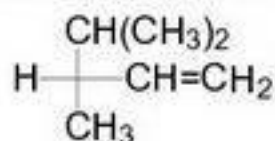


中国科学院

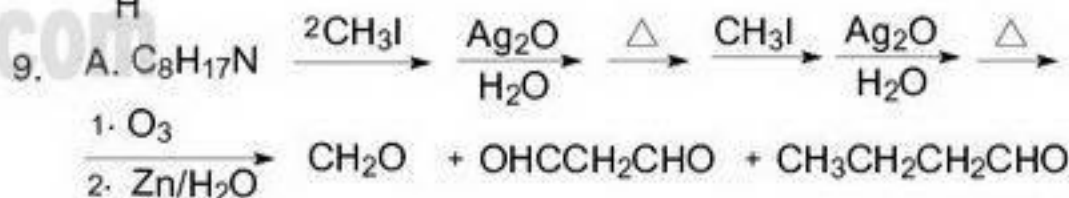
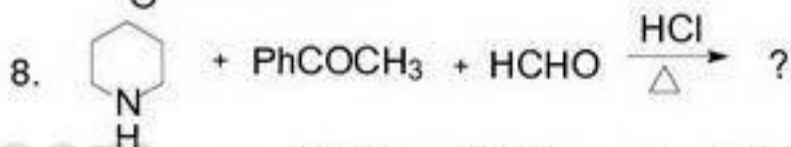
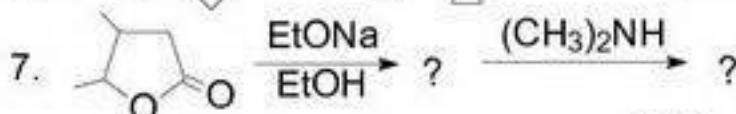
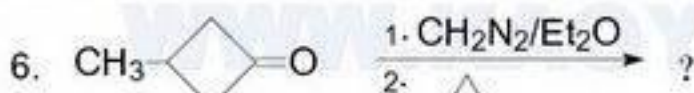
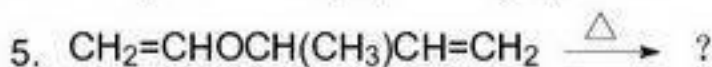
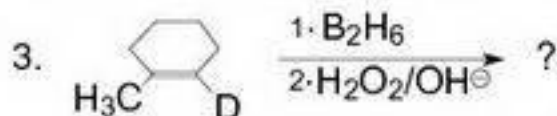
1995 年硕士学位研究生入学考试试题 有机化学

一、回答问题或完成反应式，如有立体化学问题也应注明。(22分)

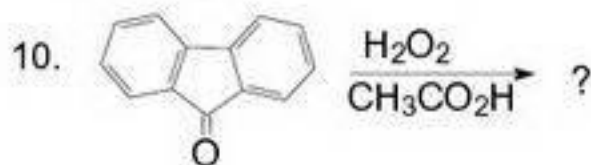
1. 写出下列化合物的CSS名称(IUPAC命名)



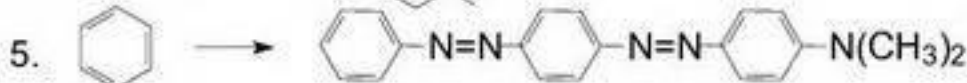
2. 化合物4-甲基-6-硝基-1-萘酚的结构式。



写出A的结构式

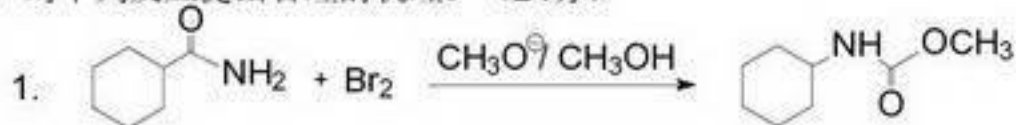


二、合成下列化合物。(30分)

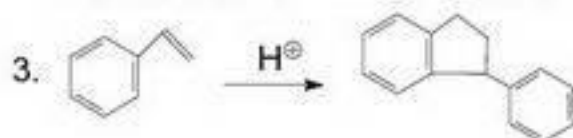




三, 对下列反应提出合理的机理。(24分)



2. (1R,3R,4S)-1-甲基-4-异丙基-3-氯环己烷 A, 消除HCl后产物是100%的霍夫曼烯烃。
(1S,3R,4S)-1-甲基-4-异丙基-3-氯环己烷 B, 消除HCl后产物是75%的查依采夫烯烃和25%的霍夫曼烯烃。



四, 推测结构:

1. 根据所给的光谱数据确定下列化合物, 并加以解释。

A. C_3H_6O UV 275nm $\epsilon = 7$
IR $1715cm^{-1}$
NMR δ 2.15ppm(s)

B. C_3H_7NO UV 222nm $\epsilon = 80$
IR $1660cm^{-1}$
NMR δ 8.06(s, 1H), δ 2.94(s, 3H), δ 2.80(s, 3H)

但在110℃时, δ 2.94和2.80单峰转为6H的单峰, δ 为2.87。

2. 化合物A是由C, H, N三种元素组成, 其MS的主要峰是 m/z 73和58. A的NMR谱给出两个单峰(面积比为9比2)。较大的单峰在 δ 1.2处, 较小的单峰在 δ 1.3处, 请推测化合物A的结构式, 并加以说明理由。
3. 化合物A ($C_9H_{18}O_2$) 对碱稳定。经酸性水解得B ($C_7H_{14}O_2$) 和C (C_2H_6O)。B与 $AgNO_3$ 氨溶液反应再酸化得D, D经碘仿反应后酸化生成E, 将E加热得化合物F ($C_6H_{10}O_3$)。F 的IR, 主要特征吸收在: $1755cm^{-1}$, $1820cm^{-1}$ 。

NMR为: δ = 1ppm (3H, 二重峰)
 δ = 2.1ppm (1H, 多重峰)
 δ = 2.8ppm (4H, 二重峰)

请推出A—F的结构式。

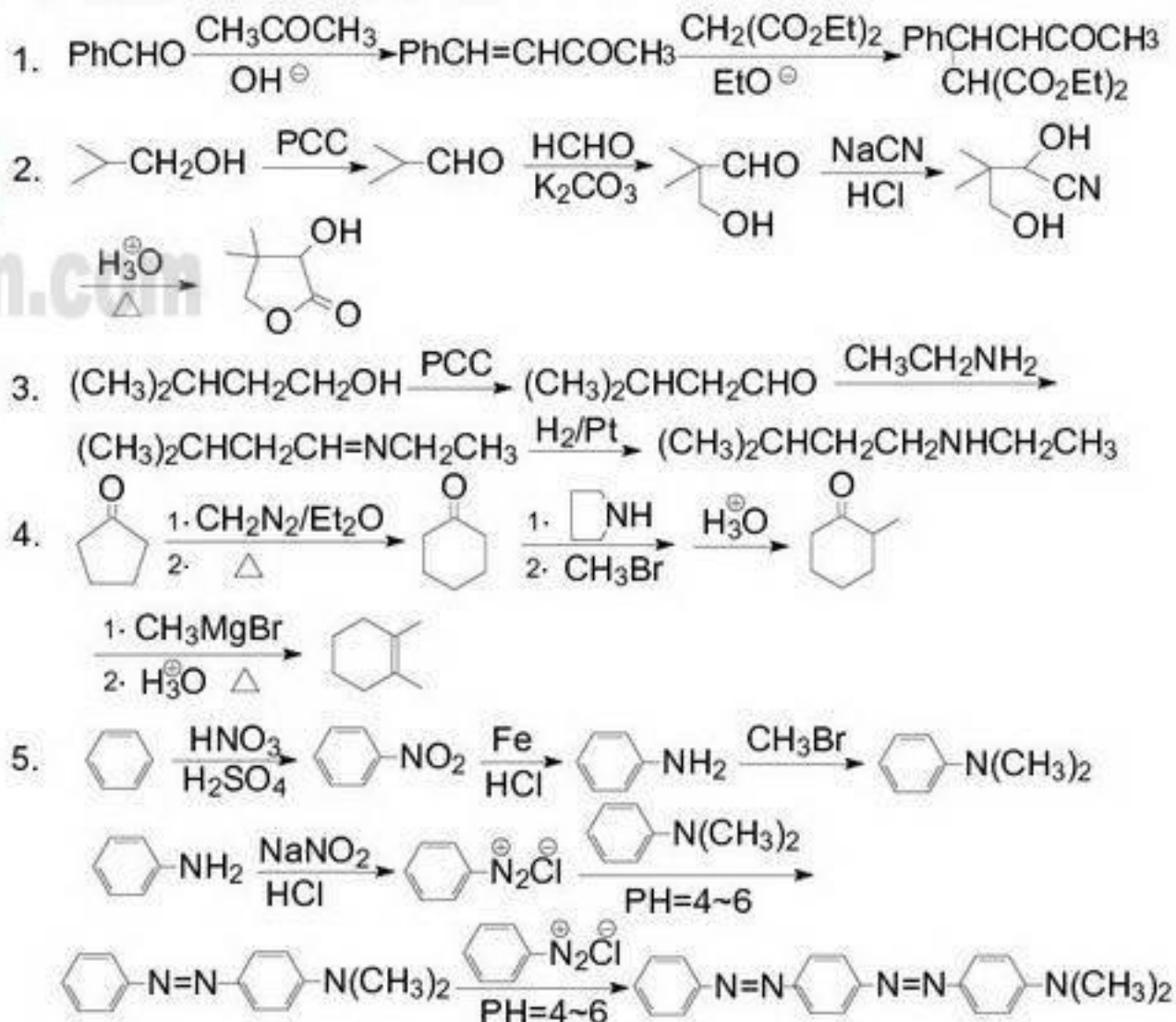
中国科学院

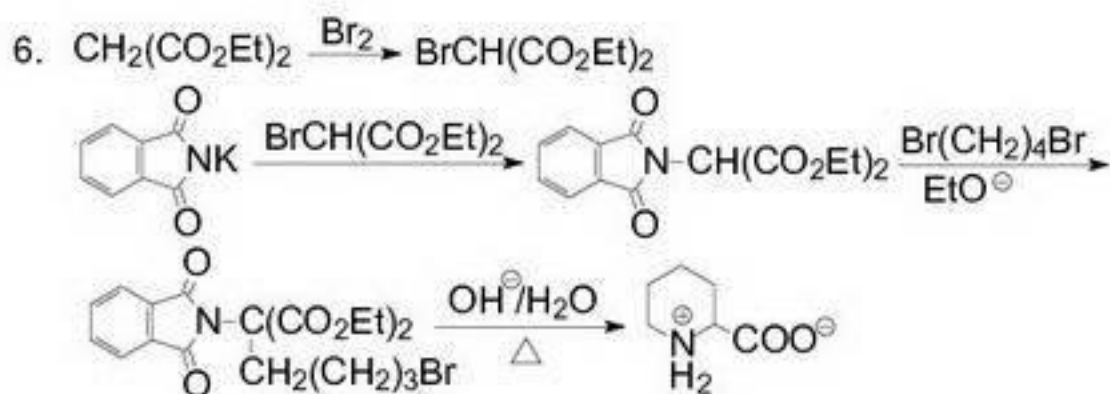
1995 年硕士学位研究生入学考试试题 有机化学参考答案

一、回答问题或完成反应式,如有立体化学问题也应注明。(22 分)

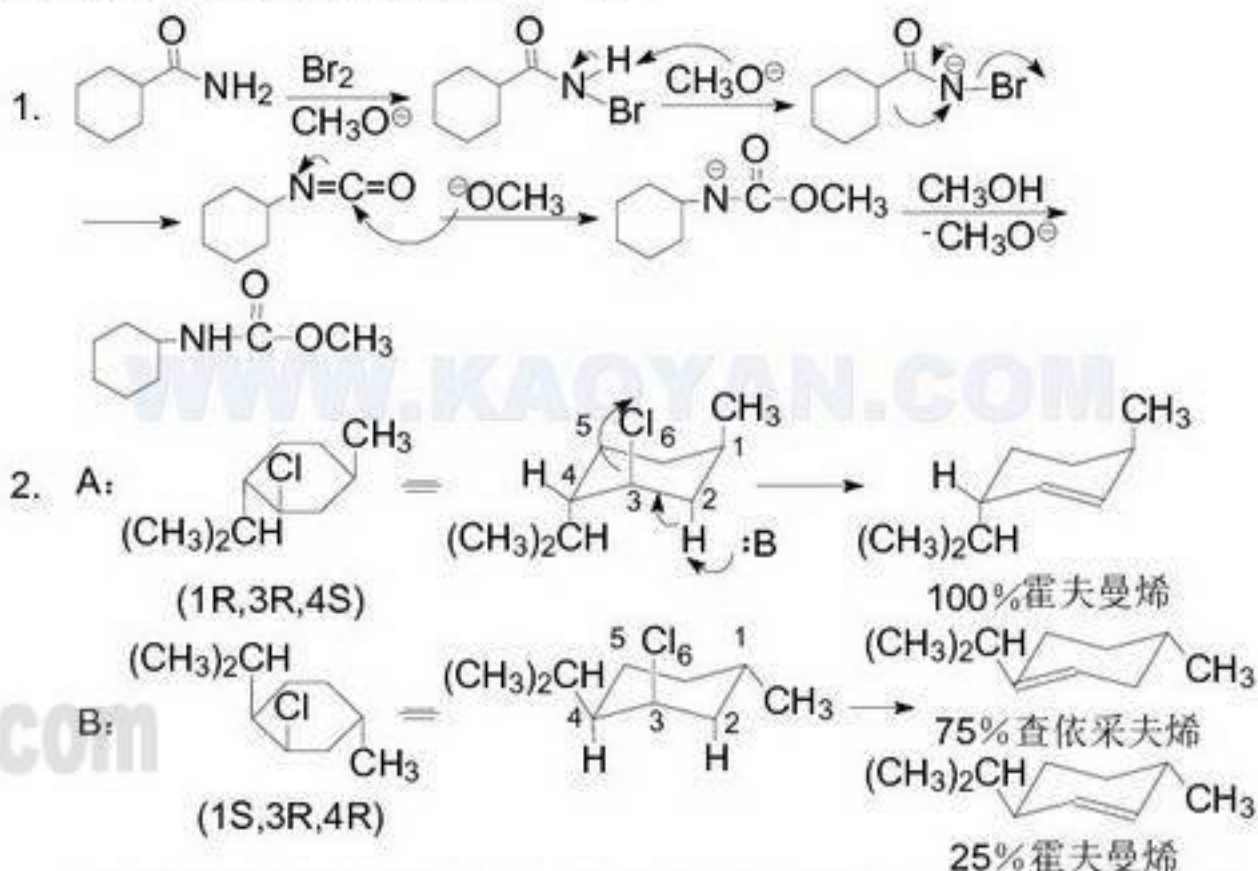


二、合成下列各化合物:(30 分)

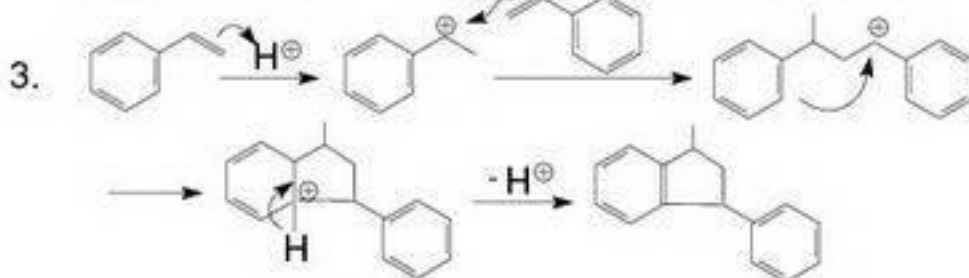




三, 对下列反应提出合理的机理: (24 分)

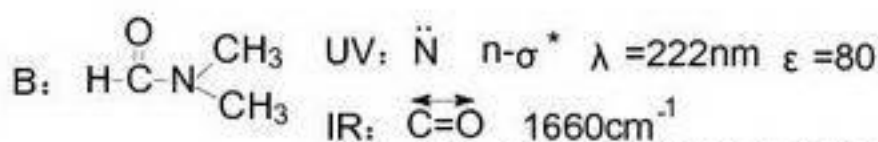


消除反应的立体化学要求是: 反式共平面。在A中, Cl的邻位只有2位H符合要求。所以产生100%霍夫曼烯。而在B中, Cl的邻位(2, 4位)均有符合要求的H, 消除产物的多少由烯烃的稳定性决定(多取代烯较稳定), 所以产生75%查依采夫烯和25%霍夫曼烯。



四, 推测结构: (24 分)





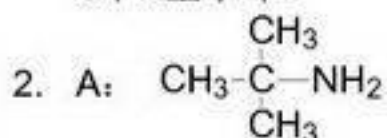
N的给电子使羰基伸缩振动峰红移。

NMR: $\delta \quad 8.0\text{ppm}(\text{s}, 1\text{H})$ 醛基H

$\delta \quad 2.80\text{ppm}(\text{s}, 3\text{H}), 2.94\text{ppm}(\text{s}, 3\text{H})$ 甲基H

因为P- π 共轭, 使C-N键具部分双键性, 而使C-N键的旋转受阻, 两个甲基不等价, 所以吸收峰位置不同。

当加热提供能量时, C-N键可以旋转, 两个甲基成为等价, 所以6个H呈单峰。



NMR: 由于C-N键可自由旋转, 9个甲基H等价, 2个氨基H等价, 故只有两个单峰, 峰面积比: 9:2。因为N具有较大电负性, 所以氨基H的 δ 值较大。

