



普通高等教育“十五”国家级规划教材配套辅导

基础有机化学

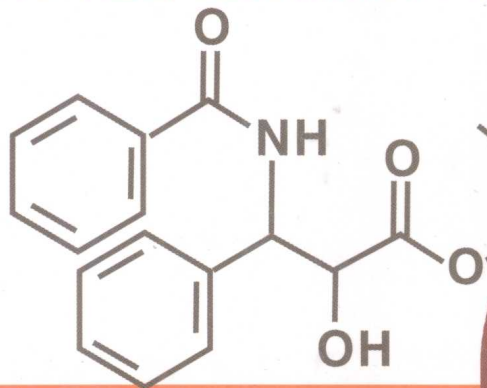
[第三版]

下册

习题精解

官仕龙 主编

邢其毅等主编《基础有机化学》第三版下册同步辅导



知识串讲 考点点睛
题型解法 一一归纳
课后习题 详尽解答

拨打电话010-51657315或
发短信至96887315查询
登陆www.zbbook.com查询



西南交通大学出版社
Http://press.swjtu.edu.cn

刮涂层 辨真伪 中大奖
众邦考试教育研究所

高等教育“十五”国家级规划教材配套辅导

基础有机化学 【第三版】

下册 习题精解

官仕龙 主编

西南交通大学出版社
· 成都 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

基础有机化学习题精解/官仕龙主编. —成都: 西南交通大学出版社, 2007. 8

ISBN 978-7-81104-625-0

I. 基… II. 官… III. 有机化学—高等学校—解题
IV. 062-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 108251 号

基础有机化学 (第三版) 习题精解

(下册)

官仕龙 主编

*

责任编辑 万 方

特邀编辑 李芳芳

封面设计 晨 宇

西南交通大学出版社出版发行

(成都二环路北一段 111 号 邮政编吗: 610031 发行部电话: 028-87600564)

<http://press.swjtu.edu.cn>

武汉武铁印刷厂印刷

*

成品尺寸: 170 mm×230 mm 印张: 22

字数: 481 千字 印数: 1—5 000 册

2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-81104-625-0

定价: 22.00 元

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562



前 言

有机化学是化学、化工及制药等相关专业的一门重要基础课程，也是高等院校和科研院所相关专业硕士研究生招生考试的必考课程。邢其毅院士等主编的《基础有机化学》（第三版）是国内为数不多的优秀教材之一，书内配有大量的习题，这些习题针对性强，涉及知识面广。通过习题演练，可以快速强化知识结构，提高对知识的掌握程度，从而达到融会贯通、灵活运用之目的。

《基础有机化学习题精解》（下册）是以《基础有机化学》（第三版，下册）为蓝本，与之相配套的辅导书。全书共分 10 章，每章节分别包括知识速览、典型题解和习题精解三部分。

知识速览部分对章节知识进行了归纳和总结，使之简明扼要、重点突出，便于学生快速浏览、梳理和掌握知识链条。典型题解部分引入的例题都是近年来各高校考研的经典原题，题解详细而具体，便于启迪思维，提高解题能力。习题精解部分对教材中的习题进行了一一的解答，便于学生比对和参考。

本书编写过程中参考了《基础有机化学》教材及相关的辅导书，在此向原作者表示衷心的感谢。

本书既可作为各类高等院校相关专业学生学习有机化学时的参考辅导用书，也可作为有志于考研的读者备考时复习参考。

由于编者水平有限，加之时间仓促，错误及不妥之处在所难免，谨请读者批评与指正。

编 者

2007 年 3 月



目 录

第 14 章 羧酸衍生物 酰基碳上的亲核取代反应	1
14.1 知识速览	1
14.2 典型题解	11
14.3 习题精解	11
第 15 章 碳负离子 缩合反应	37
15.1 知识速览	37
15.2 典型题解	49
15.3 习题精解	50
第 16 章 周环反应	88
16.1 知识速览	88
16.2 典型题解	92
16.3 习题精解	93
第 17 章 胺	111
17.1 知识速览	111
17.2 典型题解	118
17.3 习题精解	119
第 18 章 含氮芳香化合物 芳香亲核取代反应	138
18.1 知识速览	138
18.2 典型题解	146
18.3 习题精解	148
第 19 章 酚和醌	174
19.1 知识速览	174
19.2 典型题解	185
19.3 习题精解	186

