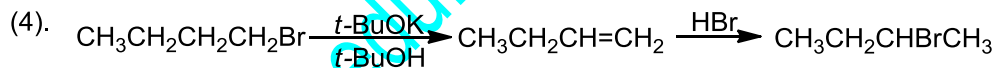
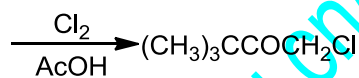
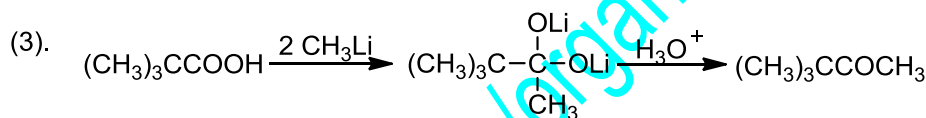
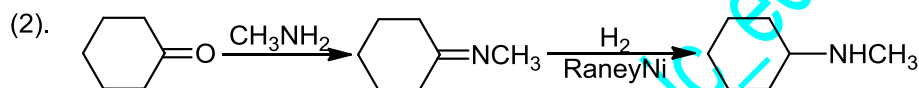
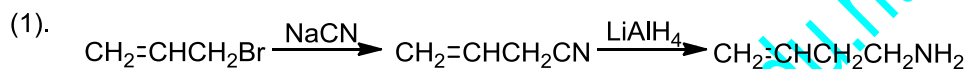
醇羟基的极性比氨基的极性大, 因此形成的分子间氢键较强, 所以丙醇的沸点比丙胺的高。正丙氨分子 N 上含有两个能形成氢键的氢原子, 甲乙胺只含有一个, 而三甲胺则无。因此, 正丙胺分子间已形成较强的氢键, 甲乙胺次之, 而三甲胺不能形成分子间氢键, 这是引起三种胺沸点不同的主要原因。三甲胺 C—N 的键属于极性键, 分子间存在偶极相互作用, 而正丁烷分子间只存在范德华色散力作用, 因此三甲胺的沸点要高于正丁烷的沸点。



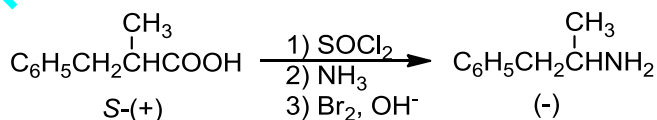
4. 如何完成下列的转变:



解答:



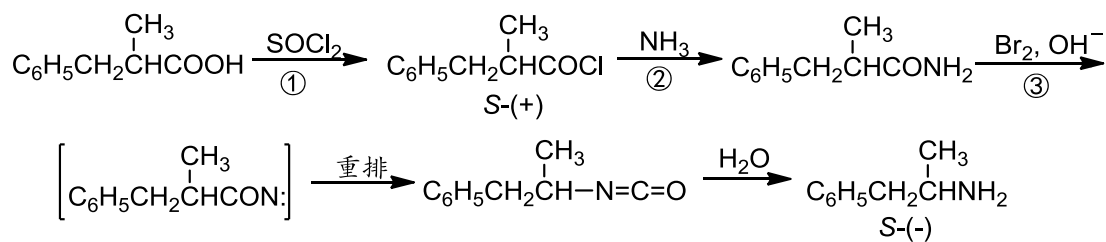
5. 完成下列各步反应, 并指出最后产物的构型是(R)或(S)。



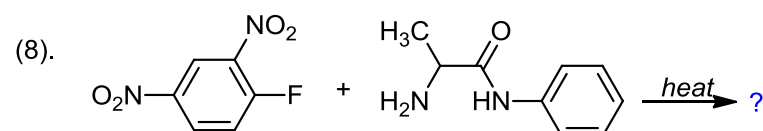
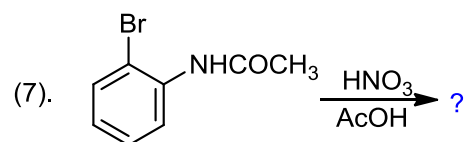
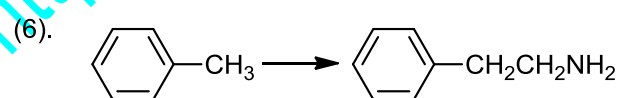
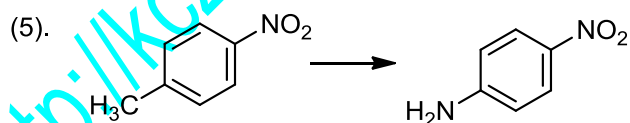
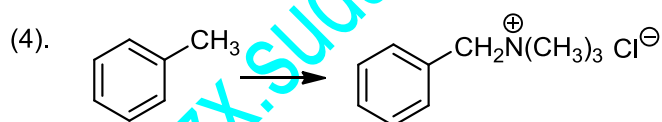
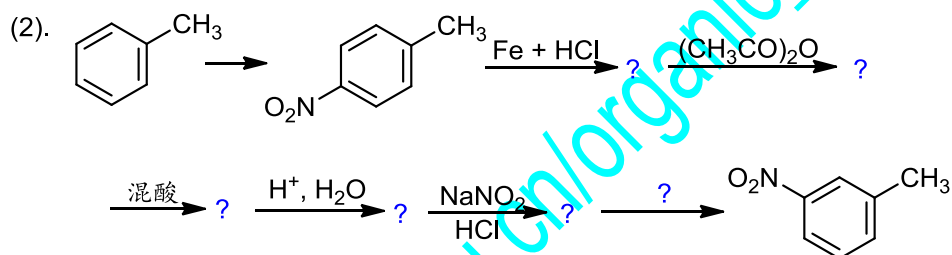
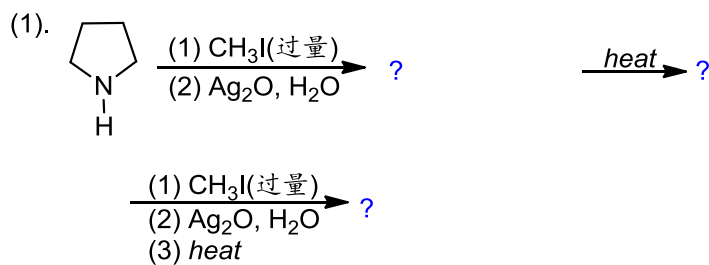
解答:

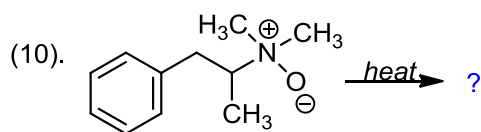
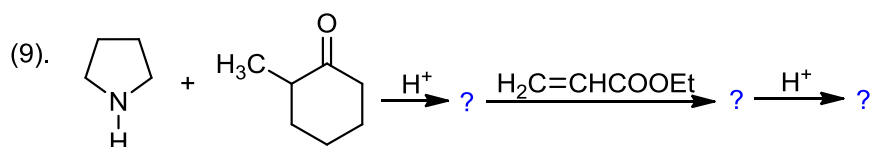
在步骤①中, 未涉及手性碳相连的四个σ键的断裂。步骤②也未涉及。

步骤③中虽然涉及手性碳相连的一个σ键, 但重排过程中手性碳的构型并未发生翻转。因此, 可以确定最后产物的构型仍然是(S)-型。

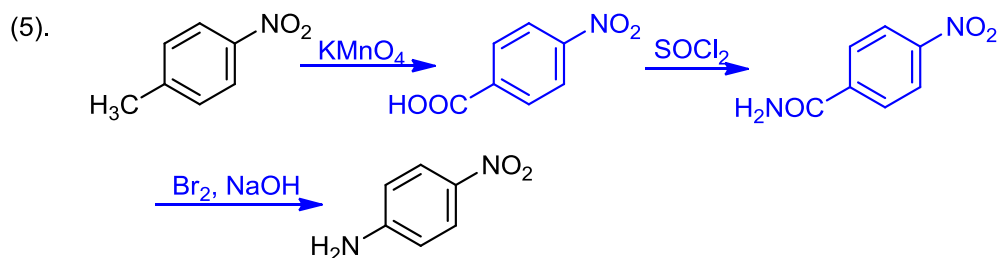
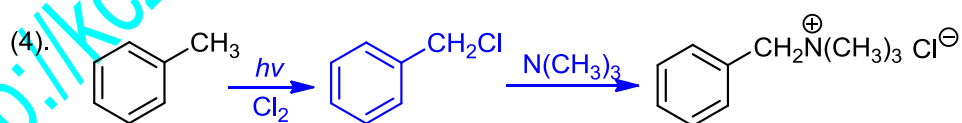
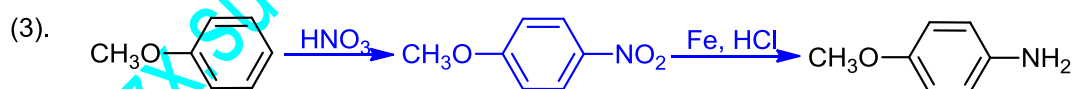
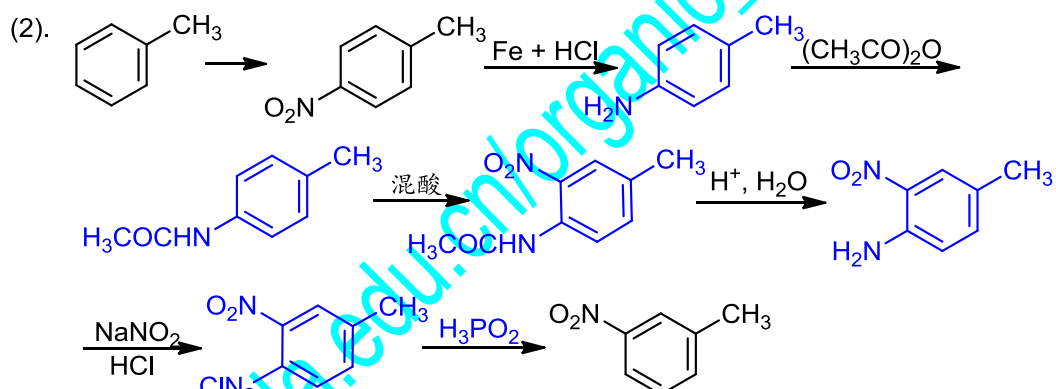
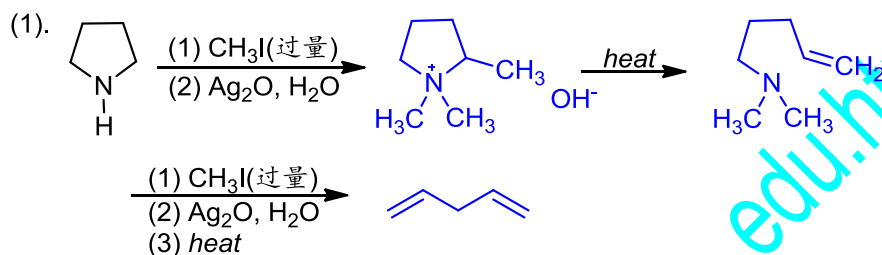


