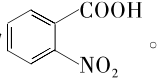
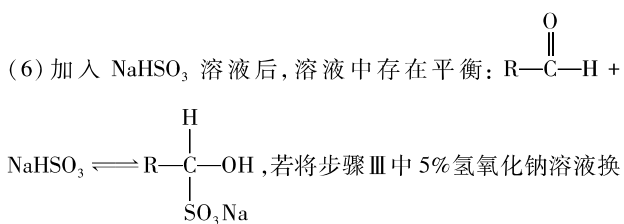


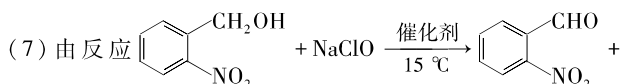
(3) 配制饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液时,应在烧杯中溶解,用玻璃棒搅拌,故必须使用的仪器是烧杯、玻璃棒。

(4) 相比于单相反应体系,利用两相反应体系,反应在水相中进行,生成的邻硝基苯甲醛被萃取到有机相,可避免被  $\text{NaClO}$  进一步氧化,减少副产物的量;邻硝基苯甲醛具有还原性,能被  $\text{NaClO}$  进一步氧化为邻硝基苯甲酸,则副产物主要成分是邻硝基苯甲酸,其结构简式为 。

(5) 二氯甲烷沸点较低,而邻硝基苯甲醛沸点较高,分离沸点相差较大的液体混合物可用蒸馏的方法,所以步骤 II 中除去并回收二氯甲烷的实验方法是蒸馏。

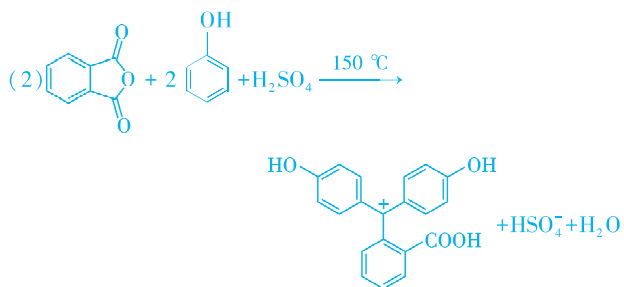


为盐酸,盐酸会与  $\text{NaHSO}_3$  溶液反应,使平衡逆向移动,能析出大量产品。



$\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  可知,1.53 g (0.01 mol) 邻硝基苯甲醇与过量的  $\text{NaClO}$  完全反应,理论上可得到 0.01 mol 邻硝基苯甲醛,质量为  $0.01 \text{ mol} \times 151 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.51 \text{ g}$ , 则产率为  $\frac{1.21 \text{ g}}{1.51 \text{ g}} \times 100\% \approx 80.1\%$ 。

### 5. (1) 通过热水浴熔化苯酚



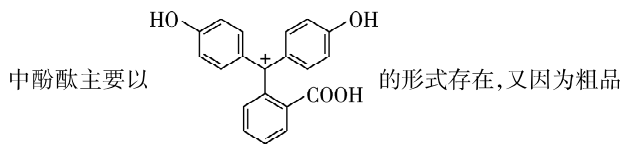
(3) 油浴 球形冷凝管 容易生成大量副产物,产物变质

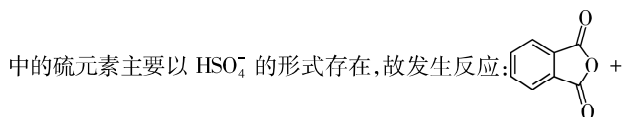
(4) 溶液红色褪去,且 30 s 内不恢复原色 二

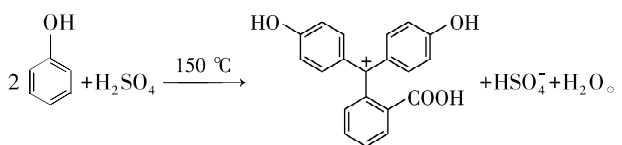
(5) 酚酞本身的酸碱性可能影响溶液的酸碱性

【解析】(1) 苯酚在室温下为无色晶体,熔点为  $43^\circ\text{C}$ ,为使苯酚与邻苯二甲酸酐更充分地混合,可以在混合前采用热水浴熔化苯酚。

(2) 反应完成后得到的酚酞粗品为橘黄色,由图丙可知,粗品



中的硫元素主要以  $\text{HSO}_4^-$  的形式存在,故发生反应: 



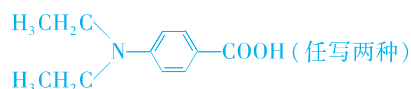
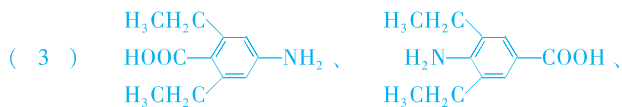
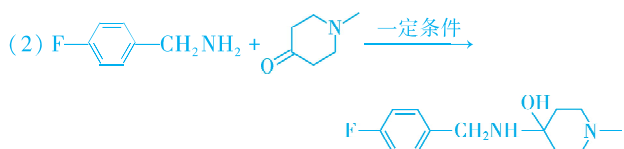
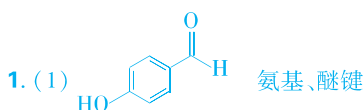
(3) 步骤 b 中反应在  $150^\circ\text{C}$  下进行,高于  $100^\circ\text{C}$ ,超过水浴温度,但在油浴加热的温度范围内,故使用油浴加热;仪器 A 的名称为球形冷凝管;有机反应不易控制,加热时间过长,易产生副产物,产物变质。

(4) a. 酚酞为酸碱指示剂,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液显碱性,溶液为红色,移至大烧杯中后滴加浓盐酸,溶液 pH 减小,到中性时,红色褪去,停止滴入浓盐酸并静置 30 s,观察到其不变色后,进行第二次抽滤。b. 苯酚在水中的溶解度不大,但是会和碳酸钠反应生成易溶于水的苯酚钠,滤饼用稀  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液洗涤(洗涤液与滤液合并),故第一次抽滤时,苯酚钠存在于滤液中,将滤液转移到大烧杯中,在不断搅拌下,逐滴加入浓盐酸,苯酚钠转化为苯酚,会从溶液中析出,第二次抽滤后,滤液中主要含酚酞,则之前未反应的苯酚主要在第二次抽滤中除去。

(5) 由图丙可知,酚酞自身为一种有机弱酸,其在水溶液中易电离产生氢离子,会影响溶液的酸碱性,故使用酸碱指示剂时,通常只在溶液中滴加数滴。

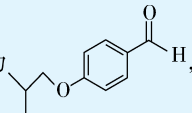

## 题型专练 2 有机合成推断与设计

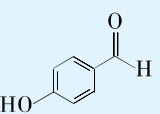
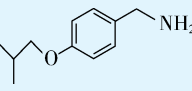
### 刷难关



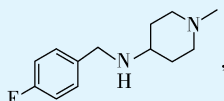
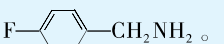
(4) 3 取代反应

**思路导引** 结合反应条件可知, B 发生已知信息中的反应

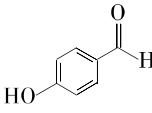
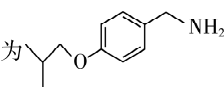
生成 C, 则 B 的结构简式为 , 结合 A 的分子式、B 与  的结构可知, A 与异丁基溴发生取代

反应生成 B, 则 A 的结构简式为 ; C 在一定条件下发生反应生成 D, D 与 C 相比, 多了 2 个 H 原子, 少了 1 个 O 原子, 结合已知信息可知, C 发生第 2 步反应得到 D, D 的结构简式为 ; F 和 G

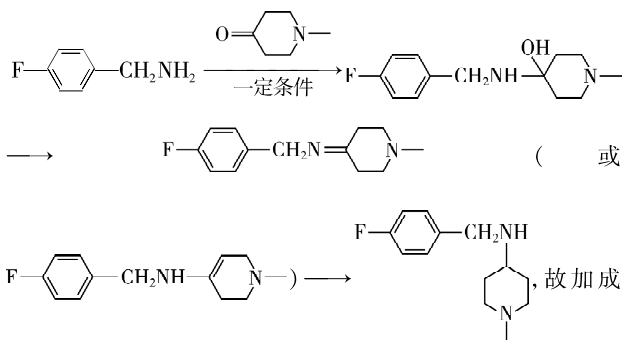
在一定条件下发生反应生成 H, 结合 H 的结构简式与 G 的分子式可知, F 和 G 发生加成反应生成 H, 则 G 为

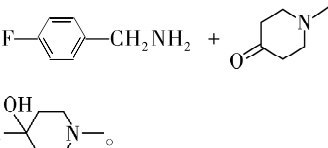
, E→G 反应经历了加成、消去和还原过程, 结合 E 的分子式和 G 的结构可知, E 的结构简式为 。

**【解析】** (1) 由思路导引可知, A 的结构简式为

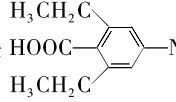
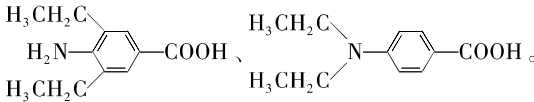
; D 的结构简式为 , 官能团名称为氨基、醚键。

(2) E→G 反应经历了加成、消去和还原过程, 加成反应为酮羰基的加成, 消去反应为羟基的消去反应, 该过程形成双键, 还原反应为双键加氢的反应, 即物质转化过程为

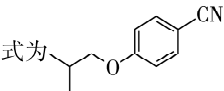


反应的化学方程式为 。

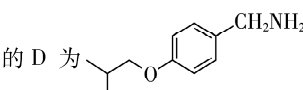
(3) C 除了苯环之外还有 5 个碳原子、1 个氮原子、2 个氧原子和 1 个不饱和度, 则符合条件的 C 的同分异构体中, 苯环侧链中羧基占了 1 个碳原子、2 个氧原子和 1 个不饱和度, 剩余 4 个碳原子均为饱和碳原子, 结合氢原子个数比可知, 其含有两

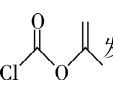
个对称的乙基, 则可能的结构简式是 , 。

(4) I 与异丁基溴发生类似 A→B 的反应, 生成的 J 的结构简

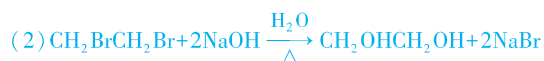
式为 , J 中饱和碳原子采取  $\text{sp}^3$  杂化, 苯环上

的碳原子采取  $\text{sp}^2$  杂化, 氰基中的碳原子采取  $\text{sp}$  杂化, 故杂化方式有 3 种; J 在还原剂  $\text{NaBH}_4$  作用下发生还原反应生成

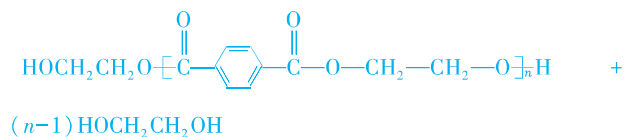
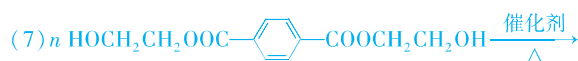
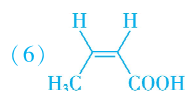
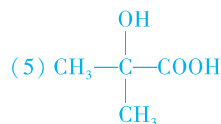
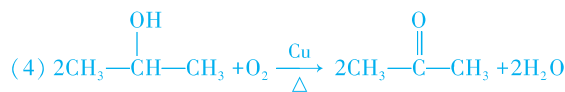
的 D 为 , 结合 K 的结构可知, D 与