第 20 章 杂环化合物	212
20.1 知识速览	212
20.2 典型题解	225
20.3 习题精解	226
第 21 章 单糖、寡糖和多糖	262
21.1 知识速览	262
21.2 典型题解	271
21.3 习题精解	272
第 22 章 氨基酸 多肽 蛋白质 酶和核酸	292
22.1 知识速览	292
22.2 典型题解	302
22.3 习题精解	303
第 23 章 喹类化合物、甾族化合物和生物碱	319
23.1 知识速览	319
23.2 习题精解	322
第 24 章 有机合成基础	332
24.1 知识速览	332
24.2 典型题解	334
24.3 习题精解	335

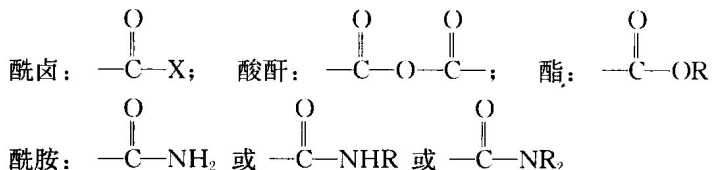


第14章 羧酸衍生物 酰基碳上的亲核取代反应

14.1 知识速览

14.1.1 羧酸衍生物的结构

羧基 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—OH}$ 中的 —OH 被 —X , $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$, —OR , —NH_2 (或 —NHR , —NR_2) 置换后产生的衍生物分别为



14.1.2 羧酸衍生物的物理性质

低级酰氯和酸酐是有刺鼻气味的液体，高级的为固体。低级酯具有芳香气味，存在于水果中，可用作香料。十四碳酸以下的甲酯、乙酯均为液体。酰胺除甲酰胺外，均是固体，而脂肪族的 N -取代酰胺常为液体。酰氯和酯的沸点比相应的羧酸低，而酸酐与酰胺的沸点比相应的羧酸高。

酰氯和酸酐不溶于水，低级的遇水分解；酯在水中溶解度很小；低级的酰胺可溶于水， N,N -二甲基甲酰胺和 N,N -二甲基乙酰胺是很好的非质子极性溶剂，可与水以任何比例混合。

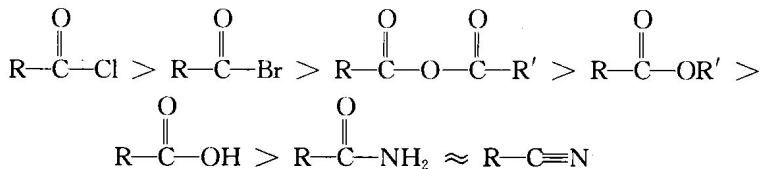
14.1.3 羧酸衍生物的反应

1. 酰基碳上的亲核取代反应

羧酸衍生物酰基碳上的亲核取代反应可表示如下：

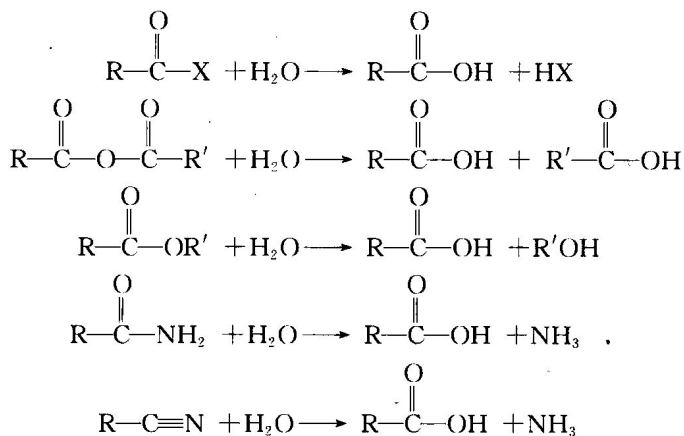


羧酸衍生物亲核取代反应活性顺序为



(1) 羧酸衍生物的水解

羧酸衍生物都能水解，它们的反应式可用下面各式表达。



在羧酸衍生物中，酰卤水解速率很快，在多数情况下，不需催化剂即可发生；酸酐可以在中性、酸性、碱性水溶液中水解；酯的水解比酰氯、酸酐困难，故需要酸或碱催化，一般常用碱作催化剂，这样水解较彻底；酰胺比其他羧酸衍生物较难水解，需要强酸或强碱以及较长时间的加热回流；腈在酸或碱作用下加热可水解为羧酸，小心控制反应条件，可使腈水解为酰胺。

