

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

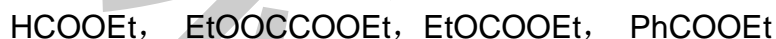
2020 年春

第五卷
解释题

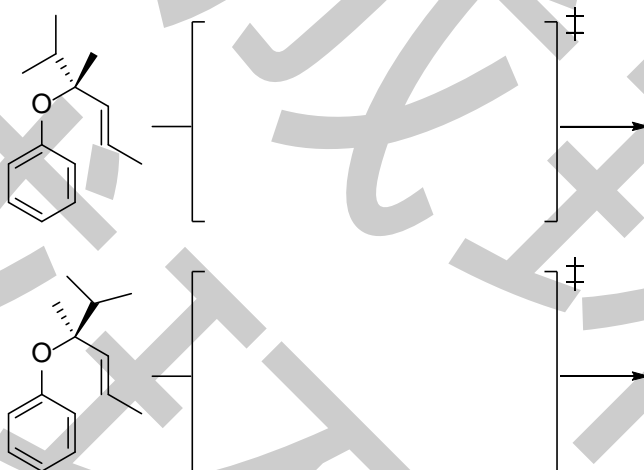
第 1 题 在利用霍夫曼消除反应推导底物的结构式时，通常采用完全甲基化，而不是乙基化。请解释原因，并接着思考 E1cb 类反应中的特点。

第 2 题 在 HI 溶液中烷氧基苯解离时通常生成苯酚而不是碘苯，请解释此结果。结合这个实例，接着思考如何使这个反应在比较温和的条件和对更多官能团具有兼容性的条件下进行。

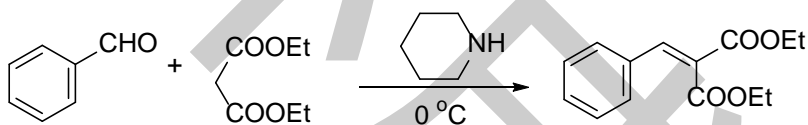
第 3 题 请给以下四种试剂在缩合反应中的反应活性进行排序，并说明其原因。



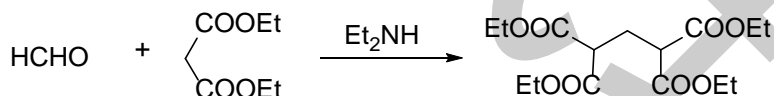
第 4 题 请完成以下反应式，在方框中画出过渡态的结构式，并标出产物的手性中心的构型。



第 5 题 在脑文格 (Knoevenagel) 中，通常得到 α,β -不饱和化合物。如：



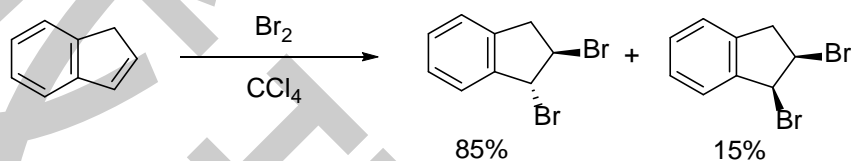
而 Knoevenagel 在 1894 年刚研究此反应时，利用甲醛和丙二酸二乙酯反应得到了以下产物：



