

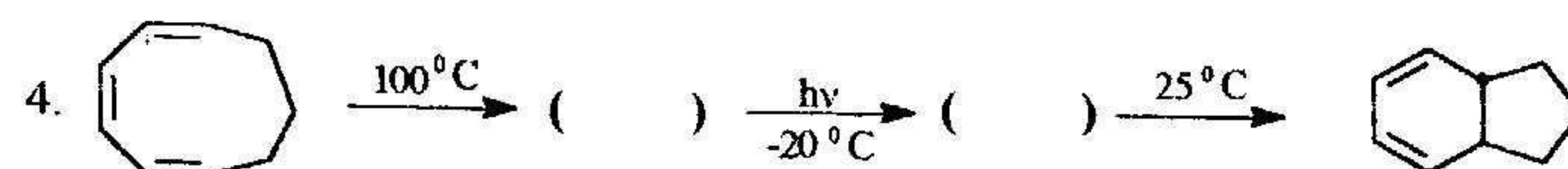
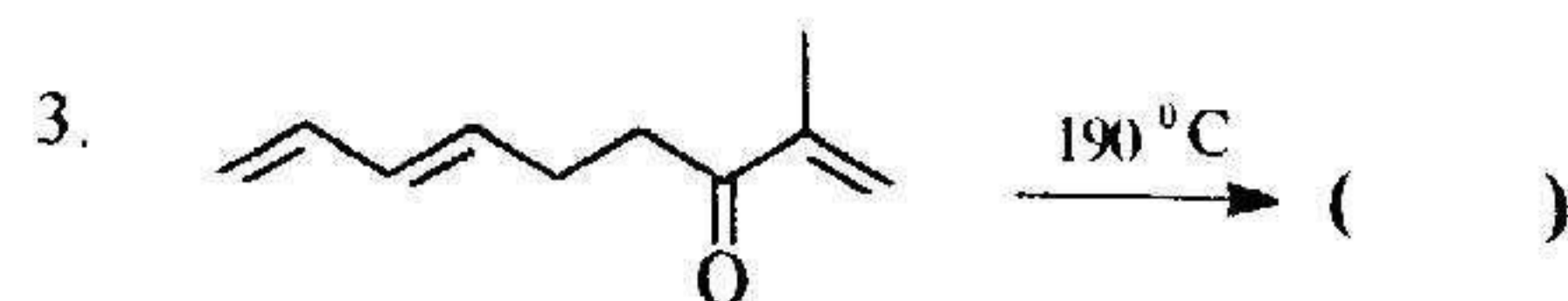
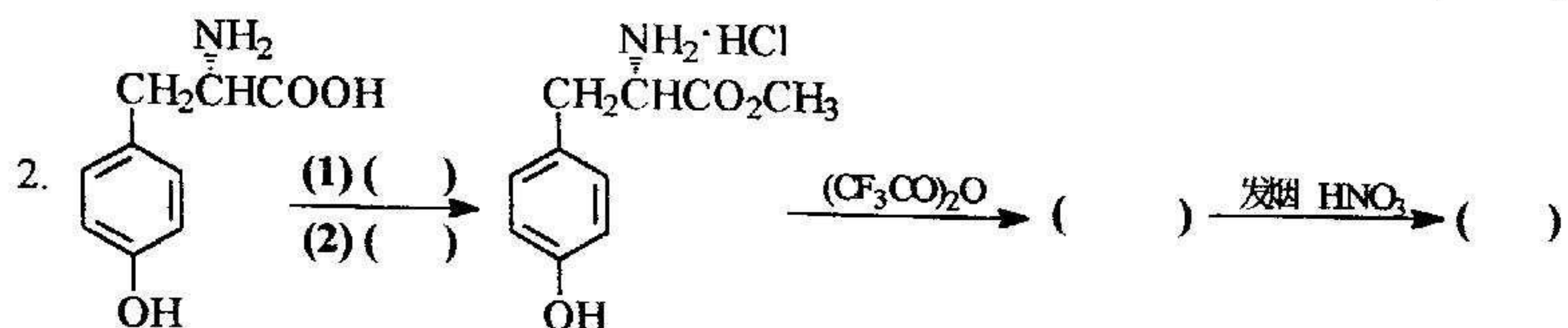
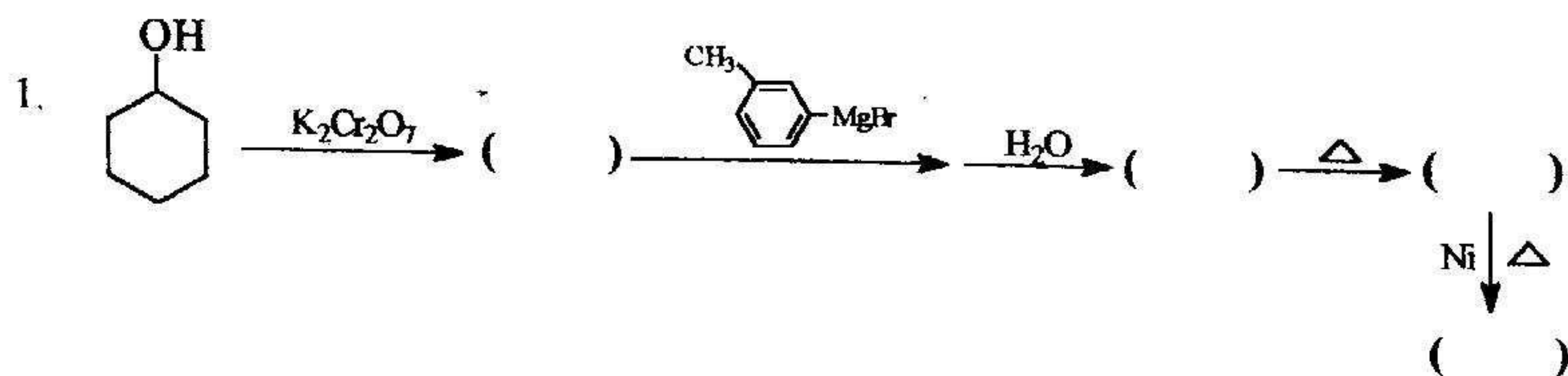
## 华东师范大学