酯的碱性水解是通过亲核加成-消除机理完成的，即 OH^- 先进攻酯羰基碳发生亲核加成，形成四面体中间体，然后消除 OR' 得羧酸。

(2) 羧酸衍生物的醇解

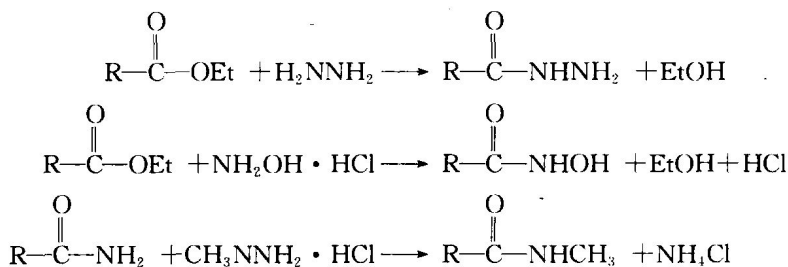
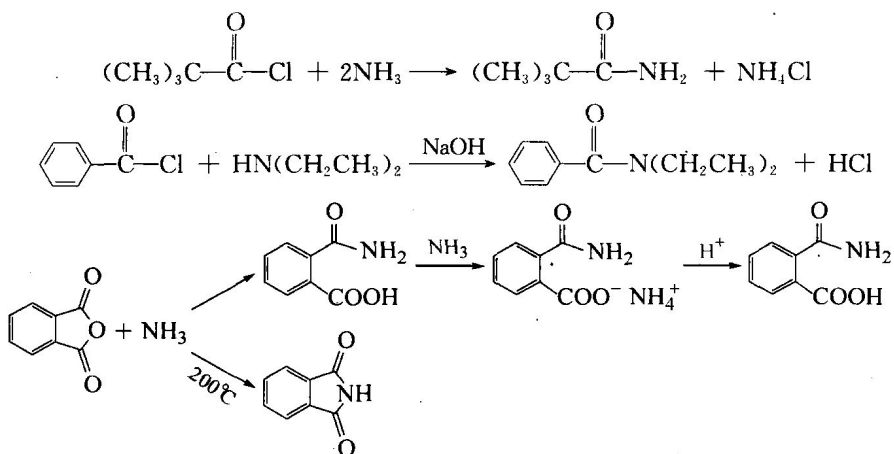
羧酸衍生物的醇解是合成酯的重要方法。酰卤很容易醇解。先将羧酸转变成酰卤，再经酰卤与醇反应合成酯。这是一种由羧酸合成酯的较好方法。如



酸酐也很容易醇解，酸酐醇解生成一分子的酯和一分子的羧酸；酯的醇解反应又称为酯交换反应，需在酸或碱催化下进行，为可逆反应，为使反应向右进行，可加入过量的反应物醇或除去生成物醇；酰胺可在酸性条件下醇解成酯，也可用少量醇钠在碱性条件下催化醇解；腈在酸性条件下用醇处理，也可得酯。

(3) 羧酸衍生物的氨解

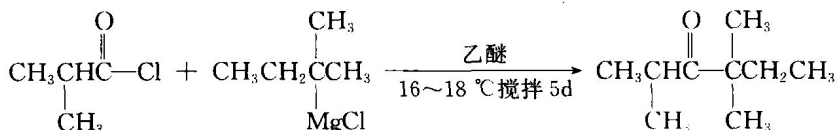
羧酸衍生物的氨解是制备酰胺的常用方法。



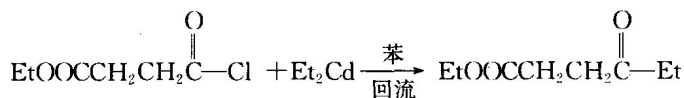
2. 羧酸衍生物与有机金属化合物的反应

(1) 酰卤与有机金属化合物的反应

① 与格氏试剂、有机锂化合物反应 格氏试剂或有机锂化合物与酰卤反应得酮，但酮很易继续反应生成三级醇。当反应物有较大的空间位阻时，可得到酮，产率较高。如



② 与有机镉化合物反应 有机镉化合物反应活性较低，都很易与酰氯反应，而能与格氏试剂发生反应的基团如醛、酮、腈、酯、硝基等都不与有机镉化合物反应，因此酰卤与有机镉化合物的反应是一种合成酮的较好方法。如



