

专 业： 有机化学、高分子化学与物理、精细化学
品化学、化学生物学、应用化学、农药学

1. $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3 \xrightarrow[(2) \text{Br}_2]{(1) \text{NaOC}_2\text{H}_5 (2 \text{ mol})} (?) \xrightarrow[(2) \text{H}^+/\Delta]{(1) \text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}} (?)$

2. $(?) + \text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{NaOC}_2\text{H}_5} \text{Cyclohexene derivative} \xrightarrow[(2) \text{H}^+/\Delta]{(1) \text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}} (?)$

3. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CHO} \xrightarrow[(2) \text{H}_3\text{O}^+]{(1) \text{浓 OH}^-} (?) \xrightarrow[\Delta]{\text{H}^+} (?)$

4. $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}_2\text{N})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}_3 + \text{HOC}_2\text{H}_5 \rightarrow (?)$

5. $\text{Indole derivative} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} (?)$

6. $\text{Steroid derivative} \xrightarrow[(2) \text{HIO}_4]{(1) \text{H}_3\text{O}^+} (?) \xrightarrow[(2) (?)]{(1) (?)}$

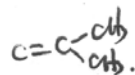
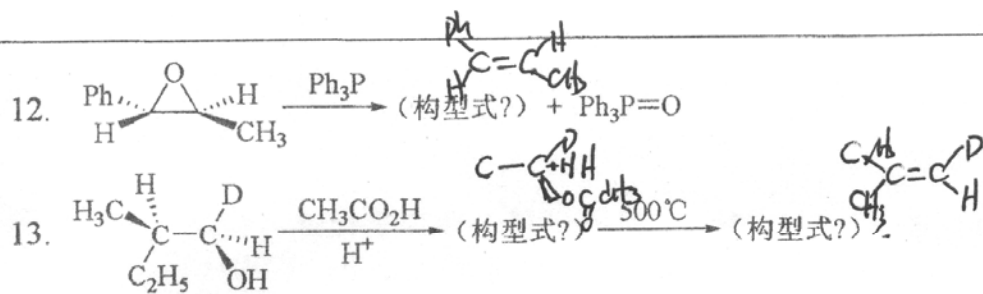
7. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\Delta} (?)$

8. $\text{Cyclohexanone} \xrightarrow[(2) \text{PhSeCl}]{(1) \text{LDA}} (?) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} (?)$

9. $\text{Cyclopentanone oxime} \xrightarrow{\text{PCl}_5} (?) \rightarrow \text{Morpholine derivative}$

10. $\text{Methylcyclohexenone} \xrightarrow[(2) \text{H}_3\text{O}^+]{(1) (\text{CH}_3)_2\text{CuLi}} (\text{构型式?})$

11. $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph} \xrightarrow[\text{NH}_3(\text{液})]{\text{Li}} (\text{构型式?}) \xrightarrow{\text{Br}_2} (\text{构型式?})$

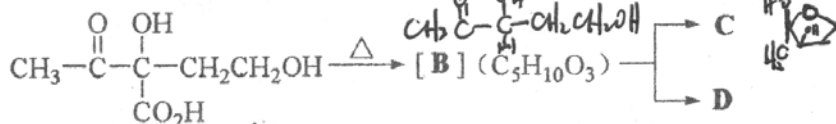


二、简要回答问题 (22 分)

1. 叔丁基氯与 0.01M 的 NaCN 乙醇溶液加热反应得到两种不含有氮的有机产物。① 写出这两种产物的结构式；② 用文字表示两种产物生成的历程 (不用正常书写历程的方式)。(5 分)
2. ① 写出 (1R, 2S, 4R, 5S)-1,2,4-三甲基-5-氯环己烷平面构型式，并用英文命名该化合物。② 写出该化合物的稳定构象。(5 分)

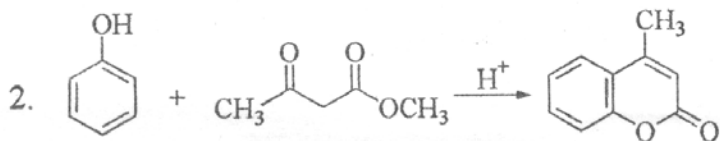
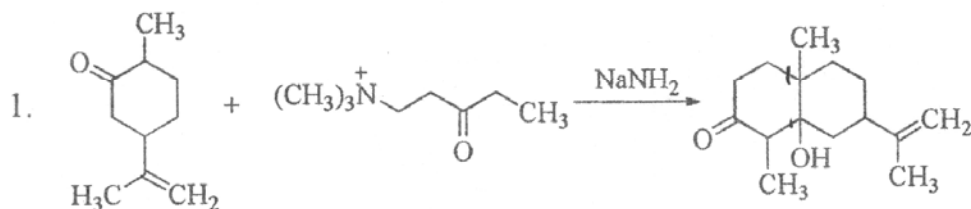
3. 1mol 邻氯苯酚和 1mol 邻甲基苯甲酸混合物与过量 LDA 反应后加入 1mol 正溴丁烷，反应后酸化，只得到一种与正溴丁烷反应的产物，写出其结构。(3 分)

