

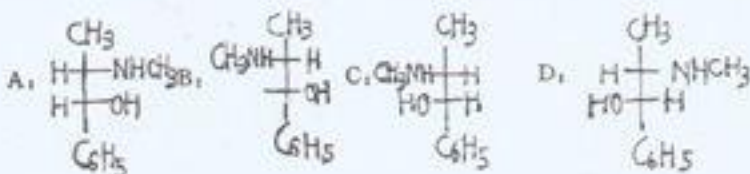
中国科学院

一九九八年招收硕士学位研究生入学考试试题

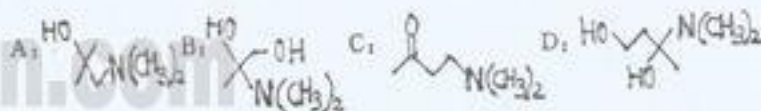
试题名称: 有机化学

一、回答问题(15分)

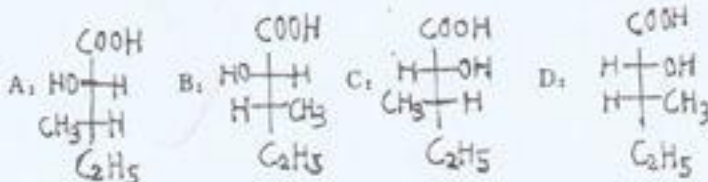
1. (1R, 2S)-2-甲氨基-1-苯基-1-丙醇的费歇尔(Fischer)投影式是哪个?



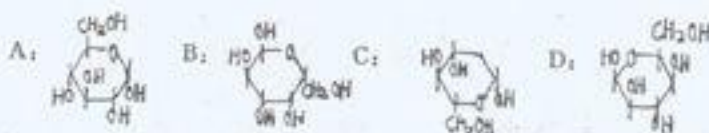
2. 丙酮、甲醛、二甲胺在中性或稍偏酸性的条件下缩合的主要产物是什么?



3. (S)- α -甲基丁醛与 HCN 加成然后进行水解主要产物是



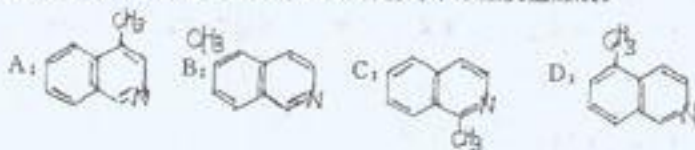
4. α -D-(+)-吡喃葡萄糖的 Haworth 式是哪个?



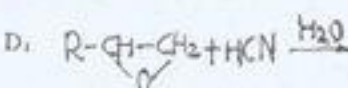
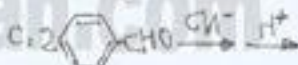
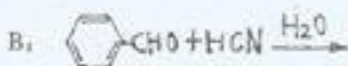
5. 氨(a)、吡啶(b)、噻吩(c)、吡咯(d)碱性强弱次序:



6. 下面四种化合物, 在 NaNH_2 存在下, 哪一种易与苯甲醛发生加成.



7. 下面四个反应, 哪一个既不产生 α -羟基酸, 也不产生 β -羟基酸



8. 下列化合物哪个为有机硅化合物?



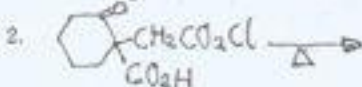
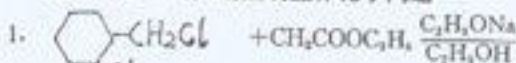
9. 在生产调味品香兰素(4-羟基-3-甲氧基苯甲醛)时, 常伴有邻香兰素(2-羟基-3-甲氧基苯甲醛)的存在, 可用以下何法把它们分开:

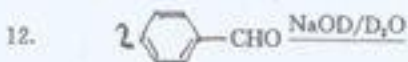
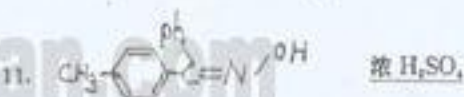
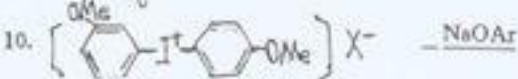
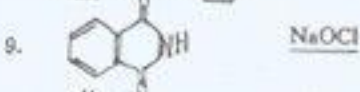
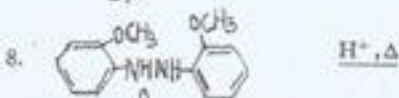
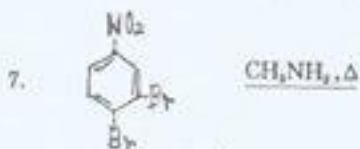
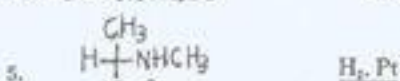
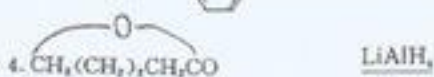
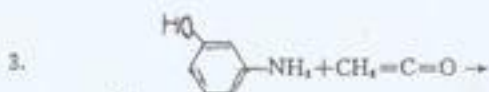


10. 2,4,6-三叔丁基苯酚是一种很有用的抗氧化剂, 这是由于发生

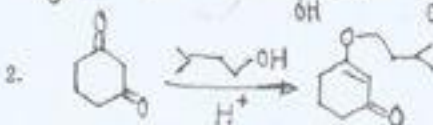
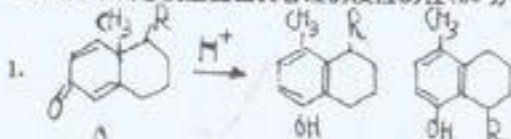


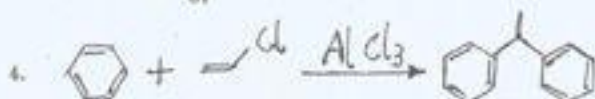
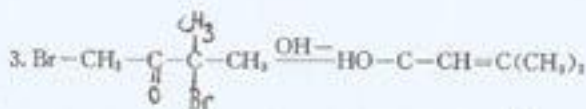
二、完成反应(20分)请注明立体化学问题





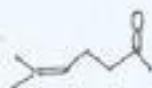
三、试为下列各反应提出其合理的反应历程(20分)

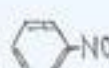
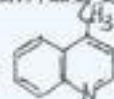


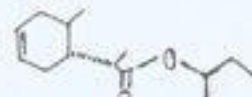


四、合成题(20分)

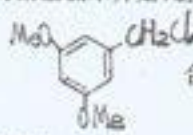
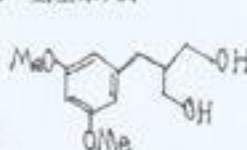
1. 由乙酰乙酸乙酯为原料加必要的有机、无机试剂合成



2. 由  合成 

3. 由丁二烯为原料合成 

4. 从对硝基氯苯开始,制备双(4-氨基苯)醚

5. 由  合成 

五、测结构(20分)

1. 化合物 A: C_8H_8 , 能使溴水褪色, 被浓 KMnO_4 氧化得直链化合物 B: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$, B 能发生碘仿反应生成 C: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, C 加热到 300°C 得 D: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$, D 的核磁共振谱有二组峰, D 在碱性溶液中加热得化合物 E: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, E 能与苯肼反应, 又能使溴水褪色, 与 CH_3Li 反应再水解, 得化合物 F: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, 试推测 A, B, C, D, E, F 的结构式, 并写出反应方程式。

2. 化合物 A: 分子式 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$, IR 在 1710cm^{-1} 处有强吸收峰, 当 A 用 $\text{NaOH} + \text{I}_2$ 处理得黄色沉淀, 当 A 用吐伦试剂处理时不反应, 若 A 首先用一滴 H_2SO_4 的水溶液处理, 然后用吐伦试剂处理则有银镜反应发生。[A] 的 NMR 为: δ 2.1 (单峰), δ 2.6 (双峰), δ 3.2 (单峰), δ 4.7 (三峰) 写出 A 结构式, 并写出反应方程式, 并指出 IR, NMR 谱的归属。

3.  + $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHOCH}_3 \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}, \text{D}]{1) \text{DMSO}} \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, 其 IR $2750, 1730\text{cm}^{-1}$ 有吸收 NMR, δ 1.0~2.5 多重峰面积: 11 单位 δ 9.7 双重峰面积: 1 单位, 推测 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ 的结构。

4. 某酸 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ (A), 不能使 KMnO_4 溶液褪色, 与 PCl_5 作用后转变为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$ (B), 在 AlCl_3 存在下用苯处理(B)可得 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (C), C 不能使 KMnO_4 溶液褪色, 但可与羟胺作用生成二肟, 此二肟在 PCl_5 存在不能转变成 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (D), D 经酸性水解又重新生成 A, 写出 A, B, C, D 结构式。

六、实验题(5分)

正丁醇与足量的乙酸混合,加少许浓硫酸回流后即得乙酸正丁酯,及少许杂质的混合物,你如何分离提纯以得到纯的乙酸正丁酯?

原料及产物的物理常数为

化合物	沸点	溶解度 %			比重
		水	乙醚	乙醇	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	11.1℃	∞	∞	∞	1.049
$\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	99.5℃	12.5克	∞	∞	0.810
乙酸正丁酯	126.1℃	0.7克	∞	∞	0.882