

GAODENG YOUJI HUAXUE  
XITI JIEDA

# 习题解答

高等有机化学

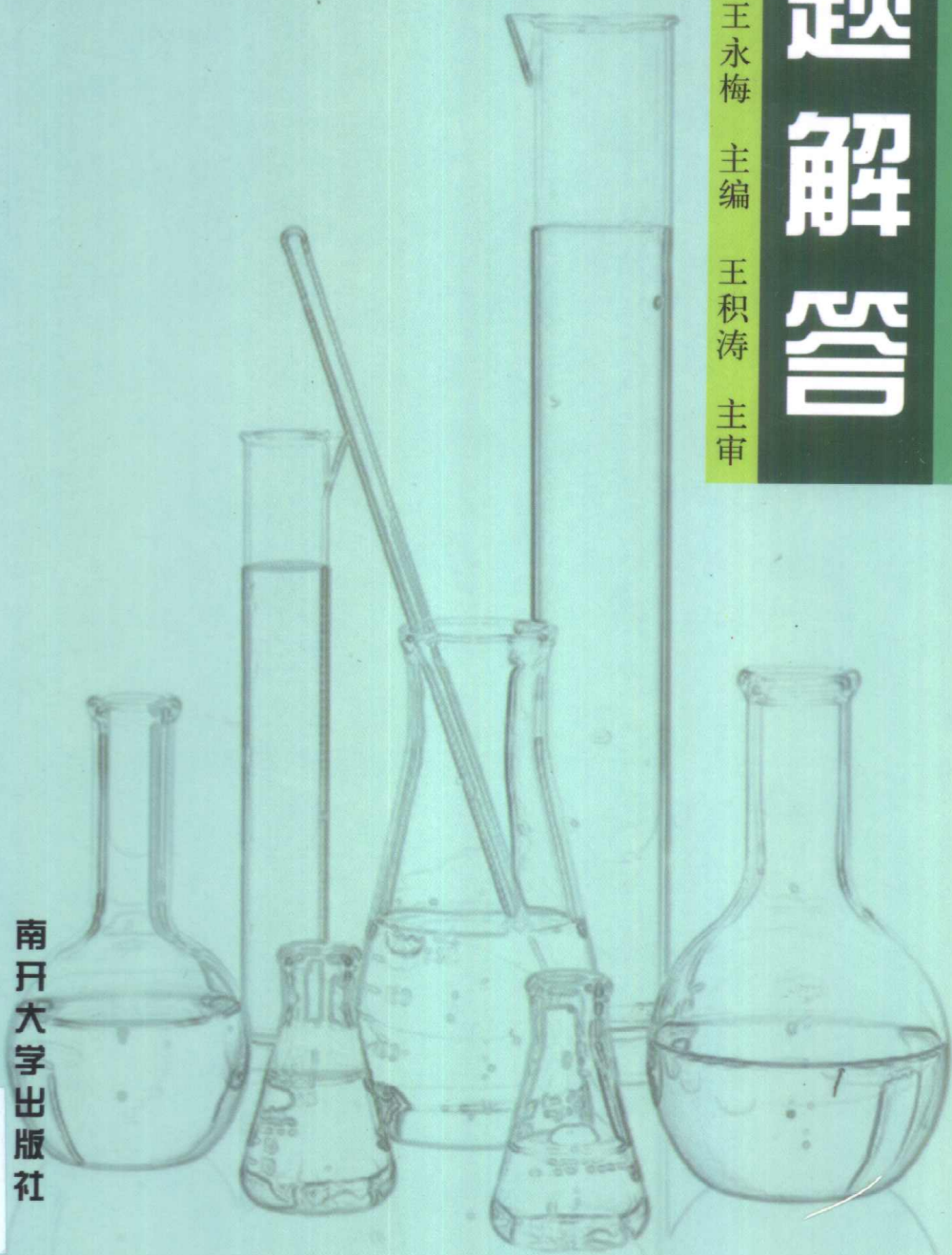
王永梅

主编

王积涛

主审

南开大学出版社



### 图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学习题解答/王永梅主编. —天津:南开大学出版社, 2001. 7

ISBN 7-310-01564-9

I. 高... II. 王... 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(2001)第 037647 号

**出版发行** 南开大学出版社

地址:天津市南开区卫津路 94 号

邮编:300071 电话:(022)23508542

**出版人** 肖占鹏

**承印** 河北省昌黎县人民胶印厂印刷

**经销** 全国各地新华书店

**版次** 2002 年 7 月第 1 版

**印次** 2002 年 7 月第 1 次印刷

**开本** 880mm×1230mm 1/32

**印张** 17.5

**字数** 498 千字

**印数** 1—3000

**定价** 25.00 元

# 前 言

随着时代的更新,有机合成的发展十分迅速,新的试剂、新的方法层出不穷。为了适应这一形势,我们编写了《高等有机化学习题解答》一书。编写此书目的在于通过实际的例子引导学生把所学的知识与实际的研究有机地结合起来,提高学生分析和解决问题的能力。

本书共分十一章。每章除有习题及其解答之外,还对基本反应作了回顾和总结,以便于读者掌握每章反应的要领。与一般的教科书、习题集不同,本书的习题多数是从研究论文中采集的,所举的例子是经过实际考核的,解答这些问题也是参考各种期刊上发表的论文。从而增加了可靠性和实用性,达到拓宽反应的应用范围、深入理解反应的实用价值之目的。

本书可供高等学校化学系及化工类有关专业高年级学生及研究生使用,也可作为有机化学和化工有关专业教学和科研工作人员的参考书。

本书由南开大学化学学院教授王永梅主编,王积涛教授主审。南开大学博士生、日本帝京大学博士后李晓路博士参与了部分习题的编写工作。南开大学硕士研究生赵小龙、陈旭东、伍凌、齐东来、王欣,博士研究生张鹏、徐黎黎参加了部分文献的查阅,在此表示感谢。

作者  
2001.2

# 目 录

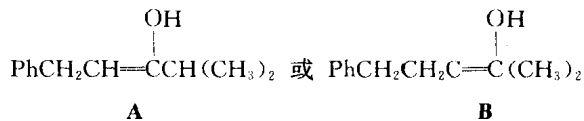
第一章 通过烯醇物和烯胺物在碳上的烷基化·····	1
习题·····	1
补充习题·····	22
第二章 亲核性碳和羰基的反应·····	37
习题·····	37
补充习题—1·····	65
补充习题—2·····	85
第三章 碳碳重键的加成反应·····	121
习题·····	121
补充习题·····	143
第四章 羰基和其他官能团的还原反应·····	159
习题·····	159
补充习题·····	186
第五章 金属有机化合物·····	206
习题·····	206
补充习题·····	228
第六章 环加成、单分子重排和消除反应·····	249
习题·····	249
补充习题·····	279
第七章 芳香取代反应·····	299
习题·····	299
补充习题·····	319
第八章 涉及碳烯、氮烯和其他缺电子中间体的反应·····	330
习题·····	330

补充习题	353
<b>第九章 氧化反应</b>	369
习题	369
补充习题	404
<b>第十章 多步骤合成法</b>	420
习题	420
补充习题	451
<b>第十一章 高分子的合成</b>	486
习题	486
习题及补充习题参考文献	508

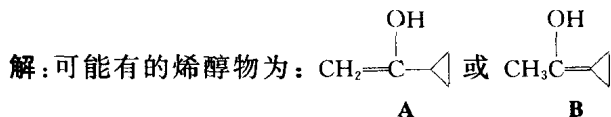
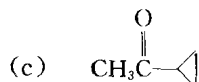




解:可能有的烯醇物为:



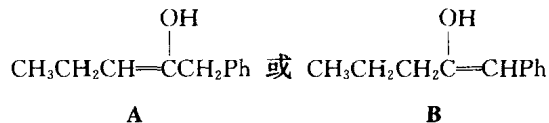
**A** 为动力学控制脱质子产物, **B** 为热力学稳定物。



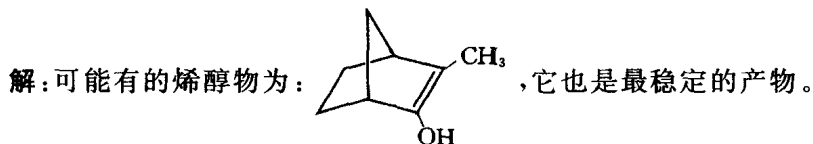
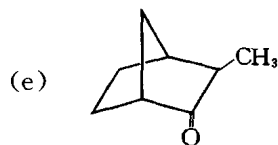
**A** 为有利于动力学控制脱质子产物, **B** 为热力学稳定产物。



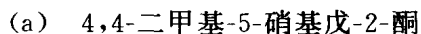
解:可能有的烯醇物为:

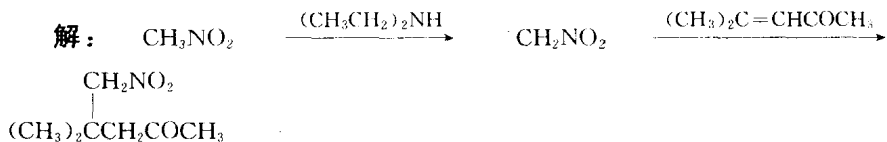


**A** 为有利于动力学控制脱质子产物, **B** 为热力学稳定产物。



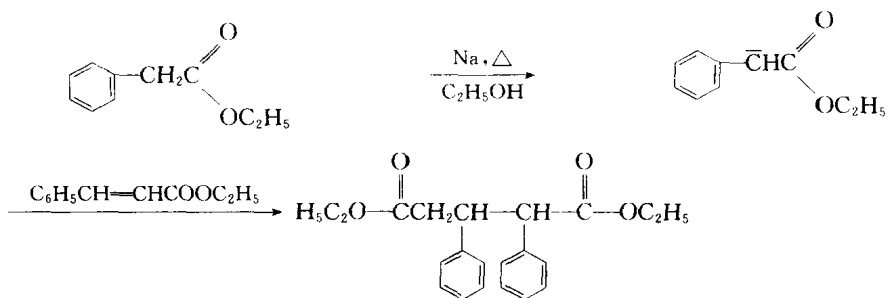
2. 利用迈克尔(Michael)反应制备下列每一个化合物。





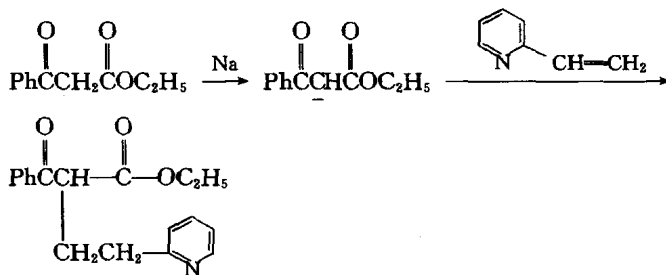
(b) 2,3-二苯基戊二酸二乙酯

解:

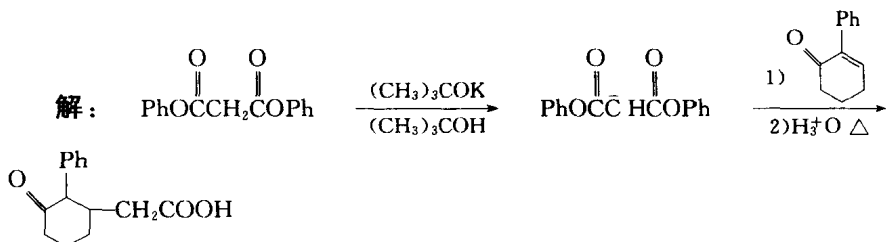


(c) 2-苯甲酰基-4-(2-吡啶基)丁酸乙酯

解:



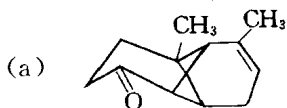
(d) 2-苯基-3-羰基环己烷乙酸



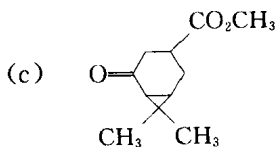
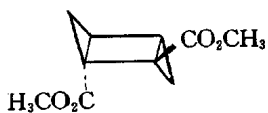
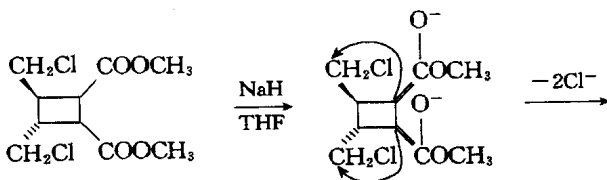
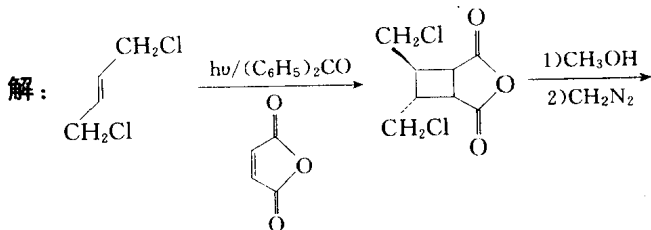
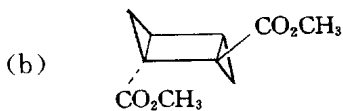
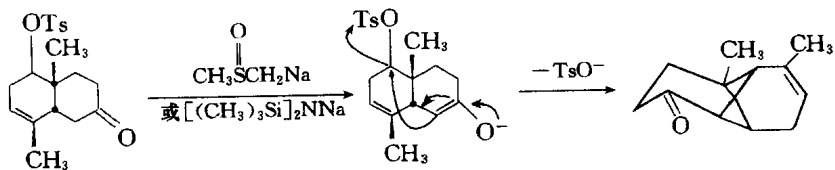
3. 在合成双环和三环化合物时,利用烯醇的分子内烷基化反应是很方便的,指出适当的原料,画出前体的结构,说明合成下列每一分子



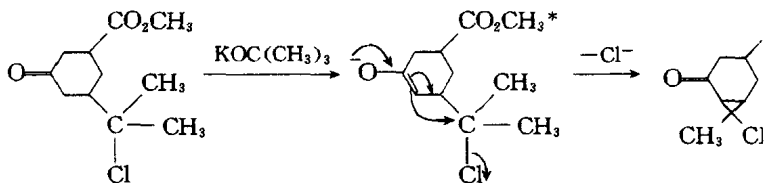
的方法：



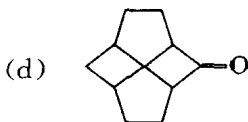
解：



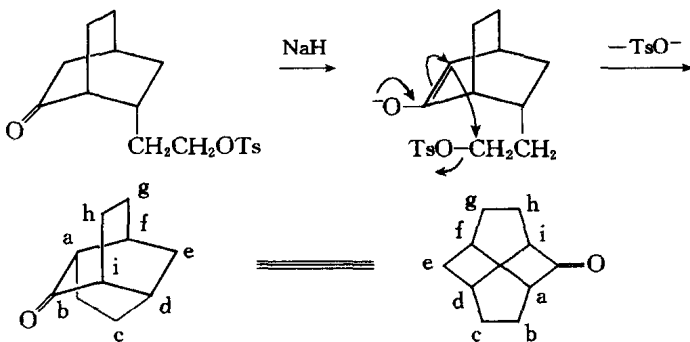
解：



\* 酮比酯更易烯醇化



解：



4. 在碱催化下, 2,4-戊二酮加甲基烯基甲酮, 预言这一反应速度表示式。

解：此反应历程如下：

第一步：酮在碱作用下形成碳负离子。

即： $[HA] \xrightarrow{\text{碱}} [A^-] + [H^+]$ , 有一平衡常数  $K_a$ 。

其中： $[HA] = \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CCH}_3$ ,  $[A^-] = \text{CH}_3\overset{\ominus}{\text{C}}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$ 。

在整个体系中, 酮的浓度包括已离解的和未离解的酮, 若用  $[HA]$  表示总酮量, 可得等式  $[HA]_t = [A^-] + [HA]$ , 其中  $[A^-]$  表示已离解

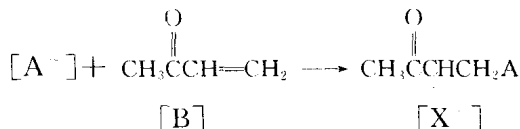
的酮,  $[HA]$  表示未离解的酮。即可得出:  $[A^-] = [HA] / (1 + [H^+] / K_a)$ 。

或表示为:

$$[A^-] = K_a [HA]_t / (K_w + K_a [OH^-]) \quad (1)$$

其中:  $K_w$  表示离子积。

第二步: 碳负离子进攻极性双键, 形成加成中间物  $[X^-]$ 。



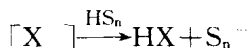
速度表示式为:

$$\delta[X^-] / \delta t = K[B][A^-] \quad (2)$$

也可表示为:

$$\delta[X^-] / \delta t = K'[B][HA]_t$$

第三步: 中间物  $X^-$  结合质子形成产物:



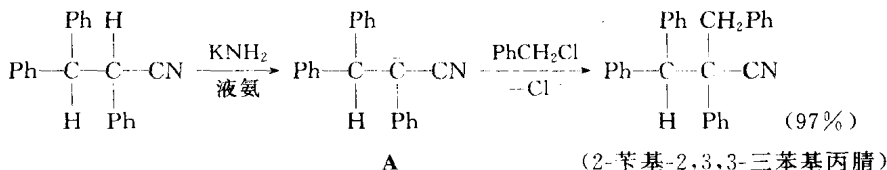
其中,  $S_n^-$  为介质水和脱质子的对应负离子。

从许多实验数据证明, 第二步是速度决定步骤, 根据式(1)和式(2)速率公式, 其整个反应速度可表示为:

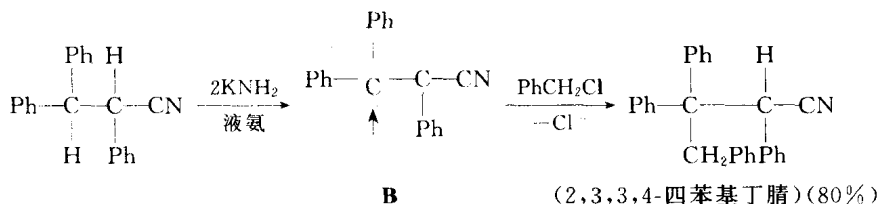
$$\frac{d[X^-]}{dt} = \frac{K[B][HA]_t \cdot K_a[OH^-]}{(K_w + K_a[OH^-])} \text{ 或 } \frac{K[HA]_t}{[H^+] + K_a} + \frac{1}{K_w}$$

5. 在液氨中, 对 2,3,3-三苯基丙腈加一当量的氨基钾, 继而加氯化苄, 得 97% 产率的 2-苄基-2,3,3-三苯基丙腈。如用二当量的氨基钾, 在同样反应条件下, 得 80% 产率的 2,3,3,4-四苯基丁腈, 为什么?

解: 用一当量的氨基钾处理反应物, 发生如下反应:

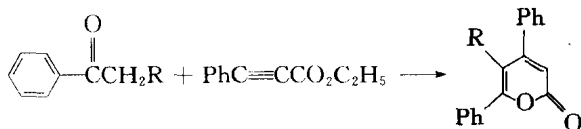


用二当量的氨基钾处理反应物, 发生如下反应:

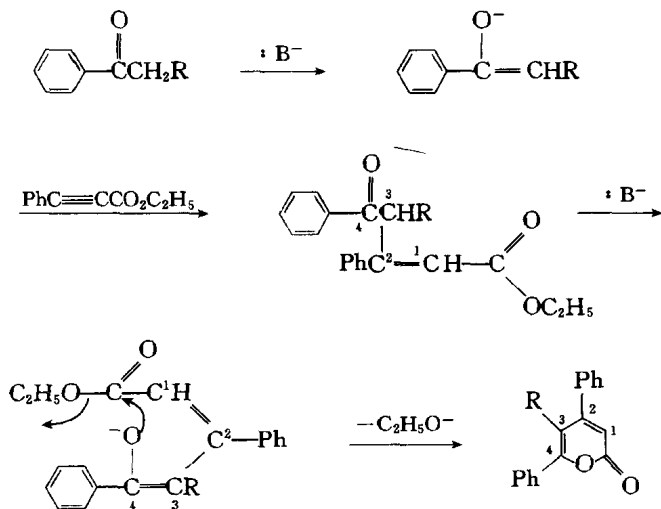


从上面的两个反应可以看出,同一当量的碱处理反应物,去掉酸性较强的质子,得到碳负离子 A,烷基化得到 2-苯基-2,3,3-三苯基丙腈。用二当量的碱处理反应物,得到双负离子 B,这时烷基化主要发生在碱性较强、亲核性较强的碳上,因此得到 2,3,3,4-四苯基丁腈。

6. 在迈克尔反应条件下,取代的苯乙酮与苯基丙炔酸乙酯反应得  $\alpha$ -吡喃酮,写出反应历程。



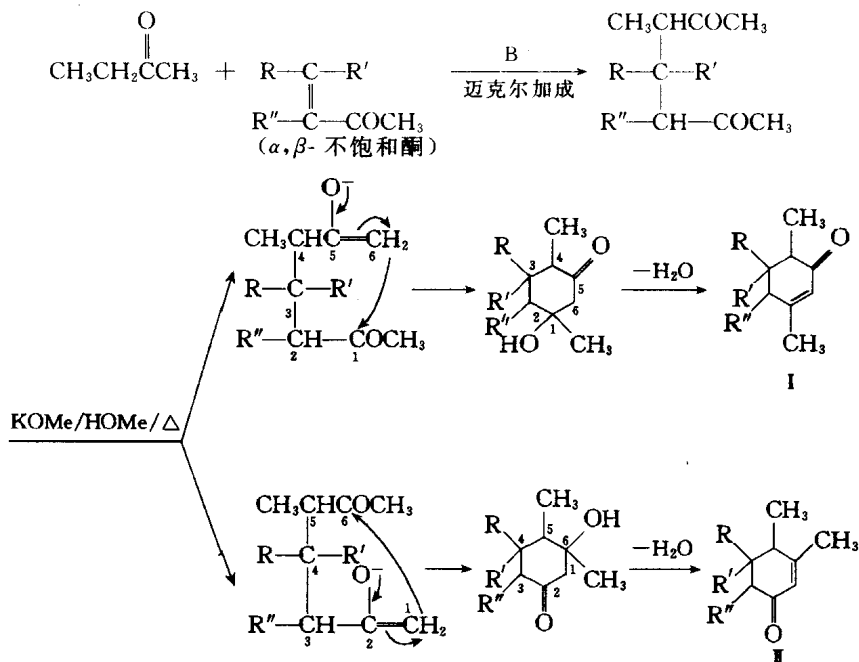
解:



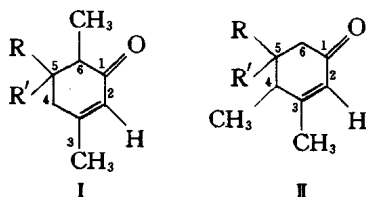
7. 在甲氧钾的甲醇中加热,能实现简单酮如 2-丁酮或苯基丙酮与

$\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酮的反应,获得环己烯酮。解释环己烯酮是怎样形成的,后者有什么可能的结构?能否提出区别可能的环己烯酮异构体的手段?