4. 下列化合物 A 加热得到中间体 B，B 很快转化为 C 和 D。写出 B、C、D 的结构式。(4 分)

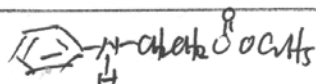


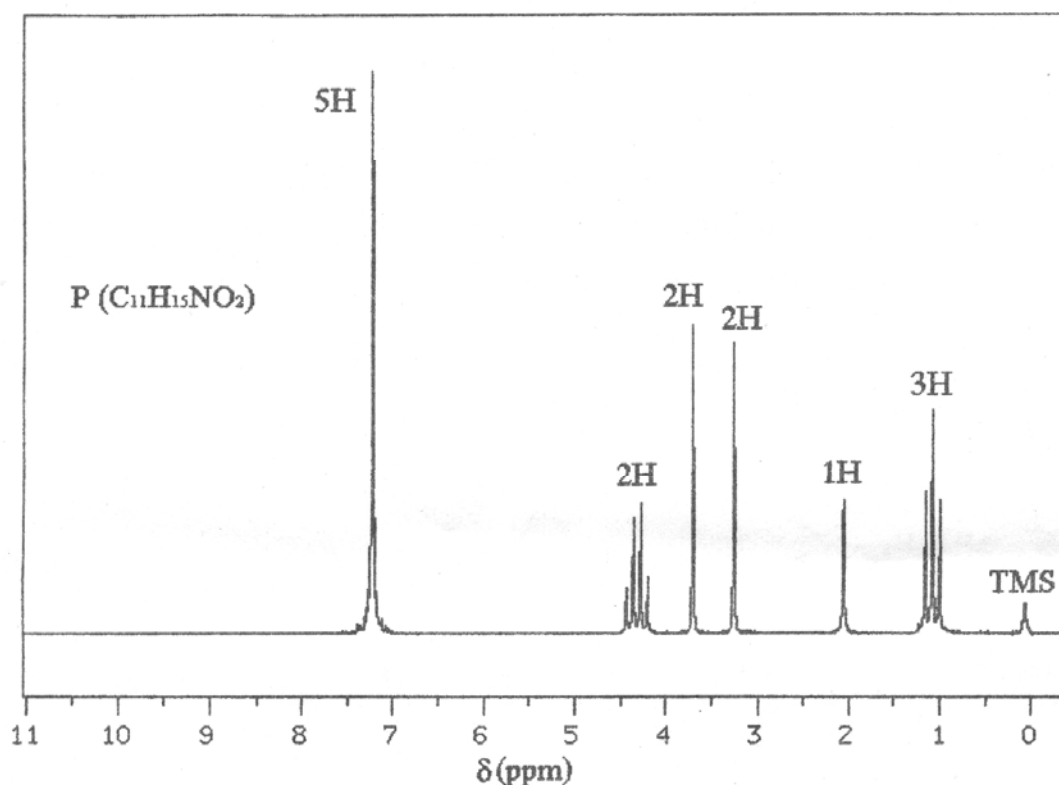
5. 具旋光活性的化合物 X ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$) 的 IR 在 $3240\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ 有特征吸收峰，在 $1600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 无吸收峰。X 在酸存在下与水反应得到无旋光性、也不可拆分的化合物 Y。写出 X 和 Y 的结构。(5 分)

三、写出下列反应历程 (16 分)

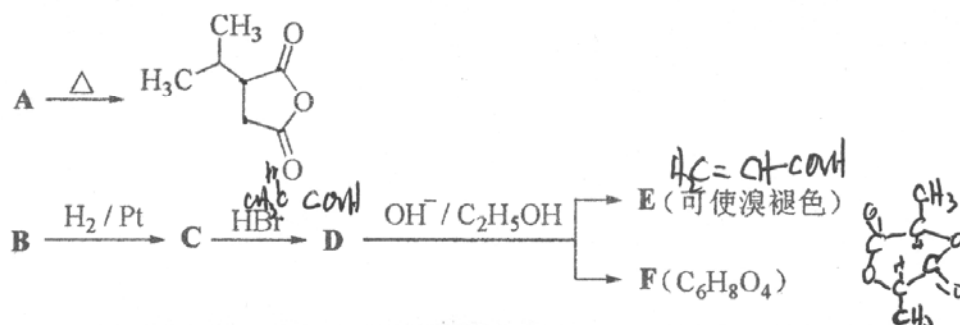


- 四、化合物 P ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$) 可溶于稀酸，与 HNO_2 作用生成不溶于酸的黄色油状物。当 P 与氢氧化钠水溶液共热后酸化得到化合物 Q ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$)。Q 可以内盐形式存在，Q 既可溶于酸，又可溶于碱。P 的 IR 在 750 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} 有特征吸收，P 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图如下，写出 P、Q 的结构。(10 分)

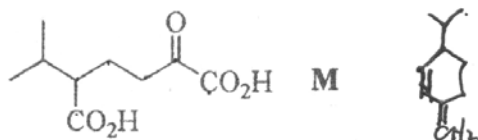




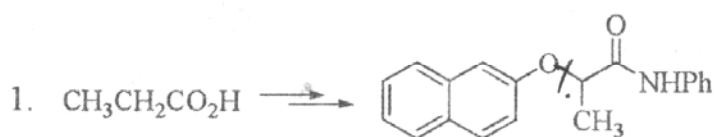
五、薄荷油中含有少量 α -非兰烯和 β -非兰烯，两者都只含碳和氢，并互为同分异构体，分子量为 136。它们催化加氢均得到 1-甲基-4-异丙基环己烷。 α -非兰烯经 $KMnO_4$ 加热氧化得 A 和 B，A 与 B 的反应如下：

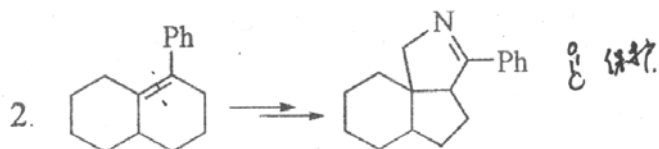


β -非兰烯经与 $KMnO_4$ 加热反应后只分离出了化合物 M (其结构如下)。写出 α -非兰烯、 β -非兰烯和 B、C、D、E、F 的结构式。(14 分)

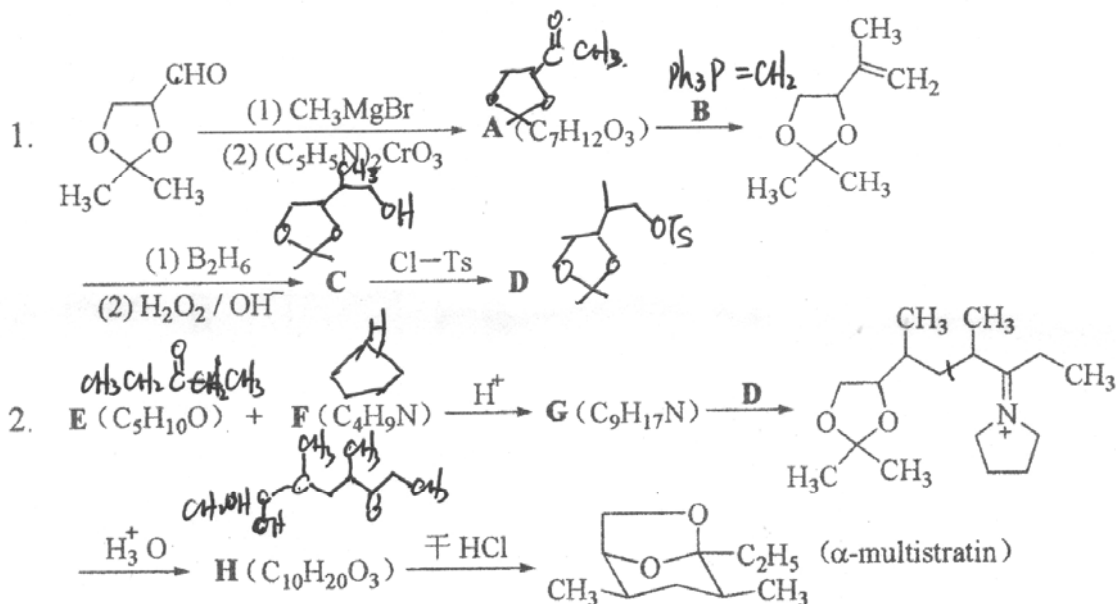


六、完成下列转化 (除指定原料必用外，可选用任何原料和试剂) (18 分)



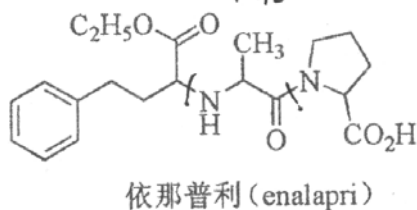
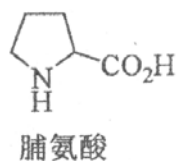


七、天然信息素 α -multistratin 合成路线如下，写出合成中英文字母代表的化合物结构式。(12分)



八、合成 (22分)

1. 依那普利 (enalapri) 是医治高血压的药物。请由 4-苯基丁酸、丙氨酸和脯氨酸及必要的原料和试剂合成依那普利。



2. 由三乙、丙烯酸乙酯和不超过 4 碳的原料及必要试剂合成:

