

南开大学

1983 年研究生入学考试试题 有机化学

一、完成下列反应式 (30 分)

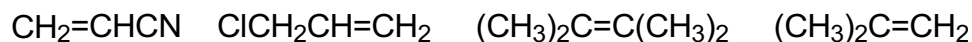
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-

二、在研究丙烷的氯代反应中，已分离出分子式为 $C_3H_6Cl_2$ 的四种产物 (A, B, C, D)。从各个二氯代产物进一步氯代后所得到的三氯产物 ($C_3H_5Cl_3$)；其数目已由气相色谱确定：A 只能给出一种三氯产物；B 给出两种；C, D 给出三种。A, B, C, D 的结构式是什么？(8 分)

三、把下列各组化和物按指定性能排列成序。(8 分)

- 碱性：
- 酸性：
- 亲核性： $CH_3CH_2O^-$ OH^- $(CH_3)_3CO^-$ $C_6H_5O^-$

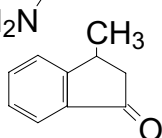
4. 与HBr加成的活性:



四, 从指定的原料出发, 可用其它必要的有机, 无机试剂, 合成下列各化合物:
(24 分)

1. 由苯起始合成: 

2. 由苯起始合成:



3. 从甲苯起始合成: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\overset{\text{CHC}_6\text{H}_5}{\underset{\text{CHC}_6\text{H}_5}{\text{C}}}\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$

4. 由苯起始合成苯丙氨酸

五, 化合物 (A), 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ 。在 Pt 催化下不吸收氢。(A) 与 CH_3I 作用后, 再用润湿的 Ag_2O 处理并加热, 得化合物 (B) ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$); (B) 再与 CH_3I 作用后再用润湿的 Ag_2O 处理并加热, 得化合物 (C) ($\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$); (C) 与 CH_3I 作用后, 用润湿的 Ag_2O 处理并加热, 得化合物 (D) (C_9H_{14})。(D) 不含甲基, (D) 的紫外光谱显示它没有共轭双键。(D) 的 $^1\text{H NMR}$ 显示有八个连于双键 ($\text{C}=\text{C}$) 上的氢。试推断 (A) 的结构。并以反应式表示推导过程。(10 分)

六, 某化合物经测定其分子量为 148; 其可能分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ 。他的 IR 光谱有下列特征吸收: $1686, 758, 690\text{cm}^{-1}$ 。它的 $^1\text{H NMR}$: δ 7.5-7.9(m, 5H), 2.8(t, 2H), 1.6(m, 2H), 0.9(t, 3H)ppm。试推断该化合物的结构, 并指明各光谱数据的归属。(10 分)

七, 1. 在利用交叉的 Cannizzaro 反应制备苯甲醇的实验中, 当反应完毕后, 得到一个反应混合物的苯溶液, 其中可能含有苯甲醇, 甲酸钾及少量未反应的苯甲醛。请提出一个实际可行的后处理实验步骤。(不允许采用精密分馏方法)(4 分)

2. 通过氨的乙基化制得的三乙胺中, 含有二乙胺及乙胺。请提出一个实际可行的提纯三乙胺的实验步骤。(不允许采用精密分馏方法)(3 分)

3. 由乙二醇与氢溴酸反应制得的 1, 2-二溴乙烷粗品中, 含有水, 乙二醇及乙醇。设计一个实际可行的纯化产物的实验步骤。(不允许采用精密分馏方法)。(3 分)

南开大学

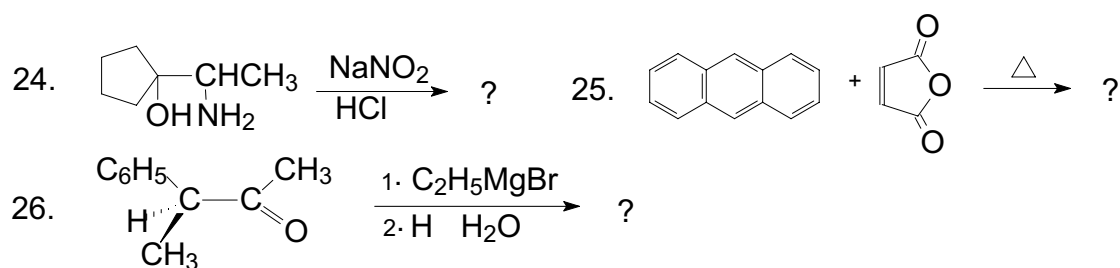
1989 年研究生入学考试试题
有机化学

一，命名下列化合物或写出其结构（5分）

- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (1R,2R)-2-甲基环己醇
-
- β -D-吡喃葡萄糖稳定构象
-

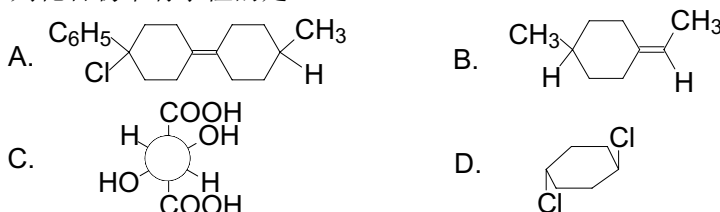
二，完成下列反应（26分）

- $\xrightarrow{\text{HIO}_4}$?
- $\xrightarrow{\Delta}$?
- $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{HOCH}_3 \xrightarrow{\text{干HCl}}$?
- $\xrightarrow{\Delta}$?
- + $\xrightarrow{\text{H}^+}$?
- $\xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}}$?
- $\xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}}$?
- $\xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}}$?
- $\xrightarrow{200^\circ\text{C}}$?
- $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{NaCN} \longrightarrow$?
- $\xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{NaOH}}$?
- $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{OH}]{\text{NaOCH}_3}$?
- $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$?
- + $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} \xrightarrow[\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2]{\text{H}_2\text{SO}_4}$?
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow[2. \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}]{1. \text{CH}_3\text{CH}(\text{ZnBr})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}$?
- $\xrightarrow{\text{PCl}_3}$?
- $\xrightarrow[\text{(过量)}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{-NHNH}_2}$?
- $\xrightarrow[2. \text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}]{1. \text{CH}_2\text{N}_2 \text{ (过量)}}$?
- + $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{H}^+}$?
- + $\text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow$?
- + $\text{HBr} \longrightarrow$?
- $\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-]{1. \text{B}_2\text{H}_6}$?

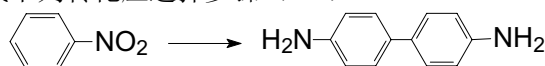


三、从下列各题的四个答案中选择一个正确答案（8分）

1. 苯酚用稀硝酸硝化可生成邻硝基苯酚和对硝基苯酚，分离这两个产物的方法为（ ）
A. 萃取分离 B. 分馏 C. 水蒸气蒸馏 D. 过滤
2. 用于干燥吡啶甲醇的干燥剂应为（ ）
A. CaCl_2 B. Na C. KOH D. K_2CO_3
3. 下列化合物中有手性的是（ ）



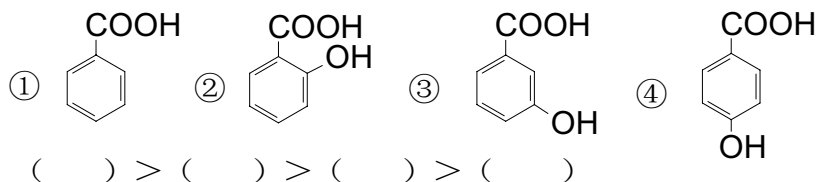
4. 完成下列转化应选择步骤（ ）



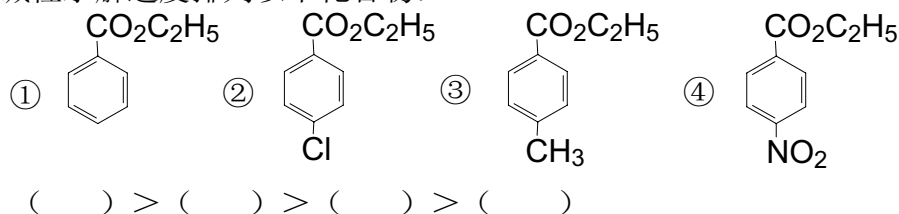
- A. 先用 $\text{NaOH}/\text{As}_2\text{O}_3$ 还原，然后加硫酸； B. 用 Na_2S 还原；
C. 先用 Zn/NaOH 还原，然后加硫酸； D. 先用 $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}$ 还原，然后加硫酸。

四、按指定要求顺序排列（六分）

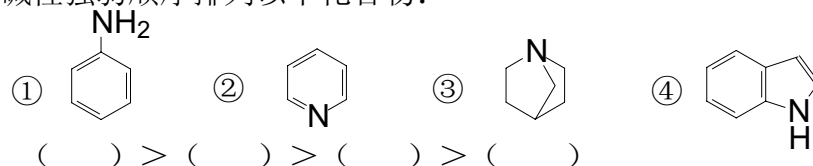
1. 按酸性强弱顺序排列以下化合物：



2. 按碱性水解速度排列以下化合物：



3. 按碱性强弱顺序排列以下化合物：



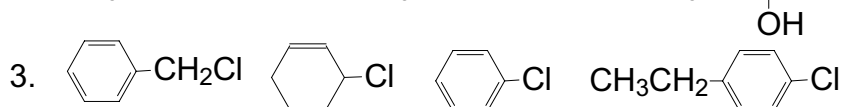
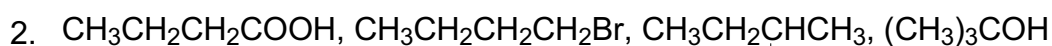
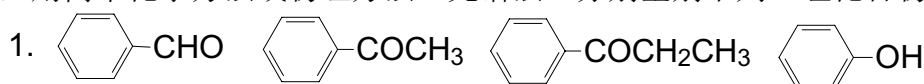
五, 托品酸 (由植物碱阿托品获得), 分子式为 $C_9H_{10}O_3$, 它与 CrO_3 / 吡啶作用生成醛酸; 它与 $KMnO_4$ 作用生成苯甲酸。经如下处理可把托品酸转化为氢化阿托酸:
 阿托酸 $\xrightarrow{HBr} C_9H_9O_2Br \xrightarrow{OH^-} C_9H_8O_2$ (阿托酸) $\xrightarrow{H_2/Ni} C_9H_{10}O_2$ (氢化阿托酸)。
 试写出托品酸, 阿托酸, 氢化阿托酸的结构。

六, 化合物 WW, 分子式为 $C_9H_{10}O_2$, 其 IR 和 NMR (氢谱) 数据如下, 写出它的结构, 并标出 NMR 谱中各峰的归属。

IR: $1742cm^{-1}, 1385cm^{-1}, 1365cm^{-1}, 1232cm^{-1}, 1028cm^{-1}, 754cm^{-1}, 699cm^{-1}$

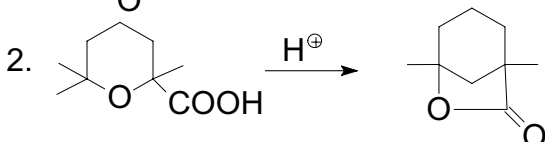
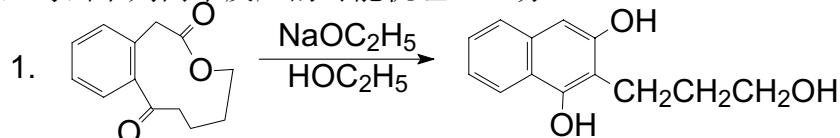
NMR: δ 7.3(5H,s), δ 5.0(2H,s), δ 2.0(3H,s)

七, 用简单化学方法或物理方法 (光谱法) 分别鉴别下列三组化合物 (六分)

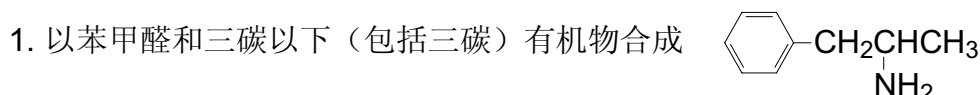


八, 用化学方法分离苯甲酸, 苯甲醛, 苯甲醇的混合物 (3分)

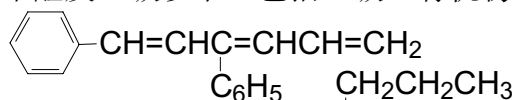
九, 写出下列两个反应的可能机理 (10分)



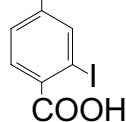
十, 以指定原料及必要的有机, 无机试剂合成下列化合物 (24分)



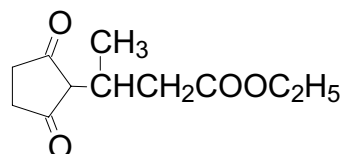
2. 以苯, 苯甲醛及三碳以下 (包括三碳) 有机物合成:



3. 以苯及三碳有机物合成:



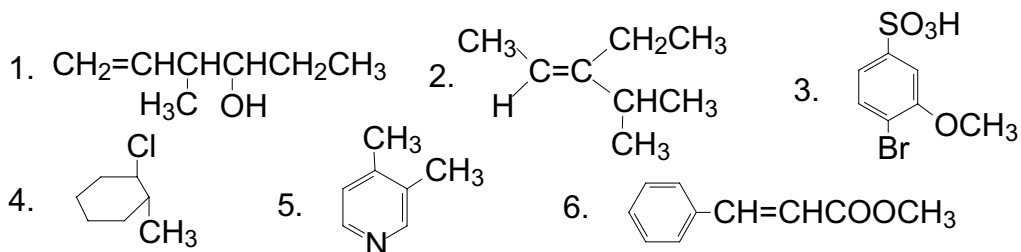
4. 以四碳以下 (包括四碳) 有机物合成:



南开大学

1990 年研究生入学考试试题
有机化学

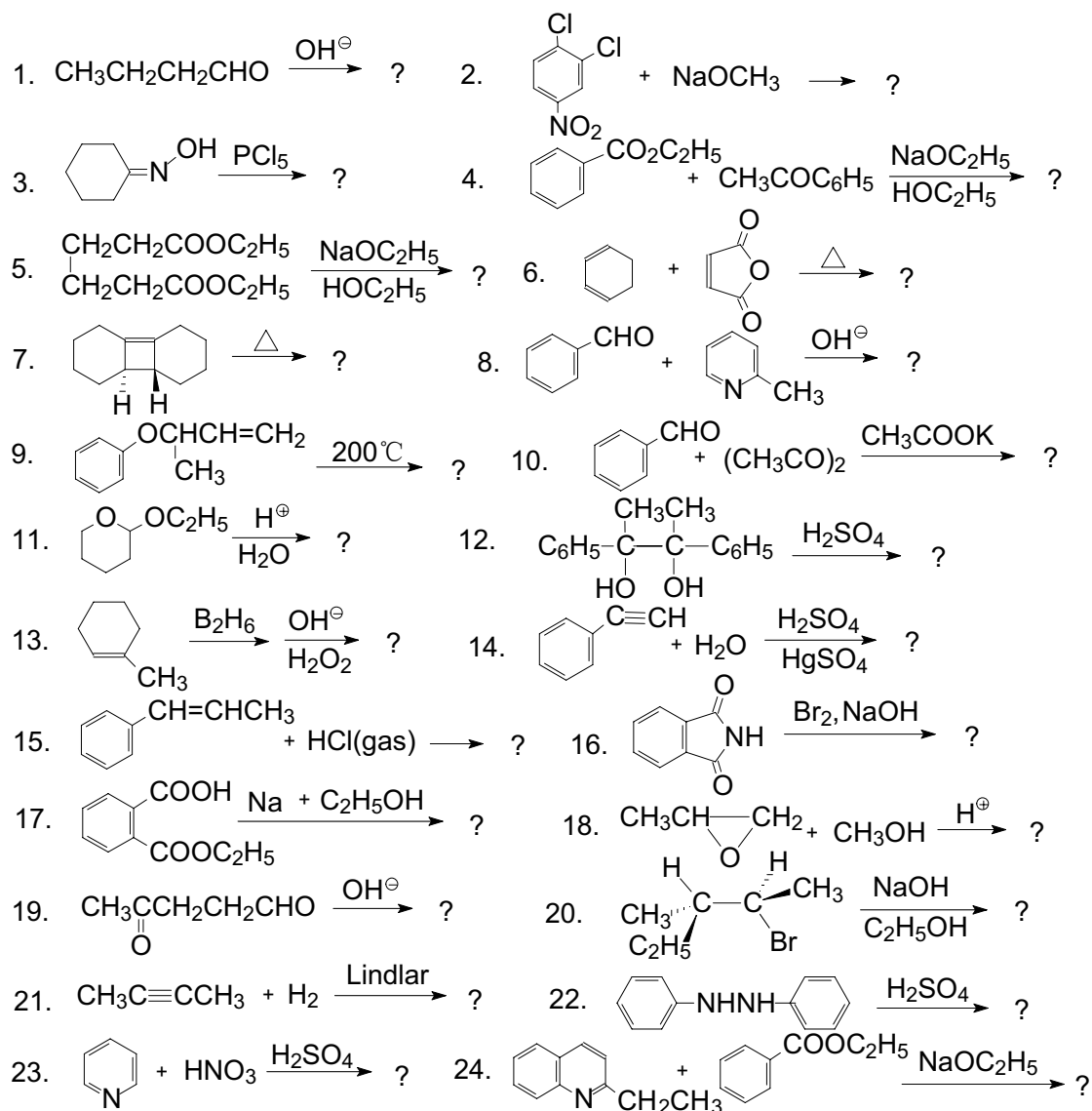
一, 命名下列化合物 (6分):

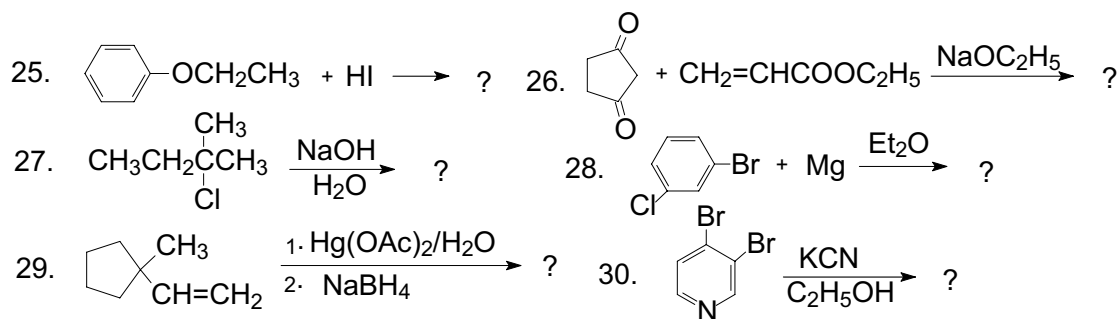


二, 写出下列化合物的结构 (4 分)

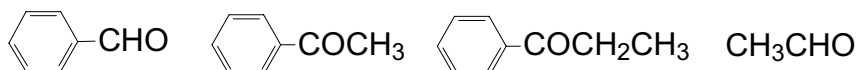
1. 水杨酸 2. 内消旋酒石酸 3. 8-羟基喹啉 4. 丁酸异丁酯

三, 完成下列反应式 (30 分)

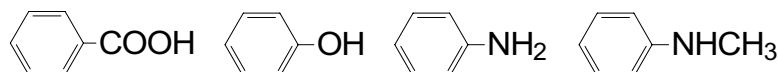




四、用简单方法鉴别下列化合物 (4 分)

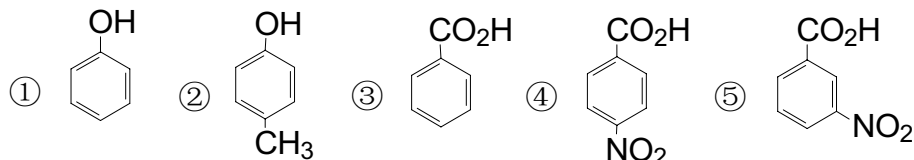


五、用简单方法分离下列化合物 (4 分)

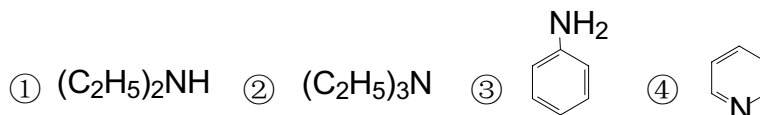


六、按指定顺序分别排列下列三组化合物 (9 分)

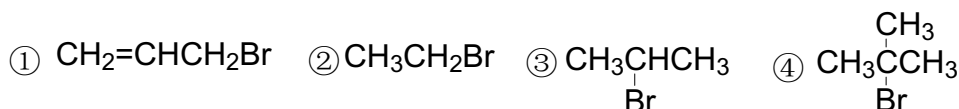
1. 按酸性大小:



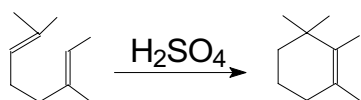
2. 按碱性大小:



3. 按进行 S_N1 反应活性大小:

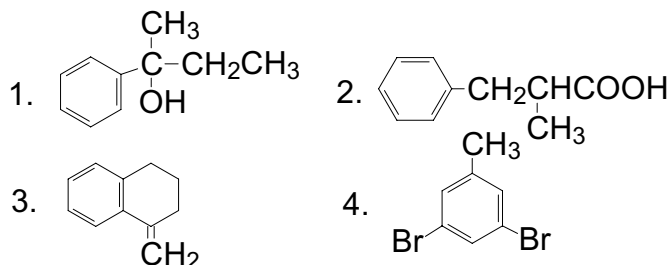


七、试写出下列反应可能的机理 (5 分)



八、用苯, 甲苯及四碳以下 (包括四碳) 的有机物为原料合成下列化合物 (24 分)

(可以用必要的无机或有机试剂)



九、推测结构: (14 分)

1. 化合物 A ($C_6H_{13}N$) 与碘甲烷作用得到 B ($C_7H_{16}IN$), B 用氢氧化银处理并加热后生成 C ($C_7H_{15}N$), C 再与碘甲烷作用并经氢氧化银处理, 加热得 D (C_5H_8), D 经臭氧化还原水

解得到两分子甲醛和一分子 1, 3-丙二醛, 试写出 A 的可能结构。

2. 分子式为 $C_{10}H_{12}O_2$ 的化合物 M, 其红外光谱在 1700cm^{-1} 左右有吸收峰, 其核磁共振 (HNMR) 数据如下:

δ 2.1(单峰, 3H); δ 2.9(三重峰, 2H); δ 4.3(三重峰, 2H); δ 7.2(单峰, 5H)

试写出 M 的可能结构。

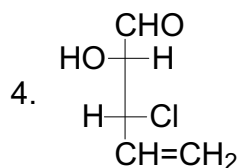
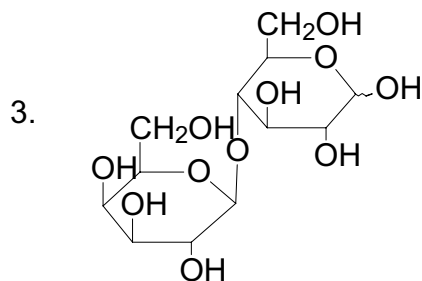
南开大学

1991 年研究生入学考试试题

有机化学

一, 给下列化合物命名或写出结构 (6 分)

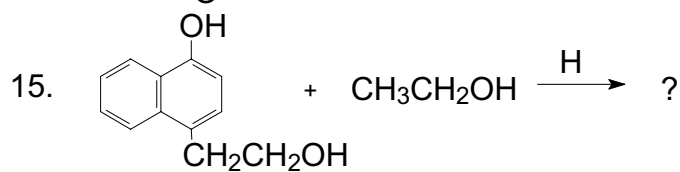
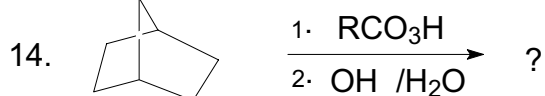
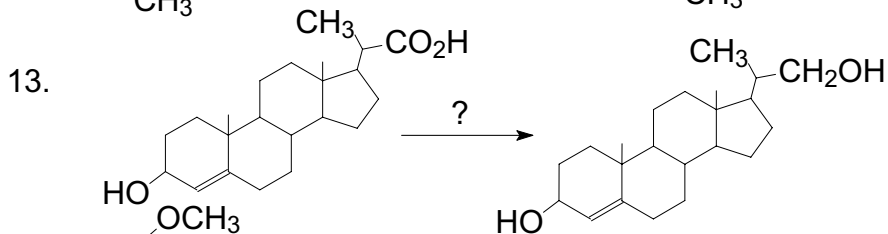
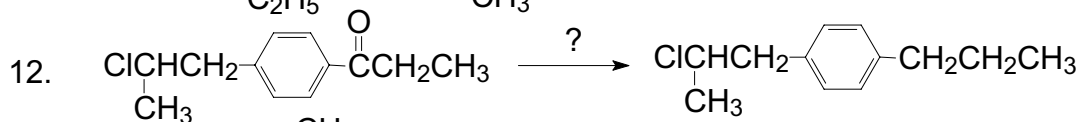
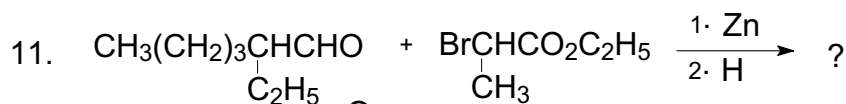
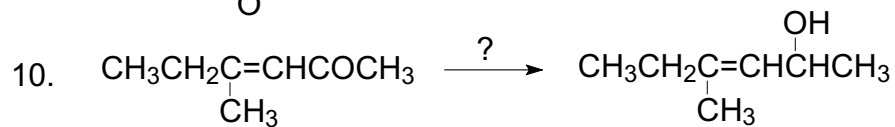
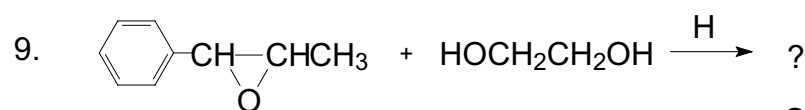
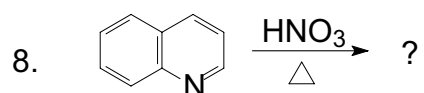
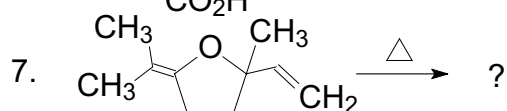
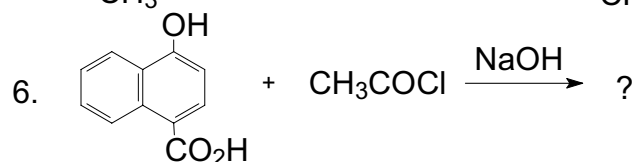
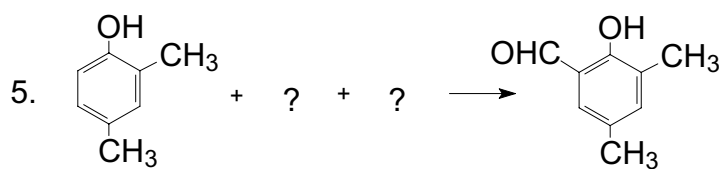
1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}=\underset{\text{O}}{\text{CH}}\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ 2. 7-氨基-2-萘磺酸

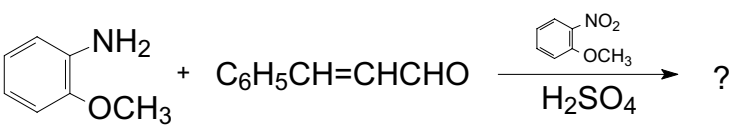
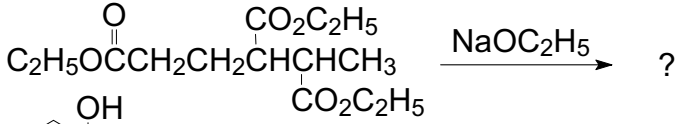
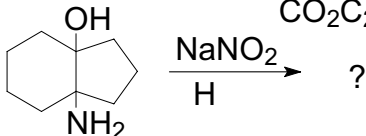
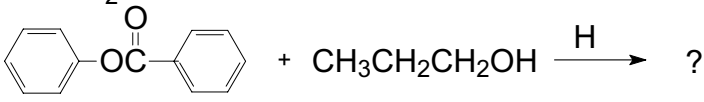
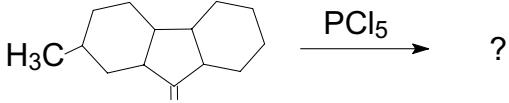
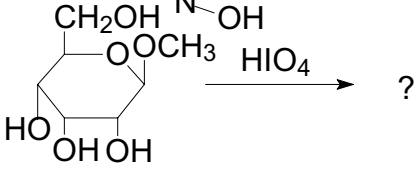
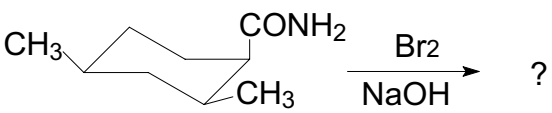
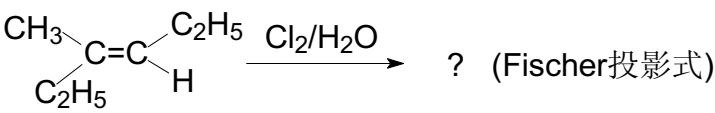
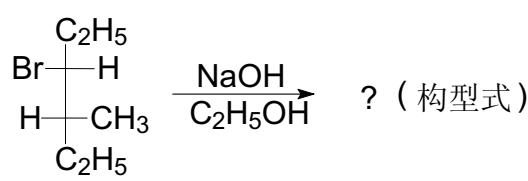
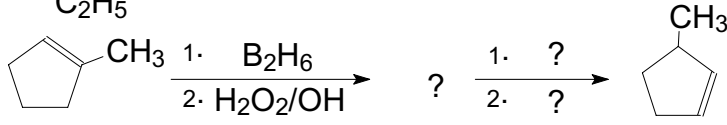
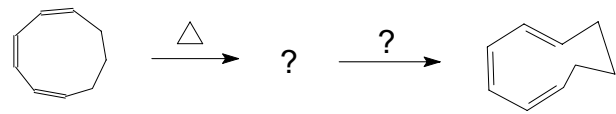


5. (1S,2R,4R)-2-甲基-4-异丙基环己醇
(稳定构象)

二, 写出下列反应的主要产物或填上适当条件 (30 分)

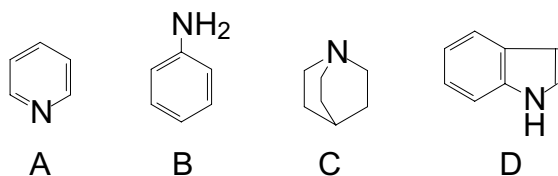
1. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO} + 2 \text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{\text{浓OH}^\ominus} ?$
2. ?
3. ?
4. ?



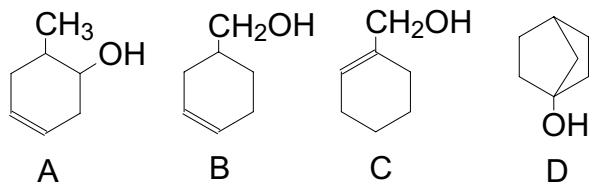
16.  ?
17.  ?
18.  ?
19.  ?
20.  ?
21.  ?
22.  ?
23.  ? (Fischer投影式)
24.  ? (构型式)
25.  ?
26.  ?

三、按要求排顺序 (8 分)

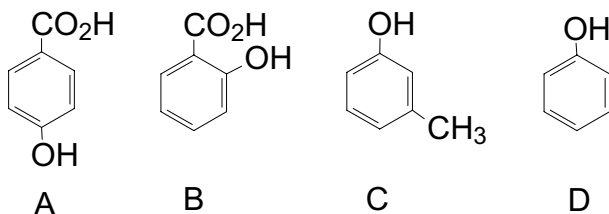
1. 按下列化合物碱性强弱排顺序:



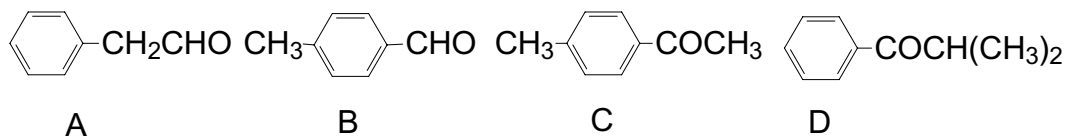
2. 按脱水活性大小将下列化合物排列成序:



3. 按酸性强弱将下列化合物排列成序:

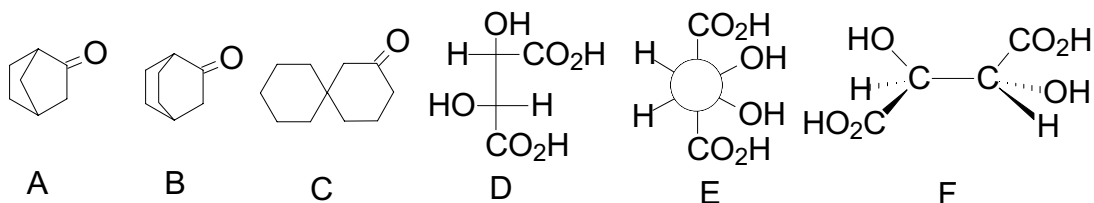


4. 按亲电加成活性大小将下列化合物排列成序:

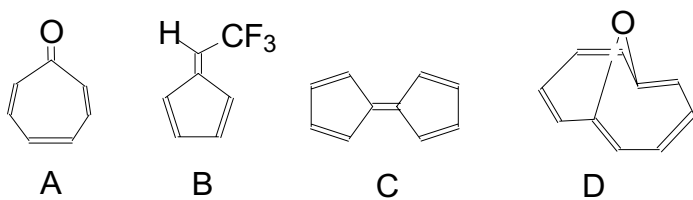


四, 选择题: (把答案写在 () 内) (6 分)

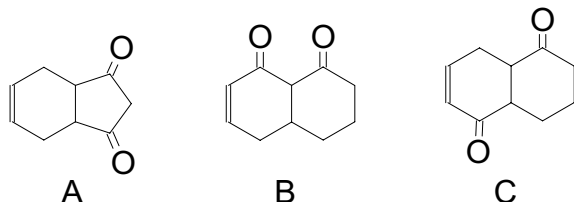
1. 下列化合物有手性的是 () 和 ()



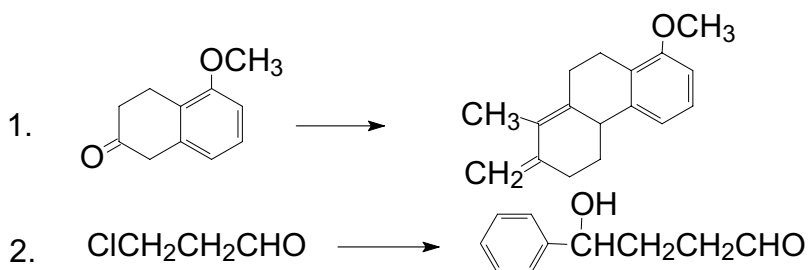
2. 下列化合物有芳香性的是 () 和 ()



3. 下列化合物最容易形成烯醇式的是 (), 最不容易形成的是 ()



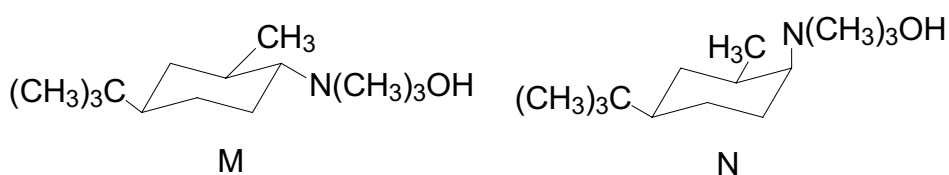
五, 完成下列转化 (除制定原料外, 可应用其他必要试剂) (8 分)



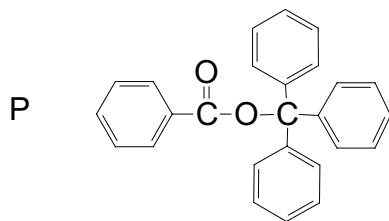
六，简要回答问题：（8分）

1. 写出噻吩硝化时，硝基进攻 α 和 β 位生成的中间体正离子主要共振结构，并说明进攻哪个位置有利。

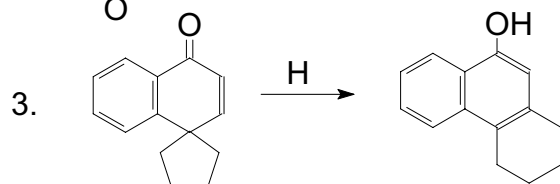
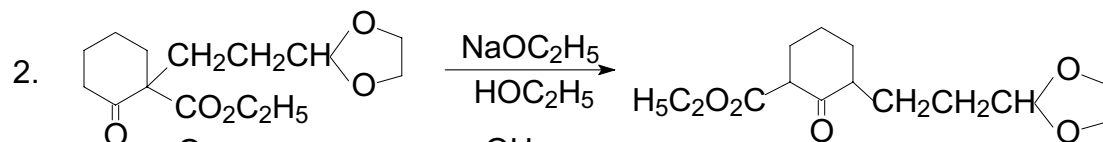
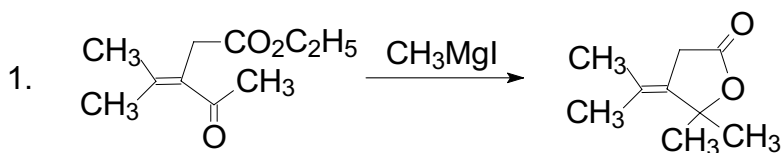
2. 下列两个互为异构体的季铵盐加热得到不同产物，写出反应产物并说明为什么？



