

大题专练 3 有机合成与推断综合

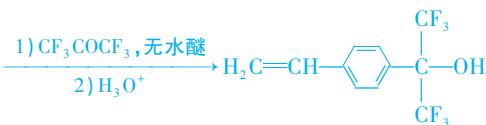
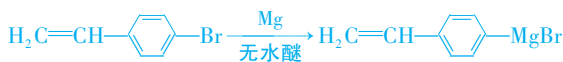
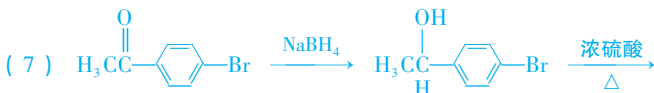
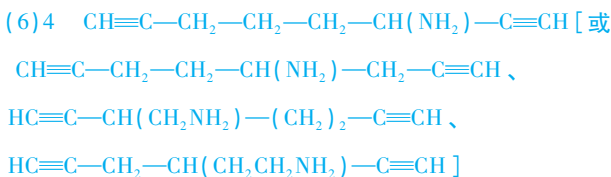
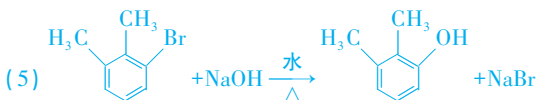
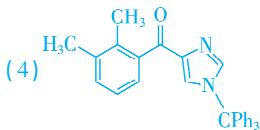
刷题型

刷题型 A

1. (1) 羟基 醛基

(2) 氧化反应

(3) 1,2-二甲基苯(或邻二甲苯)



考查点 ▶ 有机合成与推断的综合考查,涉及有机物的命名、官能团的名称、有机反应类型、同分异构体书写、合成路线的设计

思路分析

A 发生氧化反应得到 B, B 发生取代反应得到 C; D 发生取代反应得到 E, E 与 Mg 在无水醚环境下发生已知信息①中的反应得到 F, C 与 F 反应生成 G, G 发生类似

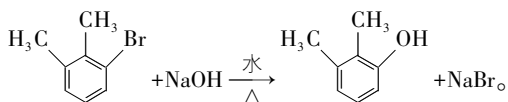
A→B 的氧化反应得到 H: , H 发生已知信息①中的反应得到 I。

【解析】(1) 根据 A、B 的结构简式可知, A、B 中含氧官能团名称分别为羟基、醛基。

(2) 根据分析, A→B 的反应类型为氧化反应。

(3) 的化学名称为 1,2-二甲基苯或邻二甲苯。

(5) E 在氢氧化钠水溶液中发生水解, 化学方程式为



(6) D 含苯环, 不饱和度为 4, 同分异构体满足: ①含有手性碳, ②含有 2 个碳碳三键, 不饱和度为 4, ③不含甲基, ④属于胺类,

说明含 $-\text{NH}_2$ ，同时满足条件的结构简式为
 $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、
 $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、
 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{NH}_2)-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、
 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)-\text{C}\equiv\text{CH}$ ，共4种。

(7) 由已知信息②可知， $\text{H}_3\text{CC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$ 发生还原反应得到

$\text{H}_3\text{CCH}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$ ， $\text{H}_3\text{CCH}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$ 发生消去反应得到

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$ ，参照已知信息①， $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$

与 Mg 在无水醚环境下得到 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{MgBr}$ ，

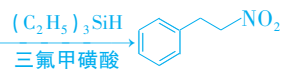
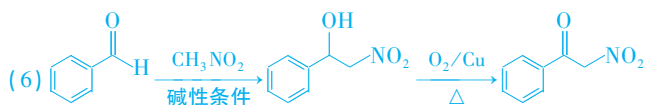
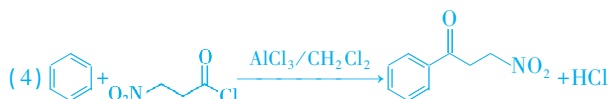
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{MgBr}$ 与 CF_3COCF_3 在无水醚环境下反应后酸

化得到 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2$ 。

2. (1) 还原反应 氨基、醚键

(2) 甲醛


(3) 保护羟基

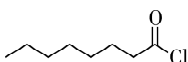


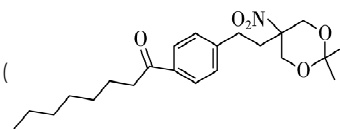
考查点 ▶ 有机合成与推断的综合考查，涉及官能团的名称、有机反应类型、同分异构体书写、官能团的保护、合成路线的设计

思路分析

在 $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 条件下，A 与 $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ 发

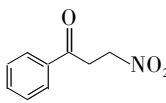
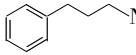
生取代反应生成 B；在 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ 、三氟甲磺酸作用下，B 发生还原反应生成 C；结合 C、D 结构可知，C 与甲醛在碱性条件下发生信息①反应生成 D；在催化剂作用下，D 与  发生取代反应生成 E；在 $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 作用下，E 与

 发生取代反应生成 F


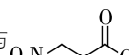
()；F 在 Pd-C 作用下与氢

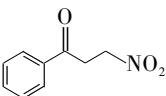
气发生反应生成 G，其与甲醇发生取代反应后，与氯化氢反应生成 H。

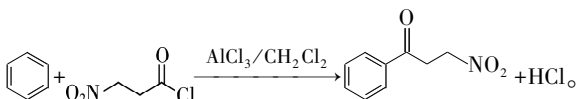
【解析】 (1) 由分析可知，B 生成 C 的反应为一定条件下

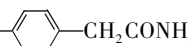
 发生还原反应生成 ; 由结构简式可知, G 的官能团为氨基和醚键。

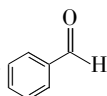
(3) D→E 中两个羟基参与反应, G→H 中又生成两个羟基, 说明 D 生成 E 的目的是保护羟基。

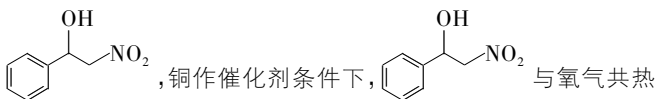
(4) A 生成 B 的反应为  与  在催化剂作用下发生

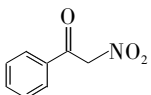
取代反应生成  和氯化氢, 反应的化学方程式为

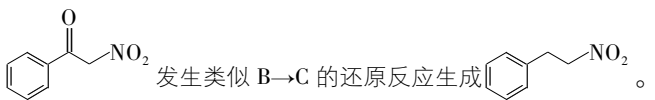


(5) 有机物 M 在组成上比 C 少一个 CH_2 原子团, M 的同分异构体满足: 苯环上有两个侧链; 能与氯化铁溶液发生显色反应, 说明一个侧链是酚羟基; 能发生水解反应, 说明含有酰胺基, 则苯环上的另一个取代基可能为 $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHCH}_3$ 、 $-\text{NHOCCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{NHCHO}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, 两个取代基在苯环上有邻、间、对三种位置关系, 所以符合条件的同分异构体共有 $3 \times 5 = 15$ 种, 其中核磁共振氢谱显示有五组峰, 峰面积之比为 2:2:2:2:1 的同分异构体的结构简式为 。

(6) 碱性条件下  与 CH_3NO_2 发生已知信息反应生成



发生催化氧化反应生成  , 一定条件下

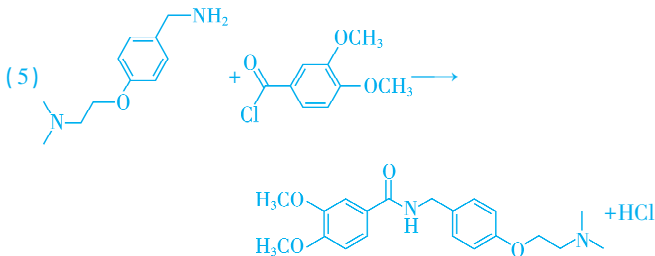


3. (1) 4-羟基苯甲醛(或对羟基苯甲醛)

(2) K_2CO_3 能与产物 HCl 反应, 有利于反应正向进行

(3) 2 羧基、醚键

(4) 还原反应 取代反应



(6) 产物 H 在 HCl 水溶液中发生水解

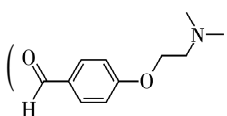
(7) b

考查点 ▶ 有机合成与推断的综合考查, 涉及有机物命名、官能团的名称、有机反应类型、有机实验、有机反应化学方程式的书写

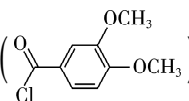
思路分析

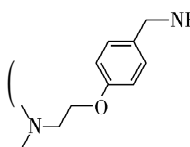
A 和 $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 在 K_2CO_3 存在条件下反应生成 B, B 与 NH_3 反应生成 C, 结合 A、C 的结构可知, A 中羟基

上的 H 原子被 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 取代生成 B

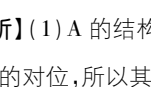
(); E 中 $-\text{CHO}$ 在酸性条件下被

KMnO_4 氧化成 $-\text{COOH}$, F 与 SOCl_2 发生已知信息中的反应

生成 G () , 结合 H 的结构可知, C 与 H_2 在

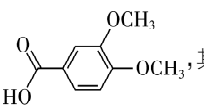
Raney Ni 条件下发生加成反应生成 D ();

D 与 G 发生取代反应生成 H, H 与 HCl 反应生成产品 I。

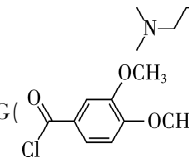
【解析】(1) A 的结构简式为  , 羟基和醛基位于苯环的对位, 所以其名称为 4-羟基苯甲醛或对羟基苯甲醛。

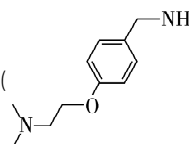
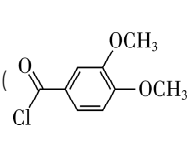
(2) 步骤①反应中有 HCl 生成, K_2CO_3 可以与 HCl 反应, 减小 HCl 浓度, 促进反应正向进行。

(3) C 中苯环碳原子与双键碳原子为 sp^2 杂化, 饱和碳原子为 sp^3 杂化, 所以碳原子的轨道杂化类型有 2 种; F 的结构简式为

 , 其官能团名称为羧基、醚键。

(4) 步骤③为 C 发生还原反应生成 D (), 步骤⑤



为 F 与 SOCl_2 反应生成 G (), 该反应为取代反应。

(5) 步骤⑥为 D () 与 G () 反应生成 H 和 HCl 。

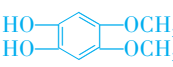
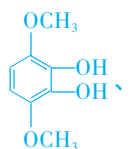
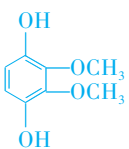
(6) H 中有酰胺基, 可在酸性溶液中发生水解反应, 所以步骤⑥时使用的溶剂必须是无水的。

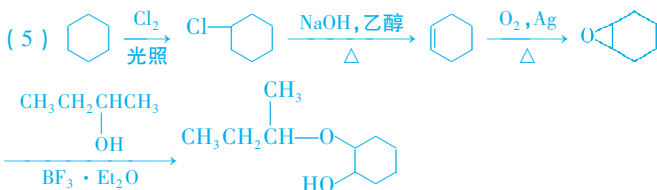
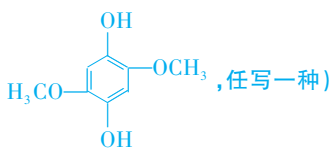
(7) 标号为 a 的 C—N 中的 C 原子为 sp^2 杂化, 标号为 b 的 C—N 中的 C 原子为 sp^3 杂化, 键长较长的 C—N 是 b。

4. (1) $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ 10

(2)  + $\text{NaOH} \xrightarrow{\Delta}$  + CH_3OH 水解反应 (或取代反应)

(3) 醚键、酯基

(4) 4  (或  、 )

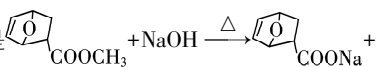


考查点 ▶ 有机合成与推断的综合考查, 涉及官能团的名称、有机反应类型、同分异构体判断、有机反应方程式的书写、合成路线设计

思路分析

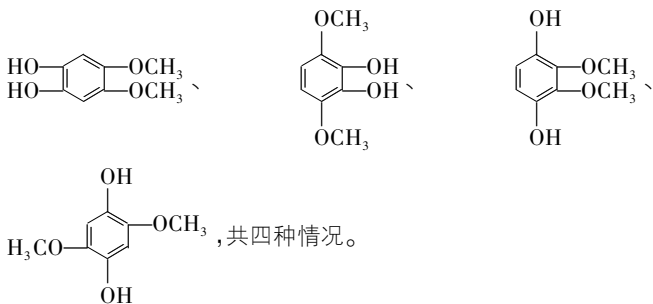
A 发生了信息①中的反应生成 B, 结合 A、B 的结构简式, 可推知 X 为 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$, 结合流程中各物质的结构简式及反应条件, 分析反应类型及反应的原理。

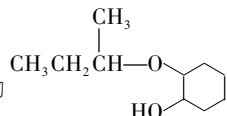



【解析】(1) 由分析知 X 为 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$, 碳碳双键及其所连原子、碳氧双键及其所连原子均为平面结构, 单键可以旋转, 除甲基中 2 个氢原子外, X 中其他 10 个原子可能共平面。

(2) B 中酯基在氢氧化钠加热条件下发生水解反应, 则 $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 中第①步反应的化学方程式是  + $\text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{Cyclohexene-COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$, 该反应为水解反应或取代反应。

(3) 根据 D 的结构简式可知, 其含氧官能团为醚键、酯基。

(4) 分子组成上比 E 少一个“ CH_2 ”的有机物分子含 8 个碳原子、4 个氧原子, 有 4 个不饱和度。属于芳香族化合物, 则有机物分子中含一个苯环; 1 mol 该物质最多消耗 2 mol NaOH, 则含 2 个酚羟基; 核磁共振氢谱有三组峰时, 其结构中含 2 个酚羟基和 2 个 $-\text{OCH}_3$, 苯环上只有一种化学环境的氢原子, 即该有机物为

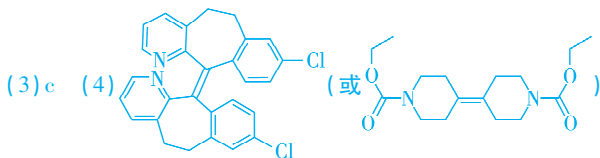


(5) 分析目标产物  的结构, 与 G 相似, 可以由  和 2-丁醇发生类似 $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 的反应得到,  可以利用已知信息②原理, 由  与氧气在银催化剂、加热条件下得到, 环己烷与 Cl_2 通过光照得到一氯环己烷, 再发生消去反应得环己烯, 据此写出合成路线。

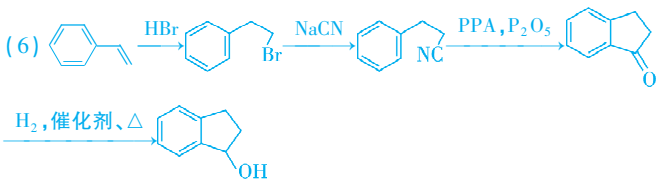
刷题型 B

5. (1) sp 、 sp^2 叔丁醇(或 2-甲基-2-丙醇)

(2) 保护氨基 酰胺基



(5) 16 N#CCc1cccnc1 (或 NCc1cccnc1)



考查点 ▶ 有机合成与推断的综合考查, 涉及有机物命名、官能团的名称、同分异构体判断、合成路线设计

思路分析

A 在硫酸的作用下与 CC(C)(C)O 反应生成 B, 结合 B、D 的结构和 C 的分子式可知, B 在 $n\text{-BuLi}$ 作用下与 C (Clc1ccc(CCl)cc1) 发生取代反应生成 D 和 HCl, D 与 POCl_3 作用生成 E, E 在 PPA、五氧化二磷作用下转化为 F, F 与 G 在 Zn 、 TiCl_4 作用下转化为 H, 即氯雷他定。

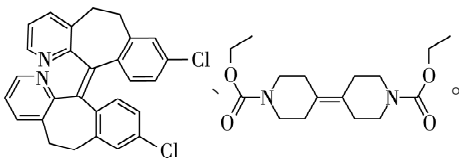
【解析】(1) A (Cc1c(C#N)ncnc1) 中环上的碳原子采取 sp^2 杂化, 甲基

中的碳原子采取 sp^3 杂化, 氰基中的碳原子采取 sp 杂化; CC(C)(C)O 的名称为叔丁醇或 2-甲基-2-丙醇。

(2) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 中 $-\text{CN}$ 发生反应, $\text{D} \rightarrow \text{E}$ 的反应 $-\text{CN}$ 又恢复, 故 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的目的是保护氰基; 根据 D 的结构可知, D 中含氧官能团为酰胺基。

(3) 以 b 中分子为参照物分子, a、c、d 相当于在 b 中分子上引入基团, 甲基为推电子基, 使 N 原子电子云密度增大, 有机物碱性增强; 卤素原子为吸电子原子, 使 N 原子电子云密度减小, 有机物碱性减弱, 因此碱性最弱的是 c。

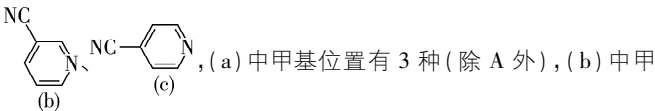
(4) 由题意知该反应是酮与酮偶联成为烯烃的反应, 则可能的副产物为 F 与 F 反应产生的和 G 与 G 反应产生的, 分别为



(5) 根据已知①, 该同分异构体的结构分两类。第 1 类含苯环结构, 取代基可能是一 NHCN (1 种); 一 NH_2 、一 CN (3 种)。第 2 类

含吡啶环 (c1ccncc1) 结构, ①含 1 个取代基: 一 CH_2CN (3 种); ②含 2

个取代基 (一 CH_3 、一 CN) 时, 先固定一 CN 位置, 分别为 N#Cc1ccncc1 (a)



基位置有 4 种, (c) 中甲基位置有 2 种。符合条件的同分异构体

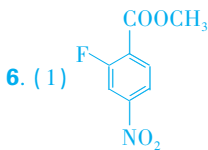
有 16 种。其中, 在核磁共振氢谱图上有三组峰且峰的面积比为

1:1:1 的结构简式为 N#CCc1cccnc1 或 NCc1cccnc1。

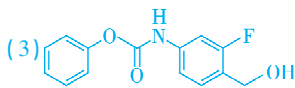
(6) 结合题给信息, 运用逆合成法分析: Oc1ccc2ccccc2c1 \leftarrow O=C1Cc2ccccc2C1

\leftarrow 类似 $\text{E} \rightarrow \text{F}$ c1ccccc1CC#N $\xleftarrow{\text{已知②}}$ c1ccccc1CCBr \leftarrow c1ccccc1C=C, 由此写出

合成路线。

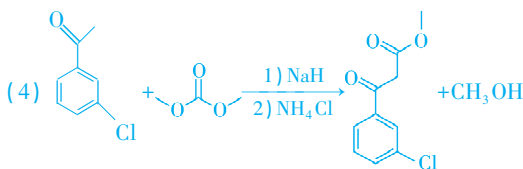


(2) 还原反应

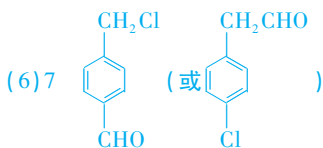


与生成的 HCl 反应, 促进反应正

向进行, 提高产率



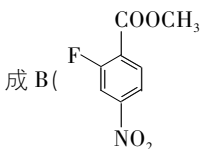
(5) 酯基、羰基



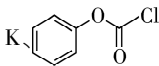
考查点 ▶ 有机合成与推断的综合考查, 涉及官能团的名称、有机反应类型、同分异构体判断、有机反应方程式的书写

思路分析

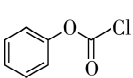
由流程图可知, A 与 CH_3OH 发生酯化反应生



成 C, C 在 Zn 、 NH_4Cl 的作用下硝基被还原生成 D, 结合 D、J、

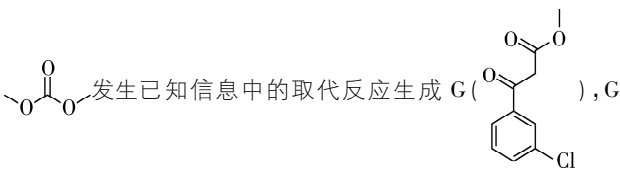


的结构及 E 的分子式可知, D 在吡啶中与



反应生成 E () ; 结合

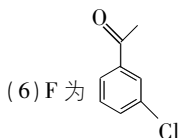
F→G 的反应条件及反应物可知 F 在 NaH 、 NH_4Cl 作用下与



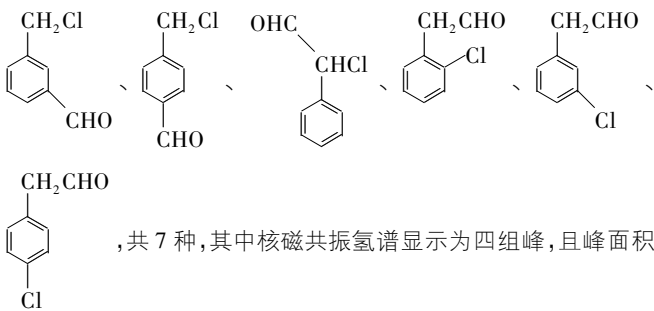
与 SO_2Cl_2 发生取代反应生成 H, H 与 反应成环生

成 I, I 在 LiAlH_4 、 SOCl_2 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作用下发生反应生成 J, J 与 E 反应生成 K。

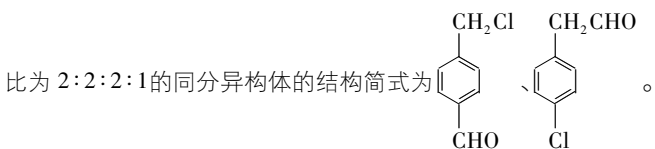
【解析】 (3) 吡啶具有弱碱性, 由 D 生成 E 的反应中另外一个产物为 HCl, 吡啶可以与生成的 HCl 反应, 促进反应正向进行, 提高产率。



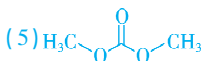
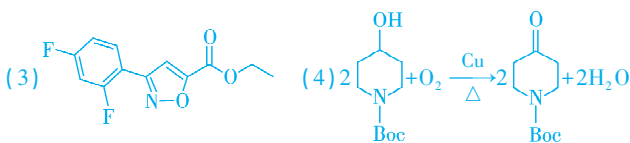
银镜反应, 说明有醛基; ③不含甲基的有 、



, 共 7 种, 其中核磁共振氢谱显示为四组峰, 且峰面积



7. (1) 羧基 (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

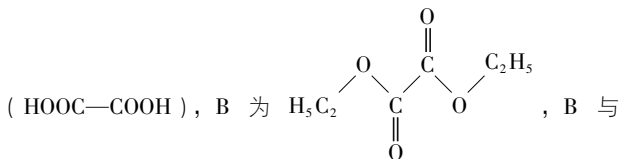


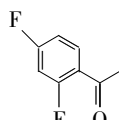
(6) ① $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ② 保护氨基

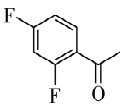
突破点 ▶ 有机合成与推断的综合考查, 涉及官能团的名称、同分异构体判断、有机反应方程式的书写

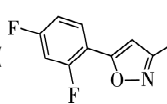
思路分析

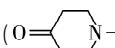
由 A ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在浓硫酸、加热条件下发生酯化反应生成 B ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$), 可推知 A 为乙二酸

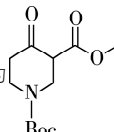


 发生已知信息①中的反应生成 D, 可推知 D 为


 D 与 NH_2OH 反应生成 E, E 先在碱性

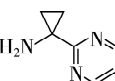
条件下发生水解, 再酸化生成 F () ; G 与

O_2 在 Cu 作催化剂的条件下加热发生反应生成 H (), H 与 I 发生已知信息①中的反应生成 J, 再

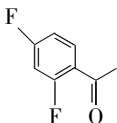
结合 K 的结构, 由 J 的分子式可推知 J 为 , 由 I 的

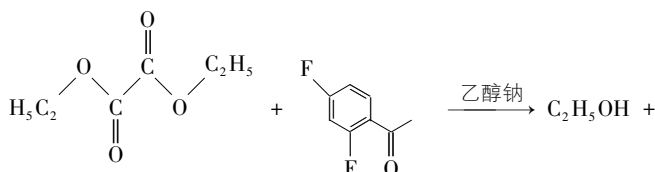
分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, 核磁共振氢谱中只有一组峰可推知 I 为

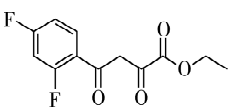
, J 发生反应生成 K, K 与 F 发生反应生成 L, L 与

 反应后再经过多步反应生成 M。

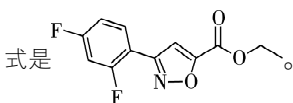
【解析】(1) 由分析可知, A 为乙二酸, 所含官能团名称为羧基。

(2) 由已知信息①的原理可知, B 与  的反应为

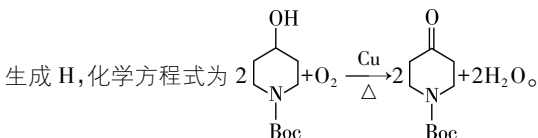


, 则 B → D 的反应中另一生成物为 C₂H₅OH。

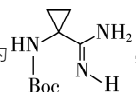
(3) 由 D 和 E 的结构可知, NH₂OH 与 D 会发生已知信息②反应, 则 D → E 的转化过程中, 还可能生成 E 的同分异构体, 其结构简式是

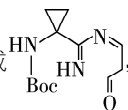



(4) 由分析可知, G 与 O₂ 在 Cu 作催化剂的条件下加热发生反应



(6) ①由合成步骤可知, P 与 (Boc)₂O 反应生成 Q, Q 与氨气加成

生成 S, 可推知 S 的结构简式为 , S 与 T 发生已知信

息②反应生成 , 可推知 T 为 OHC-CH₂-CHO。②U 与

HCl 反应生成 , 对比流程 P → Q 可知, P → Q 的目的是保护氨基。