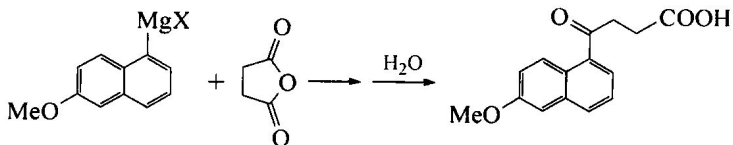
③ 与二烷基铜锂反应 二烷基铜锂与酰氯反应得酮，可与醛反应。但在低温下与酮反应很慢，与酯、腈、卤代烷不反应。因此用二烷基铜锂与酰氯反应来合成酮，产率很高。

(2) 酯与有机金属化合物的反应

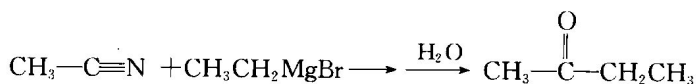
甲基酯与格氏试剂反应生成二级醇，其他羧酸酯与格氏试剂反应生成三级醇。羧酸酯与有机锂化合物反应得醇，但与有空间位阻的酯反应得酮。

(3) 其他羧酸衍生物与有机金属化合物的反应

二元酸的酸酐与格氏试剂反应可以制备酮酸。如



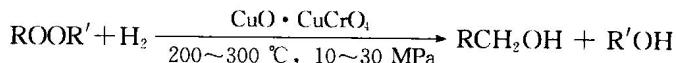
腈与有机金属化合物反应生成酮。如



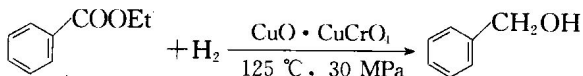
3. 羧酸衍生物的还原

(1) 用催化氢化法还原

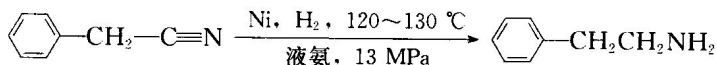
酰卤的催化氢化还原得醛或醇；酸酐可被催化氢化为两分子醇或一分子二元醇；酯可被催化氢化为两分子醇。工业上应用最广的最好的酯催化氢化催化剂为铜铬氧化物 ($\text{CuO} \cdot \text{CuCrO}_4$)，反应的一般方程式为



分子中的不饱和双键也同时被还原，但苯基在催化氢化过程中保持不变。



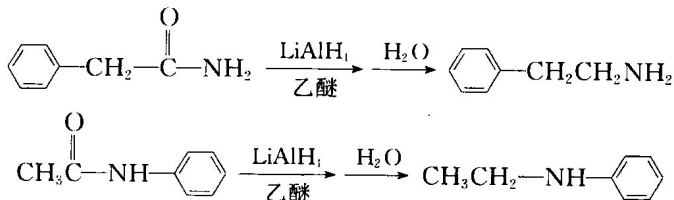
酰胺很不易被还原。腈可用催化氢化法还原成一级胺。如



(2) 用金属氢化物还原

常用的金属氢化物有氢化铝锂 (LiAlH_4)、硼氢化锂 (LiBH_4)、硼氢化钠 (NaBH_4)。作为还原剂，氢化铝锂还原能力最强，适用于还原各种羧酸衍生物。硼氢化锂的还原能力比硼氢化钠略强。

酯能被氢化铝锂和硼氢化锂还原为一级醇，但硼氢化锂对酯反应稍慢；一级酰胺、二级酰胺可被氢化铝锂分别还原成一级胺、二级胺。如

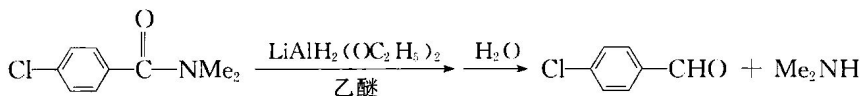
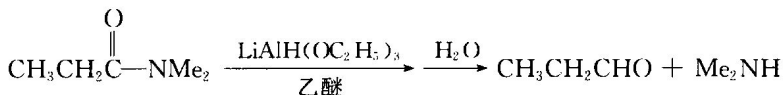




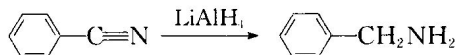
三级酰胺与过量氢化铝锂反应，可得三级胺：



用烷氧基取代的氢化铝锂可以把很多羧酸衍生物还原为醛，它与醛、酮反应很慢而与氰基、硝基和酯基不反应。如三乙氧基氢化铝锂 $[\text{LiAlH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ 、二乙氧基氢化铝锂 $[\text{LiAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ 可以把三级酰胺还原为醛：