3. 下列化合物 P 与 CH_3MgX 反应，再酸化得到两种产物。其中之一可与 NaHCO_3 作用放出 CO_2 ，另一种产物是不含氧的，为一烃类。写出这两种产物和它们生成的过程。



七，写出下列反应的机理（10分）



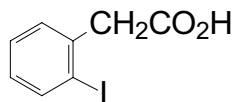
八，根据下列反应写出化合物 I，II，III 的结构（4分）



NMR: δ 1.7ppm(3H,b) , δ 3.8ppm(3H,s) , δ 4.3ppm(1H,q)

十一, 合成题 (12 分)

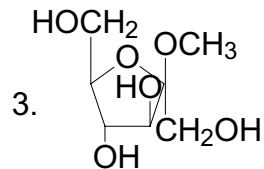
1. 由甲苯，丙二酸二乙酯及其它必要试剂合成：



南开大学

1992 年研究生入学考试试题
有机化学

一、给下列化合物命名或写出结构（5分）



4. (R,R)-酒石酸 (Fischer投影式) 5. 谷氨酸

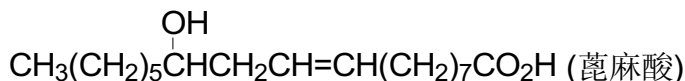
二、完成下列反应式（写出主要产物）（19 分）

- $$1. \text{ } \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{干HCl}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}} ? \xrightarrow[\text{Fe}]{\text{Br}_2} ?$$
- $$2. \text{ } \text{C}_6\text{H}_4(\text{O})_2 + 2 \text{ CH}_2=\text{CHCH}_3 \xrightarrow{\Delta} ?$$
- $$3. \text{ } p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{OH})(\text{H}_5\text{C}_6)\text{-C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-OCH}_3\text{-p} \xrightarrow{\text{H}^+} ?$$
- $$4. \text{ } \text{Cyclopentene}(\text{CH}_3) \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-]{1. \text{B}_2\text{H}_6} ? (\text{构型式}) \xrightarrow[2. \text{RONa/ROH}]{1. \text{TsCl}} ?$$
- $$5. \text{ } \text{Maltose} \xrightarrow{\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}} ?$$
- $$6. \text{ } \text{Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate} \xrightarrow{\Delta} ?$$
- $$7. \text{ } \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOR} \xrightarrow{\Delta} ?$$
- $$8. \text{ } \text{Aniline} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} ?$$
- $$9. \text{ } p\text{-Bromobenzothiophene} \xrightarrow{\text{Br}_2} ?$$
- $$10. \text{ } \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow (\text{Fischer投影式})$$
- $$11. \text{ } \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{R}_2\text{NH}} ?$$

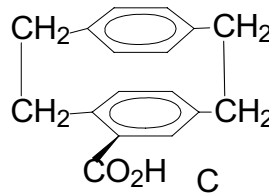
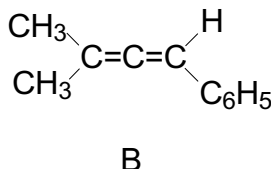
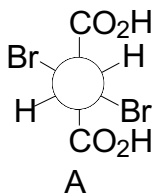
12. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \xrightarrow[2. \text{AgOH}]{1. \text{CH}_2\text{N}_2(\text{过量})} ?$
13. $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}} ?$
14. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{OH}^-} ?$
15. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCH}_3)(\text{CHO}) \xrightarrow{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}} ? \xrightarrow[\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2]{\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3} ?$
16. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pd}} ?$

三、简要回答问题（8分）

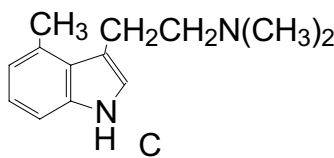
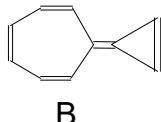
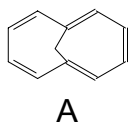
1. 蓖麻酸有几种旋光异构体？



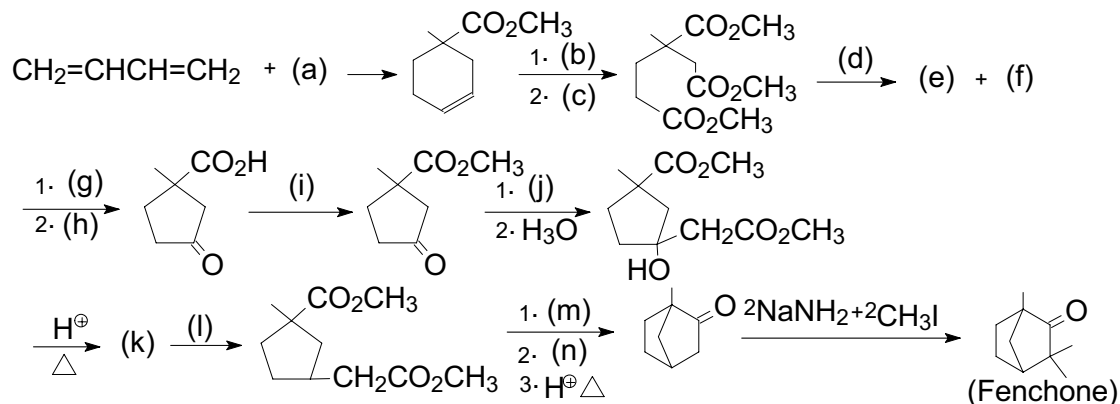
2. 顺-1-异丙基-4-氯环己烷和它的反式异构体分别用 $\text{NaOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 处理时，那个反应速度快？
3. 下列化合物中哪个具有手性？



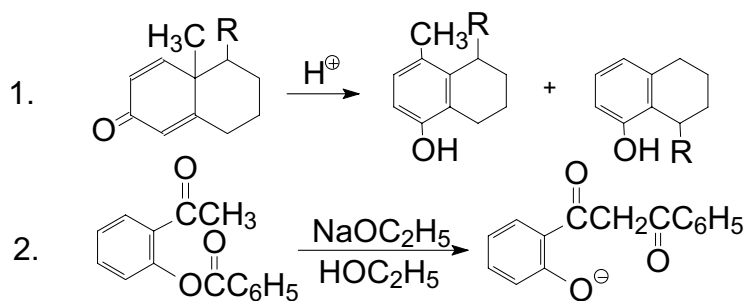
4. 下列化合物中哪个不具有芳香性？



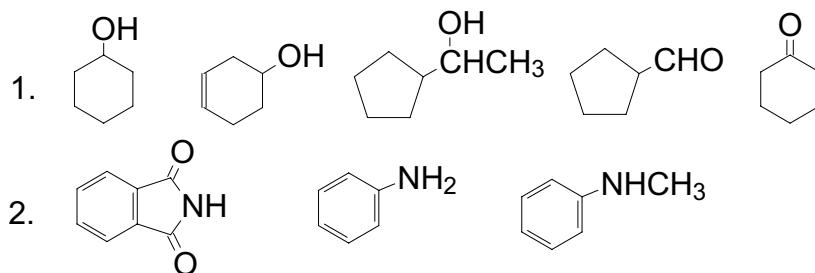
四、封酮 (Fenchone) 为一萜类化合物，可从茴香油中分离得到。外消旋封酮可由以下路线合成。写出合成中省略的中间体及试剂 (a) — (n) 的结构。(7分)



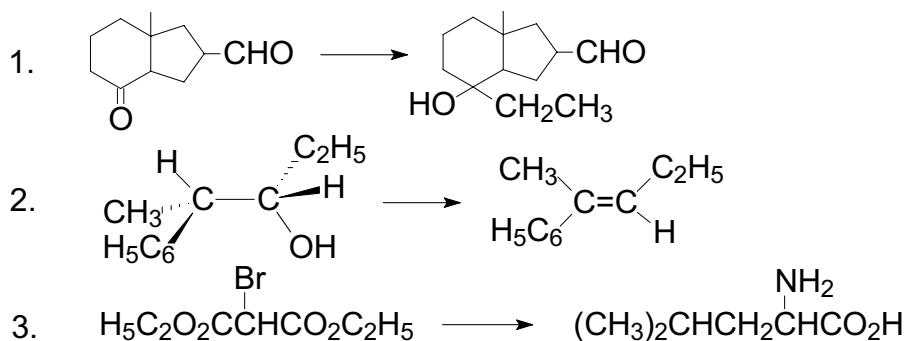
五、写出下列反应的历程（8分）



六、用简单化学方法分别鉴别下列两组化合物（8分）

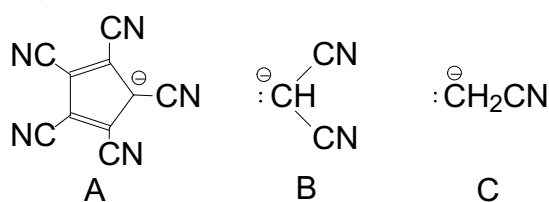


七、完成下列转化（12分）

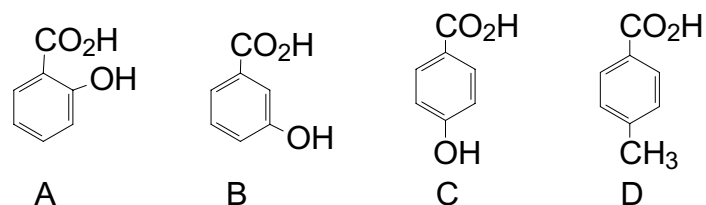


八、按要求排列顺序（9分）

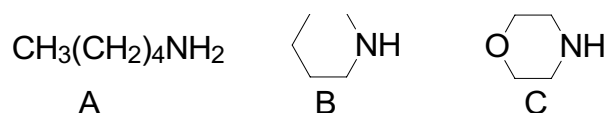
1. 按亲核性强弱：



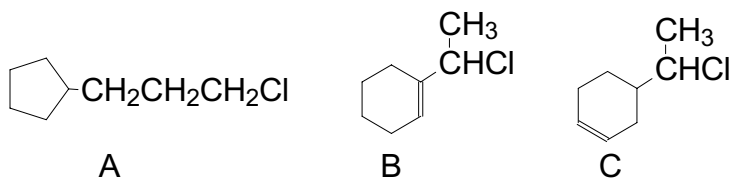
2. 按酸性强弱：



3. 按碱性强弱：



4. 按 SN2 取代活性大小：

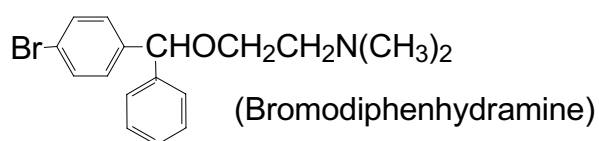


九，化合物 A， $C_9H_{12}O$ ，它的 IR 和 NMR 数据如下，写出 A 的结构。（6 分）

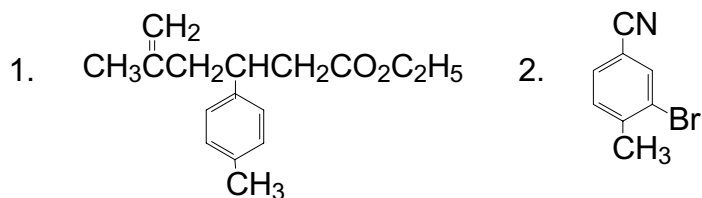
IR: 3450cm^{-1} (宽峰), 710cm^{-1} , 780cm^{-1}

NMR: δ 0.9ppm (t, 2H), 1.6ppm (q, 3H), 2.7ppm (s, 2H),
4.4ppm (t, 1H), 7.3ppm (s, 4H)

十，一个药物 Bromodiphenhydramine (结构如下)。它的合成原料之一是 2-(N,N-二甲氨基)乙醇 [$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$]。①由适当原料制备 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 。②以 2-(N,N-二甲氨基)乙醇，苯和甲苯及其它必要试剂合成 Bromodiphenhydramine。（6 分）



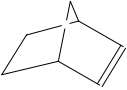
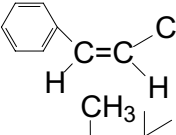
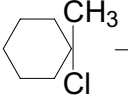
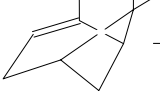
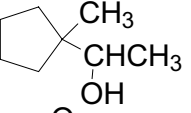
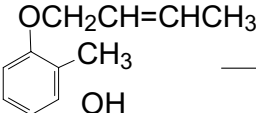

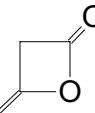
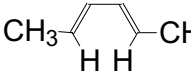
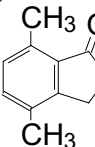
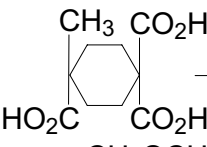