## 2002 年攻读硕士学位研究生入学试题

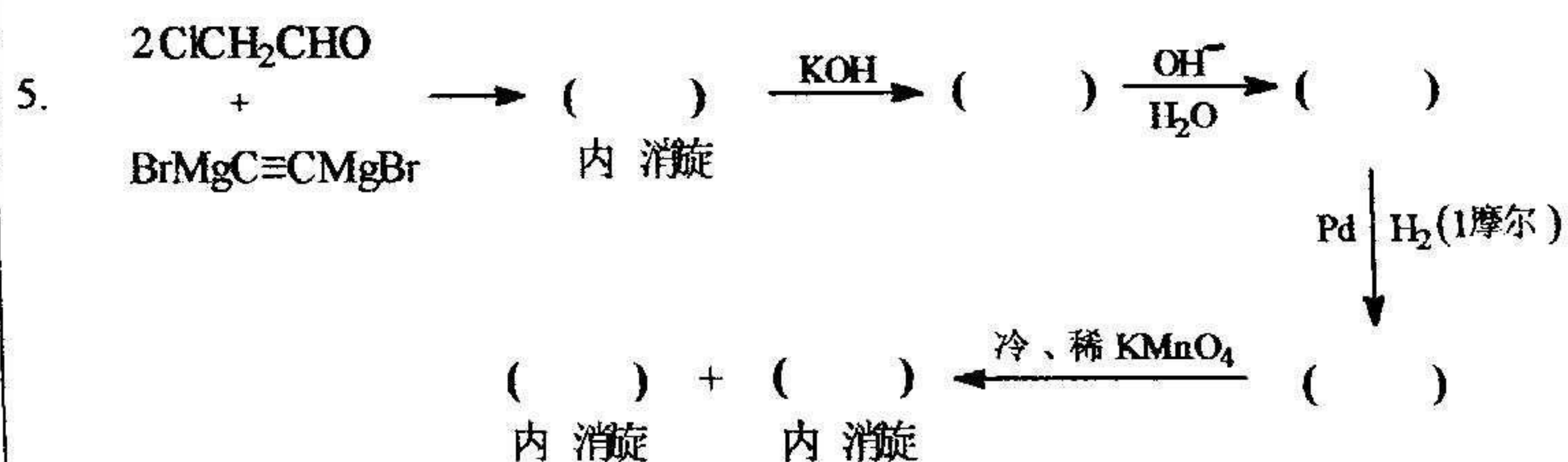
考试科目: 有机化学

招生专业:

一、完成下列反应式, 写出产物或反应条件(第 3、4、5 小题请写出产物的立体化学式)(20 分)

