

# 南开大学

## 1996 年研究生入学考试试题

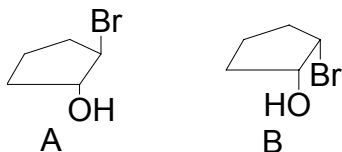
### 有机化学

#### 一、完成下列反应式（只要写出主要产物）（21 分）

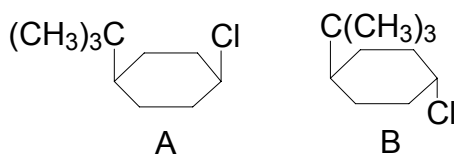
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow (\text{构型式})$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$$
- $$\text{Cyclopentanone} + \text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} (1\text{mol}) \longrightarrow$$
- $$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[2. \text{NaBH}_4]{1. \text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}}$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+}$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \xrightarrow{\Delta}$$
- $$\text{2-nitro-1,4-naphthoquinone} \xrightarrow[\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2]{\text{Al} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3}$$
- $$\text{Cyclopentylmethanol} \xrightarrow{\text{H}^+}$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCNHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{DCC}} ? \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pt}}$$
- $$\text{2,3-dihydro-1H-benzofuran} \xrightarrow[\text{HOC}_2\text{H}_5]{\text{NaOC}_2\text{H}_5}$$
- $$\text{2-methylquinoline} + \text{furan-2-carbaldehyde} \xrightarrow{\text{NaNH}_2}$$
- $$\text{N-methyl-N-ethylcyclopentylammonium} \xrightarrow{\text{OH}^-, \Delta}$$
- $$\text{Methylated cyclodextrin} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$$
- $$\text{Bicyclic ketone} \xrightarrow{\Delta}$$
- $$\text{Benzoyl chloride} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{CH}_2\text{N}_2 (\text{过量})} \xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$$
- $$\text{NaO}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{Cl}^- + \text{2-naphthol} \xrightarrow{\text{PH } 4\sim 6}$$
- $$\text{2-phenylpropanal} \xrightarrow{\text{稀OH}^-} ? \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3} ?$$

#### 二、选择题：（把答案写在括号内）（10 分）

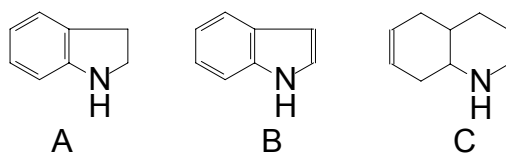
1. 下列化合物与盐酸反应速度快的是（ ）



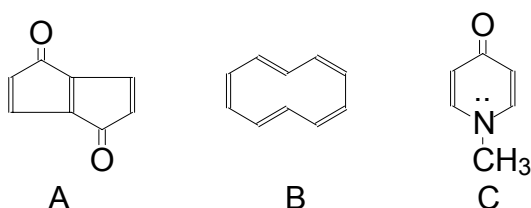
2. 下列化合物与 NaOH/HOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 反应速度快的是 ( )



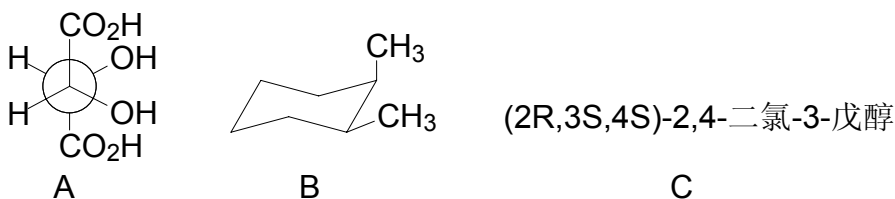
3. 下列化合物碱性最强的是 ( )



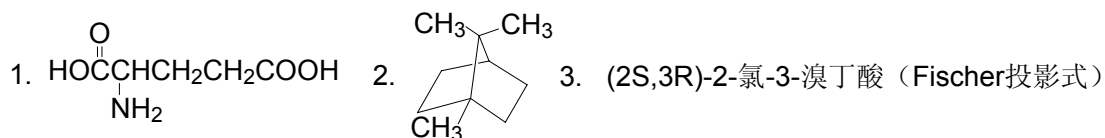
4. 下列化合物不具有芳香性的是 ( )



5. 下列化合物具有旋光性的是 ( )

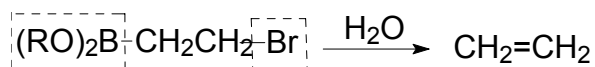


### 三, 给下列化合物命名或根据名称写出结构 (5 分)

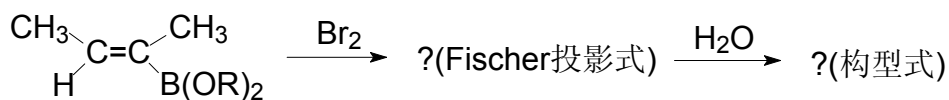


4. 甲基-β-D-吡喃半乳糖苷

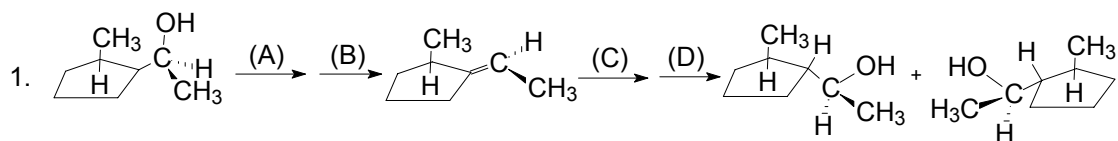
四, 用水处理下列硼酸酯可生成烯, 该反应为 E<sub>2</sub> 消去反应。

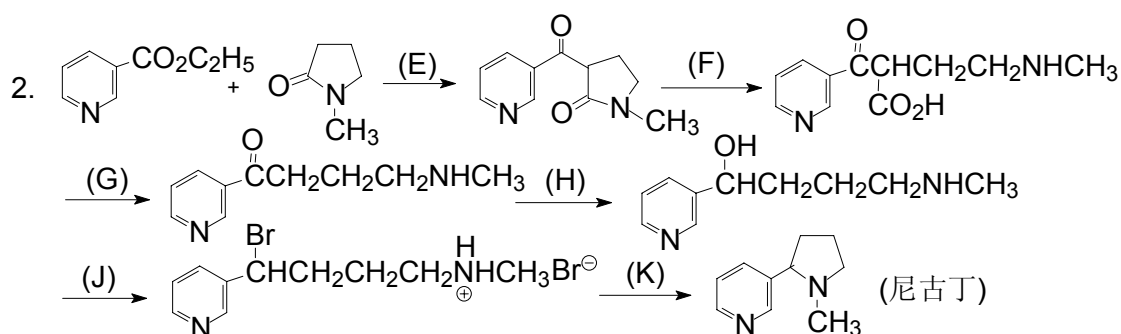


根据上述事实, 写出下列化合物进行如下反应各步的产物。(需注明构型) (4 分)



### 五, 写出下列合成中英文字母代表的反应条件或试剂的结构: (10 分)



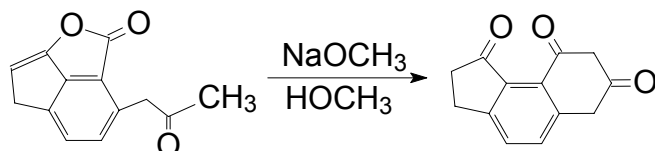


六, A, B 两个异构体, 分子式为  $C_4H_8O_2$ , 它们的 IR 在  $1720\text{cm}^{-1}$  附近有强的吸收峰, 其 HNMR 谱图数据如下, 写出 A, B 的结构。(6 分)

(A)  $C_4H_8O_2$   $\delta$  1.1(t,3H), 2.2(q,2H), 3.7(s,3H)ppm

(B)  $C_4H_8O_2$   $\delta$  1.3(t,3H), 2.0(s,3H), 4.1(q,2H)ppm

七, 写出下列反应的历程(要求写出中间体, 标明反应中电子转移方向)(5 分)

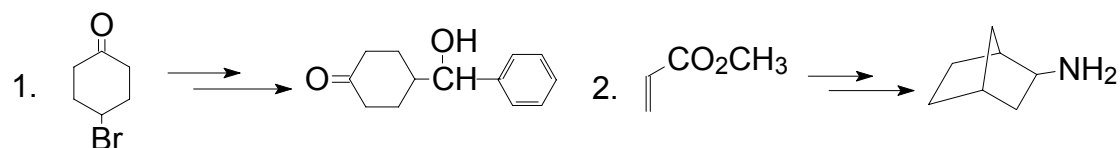


八, 用  $HNO_3$  氧化 D-己醛糖 A, 得到具有旋光活性的糖二酸 B。通过 Ruff 降解可把 A 变为 D-戊醛糖 C, 再用  $HNO_3$  氧化 C 生成非旋光活性的糖二酸 D, 假如把 A 中的  $-CHO$  和  $-CH_2OH$  互换位子, 仍得到与 A 相同的 D-己醛糖。根据以上实验事实和假定写出 A~D 的 Fischer 投影式。(6 分)

九, 设计分离方法, 分别分离下列混合物:(6 分)

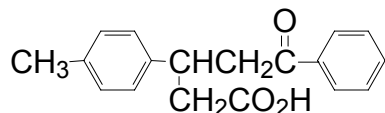
1. 环己酮和环己醇
2. 对二甲苯和间二甲苯

十, 完成下列转化(除指定原料必用外, 可采用其它有机和无机试剂)(8 分)

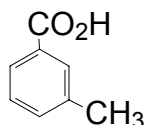


十一, 合成(12 分)

1. 由甲苯, 丙二酸二乙酯及其它必要有机, 无机试剂合成:



2. 由甲苯和必要有机, 无机试剂合成间甲基苯甲酸:



十二, 某化合物 A ( $C_{11}H_{14}O$ ), 不易被  $KMnO_4$  氧化, 但具有碘仿反应。A 的 IR 在  $1700\text{cm}^{-1}$  附近有强吸收峰。A 用  $NaBH_4$  处理生成 B, B 在  $180^\circ\text{C}$  与  $H_2SO_4$  反应生成 C, C 的 HNMR 谱图有四组峰(a)  $\delta$  7.5(多重峰); (b)  $\delta$  1.53(单峰); (c)  $\delta$  1.50(单峰); (d)  $\delta$  1.65(单峰), 其峰面积比为: a:b:c:d=5:3:3:3。

1. 写出 A, B, C 的结构 (4 分) 2. 写出由 B 生成 C 的历程 (5 分)
- 十三, 1. 从薰衣草油中提取得一种醇叫沉香醇, 分子式为  $C_{10}H_{18}O$ , 它可与  $2mol Br_2$  加成。沉香醇用  $KMnO_4$  氧化得到  $CH_3COCH_3$ ,  $HOOCCH_2CH_2C(CH_3)(OH)COOH$  和  $CO_2$ 。当用氢溴酸与沉香醇反应得到  $A(C_{10}H_{17}Br)$ , A 仍可使溴褪色。写出沉香醇与 A 的结构。(4 分)

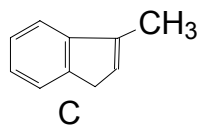
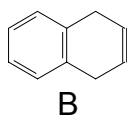
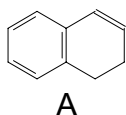
2. 牻牛儿醇与一分子氢气反应生成的一个产物的结构式为  $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$ , 该醇与氢溴酸反应生成溴代烃  $B(C_{10}H_{19}Br)$ , B 不可使  $Br_2$  褪色, 写出 B 的结构式及其生成的历程。(5 分)

# 南开大学

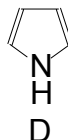
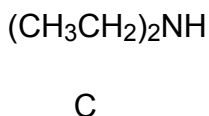
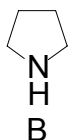
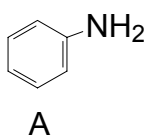
## 1997 年研究生入学考试试题 有机化学

### 一、简要回答问题（16 分）

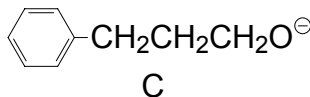
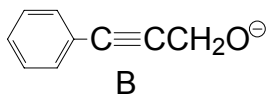
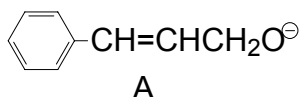
1. 排列下列烯烃与  $\text{Br}_2$  加成的反应活性顺序



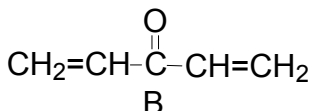
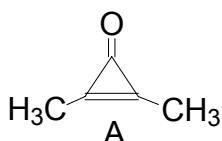
2. 排列下列含氮化合物碱性强弱顺序



3. 排列下列负离子亲核性强弱顺序

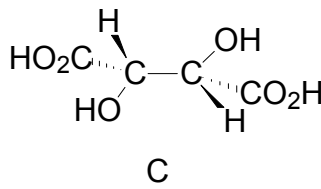
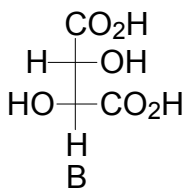
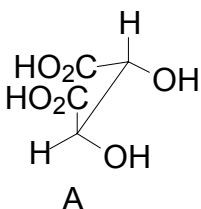


4. 说明下列酮 A 比酮 B 偶极矩大的原因。



5. 符合分子式  $\text{C}_4\text{H}_8$  的有机化合物有多少种？（包括构造和构型异构）。

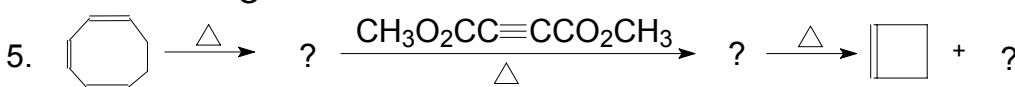
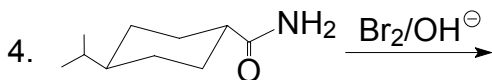
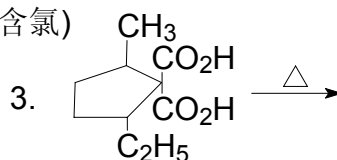
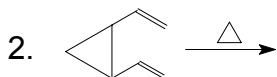
6. 下列化合物哪一个是内消旋体？哪一个是对映异构体。

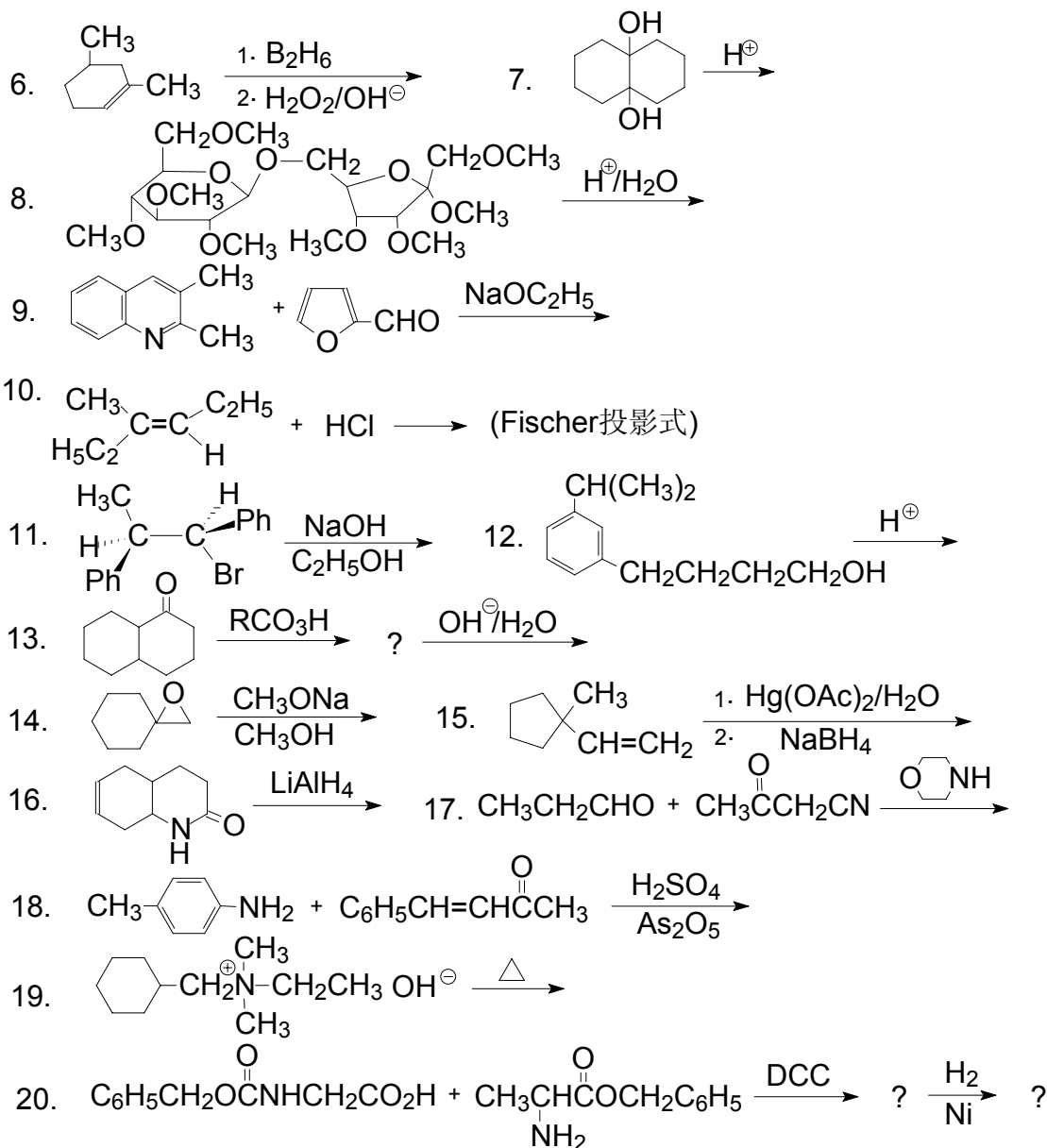


7. 顺-2-苯基环己醇和反-2-苯基环己醇分别与  $\text{CITs}$  反应后用  $\text{RONa/ROH}$  处理，得到不同的产物。①写出产物结构。②标明哪一个反应速度快？

### 二、完成下列反应式（写出主要产物）（28 分）

1.  $\text{ClCOCl} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow$  (产物不含氯)



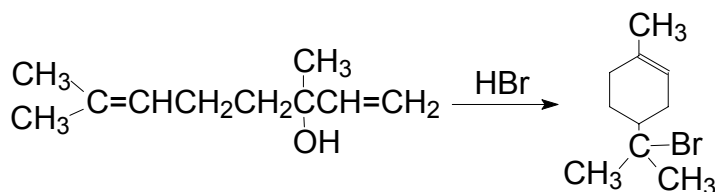


三，局部麻醉剂 Novocaine，分子式  $C_{13}H_{20}O_2N_2$ ，不溶于水和稀碱，但可溶于稀酸。它与  $NaNO_2 / HCl$  反应后加  $\beta$ -萘酚产生红色固体。Novocaine 于稀碱加热后用乙醚萃取，水层小心酸化得到白色固体 A ( $C_7H_7O_2N$ )，若再加酸 A 有可溶解。A 的红外光谱在  $840cm^{-1}$  有特征吸收。醚层蒸出乙醚后得到 B ( $C_6H_{15}ON$ )。B 可溶于水，其水溶液可使石蕊试纸变蓝。B 可由乙二胺和环氧乙烷制得。写出 Novocaine 和 A, B 的结构。(6 分)

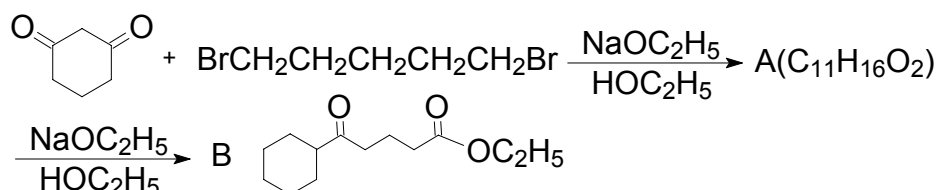
四，一油状含氧含氮化合物分子式  $C_6H_{13}NO_2$ ，红外光谱在  $1730cm^{-1}$  有特征吸收，它的  $^1H$ NMR 谱数据如下，写出该化合物的结构。(4 分)

$^1H$ NMR:  $\delta$  1.0(t,3H), 2.8(s,6H), 3.6(s,2H), 4.0(q,2H)ppm

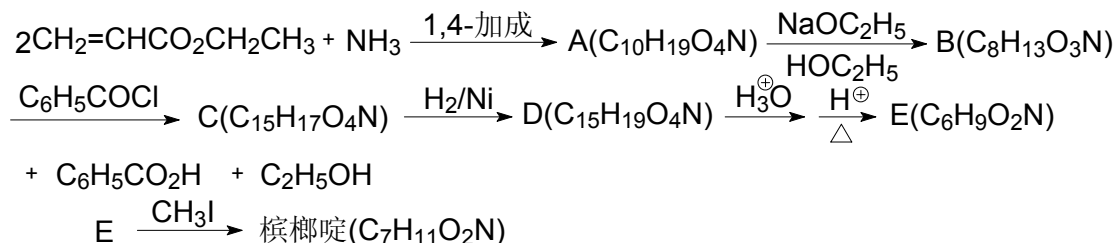
五，写出下列反应的历程 (5 分)



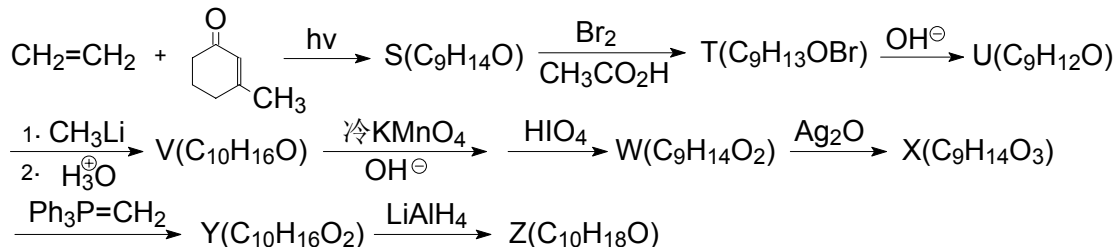
六, 1, 3-环己二酮在  $\text{NaOC}_2\text{H}_5 / \text{HOC}_2\text{H}_5$  存在下与 1, 5-二溴戊烷反应, 首先生成化合物 A, A 可继续反应生成 B。①写出 A 的结构②写出由 A 生成 B 的历程。(5 分)



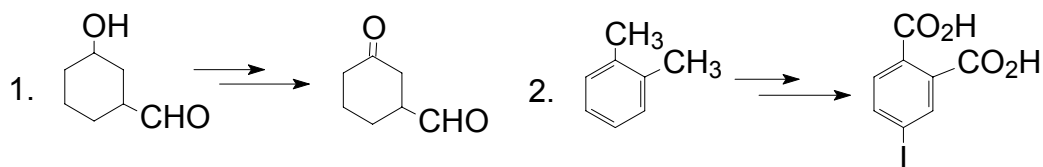
七, 槟榔碱是槟榔子中的生物碱, 它可由下列步骤合成。①写出各中间体和槟榔碱的结构。②下列合成中的 E 可脱 2 分子氢生成一个天然杂环化合物, 写出这个杂环化合物结构。(8 分)



八, 写出下列反应中 S~Z 的结构 (8 分)

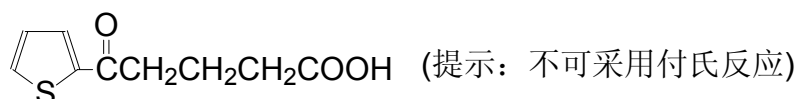


九, 完成下列转化 (除指定原料必用外, 可选用任何原料和试剂) (8 分)

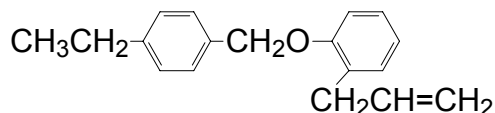


十, 合成 (12 分)

1. 由噻吩, 乙酸乙酯和其它必要有机, 无机原料和试剂合成



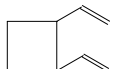
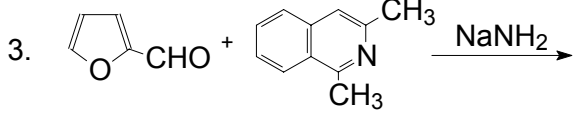
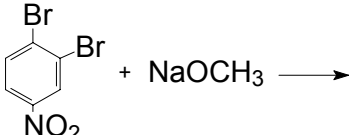
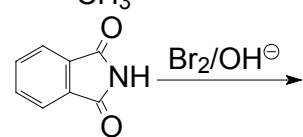
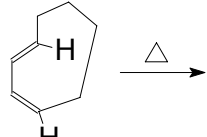
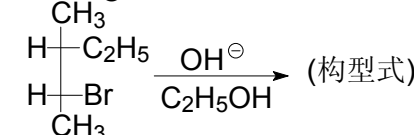
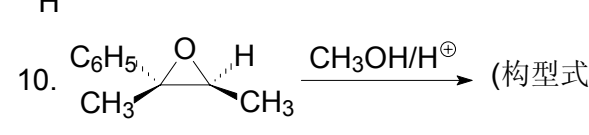
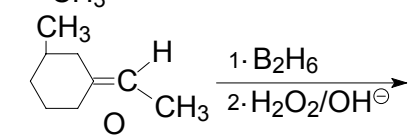
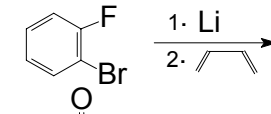
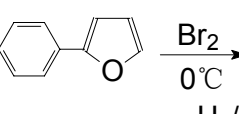
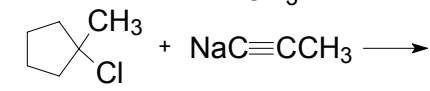
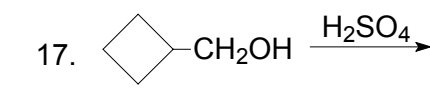
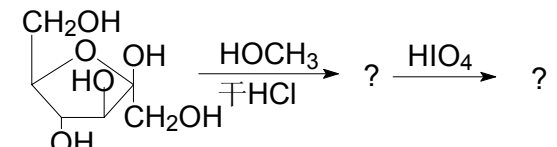
2. 由苯酚, 乙苯和不超过三碳的有机原料及必要无机试剂合成:



# 南开大学

## 1998 年研究生入学考试试题 有机化学

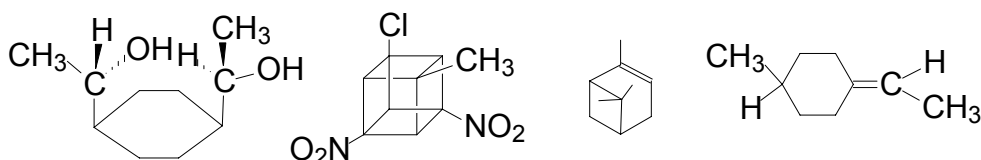
### 一、完成下列反应式 (26 分)

- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OCH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \xrightarrow{\quad} ? \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} ?$
- 
- 
- 
- $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O}}$
- $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} ? \xrightarrow[\text{H}^+]{(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}} ?$
- 
- 
- 
- 
- 
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow{\text{NaOC}_2\text{H}_5}$
- 
- 
- $\text{CH}_3\text{CCl} + \text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\quad} ? \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pt}} ?$
- 
- 
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{CO}(\text{过量}) \xrightarrow{\text{浓OH}^-}$
- 

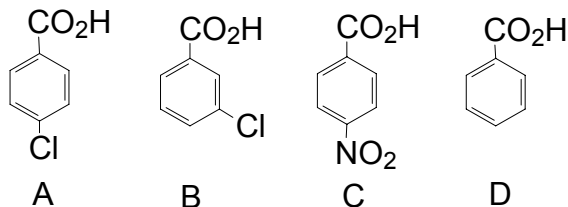
### 二、简要回答问题: (14 分)

- 判定下列化合物的手性 (在构型式下写“有”或“无”)

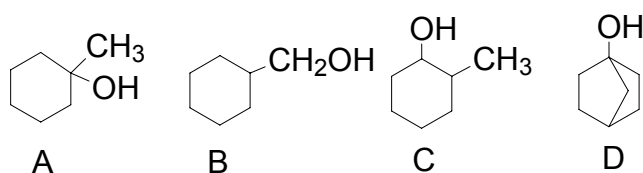




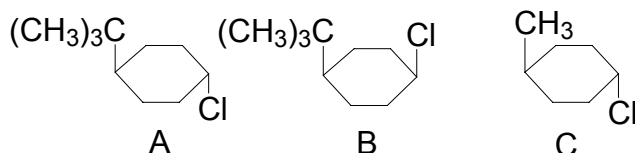
2. 按酸性强弱把下列化合物排列成序



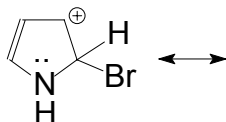
3. 按下列醇分子内脱水难易排列成序



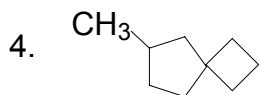
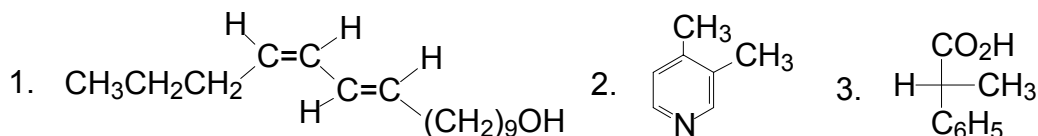
4. 把下列化合物按消去反应速度快慢排列成序



5. 写出下列中间体的共振极限式



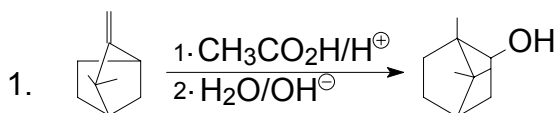
三、命名（有立体要求时需标记）或写结构（5分）

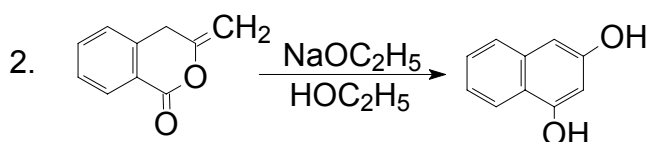


5. 内消旋酒石酸（Fischer投影式）

四、化合物A ( $C_5H_6O_3$ )经 $CH_3ONa/CH_3OH$ 处理后酸化生成B ( $C_6H_{10}O_4$ )。B经下列两步反应 ( $B \xrightarrow{SOCl_2} H_2, Pd/BaSO_4, s\text{-}喹啉 \rightarrow C$ ) 生成C ( $C_6H_{10}O_3$ )。C能与Tollen试剂反应。A的IR在1725和1825 $cm^{-1}$ 有强特征吸收；A的HNMR为 $\delta$  2.3(t, 4H),  $\delta$  1.1(五重峰, 2H)。B的IR特征吸收为1740, 1710, 2500—3000 $cm^{-1}$ (宽峰)。写出A.B.C的结构。(7分)

五、写出下列反应历程（8分）

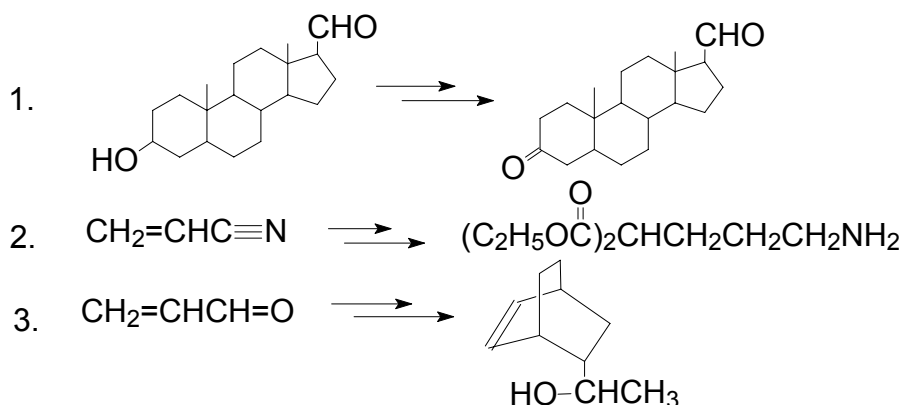




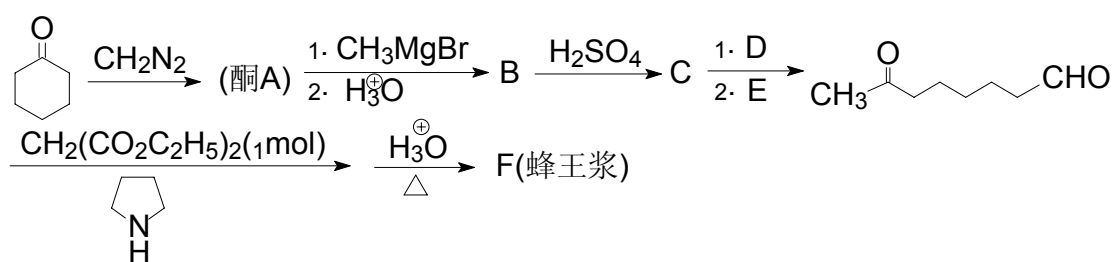
## 六、推结构（10分）

1. 化合物 A ( $C_7H_{15}N$ ) 与过量  $CH_3I$  作用生成 B ( $C_9H_{20}NI$ )，B 与  $Ag_2O$  共热生成 C ( $C_9H_{19}N$ )。C 再与过量  $CH_3I$  反应后又与  $Ag_2O$  共热生成 D ( $C_7H_{12}$ )。D 经① $O_3$ ② $Zn/H_2O$  处理得两分子甲醛和 E ( $C_5H_8O_2$ )。E 与  $I_2/OH^-$  反应后酸化加热，放出  $CO_2$  并得到乙酸。写出 A, B, C, D, E 的结构。（6分）
2. D-己醛糖 (M) 经  $HNO_3$  氧化得有旋光活性的糖二酸，该糖二酸与 D-葡萄糖氧化得到的糖二酸是对映体。M 经 Ruff 降解得 D-戊醛糖，再经  $NaBH_4$  还原生成无旋光活性的糖醇。①写出 M 的 Fischer 投影式（开链）②写出 M 的 Haworth 式并用  $\alpha$ ,  $\beta$ , 标记。（4分）

## 七、完成转化（除指定原料必用外，可任选有机，无机原料和试剂）（12分）

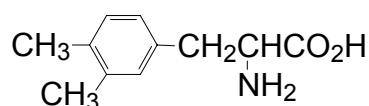


## 八、写出下列合成中英文字母代表的中间体，反应试剂，产物。（6分）

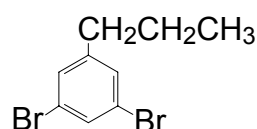


## 九、由指定原料合成（12分）

1. 由邻二甲苯和必要的有机，无机原料和试剂合成：



2. 由苯和必要的有机，无机原料和试剂合成：



# 南开大学

1999 年研究生入学考试试题  
有机化学

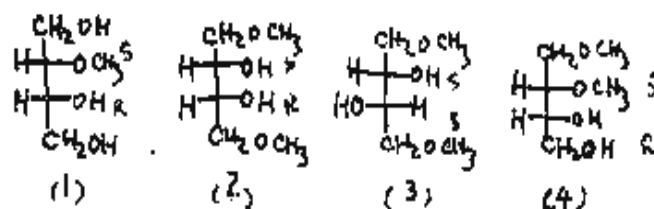
一. 完成下列反应式: (25分)

- CC1(C)CCC(C1)CO  $\xrightarrow{(P)_2CrO_3}$
- CC(O)CCc1ccccc1  $\xrightarrow{SOCl_2}$  (?)  $\xrightarrow{AlCl_3}$
- CC(C)CC(=O)O  $\xrightarrow{\Delta}$
- CC1CCC(CC1)C(=O)O  $\xrightarrow{CH_3MgBr(过量)} \xrightarrow{H_2O}$
- OCC1C(O)C(O)C(O)C1O  $\xrightarrow{NH_2NH_2 \cdot C_6H_5(过量)}$
- CC(C)=CC=C  $\xrightarrow{\Delta}$  (?)  $\xrightarrow{CH_2=PPh_3}$
- Nc1ccccc1C(=O)O  $\xrightarrow{H_2/Ni}$  (?)  $\xrightarrow{NaNO_2/HCl}$  Oc1ccc2ccccc2o1 (PHE)
- NC(=O)C1CC1  $\xrightarrow{Br_2/OH^-}$
- Nc1ccccc1 + (?)  $\xrightarrow[As_2O_5]{H_2SO_4}$  Cc1ccc2c(c1)ccc(NC2C)c3ccccc3  $\xrightarrow[\textcircled{2} PhCO_2CH_3]{\textcircled{1} NaNH_2}$
- CC#CC  $\xrightarrow{(?)}$  CC(C)=C  $\xrightarrow{Br_2/H_2O}$  (Fischer 投影式)
- BrC1CCC(CC1)Ph  $\xrightarrow{HCl}$  (构型式)
- CC(C)C(C)C  $\xrightarrow{OH^-/CH_3OH}$  (构型式)
- O=C1C=CC2=C1C(=O)OC2  $\xrightarrow{H_2/Ni}$  (?)  $\xrightarrow{H^+/O}$
- CC1(C)CCC2C1C(=O)O2  $\xrightarrow{PhCO_2H}$  (?)  $\xrightarrow{H_2O/OH^-}$
- CC1CCC(CC1)C(=O)OCC  $\xrightarrow[\textcircled{2} H_2O]{\textcircled{1} Na}$

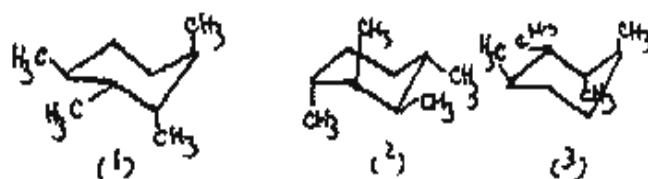
二. 简要回答问题 (17分)

- 下列 (1), (2), (3), (4) 四种化合物想用 A, B, C, D 代号表示, 根据以

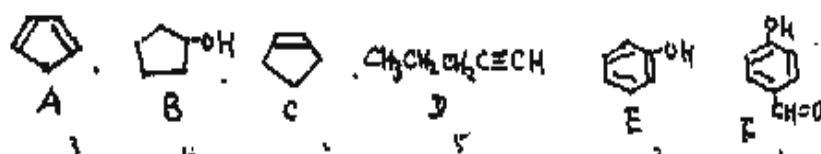
1. 试验事实请你把它与 A、B、C、D 准确对号。下列化合物中 A、B、C 为旋光活性化合物，D 无光学活性；C 和 D 用  $\text{HI/O}_2$  氧化得相同产物；A 与  $\text{HI/O}_2$  作用。(4分)



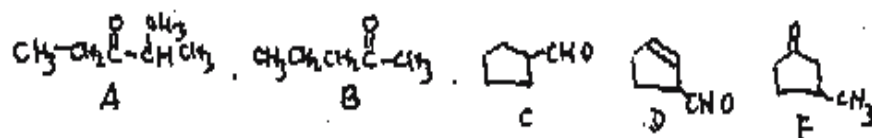
2. 指出下列化合物的关系(对映体, 非对映体, 相同) (4分)



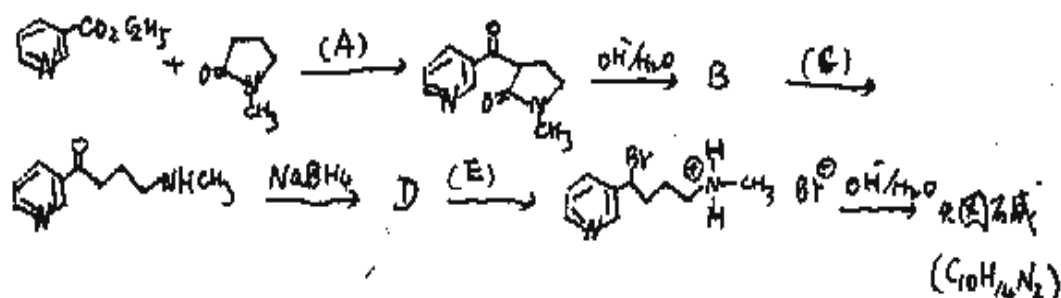
3. 把下列化合物按酸性强弱排列顺序 (5分)



4. 把下列化合物按它与  $\text{HCN}$  反应活性由大到小, 排列顺序 (4分)



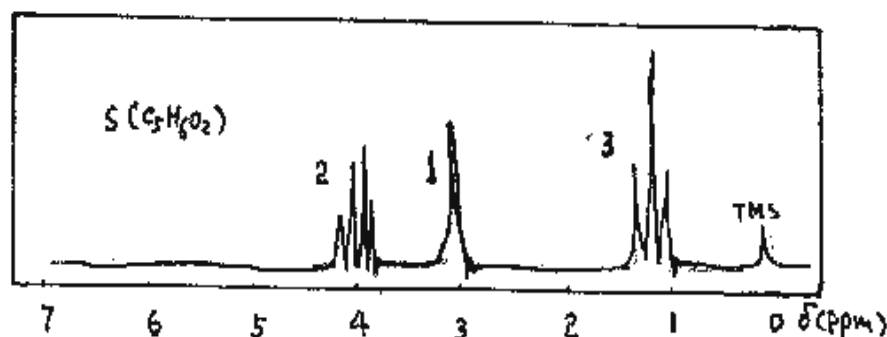
三. 化学家在20年前就已确定了4-哌啶酮结构, 后来又发现了它的下述合成法。



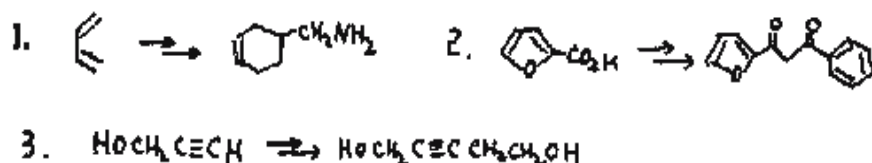
① 写出合成中英文字母(A、B、C、D、E)代表的试剂或中间体的结构和4-哌啶酮的结构。

② 4-哌啶酮有几种立体异构? (8分)

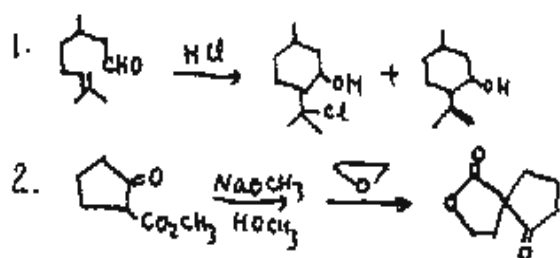
四. 化合物 S ( $C_5H_8O_2$ ). IR 在  $3278, 2120, 1721, 1242 cm^{-1}$  有特征吸收, 其 NMR 谱图如下, 写出 S 的结构。(5分)



五. 完成下列转化 (除指定原料外可选用任何原料和试剂) (15分)



六. 写出下列反应历程 (用弯箭头表示电子转移方向) (10分)



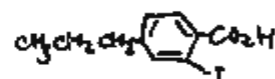
七. 一桥环胺类化合物 A ( $C_{10}H_{17}N$ ) 可使溴褪色。A 与  $ICl_3$  反应生成 B ( $C_{11}H_{20}NI$ ), B 用  $AgOH$  加热处理生成单环化合物 C ( $C_{11}H_{19}N$ ), C 再经  $ICl_3$  处理后再与  $AgOH$  加热反应得到 D ( $C_9H_{12}$ ), D 也可使溴褪色。D 经  $O_3$  氧化还原水解得到甲醛、乙二醛和  $CH_3-\overset{CHO}{\underset{CH_3}{C}}-\overset{O}{\parallel}-CHO$ 。D 与 1,4-二氧杂蒽加热反应只生成一种产物, D 用酸性催化可异构化为苯的衍生物。根据以上实验事实写出 A、B、C、D 的构造式 (6分)

八. 合成题 (14分)

1. 由三乙和开链化合物及必要试剂合成



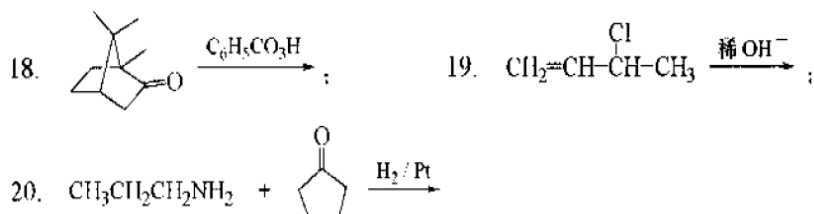
2. 由苯、开超过3碳的原料及必要试剂合成



# 2000 年试题

一、完成下列反应式。(28 分)

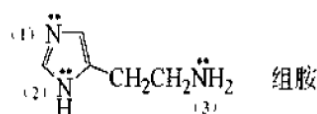
- $$\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2 \xrightarrow{\Delta} ;$$
- $$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{dry HCl}]{\text{CH}_3\text{OH}} (?) \xrightarrow{\text{HIO}_4} ;$$
- $$\text{quinoline} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} ;$$
- $$\text{CH}_2=\text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\Delta} ;$$
- $$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}} (\text{构型式}) ;$$
- $$\text{2,6-dimethylpyridine} \xrightarrow[(2) \text{CH}_3\text{I}]{(1) \text{NaNH}_2} ;$$
- $$\text{naphthalen-1-amine} + (?) \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{As}_2\text{O}_5} \text{1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene} ;$$
- $$\text{cis-1,2-dimethylcyclobutane} \xrightarrow{(?)} \text{2,5-hexadiene} ;$$
- $$\text{1,2-dimethylcyclobutene} \xrightarrow{\Delta} ;$$
- $$\text{1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1-carboxylate} \xrightarrow{(?)} \text{1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1-carboxylate} ;$$
- $$\text{thiophene-2-phenyl} \xrightarrow[\text{室温}]{\text{H}_2\text{SO}_4} ;$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3 \xrightarrow[(2) \text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-]{(1) \text{B}_2\text{H}_6} (\text{Fischer 投影式}) ;$$
- $$\text{benzene} + (?) \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{1-phenylpropan-1-one} \xrightarrow{(?)} \text{3-phenylpropanoic acid} ;$$
- $$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{Br})(\text{CO}_2^-)-\text{H} \xrightarrow[\text{Ag}_2\text{O}]{\text{稀 OH}^-} (\text{构型式}) ;$$
- $$(?) \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{OH}^-} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O}} ;$$
- $$\text{2-bromo-1-nitrobenzene} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{Zn}/\text{OH}^-} (?) ;$$
- $$\text{1-amino-2-methyl-2-phenylpropan-1-one} \xrightarrow[\text{H}_2/\text{Pt}]{\text{CH}_3\text{COCl}} (?) ;$$



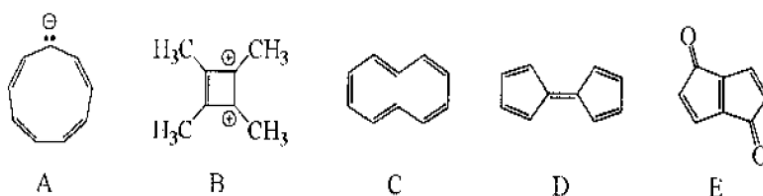
二、简要回答问题。(23分)

1. 1,2-环己二酮用  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$  加热处理后酸化得化合物  $\text{M}$  ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ )， $\text{M}$  在少量  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在下加热生成  $\text{N}$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ )。 $\text{M}$  可在室温下与  $\text{NaHCO}_3$  水溶液作用放出  $\text{CO}_2$  而  $\text{N}$  不发生此类反应。写成  $\text{M}$  和  $\text{N}$  的结构。(4分)

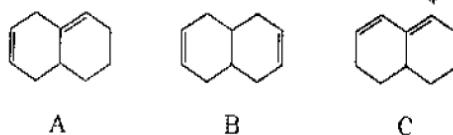
2. 组胺具有三个  $\text{N}$  原子 ((1)、(2)、(3))，排出其碱性强弱顺序。(3分)



3. 判定下列化合物的芳香性(用“有”“无”标出)。(5分)



4. 排列下列烯与  $\text{Br}_2$  加成的反应活性顺序。(3分)

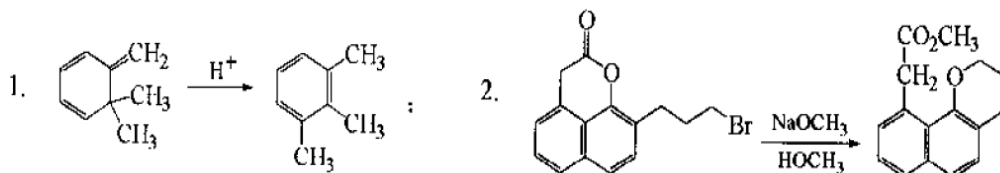


5. (2*R*,3*S*)-2,3-二苯基-2-溴丁烷用  $\text{NBS}$  处理得到每个分子均含有 2 个溴原子的混合物。

① 写出 (2*R*,3*S*)-2,3-二苯基-2-溴丁烷和产物混合物的 Fischer 投影式；

② 该混合物是否具有旋光活性？(8分)

