

南京大学 1999 年攻读硕士研究生入学试题

适用专业：无机、有机、分析、物化、高分子、应化

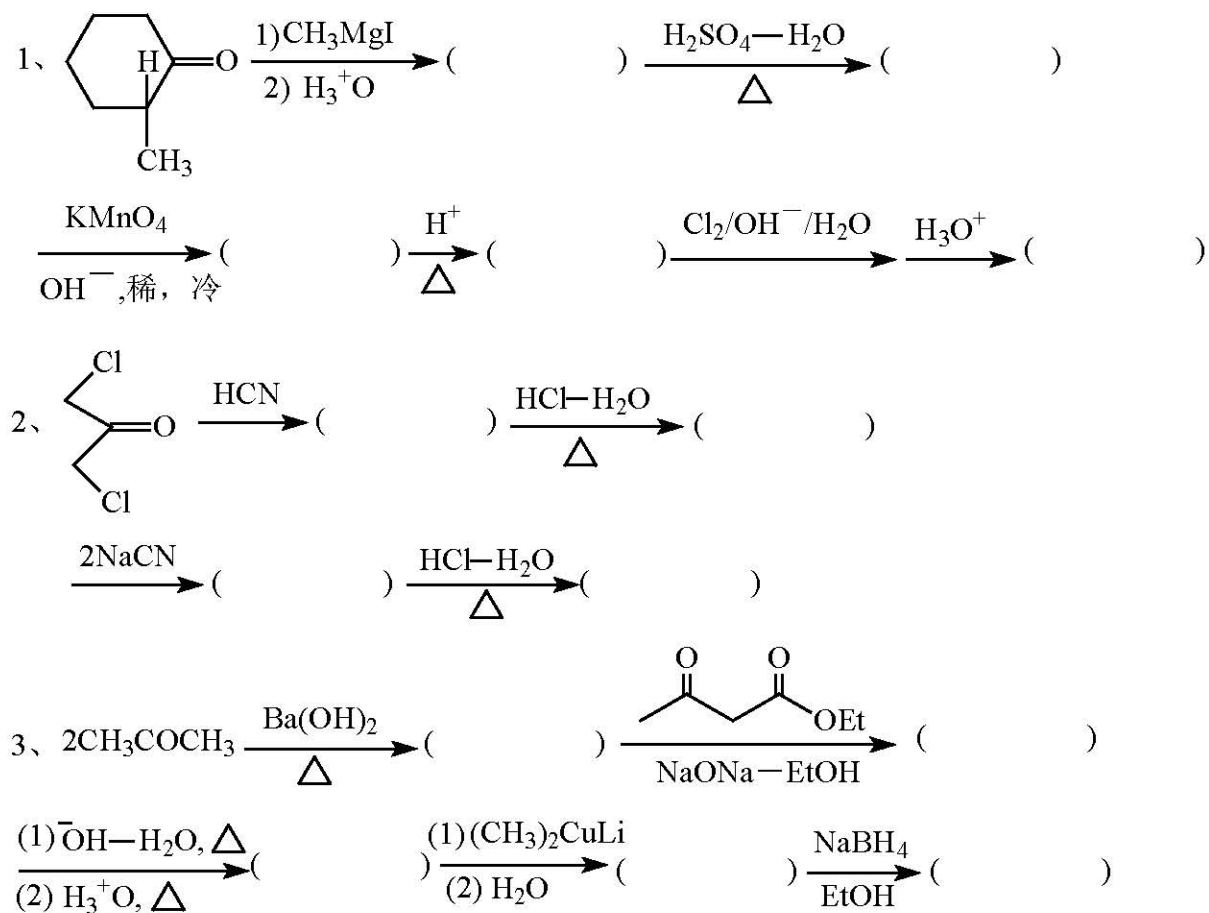
一、说明题：(15%)

(5%) 1、在叔丁醇中加入金属钠，当钠被消耗后，在反应物中加入溴乙烷，这时可得到一个醚($C_6H_{14}O$)。如在乙醇与金属钠的反应完的混合物中，加入 2-溴-2-甲基丙烷，则有气体产生，在留下的混合物中仅乙醇一种有机物，试用反应式解释上述实验现象。

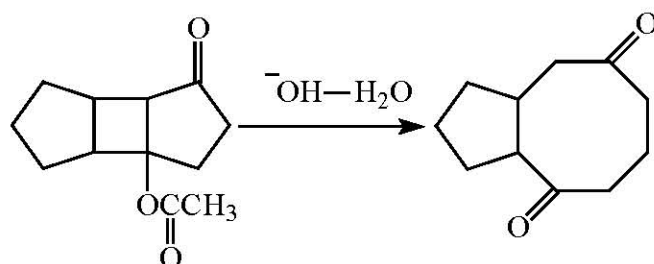
(10%) 2、将一个摩尔 $NaCN$ ，一摩尔新戊基氯在 PTC 催化下在水溶液中回流反应 3 小时，再经酸性水解来合成 $(CH_3)_3CCH_2COOH$ ，但分析结果表明，无 $(CH_3)_3CCH_2COOH$ 存在，请你指出问题何在，用什么方法能合成 $(CH_3)_3CCH_2COOH$?

二、填充题：写出题中括号内的结构式(主要产物并注意立体化学问题) (30%)

(每个括号 2%)



(5%) 2、



五. 结构题：(15%)

(7%) 1、某化合物 A，分子式为 C_4H_8 ，用次溴酸处理后得到一个外消旋体，经拆分，取其中一个构型为(2R,3S)的化合物 B，与 KOH-EtOH 反应，得到一个有光学活性的环氧化合物 C，C 用 $\text{KOH-H}_2\text{O}$ 溶液处理得到化合物 D，D 无光学活性，经 Pinacol 重排，生成化合物 E，E 无碘仿反应，请写出 A~E 的立体化学反应过程。

(8%) 2、某化合物 A，分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ ，无光学活性，催化加一分子氢后得到一对对映体，分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ ，A 经臭氧氧化，再锌粉还原水解得化合物 B 和 C，分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ，它们互为对映体，取(R)-B 与苯肼呈正反应，(R)-B 在 $\text{DCI-D}_2\text{O}$ 溶液中反应得化合物 D 和 E，分子为 $\text{C}_6\text{H}_7\text{D}_3\text{O}$ ，它们又互为对映体，(R)-B 的 NMR 谱表明只有一个甲基，且是二重峰，试推测 A~E 的结构式，并写出反应的立体化学过程。