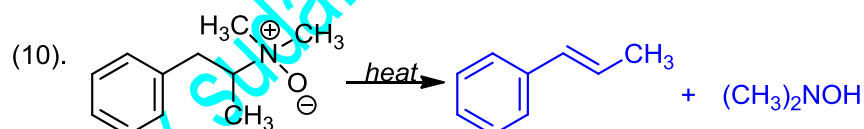
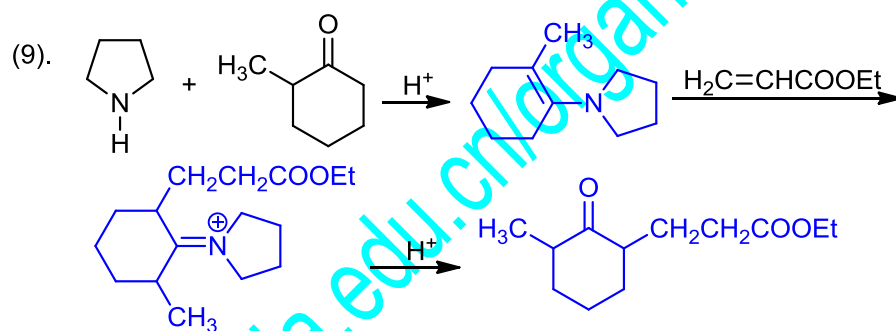
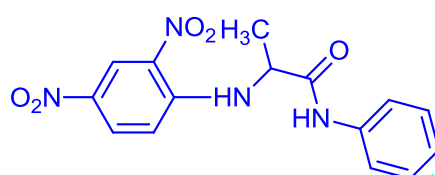
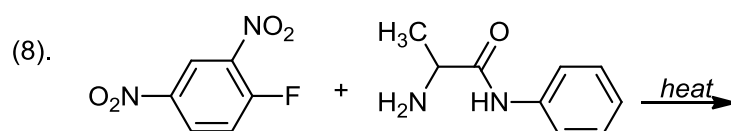
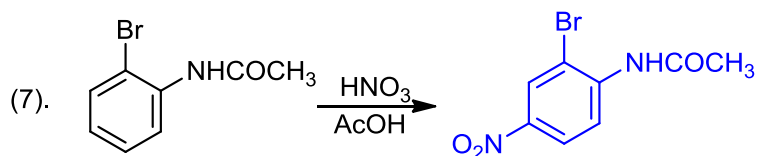
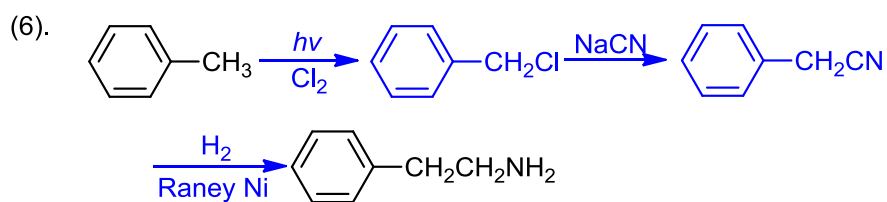
6. 完成下列反应:



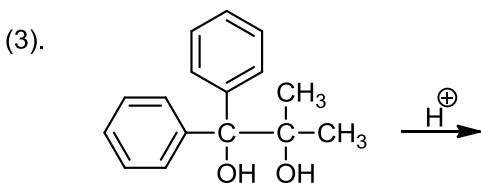
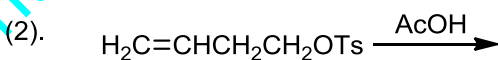
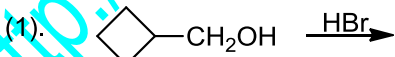


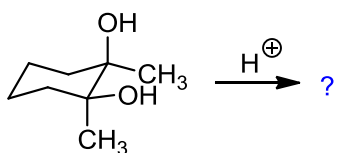
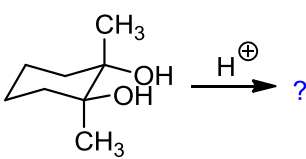
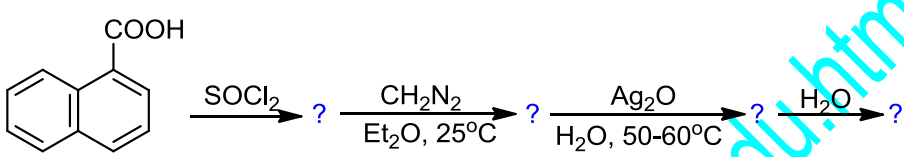
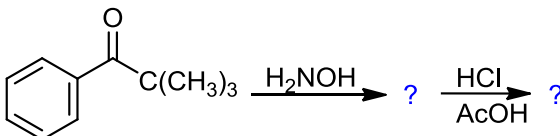
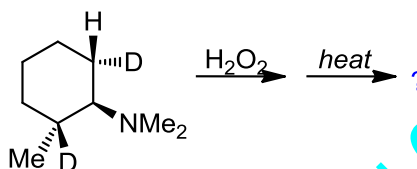
解答:



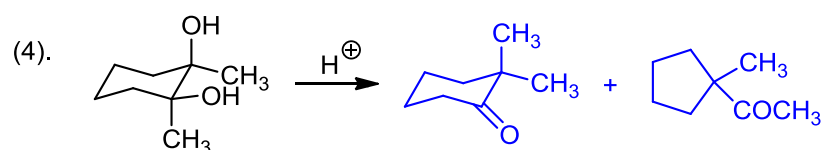
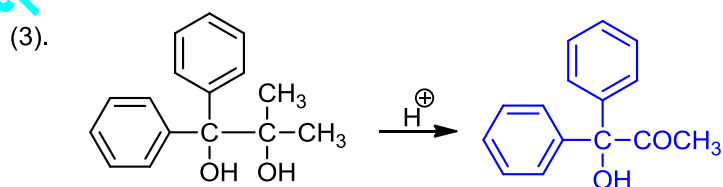