 发生取代反应生成 K 和  $\text{HCl}$ , K 和 G 在一定条件下反应生成 H。

## 2. (1) 加成反应



(3) 碳碳双键与酯基



**思路导引** 乙烯与  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  发生加成反应生成 1,2-二溴乙烷, 即 A 为  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ ; A 与  $\text{NaOH}$  溶液共热发生水解反应生成乙二醇, B 为  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ ; 根据已知条件 I, 结合 PET 单体的分子式可知, 乙二醇与  $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$  在催化剂、加热条件下发生反应, 生成  $\text{CH}_3\text{OH}$  (C) 和  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (PET 单体), PET 单体在催化剂、加热条件下发生聚合反应生成 PET 聚酯。根据 PMMA 的结构简式逆推 PMMA 单体为  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ;

C 和 G 反应生成 PMMA 单体, C 为  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 可知 G 为  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ , F 在浓硫酸、加热条件下反应生成 G, 结合已

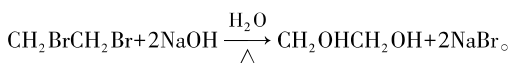
知条件 II, 可知 F 分子中同一个 C 上连有羧基和羟基, 则 F

的结构简式为  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_3$ , E 的结构简式为

$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ; D 与  $\text{O}_2$  在 Cu、加热条件下反应生成 E, 结合 D 的分子式, 可知 D 的结构简式为  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ 。

【解析】(1) 步骤①是乙烯与  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  发生加成反应生成 1,2-二溴乙烷, 反应类型是加成反应。

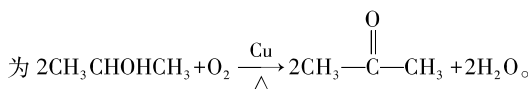
(2) 根据思路导引可知, 步骤②发生反应的化学方程式为



(3) PMMA 单体为  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ , 所含官能团的名称是碳

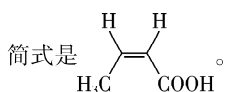
碳双键与酯基。

(4) 由思路导引知, 步骤⑤为 2-丙醇  $\rightarrow$  丙酮, 则化学方程式



(5) 根据思路导引可知, F 的结构简式为  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_3$ 。

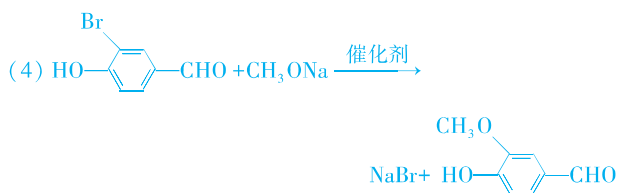
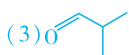
(6) 与 G 具有相同官能团的同分异构体有  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$  和  $\text{HOOCCH}=\text{CHCH}_3$ , 其中为顺式结构的同分异构体的结构



(7) 根据思路导引可知 PET 单体的结构简式为  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 由 PET 单体制备 PET 聚酯时还生成 B 即  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 化学方程式见答案。

### 3. (1) 羟基、羧基

(2) 取代反应



思路导引 A 中的羟基被溴原子取代生成 B, 由已知反应

并结合 B 和 D 的结构可得, C 的结构为  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_3$ ; 结合 E、G

的结构特点可知, E 与溴单质发生取代反应生成 F

$(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-\text{CHO})$ , F 与  $\text{CH}_3\text{ONa}$  发生取代反应生成 G

$(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-\text{CHO})$ , 在一定条件下 G 中  $-\text{CHO}$  转化成

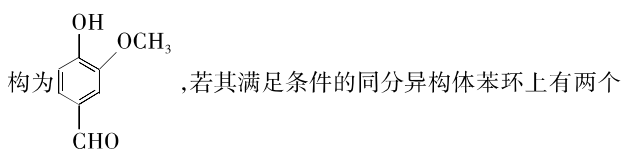
$-\text{CH}_2\text{NH}_2$  生成 H, D 和 H 发生取代反应生成 I。

【解析】(1) 根据结构可知, A 中含有的官能团为羟基、羧基。

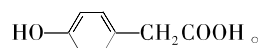
(2) 根据思路导引, E  $\rightarrow$  F 的反应类型为取代反应。

(3) 根据思路导引, C 的结构为  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_3$ 。

(5) 满足①能与  $\text{FeCl}_3$  溶液发生显色反应, 说明存在酚羟基; ②能与碳酸氢钠溶液反应放出气体, 说明存在羧基。G 的结



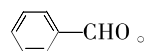
支链, 则为  $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ , 有邻、间、对三种位置关系; 若苯环上有三个支链, 则为  $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOH}$ , 结合“定二移一”的方法, 先固定  $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ , 有邻、间、对三种位置关系, 再分别连接  $-\text{COOH}$ , 分别有 4、4、2 种位置, 可知存在 10 种结构, 共 13 种同分异构体; 其中核磁共振氢谱显示五组峰, 且峰面积比为 2 : 2 : 2 : 1 : 1 的结构简式为



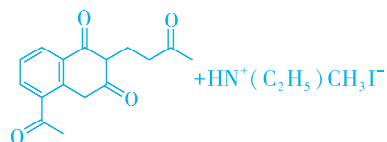
(6) 根据已知信息及产品的结构知, 苯甲醛和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$  发生

Wittig 反应得到产品, 则需先用  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$  制备苯甲醛, 原料

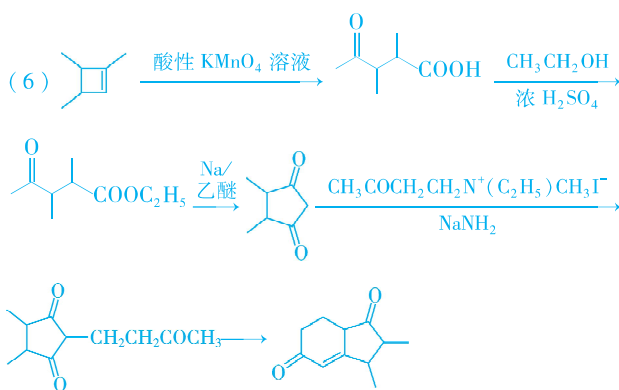
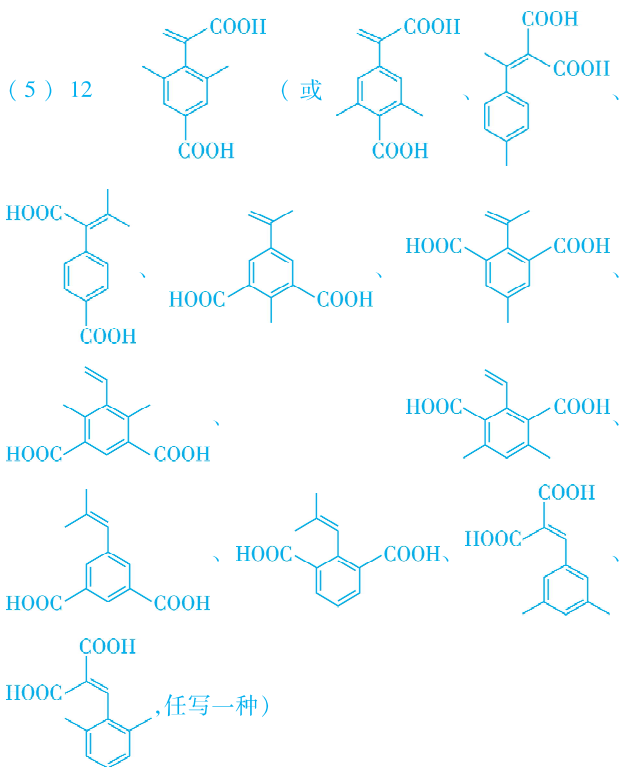
发生卤代烃的水解得到苯甲醇(J), 所选试剂为 NaOH 水溶液, J  $\rightarrow$  K 为苯甲醇的催化氧化, K 为苯甲醛, 结构简式为



### 4. (1) sp



(4) 保护羰基, 防止其被还原



**思路导引** A 的分子式为  $C_{10}H_{10}$ , 不饱和度为 6, 除了苯环还剩余 2 个不饱和度(碳碳双键、碳碳三键或环),  $A \rightarrow B$  发生了傅—克酰基化反应, 结合反应机理可知, C 中与苯环直接相连的  $-COCH_3$  是  $A \rightarrow B$  引入的,  $B \rightarrow C$  发生的是氧化反应, 结合碳碳双键被酸性  $KMnO_4$  溶液氧化的规律可知, A 中含有碳碳双键, 且苯环侧链还含有 1 个环状结构(因为不饱和度为 2), 由此推断 A 的结构简式为

C  $\rightarrow$  D 发生酯化反应, 则 D 的结构简式为

苯环的支链成环生成 E, E 发生取代反应生成 F, F 发生羟醛缩合反应形成一个六元环生成 G, G 发生加成反应生成 H, H 中的酮羰基和乙二醇发生反应生成 I, I 发生还原反应生成 J, J  $\rightarrow$  K 的过程中, 重新生成了酮羰基, 可见  $H \rightarrow I$  反应的目的是保护酮羰基。

**【解析】**(1) ii 中形成的碳正离子形成 2 个  $\sigma$  键, 带一个单位正电荷, 孤电子对数为 0, 其价层电子对数是 2, 为  $sp$  杂化。

(2) 由思路导引可知, A 的结构简式为 ; 由 K 的结构简式可知, K 中含氧官能团的名称为(酮)羰基。

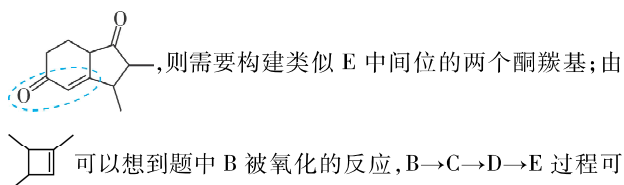


$HN^+(C_2H_5)CH_3I^-$ 。

(4) 由思路导引可知,  $H \rightarrow I$  反应的目的是保护羰基, 防止其被还原。

(5) C 中除苯环外还剩余 3 个不饱和度、6 个碳原子、4 个氧原子, 其同分异构体满足: ①可以使溴的四氯化碳溶液褪色, 说明含有不饱和键; ②1 mol 该同分异构体能与足量的碳酸氢钠反应产生 2 mol  $CO_2$ , 说明其结构中含有两个羧基, 则其结构中一定还含有碳碳双键; ③结构中含有苯环, 且核磁共振氢谱中有 5 组吸收峰, 说明其结构具有一定的对称性, 满足条件的结构简式见答案。

(6) 由题给物质可知, 一定会发生类似  $E \rightarrow F$  的反应, 由此推断目标产物中圈内的结构一定来自羟醛缩合反应, 如图:



可以想到题中 B 被氧化的反应,  $B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$  过程可以构建出两个间位的酮羰基, 故整个流程思路为 被酸

性高锰酸钾溶液氧化为 , 再与乙醇发生酯化

反应生成 , 然后发生类似  $D \rightarrow E$  的反应形

成两个间位的酮羰基, 得到 , 再发生类似  $E \rightarrow F$  的反应

生成 , 最后发生类似  $F \rightarrow G$  的反应生成

目标产物, 具体合成路线见答案。