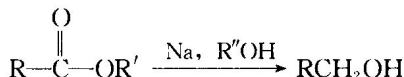


腈用 LiAlH_4 还原成一级胺。如

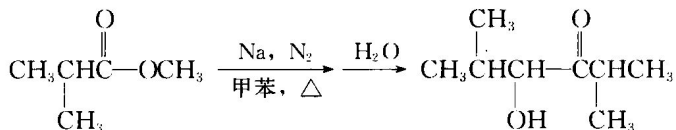


(3) 酯用金属钠还原

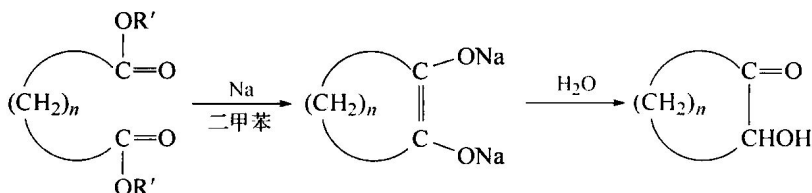
① Bouveault-Blanc 还原 酯用金属钠-醇还原得一级醇，反应过程中双键不受影响。



② 酮醇缩合 脂肪酸酯和金属钠在乙醚或甲苯、二甲苯中，在纯氮气流存在下，发生双分子还原，得 α -羟基酮。

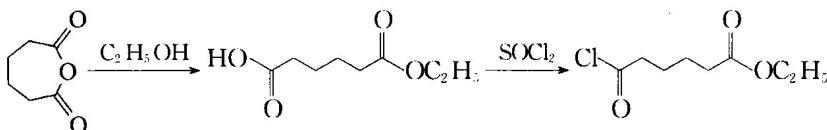


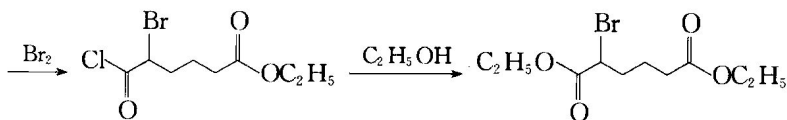
二元酸酯在此条件下可以形成 α -羟基环酮：



4. 酰卤的 α 氢卤代

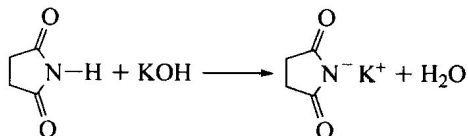
羧酸的 α 卤代反应是通过少量酰卤进行的。如果要在二元羧酸的衍生物中只引入一个 α 溴原子，可采用如下方法：



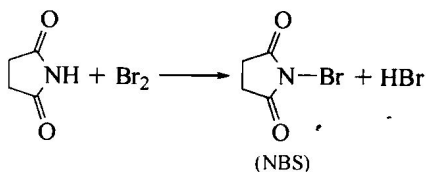


5. 酰亚胺的酸性

酰亚胺氮上的氢具有一定的酸性，因此可以和碱发生成盐反应：



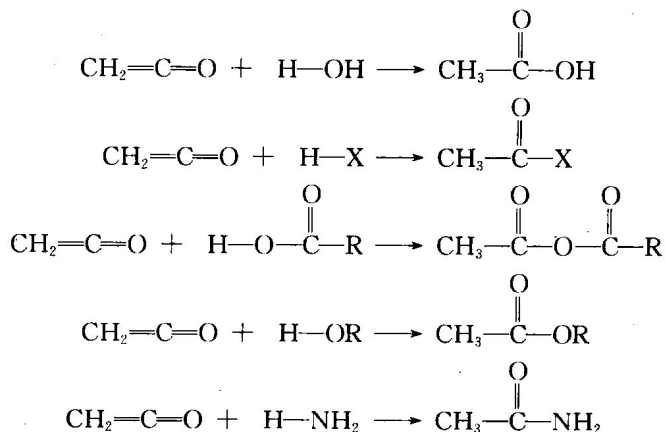
酰亚胺还可以与溴发生取代反应生成 *N*-溴代丁二酰亚胺：



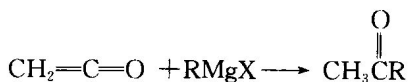
6. 烯酮的反应

烯酮 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$) 可看做是羧酸分子内失水形成的。最简单的烯酮为乙烯酮 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$)，它是一种有毒的气体。烯酮的化学性质十分活泼。

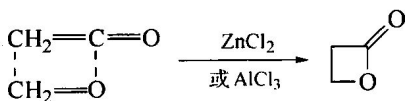
① 羰基的加成 烯酮可与含活泼氢的化合物如水、卤化氢、羧酸、醇、氨等发生加成反应分别生成羧酸、酰卤、酸酐、酯和酰胺等。如



