

中科院 2008 年有机化学试题答案

一、综合简答及选择题：

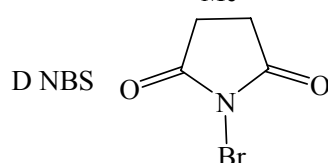
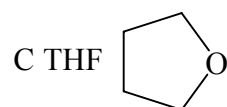
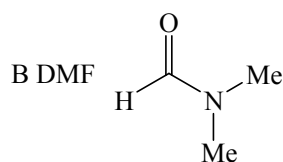
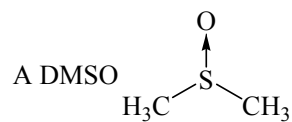
1. A

2. D

3. A

4. A

5.



6. C

7. C

8. A

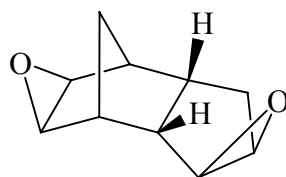
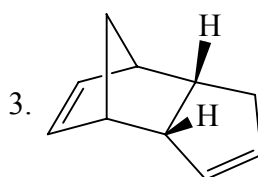
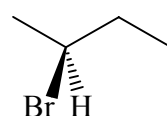
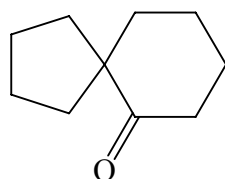
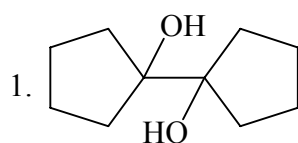
9. A

10. B

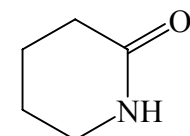
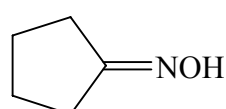
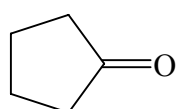
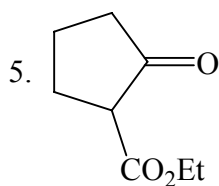
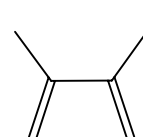
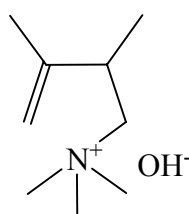
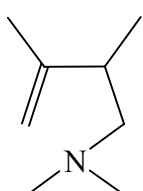
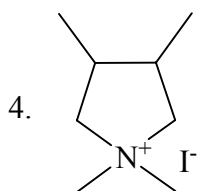
11. C

12. 塑料、纤维和橡胶

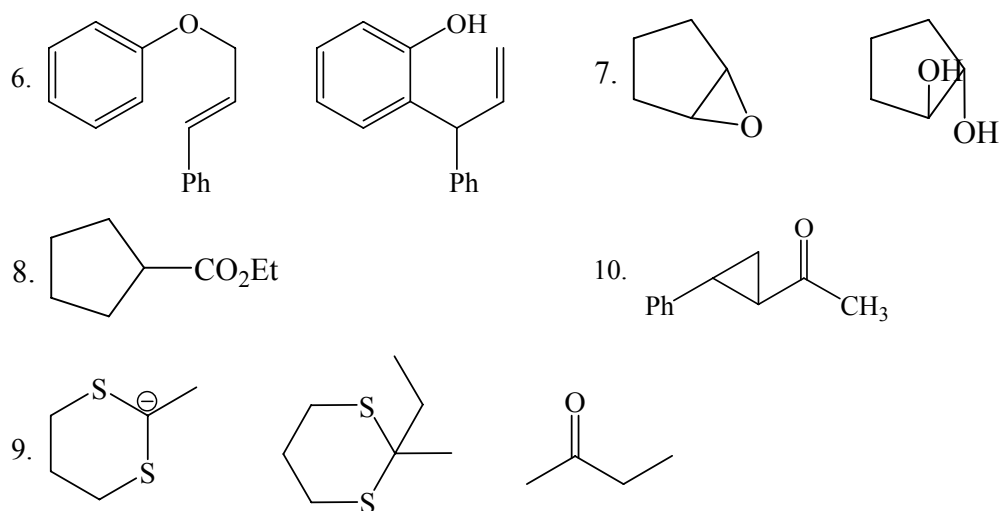
二、完成反应式：



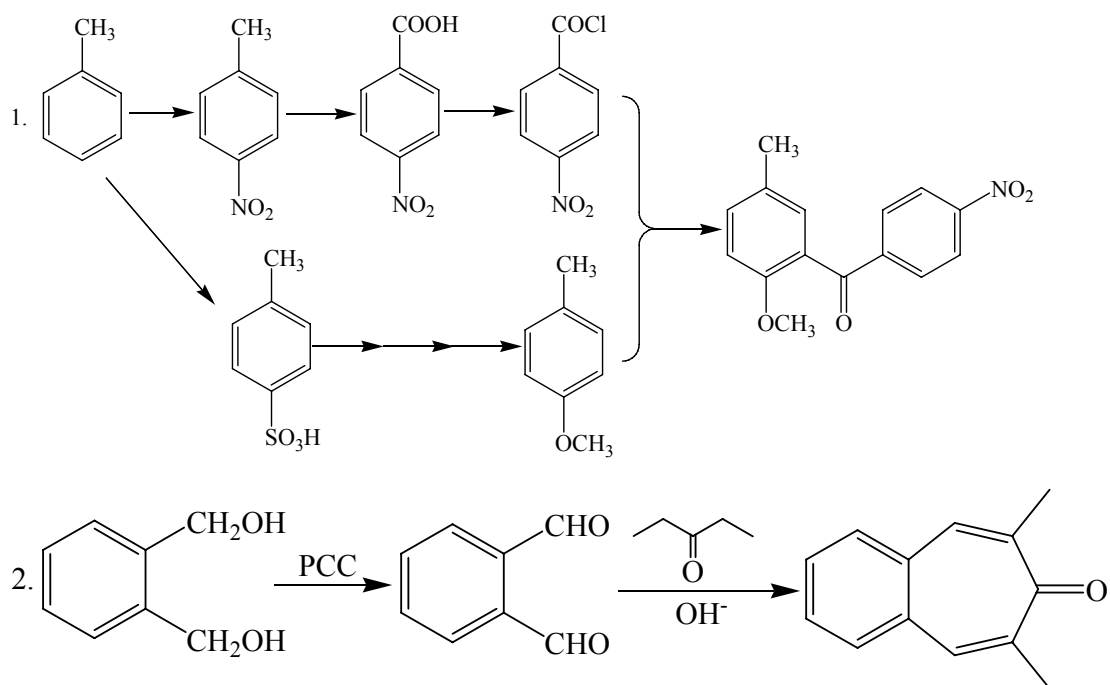
内式下面的位阻大



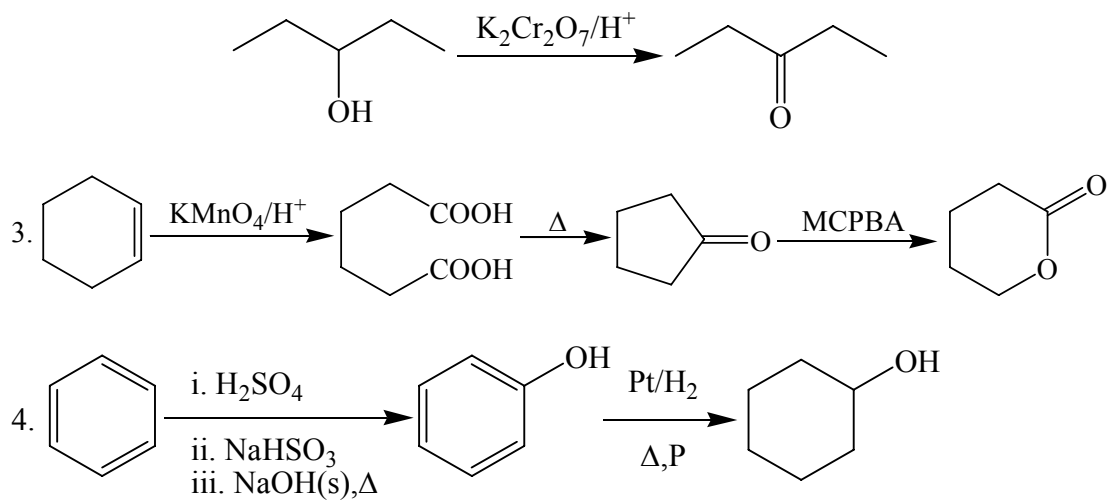