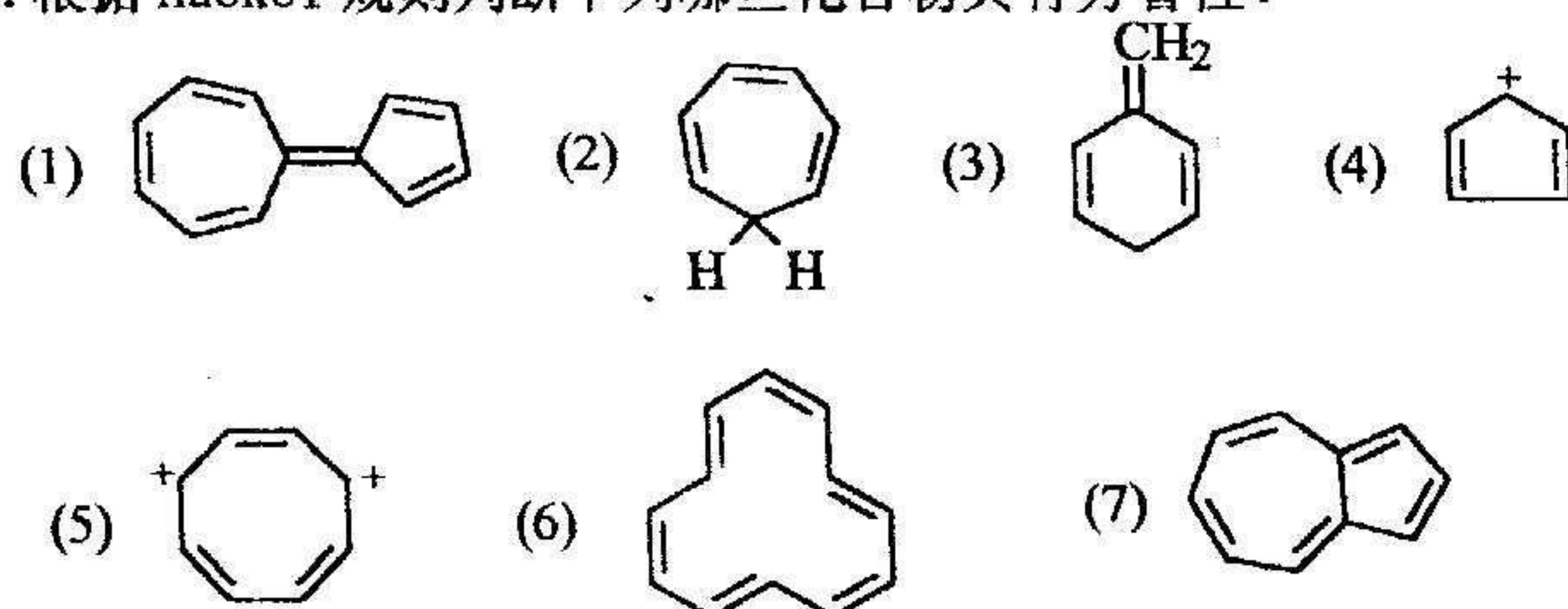




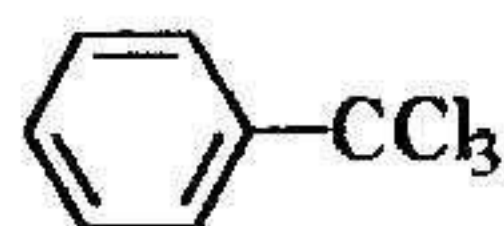
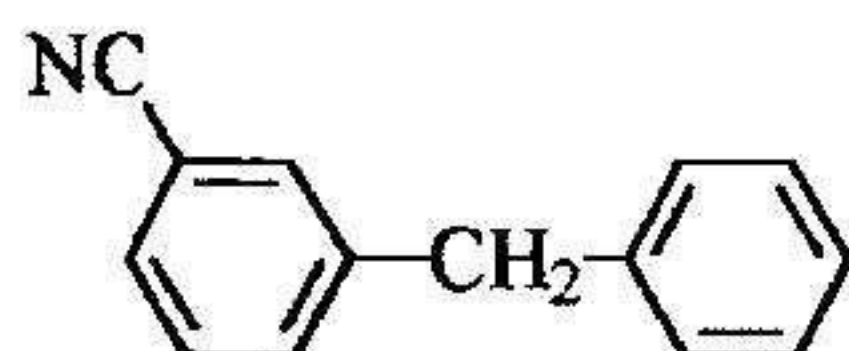
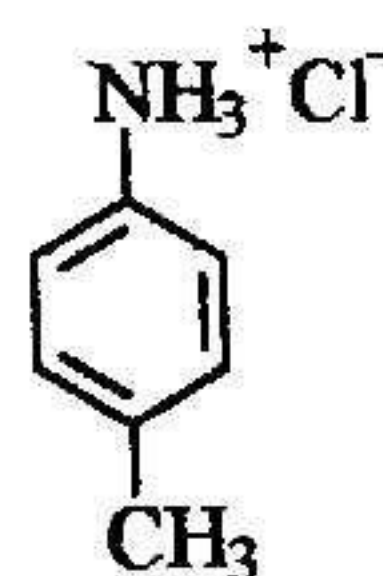
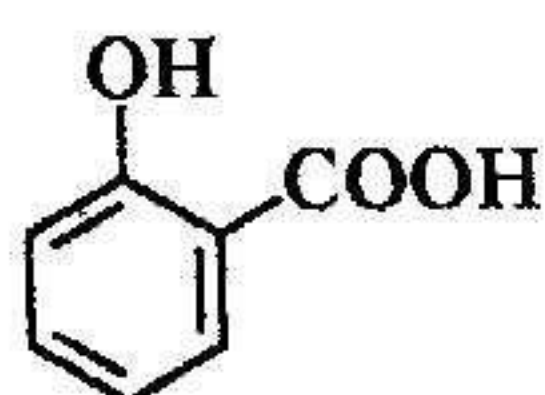


## 二、回答问题 (20 分)

1. 根据 Hückel 规则判断下列哪些化合物具有芳香性?



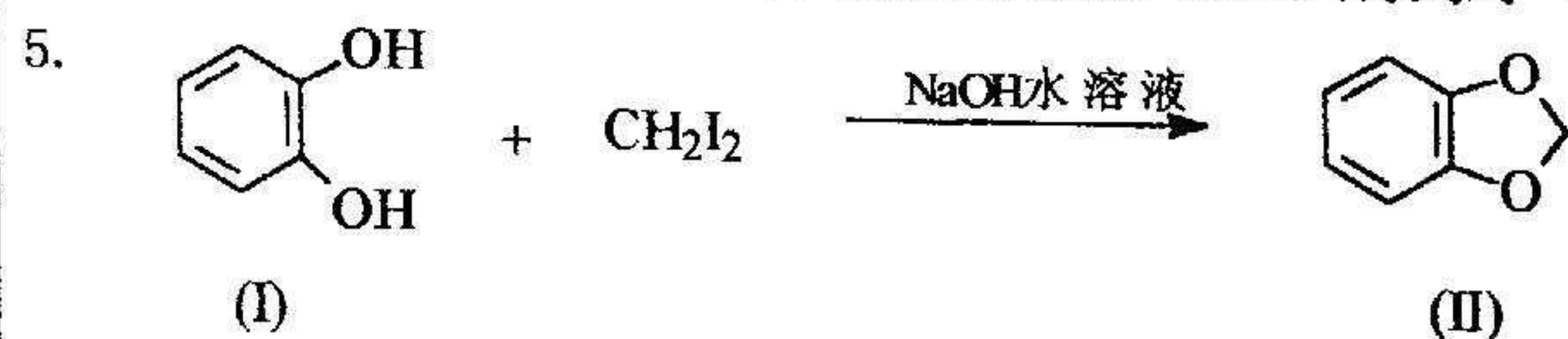
2. 请指出下列化合物发生亲电取代反应时, 亲电试剂进入芳环的主要位置 (用箭头表示)



3. 从 Fries 重排得到的邻位和对位异构体的混合物可用水蒸汽蒸馏法加以分离, 此时只有邻位异构体被蒸出。请解释其原因。



4. 当对-碘甲苯用 NaOH 水溶液在 340 °C 处理时, 得到对-甲酚 (51%) 和间-甲酚 (49%) 的混合物。在 250 °C 时, 反应比较慢, 而且只得到对-甲酚。请解释原因。



该反应称什么人名反应? 其中 (II) 属于哪一类化合物? (II) 用酸处理后会生成什么? 用碱处理呢?

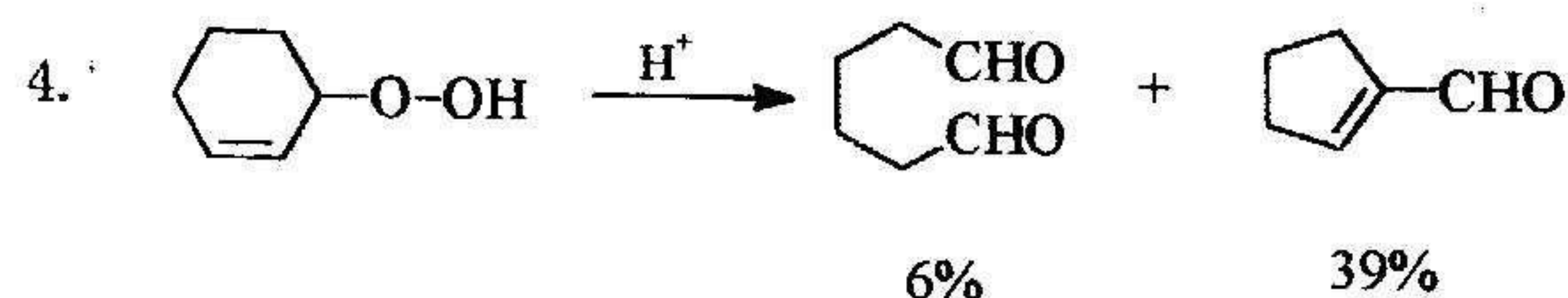
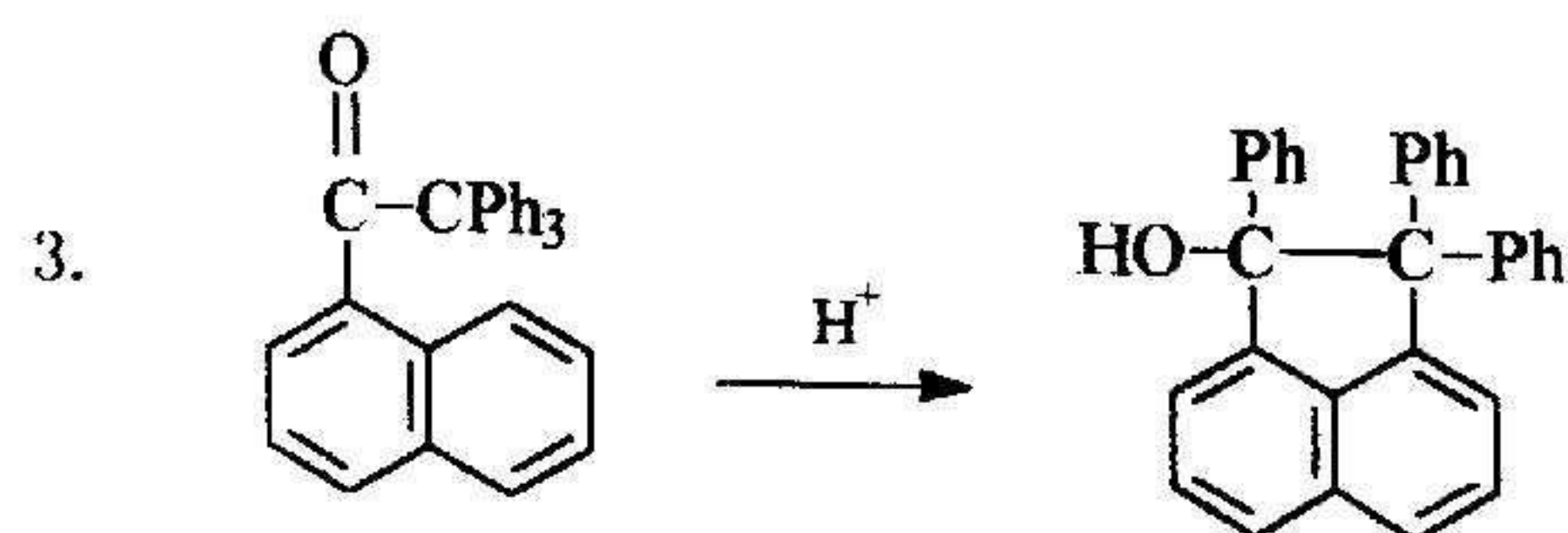
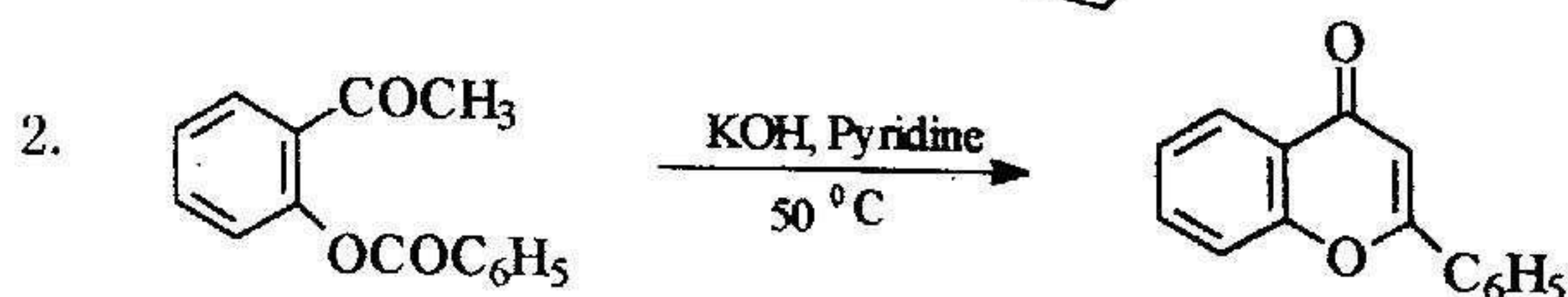
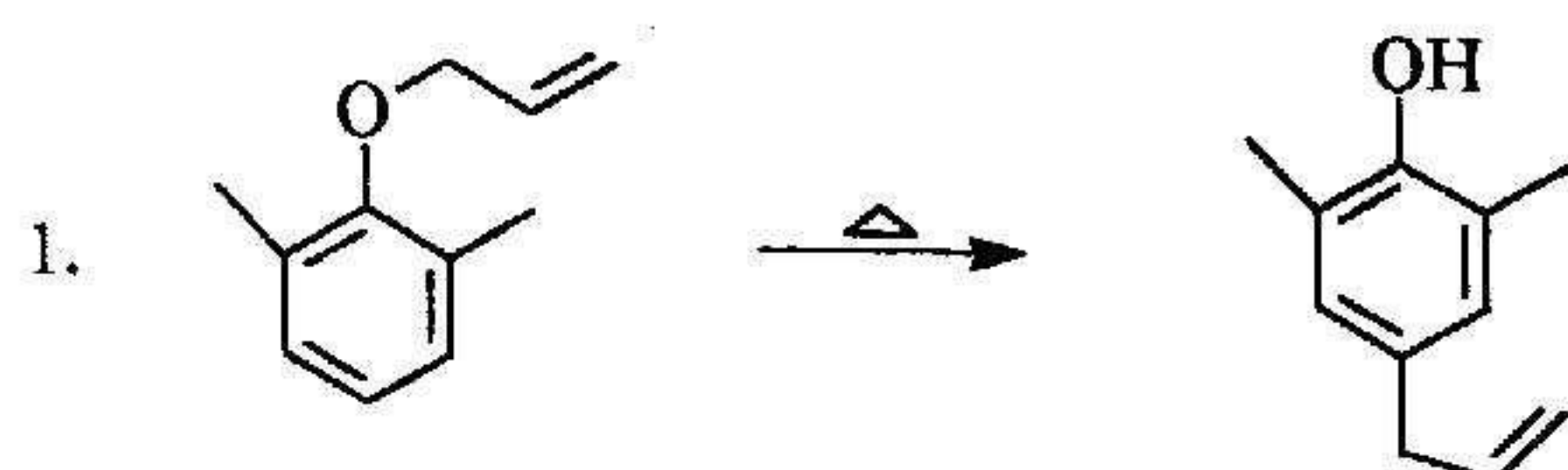
6. 请写出  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖的稳定构象式。

7. 下面是甘油的两种苄基醚, 如何利用简单的化学方法加以区别。



8. 具有光学活性的第二丁醇与碱水溶液接触可以无限期保留其光学活性, 但与稀硫酸接触后, 很快变成无光学活性的第二丁醇, 如何解释此现象?

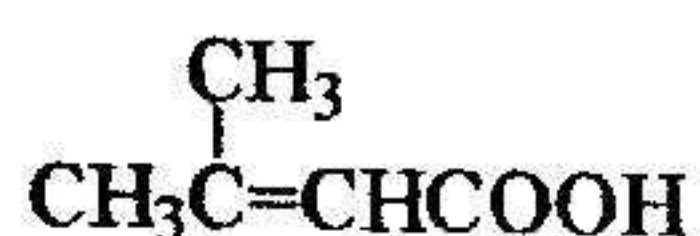
三、对下列反应提出合理的机理 (16 分)



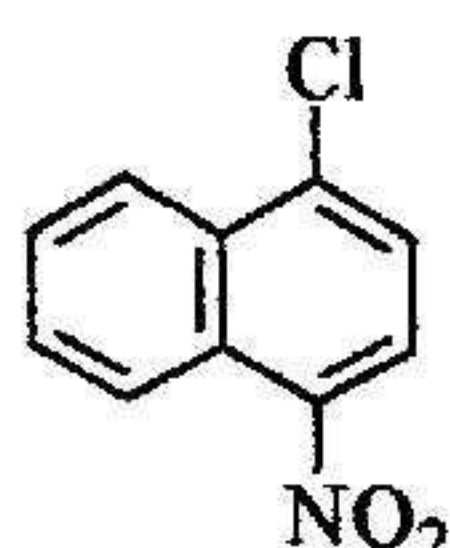


#### 四、从指定原料合成下列化合物 (24 分)

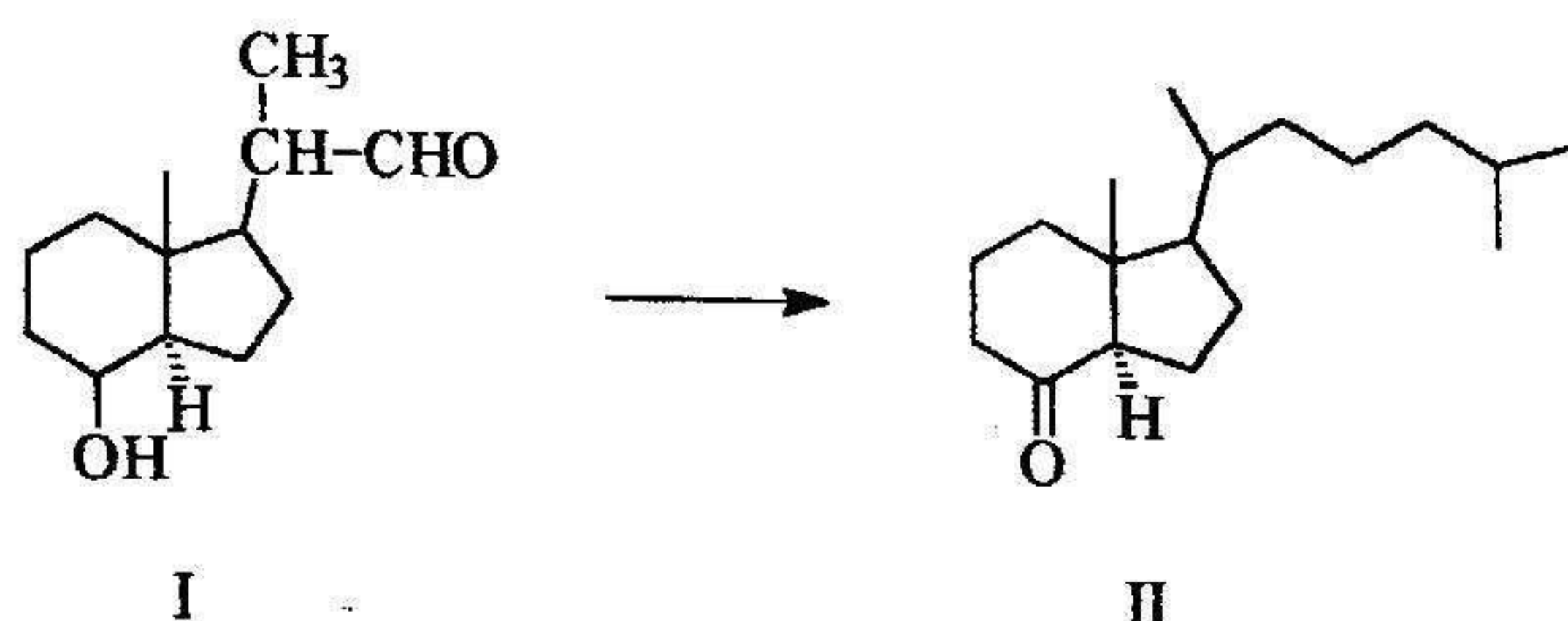
1. 用  $C_3$  以下 (含  $C_3$ ) 的醇类化合物及所需试剂合成



2. 从萘出发合成



3. I 变成 II 是合成  $V_{D_3}$  的一部分, 其中涉及 Wittig 反应, 请写出这种转变如何进行 (其它试剂可以任选)。

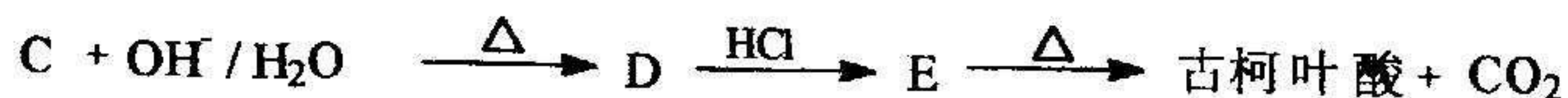
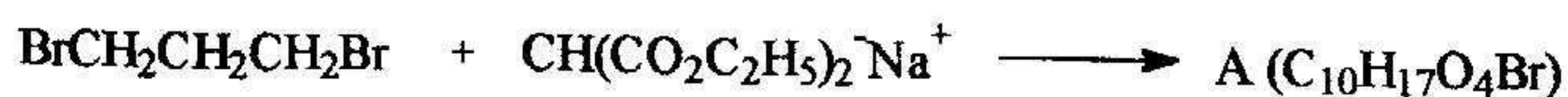


4. 由乙酰乙酸乙酯出发合成  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

#### 五、推测下列化合物的结构 (12 分)

1. 古柯叶碱 ( $C_8H_{15}ON$ ) 不溶于  $\text{NaOH}$  水溶液但溶于  $\text{HCl}$  水溶液; 不与苯磺酰氯反应; 与苯肼反应生成苯腙; 与  $\text{NaOI}$  反应生成一黄色沉淀以及一羧酸 ( $C_7H_{13}O_2N$ ); 被  $\text{CrO}_3$  激烈氧化变成古柯叶酸 ( $C_6H_{11}O_2N$ )。

其中古柯叶酸可由下法合成:



请推测 A、B、C、D、E、古柯叶酸及古柯叶碱的结构。

2. 一个化合物 A, 其分子式为  $C_9H_{12}O$ , 其 IR、 $^1\text{H}$  NMR 图谱如图 1、2 所示 (见第 5 页), 请推测该化合物的结构。

#### 六、实验题 (8 分)

在制备乙酰乙酸乙酯的实验中: (1) 为什么可以用金属钠代替乙醇钠进行反应? (2) 实验后处理过程中为什么加入 50%  $\text{HOAc}$  溶液和饱和  $\text{NaCl}$  溶液? (3) 如何用实验证明乙酰乙酸乙酯是两种互变异构体的平衡混合物?



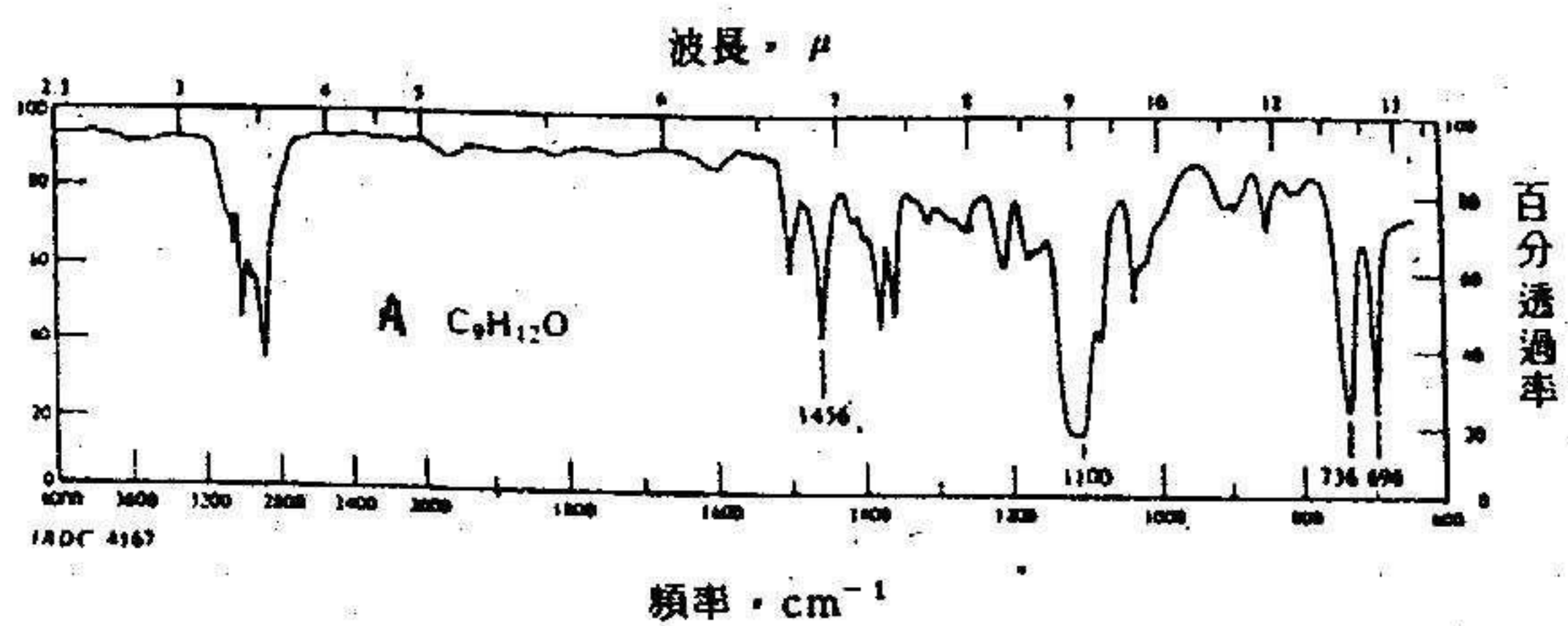


图 1. 化合物 A 的 IR 图谱

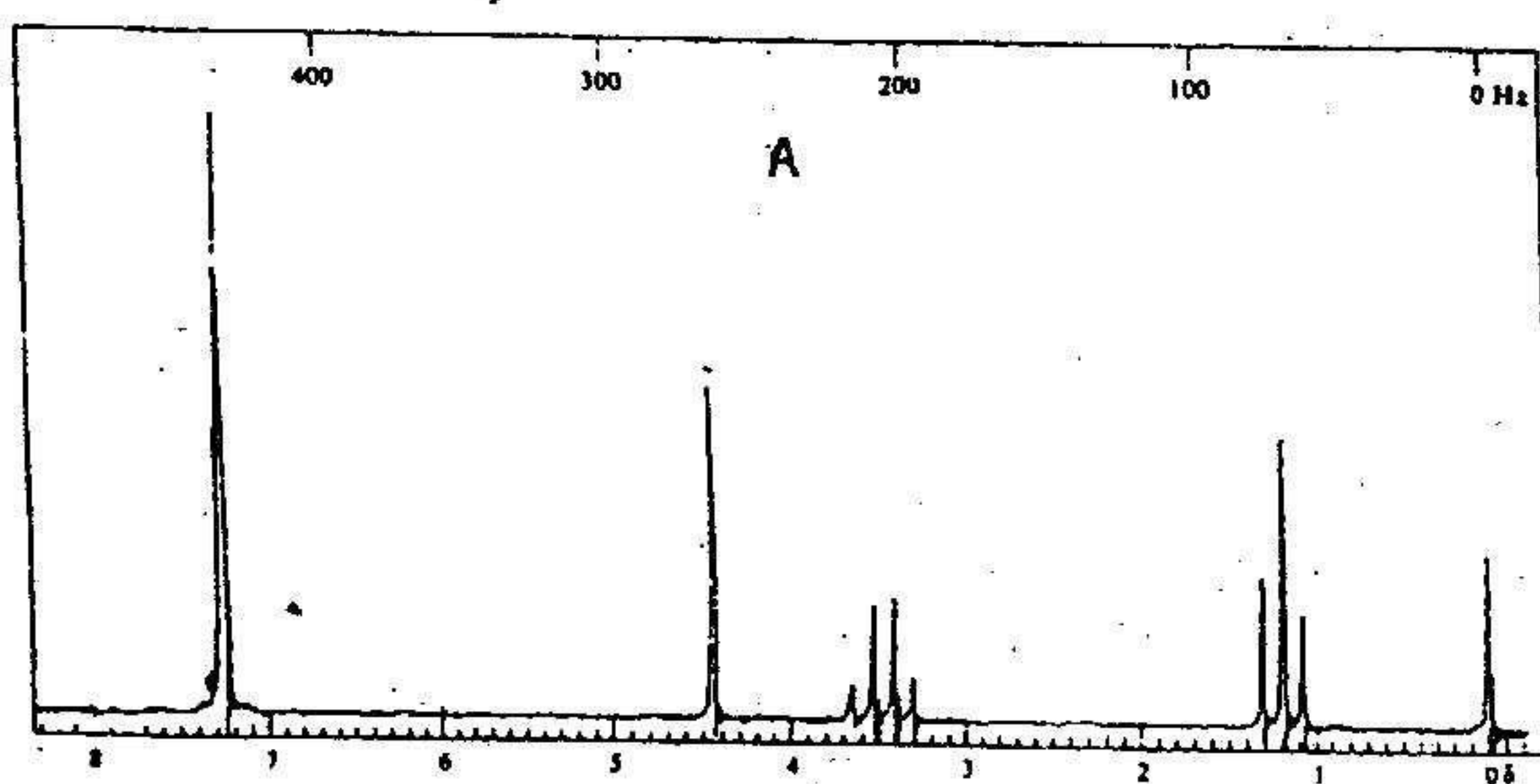


图 2. 化合物 A 的  $^1\text{H}$  NMR 图谱 (由低场到高场各峰积分面积之比为 5: 2: 2: 3)