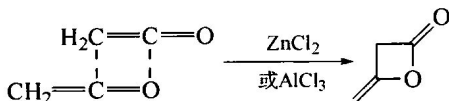
烯酮还可与格氏试剂反应，生成酮：



② 与甲醛反应 烯酮与甲醛反应可形成 β -丙内酯：



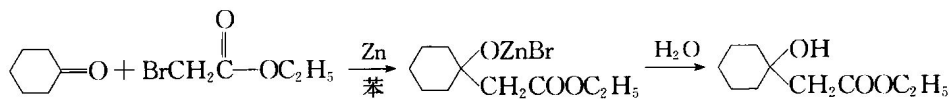
③ 烯酮二聚 乙烯酮在合适的条件下二聚生成二乙烯酮:



二乙烯酮加热又重新分解为乙烯酮,因此二乙烯酮是乙烯酮的一种保存形式。

7. Reformatsky 反应

醛或酮与 α -溴代酸酯和锌在惰性溶剂中相互作用,生成 β -羟基酸酯的反应称为 Reformatsky 反应。如

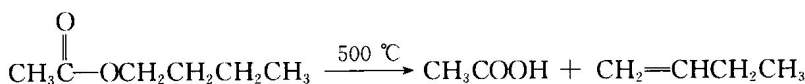


α -溴代酸酯的 α 碳上有烷基或芳基均可进行反应。这个反应不能用镁代替锌,原因是镁太活泼,与 α -溴代酸酯反应生成金属镁化合物后会立即与酯发生反应。而有机锌试剂活性相对较差,不与酯反应而只与醛酮反应。

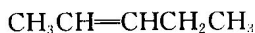
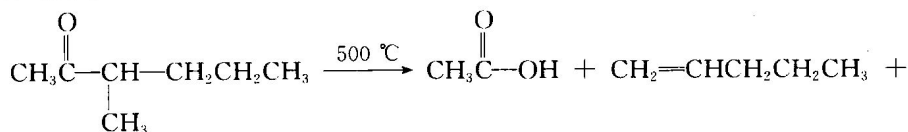
8. 酯的热裂

(1) 羧酸酯的热裂

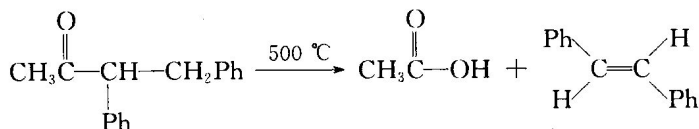
酯在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温进行裂解,生成烯和相应的羧酸。如



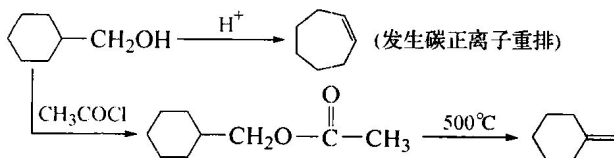
若羧酸酯有两种 β 氢,将得到两种消除产物,其中以酸性大、位阻小的 β 氢被消除为主要产物。如



若被消除的 β 位有两个氢,以 *E* 型产物为主要产物。如

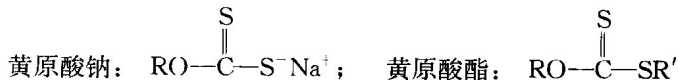


醇在酸催化下加热直接脱水生成烯烃,反应经碳正离子中间体,有可能会发生碳正离子重排,碳架和双键的位置可能会发生变化。而将醇先制成酯,然后在高温下裂解生成烯烃,不会发生重排,双键位置不会发生转移,因此这种方法常用来制备末端烯烃。如

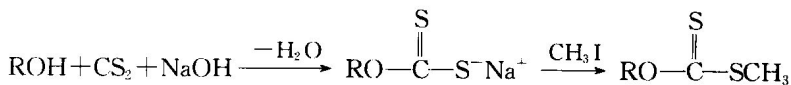


(2) 黄原酸酯的热裂

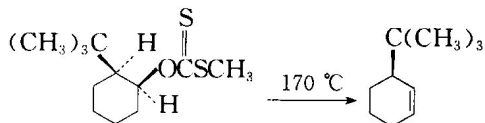
黄原酸又称烷氧基硫代甲酸。其衍生物的结构如下：



醇与二硫化碳在碱性条件下反应生成黄原酸盐，黄原酸盐再与卤代烷反应生成黄原酸酯：



将黄原酸酯加热到 100~200 °C 即发生热分解生成烯烃：



黄原酸酯热分解的反应机理与羧酸酯热裂的反应机理相似，为顺式消除。

14.1.3 羧酸衍生物的制备

1. 酰卤的制备

酰卤中最重要的为酰氯。其常用的制备方法是使用亚硫酰氯、三氯化磷、五氯化磷与羧酸反应而得。最常用的试剂是亚硫酰氯，因为反应条件温和，产物除酰氯外，其他皆为气体，容易分离。如

