

## 第九章习题解答

**习题 9-1** 下列每组底物在相同的条件下进行 E2 反应速率较快的是：

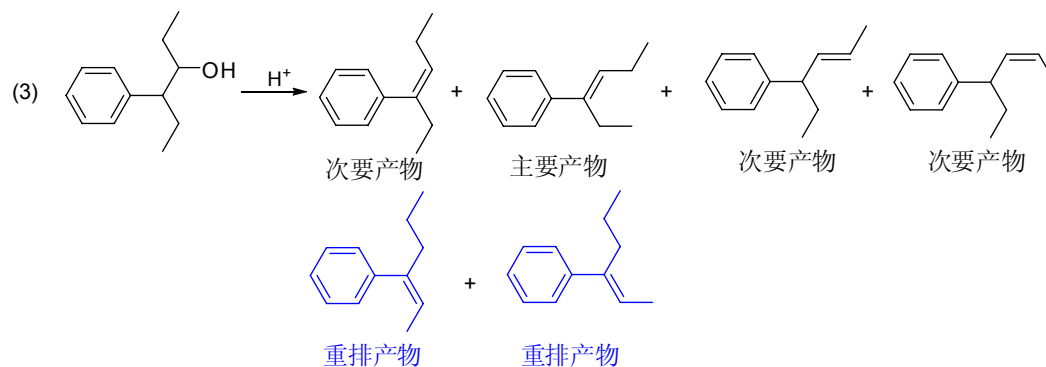
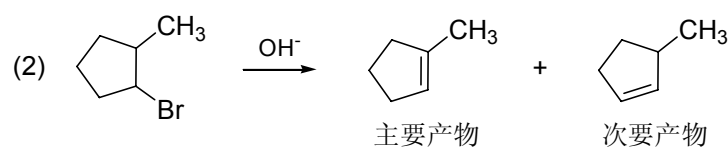
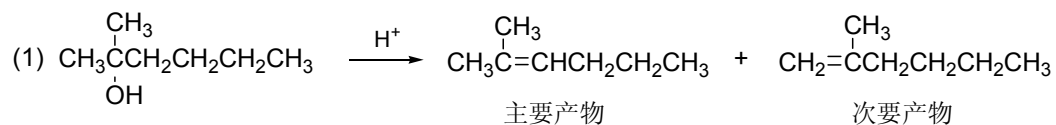
(1) 2-溴丁烷； (2) 2-甲基-2-氯戊烷； (3) 溴代环己烷； (4) 2-苯基-1-溴丙烷。

**习题 9-2** 2-溴丁烷在下列各种碱作用下发生 E2 消去反应的速率快慢顺序是：

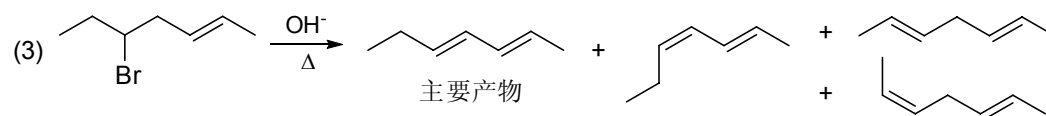
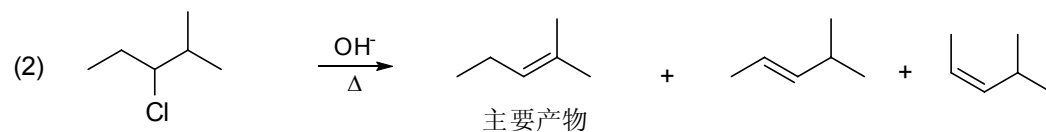
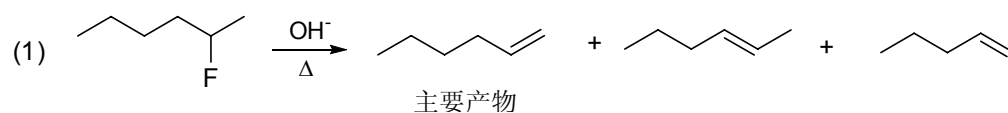
(2) 叔丁醇钠 > (1) 乙醇钠 > (4) 氢氧化钠 > (3) 醋酸钠

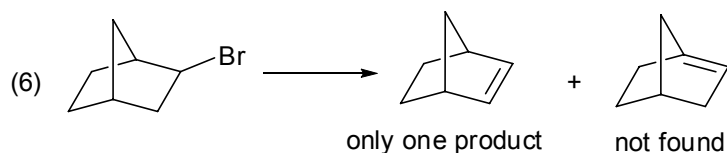
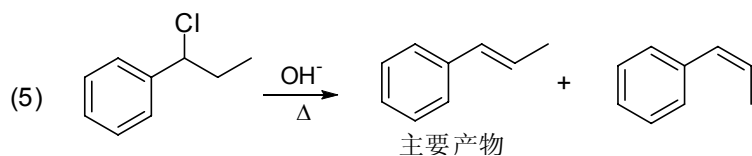
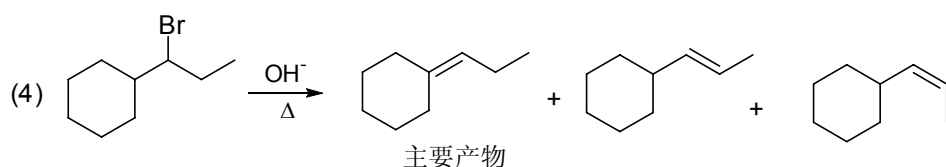
**习题 9-3**

第 (1) 小题应该为：2-甲基-2-己醇



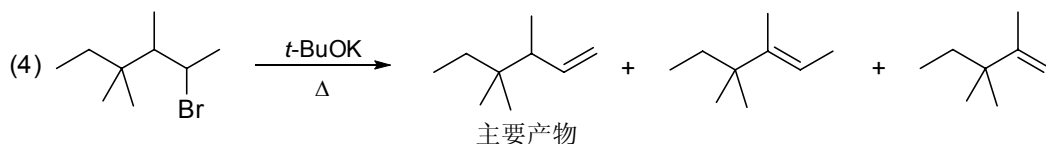
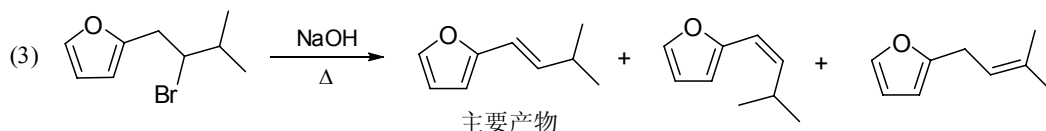
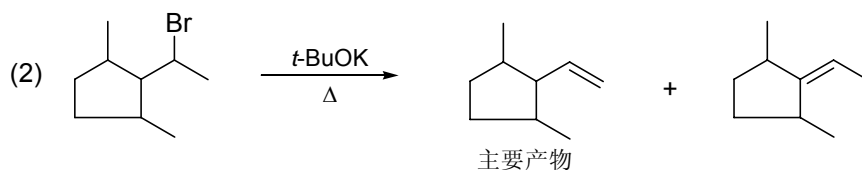
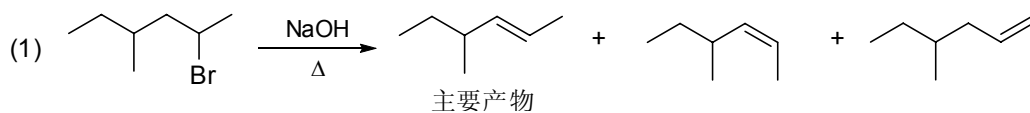
**习题 9-4**





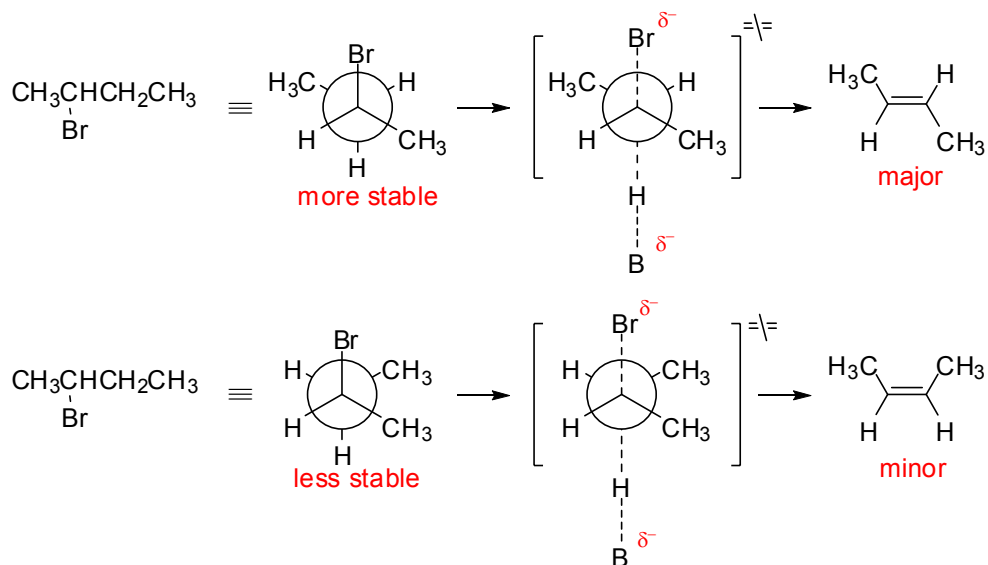
上述桥环卤代烃的桥头碳受环刚性制约，保持在角锥状，难以满足  $sp^3$  杂化碳原子的平面结构要求，因此，消去中只能得到反 Zaitsev 规则的消去产物。

### 习题 9-5

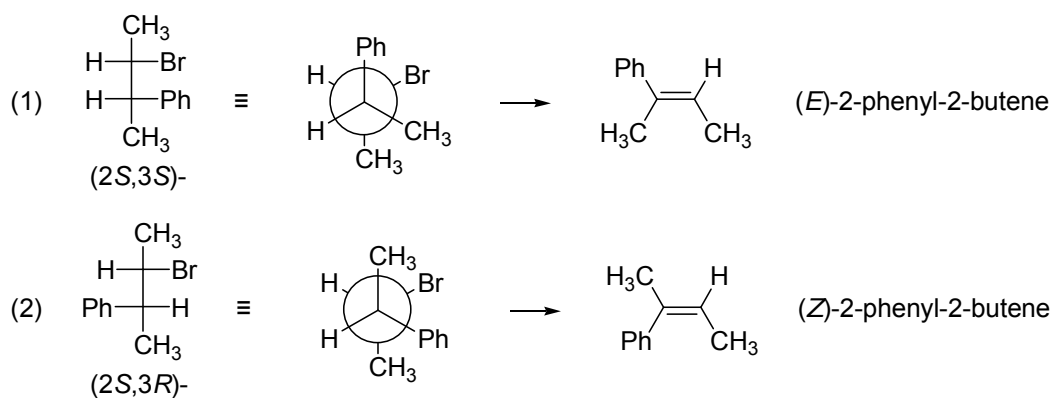


### 习题 9-6

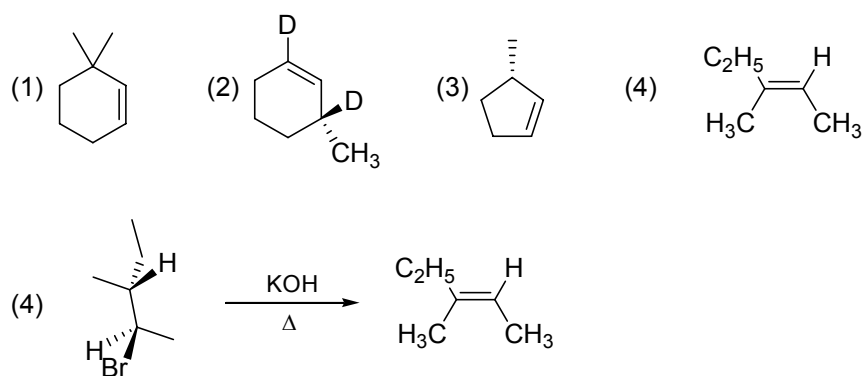
2-溴丁烷的 2-C 是手性碳，以下以 (R) 构型为例，给出过渡态构象，(S) 构型类似。



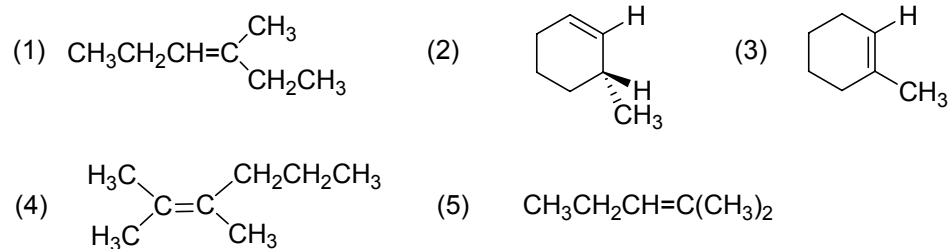
习题 9-7 E2 反应，反式共平面消去为主，因此：



习题 9-8



### 习题 9-9



### 习题 9-10

(1)  $\text{D} > \text{C} > \text{B} > \text{A}$

(2)  $\text{D} > \text{C} > \text{A} > \text{B}$

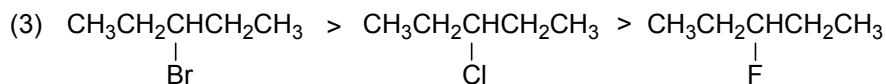
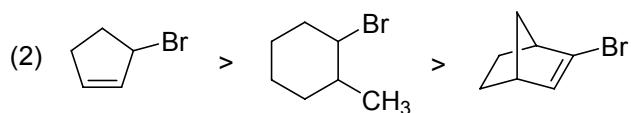
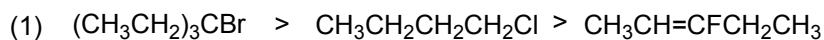
### 习题 9-11

(1) 苄基型；(2) 烯丙型；(3) 乙烯型；(4) 苄基型；(5)  $2^\circ$ ；(6) 芳基型；

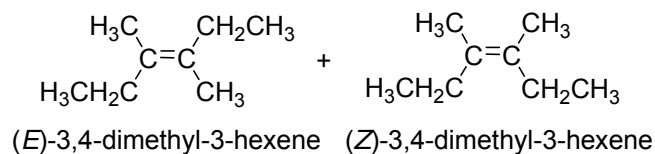
(7) 乙烯型；(8)  $3^\circ$ ；(9)  $1^\circ$ 。

说明：卤素原子直接与双键碳原子相连即为乙烯型，而连接在双键碳原子的邻位碳上即为烯丙型；卤素原子直接与芳环碳相连即为芳基型，而连接在芳环碳原子的邻位碳上即为苄基型。

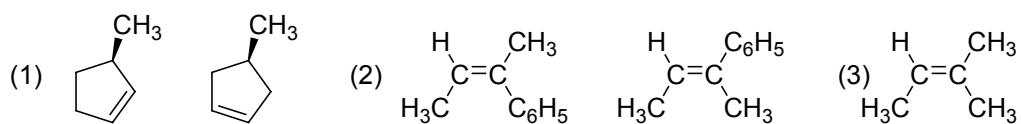
### 习题 9-12



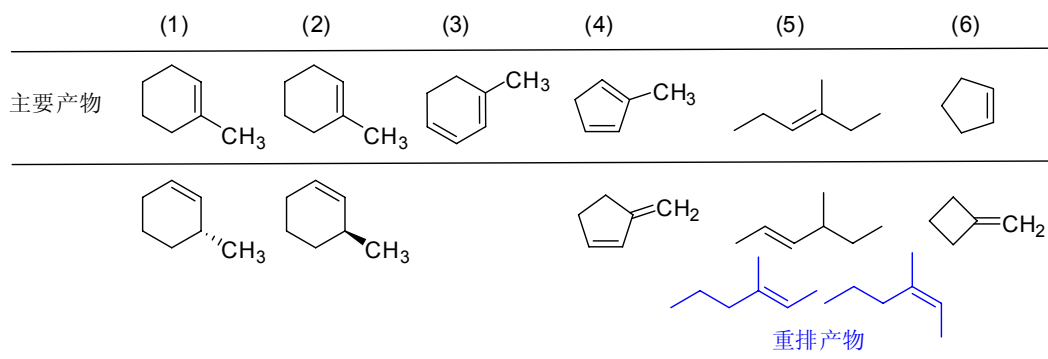
### 习题 9-13



### 习题 9-14



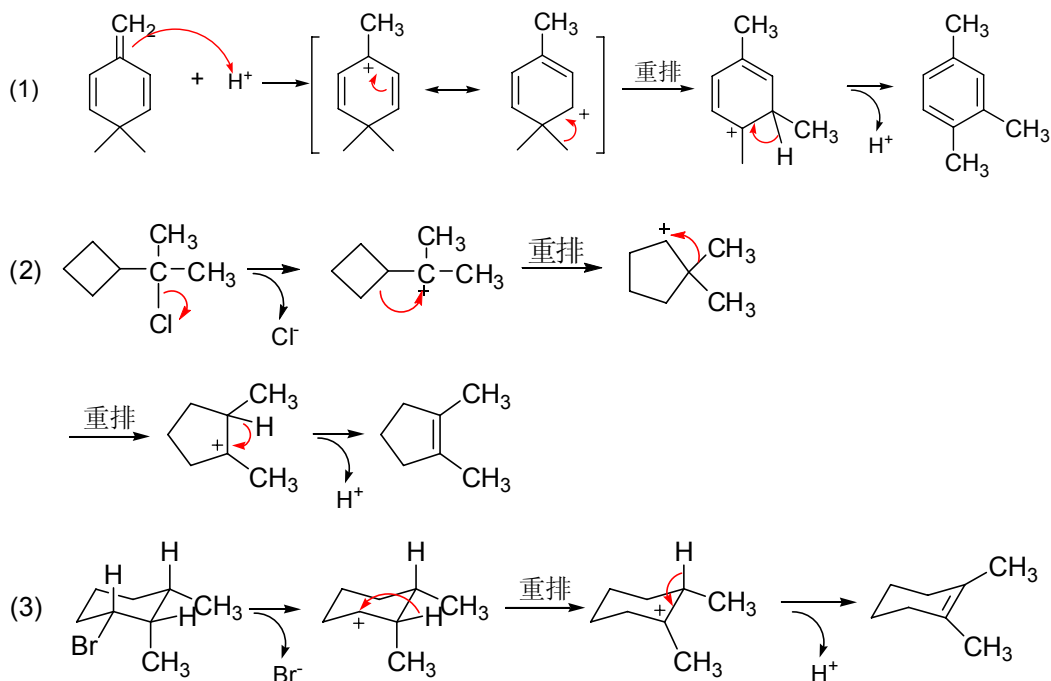
### 习题 9-15



### 习题 9-16

容易发生重排碳正离子有：(1) A、B； (2) A、B。

### 习题 9-17

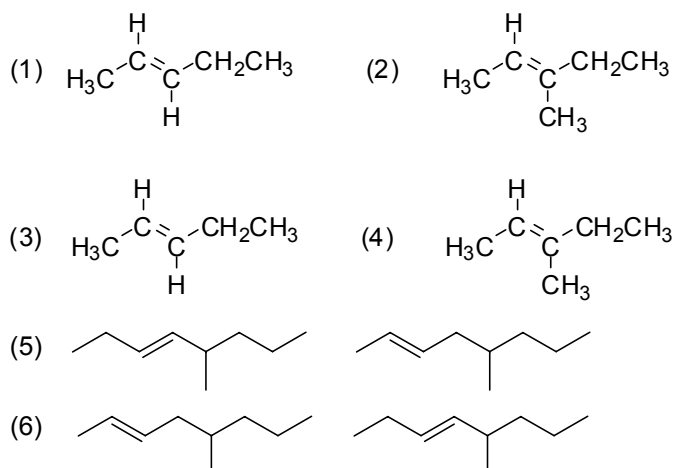


### 习题 9-18

题目应该为 (第 1 版第 3 次印刷有误):



(1)、(3)、(6) 容易以 E2 反应机理进行；(2)、(4)、(5) 容易以 E1 机理进行；以下给出的是主要产物：



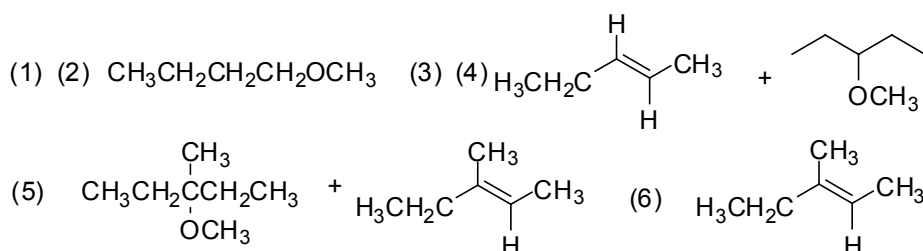
**习题 9-19** 判断下列各组反应哪个  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应比例较高。

(1) 后者高；(2) 前者高；(3) 前者高；(4) 前者高；

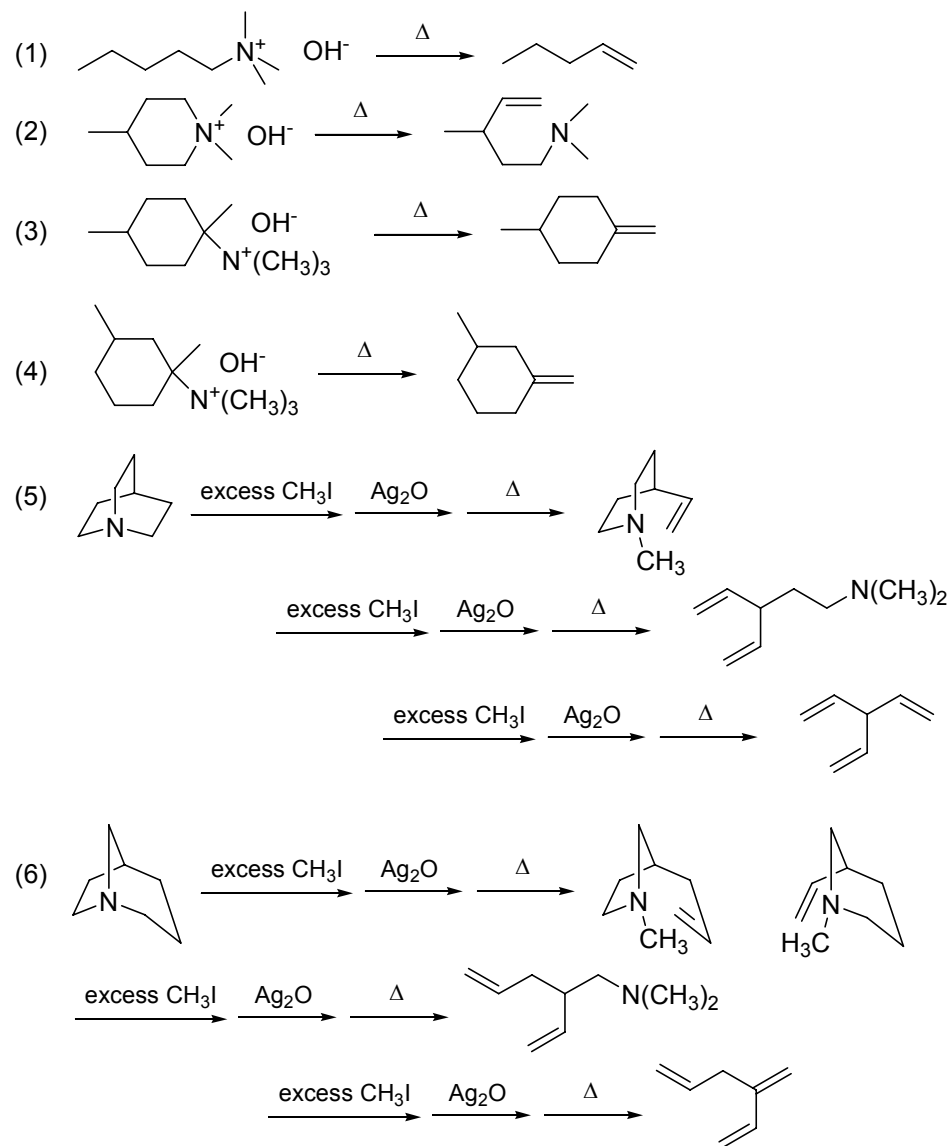
**习题 9-20** 分析该反应在甲醇钠作用下未能按照 E1 机理进行，而 E2 消去要求有反式共平面的氢，该结构之没有，故没能进行消去反应。

**习题 9-21**

(1) 应该修改为 E2/ $\text{S}_{\text{N}}2$  条件；(2) 更倾向发生亲核取代反应；(3) 和 (4) 反应温度有较大影响，温度较高更有利于消去；(5) 有取代，也可能有消去；(6) 更倾向发生消去反应；



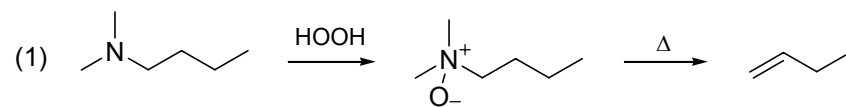
### 习题 9-22

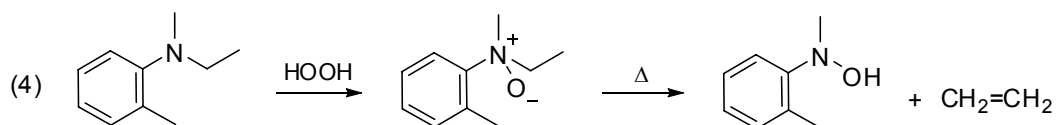
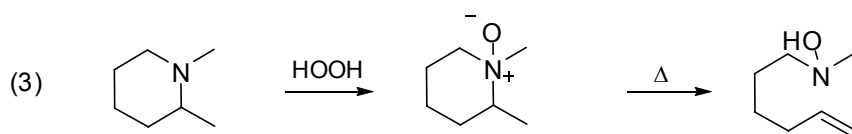
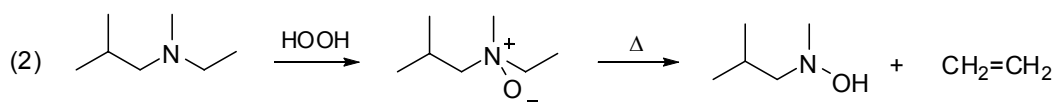


### 习题 9-23

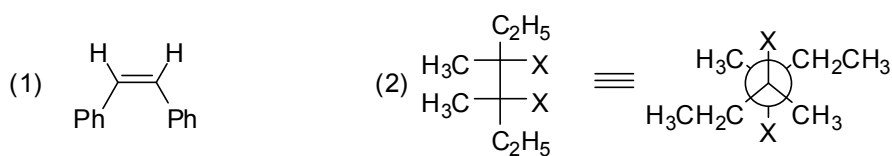
根据反应的区域选择性判断，Cope 消去反应的过渡态更多具有碳负离子特征。

### 习题 9-24





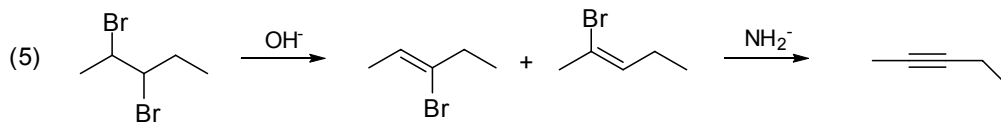
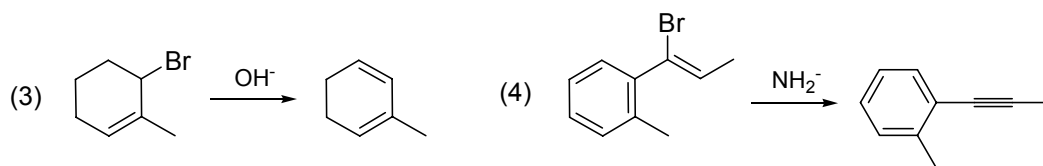
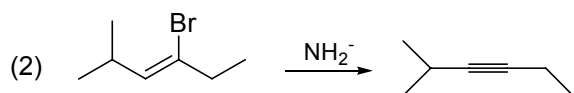
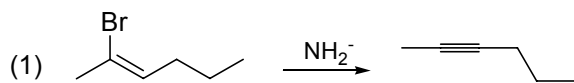
### 习题 9-25



### 习题 9-26

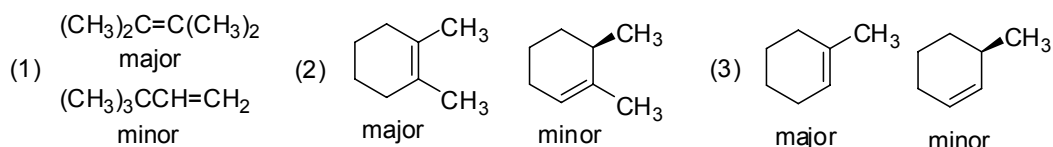
- (1) 能发生反应
- (2) 不能发生反应

### 习题 9-27 完成下列反应

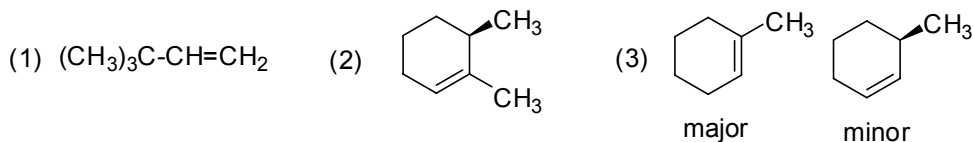


### 习题 9-28 写出下列化合物进行 E1 消去反应的可能产物，并指出哪个是主要产物。





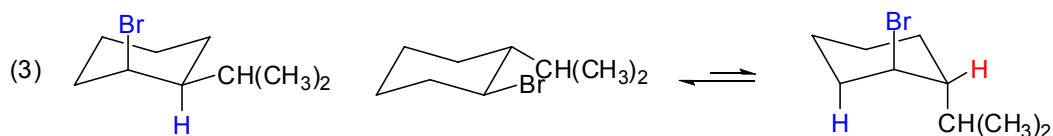
### 习题 9-29



### 习题 9-30

E2 反应速率：(1) 前者快；(2) 前者快；(3) 前者快；(4) 前者快；

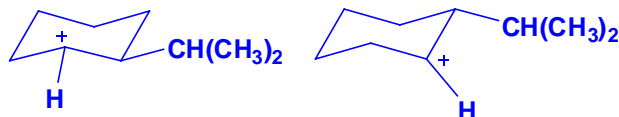
E1 反应速率：(1) 前者快；(2) 前者快；(3) 前者快（起始物能量较高）；(4) 前者快



第 (3) 题务必进行构象分析，才可以得出正确的结论。

进行 E2 反应时，前者的较稳定构象中符合 Zaitsev 规则的 H 正好处于 Br 的反式共平面位置，容易消去；而后者则需要进行构象转化，得到相对不稳定的构象中才有符合反式共平面消去的 H。

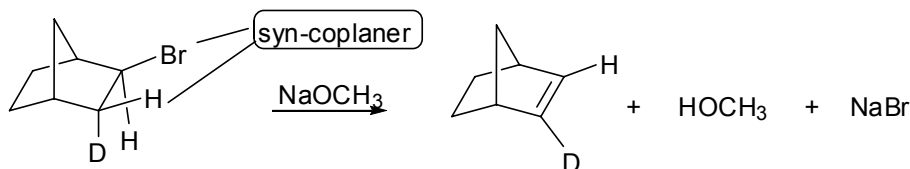
如果发生 E1 消去，则两个化合物得到相同的碳正离子，如下图所示，



前者反应物的较稳定构象势能较后者的高，因为两个取代基一个在 e 键，一个在 a 键，而后者两个取代基均在 e 键。即前者反应物势能较高，故所需活化能较低，反应速率较快。

补充：

对于桥环化合物而言，则受环刚性影响，会出现顺式消去的情况。

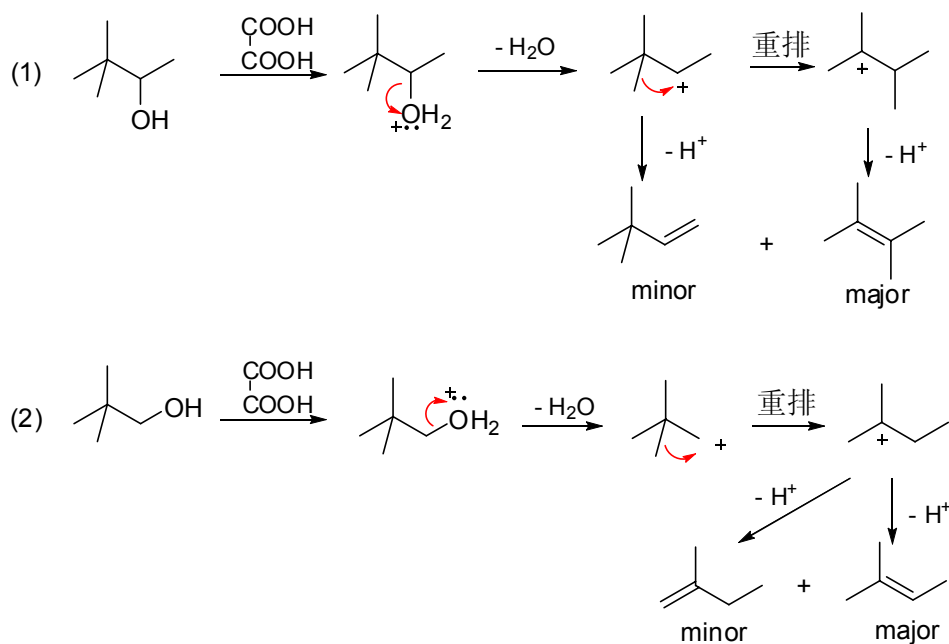


### 习题 9-31

- (1) 前者快，因为碱性强；
- (2) 后者快，因为  $2^\circ$  碳正离子稳定；
- (3) 后者快，因为  $3^\circ$  碳正离子稳定；
- (4) 后者快，因为烯丙型碳正离子稳定，产物也稳定；
- (5) 前者快，因为离去基团容易离去。

### 习题 9-32

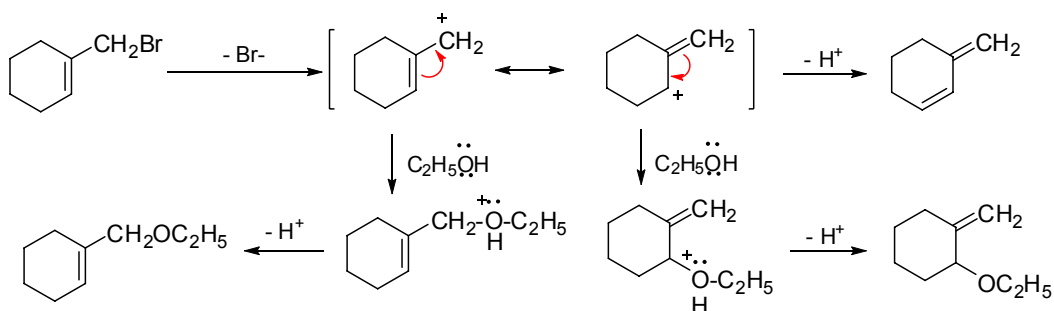
应该均发生 E1 消去反应，重排产物为主



### 习题 9-33

不是经过 E1 历程，因为没有重排产物的生成。

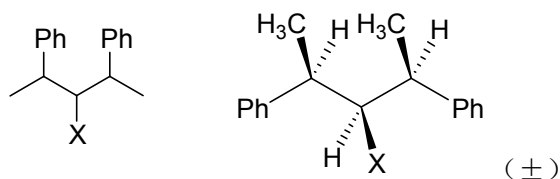
### 习题 9-34



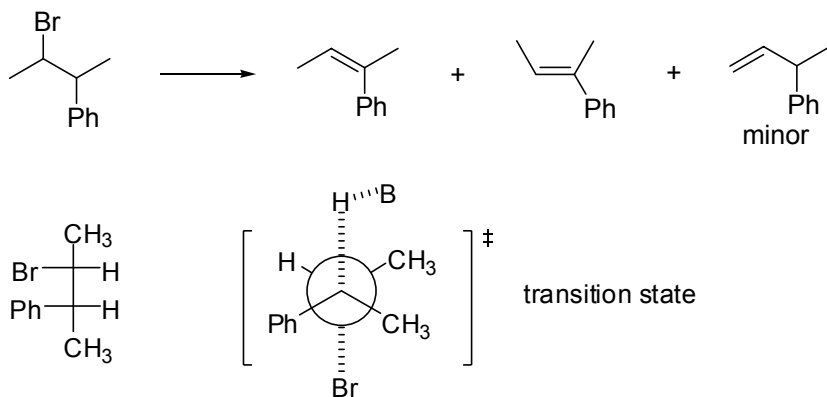
### 习题 9-35

- (1) 后者更倾向于发生消去反应，因为后者的碱性很强；
- (2) 前者更倾向于发生消去反应，碱的体积比较大；
- (3) 后者更倾向于发生消去反应，在非质子性极性溶剂试剂的亲核活性较高；
- (4) 二氯亚砷以取代为主，三氯氧磷以消去为主。

### 习题 9-36



### 习题 9-37



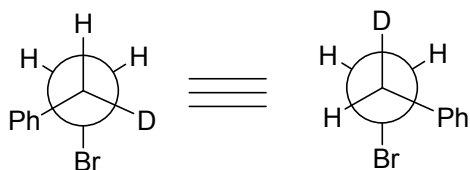
反式共平面的要求决定了反应产物一定是甲基在双键的同侧，即苯环与氢同侧，位阻较小，TS 较稳定。

(2S, 3S)-2-溴-3-苯基丁烷是(2R, 3R)-2-溴-3-苯基丁烷的对映异构体，因此，在同样条件下的消去产物也是甲基处在双键的同侧。

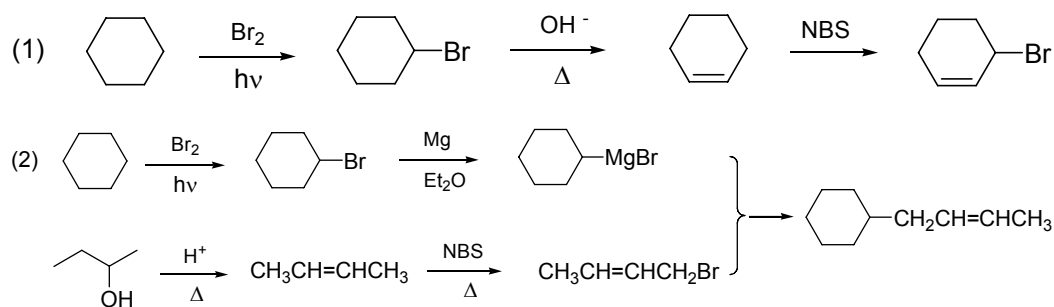
### 习题 9-38

因为C—H键能比C—D键能小，优先断裂C—H键，属同位素效应导致的结果，而非立体化学因素所致。

右侧的两个构象中Br与H或D都处于反式共平面位置，且能量高低类似。



### 习题 9-39



### 习题 9-40

