

第十一章 羧酸衍生物（解题提示）

1. 用系统命名法命名（略）
2. 用结构式或反应式表示下列名称术语（略）
3. 写出乙酰氯与下列试剂反应后生成的主要有机产物
本题考察酰卤的各种基本反应。其中(1)为水解成酸，(2)(3)醇解成酯，(4)(5)氨解成酰胺，(7)Rosenmund 还原成醛，(8)与羧酸钠亲核反应成酯，以上这些都是本章中出现的重要反应。而(6)与甲苯反应，是前面芳烃一章的内容，傅克酰基化。老反应切勿遗忘。
4. 写出下列反应的主要产物
 - (1) Rosenmund 还原，注意酯基不反应
 - (2) 共用酰基的酰氯/酯，当然是活性更强的酰氯一侧反应。
 - (3) 第一步使用试剂量的 PBr_3 ，而非催化量，且无卤素，当然形成酰溴。第二步由酰溴出发制备酸酐，经典方法使用羧酸盐（类似 3(8)）。
 - (4) 基本的酯交换反应。
 - (5) 腈基与酰胺双官能团化合物，注意这里酰胺无法被催化氢化还原。
 - (6) 分子内部有位置合适的羧基与氨基，发生分子内反应成五元环内酰胺。
 - (7) 内酯的酯交换反应，与普通酯规律相同：旧酰氧键断开，酰基与新醇烷氧基相连形成新酯基；旧烷氧基转变为羟基。
 - (8) 酯的 LiAlH_4 还原，注意 LiAlH_4 不影响 $\text{C}=\text{C}$ 双键。
 - (9) Hofmann 降解，注意反应的立体选择性。
 - (10) 第一步酸酐氨解，第二步依然是 Hofmann 降解。
5. 比较下列各组化合物的性质（按由强到弱的次序排列）
本题考查各类羧酸衍生物亲核反应的活性。首先应熟记其基本次序：酰卤>酸酐>酯>酰胺。同种羧酸衍生物亲核活性比较，则可考查酰基中心碳原子电子云密度，电子云密度越低（正电荷密度越高）则越有利于亲核反应。此外，酰基中心碳旁侧位阻也会对亲核试剂的进攻造成影响。
 - (1) D/E 两分子皆为酰氯，且位阻相近，此处考虑酰基碳正电荷密度。显然苯环对位连接有吸电子 Cl 的 E 酰基上正电荷密度更高。
 - (2) 同样是一批位阻类似的苯甲酰氯衍生物，依然看对位基团给/吸电子能力。
 - (3) 四个分子都是酯，电性效应类似，此处决定性因素为位阻效应。
 - (4) 与(3)不同，此处四种酯位阻效应类似，当然考察电性效应。
6. 推测结构（略）
7. 合成
 - (1) 目标分子多了一碳，且为氨甲基，明显来自于腈的还原。腈合成中通常总来自于卤代烃的亲核取代。而由醇制备卤代烃是实验室中常见手段。

(2) 相对原料，目标分子为多出两个相同乙基的叔醇，明显应当来自格氏试剂与酯的亲核反应。

8. 机理题

反应过程类似于叔醇酯酸性条件下的水解。烷氧先断裂，生成 Ph_3C^+ ，该碳正离子由于苯环共轭的原因，较为稳定，容易生成。而后碳正离子与乙醇羟基氧发生亲核反应成醚。