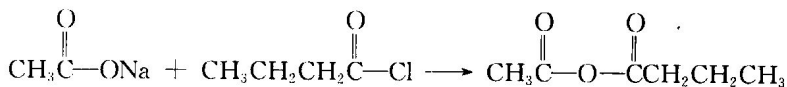


酰溴常用三溴化磷为溴化试剂来制备。

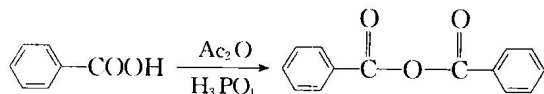
2. 酸酐和烯酮的制备

(1) 酸酐的制备

① 无水羧酸盐与酰氯反应 这是实验室制备酸酐，尤其是制备混合酸酐的常用方法。如



② 羧酸失水 除甲酸外，羧酸均可失水形成酸酐。如





此法适合于制备比乙酸沸点高的酸酐。二元酸可用此法合成环状酸酐。

③ 芳烃氧化 如苯在高温及 V_2O_5 催化下可氧化成顺丁烯二酸酐，邻二甲苯可氧化成邻苯二甲酸酐。

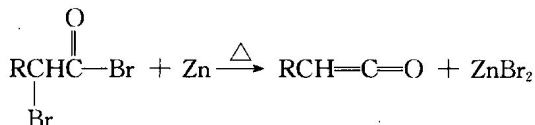
④ 乙酸酐的工业制法 乙酸酐是工业上最重要的酸酐，常用作乙酰化试剂。乙酸酐是由乙烯酮与乙酸反应制得：



(2) 乙烯酮的制备

烯酮可看成是羧酸分子内失水形成的酸酐。其制备方法主要有：

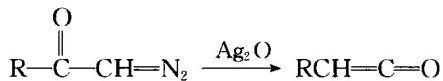
① α -溴代酰溴和锌粉共热脱溴



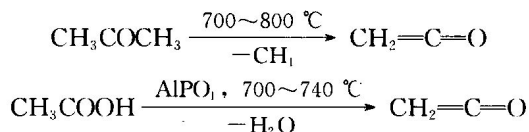
② 酰卤在碱的作用下脱卤化氢



③ α -重氮羰基化合物经 Wolff 重排



④ 丙酮或乙酸的热裂



3. 酯的制备

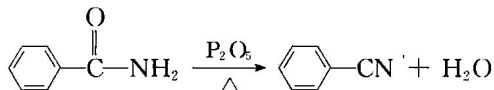
酯的制法很多，可通过羧酸与醇的直接酯化、羧酸盐与卤代烷的反应、羧酸与烯或炔的加成、羧酸衍生物的醇解来制备。此外羧酸与重氮甲烷反应可用来制备羧酸甲酯 ($\text{RCOOH} + \text{CH}_2\text{N}_2 \longrightarrow \text{RCOOCH}_3$)。

4. 酰胺和腈的制备

酰胺可通过羧酸衍生物的氨(胺)解来制备，也可通过腈的控制水解或铵盐的部分失水来制备。如



腈可通过卤代烷与氰化钾或氰化钠反应来制备。另外，酰胺失水，是腈的实验室合成方法，常用的失水剂有五氧化二磷、三氯氧磷、亚硫酰氯等，其中尤以五氧化二磷最好。如



14.1.4 油脂 蜡 碳酸的衍生物

1. 油脂

油脂是高级脂肪酸的甘油酯。将油脂用氢氧化钠水解即得甘油和高级脂肪酸的钠盐。天然油脂水解后的脂肪酸是各种酸的混合物，其中含有饱和脂肪酸，如硬脂酸（十八碳酸）、软脂酸（十六碳酸）和月桂酸（十二碳酸）等；也含有不饱和脂肪酸，如油酸（顺-9-十八碳烯酸）、亚油酸（顺,顺-9,12-十八碳二烯酸）等。

2. 油脂硬化和干性油

油脂中脂肪酸的不饱和程度越大，其熔点就越低，由其制成的肥皂质量就较差。为此，常采用催化氢化的方法来提高油脂的熔点，这叫做油脂的硬化。

含有共轭双键脂肪酸的油脂，涂布在平面上和空气接触时，会逐渐变为一层干硬而有弹性的膜，这种油脂称为干性油。

3. 肥皂和合成洗涤剂

肥皂是高级脂肪酸的钠盐，其烃基部分为亲油基，羧酸根部分为亲水基。普通肥皂只能在软水中使用，因为硬水中含有的钙、镁离子，会与肥皂作用生成沉淀，从而使肥皂失去效用。

目前国内外大量使用合成洗涤剂，使用最广泛的是烷基苯磺酸钠。

4. 蜡

蜡的主要化学成分是16个碳以上的偶数碳原子的羧酸和高级一元醇形成的酯。蜡可用于制蜡纸、防水剂、光泽剂等。将蜡水解可得相应的高级羧酸和高级醇。

5. 碳酸的衍生物

碳酸 ($\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$)、原碳酸 ($\text{HO}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{OH}$) 分子中的羟基被卤素、烷氧基、

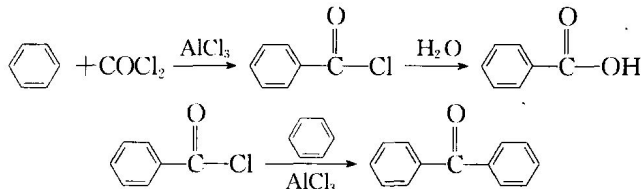
氨基取代即为碳酸、原碳酸的衍生物。

(1) 光气

光气 ($\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$) 有毒，可由四氯化碳和80%发烟硫酸制备：



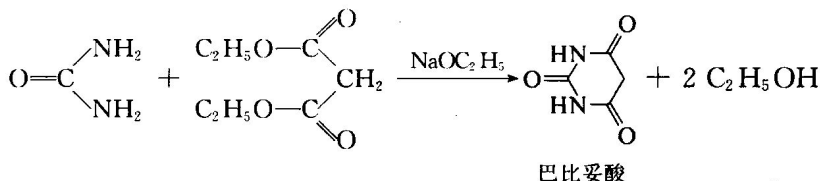
工业上用CO和Cl₂在无光下通过活化的碳催化剂来制备。和羧酸的酰氯一样，光气可发生水解、醇解和氨解反应。另外，光气还可与芳香烃发生傅-克反应。如





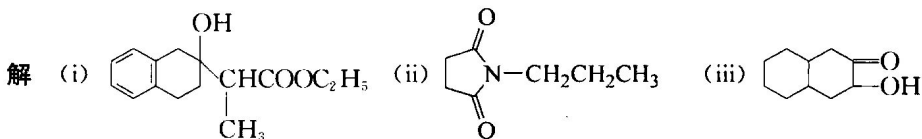
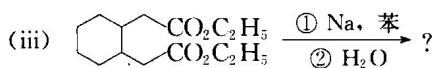
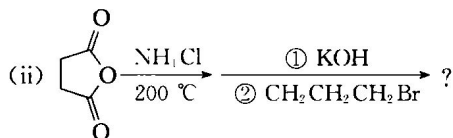
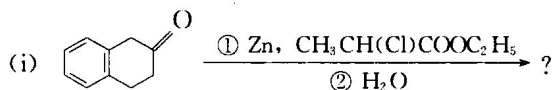
(2) 尿素

尿素为碳酸二酰胺。尿素的主要用途是作为肥料。一部分用来制备脲醛树脂，少量的用来制备巴比妥酸。巴比妥酸是一种重要的安眠剂：



14.2 典型题解

例 1 完成下列反应式。



解题思路 (i) α -氯丙酸乙酯与 Zn 作用生成中间体有机锌试剂，有机锌试剂与酮基进行亲核加成反应，经水解得 β -羟基酸酯。

(ii) 高温下，丁二酸酐与 NH_4Cl 分解产物的 NH_3 作用生成丁二酰亚胺，后者氮原子上的氢有酸性，可与 KOH 作用生成盐，再与 1-溴丙烷进行烷基化反应，生成 N -丙基丁二酰亚胺。

(iii) 脂肪酸酯和金属钠在乙醚或甲苯、苯等溶剂中发生双分子还原，生成 α -羟基酮。二元酸酯在此条件下则生成 α -羟基环酮。

14.3 习题精解

习题 14—1 根据下面提供的数据，将下列化合物按碱性强弱排列成序，并通过对其结构的分析来阐明排序的合理性。