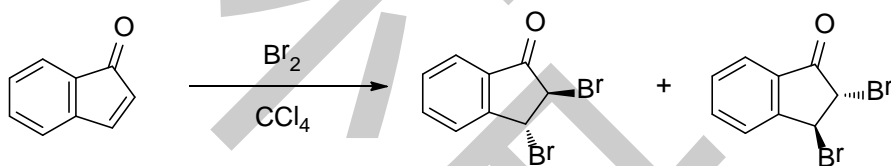
请解释与前一个反应不同的原因，并说明发生了何种类型的反应。并在此基础上，

思考保证 Knoevenagel 反应顺利进行的反应条件。

第 6 题 茚在 CCl_4 中溴化时会生成 15% 顺式加成：



茚酮在相同的条件下只生成了反式产物，请解释此实验结果。



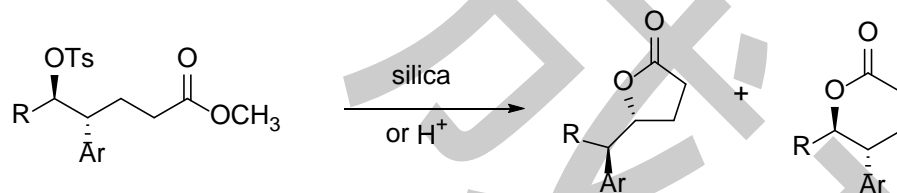
请以上反应结果，并预测以下反应的产物。



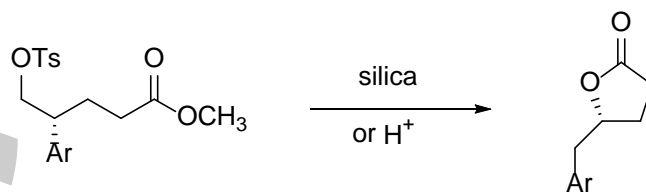
第 7 题 以下两个化合物都非常不稳定，很容易在室温下失去氮气，生成同一种物质，产物含有一个苯环、一个螺原子，没有桥环体系，请推断产物的结构。



第 8 题 4-芳基-5-对甲苯磺酰氧基己酸甲酯在硅胶或在酸性条件下可以转化为五元环和六元环两种内酯。此反应在芳基必须带有给电子基团才可以进行。

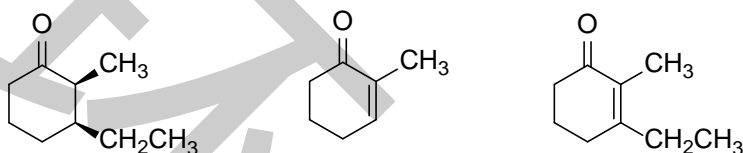


在相同反应条件下，4-芳基-5-对甲苯磺酰氧基戊酸甲酯只能转化成五元环的 γ -丁内酯。



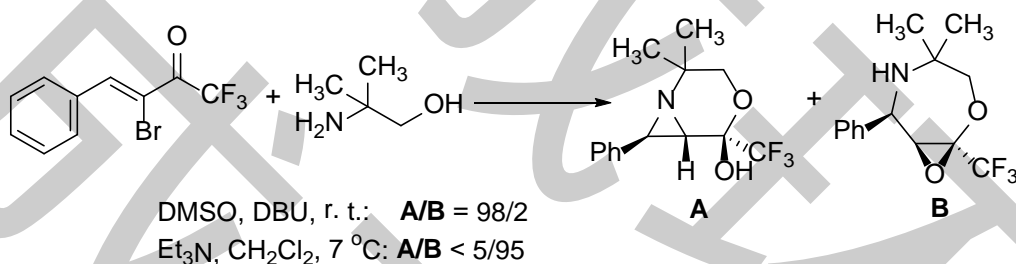
请解释此实验结果，并说明为何芳基必须带有给电子基团。

第9题 请为以下三个化合物转化为甲基取代烯醇盐提供必要的反应条件：

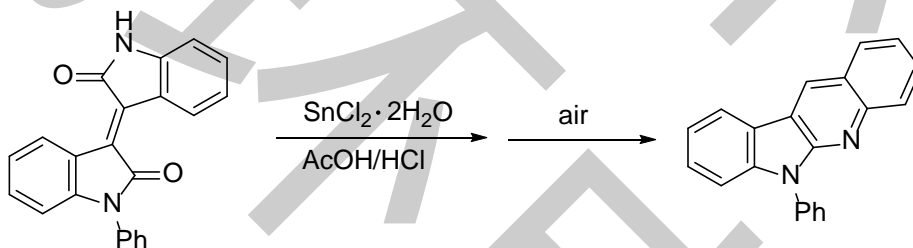


提示：每一种方法只能使用一次。

第10题 请解释以下转换在不同有机碱和溶剂条件下产物不同的原因。

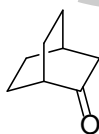


第11题 请说明以下反应中 SnCl_2 的作用：

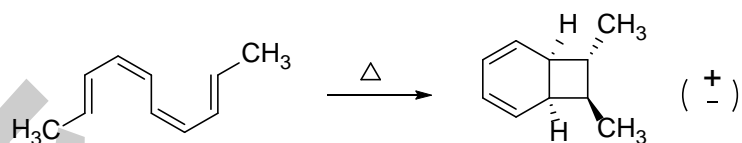


你认为除了 SnCl_2 外，会有哪些试剂具有类似的作用？

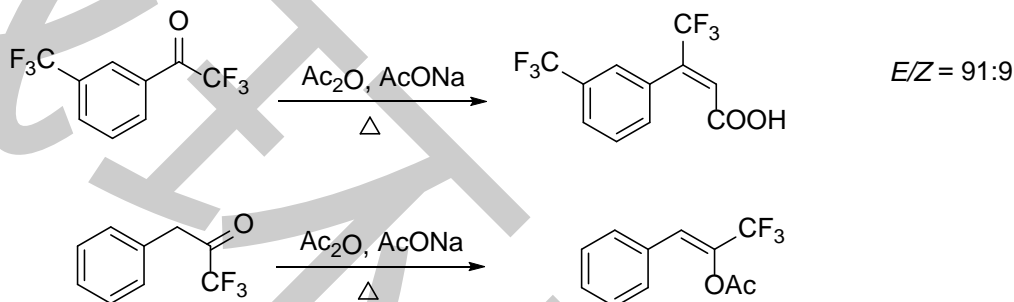
第12题 请确定此化合物中酸性最强的氢，并说明你的理由。



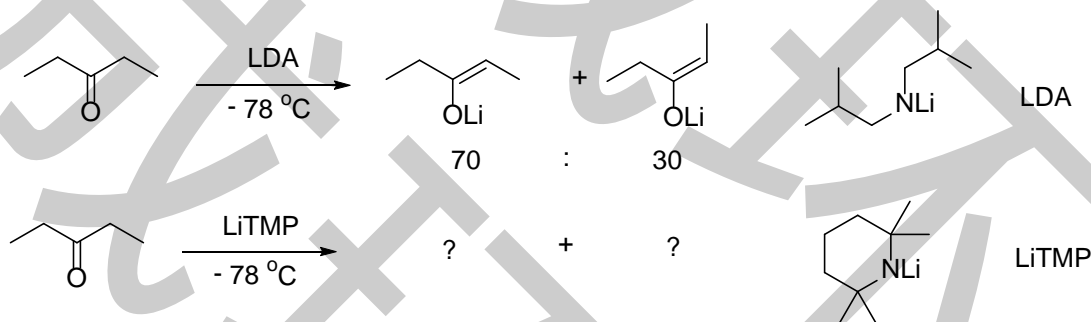
第13题 请解释以下化合物在加热下可以立体专一性地形成目标化合物的原因。



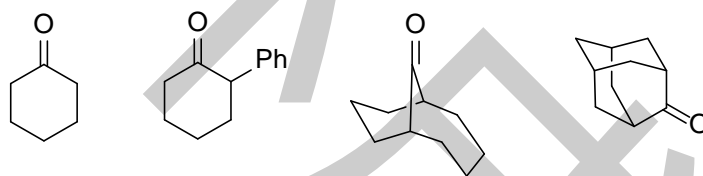
第 14 题 请解释以下两者生成不同产物的原因：



第 15 题 3-戊酮在 LDA 的作用下形成烯醇盐，顺式与反式的比例为 70/30；如果使用更大空阻的 LiTMP 作碱，请预测顺式烯醇盐与反式的比例是相同的，还是哪一个更多一些，并给出你的理由：



第 16 题 请将以下四个酮按其酸性从强到弱进行排序：

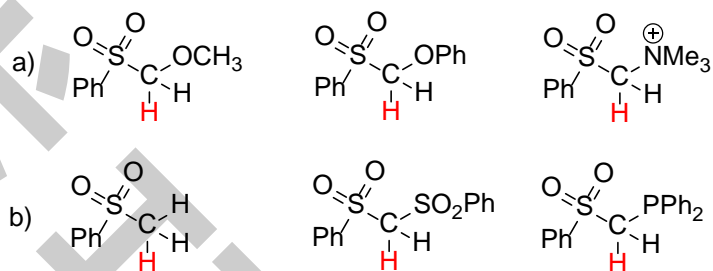


第 17 题 以下两个环状化合物的 pK_a 约是非环状类似物的 4 倍，请解释其原因：

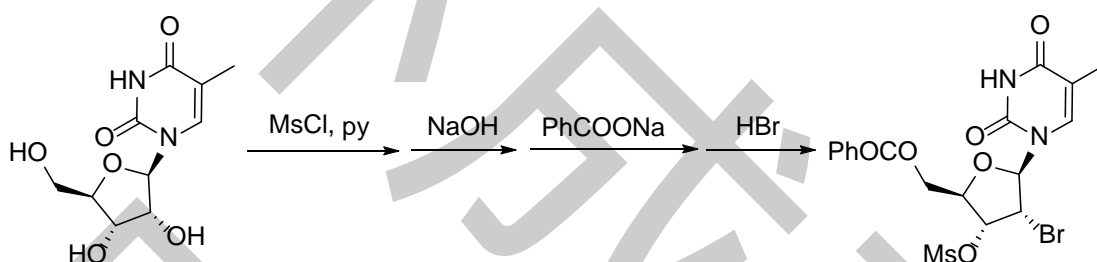


第 18 题 苯酚的 pK_a 与硝基甲烷的非常接近，均为 10 左右，但是在碱性条件下，它们去质子的速率相差 10^6 倍。你认为哪个更易去质子，并请给出你的理由。

第 19 题 请给以下化合物按酸性强弱从强到弱进行排列，并给出你的理由。



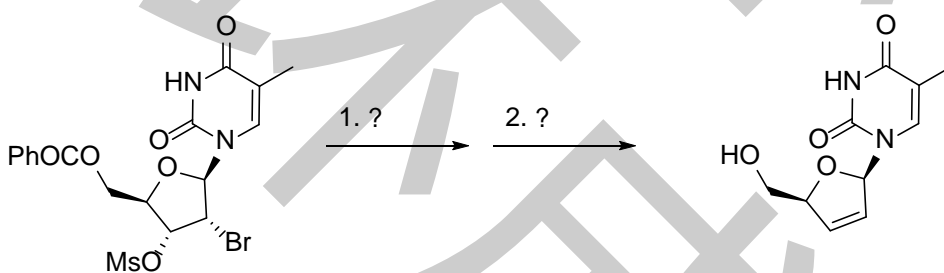
第 20 题 某项专利公开了一种抗艾滋病药物 d4T 的合成方法。其中包括 5-甲基尿苷中 3 个羟基的不同转换方法。具体步骤如下图所示：



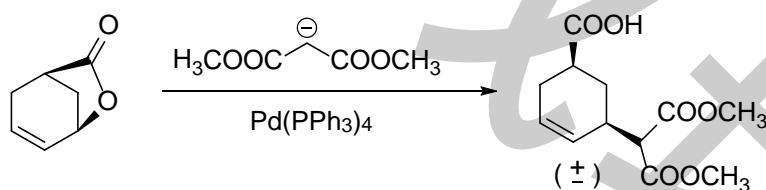
写出每一步的产物，并解释此转换的目的，特别需要说明溴原子连接的碳原子的立体化学。

说明：第一步 MsCl 过量。

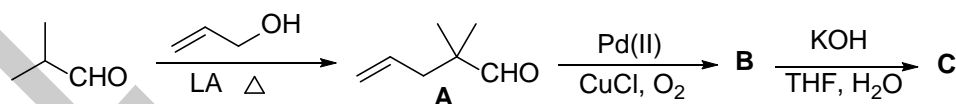
为以下转换提供反应的试剂。



第 21 题 请解释以下转换的立体选择性和区域选择性：



第 22 题 请依据所给的反应条件，画出化合物 **B** 和 **C** 的结构式：



B: IR: 1730, 1710 cm^{-1} ; ^1H NMR: δ 9.4 (1H, s), 2.6 (2H, s), 2.0 (3H, s), 1.0 (6H, s).

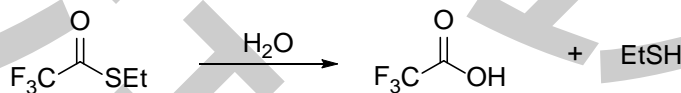
C: IR: 1710 cm^{-1} ; ^1H NMR: δ 7.3 (1H, d, $J = 5.5$ Hz), 6.8 (1H, d, $J = 5.5$ Hz), 2.1

(2H, s), 1.15 (6H, s)。

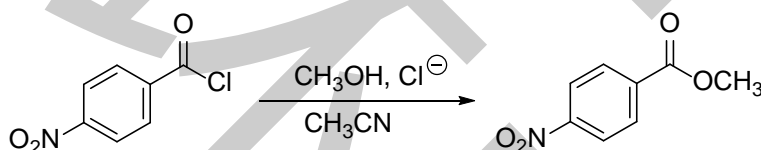
第23题 请解释以下反应的反应结果及其立体化学 (原料为对映体纯的):



第24题 下面这个酯在 pH 值为 2 和 7 之间的水解反应速率与 pH 无关。当 pH = 5 时, 反应速率与缓冲溶液中 AcO^- 的浓度成正比; 在 H_2O 中的反应速度是在 D_2O 中的两倍。当 pH 值大于 7 时, 水解反应速率随 pH 值增加而增加。请解释此实验结果。

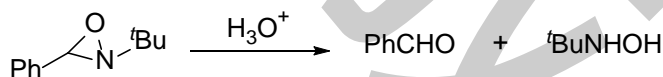


第25题 氯离子可以催化以下反应, 请解释此实验结果:

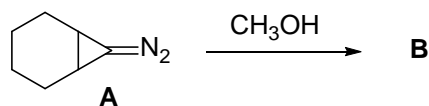


第26题 以下水解反应在 0.1 M 硫酸中 $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 0.7$, $\Delta S = -76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。请

为此水解反应提供反应机理:

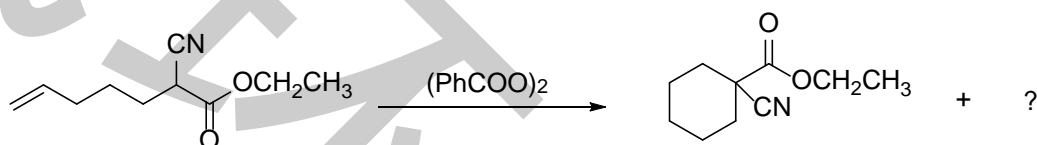


第27题 化合物 **A** 在甲醇中分解形成化合物 **B**。**B** 的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$; ^1H NMR: δ 3.50 (3H, s), 5.50 (1H, dd, $J = 17.9, 7.9$ Hz), 5.80 (1H, ddd, $J = 17.9, 9.2, 4.3$ Hz), 4.20 (1H, m), 1.3–2.7 (8H, m)。请画出化合物 **B** 的结构式:



化合物 **B** 不稳定, 在 20°C 可以异构化为 **C**。请画出化合物 **C** 的结构式。

第 28 题 以下反应会有两个产物, 已经给出了产率高的产物结构式, 请画出产率较低的产物结构式, 并对此实验结果给出你的解释:



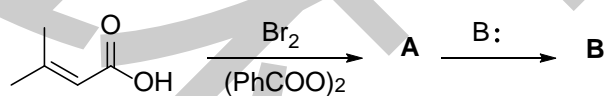
第 29 题 请依据所给的信息完成以下反应式:



A: m/z : 138 (100%), 140 (33%); ^1H NMR: δ 7.1 (4H, s), 6.5 (1H, dd, $J = 17, 11$ Hz), 5.5 (1H, dd, $J = 17, 2$ Hz), and 5.1 (1H, dd, $J = 11, 2$ Hz) (ppm).

B: m/z : 111 (45%), 113 (15%), 139 (60%), 140 (100%), 141 (20%), 142 (33%); ^1H NMR: δ 9.9 (1H, s), 7.75 (2H, d, $J = 9$ Hz), and 7.43 (2H, d, $J = 9$ Hz) (ppm).

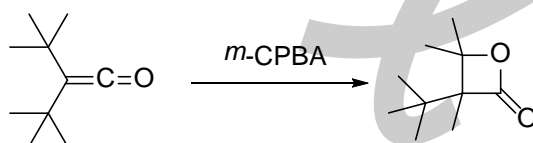
第 30 题 请依据所给的信息, 画出化合物 **A** 和 **B** 的结构简式:



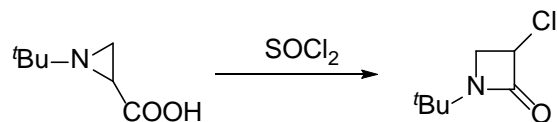
A 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$, 不稳定; 在碱的作用下转化为稳定的化合物 **B**。

B 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_5\text{BrO}_2$, ^1H NMR: δ 6.18 (1H, s), 5.00 (2H, s), 4.18 (2H, s)。

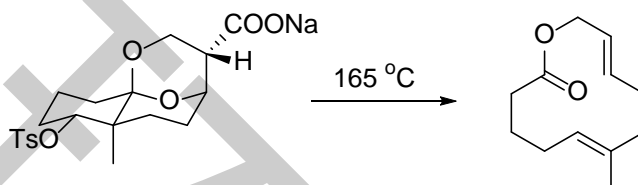
第 31 题 请给出以下转换的所有中间体:



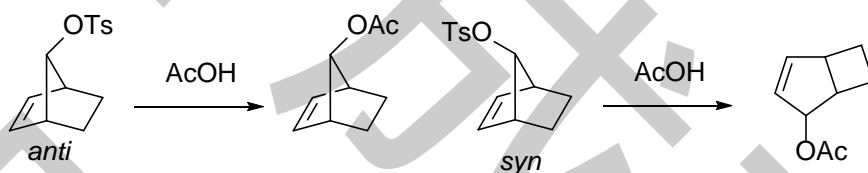
第 32 题 请给出以下转换的所有中间体:



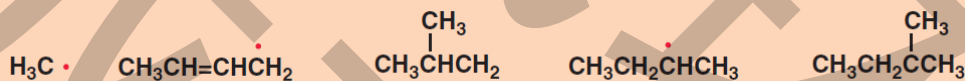
第 33 题 请给出以下转换的所有中间体：



第 34 题 在以下转换中，*anti* 的反应速率比 *syn* 快 10^7 倍。请解释此实验结果，此外，你认为 *syn* 转化后乙酰氧基所连接的碳原子的立体构型是否能确定？

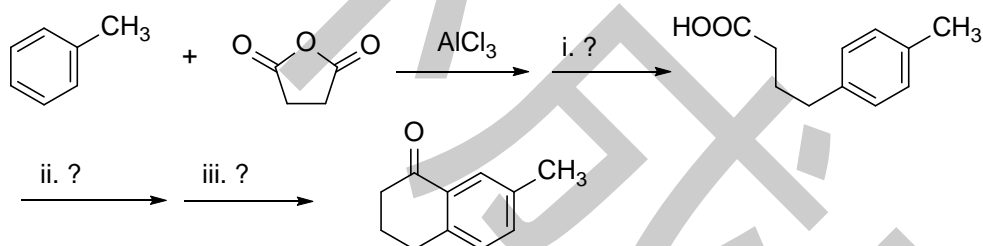


第 35 题 请按自由基的稳定性从强到弱进行排序：



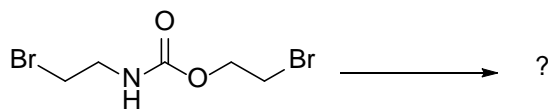
第 36 题 丙酮与其烯醇在水溶液中的 pK_a 值分别为 19 和 11。计算丙酮烯醇化反应的平衡常数。

第 37 题 请为以下转换提供合适的试剂：



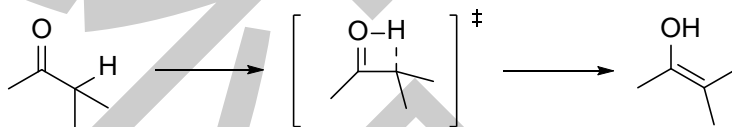
第 38 题 实验结果表明环丙酮主要以水合物的形式存在于水中，而 2-羟基乙醛在水中的存在形式不是半缩醛。请解释此原因。

第 39 题 请完成以下反应式，并给出你的理由：

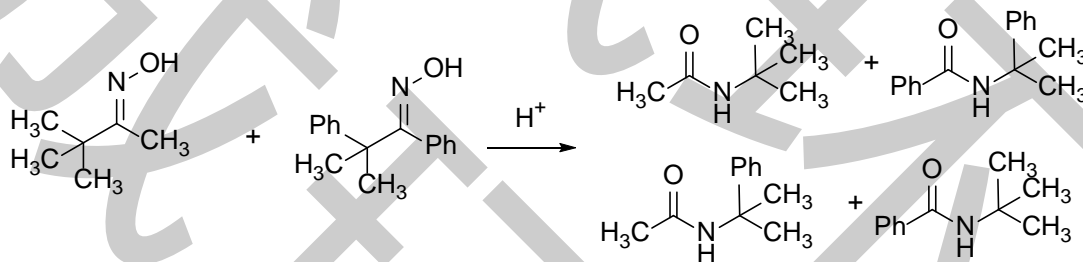


第 40 题 实验结果表明吡啶的水溶性要比吡咯的高, 请解释此实验结果; 并预测与这两个化合物相比, 咪唑的水溶性处在哪个位置。

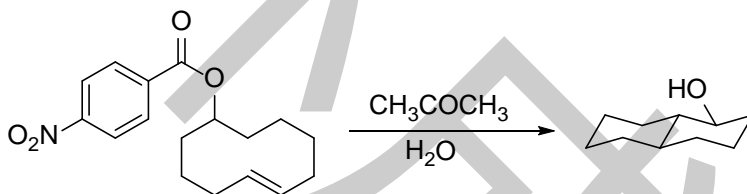
第 41 题 酮的烯醇化过程有时可以表示为一个协同的 σ 重排。这个反应是否可以在受热的条件下进行? 请给出你的理由。



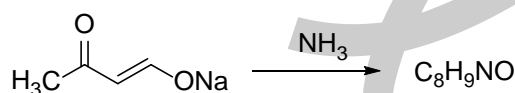
第 42 题 当两种三级烷基取代的肟混合后经酸处理后, 会得到烷基交叉重排产物, 此过程称为 Beckman 碎片化。这与常见的 Beckman 重排为分子内反应有所不同。请解释此实验结果。



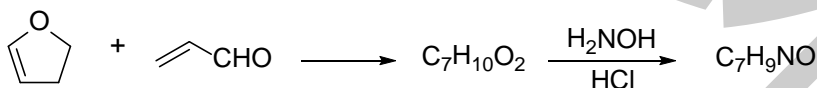
第 43 题 此反应的一级反应速率常数是相应的环癸酯的 1500 倍, 请揭示其原因:



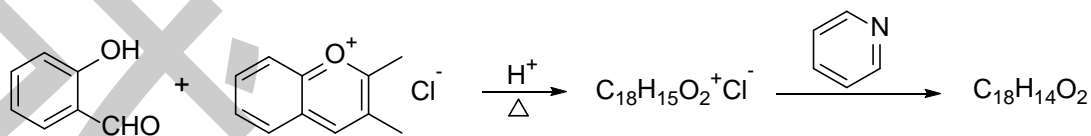
第 44 题 请完成以下反应, 产物为吡啶衍生物, 并解释反应的区域选择性:



第 45 题 请完成以下反应, 最终产物为吡啶衍生物:



第 46 题 请依据所给的信息画出两个产物的结构式：



第 47 题 将吡咯按以下三个步骤连续处理，最终产物的分子式为 $C_{10}H_{16}N_2$ ，请推导最终产物的结构：

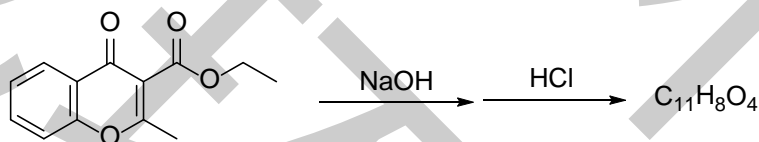
(i) $Me_2NH/HCHO/AcOH$; (ii) CH_3I ; (iii) 哌啶, $EtOH$, .

第 48 题 以下反应均生成了噻吩的衍生物，请依据所给的条件推测产物的结构：

- (i) $(NC)_2C=C(CN)_2 + H_2S$ ；产物的分子式为 $C_6H_4N_4S$ ；
 (ii) $(EtO_2CO)_2$ 与 $(EtO_2CCH_2)_2S/NaOEt$ 反应，接着 $NaOH$ 水溶液，然后再加 Me_2SO_4 ，产物的分子式为 $C_8H_8O_6S$ ；

第 49 题 2-甲基-3-硝基吡啶和 4-甲基-3-硝基吡啶分别与 $(EtO_2C)_2/EtONa$ 反应，接着在 Pd/C 催化剂作用下氢化。产物的分子式均为 $C_{10}H_{10}N_2O_2$ 。请画出这两个产物的结构式。

第 50 题 请完成以下反应式：



提示：产物没有羧基，但可以溶解于稀碱。

说明：题目并不是按照难度排序，请同学们自由选择完成。