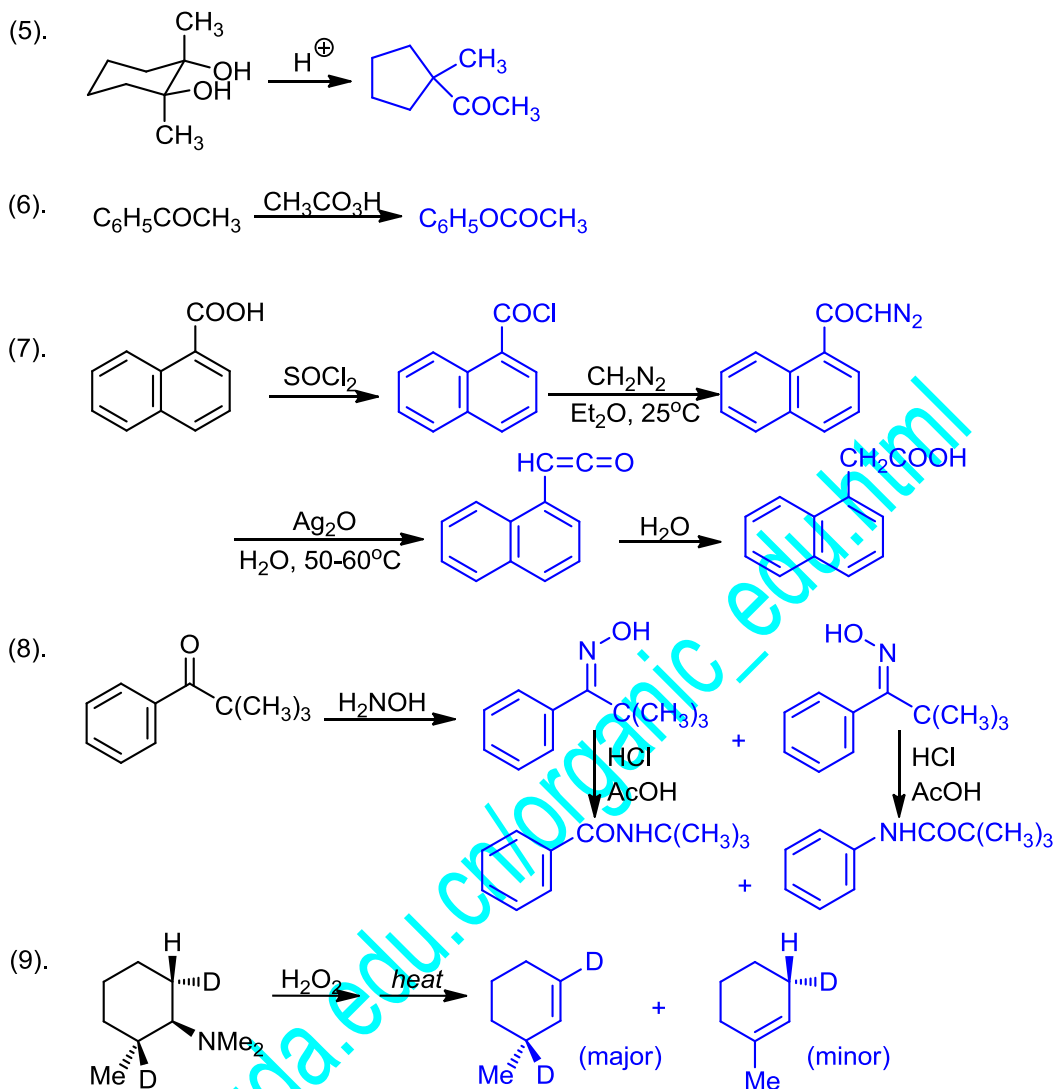
7. 指出下列重排反应的产物:



- (4). 
- (5). 
- (6). $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}}$?
- (7). 
- (8). 
- (9). 

解答:





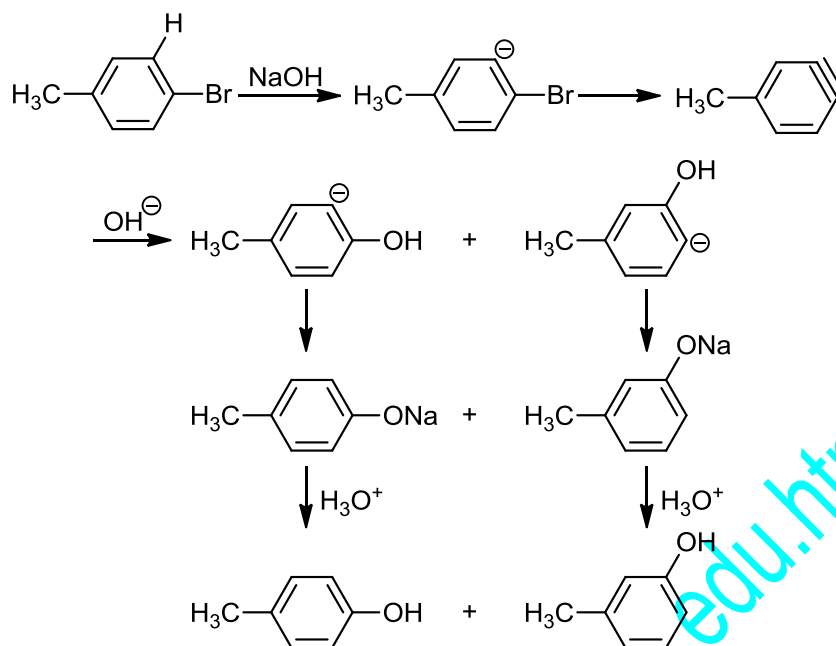
8. 解释下述实验现象:

(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。

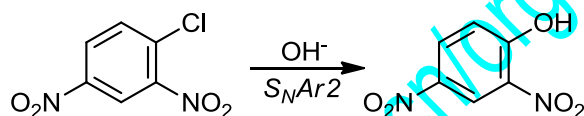
(2). 2,4-二硝基氯苯可由氯苯硝化而得,但是如果反应液用碳酸氢钠水溶液洗涤除酸,则得不到产品。

解答:

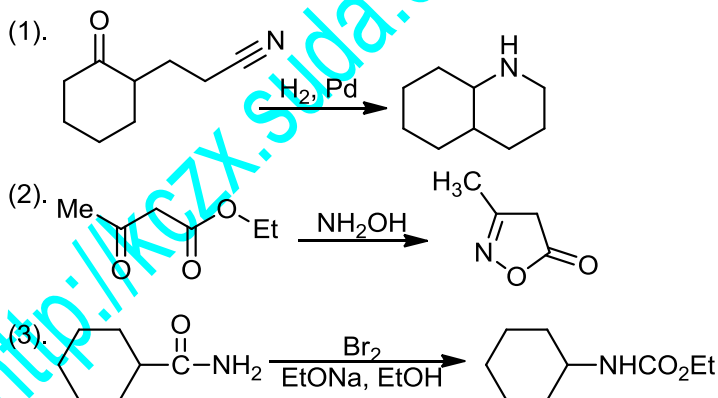
(1). 在高温下,作为强碱可以攫取芳环上的质子,然后形成苯炔中间体。
具体过程为:



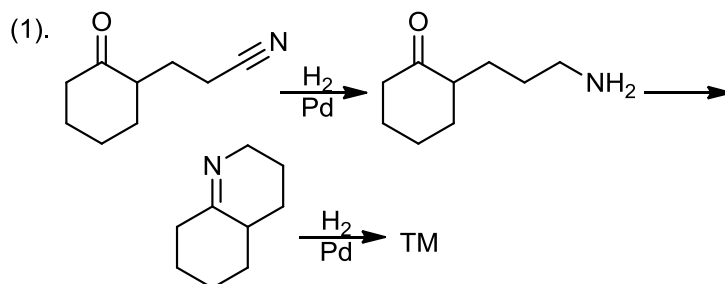
(2). 这是因为 2,4-二硝基氯苯可以在碱性条件下发生取代反应, 形成 2,4-二硝基苯酚。

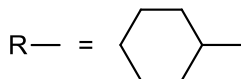
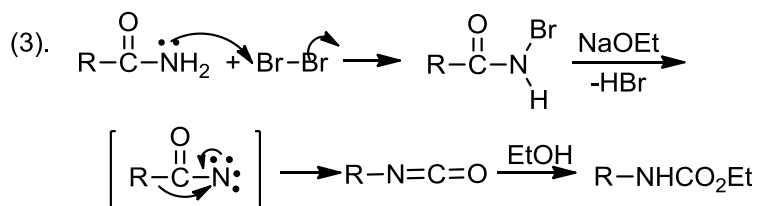
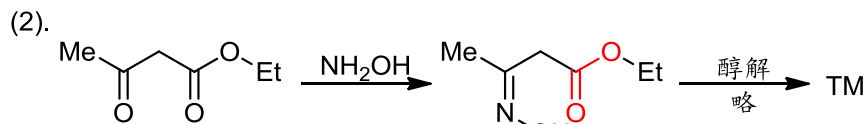


9. 写出下列反应的反应历程。



解答:



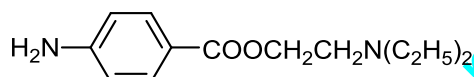


10. 从指定的原料合成:

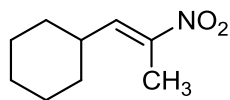
(1). 从环己酮和 HCN 合成环己酮;

(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;

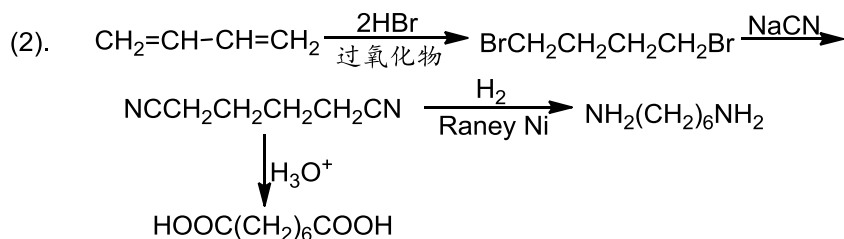
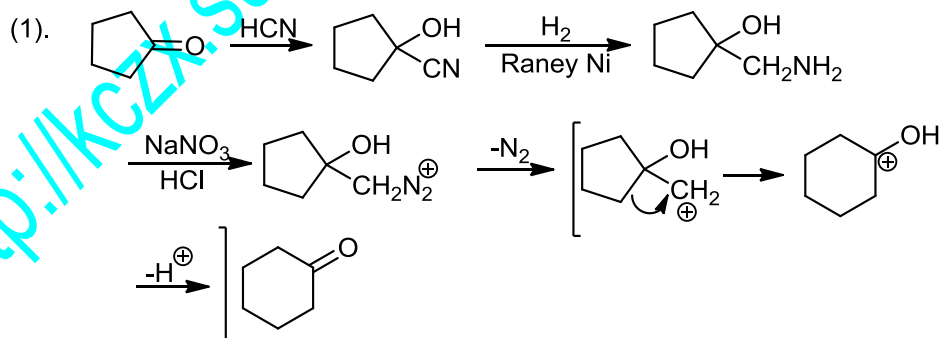
(3). 从乙醇、甲苯及其他无机原料合成普鲁卡因:



(4). 从简单的开链化合物合成:



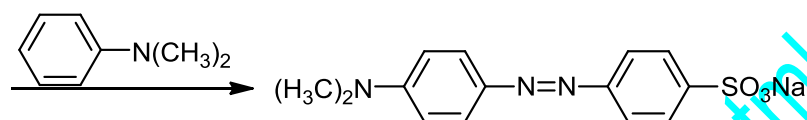
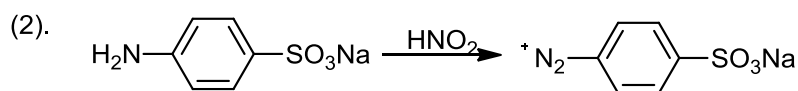
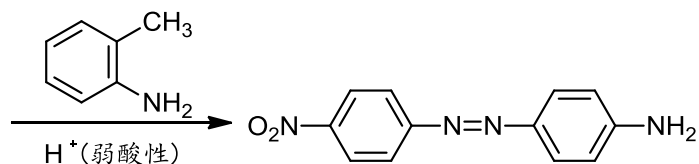
解答:



CN(C)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)S(=O)(=O)[O-].[Na+]

(1).

Cc1cc(N)ccc1C(=O)O $\xrightarrow{\text{Ac}_2\text{O}}$ CC(=O)Nc1cc(C)ccc1 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ CC(=O)Nc1cc(C)ccc1[N+](=O)[O-] $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$ OC(=O)c1cc(N)ccc1[N+](=O)[O-] $\xrightarrow{\text{HNO}_2}$ OC(=O)c1cc([N+]=[N])ccc1[N+](=O)[O-]



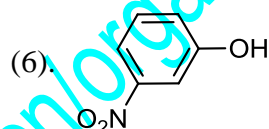
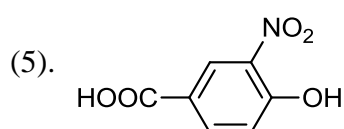
12. 从甲苯或苯为原料合成下列化合物:

(1). 间氨基苯乙酮;

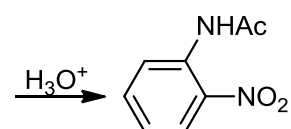
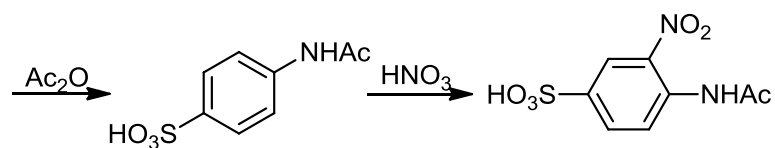
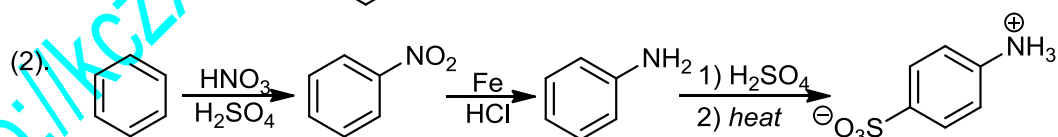
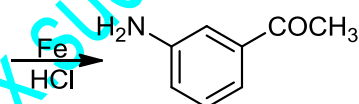
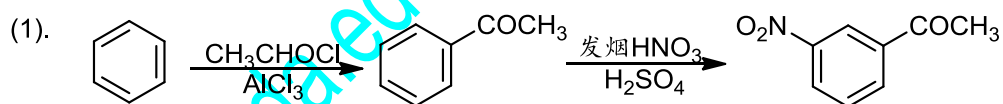
(2). 邻硝基苯胺;

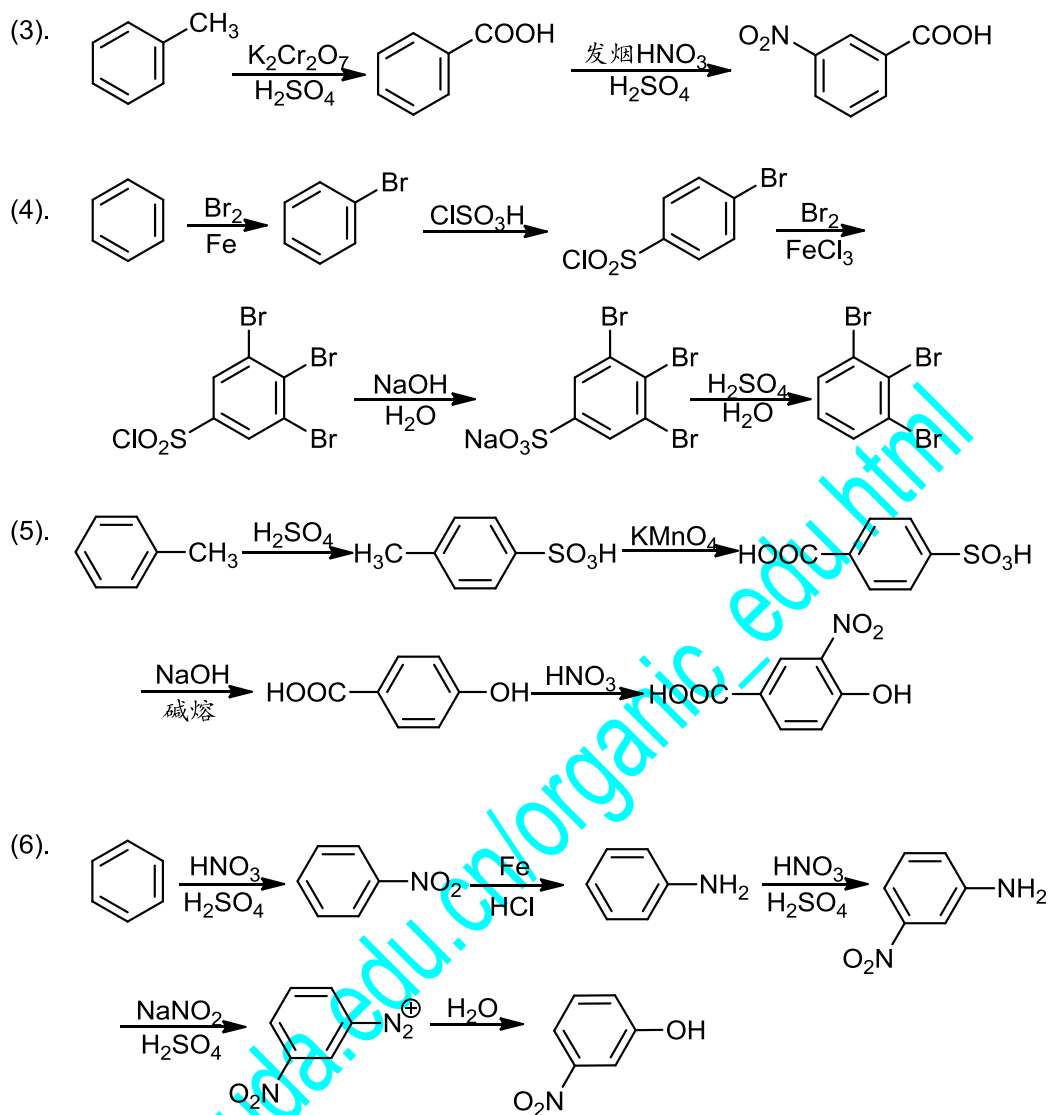
(3). 间硝基苯甲酸;

(4). 1,2,3-三溴苯



解答:





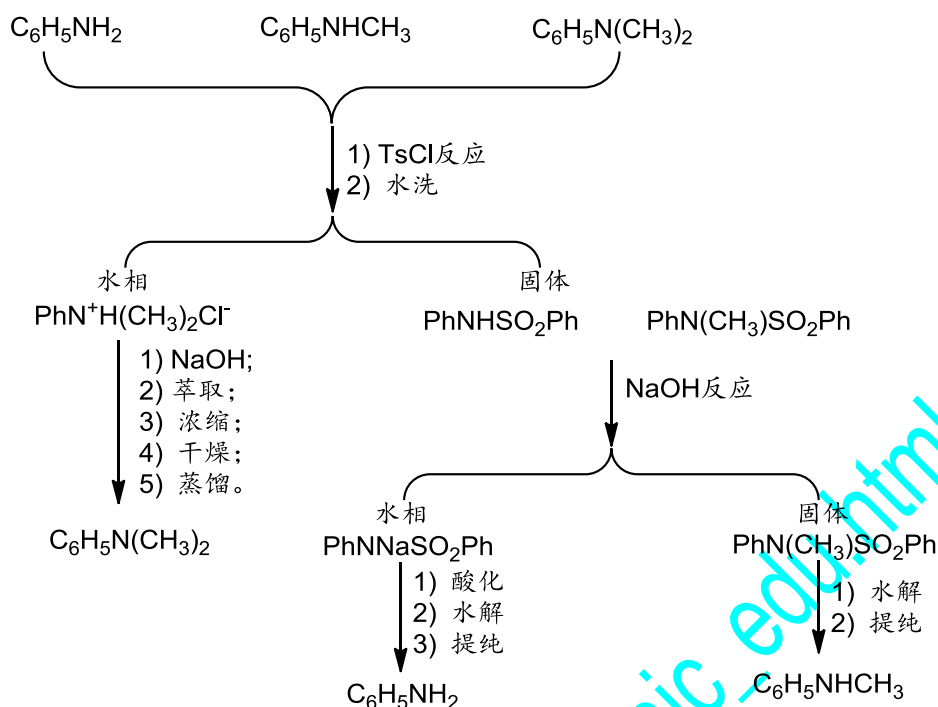
13. 试分离提纯下列各组化合物:

(1). 苯胺, N-甲基苯胺, N,N-二甲基苯胺.

(2). 苯甲酸, 对甲苯酚, 对甲苯胺.

解答:

(1). 苯胺, N-甲基苯胺, N,N-二甲基苯胺的分离与提纯:



(2). 苯甲酸, 对甲苯酚, 对甲苯胺分离与提纯参见课本插图 14-5.

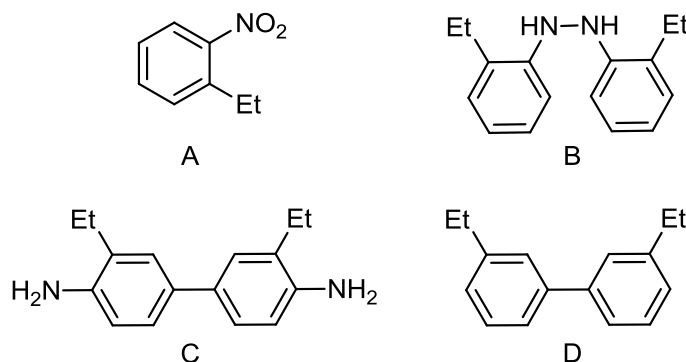
14. 利用简便的化学试剂鉴别: 丙胺, 甲基乙基胺, 三甲胺.

解答: 参加课本插图 14-4.

15. 某化合物 $C_8H_9NO_3$ (A) 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:

化合物 A ($C_8H_9NO_3$) 不饱和度为 5。从产物 D 可以推测 A 含有一个苯环和一个乙基。另一个为硝基。另外, 硝基与乙基互相处于邻位。故 A 的结构式为:

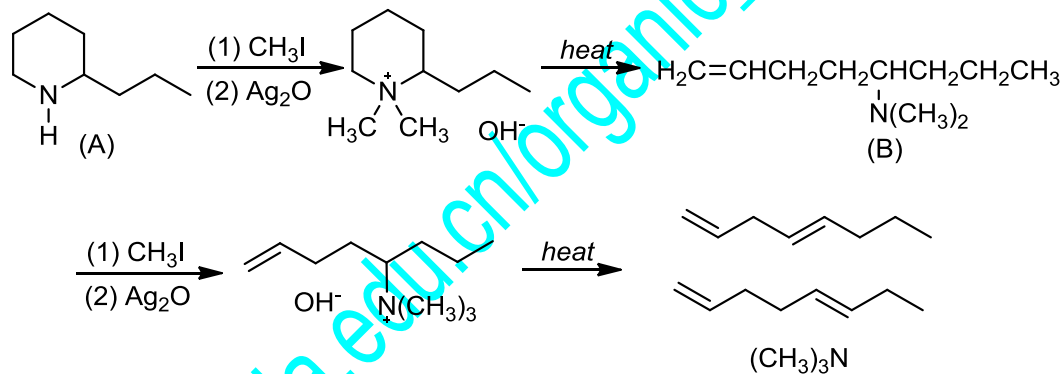


16. 某化合物 A, 分子式为 $C_8H_{17}N$, 其核磁共振谱无双重峰, 它与 2mol 碘甲烷反应, 然后与 Ag_2O (湿) 作用, 接着加热, 则生成一个中间体 B, 其分子式为 $C_{10}H_{21}N$ 。B 进一步甲基化后与湿的 Ag_2O 作用, 转变为氢氧化物, 加热则生成三甲胺, 5-辛二烯和 1, 4-辛二烯混合物。写出 A 和 B 的结构式。

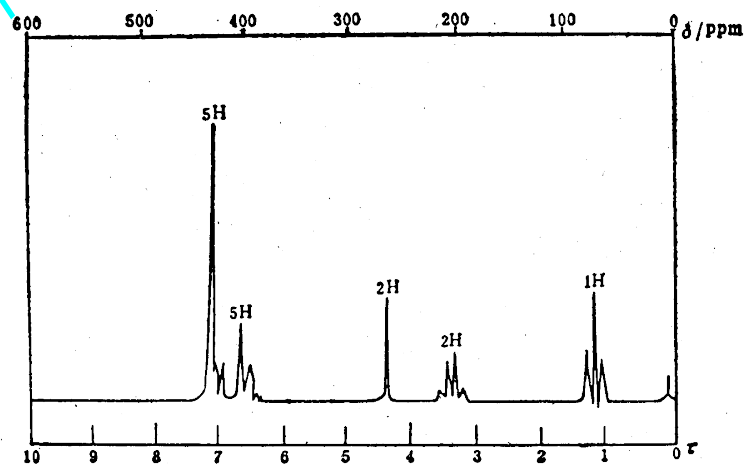
解答:

分子式为 $C_8H_{17}N$ 的化合物 A 含有一个不饱和度。由于该化合物的 NMR 谱无双重峰, 说明分子内无 $CHCH_3$ 结构单元。由 A 可以与 2mol 碘甲烷反应, 在经与 Ag_2O 反应, 加热分解后得到的化合物 B 的碳原子数比 A 的碳原子数多 2 个这些事实, 可以断定该化合物为环状仲胺。

由最终热解产物的结构, 可以推测化合物 A、B 及相应的反应为:



17. 化合物 A 分子式为 $C_{15}H_{17}N$ 用苯磺酰氯和 KOH 溶液处它没有作用, 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, 是推导出化合物 A 的结构式。

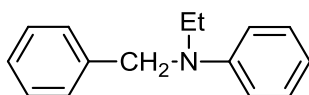


解答:

由分子式 $C_{15}H_{17}N$ 可以算出化合物 A 的不饱和度为 8 (两个苯环)。

用苯磺酰氯和 KOH 溶液处理它没有使用, 说明 A 为叔胺化合物。

由 1H NMR 谱可以看出, 化学位移 δ 值 6-8 处含两个苯环, 每个苯环上有 5 个氢原子。 δ 值 ~4.3 处 2H 为单峰, 说明分子内含有一个孤立的 CH_2 结构单元。 δ 值 3.3 和 δ 值 1.1 处的三重峰和四重峰, 表明分子内含有一个 CH_2CH_3 结构单元。综合上述分析, 可以推测化合物 A 的结构式:



18. 请用概念图或者思维导图的形式总结芳香烃衍生物的合成方法.

解答: 从重氮盐法合成的方法有:

