(一) 教材练习题

4 1

$$HC \equiv CCH_2CH_2CH_3$$
 $CH_3CHC \equiv CH$ $CH_3CH_2C \equiv CCH_3$ CH_3

- 4.2 无。
- 4.3 (1) 1,5-己二烯-3-炔 (2) 二(1-环己烯基) 乙炔 (3) 3-环戊基-1-丙炔

- 4.4 (1) $CH > CH_2 > CH_3$
- (2) CHCl > CH > C≡CH
- 4.5 (1) 与格氏试剂能反应, 其它不能, 因酸度不够。
- (2) 原料在碱性条件下得到烯烃,加溴后得二溴代物,NaNH2作用下得炔钠,水解 后得目标产物。

4.6

(1) $HC \equiv CCH_2CH_2CH_3$ (2) $CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$

4.7

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \end{array} \right\} \xrightarrow{\begin{array}{c} \text{Br}_2 \\ \text{(褪色)} \end{array}} \begin{array}{c} \text{Ag(NH}_3)_2^+ \\ \text{(卣)} \end{array}$$

4.8

(1)
$$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} \xrightarrow{OH^-} CH_3(CH_2)_2C \equiv CH$$

(2)
$$CH_3CH=CH_2$$
 \xrightarrow{NBS} $BrCH_2CH=CH_2$

$$CH_3CH = CH_2 \xrightarrow{Br_2} \xrightarrow{OH^-} \xrightarrow{NaNH_2} CH_3C \equiv CNa$$

$$CH_3C \equiv CNa + BrCH_2CH = CH_2 \longrightarrow CH_3C \equiv CCH_2CH = CH_2$$

(3)
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} \xrightarrow{\textcircled{1}Br_2} \xrightarrow{NaNH_2} NaC \equiv CNa$$

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow{NaC \equiv CNa} CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$$

(4)
$$CH_3(CH_2)_7Br \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3(CH_2)_5CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3(CH_2)_5CHCH_2Br$$

$$\xrightarrow{\text{NaNH}_2}$$
 CH₃(CH₂)₅C \equiv CNa $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ CH₃(CH₂)₅C \equiv CH

4.9 (1) B 较稳定;(2) A 较稳定。

CH₃ (1) $(CH_3)_2CCH_2CH = CHCH_3$ BrCH₂CCH₂CH=CHCH₃ Вr Вr Br Br (2) $CH_3C = CHCHCH_2CH_3$ $BrCH_2C = CHCHCH_2CH_3$ ĊН3 ĊН3 原因如下: $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CCH} = \text{CHC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{H}^+} \left[\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 \overset{+}{\text{CCH}} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3 & \longrightarrow & \text{CH}_3\text{C} = \text{CH} \overset{+}{\text{CH}} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \overset{+}{\text{CH}}_3 & \overset{+}{\text{CH}}_3 & \overset{+}{\text{CH}}_3 \end{array} \right]$ 4.11 (1) 吸电子 (2) 吸电子 (3) 给电子 (4) 吸电子 (二) 教材习题 1. (1) $HC \equiv CCH_2C \equiv CCH_3$ (2) $\nearrow C \equiv CH$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ HC \equiv CC(CH_2)_2CH_3 \\ & CH_3CH = CC \equiv CH \\ CH_2CH_3 \end{array}$ 2. (1) 4-甲基-3-异丙基-1-戊炔 (2) 5,6-二甲基-3-正丁基-1-庚炔 (3) 2-甲基-1,6-庚二烯-3-炔 (4) (Z)-3-乙基-4-异丙基-1,3-己二烯-5-炔 (5) (3E,7Z)-3,4-二甲基-3,7-癸二烯 (6) 1-环己基-1-丙炔 3. (1) (a) CH_3COOH (b) CO_2 (c) $CH_3COCOOH$ (d) CH₃COCHO (e) HCHO (f) CH₃CHO (2) (a) Li/NH₃(l) (b) CH₃C \equiv CCH₃ (c) H₂/lindlar cat. (3) (a) $(CH_3)_2CCH = CH_2$ (b) $CH_2 = CCH = CH_2$ ĊН₃ (a) CH₃CH=CHCHCH=CH₂ (b) CH₃CHO ĊН₃ (c) OHCCHCHO CH₃ (d) HCHO (5) $CH_2 = CH(CH_2)_3C(CH_3)_2$ (6) (a) $CH_3C = CH$ (b) CH_3COCH_3

(9)
$$O$$
 (10) CN $CH = CH_2$

4.

A.
$$C=C$$
 CH_3
 $C=C$
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

- 5. 乙烯型卤代烃活性降低。
- 6. $CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$

7.

(1)
$$HC \equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} HC \equiv CNa \xrightarrow{n-C_3H_7Br} \xrightarrow{H_2O} CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$(2) \qquad \left(\begin{array}{c} + \end{array}\right) \stackrel{CN}{\longrightarrow} \xrightarrow{A} \stackrel{H^+/H_2O}{\longrightarrow}$$

(3)
$$CH_3CH_2C \equiv CH \xrightarrow{HCl} \xrightarrow{HI} CH_3CH_2CCH_3$$

(4)
$$CH_3CH_2C \equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} \xrightarrow{n-C_4H_9Br} \xrightarrow{Li/NH_3} \xrightarrow{H} C=C$$

$$C_2H_5 \qquad H$$

- 8. 因为—C—C≡C—C—是线性的,不可能仅靠两个碳原子将其连成环炔,最小的环炔为环庚炔。
- 9. 从(A)的不饱和度为 3 及用 $AgNO_3/NH_3\cdot H_2O$ 处理得白色沉淀, 提示(A)含有 1 个叁键(且在端位,即含有炔氢)和一个双键;再根据

说明叁键和双键在端位,这也与题中说的无顺反异构体相符。综合上述事实提示(A)的可能 结构为:

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 \\ CH_2 = CH(CH_2)_2C \equiv CH & CH_2 = CCH_2C \equiv CH & CH_2 = CHCHC \equiv CH \\ \end{array}$$

但只有(2)的氧化产物中含羰基,因此(A),(B)和(C)的结构为:

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 & O \\ CH_2 = CCH_2C \equiv CH & CH_2 = CCH_2CH = CH_2 & CH_3CCH_2COOH \\ (A) & (B) & (C) \end{array}$$

10.
$$(3) > (5) > (1) > (2) > (4)$$

11.

- $(1) \quad CH_3CH_2CH = CH_2 \qquad (2) \quad CH_3CH_2CH_2CH_3$
- (3) $BrCH_2CH = CHCH_2Br$ $BrCH_2CHCH = CH_2$
- BrCH₂CHCHCH₂Br (5) CH₃CHCH=CH₂ CH₃CH=CHCH₂Cl $\overset{1}{\text{Br}}$
- (6) 2HCHO OHC-CHO

12.

(1)
$$CH_3CH=CHCH=CHCH_3$$
 (2) $CH_3CHCHCHCHCH_3$ Br Br Br Br Br Br Br

13.

$$HC \equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} HC \equiv CNa$$
 $CH_3CH = CH_2 \xrightarrow{NBS} BrCH_2CH = CH_2 \xrightarrow{ROOR} Br(CH_2)_3Br$

$$Br(CH_2)_3Br \xrightarrow{HC \equiv CNa} HC \equiv C(CH_2)_3C \equiv CH \xrightarrow{H_2O} CH_3C(CH_2)_3CCH_3$$

14.

A.
$$HC = CC = CH_2$$
 B. $CH_2 = CCH = CH_2$ C. $(CH_3)_2CCH = CH_2$ CH₃ Br