(一) 教材练习题

8.1

8.2

- 1. 甘油 > 环己醇 > 氯代环己烷 > 环己烷 (理由略)
- 2. 乙二醇 > 正丁醇 > 正戊醇 > 正丁烷 (理由略)
- 8.3 结构为叔丁醇。

8.4

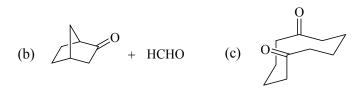
$$\begin{array}{c}
 & \xrightarrow{\text{Br}} & \xrightarrow{\text{Br}} \\
 & \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3} \\
 & \xrightarrow{\text{CH}_3} & \xrightarrow{\text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}_3} \\
 & \xrightarrow{\text{CH}_3\text{C}}
\end{array}$$

8.5

(1)
$$CH_3$$
 (2) $CH_2CH_2CH_2CH_3$

8.6

(1)(b)、(c)可被高碘酸氧化,产物分别为:



(2) 可以得到 5 种产物,分别为 a、b、c、d 和 e。过程如下:

$$\begin{array}{c} CH_3\\ CH_3CH_2CH=CCH_3\\ \\ DC_2H_5\\ CH_3CH_2CHCHCH_3\\ \\ CH_3\\ \\ DC_2H_5\\ \\ CH_3CH_2CH_2C=CH_2\\ \\ CH_3\\ \\ DC_2H_5\\ \\ CH_3CH_2CH_2CCH_3\\ \\ CH_3\\ \\ DC_2H_5\\ \\ DC_2H_5\\$$

从这些反应说明,碳正离子可与亲核试剂反应,可消除β-H,也可以发生重排生成新的 碳正离子。

- 8.7 对硝基苯酚 > 对氯苯酚 > 苯酚 > 对甲基苯酚
- 8.8 当硝基与酚羟基处于邻位或对位时,硝基除了表现出强的吸电子诱导效应外,还能够通过强的吸电子共轭效应使得苯氧负离子的负电荷离域到硝基的氧原子上,因此使得其酸性大大增强。在间硝基苯氧负离子中,氧原子上的负电荷不能通过共轭效应得到分散,只有硝基的强吸电子诱导效应发挥分散电荷的作用,因此间硝基苯氧负离子虽然比苯氧负离子稳定,但不如邻、对位异构体稳定。
- 8.9 用(3)最佳。由教材表 8-2 查知对甲基苯酚和 2,4-二硝基苯酚的 pKa值分别为 10.17 和 3.96,故最佳条件应在两者之间。此时对甲基苯酚溶于有机相而 2,4-二硝基苯酚呈负离子状态溶于水相中。
 - 8.10 间位取代苯酚。因为邻对位取代基除诱导效应外,还可能有共轭效应。

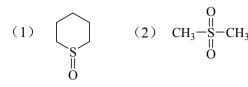
8.11

$$\longrightarrow [\bigcirc 0] \longrightarrow [\bigcirc 0]$$

8.12

8.13 因为苯酚容易被空气中的氧氧化为对苯醌而显粉红色。可采取重结晶法提纯。

8.16



(二) 教材习题

1.

- (1) 4-甲基-2-戊醇
- (2) 3,5-二甲基-3-己醇
- (3) 3-巯基-1-丙醇

- (4) (S)-3-巯基-1,2-丙二醇
- (5) 丙烯基烯丙基醚
- (6) 苯基异丙基醚

- (7) 二苯硫醚
- (8) 7-甲基-6-乙基-5-甲氧基-2-辛烯
- (9) 5-甲基-2-环己烯-1-醇 (10) 1,2-二甲基环氧乙烷
- (11) 4-硝基-3-甲氧基苯酚

2.

- (1) $(CH_3)_2CHCH_2OH$ (2) $(CH_3)_2CHCH_2OC(CH_3)_3$

$$(4) \quad CH_3 - \overset{O}{S} - CH_3$$

$$\begin{array}{c}
O_1 \\
O_2 \\
NO_2
\end{array}$$

$$(10) \qquad \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$$

- 3. (1) d > b > a > c > e
- (2) d > c > a > b > e (3) d > c > e > a > b

(3) CH₃CCH₂CH₃

- (4) d > b > c > a
- (5) c > b > e > f > d > a

$$(1) \begin{array}{c} CH_3 \\ C=CHCH_3 \end{array} \\ (2) \begin{array}{c} CI \\ \\ H \\ (CH_2) \end{array}$$

5. 略

$$(3) \qquad \begin{array}{c} CH_2OH \\ H^+ \\ -H_2O \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2^+ \\ H^- \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 \\ H^+ \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_4 \\ CH_4 \\ CH_5 \\ C$$

CH₃

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

 CH_3

7.

- (1) CH₃CHCH₂OH
 Br
- $\begin{array}{ccc} \text{(2)} & \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ & \text{OH} \end{array}$
- $\begin{array}{ccc} \textbf{(3)} & \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ & \text{OH} \end{array}$

CH₃

- (4) CH₃CH₂CH₂CHCH₃ OH
- (5) CH₃CHCH₂OH OC₂H₅
- (6) CH₃CHCH₂OPh OH

(1)
$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{Na} (CH_3)_3CONa$$
 $CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br$ $(CH_3)_3CONa + CH_3CH_2Br \xrightarrow{} (CH_3)_3COCH_2CH_3$

(3)
$$\stackrel{\text{Cl}}{\longleftarrow}$$
 $\stackrel{\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4}{\longleftarrow}$ $\stackrel{\text{Cl}}{\longleftarrow}$ $\stackrel{\text{NO}_2}{\longleftarrow}$ $\stackrel{\text{分离出对位}}{\longleftarrow}$ 取代产物

$$\begin{array}{c|c} OH & Cl \\ \hline & + & \\ \hline & NO_2 \\ \end{array}$$

(4)
$$CH_2 = CHCH_3 \xrightarrow{Br_2} CH_2 = CHCH_2Br \xrightarrow{H_2O/OH^-} CH_2 = CHCH_2OH$$

9.

$$(3) \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \qquad \qquad (4) \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array}$$

10. A 的结构为:

相关的化学反应式:

$$\begin{array}{c} \text{Cl} & \text{OH} & \text{ONa} \\ \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 & \stackrel{\text{HCl}}{\longleftarrow} \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 & \stackrel{\text{Na}}{\longleftarrow} \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 + \text{H}_2 \uparrow \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{OH} & \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 & \stackrel{\text{CH}_2\text{SO}_4}{\longleftarrow} \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 & \text{OHOH} \\ \text{CH}_3\text{CHCHCHCH}_3 & \stackrel{\text{KH}_2\text{SO}_4}{\triangle} & \text{(CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_3 & \text{KKMnO}_4 & \text{(CH}_3)_2\text{C} - \text{CHCH}_3 \\ \stackrel{\text{CH}_3}{\longleftarrow} & \text{CH}_3\text{CCH}_3 & + \text{CH}_3\text{CHO} & \text{CH}_3\text{CHO} \\ \end{array}$$

11. (A)的酚羟基与硝基处于邻位,可形成分子内氢键,易挥发,可随水蒸汽蒸出; (B)可通过分子间氢键形成缔合体,挥发性小,沸点高,不易随水蒸汽蒸出。

$$(A) \begin{array}{c} O^{\bullet} \\ O^{\bullet} \\ CH_{3} \end{array} \qquad (B) \begin{array}{c} OH \\ CH_{3} \\ NO_{2} \end{array}$$