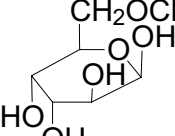
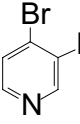

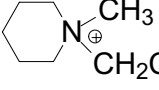

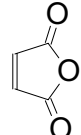
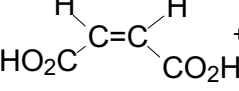
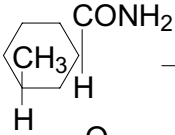
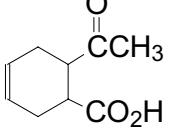
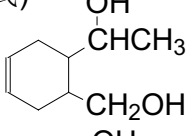
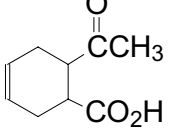
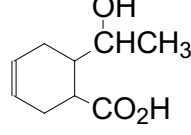

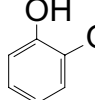
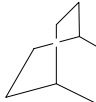
十一，由丙二酸酯，甲苯和不超过三个碳的原料及必要试剂合成：（12 分）



南开大学

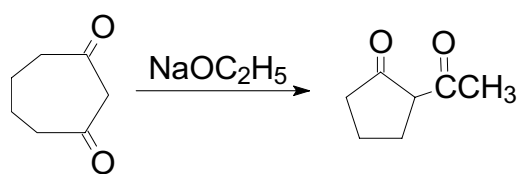
**1993 年研究生入学考试试题
有机化学**

一，完成下列反应式：（31 分）

1.  $\xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-]{1. \text{BH}_3}$ (构型式)
2.  $\xrightarrow{\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}}$ (构型式)
3. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CNa} +$  \longrightarrow
4.  $\xrightarrow{\text{HCl}}$
5.  $\xrightarrow{\text{H}^+}$
6.  $\xrightarrow{\Delta}$
7. $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{OH}^-}$
8.  $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$
9.  $\xrightarrow{\text{PhNH}_2}$
10.  $\xrightarrow{h\nu}$
11.  $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4}$
12.  $\xrightarrow{\Delta}$ (构型式)
13.  $\xrightarrow{\Delta}$
14.  $\xrightarrow[\text{HCl(干)}]{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$
15.  $\xrightarrow{\text{NaNH}_2}$
16.  $\xrightarrow{\text{Br}_2}$
17.  $\xrightarrow{\Delta}$
18.  +  $\xrightarrow{\Delta}$
19.  + $\text{Br}_2 \longrightarrow$ (构型式)
20.  $\xrightarrow[\text{Br}_2]{\text{OH}^-}$ (构型式)
21.  $\xrightarrow{?}$ 
 $\xrightarrow{?}$ 
22. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow{\text{NaOC}_2\text{H}_5}$
23.  $\xrightarrow{\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}}$
24.  + $\text{CH}_2\text{I}_2 \xrightarrow{\text{NaOH}}$
25.  $\xrightarrow{\text{PhCO}_3\text{H}}$

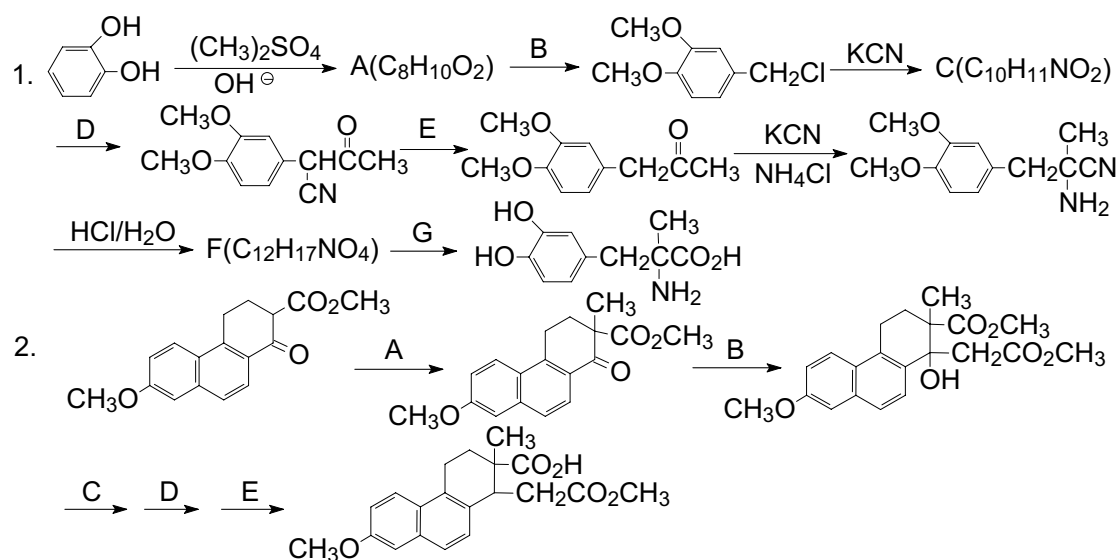
二、命名或写结构 (5 分)

五、写出下列反应历程（5分）



六、乙苯和 $\text{Br}-\text{CCl}_3$ 混合物在光和少量过氧化叔丁基催化下很快发生反应。主要产物为 α -溴代乙苯和氯仿，试写出可能的反应机理。（5分）

七、写出下列合成中用字母表示的反应条件，反应物或中间产物的结构。（12分）



八、化合物 $\text{A}(\text{C}_7\text{H}_{12})$ 催化氢化得 $\text{B}(\text{C}_7\text{H}_{14})$ 。A 经臭氧化，还原水解得 $\text{C}(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2)$ ，C 能被湿 Ag_2O 氧化生成 $\text{D}(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3)$ 。D 用 I_2/OH^- 处理生成碘仿和 $\text{E}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)$ ，E 加热后得 $\text{F}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3)$ ，F 水解又生成 E。D 经 Clemmensen ($\text{Zn}-\text{Hg}$, 浓 HCl) 还原得 3-甲基己酸。写出 A~F 的结构。（7分）

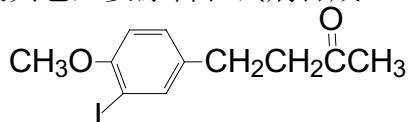
九、化合物 $\text{M}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2)$ ，IR 谱和 HNMR 谱数据如下。写出 M 的结构。并指出 HNMR 谱中各峰归属。（6分）

IR: 2990cm^{-1} , 1680cm^{-1} , 1600cm^{-1} , 1560cm^{-1} , 1500cm^{-1} , 1480cm^{-1} , 870cm^{-1}

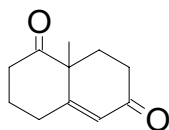
HNMR: δ 1.30 (t, 3H), 4.00 (q, 2H), 6.90 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 9.60 (s, 1H) ppm

十、合成：（13分）

1. 由苯甲醚及其它必要原料和试剂合成



2. 由开链化合物和必要试剂合成



南开大学

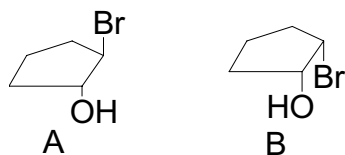
1996 年研究生入学考试试题 有机化学

一、完成下列反应式（只要写出主要产物）（21 分）

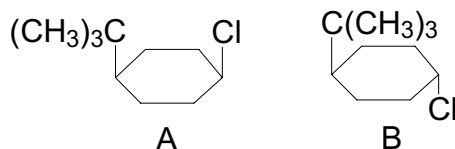
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow (\text{构型式})$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$$
- $$\text{Cyclopentanone} + \text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} (1\text{mol}) \longrightarrow$$
- $$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[2. \text{NaBH}_4]{1. \text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}}$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+}$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \xrightarrow{\Delta}$$
- $$\text{Naphthalene-1-carboxaldehyde} \xrightarrow[\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2]{\text{Al} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3}$$
- $$\text{Cyclopentylmethanol} \xrightarrow{\text{H}^+}$$
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCNHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{DCC}} ? \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pt}}$$
- $$\text{Naphthalene-1-carboxaldehyde} \xrightarrow[\text{HOC}_2\text{H}_5]{\text{NaOC}_2\text{H}_5}$$
- $$\text{Naphthalene-1-carboxaldehyde} + \text{Furan-2-carboxaldehyde} \xrightarrow{\text{NaNH}_2}$$
- $$\text{N-methyl-N-cyclopentylethanamine} \xrightarrow{\text{OH}^-}$$
- $$\text{Methylated cyclodextrin} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$$
- $$\text{Bicyclic alcohol} \xrightarrow{\Delta}$$
- $$\text{Benzoyl chloride} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{CH}_2\text{N}_2 (\text{过量})} \xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$$
- $$\text{NaO}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{Cl}^- + \text{Naphthalene-1,2-diol} \xrightarrow{\text{PH } 4\sim 6}$$
- $$\text{Phenylglyoxal} \xrightarrow{\text{稀OH}} ? \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3} ?$$

二、选择题：（把答案写在括号内）（10 分）

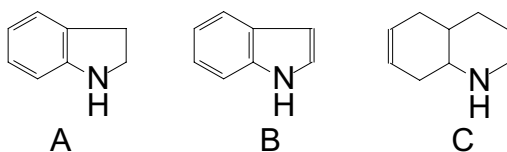
- 下列化合物与盐酸反应速度快的是（ ）



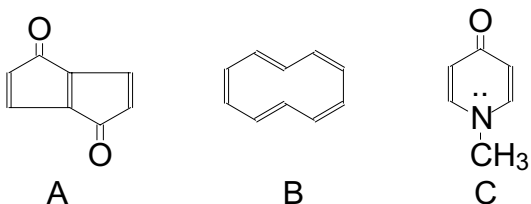
2. 下列化合物与 NaOH/HOC₂H₅ 反应速度快的是 ()



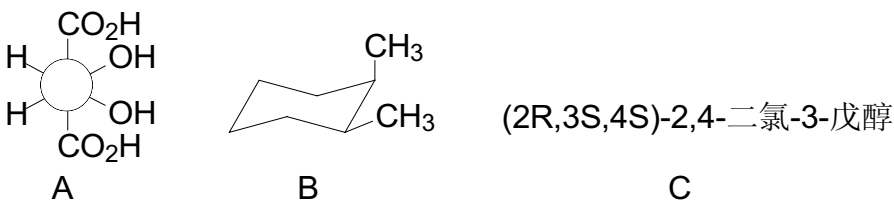
3. 下列化合物碱性最强的是 ()



4. 下列化合物不具有芳香性的是 ()



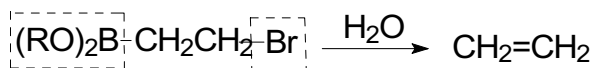
5. 下列化合物具有旋光性的是 ()



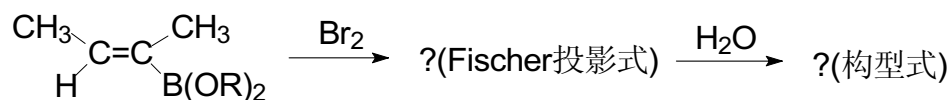
三、给下列化合物命名或根据名称写出结构 (5 分)

- $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
-
- (2S,3R)-2-氯-3-溴丁酸 (Fischer投影式)
- 甲基-β-D-吡喃半乳糖苷

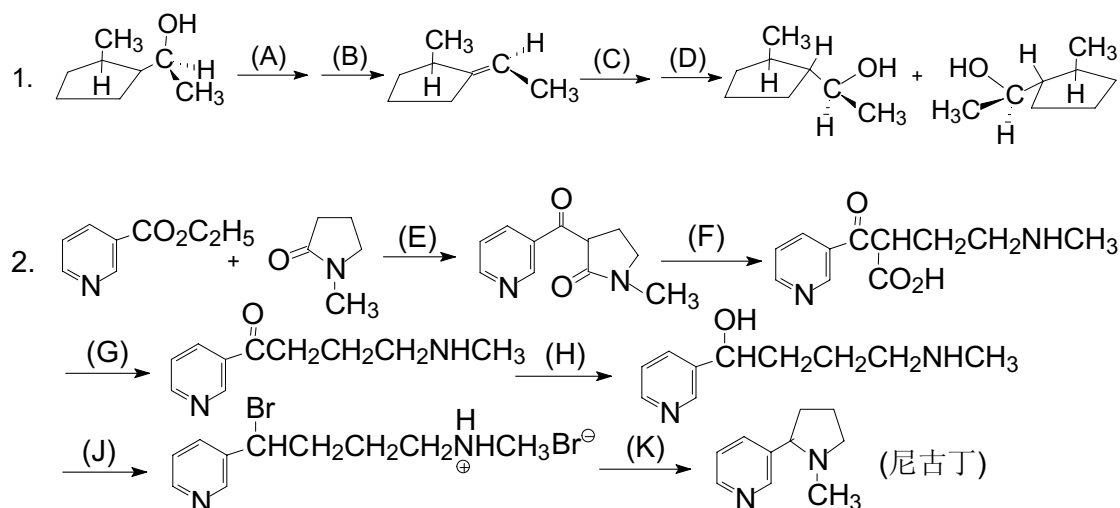
四、用水处理下列硼酸酯可生成烯，该反应为 E₂ 消去反应。



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)

