

成环秘籍

与目前仍在孤独地坚持学习有机化学的竞赛同学共勉

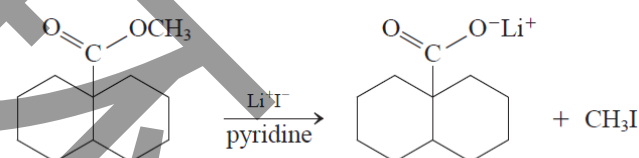
裴 坚

2020 年春

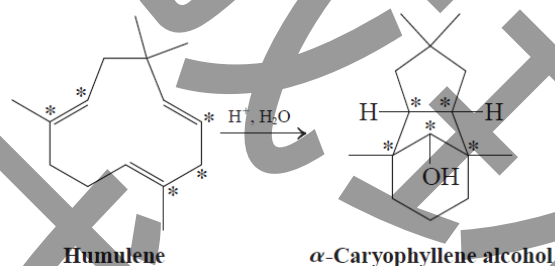
第二卷
有机反应机理初级

第1题 硫酰氯(SO_2Cl_2)是一种液体,作为氯气的替代品可用于烷烃的氯化,请为硫酰氯与 CH_4 反应生成一氯化物的机理。

第2题 请为以下转换提供合理的转换过程,并为自己所提供的机理提供可能的实验方案:

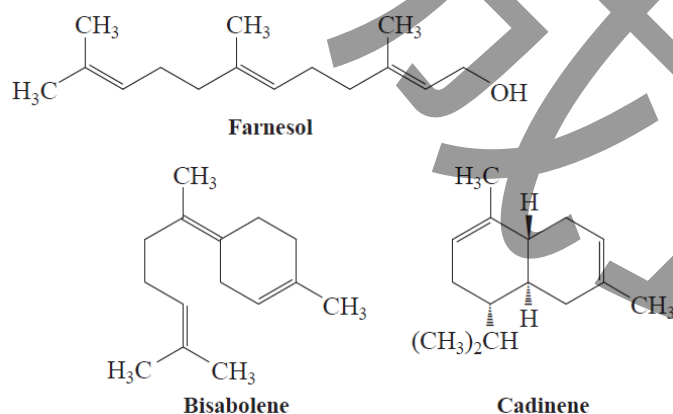


第3题 请为以下转换提供合理的中间体(提示:其中可能包括酸性条件下的双键顺反构型转化、环化、以及重排):



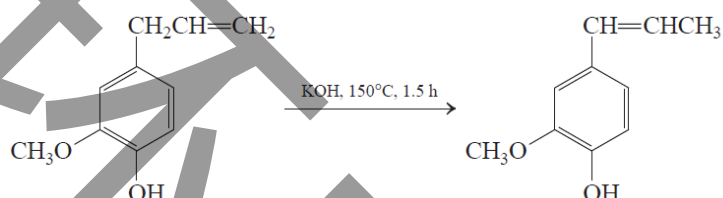
第4题 请为乙炔与 HgCl_2 水溶液反应提供合理的中间体和产物。

第5题 Farnesol(法尼醇)是能使紫丁香花闻起来很香的主要成分。它在加热下用浓 H_2SO_4 处理将可以先转化为(红没药烯) bisabolene, 最终转化为杜松烯(cadinene)。杜松烯是杜松和雪松挥发精油的成分之一。请为这些转换提供合理的中间体。

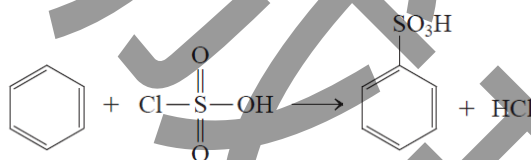


第6题 焦磷酸牻牛儿醇酯 (geranyl pyrophosphate)在生物体中可以转化为碳正离子, 然后生成天然产物樟脑 (camphor)、柠檬烯 (limonene)和 α -蒎烯 (α -pinene)。请为这些转化提供合理的中间体。

第7题 请为以下转换提供合理的中间体:

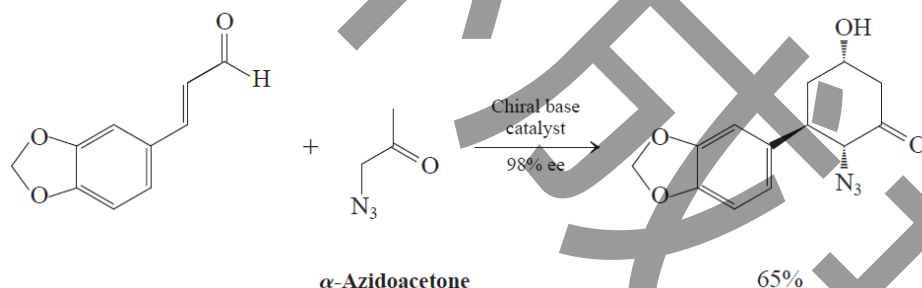


第8题 请为以下转换提供合理的中间体:

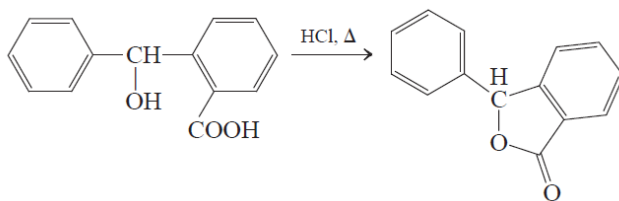


第9题 请为将1-苯丙酮还原为丙苯的 Wolff-Kishner 还原提供合理的中间体。

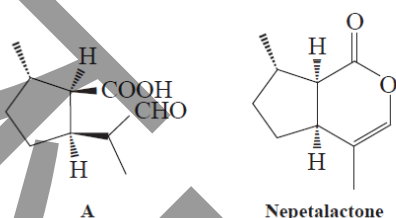
第10题 古希腊和古罗马的医生, 如希波克拉底 (Hippocrates)和老普林尼 (Pliny the Elder), 发现Amaryllidaceae属野花(如水仙花)的提取物对疣子和皮肤肿瘤具有良好的疗效。这些提取物含有一些已知的有效抗癌活性物质, 但含量很少, 且结构复杂 (如(+)-*trans*-dihydrolycoricidine), 它们的合成非常具有挑战性。请为以下转换提供合理的中间体:



第11题 请为以下转换提供两种反应机理, 并采用合理的方法证明你所提出的反应机理:

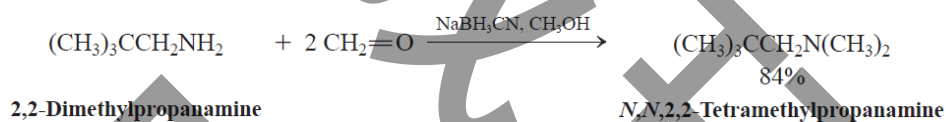


第 12 题 请为在化合物 A 在酸性条件下转化为 Nepetalactone 合理的反应中间体：

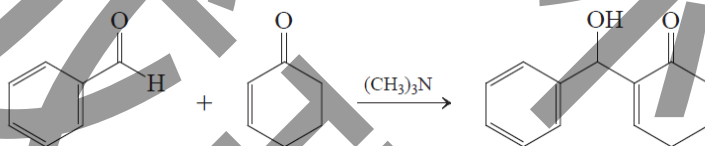


第 13 题 1,3-丁二醇在 CrO_3 氧化下生成 γ -丁二酯。请画出此转换的合理中间体。

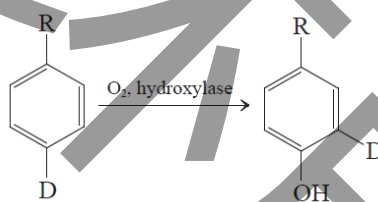
第 14 题 请为以下转换提供合理的中间体：



第 15 题 请为以下转换提供合理的中间体：



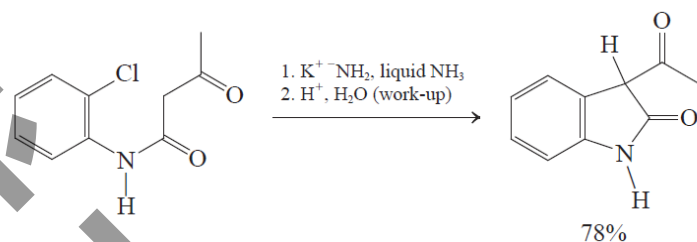
第 16 题 请为以下转换提供合理的中间体：



提示：氧气在 hydroxylase 作用下转化为 HOOH 。

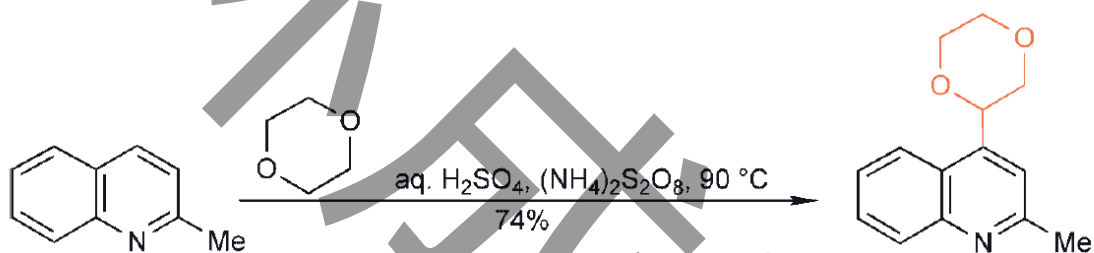
第 17 题 3-溴苯甲醚在 $\text{Pd}(0)$ 催化下与 2-甲基丙胺反应生成 3-甲氧基-N-(2-甲基丙基)-苯胺。请为此转换提供合理的中间体：

第 18 题 请为以下转换提供合理的中间体：

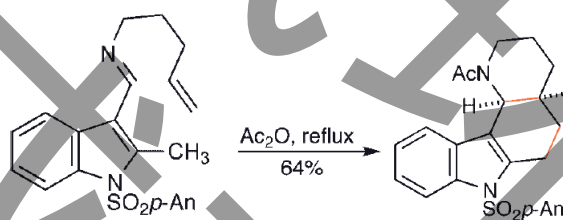


提示：第一步转换至少需要 3 当量氨基钾。

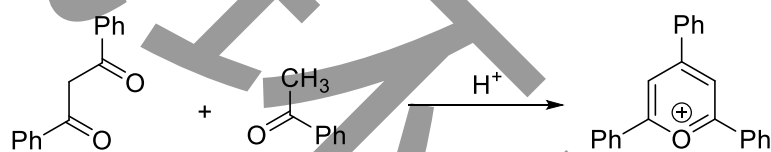
第 19 题 请为以下转换提供合理的中间体：



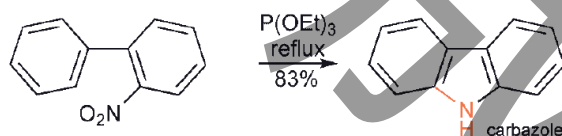
第 20 题 请为以下转换提供合理的中间体：



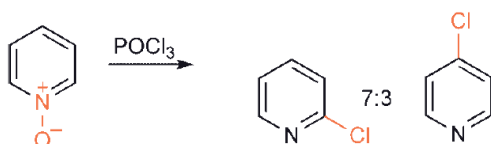
第 21 题 请为此转换提供两种可能的机理，你认为哪一种更为合理？



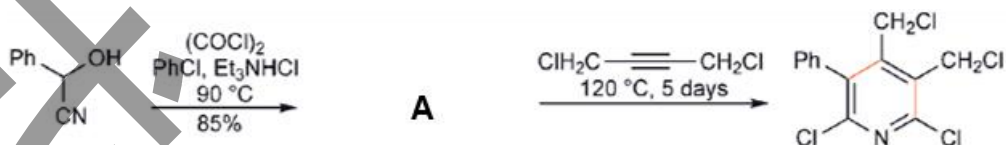
第 22 题 请为以下反应提供合理的反应机理：



第 23 题 请为以下反应提供合理的反应机理，并解释以下实验结果：



第 24 题 请画出中间产物 **A** 的结构简式，并为这个转换提供合理的中间体：



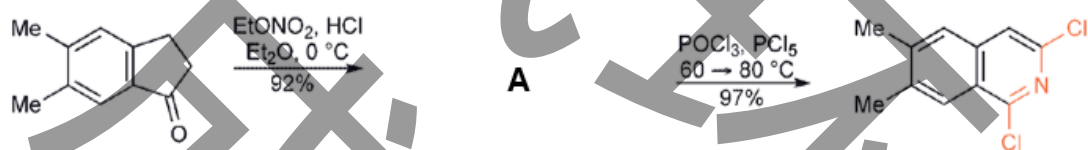
第 25 题 请画出中间体 **A** 的结构简式，并为这个转换提供其他合理的中间体：