解:以 2-丁酮为例说明环己烯酮形成的过程。



反应第一步进行迈克尔加成,第二步在碱的作用下,得到两个烯醇产物,它们分别与酮进行分子内缩合,得到两个环己烯酮 I 和 II。当 R'' 为氢时,可利用核磁共振谱区别 I 和 II。

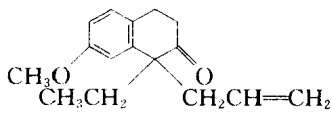


I 与 II 的 NMR 的区别明显地表现在 2 位氢的裂分上, I 的烯键上 2 位的氢为 3 位上甲基的三个氢和 4 位上亚甲基的两个氢偶合,裂分为 6 重

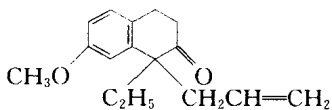
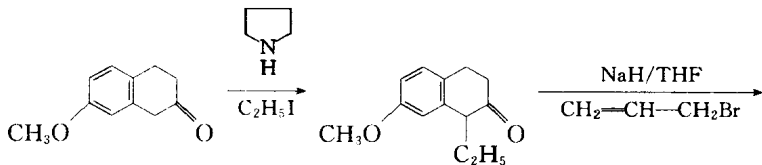
峰；而产物Ⅱ中，2位上的氢，为3位上的甲基上的三个氢及4位上的一个氢偶合，裂分为5重峰。在6位上的核磁也有明显区别，在Ⅰ中，有附近甲基的偶合显示4重峰，Ⅱ中附近没有氢偶合，而显示单峰。

8. 为了取得下列各化合物，提出涉及亲核性碳的烷基化步骤，试写原料和反应条件。

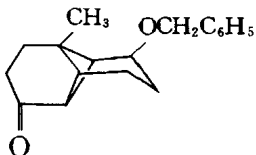
(a)



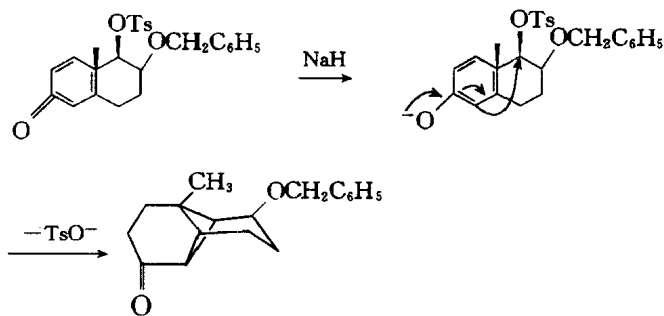
解：

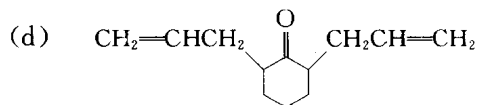
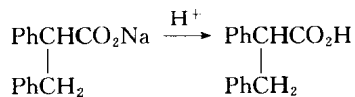
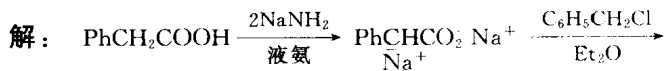
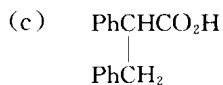


(b)

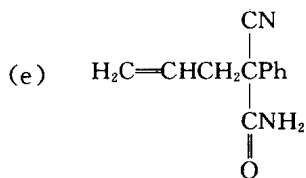
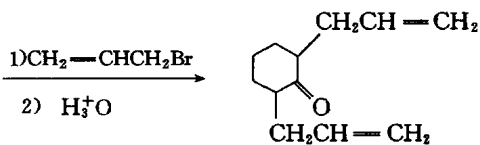
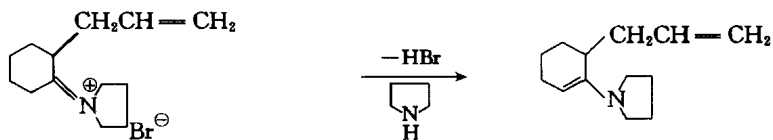
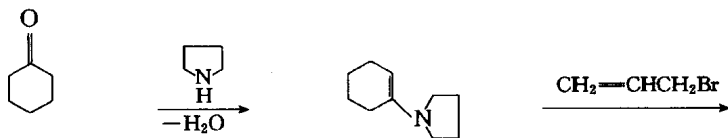


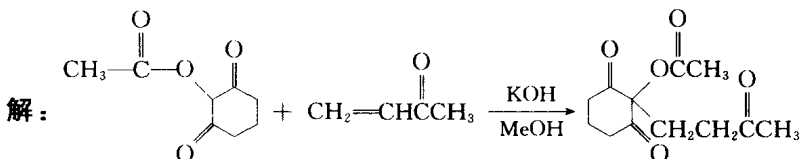
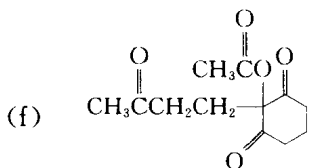
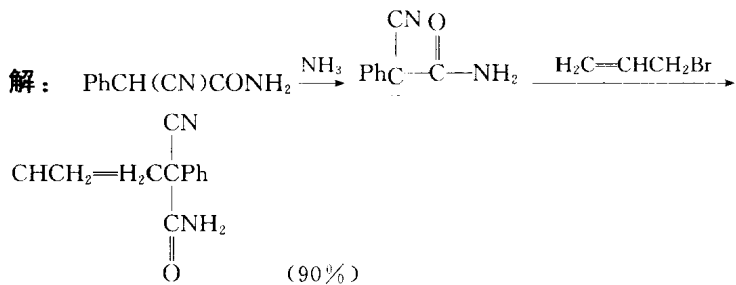
解：



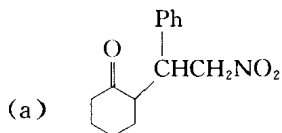


解:

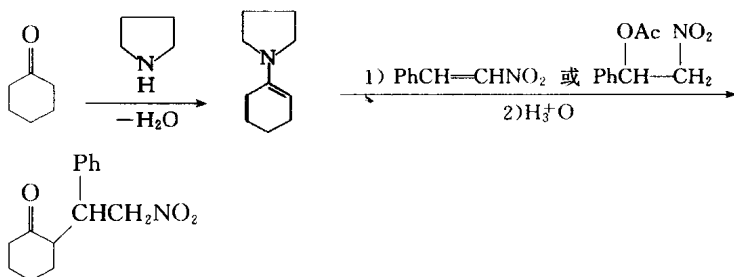




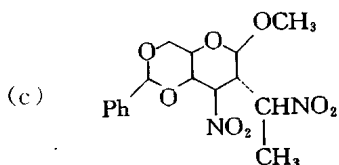
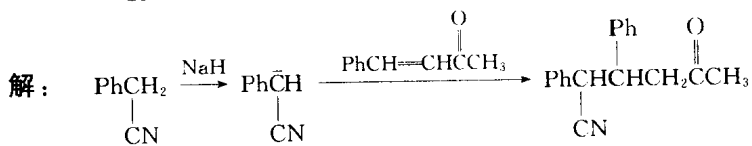
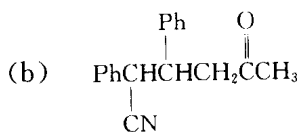
9. 利用迈克尔(Michael)反应, 试列出合成下面每一个化合物所需的原料。



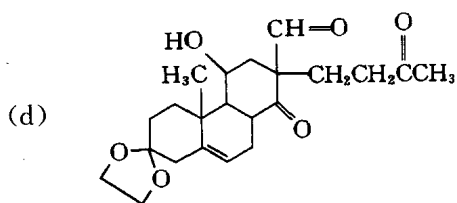
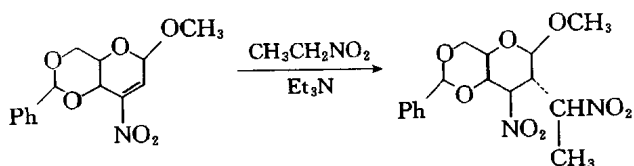
解:







解:



解:

