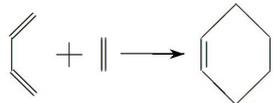


## 有机合成推断题解题指导(5)——有机合成新信息推断

## 一. 知识总结&amp;方法技巧

1. 烯 $\alpha$ -H 被取代的反应:  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$ 。

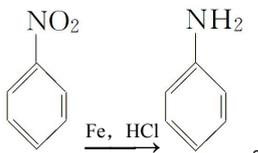
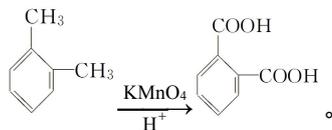
2. 共轭二烯烃的 1,4-加成反应:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br} \end{array}$  ;



3. DA 反应

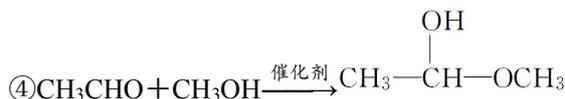
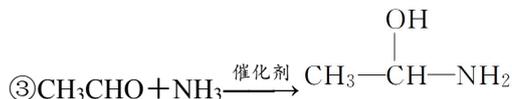
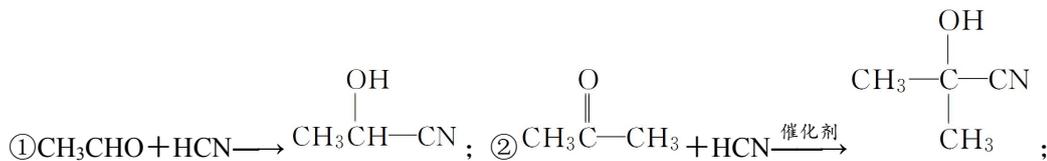
4. 烯烃被  $\text{O}_3$  氧化:  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{②Zn}]{\text{①O}_3} \text{R}-\text{CHO} + \text{HCHO}$ 。

5. 苯环侧链的烃基(与苯环相连的碳原子上含有氢原子)被酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液氧化:



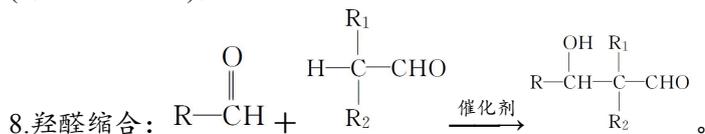
6. 苯环上的硝基被还原:

7. 醛、酮的加成反应(加长碳链,  $-\text{CN}$  水解得  $-\text{COOH}$ ):

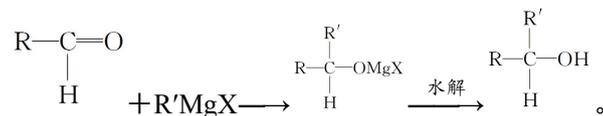


(作用: 制备胺);

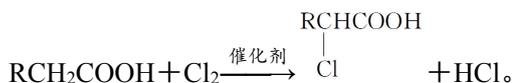
(作用: 制半缩醛)。



9. 醛或酮与格氏试剂( $\text{R}'\text{MgX}$ )发生加成反应, 所得产物经水解可得醇:



10. 羧酸分子中的 $\alpha$ -H 被取代的反应:



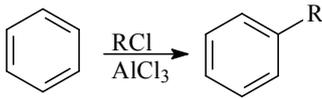
11. 羧酸用  $\text{LiAlH}_4$  还原时, 可生成相应的醇:



12. 酯交换反应(酯的醇解):

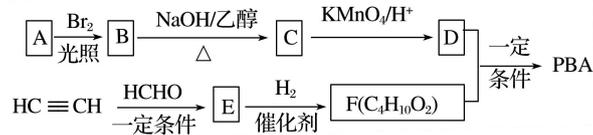


13. 傅克烷基化



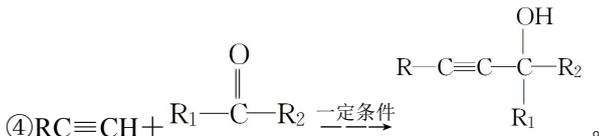
二、巩固提升

1. (2018·云南统一检测)随着环境污染的加重和人们环保意识的加强,生物降解材料逐渐受到了人们的关注。以下是 PBA(一种生物降解聚酯高分子材料)的合成路线:



已知: ①烃 A 的相对分子质量为 84,核磁共振氢谱显示只有 1 组峰,不能使溴的四氯化碳溶液褪色。

②化合物 C 中只含一个官能团。③ $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2 \xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{H}^+} \text{R}_1\text{COOH} + \text{R}_2\text{COOH}$ 。



请回答下列问题:

- 由 A 生成 B 的反应类型为\_\_\_\_\_。
- 由 B 生成 C 的化学方程式为\_\_\_\_\_。
- E 的结构简式为\_\_\_\_\_。
- F 的名称为\_\_\_\_\_ (用系统命名法); 由 D 和 F 生成 PBA 的化学方程式为\_\_\_\_\_;

若 PBA 的平均聚合度为 70, 则其平均相对分子质量为\_\_\_\_\_。

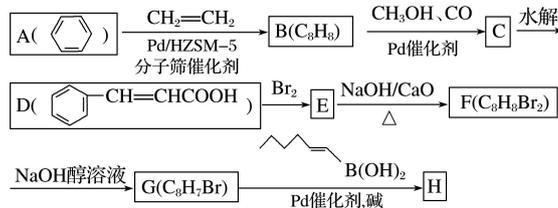
(5) E 的同分异构体中能同时满足下列条件的共有\_\_\_\_\_种。(不含立体异构)

①链状化合物 ②能发生银镜反应 ③氧原子不与碳碳双键直接相连

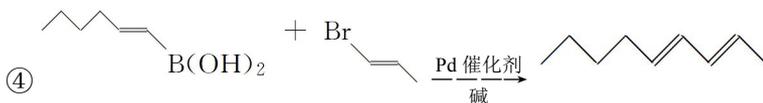
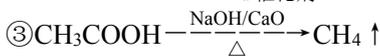
其中,核磁共振氢谱显示为 2 组峰,且峰面积比为 2:1 的是\_\_\_\_\_ (写结构简式)。

(6)若由 1,3-丁二烯为原料(其他无机试剂任选)通过三步制备化合物 F, 其合成路线为\_\_\_\_\_。

2. (2018·河北三市联考)化合物 H 是一种昆虫信息素,可通过如下路线合成。



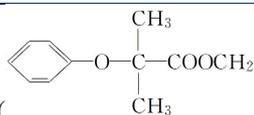
已知: ①核磁共振氢谱显示 C、E 有 6 种不同化学环境的氢原子, G 有 5 种不同化学环境的氢原子。

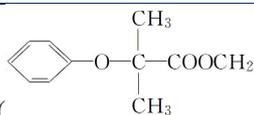


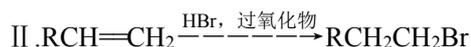
回答下列问题:

- D 中含氧官能团的名称为\_\_\_\_\_ , B 的结构简式为\_\_\_\_\_。
- 由 D 生成 E 的化学方程式为\_\_\_\_\_ , 其反应类型为\_\_\_\_\_。
- H 的结构简式为\_\_\_\_\_。
- D 的同分异构体中,不能发生水解反应,且 1 mol 该物质与足量银氨溶液反应会生成 4 mol Ag 单质的芳香族化合物共有\_\_\_\_\_种,其中核磁共振氢谱中有 4 组峰,且峰面积之比为 3:2:2:1 的结构简式是\_\_\_\_\_ (任写一种)。

(5)参照上述合成路线,设计一条以 B 为原料制备新型导电高分子材料 PPA(  $\text{[-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{)-CH=CH-]}_n$  )的合成路线。



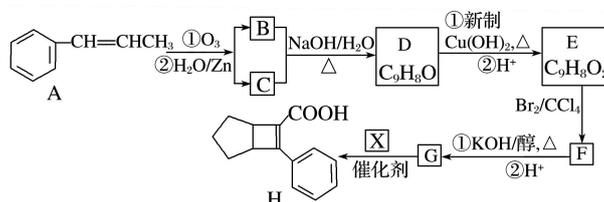
3. (2018·山西省重点中学高三理综)双安妥明[()<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]可用于降低血液中的胆固醇含量,该物质的合成路线如图所示:



III. C 的密度是同温同压下  $\text{H}_2$  密度的 28 倍,且有一个甲基支链; I 能发生银镜反应且 1 mol I 能与 2 mol  $\text{H}_2$  发生加成反应; K 的结构具有对称性。试回答下列问题:

- (1) A 的结构简式为\_\_\_\_\_，J 中所含官能团名称为\_\_\_\_\_。
- (2) D 的名称为\_\_\_\_\_。
- (3) 反应 D→E 的化学方程式为\_\_\_\_\_，反应类型是\_\_\_\_\_。
- (4) H+K→双安妥明的化学方程式为\_\_\_\_\_。
- (5) L 为比 H 的相对分子质量小 14 的同系物的同分异构体,苯环上有两个取代基,苯环上一氯代物只有两种,能与氯化铁反应显紫色且属于酯,符合要求的有机物 L 有\_\_\_\_\_种。
- (6) 利用上述框图信息由  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  合成  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 请写出合成路线图(合成过程无机物任选)。

4. (2018·唐山期末)化合物 H 是一种有机材料中间体。实验室由芳香化合物 A 制备 H 的一种合成路线如下:

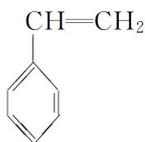
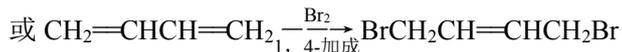
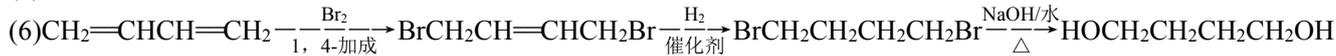
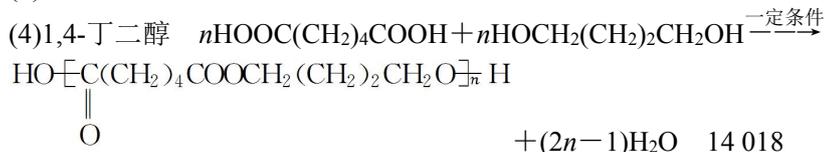
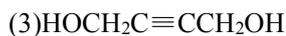
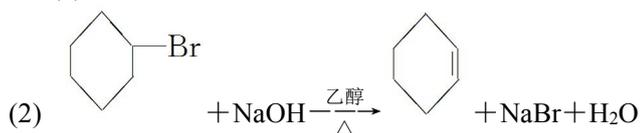


请回答下列问题:

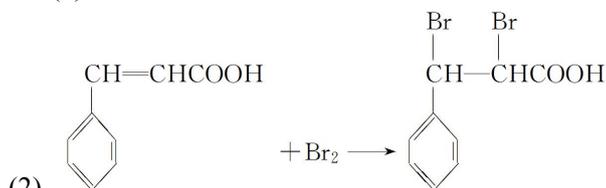
- (1) 芳香族化合物 B 的名称为\_\_\_\_\_，C 的同系物中相对分子质量最小的有机物结构简式为\_\_\_\_\_。
  - (2) 由 F 生成 G 的第①步反应类型为\_\_\_\_\_。
  - (3) X 的结构简式为\_\_\_\_\_。
  - (4) 写出 D 生成 E 的第①步反应的化学方程式\_\_\_\_\_。
  - (5) G 与乙醇发生酯化反应生成化合物 Y, Y 有多种同分异构体,其中符合下列条件的同分异构体有\_\_\_\_\_种,写出其中任意一种的结构简式\_\_\_\_\_。
- ① 分子中含有苯环,且能与饱和碳酸氢钠溶液反应放出  $\text{CO}_2$ ;
  - ② 其核磁共振氢谱显示有 4 种不同化学环境的氢,峰面积比为 6:2:1:1。



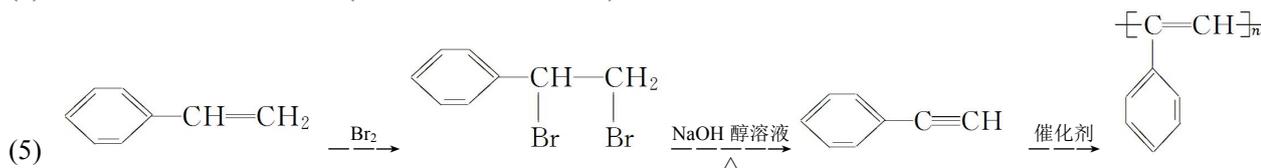
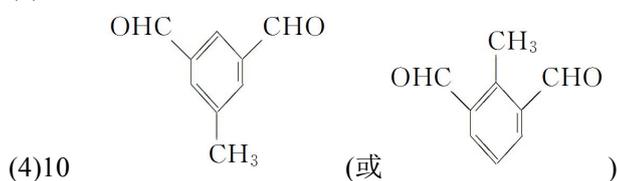
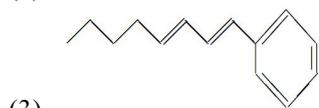
1. (1)取代反应



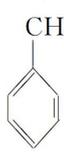
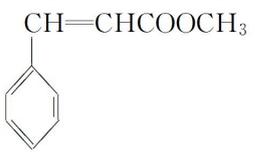
2. (1)羧基

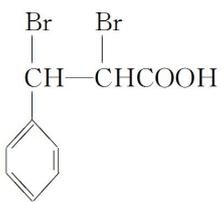
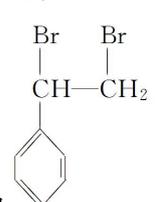


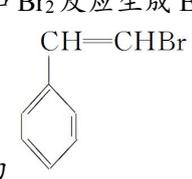
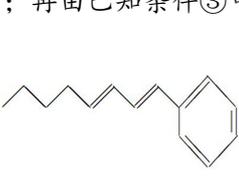
加成反应

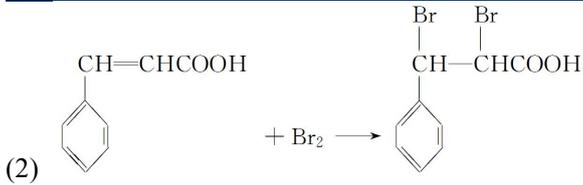


解析 本题可通过框图和题给条件,先由 A 和 D 推出 B、C 的结构简式,再由 D 推出 E、F、G、H 的结构简式。

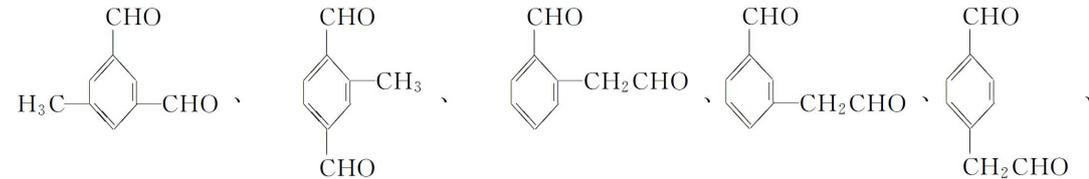
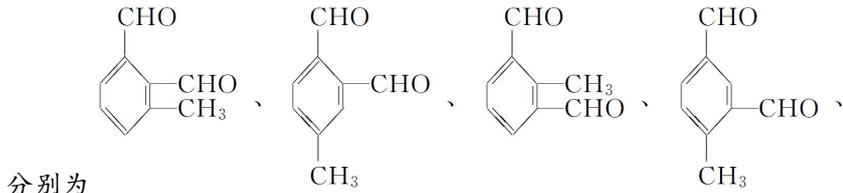
A 与乙烯反应生成 B( $\text{C}_8\text{H}_8$ ),则 B 的结构简式为  ;再结合已知条件②,推出 C 为  ;

D 和  $\text{Br}_2$  反应生成 E,则 E 为  ;再由已知条件③可知 F 为  ;结合已知条件①可知

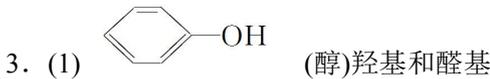
G 为  ;结合已知条件④可知 H 为  。(1)D 中含氧官能团为羧基。



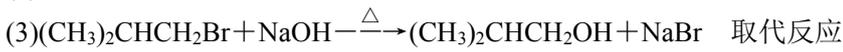
为加成反应。(4)根据题目要求,符合条件的同分异构体有 10 种,



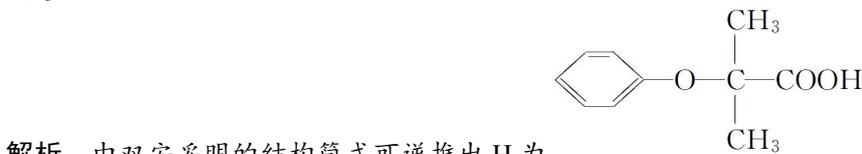
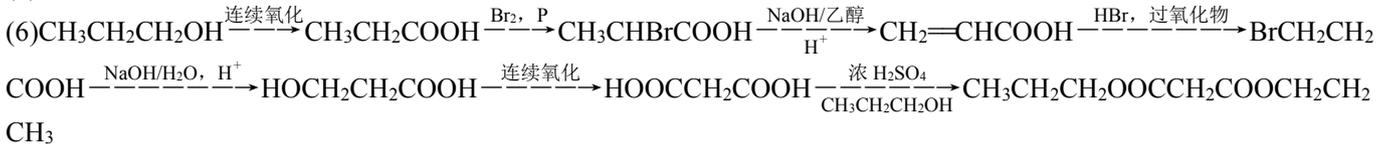
核磁共振氢谱中有 4 组峰,且峰面积之比为 3 : 2 : 2 : 1 的是



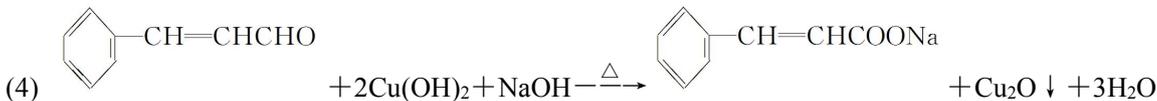
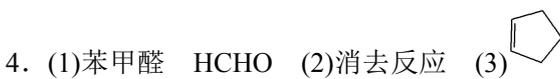
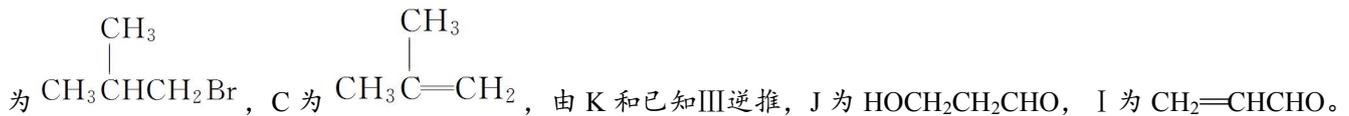
(2)2-甲基-1-溴丙烷

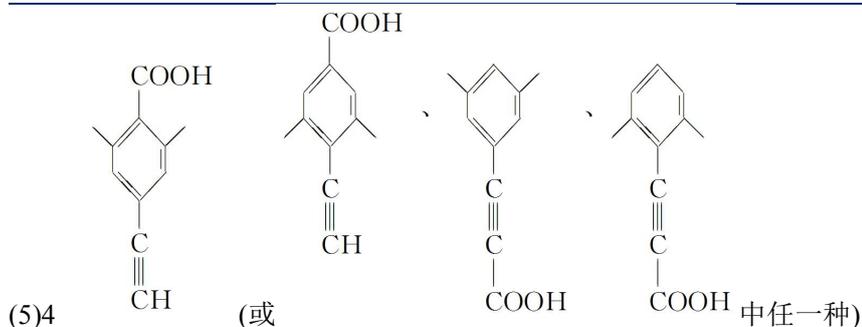


(5)6



, K 为  $HOCH_2CH_2CH_2OH$ , 再由已知 I 逆





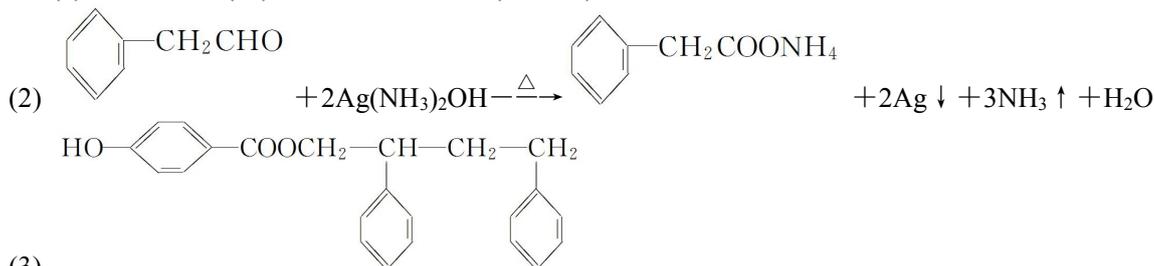
解析 根据  $A \rightarrow B + C$  的反应试剂, 结合题给已知①, 芳香族化合物 B 的结构简式为 , C 的结构简式为  $CH_3CHO$ ; B、C 中都含醛基,  $B + C \rightarrow D$  发生题给已知②的反应, 结合 D 的分子式  $C_9H_8O$ , 可知 D 的结构简式为 ; D 中醛基发生氧化反应, 产物酸化后得到的 E 结构简式为

E 与  $Br_2/CCl_4$  发生加成反应生成 F, F 的结构简式为 ; F 在  $KOH/醇$ 、加热条件下发生消去

反应, 酸化后得到的 G 的结构简式为 , 根据题给已知③,  $G + X \rightarrow H$ , 结合 H 的结构简式逆

推出 X 的结构简式为 .

5. (1)氧化反应 (酚)羟基, 羧基 4-氯(或对氯)甲苯



(4)13

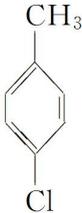
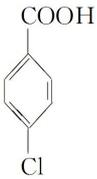


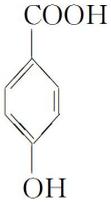
解析 由已知 A~I 均为芳香族化合物, A 的分子式为  $C_8H_{10}O$ , 则 A 的侧链为饱和结构, A 催化氧化生成 B, B 苯环上只有一个取代基, 且 B 能发生银镜反应, 则 A 只含一个取代基且含有醇羟基, B 分子中含有苯环, 侧链

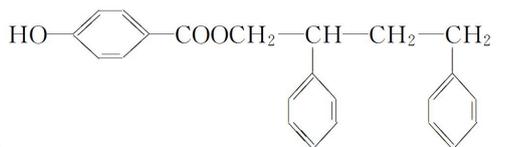
为  $-CH_2CHO$  结构, 故 B 为 , A 为 ; 又因为 B 能发生类似信息③的反应生成 C,

则 C 为 ; D 的相对分子质量比 C 大 4, 则 1 mol C 与 2 mol 氢气发生加成反应生成 1 mol D,

故 D 为 ; E 的核磁共振氢谱有 3 组峰, E 能够被酸性高锰酸钾溶液氧化, 则 E 分子

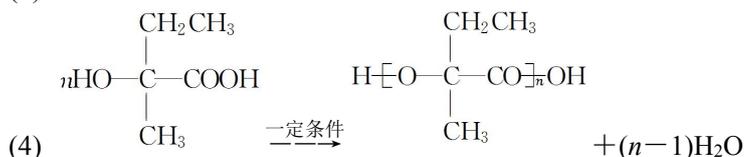
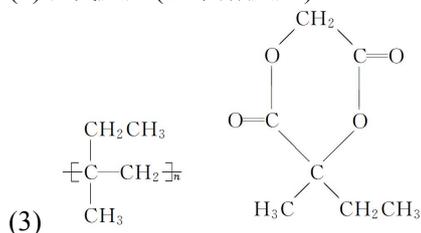
中含有苯甲基，且氯原子应位于甲基的对位，故 E 为  ; E 被酸性高锰酸钾溶液氧化为 F，则 F 为  ;

F 在浓 NaOH 溶液、加热条件下发生水解反应生成酚羟基和羧酸钠，然后在酸性条件下生成 G，则 G 为  ;

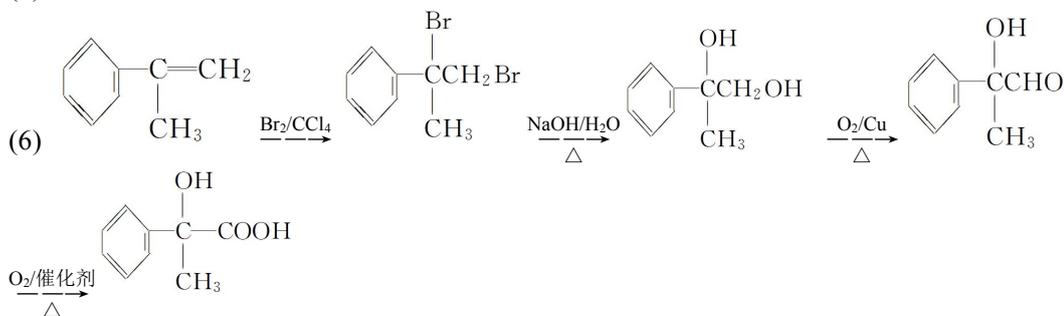


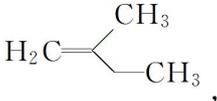
G 和 D 发生酯化反应生成 I，则 I 为

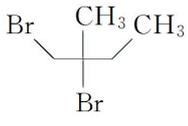
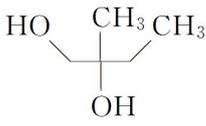
6. (1)2-甲基-1-丁烯 羧基  
(2)取代反应(或水解反应)

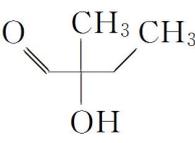
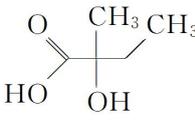


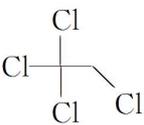
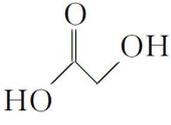
(5)13



解析 Y 的核磁共振氢谱有 4 个峰，其峰面积之比为 3:3:2:2，分子式为 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>，则可推知 Y 为 

Y 与溴加成得 Z:  , Z 在氢氧化钠的水溶液中水解得 W:  , W 氧化得 E:

 , E 继续氧化成 F:  , F 缩聚生成 D; 烷烃 A(H<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub>)在光照条件下，与氯

气发生取代反应生成 R:  , R 在碱性条件下水解生成 B，再酸化后生成 X:  , X 与 F 发生酯化反应生成 G。