三、写出下列反应的可能历程(机理)。(10分)

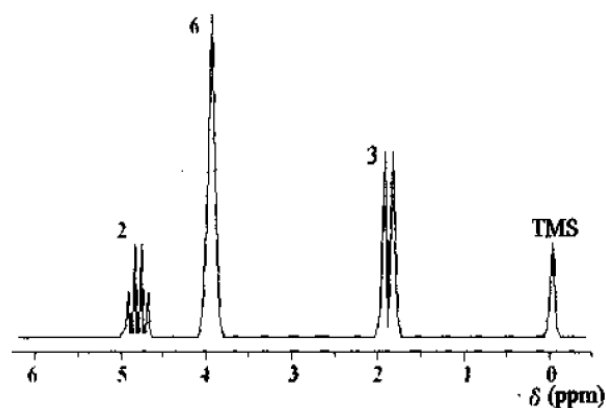


四、Granatine ( $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ ) 是存在于石榴皮中的一种生物碱。它与过量的  $\text{CH}_3\text{I}$  作用后再用  $\text{AgOH}$  加热处理生成  $\text{A}$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ )。A 再经  $\text{CH}_3\text{I}$  处理、 $\text{AgOH}$  加热得一双烯混合物  $\text{B}$  和  $\text{C}$ ， $\text{B}$  和  $\text{C}$  催化氢化都生成环辛烷。用紫外光谱鉴定双烯混合物发现无共轭双键存在。

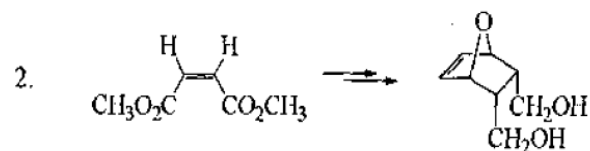
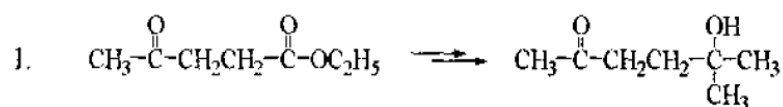
① 写出 Granatine、 $\text{A}$ 、 $\text{B}$  和  $\text{C}$  的结构；

② ② 写出双烯混合物与酸性  $\text{KMnO}_4$  加热反应的产物。(7分)

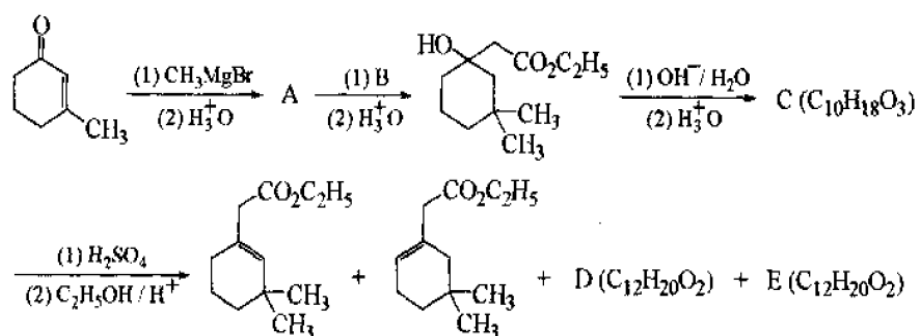
五、化合物  $\text{A}$  ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ )，其 IR 在  $2980\text{ cm}^{-1}$ 、 $1725\text{ cm}^{-1}$ 、 $1300\text{ cm}^{-1}$ 、 $1090\text{ cm}^{-1}$  有特征吸收， $^1\text{H NMR}$  谱图如下，写出  $\text{A}$  的结构。(5分)



六、完成下列转化（除指定原料必用外，可任选其他原料和试剂）。（8分）

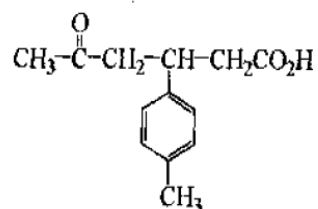


七、棉铃象性引诱剂合成中涉及以下步骤。写出下列合成中 A、B、C、D、E 所代表的结构。（5分）

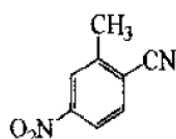


八、合成。（14分）

1. 由甲苯、丙二酸二乙酯及不超过3个碳的原料和必用试剂合成下列化合物。



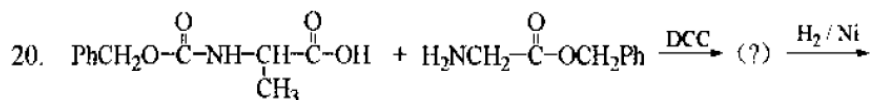
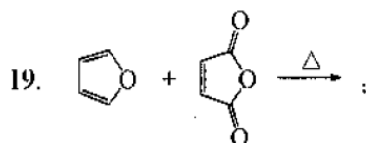
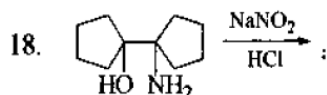
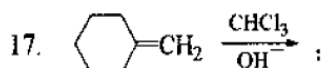
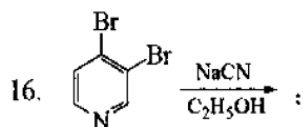
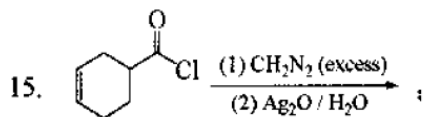
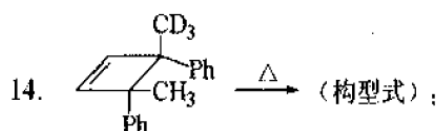
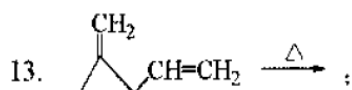
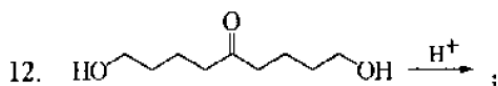
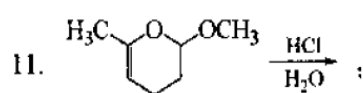
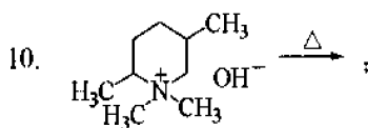
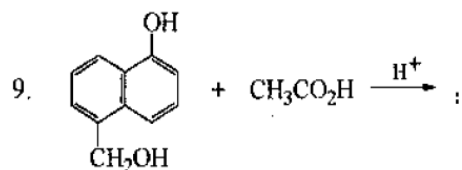
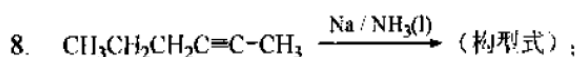
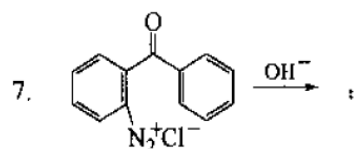
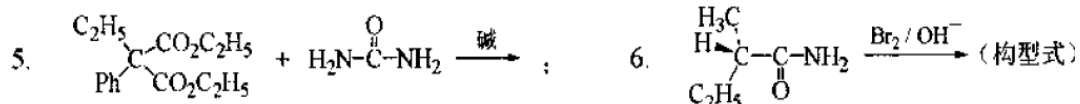
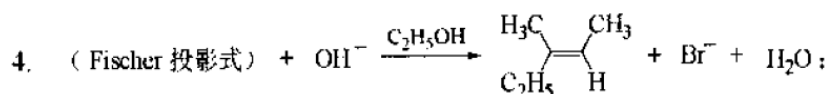
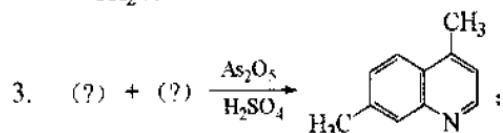
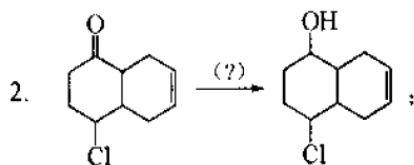
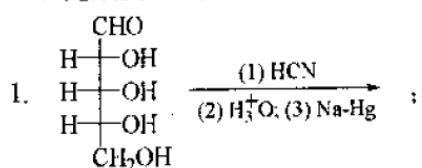
2. 由甲苯及必用原料和试剂合成下列化合物。





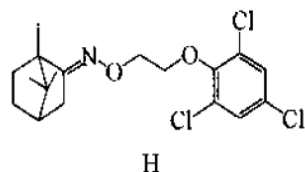
## 2001 年试题

一、完成反应式。(22 分)

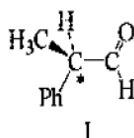


二、简要回答问题。(20 分)

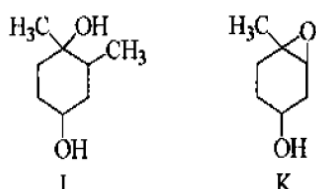
1. 下列化合物 H 为具有杀虫杀菌效果的樟脑衍生物。它具有多少种立体异构体？(2 分)



2. 下列化合物 I 在乙醇中具有旋光活性，但加酸后旋光值变小，最后值为零。解释这一事实。(2 分)

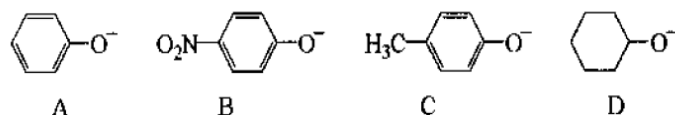


3. 一个学生想制备化合物 J，他把 K 加到等摩尔的甲基格氏试剂中进行反应，然后在冷却条件下加入稀 HCl，结果他没能得到 J。(1) 他得到的是什么产物？(2) 你如何用 K 成功地制备 J？写出合成路线。(5 分)

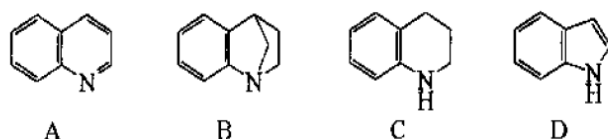


4. 按要求排列顺序。(6 分)

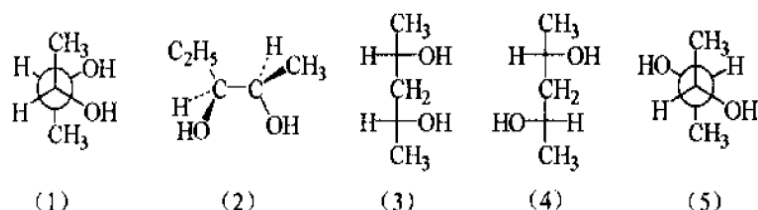
(1) 按亲核性强弱把下列化合物排列成序。



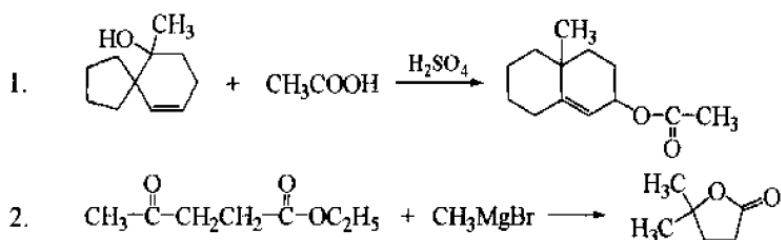
(2) 按碱性强弱把下列化合物排列成序。



5. 五个瓶中分别装有下列化合物 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 中的一种。经检测瓶 A、D 和 E 中化合物有旋光性，而 B、C 瓶中化合物无旋光性。当用  $\text{HIO}_4$  氧化时，A 和 C 瓶中化合物只生成一种产物，D 中化合物生成两种产物，B 和 E 中化合物不与  $\text{HIO}_4$  反应。写出 A、B、C、D、E 瓶中所装化合物的编号。(5 分)



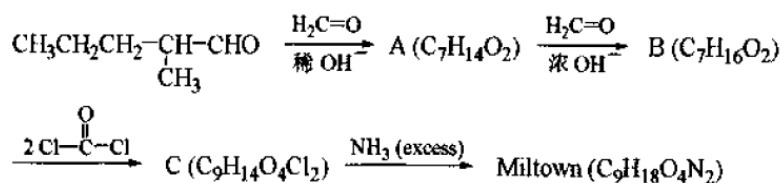
三、写出下列反应历程（机理）。（10分）



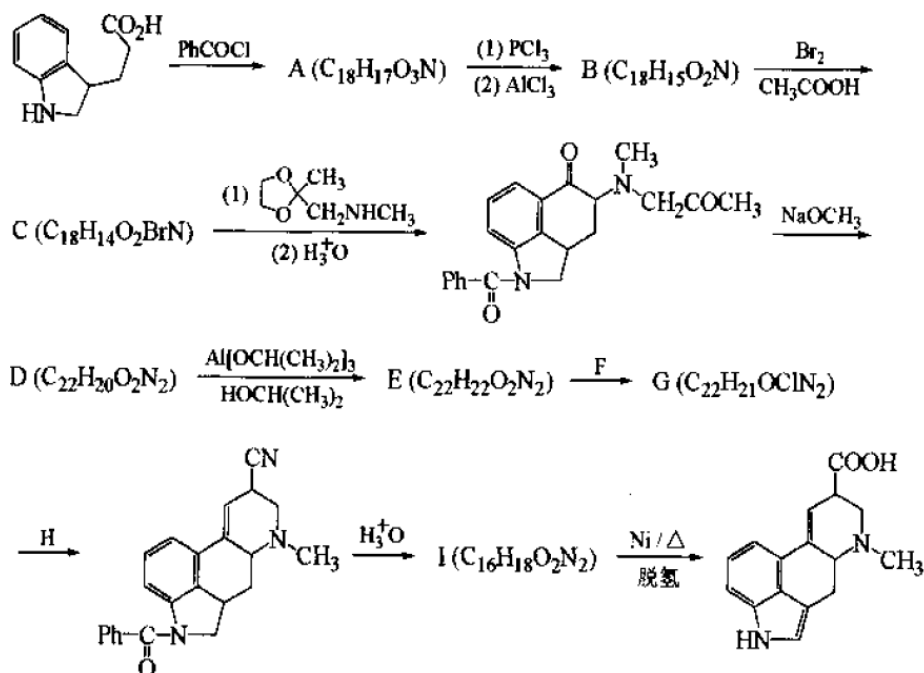
四、有两个 *D*-己醛糖分别用  $\text{NaBH}_4$  还原，A 生成无旋光性的糖醇，而 B 生成有旋光的糖醇。A 经 Ruff 降解得 *D*-戊醛糖，该 *D*-戊醛糖经  $\text{HNO}_3$  氧化生成有旋光活性的糖二酸。知 A 和 B 分别与苯肼反应生成相同的脎。写出 A、B 的开链结构（Fischer 投影式）。（6分）

五、填空。（13分）

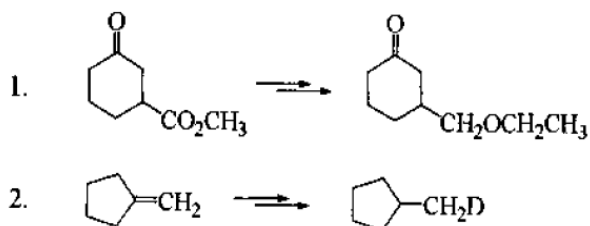
1. Miltown 为止痛药，可由下列步骤合成。写出 A~C 及 Miltown 的结构。（4分）



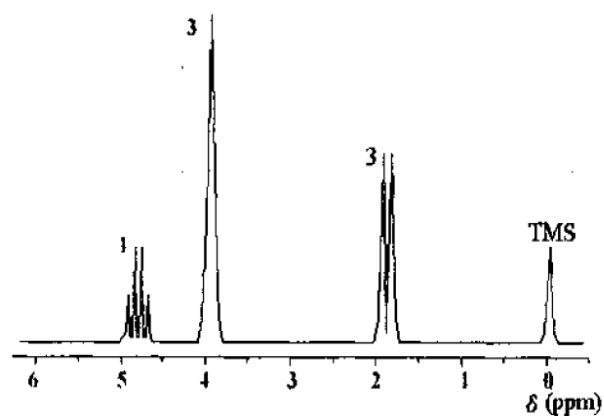
2. Lysergic acid 由下列步骤合成，写出 A~I 所代表的试剂或中间体结构。（9分）



六、完成下列转化（除指定原料必用外，可选用任何原料和试剂）。（10分）

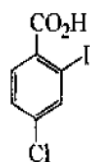


七、化合物分子式为  $C_4H_7ClO_2$ ，红外光谱在  $2980\text{ cm}^{-1}$ 、 $1750\text{ cm}^{-1}$ 、 $1200\text{ cm}^{-1}$  有特征吸收，其  $^1\text{H NMR}$  谱图如下，写出其结构。(5 分)

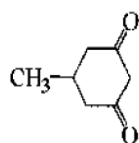


八、合成。(14 分)

1. 由甲苯和必要的原料和试剂合成下列化合物。

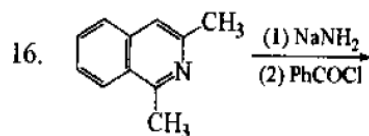
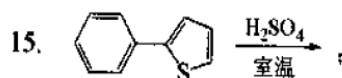
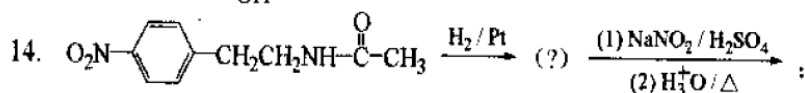
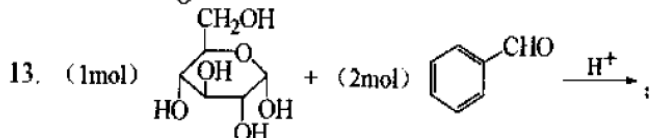
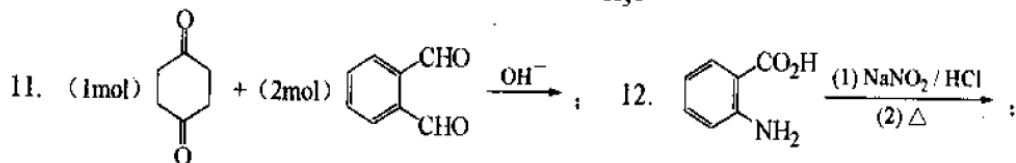
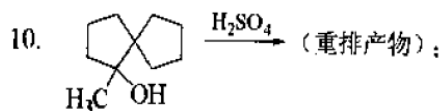
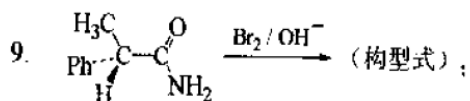
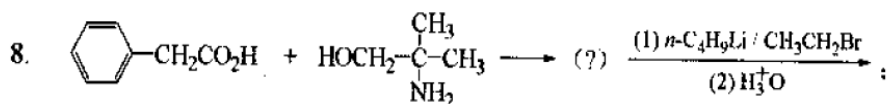
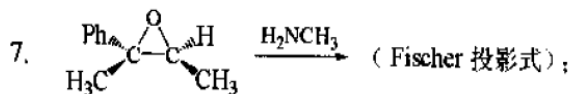
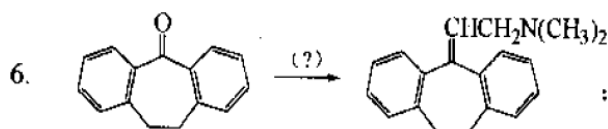
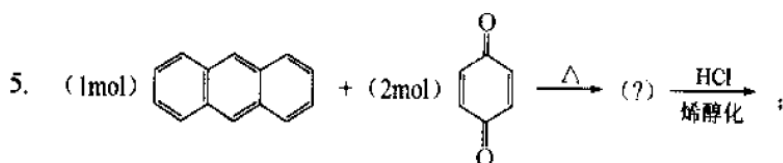
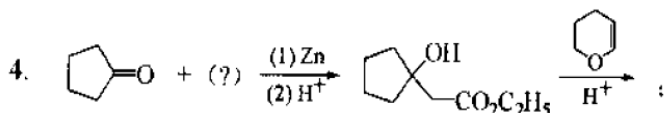
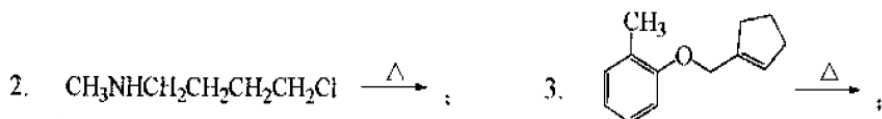
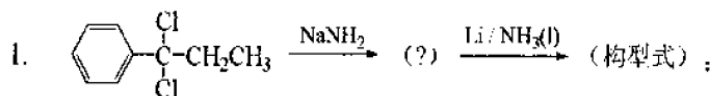


2. 由丙二酸二乙酯和不超过 3 个碳的原料及必要试剂合成下列化合物。



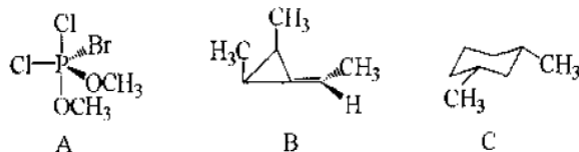
## 2002 年试题

一、完成反应式。(24 分)

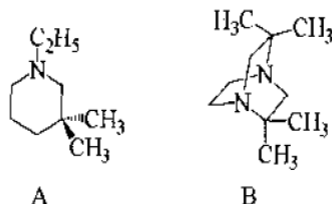


二、简要回答问题。(20分)

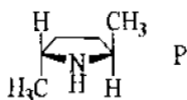
1. 判断下列化合物是否具有手性(用“有”“无”标出)。(3分)



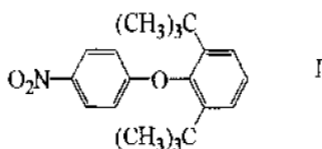
2. 下列化合物在室温下能否拆分为有旋光活性的物质(用“能”“不能”标出)。(2分)



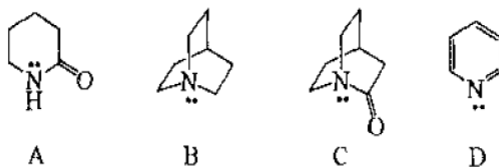
3. 酮与第二胺作用可生成烯胺。(1) 若具有光学活性的第二胺 P (见下) 与环己酮反应生成的烯胺是否具有旋光性? 写出反应产物的构型式。(2) 写出上述产物与溴乙烷作用后, 再酸性水解所得到主要产物的构型式 (5分)



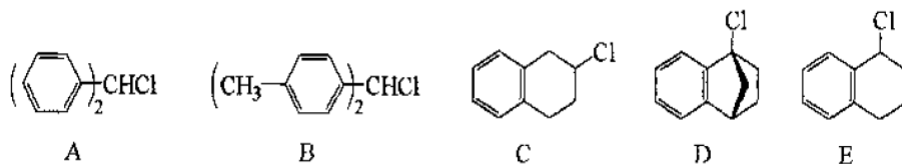
4. 想用对硝基氯苯和 2,6-二叔丁基苯酚钠盐合成下列醚 I, 但实际得到的却不是 I, 而是它的异构体, 这个异构体仍含有酚羟基。(1) 简要说明为什么得不到 I; (2) 写出反应实际生成物的构造式。(3分)



5. 按下列化合物碱性由强到弱排序。(3分)



6. 按下列化合物进行  $S_N1$  反应活性由大到小排序。(4分)

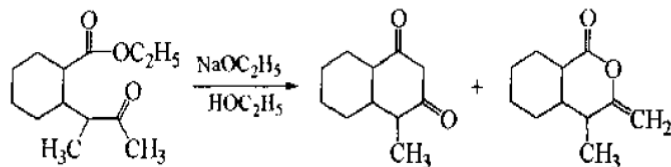


三、化合物 A ( $C_{22}H_{27}NO$ ) 不溶于酸和碱, A 与盐酸水溶液一起加热, 得到一清亮溶液, 该溶液冷却后得苯甲酸沉淀。过滤出苯甲酸后, 滤液加碱得到化合物 B ( $C_{15}H_{23}N$ ), B 是非手性化合物, B 与苯甲酰氯反应可生成 A。当用  $NaNO_2/HCl$  处理 B 时无气体放出, 但可得到一不溶于稀酸的化合物。B 用过量  $CH_3I$  处理后再经  $AgOH/\Delta$  处理, 得化合物 C ( $C_6H_{19}N$ ) 和苯乙烯。C 再经  $CH_3I$  和  $AgOH/\Delta$  处理得 D。D 可由环己酮和  $CH_2=PPh_3$  反应制备。写出 A、B、

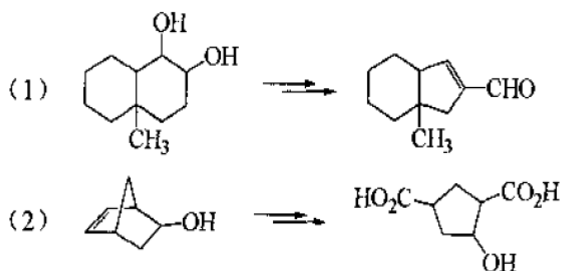
C、D 的结构。(4 分)

四、写反应历程(要用弯箭头表示电子转移方向)。(11 分)

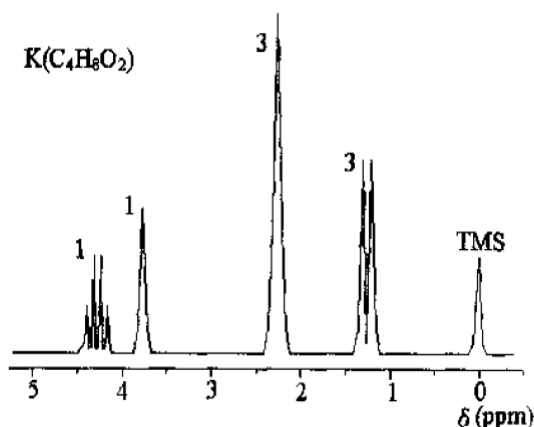
1. 环己烯在  $\text{AlCl}_3$  存在下与乙酰氯作用生成 1-乙酰基-2-氯环己烷, 写出反应机理。
2. 写出下列反应的历程。



五、完成下列转化(除指定原料必用外, 可选用任何原料和试剂)。(10 分)

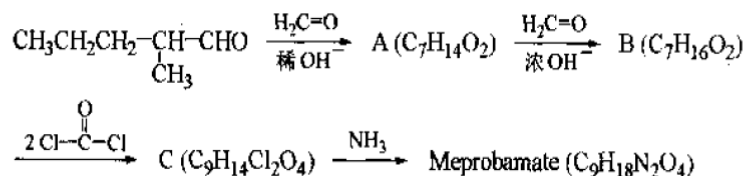


六、化合物 K ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) 的 IR 在  $1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $3600\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  有特征吸收峰,  $^1\text{H NMR}$  谱图如下, 写出 K 的结构。(5 分)

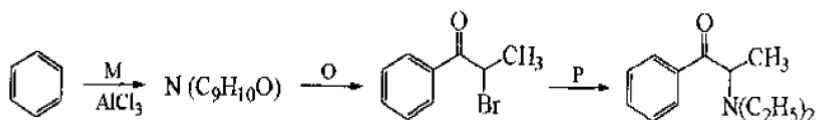


七、写出下列合成中英文字母代表的试剂、中间体和产物。(8 分)

1. 止痛药 Meprobamate 由下列路线合成, 写出 Meprobamate 和 A、B、C 的结构。

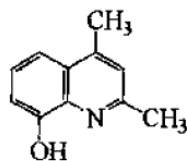


2. 2-(N,N-二乙氨基)-1-苯丙酮是医治厌食症的药物, 它的合成步骤如下, 写出英文字母 (M、N、O、P) 代表的中间体或试剂。

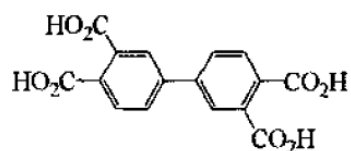


八、合成。(18 分)

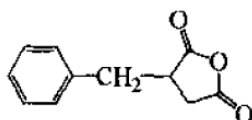
1. 由苯酚和不超过 3 个碳的原料和必要试剂合成下列化合物。



2. 由甲苯和必要无机试剂合成下列化合物。



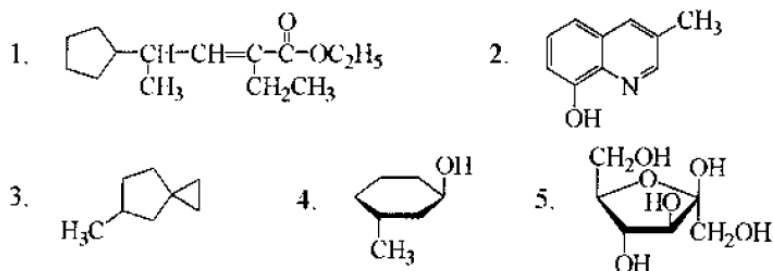
3. 由丙二酸二乙酯, 甲苯和不超过 4 个碳的原料和必要试剂合成下列化合物。



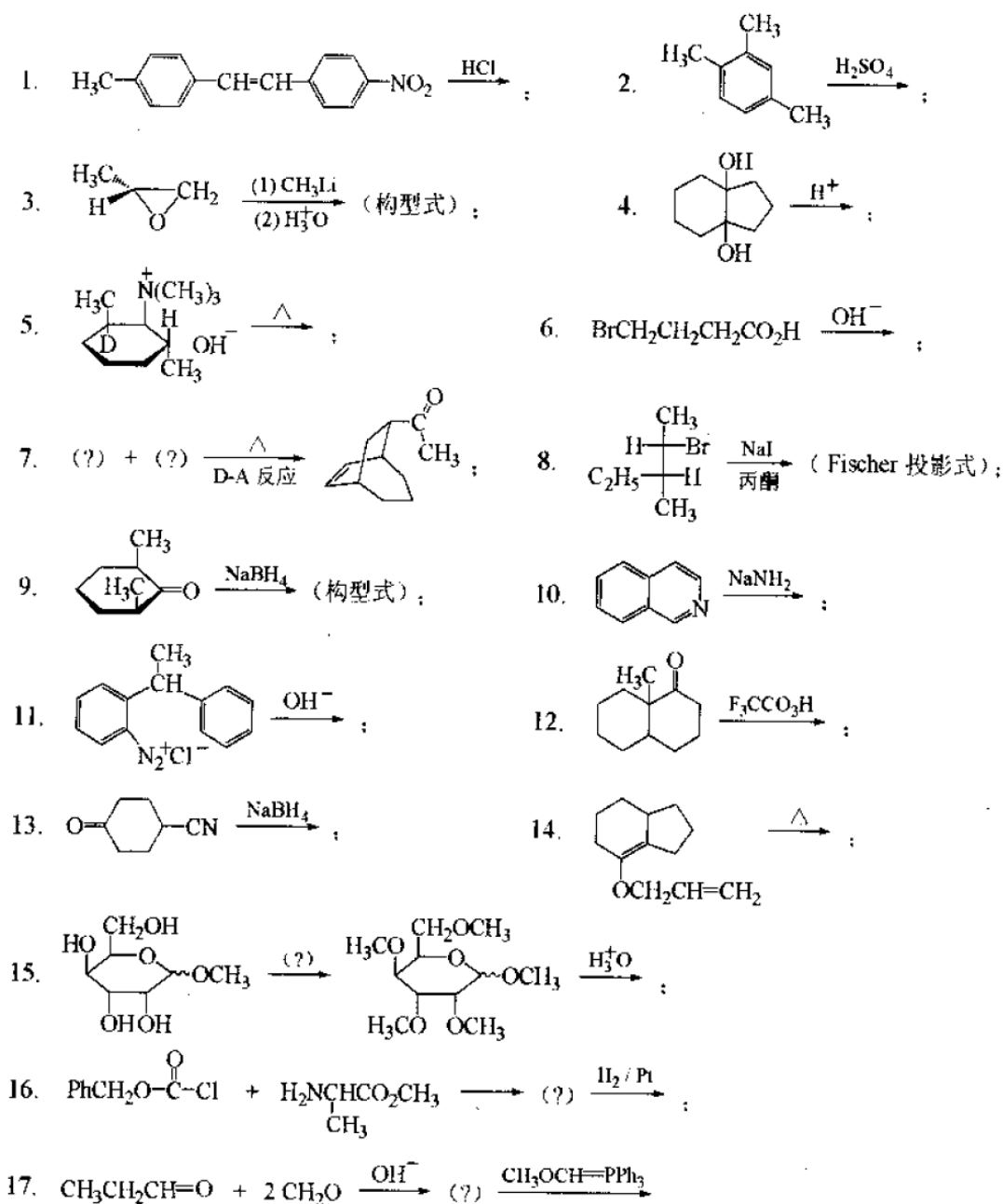


## 2003 年试题 (必考)

一、命名。(8 分)