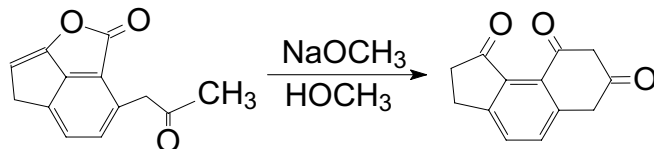


六, A, B 两个异构体, 分子式为 $C_4H_8O_2$, 它们的 IR 在 $1720cm^{-1}$ 附近有强的吸收峰, 其 HNMR 谱图数据如下, 写出 A, B 的结构。(6 分)

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

(B) $C_4H_8O_2$ δ 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)

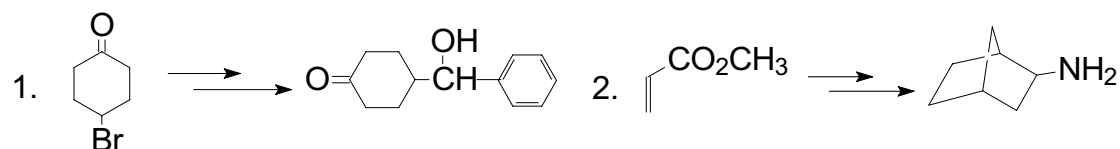


八, 用 HNO_3 氧化 D-己醛糖 A, 得到具有旋光活性的糖二酸 B。通过 Ruff 降解可把 A 变为 D-戊醛糖 C, 再用 HNO_3 氧化 C 生成非旋光活性的糖二酸 D, 假如把 A 中的 $-CHO$ 和 $-CH_2OH$ 互换位子, 仍得到与 A 相同的 D-己醛糖。根据以上实验事实和假定写出 A~D 的 Fischer 投影式。(6 分)

九, 设计分离方法, 分别分离下列混合物:(6 分)

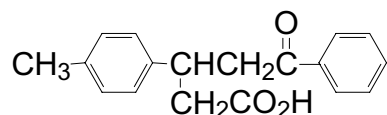
1. 环己酮和环己醇 2. 对二甲苯和间二甲苯

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)

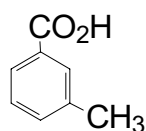


十一, 合成(12 分)

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 $1700cm^{-1}$ 附近有强吸收峰。A 用 $NaBH_4$ 处理生成 B, B 在 $180^\circ C$ 与 H_2SO_4 反应生成 C, C 的 HNMR 谱图有四组峰(a) δ 7.5(多重峰); (b) δ 1.53(单峰); (c) δ 1.50(单峰); (d) δ 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)

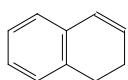
南开大学

1997 年研究生入学考试试题

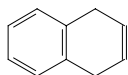
有机化学

一, 简要回答问题 (16 分)

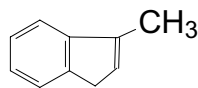
1. 排列下列烯烃与 Br_2 加成的反应活性顺序



A

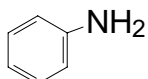


B

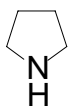


C

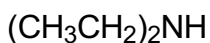
2. 排列下列含氮化合物碱性强弱顺序



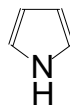
A



B

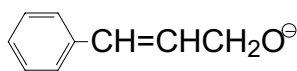


C

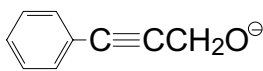


D

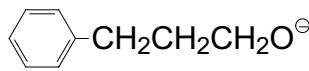
3. 排列下列负离子亲核性强弱顺序



A

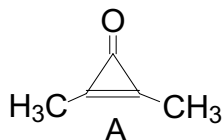


B

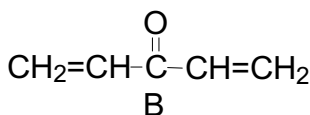


C

4. 说明下列酮 A 比酮 B 偶极矩大的原因。



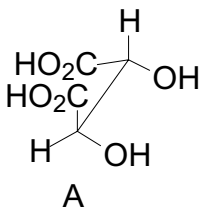
A



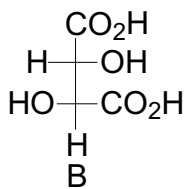
B

5. 符合分子式 C_4H_8 的有机化合物有多少种? (包括构造和构型异构)。

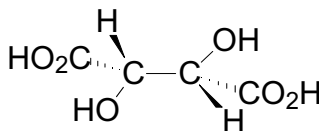
6. 下列化合物哪一个是内消旋体? 哪一个是对映异构体。



A



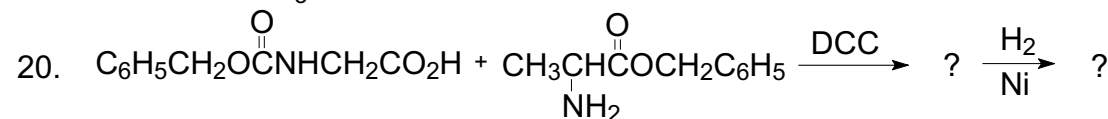
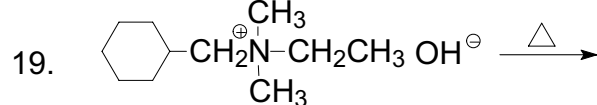
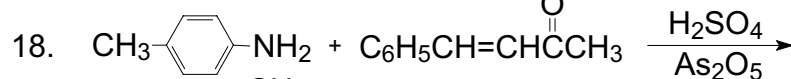
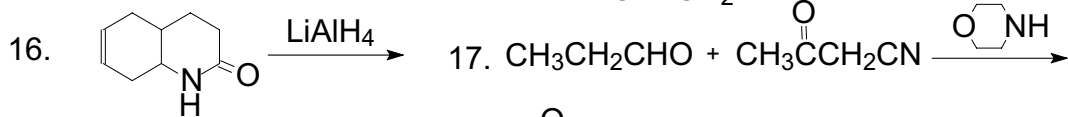
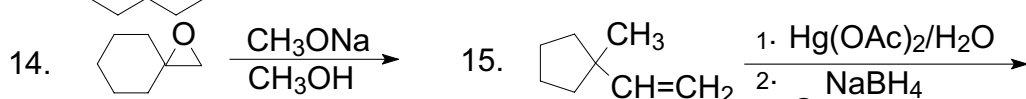
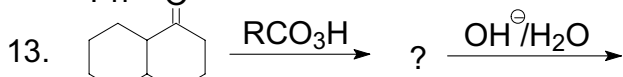
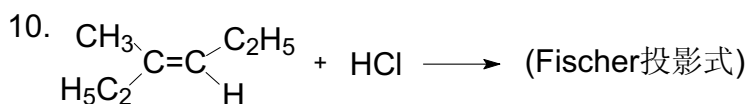
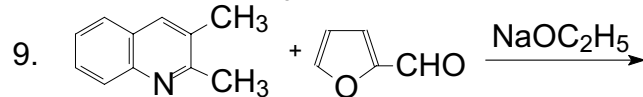
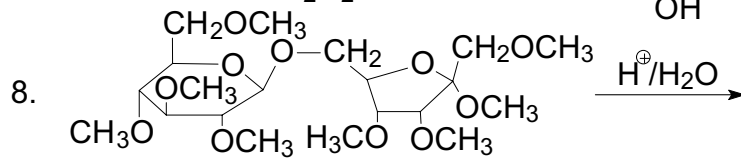
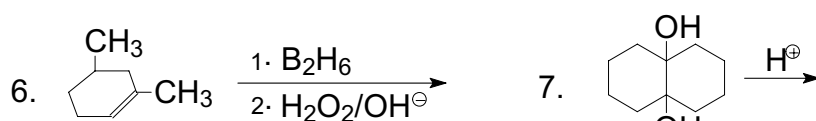
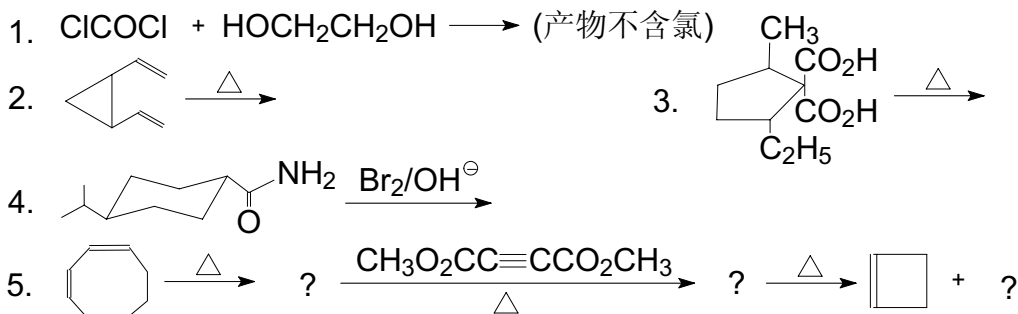
B



C

7. 顺-2-苯基环己醇和反-2-苯基环己醇分别与 CITs 反应后用 R_{ONa}/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)



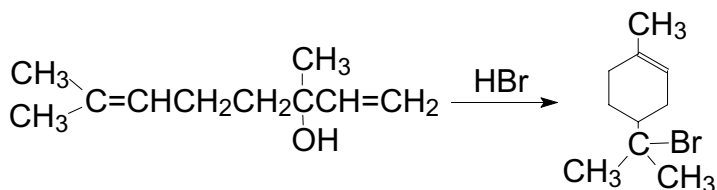
三, 局部麻醉剂 Novocaine, 分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, 不溶于水和稀碱, 但可溶于稀

酸。它与 $\text{NaNO}_2 / \text{HCl}$ 反应后加 β -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 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$)，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 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON}$)。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)

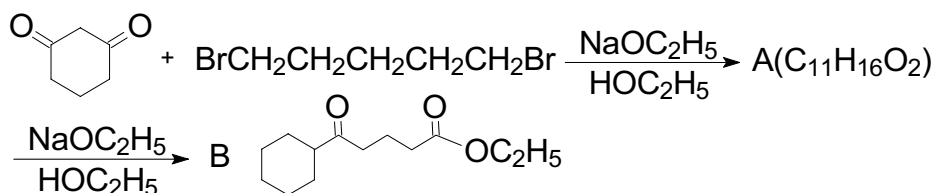
四，一油状含氧含氮化合物分子式 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ，红外光谱在 1730cm^{-1} 有特征吸收，它的 HNMR 谱数据如下，写出该化合物的结构。(4 分)

HNMR: δ 1.0(t,3H), 2.8(s,6H), 3.6(s,2H), 4.0(q,2H)ppm

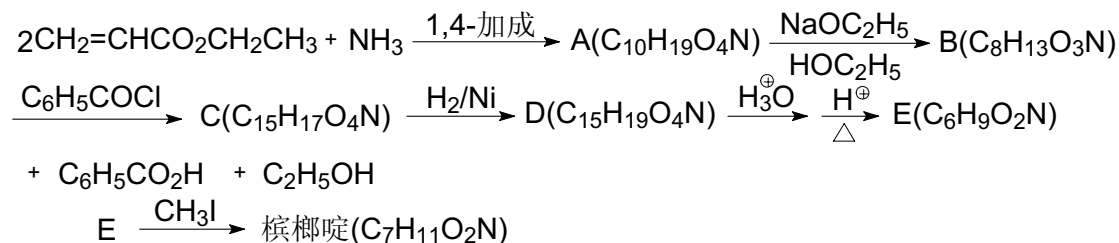
五，写出下列反应的历程 (5 分)



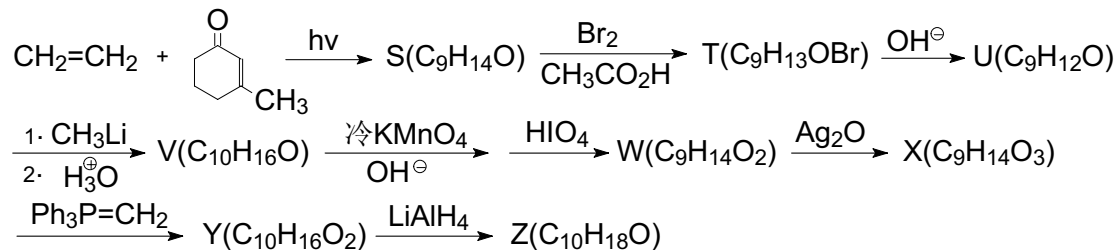
六，1, 3-环己二酮在 $\text{NaOC}_2\text{H}_5 / \text{HOC}_2\text{H}_5$ 存在下与 1, 5-二溴戊烷反应，首先生成化合物 A，A 可继续反应生成 B。①写出 A 的结构②写出由 A 生成 B 的历程。(5 分)



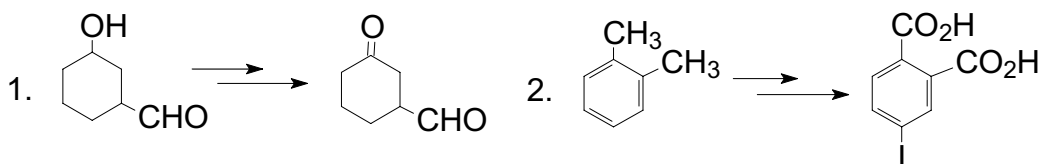
七，槟榔碱是槟榔子中的生物碱，它可由下列步骤合成。①写出各中间体和槟榔碱的结构。②下列合成中的 E 可脱 2 分子氢生成一个天然杂环化合物，写出这个杂环化合物结构。(8 分)



八，写出下列反应中 S~Z 的结构 (8 分)

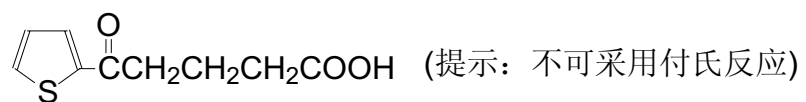


九，完成下列转化 (除指定原料必用外，可选用任何原料和试剂) (8 分)

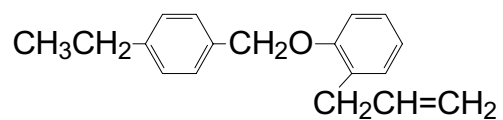


十、合成（12 分）

1. 由噻吩，乙酸乙酯和其它必要有机，无机原料和试剂合成



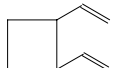
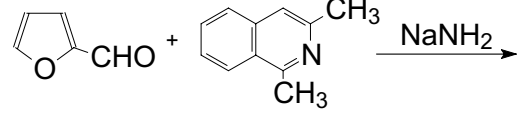
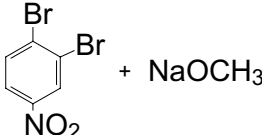
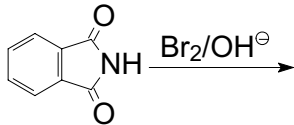
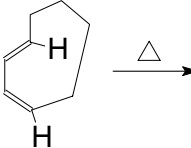
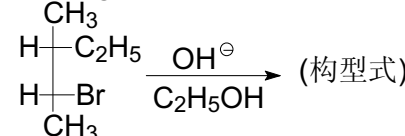
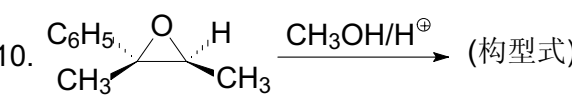
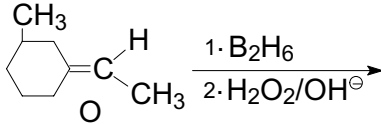
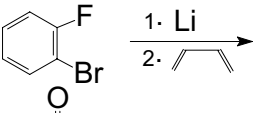
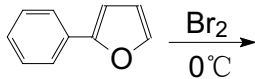
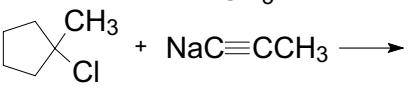
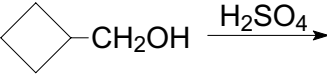
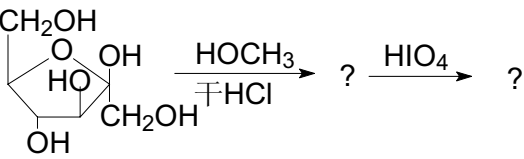
2. 由苯酚，乙苯和不超过三碳的有机原料及必要无机试剂合成：



南开大学

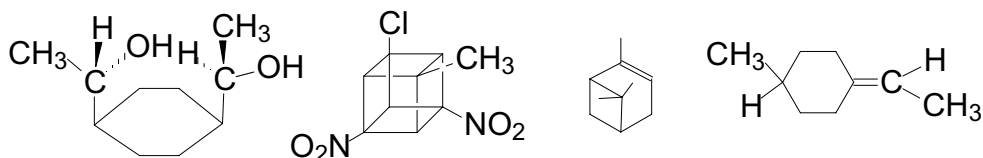
1998 年研究生入学考试试题
有机化学

一、完成下列反应式（26 分）

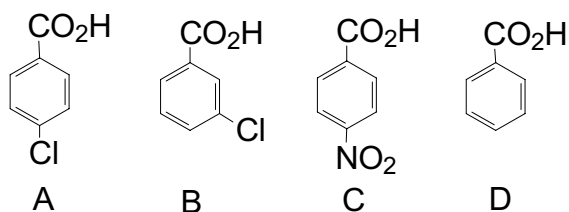
1. $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OCH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \xrightarrow{\quad} ? \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} ?$
2. 
3. 
4. 
5. $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O}}$
6. $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} ? \xrightarrow[\text{H}^+]{(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}} ?$
7. 
8. 
9. 
10. 
11. 
12. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow{\text{NaOC}_2\text{H}_5}$
13. 
14. 
15. $\text{CH}_3\text{CCl} + \text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\quad} ? \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pt}} ?$
16. 
17. 
18. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{CO}(\text{过量}) \xrightarrow{\text{浓OH}^-}$
19. 

二、简要回答问题：(14 分)

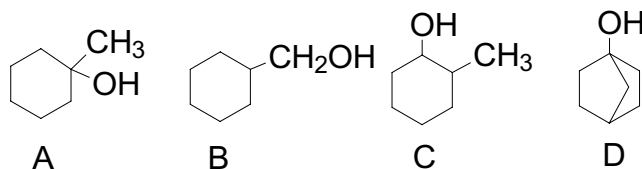
1. 判定下列化合物的手性 (在构型式下写“有”或“无”)



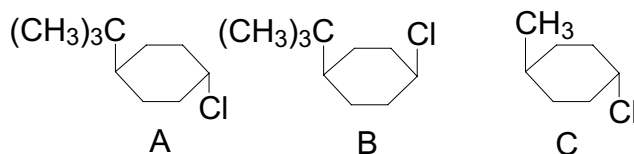
2. 按酸性强弱把下列化合物排列成序



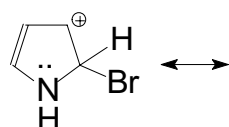
3. 按下列醇分子内脱水难易排列成序



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

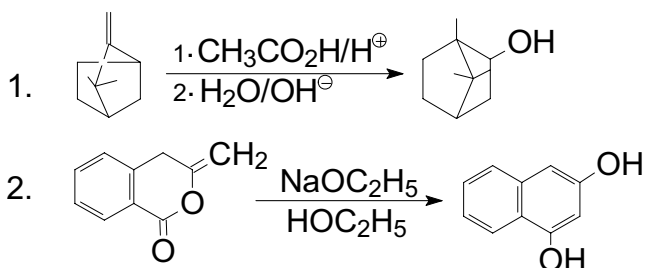


三、命名（有立体要求时需标记）或写结构（5分）



四、化合物A ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$) 经 $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ 处理后酸化生成B ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$)。B 经下列两步反应 ($\text{B} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \text{H}_2, \text{Pd}/\text{BaSO}_4, \text{s-喹啉}} \text{C}$) 生成C ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$)。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 δ 2.3(t, 4H), δ 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)

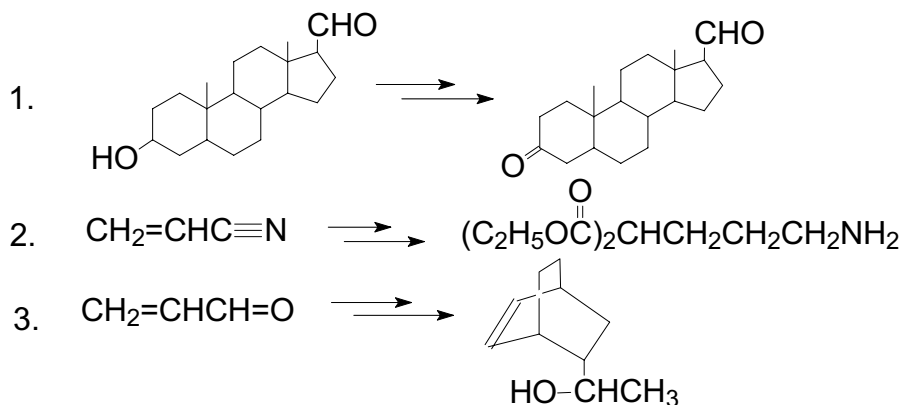
五、写出下列反应历程（8分）



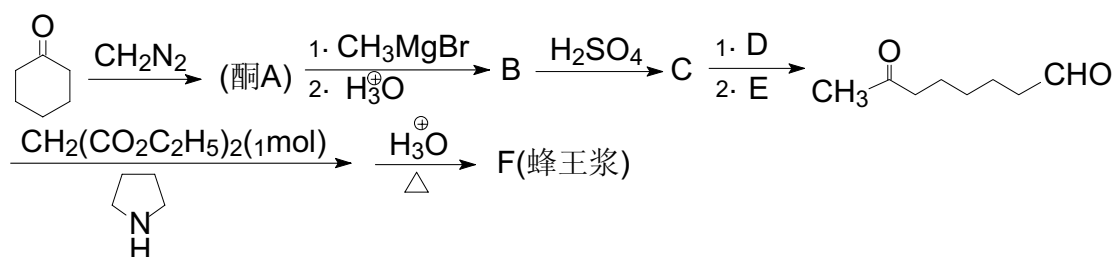
六、推结构（10分）

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 α , β , 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)

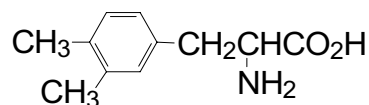


八, 写出下列合成中英文字母代表的中间体, 反应试剂, 产物。(6 分)

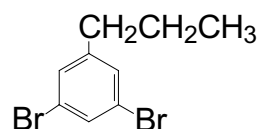


九, 由指定原料合成 (12 分)

1. 由邻二甲苯和必要的有机, 无机原料和试剂合成:

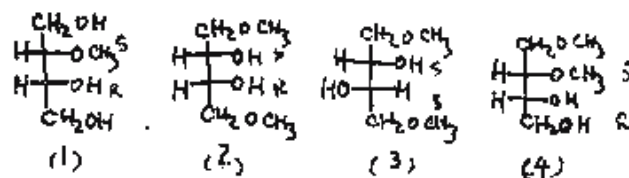


2. 由苯和必要的有机, 无机原料和试剂合成:

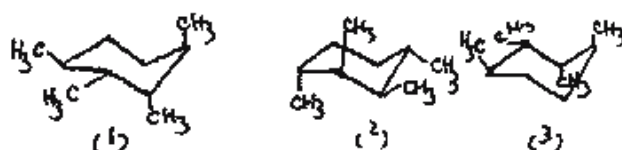


南开大学 99 年有机化学考研试题

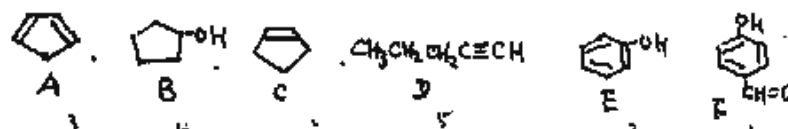
下. 试验要求请你把它们的与 A. B. C. D 准确对号。下列化合物中 A. B. C 为旋光活性化合物, D 无光学活性; C 和 D 用 HI/O_2 氧化得相同产物; A 与 HI/O_2 作用。(4分)



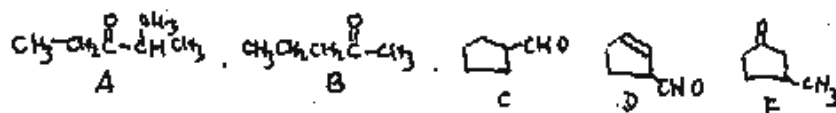
2. 指出下列化合物的关系(对映体, 非对映体, 相同) (4分)



