**第三章 烃的衍生物**

**第五节 有机合成**

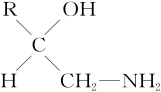
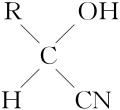
一、构建碳骨架

1．碳链的增长

(1)炔烃与HCN加成：CH≡CHCH2==CHCNCH2==CHCOOH

丙烯腈 丙烯酸

(2)醛或酮与HCN加成

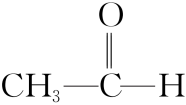
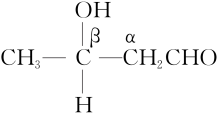
(1∶2加成)

羟基腈 氨基醇

带正电荷的原子或原子团连接在氧原子上，带负电荷的原子或原子团连接在碳原子上。

(3)羟醛缩合反应

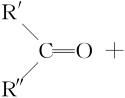
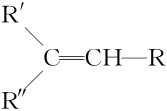
醛分子中在醛基邻位碳原子上的氢原子(α-H)受羰基吸电子作用的影响，具有一定的活泼性。分子内含有α-H的醛在一定条件下可发生加成反应，生成β-羟基醛，该产物易失水，得到α，β-不饱和醛。

＋H3CHOCH3—H==HCHO＋H2O

2．碳链的缩短

氧化反应可以使烃分子链缩短。

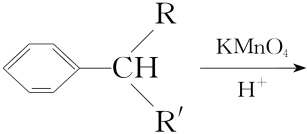
(1)烯烃

HOOC—R。

(2)炔烃

RC≡CHRCOOH。

(3)芳香烃

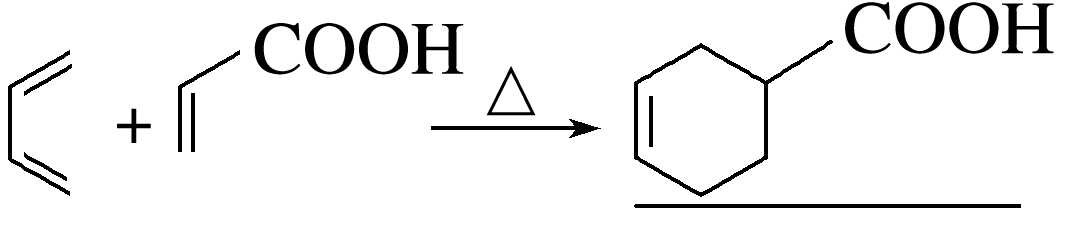
。

与苯环相连的碳原子上至少连有一个氢原子才能被酸性高锰酸钾溶液氧化。

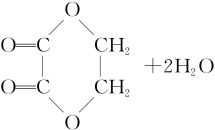
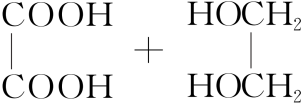
3．碳链的成环

(1)共轭二烯烃

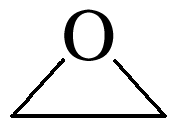
共轭二烯烃含有两个碳碳双键，且两个双键被一个单键隔开。

(第尔斯-阿尔德反应的加成原理)。

(2)环酯

。

(3)环醚

HOCH2CH2OH＋H2O。

二、引入官能团

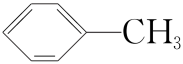
1．引入碳碳双键

(1)醇的消去反应：CH3CH2OHCH2==CH2↑＋H2O。

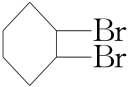
(2)卤代烃的消去反应：CH3—CH2—Br＋NaOHCH2==CH2↑＋NaBr＋H2O。

2．引入碳卤键

(1)卤素单质的取代反应

；＋Cl2。

(2)醇的取代反应：CH3—CH2—OH＋HBrCH3—CH2—Br＋H2O。

(3)加成反应：；

CH2==CH2＋HBrCH3CH2Br；CH≡CH＋HClCH2==CHCl。

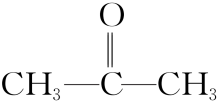
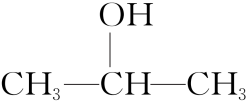
3．引入羟基

(1)烯烃与水的加成反应：CH2==CH2＋H2OCH3CH2OH。

(2)卤代烃的水解反应：CH3—CH2—Br＋NaOHCH3CH2—OH＋NaBr。

(3)醛或酮的还原反应

CH3CHO＋H2CH3CH2OH；

＋H2。

4．引入醛基

(1)醇的氧化反应：2CH3CH2OH＋O22CH3CHO＋2H2O。

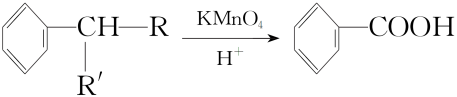
(2)炔烃的加成反应：CH≡CH＋H2OCH3—CHO。

5．引入羧基

(1)醛的氧化反应

2CH3CHO＋O22CH3COOH。

(2)某些烯烃、苯的同系物被KMnO4(H＋)溶液氧化

CH3CH==CHCH32CH3COOH；。

(3)酯、酰胺的水解

CH3COOC2H5＋H2OCH3COOH＋C2H5OH；

RCONH2＋H2O＋HClRCOOH＋NH4Cl。

三、官能团的保护

1．羟基的保护

(1)醇羟基

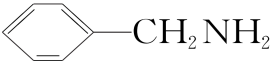
R—OHR—O—R′R″—O—R′R″—OH

(2)酚羟基



2．氨基的保护

氨基易被O2、O3、H2O2等氧化。



3．碳碳双键的保护

碳碳双键易加成，易被O3、H2O2、酸性高锰酸钾溶液等氧化。

CH2==CH2CH3CH2ClCH2==CH2