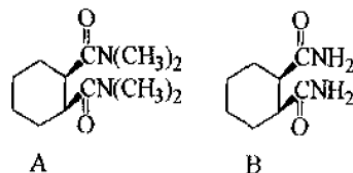


二、完成下列反应式。(32 分)

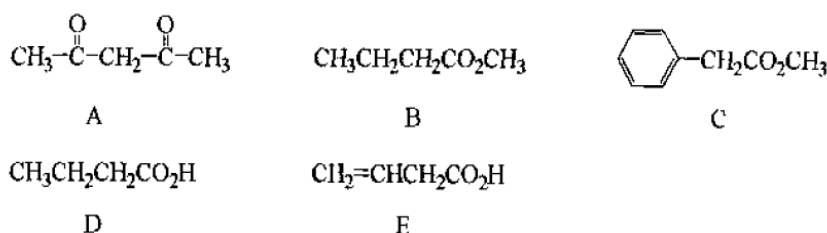


三、简要回答问题。(27分)

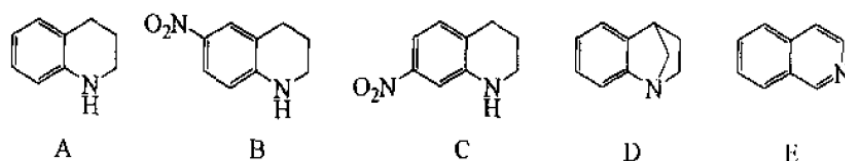
- 2,5-二甲基环戊醇有多少种立体异构? 其中有几种无光学活性? (6分)
- 写出(1*R*,2*R*,4*S*)-4-苯基-2-溴环己醇的稳定构象, 并写出它用 OH<sup>-</sup> 处理后的产物。(分)
- ① 下列化合物 A 在强碱作用下可发生顺反异构的转化, 转化过程的中间体是什么  
② 下列化合物 B 是否在相同条件下发生顺反异构化? (4分)



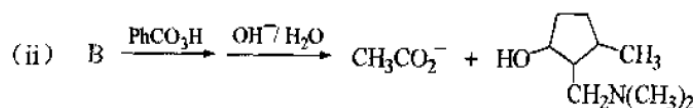
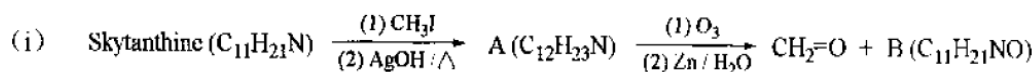
4. 按下列化合物酸性由强到弱排序。(6分)



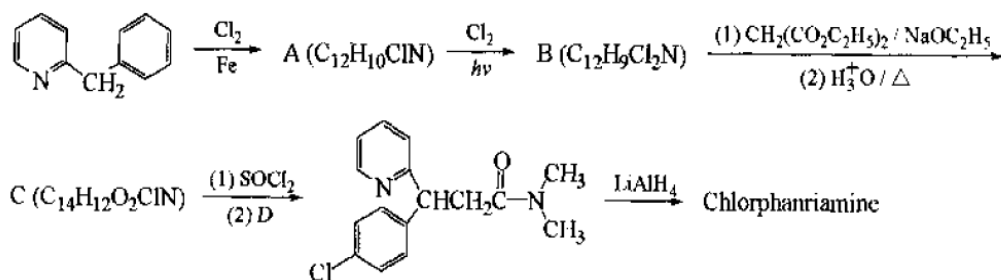
5. 按下列化合物碱性由强到弱排序。(6分)



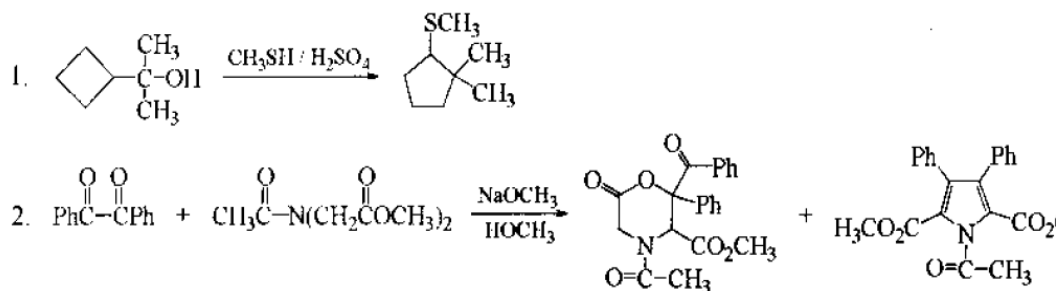
四、一个生物碱 Skytanthine (C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N), 其红外指出在 3 000 cm<sup>-1</sup> 以上无吸收。<sup>1</sup>H NM 指出它含 3 个甲基 (δ 1.20 (双峰), δ 1.32 (双峰), δ 2.52 (单峰)), 根据以下对它结构测定的反应, ① 写出 Skytanthine 的结构; ② 写出反应中 A 和 B 的结构。(9分)



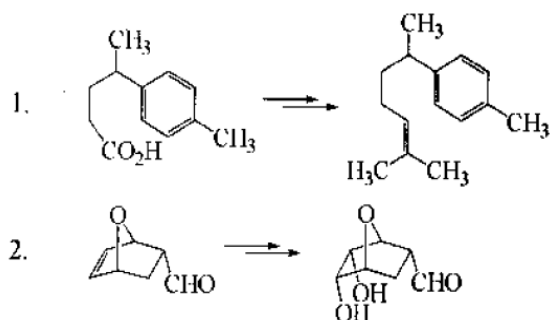
五、抗组胺药 Chlorpheniramine 可由以下路线合成。写出中间体或反应试剂 A、B、C、I 的结构和 Chlorpheniramine 的结构。(10分)



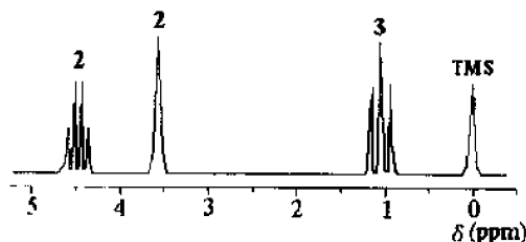
六、写出下列反应的历程。(15 分)



七、完成下列转化(除指定原料和试剂必用外,可采用任何原料和试剂)。(14 分)

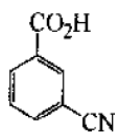


八、化合物 M ( $C_5H_7NO_2$ ) 不使  $Br_2$  (水) 褪色, 也不与羰基试剂反应。它的 IR 在  $2250\text{ cm}^{-1}$  和  $1750\text{ cm}^{-1}$  有特征吸收,  $^1H$  NMR 谱图如下, 写出 M 的结构。(8 分)

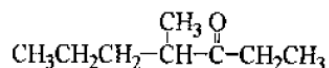


九、合成。(27 分)

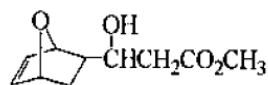
1. 由苯和必要无机试剂合成下列化合物。



2. 由丙酸甲酯和不超过 3 个碳的原料和必要试剂合成下列化合物。



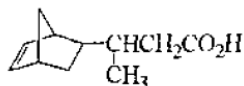
3. 由呋喃和不超过 4 个碳的原料和必要试剂合成下列化合物(不考虑立体构型)。



## 2003 年试题 (选考)

一、简要回答问题。(29 分)

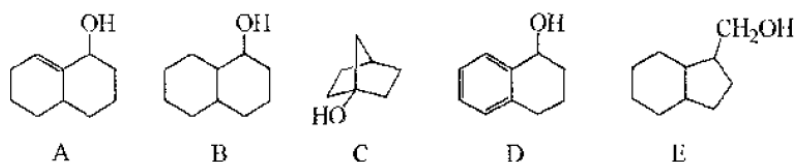
1. 下列化合物有多少种立体异构? (4 分)



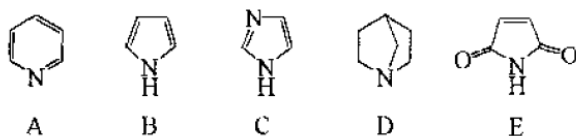
2. ① 写出 (1*S*,2*R*,4*S*)-4-甲基-2-溴环己醇的稳定构象; ② 写出它与  $\text{OH}^-$  作用后的产物 (5 分)

3. 写出  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  所有同分异构体 (包括立体异构)。 (8 分)

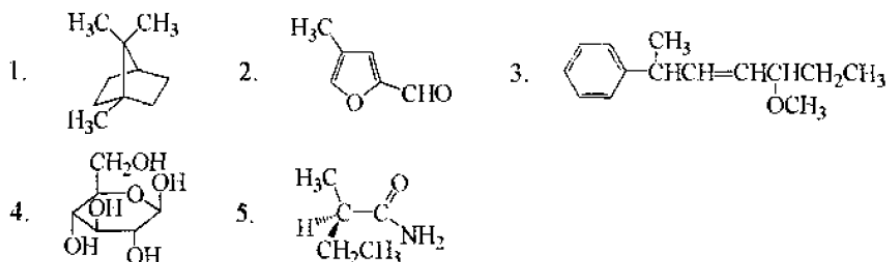
4. 按下列醇在硫酸存在下脱水活性由大到小排序。(6 分)



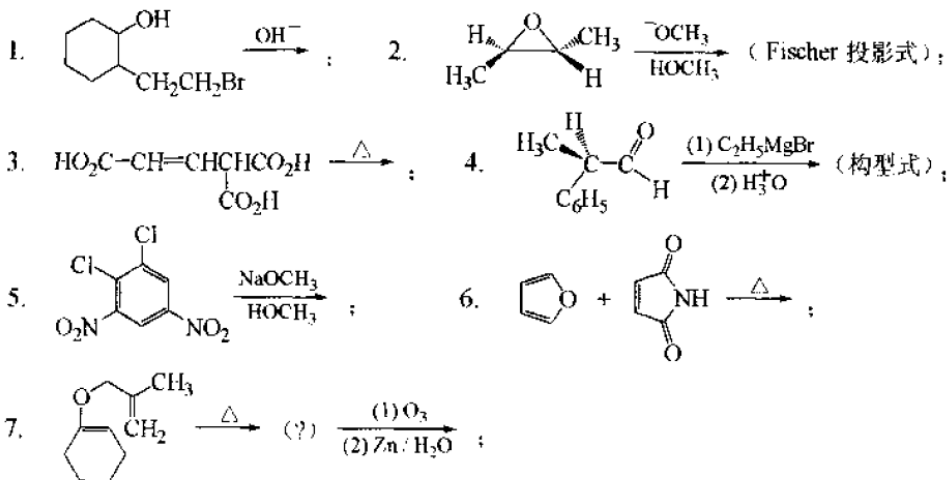
5. 按下列含氮化合物碱性由强到弱排序。(6 分)

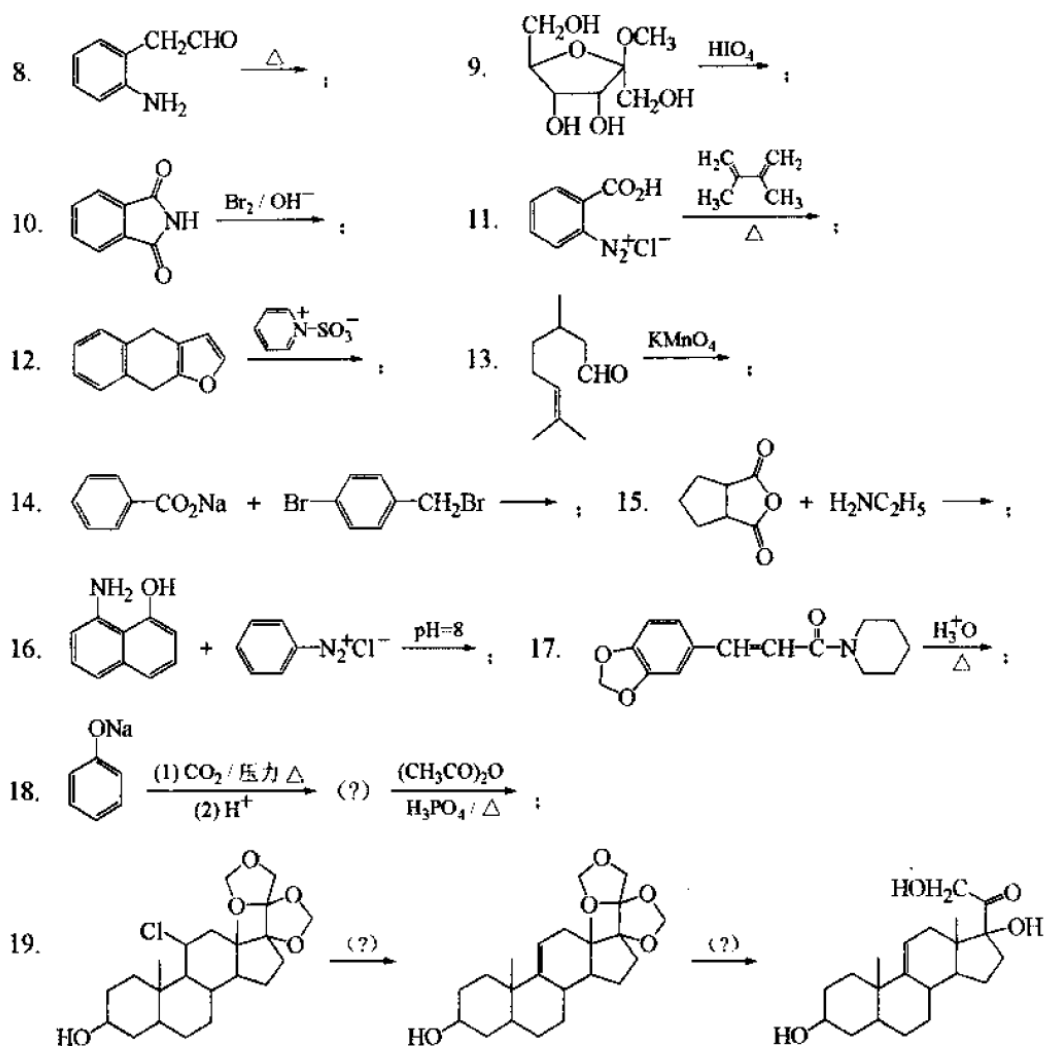


二、命名。(8 分)



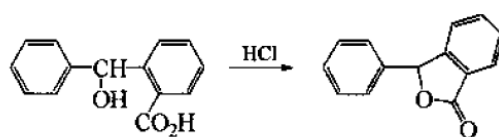
三、完成反应式。(34 分)



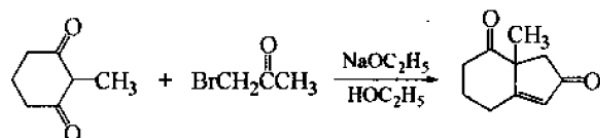


#### 四、写历程。(13 分)

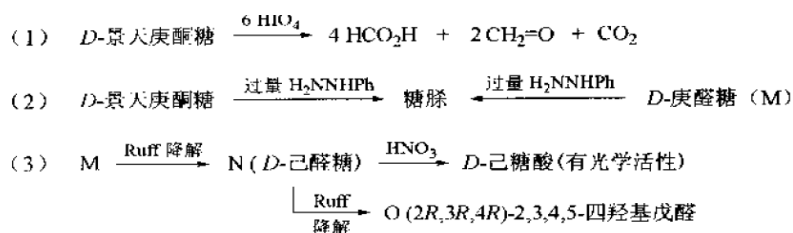
1. 写出下列反应的两种可能历程。(8 分)



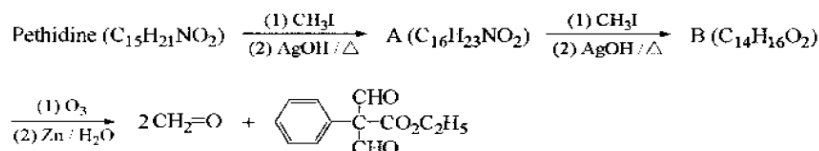
2. 写出下列反应历程。(5 分)



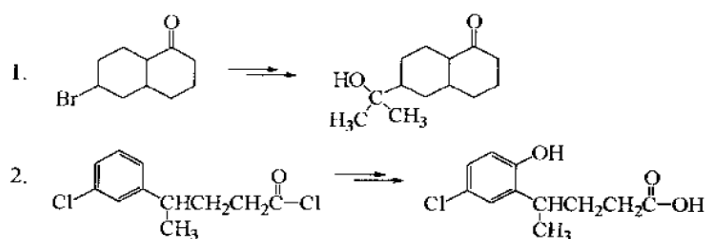
五、*D*-景天庚酮糖为天然糖，它在生物糖的代谢过程中担当重要角色。根据如下实验报告，写出 *D*-景天庚酮糖的 Fischer 投影式和推断过程中中间体 M、N、O 的 Fischer 投影式。(8 分)



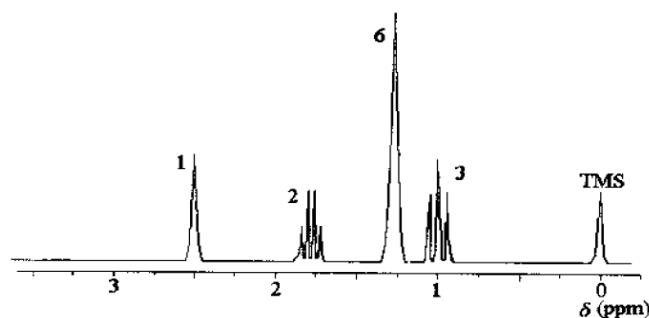
六、麻醉镇痛药 Pethidine，可通过以下实验结果推断其结构。写出 Pethidine 的结构和反应系列中 A 和 B 的结构。(9 分)



七、完成下列转化 (除指定原料必用外，可采用任何有机、无机试剂)。(14 分)

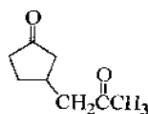


八、化合物 Q ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ )，IR 在  $3500\sim 3150 \text{ cm}^{-1}$  有一宽吸收峰， $^1\text{H NMR}$  谱图如下，写出 Q 的结构。(8 分)

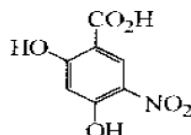


九、合成。(27 分)

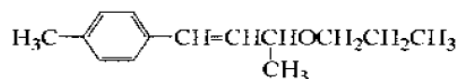
1. 由三乙、环戊醇和必要的有机、无机试剂合成下列化合物。



2. 由甲苯起始，利用重氮盐的反应合成下列药物中间体。



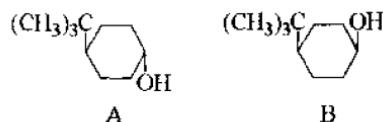
3. 由甲苯和不超过 3 个碳的原料及必要的有机、无机试剂合成下列化合物。



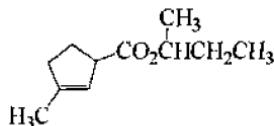
### 2004 年试题 (必考)

### 二、简要回答问题（30分）

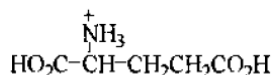
1. 写出下列 A 和 B 两个立体异构体的稳定构象。若 A 和 B 与乙酸酐反应, 哪一个反应速度快? (6 分)



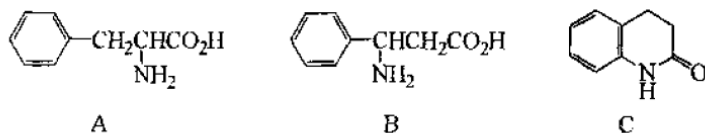
2. 写出下列化合物所有的立体异构, 并对各构型式用 *R*、*S* 标记。(12 分)



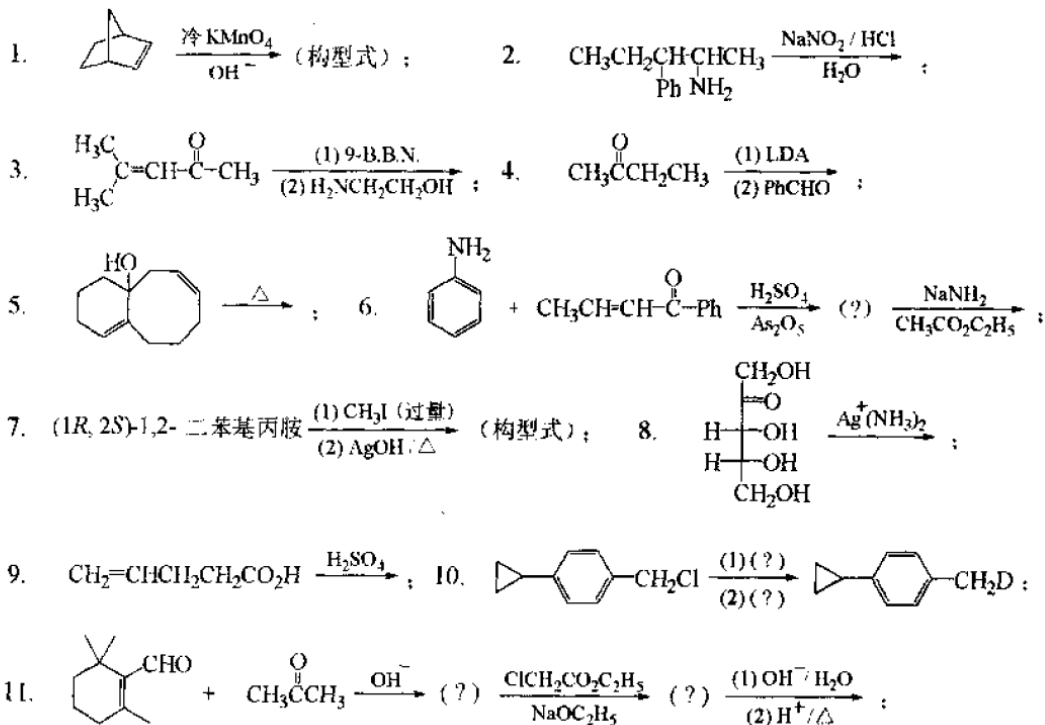
3. 谷氨酸(正离子)有3个 $pK_a$ 值, 即 $pK_{a1}$  2.13,  $pK_{a2}$  4.32,  $pK_{a3}$  9.95。① 指出相应数值对应的离解质子; ② 写出谷氨酸的等电点。(8分)

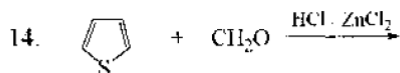
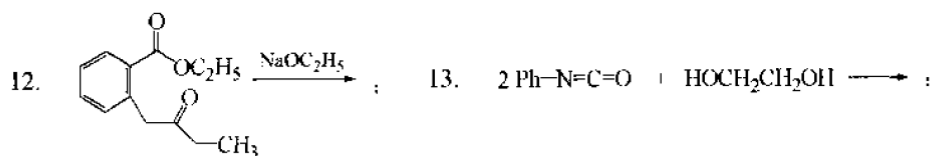


4. 用简单化学方法鉴别下列化合物。(4分)



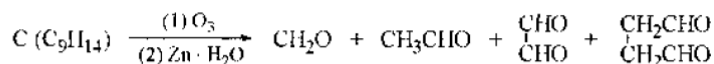
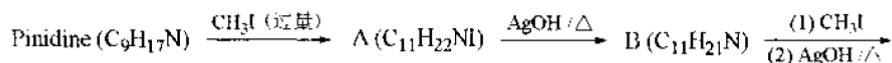
二、完成下列反应式。(27 分)



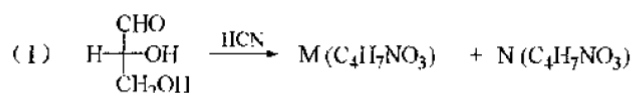


三、写出系列反应中英文字母代表的化合物。(29 分)

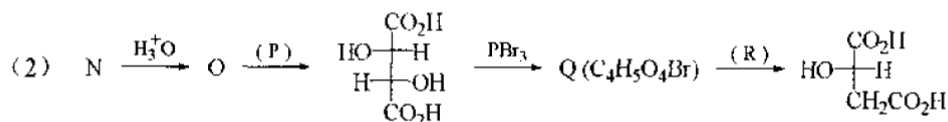
1. Pinidine 是某些松树中的生物碱, 通过以下反应推测其结构。写出反应中间体 A、B、C 和 Pinidine 的结构。(8 分)



2. 写出下列合成反应中英文字母代表的试剂和反应中间体的构型式。(12 分)



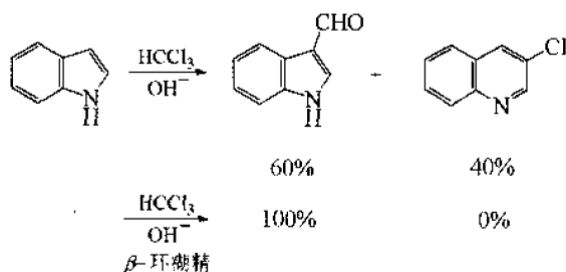
R-(+)-甘油醛



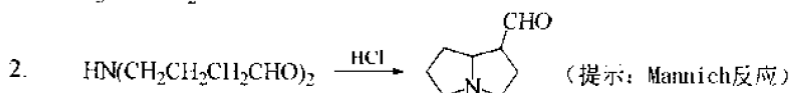
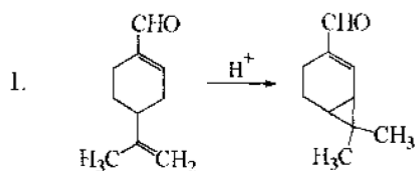
D (-)-酒石酸

( ) 苹果酸

3. 下面是吲哚进行 Reimer-Tiemann 反应的实验结果。(1) 写出副产物 3-氯喹啉的生成过程; (2) 说明为什么  $\beta$ -环糊精存在下副产物不易生成。(9 分)

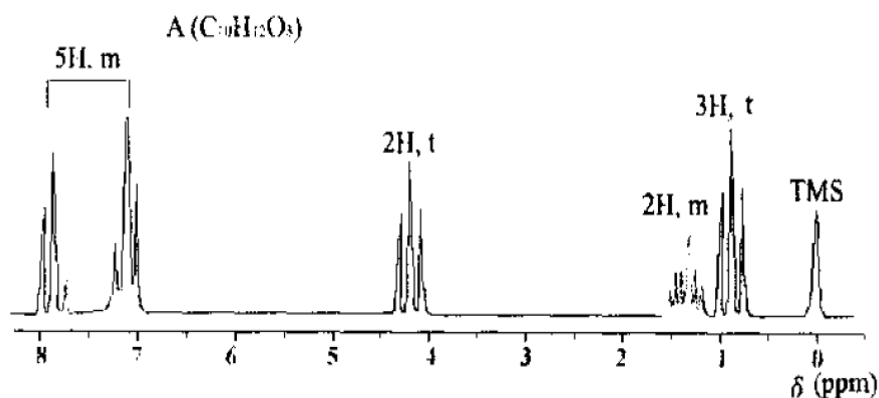


四、写出下列反应历程。(14 分)



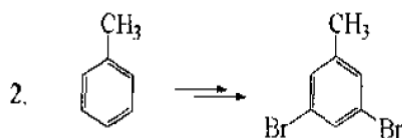
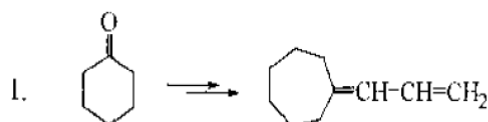


五、化合物 A ( $C_{10}H_{12}O_3$ ) 不与羰基试剂作用, 也不与  $NaHCO_3$  反应, 但可与  $NaOH$  反应。A 的 IR 在  $3500\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{ cm}^{-1}$ 、 $1600\sim1400\text{ cm}^{-1}$  (多峰)、 $840\text{ cm}^{-1}$  有特征吸收, 它的  $^1H$  NMR 谱如下, 写出 A 的结构。(8 分)



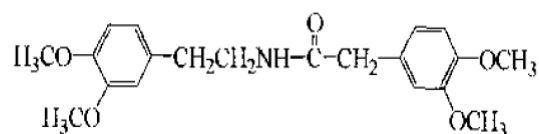
六、旋光化合物 A ( $C_5H_6O_3$ ) 与乙醇作用生成互为构造异构的 B 和 C。B 和 C 分子式均为  $C_7H_{12}O_4$ , B 和 C 均与  $NaHCO_3$  作用。当用  $SOCl_2$  分别处理 B 和 C 后, 再与乙醇反应得同一化合物 D ( $C_9H_{16}O_4$ ), D 也具有旋光性。写出 A、B、C、D 的构型式。(8 分)

七、完成转化 (除指定原料必用外, 可选用任何有机、无机原料和试剂)。(14 分)

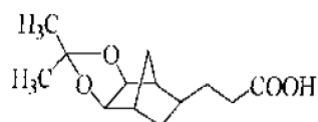


八、合成。(20 分)

1. 由邻苯二酚二甲醚和不超过 2 个碳的原料及必要试剂合成下列化合物。

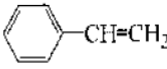
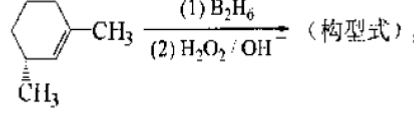
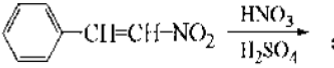
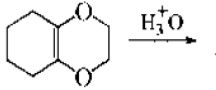
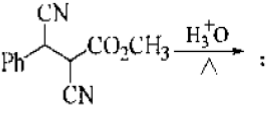
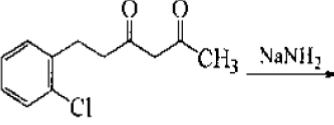

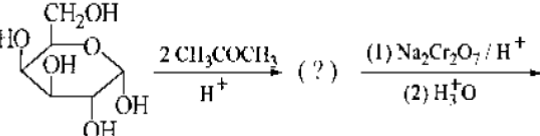


2. 由丙烯酸甲酯、丙二酸二乙酯及不超过 5 个碳的原料和试剂合成下列化合物。



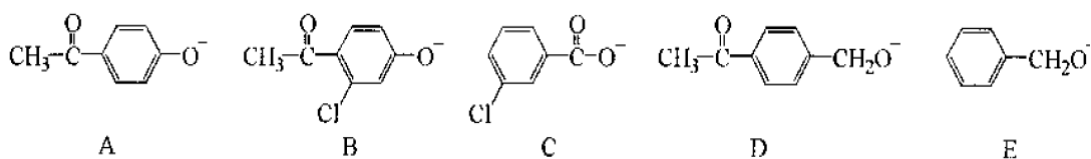
## 2004 年试题 (选考)

一、完成反应式。(27 分)

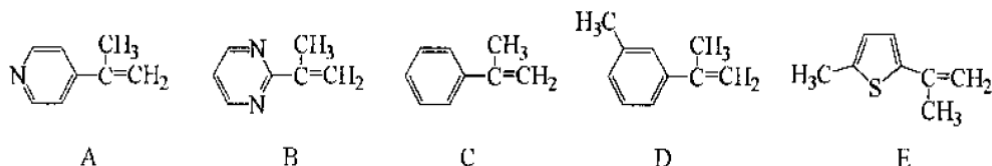
1.  ;
2.  (构型式) ;
3.  ;
4.  ;
5.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{H}^+, \text{HgSO}_4]{\text{H}_2\text{O}} (?) \xrightarrow[\text{NaOC}_2\text{H}_5]{\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2} (?) \xrightarrow[\text{(2) H}^+/\Delta]{\text{(1) OH}^-/\text{H}_2\text{O}} (?) \xrightarrow{\text{Br}_2, \text{OH}^-} ;$
6.  ;
7.  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} \xrightarrow[\text{(2) H}_3\text{O}^+]{\text{(1) PhMgX}} (?) \xrightarrow{\text{PhCO}_3\text{H}} ;$
8.  ;
9.  ;
10.  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H}_3)=\text{CHCH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\Delta} (?) \xrightarrow{\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHOCH}_3} (?) \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} ;$
11.  ;

二、简要回答问题 (31 分)

1. 按下列负离子作为离去基团时活性从大到小排序。(6 分)

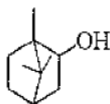


2. 按下列化合物与 HCl 加成反应活性从大到小排列顺序。(6 分)

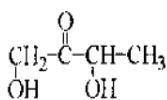


3. 化合物 M ( $\text{C}_7\text{H}_{12}$ ) 在室温下不能使溴水褪色, 经仪器测试发现它含 3 种碳和 2 种氢, 写出其结构并命名。(5 分)

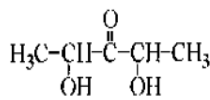
4. 下列化合物有多少种手性碳? 写出它的所有立体异构体。(10 分)



5. 下列化合物 P 和 Q, P 可与 Tollen 试剂反应而 Q 不可, 为什么? (4 分)



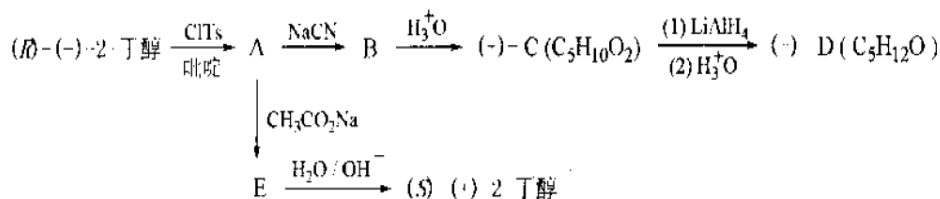
P



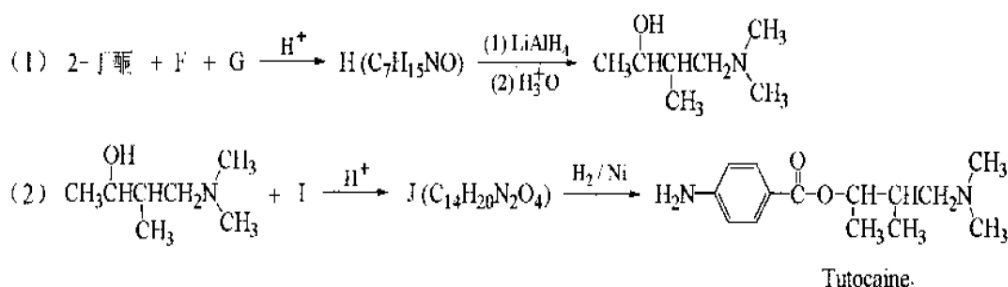
Q

三、写出系列反应中英文字母所代表的化合物。(20分)

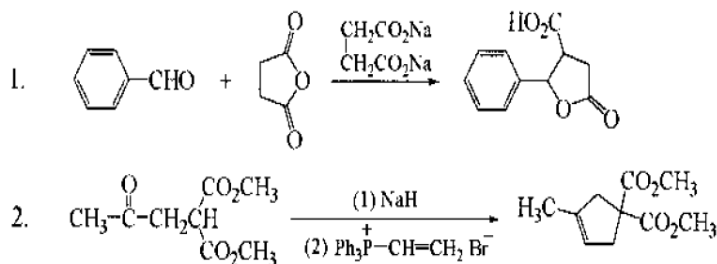
1. 写出下列反应中 A~E 的构型式。(10分)



2. Tutocaine 是一种局部麻醉药，它的合成如下，写出合成中间体 F~J 的结构。(10分)

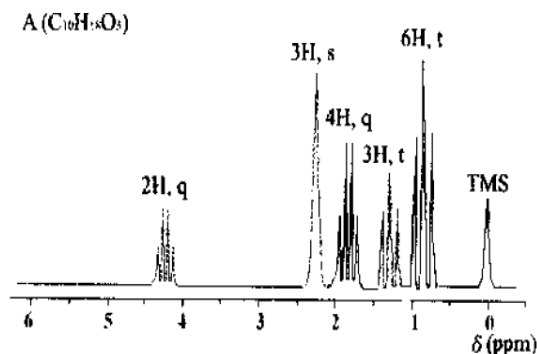


四、写出下列反应的历程。(14分)

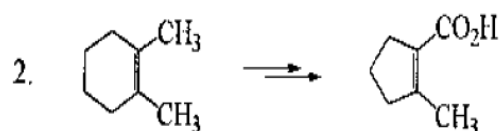
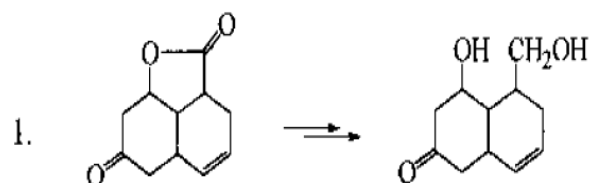


五、中性化合物 A ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ) 具有旋光性，它可与苯肼作用。A 用乙酰氯处理生成 B ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ )，A 经催化氢化得分子式均为  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  的两个异构体 C 和 D。C 无旋光性，当用  $\text{CrO}_3$  小心氧化 C 时得 E ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ )。E 为外消旋体，可拆分出 A。D 有旋光性，用  $\text{CrO}_3$  小心氧化 D 得 F ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ )。F 有旋光性，其构型与 A 相同。C 和 D 都不与  $\text{HIO}_4$  反应。将 A 剧烈氧化得 G ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ )，G 的中和当量为 59。写出 A~G 的结构。(14分)

六、化合物 A ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ) 用碱水解后在酸性条件下加热放出  $\text{CO}_2$  得 B ( $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ )，B 可与羰基试剂反应，也可与  $\text{I}_2/\text{OH}^-$  作用生成  $\text{HCl}_3$ 。A 的 IR 在  $1710 \text{ cm}^{-1}$  和  $1740 \text{ cm}^{-1}$  有强特征吸收峰，A 的  $^1\text{H NMR}$  谱如下。写出 A 和 B 的结构。

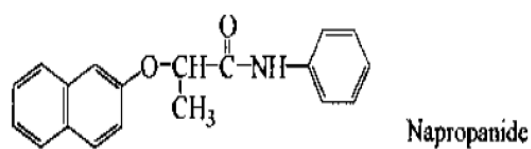


七、完成下列转化（除指定原料必用外，可选用任何有机、无机试剂）。（14 分）

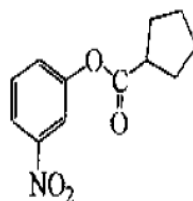


八、合成（20 分）

1. 由苯、萘、丙酸和其他必要的原料和试剂合成除锈剂 Naproanide。



2. 由苯、丙二酸二乙酯和不超过 4 个碳的原料和必要试剂合成下列化合物。



考试科目：有机化学

专业：化学类

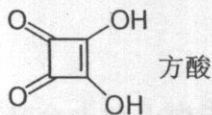
说明：答案必须写在答题纸上，若写在试题卷上无效！

### 一. 完成下列反应式 (25 分)

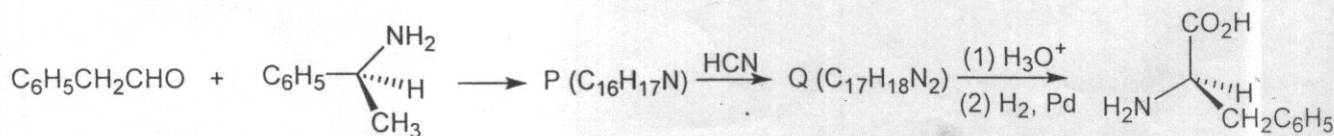
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 

### 二. 简要回答问题 (32 分)

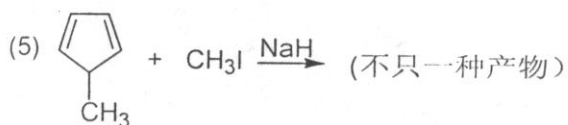
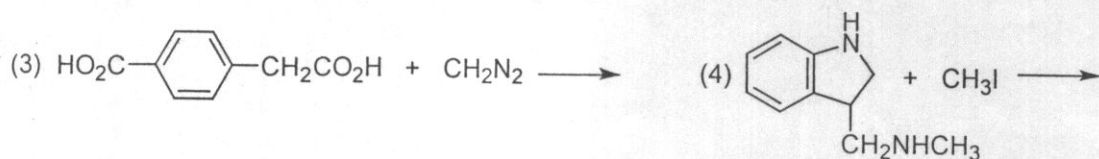
- 写出 D-核糖及其差向异构体的 Fisher 投影式。(6 分)
- 方酸(Squaric acid)结构如下，它的酸性强于乙酸。(1)写出方酸双负离子的共振式；(2)说明方酸双负离子的碳—氧，碳—碳键是否等长？(6 分)



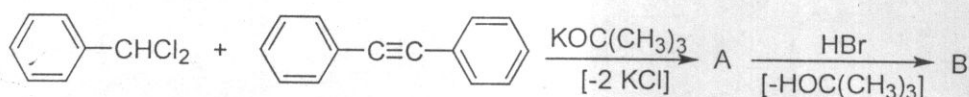
- 下列反应为 α-苯丙氨酸的手性合成。由手性试剂(S)-α-苯乙胺起始通过几步反应合成(R)-苯丙氨酸。写出中间体 P 的加成构象和 Q 的构型式。【提示：(1) P 与 HCN 反应遵守 Cram 规则；(2) 反应中催化氢化可断裂苄位 C-N 键】。(6 分)



4. 在下列反应中，反应的摩尔比均为 1:1，写出每个反应的主要产物。(8 分)

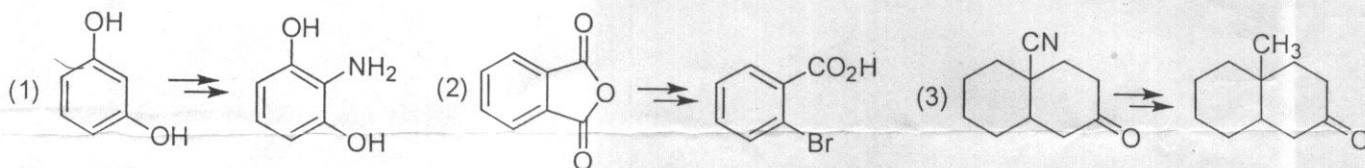


5. 考虑下列反应:

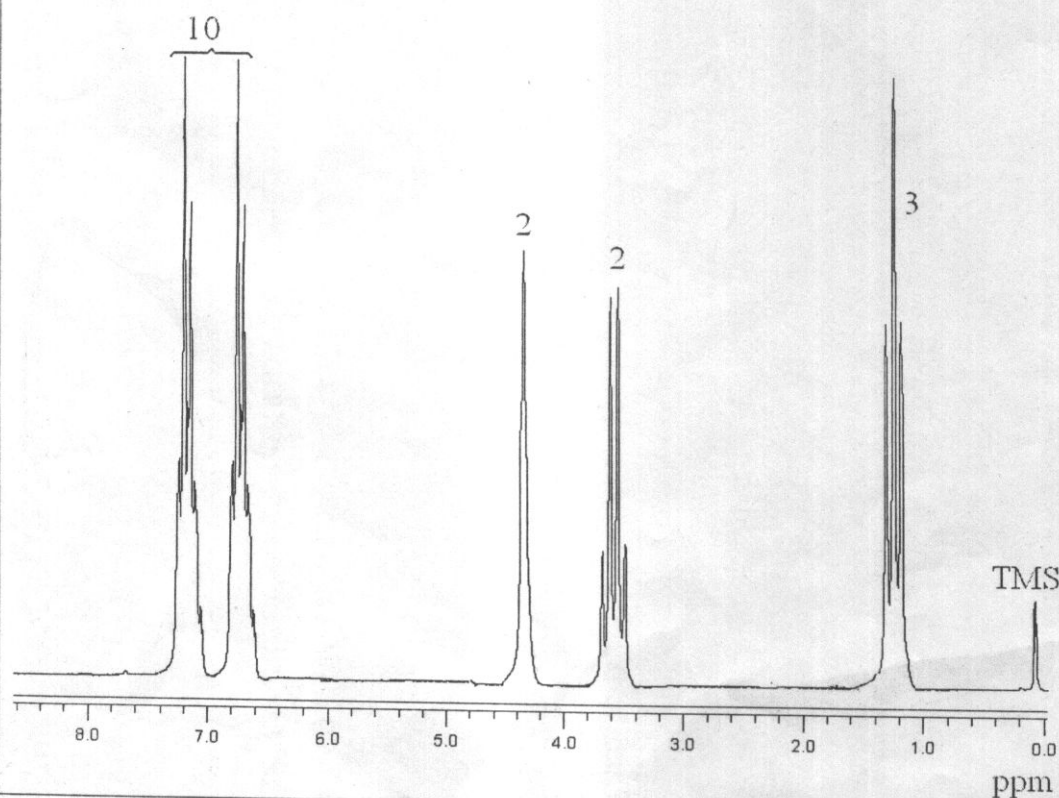


反应中间体 A 为共价化合物，A 的  $^1\text{H NMR}$  具有典型芳环特征共振峰，另外还存在一个  $\delta$  1.21 的单峰，两组峰面积比为 5:3。最终产物 B 为离子型化合物，它的  $^1\text{H NMR}$  只具有芳环上氢的共振峰。写出 A, B 的结构。(6 分)

三. 完成转化 (除指定原料必用外，可选用任何原料和试剂)。(21 分)

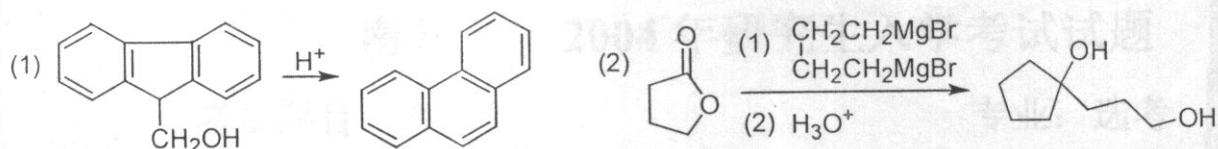


四. 化合物 W ( $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$ ) 可溶于酸，但在碱条件下不与苯磺酰氯作用，其  $^1\text{H NMR}$  谱图如下，写出 W 的结构。(8 分)





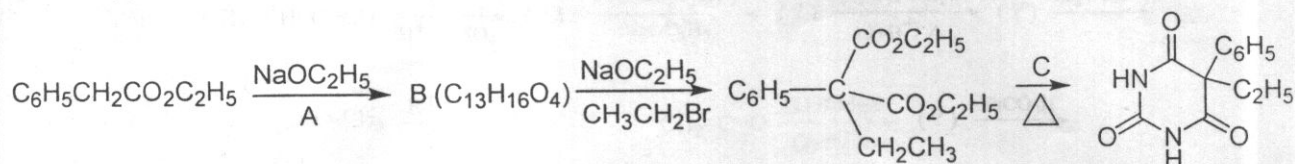
五. 写出下列反应的历程。(14 分)



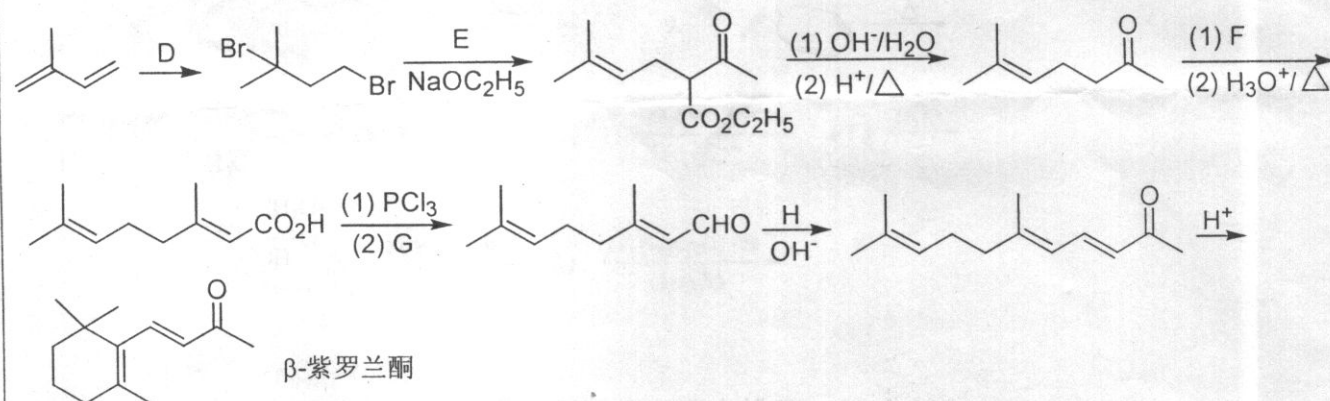
六. 1,3-二溴丙烷和乙酰乙酸乙酯在乙醇钠存在下反应得到一种产物  $M(C_9H_{14}O_3)$ 。M 进行碱性水解再酸化得一个酸  $N(C_7H_{10}O_3)$ 。N 加热不易脱羧。(1)写出 M, N 的结构；(2)写出由反应物生成 M 的历程。(14 分)

七. 填空题。(16 分)

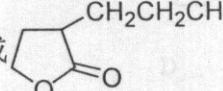
1. 安眠药苯巴比妥(Phenobarbital)合成路线如下, 写出反应中英文字母 A, B, C 代表的物质的结构。(6 分)



2.  $\beta$ -紫罗兰酮一个合成途径如下, 写出合成中英文字母 D, E, F, G, H 代表的试剂。(10 分)



八. 合成。(20 分)

1. 由丙二酸二乙酯及不超过 3 碳的原料和必要试剂合成 

2. 由苯和不超过 3 碳的原料及必要试剂合成抗心律失常药物  $(CH_3)_2CH-C_6H_4-CH_2CONH_2$