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

(1)
$$CH_3$$
 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CH_5 CH

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:

(2)
$$Ph$$
 $=$ H CH_3 H $=$ H CH_3 H CH_3 H CH_3 Ph CH_3 (Z) -2-phenyl-2-butene $(2S,3R)$ -

(4)
$$H_{Rr}$$
 \rightarrow $H_{3}C$ $C_{2}H_{5}$ $H_{3}C$ $C_{1}H_{3}$

(1)
$$CH_3CH_2CH=C$$
 CH_3
 CH_2CH_3
(2)
 CH_3
 CH_3
 CH_3

(4)
$$H_3C$$
 $CH_2CH_2CH_3$ (5) $CH_3CH_2CH=C(CH_3)_2$ $CH_3CH_2CH=C(CH_3)_2$

习题 9-10

- (1) D > C > B > A
- (2) D > C > A > B

习题 9-11

- (1) 苄基型; (2) 烯丙型; (3) 乙烯型; (4) 苄基型; (5) 2°; (6) 芳基型;
- (7) 乙烯型; (8) 3°; (9) 1°。

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

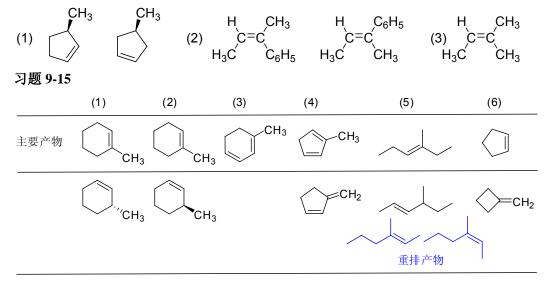
(1) $(CH_3CH_2)_3CBr > CH_3CH_2CH_2CI > CH_3CH=CFCH_2CH_3$

(2)
$$\longrightarrow$$
 Br \longrightarrow CH₃ \longrightarrow Br

习题 9-13

$$H_3C$$
 CH_2CH_3 H_3C CH_3 $C=C$ $+$ $C=C$ CH_3CH_2C CH_3CH_3

(E)-3,4-dimethyl-3-hexene (Z)-3,4-dimethyl-3-hexene



容易发生重排碳正离子有: (1) A、B; (2) A、B。

习题 9-17

$$(1) \begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{4} \\ CH_{5} \\ C$$

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 S_N2 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/SN2 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;

(1) (2)
$$CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_3$$
 (3) (4) H_3CH_2C H CH_3 $+$ OCH_3 (5) $CH_3CH_2CCH_2CH_3$ $+$ H_3CH_2C CH_3 CH_3

习题 9-23

excess CH₃I

 Ag_2O

excess CH₃I

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。

$$(1) \qquad \stackrel{\mathsf{HOOH}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\stackrel{\mathsf{N}^{+}}{\longrightarrow}}{\bigcirc} \qquad \stackrel{\Delta}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{}{\longrightarrow} \qquad$$

(2)
$$\stackrel{|}{\stackrel{}{\longrightarrow}}$$
 $\stackrel{|}{\stackrel{}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{|}{\stackrel{}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{|}{\stackrel{}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{|}{\stackrel{}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{|}{\longrightarrow}$ $\stackrel{|}{$

$$(3) \qquad \stackrel{\mathsf{HOOH}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{O}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{HO}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{HO}$$

$$(1) \quad \stackrel{\mathsf{H}}{\underset{\mathsf{Ph}}{\bigvee}} \stackrel{\mathsf{H}}{\underset{\mathsf{Ph}}{\bigvee}} \qquad \qquad (2) \stackrel{\mathsf{H}_3\mathsf{C}}{\underset{\mathsf{H}_3\mathsf{C}}{\bigvee}} \stackrel{\mathsf{C}_2\mathsf{H}_5}{\underset{\mathsf{C}_2\mathsf{H}_5}{\bigvee}} \qquad \equiv \underset{\mathsf{H}_3\mathsf{C} \mathsf{H}_2\mathsf{C}}{\overset{\mathsf{X}}{\underset{\mathsf{X}}{\bigvee}}} \overset{\mathsf{C}\mathsf{H}_2\mathsf{C}\mathsf{H}_3}{\underset{\mathsf{X}}{\bigvee}}$$

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

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ \hline \end{array}$$

$$(3) \qquad \stackrel{\mathsf{Br}}{\longrightarrow} \qquad (4) \qquad \stackrel{\mathsf{NH}_2^-}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{NH}_2^-}{\longrightarrow} \qquad \qquad \\$$

$$(5) \qquad \stackrel{\mathsf{Br}}{\longleftarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{OH}^-}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{Br}}{\longleftarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{NH}_2^-}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\mathsf{NH}_2^-}{\longrightarrow$$

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。

(1)
$$(CH_3)_3C-CH=CH_2$$
 (2) CH_3 (3) CH_3 major minor

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

(3)
$$H$$
 $CH(CH_3)_2$ H $CH(CH_3)_2$ H $CH(CH_3)_2$

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。

- (1) 前者快, 因为碱性强;
- (2) 后者快, 因为 2° 碳正离子稳定;
- (3) 后者快, 因为 3° 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

(1)
$$\begin{array}{c} COOH \\ COOH \\ COOH \\ \end{array}$$
 $\begin{array}{c} -H_2O \\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \underline{\underline{\text{minor}}} \\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \underline{\underline{\text{minor}}} \\ \end{array}$ $\begin{array}{c} \underline{\underline{\text{minor}}} \\ \end{array}$

(2) OH
$$\frac{\text{COOH}}{\text{COOH}}$$
 $\frac{\text{Th}}{\text{COOH}}$ $\frac{\text{Th}}{\text{COOH$

习题 9-33

不是经过 E1 历程, 因为没有重排产物的生成。

- (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) 二氯亚砜以取代为主,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。

$$(1) \qquad \begin{array}{c} Br_2 \\ hv \end{array} \qquad \begin{array}{c} Br \\ \Delta \end{array} \qquad \begin{array}{c} NBS \\ Br \end{array} \qquad \begin{array}{c} NBS \\ Br \end{array} \qquad \begin{array}{c} NBS \\ Br \end{array} \qquad \begin{array}{c} Br_2 \\ hv \end{array} \qquad \begin{array}{c} Br \\ Br \end{array} \qquad \begin{array}{c} Br_2 \\ Br \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2CH = CHCH_2Br \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2CH_2CH_2Br \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2CH_2Br = CHCH_2Br \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2CH_2Br = CHCH_2Br =$$