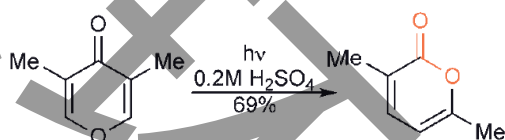
第 26 题 请画出中间体 **A** 的结构简式，并为这个转换提供其他合理的中间体：



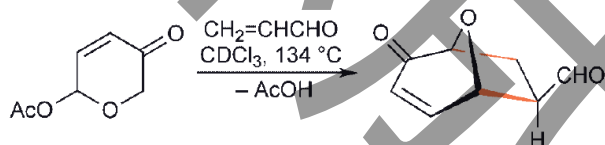
第 27 题 请画出中间体 **A** 的结构简式，并为这个转换提供其他合理的中间体：



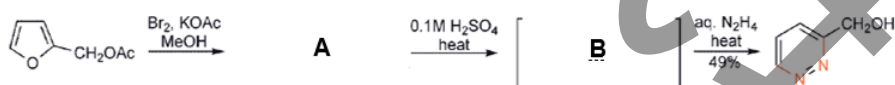
第 28 题 请为这个转换提供其他合理的中间体：



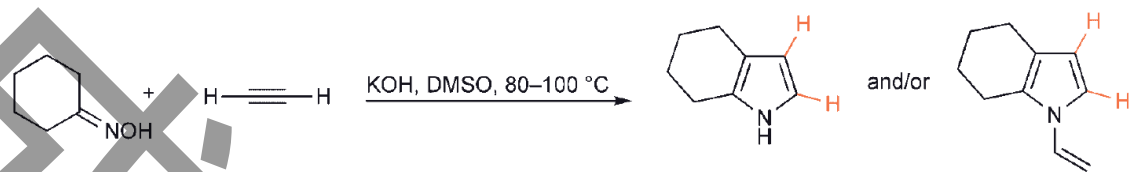
第 29 题 请为这个转换提供其他合理的中间体：



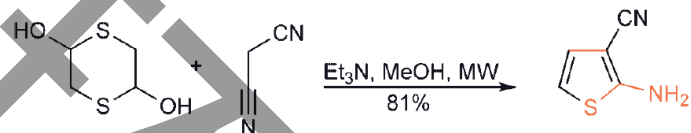
第 30 题 请完成以下反应式，并为这个转换提供其他合理的中间体：



第 31 题 请为这个转换提供合理的中间体：



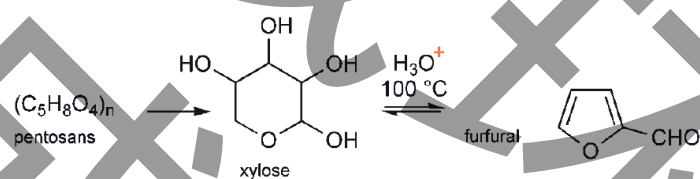
第 32 题 请为这个转换提供合理的中间体:



第 33 题 请画出中间体 **A** 的结构简式, 并为这个转换提供其他合理的中间体:



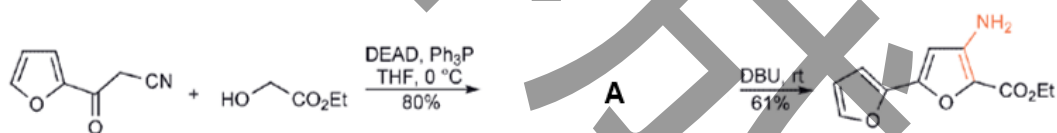
第 34 题 请为这个转换提供合理的中间体:



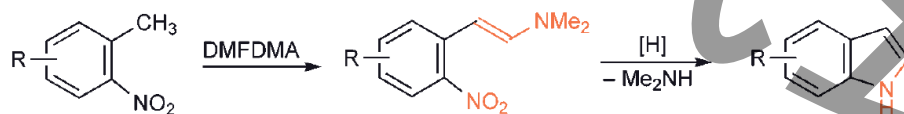
第 35 题 请画出中间体 **A** 的结构简式, 并为这个转换提供其他合理的中间体:



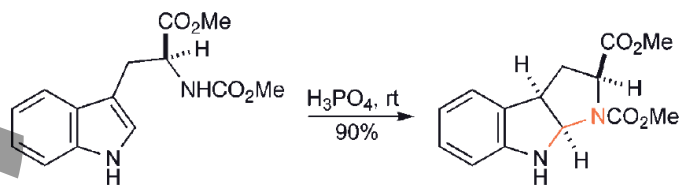
第 36 题 请画出中间体 **A** 的结构简式, 并为这个转换提供其他合理的中间体:



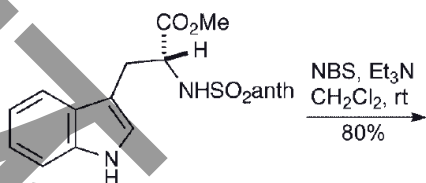
第 37 题 请为这个转换提供合理的中间体:



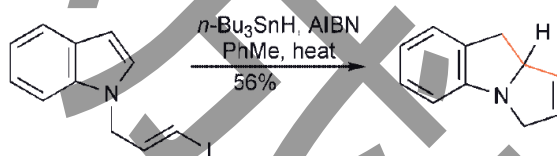
第 38 题 请为这个转换提供合理的中间体:



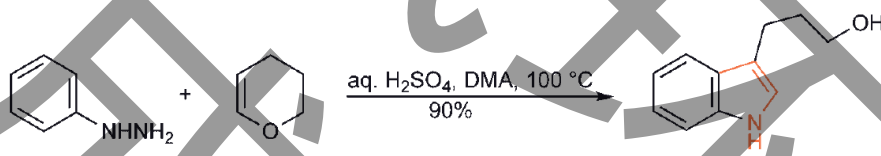
依据以上反应方式，写出以下反应的产物：



第 39 题 请为这个转换提供合理的中间体：



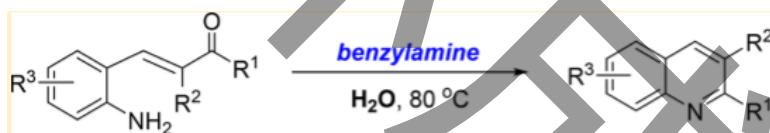
第 40 题 请为这个转换提供合理的中间体：



第 41 题 请为此反应提供合理的中间体：

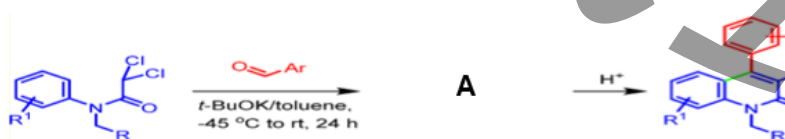


第 42 题 请为此反应提供合理的中间体：

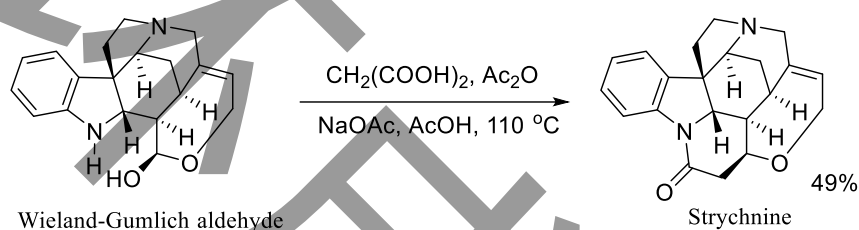


提示：benzylamine：苄胺； R^3 表示在苯环上任意位置取代均可以。

第 43 题 请画出中间体 A 的结构式，并为这个转换过程提供合理的中间体：



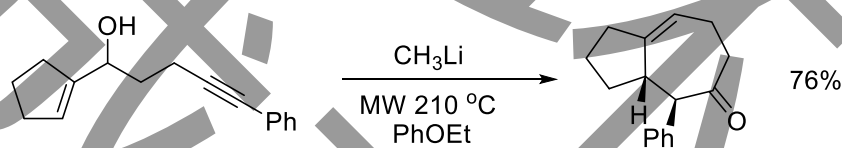
第 44 题 番木鳖碱 Strychnine, 是从中药马钱子中分离的一种吲哚生物碱。在过去的 200 年中, 有机化学家对此类化合物的研究做出了很多出色的工作。1947 年, Sir Robert Robinson 因其在马钱子碱和其他生物碱等方面的杰出工作荣获诺贝尔化学奖。以下是 1999 年 Bosch 在对映选择性合成番木鳖碱的最后一步, 其原料为 Wieland-Gumlich 醛:



提示: Ac: CH₃CO

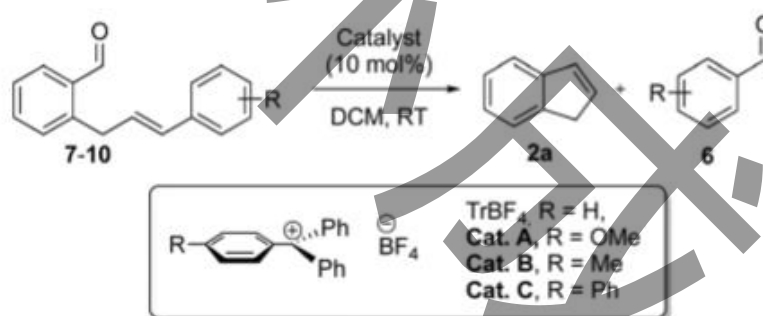
请为这个转换过程提供合理的中间体。

第 45 题 请为以下转换提供合理的中间体:

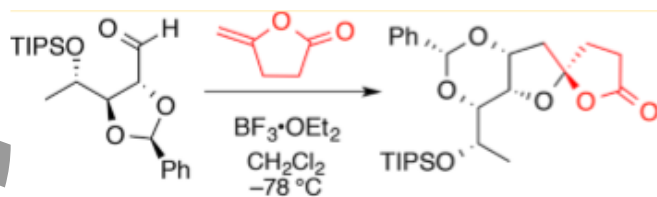


Et: 乙基; Ph: 苯基; MW: 微波

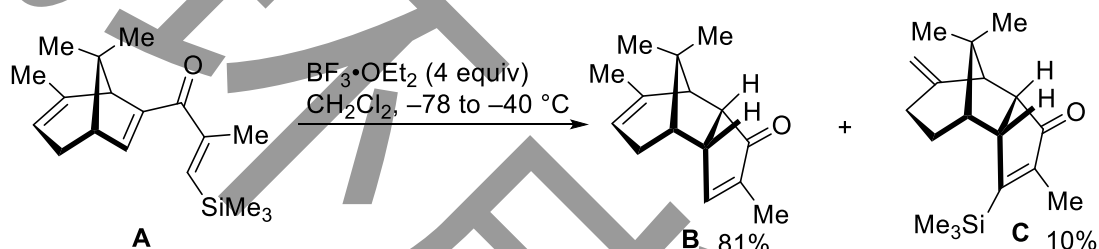
第 46 题 请为以下转换提供合理的中间体:



第 47 题 请为以下转换提供合理的中间体:



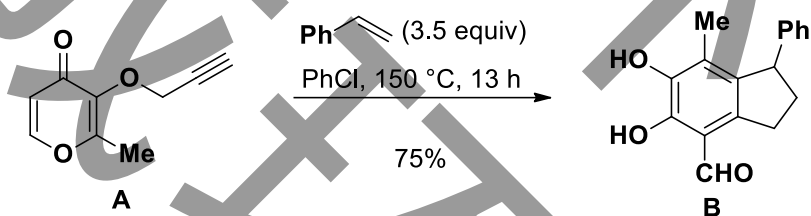
第 48 题 Nazarov 反应是合成多取代环戊烯酮的重要反应之一。下列反应除了得到了预想的产物 **B** 之外，还分离得到了少量的化合物 **C**。



A) 请画出 **A**→**B** 的可能机理 (请注意过渡态/中间体的立体化学)。

B) 请画出 **A**→**C** 的可能机理。

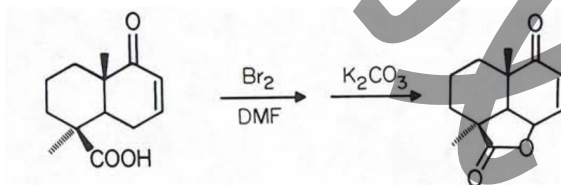
第 49 题 多取代的水杨醛类化合物及其衍生物具有许多重要的生物活性。最近报道了一种利用 4-吡喃酮 **A** 和苯乙烯合成多取代的水杨醛的方法。



A) 请画出 **A**→**B** 的可能机理。

B) 为什么使用过量的苯乙烯?

第 50 题 请为以下转换提供合理的中间体:



说明: 题目并不是按照难度排序, 请同学们自由选择完成。