严格讲， β -酮酸不加热不脱羧

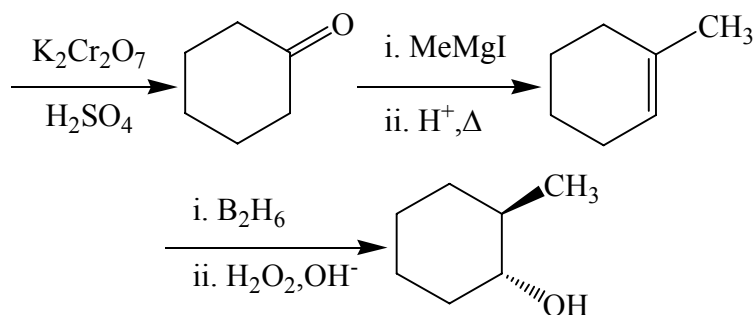


三、合成题：

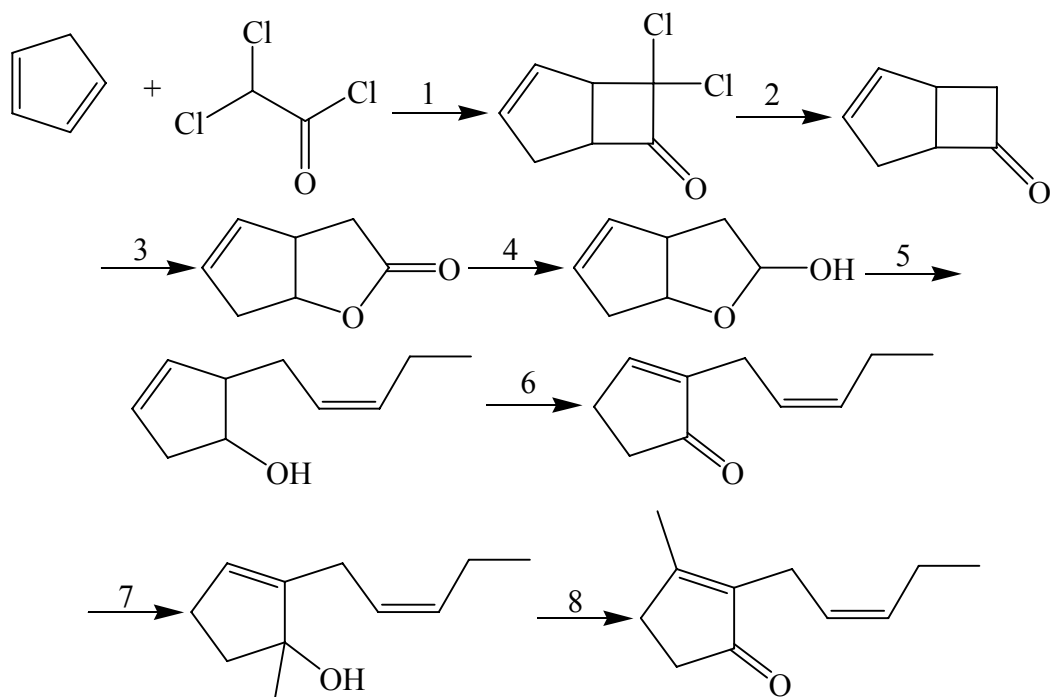


其中，





5. 第5题采用“中国加油”提供的答案:



1. Et_3N, C_6H_{14} ; 2. $Zn, HOAc$ 3. $H_2O_2, HOAc$ 4. $DIBAL-H, BnH$

5. $Ph_3P-Pr(n)Br, NaH, DMSO$ 6. PCC 7. $NaOH, H_2O$

8. $MeLi, Et_2O$ 9. Jones试剂

我的理解如下：供大家参考。

1. 三乙胺与环己烷加热，酰氯脱氯化氢，生成烯酮；烯酮与环戊二烯进行【2+2】环加成，得到四元环。

2. $Zn/HOAc$ ，还原，脱氯。

3. Baeyer-Villiger重排反应。

4. $DIBAL-H$ （好象是二异丁基氢化铝锂）， BnH （即甲苯）；还原内酯基至醛基（本题中以缩醛形式存在）。

5. Wittig反应（正丙基溴形成，增加3C），制备烯烃（羟基不受影响），非稳定化的Wittig试剂所得双键主要为顺式；

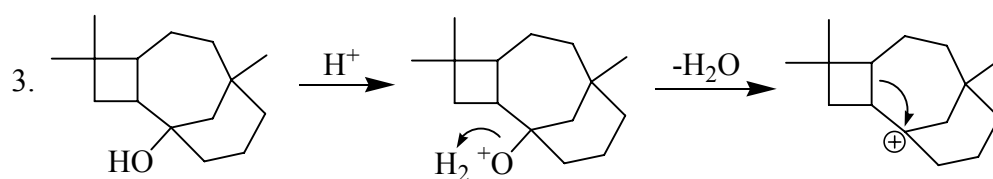
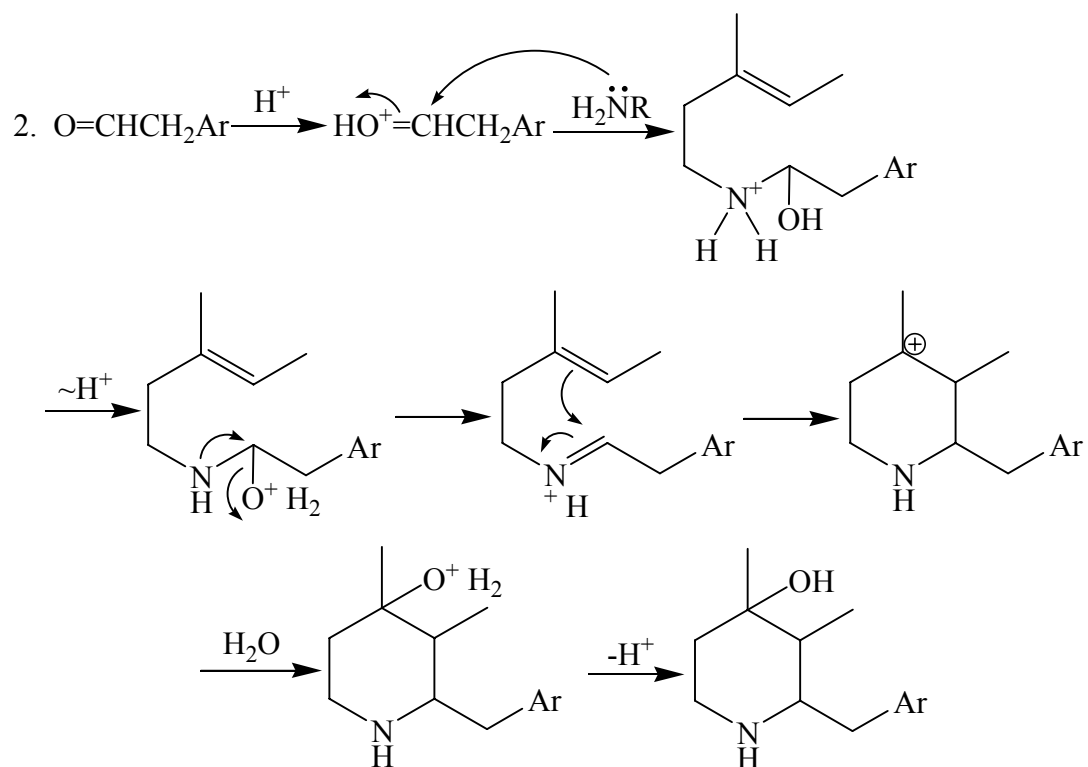
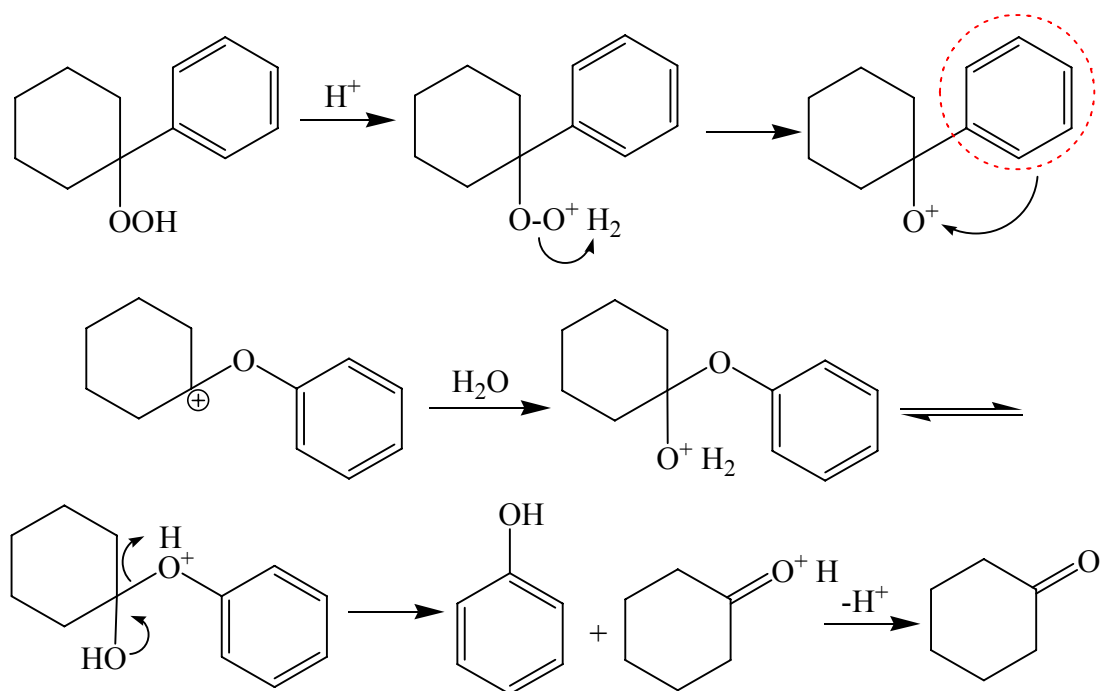
6/7. PCC （三氧化铬、吡啶与盐酸的络合物： $CrO_3 \cdot Py \cdot HCl$ ）氧化，氧化仲醇至酮。碱催化重排，双键位移至共轭。