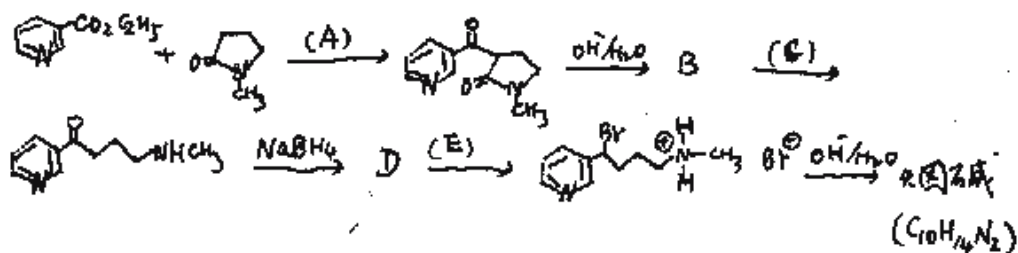
3. 把下列化合物按酸性强弱排列顺序 (5分)



4. 把下列化合物按它们的与 HCN 反应活性由大到小, 排列顺序 (4分)



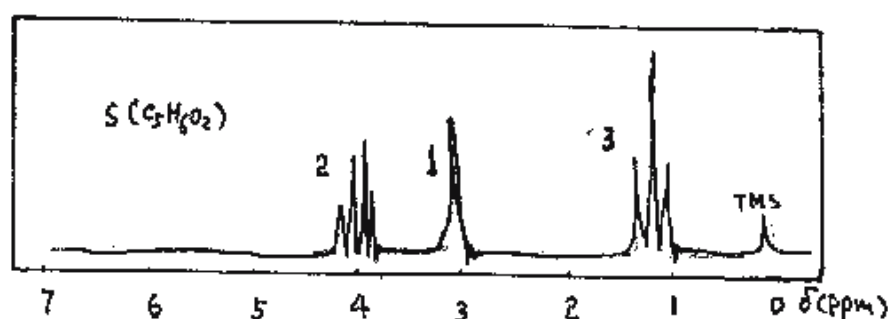
三. 化学家在20年前就已确定了4-酮碱结构, 随后又发现了它的下述合成法。



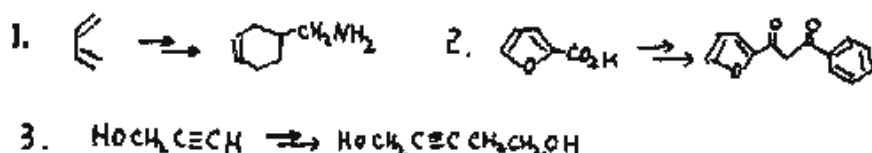
① 写出合成中 A. B. C. D. E 代表的试剂或中间体的结构和 4-酮碱的结构。

② 4-酮碱有几种立体异构? (8分)

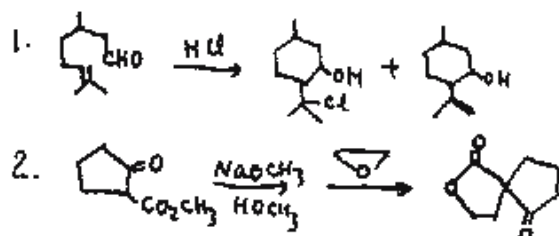
四. 化合物 S ($C_5H_8O_2$). IR 在 3278, 2120, 1721, 1242 cm^{-1} 有特征吸收, 其 NMR 谱图如下, 写出 S 的结构。(5分)



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)

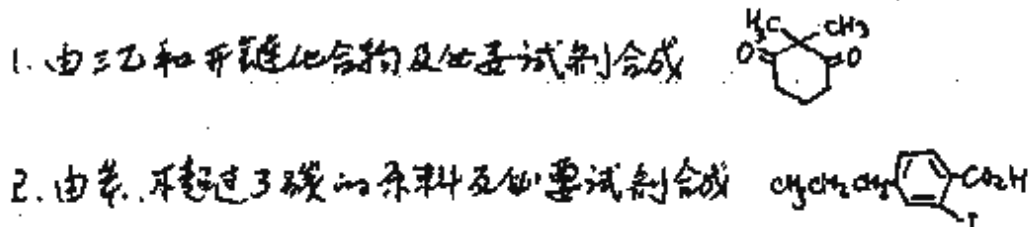


六. 写出下列反应历程 (用弯箭头表示电子转移方向)。(10分)



七. 一桥环胺类化合物 A ($C_{10}H_{17}N$) 可使溴褪色。A 与 ICH_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 ICH_3 处理, 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、乙醛和 $CH_3-\overset{CHO}{\underset{CH_3}{C}}-\overset{O}{\parallel}{C}-CHO$ 。D 与顺丁烯二酸酐加热反应只生成一种产物, D 用高锰酸钾氧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)



说明：要把各题答案写在题后所附白纸上！

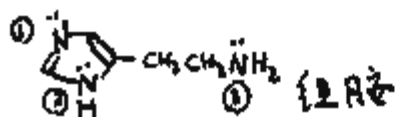
一、完成下列反应式 (28分)

1. CH2=CHCH2CO2H $\xrightarrow{\Delta}$; 2. HOCH2CH(OH)CH2OH $\xrightarrow[\text{HOCCH3}]{\text{HNO3}}$ (?) $\xrightarrow{\text{HIO4}}$; 3. c1ccccc1 $\xrightarrow[\text{H2SO4}]{\text{HNO3}}$;
4. N(Cc1ccccc1)C + CH2=CHCO2CH3 $\xrightarrow{\Delta}$; 5. CH3CH=CHCH3 $\xrightarrow{\text{Cl2/H2O}}$ (构型式) ; 6. c1ccccc1 $\xrightarrow[\text{② I-CH3}]{\text{① NaNH2}}$;
7. c1ccc2ccccc2c1 + (?) $\xrightarrow[\text{H2SO4}]{\text{As2O3}}$ c1ccc2c(c1)ccc3c2c(c1)ccc3 ; 8. CC1=CC=CC=C1 $\xrightarrow{(\text{?})}$ CC1=CC=CC=C1 ; 9. CC1=CC=CC=C1 $\xrightarrow{\Delta}$;
10. c1ccc2ccccc2c1 $\xrightarrow{(\text{?})}$ c1ccc2c(c1)ccc3c2c(c1)ccc3 ; 11. c1ccc2ccccc2c1 $\xrightarrow[\text{重结晶}]{\text{H2SO4}}$; 12. CH3CH=CHCHO $\xrightarrow[\text{② H2O/OH-}]{\text{① B2H6}}$ Fischer 投影式 ;
13. c1ccccc1 + (?) $\xrightarrow{\text{AlCl3}}$ c1ccc(cc1)C(C)C(=O)O $\xrightarrow{(\text{?})}$ c1ccc(cc1)C(C)C(=O)O ; 14. CC(C)C(=O)O $\xrightarrow[\text{Ag2O}]{\text{稀 OH-}}$ 构型式 ;
15. (?) $\xrightarrow[\text{C2H5OH}]{\text{OH-}}$ CH3CH2C#CC $\xrightarrow[\text{HgSO4/H2SO4}]{\text{H2O}}$; 16. c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-] $\xrightarrow[\text{H+}]{\text{2a/OH-}}$ (?) $\xrightarrow{\text{H+}}$;
17. Nc1ccc(cc1)C(=O)OCH3 $\xrightarrow{\text{CH3COCl}}$ (?) $\xrightarrow{\text{H2/Pt}}$; 18. CC1(C)CC2(C)CC(C1)C2 $\xrightarrow{\text{C6H5CO2H}}$;
19. CH2=CH-CH(Cl)-CH3 $\xrightarrow{\text{稀 OH-}}$; 20. CH3CH2CH2NH2 + O=C1CCCC1 $\xrightarrow{\text{H2/Pt}}$;

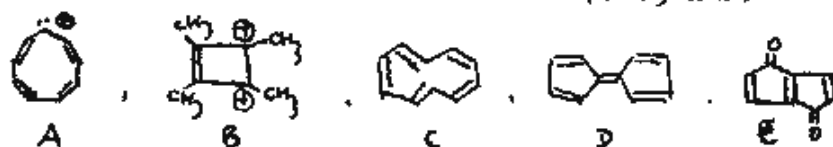
二、简要回答问题 (23分)

1. 1,2-环己二酮同用 NaOH/H₂O 加热处理后而显化得化合物 M (C₈H₁₀O₃)，M 在少量 H₂SO₄ 存在下加热生成 N (C₁₂H₁₆O₄)。M 可在量湿下与 NaHCO₃ 水溶液作用放出 CO₂ 而 N 不发生此类反应。写出 M 和 N 的结构。(4分)

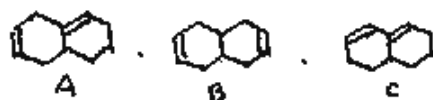
2. 组胺具有三个 N 原子 [①②③]，排出其碱性强弱顺序 (3分)



3. 判定下列化合物的芳香性(用“有”和“无”标注)(5分)

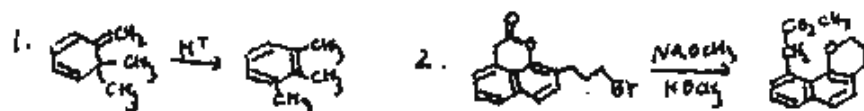


4. 排列下列烯与 Br_2 加成的反应活性顺序(3分)



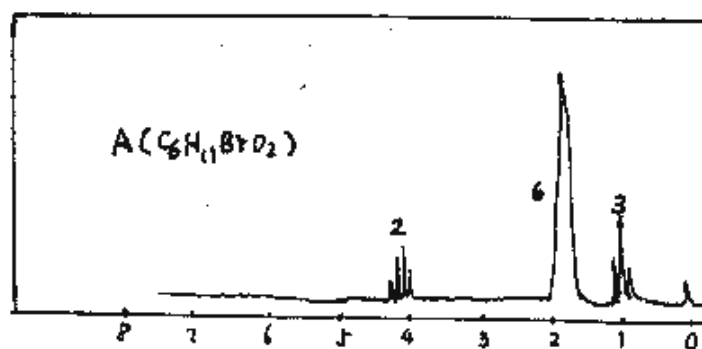
5. (2R,3S)-2,3-二苯基-2-溴丁烷是用NBS处理得到每个分子均含2个溴原子的混合物。
 ① 写出(2R,3S)-2,3-二苯基-2-溴丁烷和产物混合物的Fischer投影式。
 ② 这个混合物是否具有旋光活性?(8分)

三. 写出下列反应的可能历程(机理)(10分)

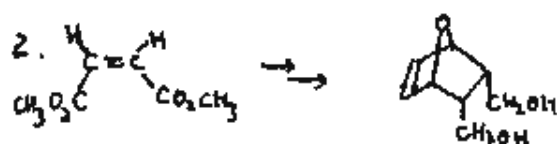
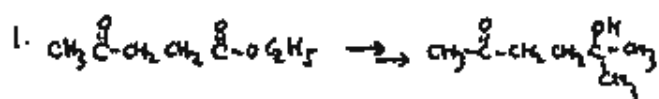


四. Granatine ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$)是存在于石榴皮中的一种生物碱,它与过量 ICH_3 作用后再用 AgOH 加热处理生成A ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$)。A再经 ICH_3 处理, AgOH 加热得一双烯混合物B和C, B和C催化氢化都生成环辛烷。用紫外光谱鉴定双烯混合物发现无共轭双键存在。① 写出Granatine, A, B, C的结构 ② 写出双烯混合物与酸性 KMnO_4 加热反应的产物。(7分)

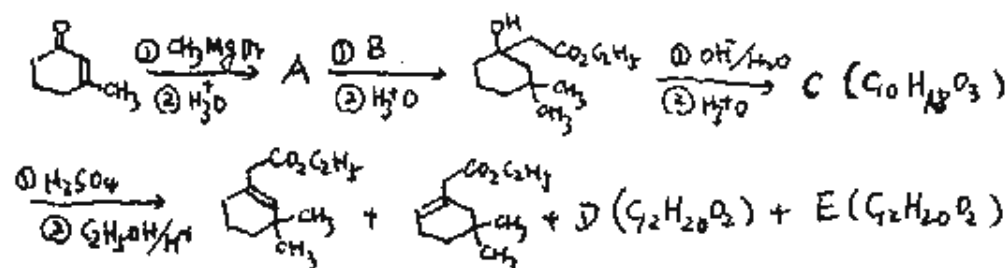
五. 化合物A ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$), 其IR在 2980, 1725, 1300, 1090 cm^{-1} 有特征吸收, ^1H NMR谱如下。写出A的结构(5分)



六. 完成下列转化 (除指定原料外, 同外可任意其它原料和试剂) (8分)

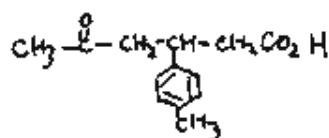


七. 稀硝酸性引油剂合成中涉及以下步骤。写出下列合成中 A、B、C、D 所代表的结构。(5分)



八. 合成 (14分)

1. 由甲苯、丙二酸、乙酰胺及不超过3个碳的原料和必要试剂合成:



2. 由甲苯及必要原料和试剂合成:

