**专题5 药物合成的重要原料——卤代烃、胺、酰胺**

**第三单元 有机合成设计**

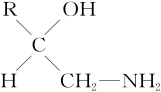
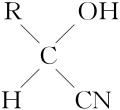
一、构建碳骨架

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

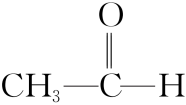
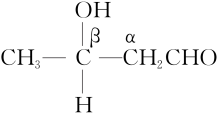
(1∶2加成)

羟基腈 氨基醇

带正电荷的原子或原子团连接在\_\_\_\_\_\_上，带负电荷的原子或原子团连接在\_\_\_\_\_\_上。

(3)羟醛缩合反应

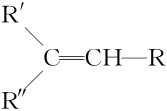
醛分子中在醛基邻位碳原子上的氢原子(α-H)受羰基吸电子作用的影响，具有一定的活泼性。分子内含有α-H的醛在一定条件下可发生加成反应，生成β-羟基醛，该产物易失水，得到α，β-不饱和醛。

＋H3CHOCH3—H==HCHO＋H2O

2．碳链的缩短

氧化反应可以使烃分子链缩短。

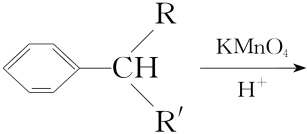
(1)烯烃

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(2)炔烃

RC≡CH\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(3)芳香烃

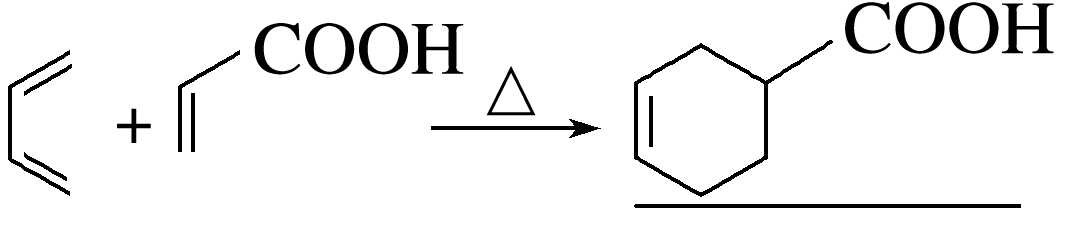
\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

与苯环相连的碳原子上\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_才能被酸性高锰酸钾溶液氧化。

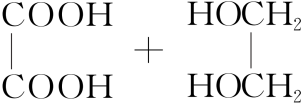
3．碳链的成环

(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\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

二、引入官能团

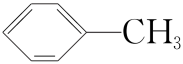
1．引入碳碳双键

(1)醇的消去反应：CH3CH2OH\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(2)卤代烃的消去反应：CH3—CH2—Br＋NaOH\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

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＋HBr\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(3)加成反应：\_\_\_\_\_\_\_\_；

CH2==CH2＋HBrCH3CH2Br；CH≡CH＋HCl\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

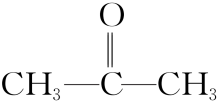
3．引入羟基

(1)烯烃与水的加成反应：CH2==CH2＋H2O\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(2)卤代烃的水解反应：CH3—CH2—Br＋NaOH\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(3)醛或酮的还原反应

CH3CHO＋H2\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_；

＋H2\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

4．引入醛基

(1)醇的氧化反应：2CH3CH2OH＋O2\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

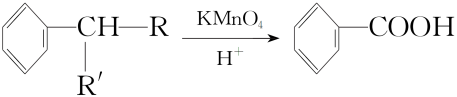
(2)炔烃的加成反应：CH≡CH＋H2O\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

5．引入羧基

(1)醛的氧化反应

2CH3CHO＋O2\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_。

(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＋H2O\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_；

RCONH2＋H2O＋HClRCOOH＋NH4Cl。

三、官能团的保护

1．羟基的保护

(1)醇羟基

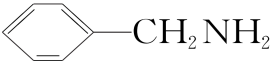
R—OHR—O—R′R″—O—R′R″—OH

(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