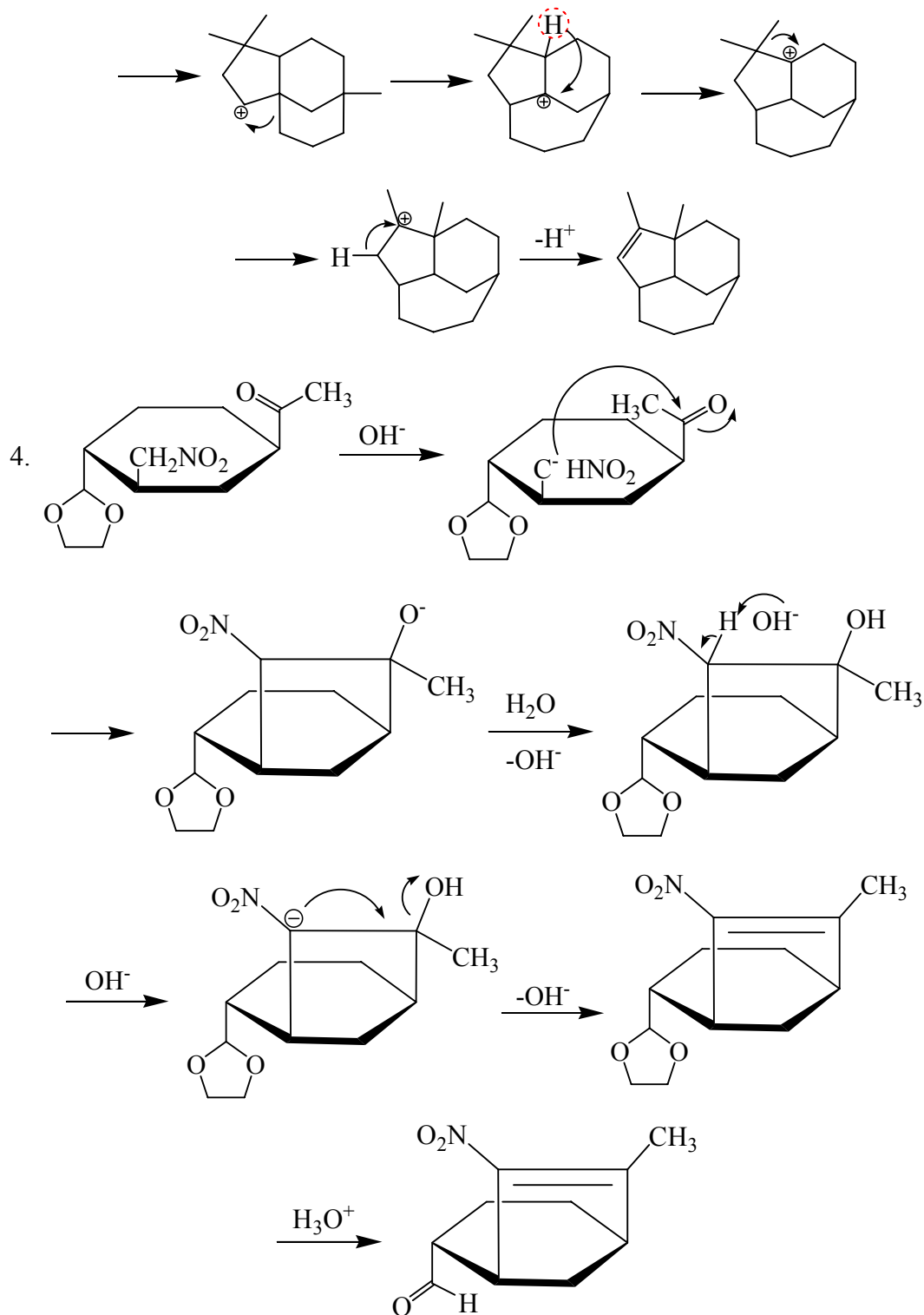
8. $MeLi$ 与羰基加成

9. 这步解释：烯丙醇的转换和氧化。Jones试剂为酸性介质，似乎有可能导致烯丙基醇发生了位置的重排，而后再氧化。

四、机理题：

1. 与“中国加油”商量后，觉得 COOH 有可能是 OOH，如果是的话，那就类似异丙苯过氧化氢的重排，但这种猜测仅供大家参考：



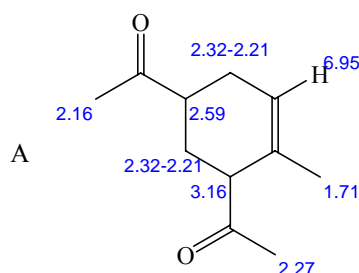


五、推测结构：

1. A 的不饱和度=4；1714 为 C=O，且 2.16（3H，s）和 2.27（3H，s）表明为双甲基酮；6.96 为烯键 H 的吸收，三重峰表示与 CH₂ 相邻；2.59（dd，1H）表示有 -CH-CH-CH- 结构，且两端稍微不对称；2.32-2.21 的吸收来自羰基的 α-H；1.65-1.52 来自烯丙基位 H 的吸收。

碳谱表明有 11 种碳，说明分子没有对称性。

根据以上信息推测的可能的结构如下：

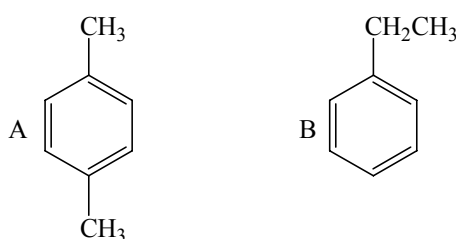


这个结构仅供大家参考和讨论、完善用，有些细节上与所给数据是不完全一致的，但暂时考虑不出更合理的结构。

2. 不饱和度=4，1600 表示苯环，1475 为甲基亚甲基；

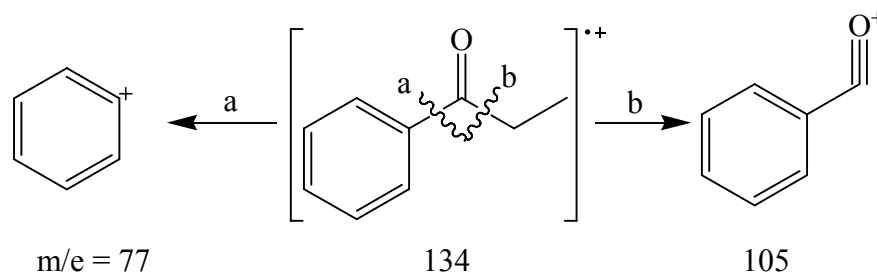
A 的 NMR: 6.9 (4H, s) 表明是二取代，且为对位；2.2 (6H, s) 表示两个甲基。

B 的 NMR: 7.15 (5H, b, s) 为一取代的苯环；1.2 和 2.4 的组合峰型表示乙基。二者的结构如下：



3. 3000 以上的吸收为不饱和 C-H 键；1688 和 1580 为共轭的 C=O 和苯环；1465 和 1353 为甲基、亚甲基；746 和 691 为一取代的苯环；

质谱的 134 为该化合物的分子量；105 为 α -裂解掉乙基的结果；77 为苯基正离子。该化合物的结构为：



4. A 为丁醛糖；与乙醇/HCl (g) 得到缩醛，二者为异头物 B 和 C；高碘酸氧化后除了缩醛的碳以外，其它摊上的手性全部消失，所以氧化产物为对映体；A 氧化的产物旋光表明 C-2 和 C-3 的羟基不在同一面。假定为 D-系列，A 为苏阿糖。各化合物的结构如下：

