



解析高考有机化学

成环新热点

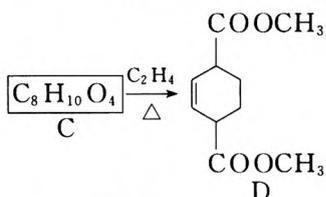
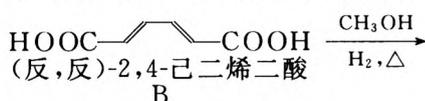
◇ 黑龙江 卢国锋 于力游

教科书中的有机物转化关系,主要以单官能团链状转化方式存在,没有涉及环状有机物的合成,这一空白使有机成环反应成为高考的热点,梳理高考成环反应,对提升空间想象能力和创新思维能力是十分必要的。

1 直接或间接提供加成成环信息

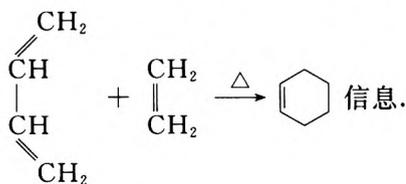
1) 回顾高考. 2017 年全国卷 I 第 36 题, 题干直接提供 II + III $\xrightarrow{\text{催化剂}}$ \square 信息.

2016 年全国 I 卷 36 题, 成环信息隐藏于



转化过程中, 考生可以自己观察发现双烯加成成环信息, 并应用在合成路线的设计上.

2015 年山东卷第 34 题, 题干中直接提供

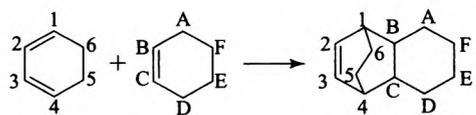


2) 解读原理.

a) 乙烯、乙炔反应机理: 反应过程为 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow [\text{---}] \rightarrow \square$, 虚线表示双键及三键断裂或形成的键.

b) 1, 3-丁二烯、乙烯反应机理: 反应过程为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \square$, 虚线表示双键断裂或形成的键.

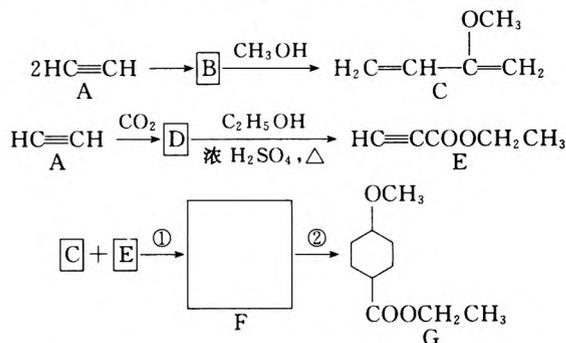
c) 对已成环的 \square 和 \square 发生双烯成环反应, 反应过程为



采取对碳原子编号的方式, 说明碳原子的成键情况, 第 1 位碳原子和 B 位碳原子形成新的共价键, 第 4 位碳原子和 C 位碳原子形成新的共价键, 第 2, 3 位碳原子形成新的碳碳双键, 产物也可翻转 180° 写成

3) 实战应用.

例 1 某环状化合物 G 的合成过程如下:



(1) F 的结构简式是_____.

(2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 和

也能发生类似反应①的反应, 生成含 2 个六元环的化合物的结构简式为_____.

(3) 参照上述合成路线, 仅以 1, 3-丁二烯为有机原料, 无机试剂任选, 设计制备 $\square-\text{CH}_2\text{OH}$ 的合成路线. 已知: ① 反应物分子的环外双键比环内双键更容易被氧化; ② $\text{RHC}=\text{CHR}' \xrightarrow[\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}]{\text{O}_3} \text{RCHO} + \text{R}'\text{CHO}$ (R, R' 代表烷基或氢).

解析 (1) 通过逆向思维由 G 分析, F 可能是六元环状结构, 除去环外的支链结构, 猜想是二

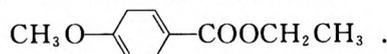
烯炔与炔炔的加成成环反应, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$

1 2 3 4

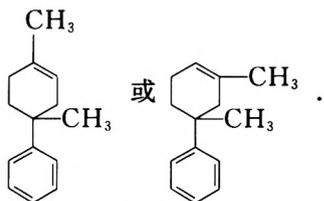
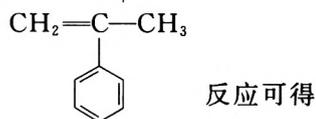
$\text{HC}\equiv\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$, 化合物 C 中碳碳双键同时

A B

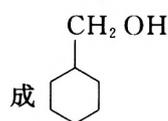
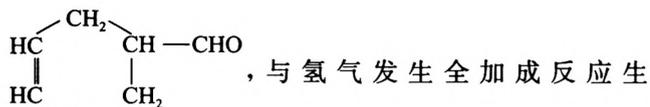
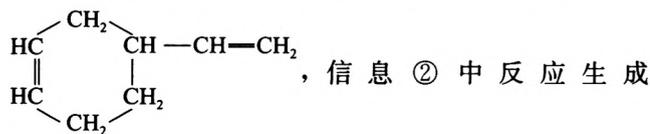
断裂, 第 2 位与第 3 位碳原子之间形成新的碳碳双键, 化合物 E 中碳碳三键断裂为碳碳双键, 只有第 1 位碳与 B 位碳、第 4 位碳与 A 位碳形成碳碳单键, 2 个支链才处于对位, 由此得到 F 的结构



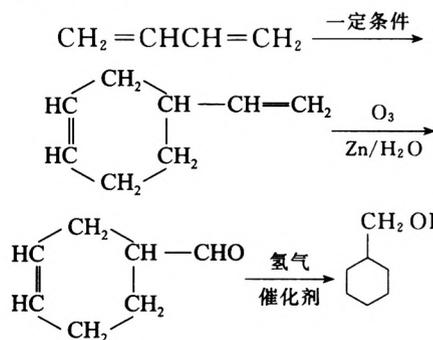
(2) 类比分析, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 和



(3) 两分子 1,3-丁二烯发生加成反应生成

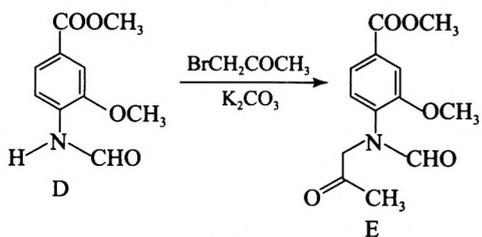


合成路线为：



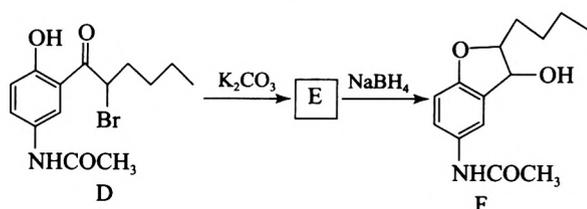
2 获取隐藏流程或反应中成环信息

1) 回顾高考.2017 年江苏卷第 17 题转化流程信息



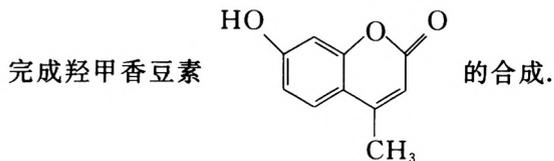
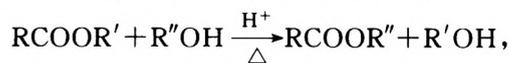
完成 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 制备.

2016 年江苏卷第 17 题,根据如下流程转化

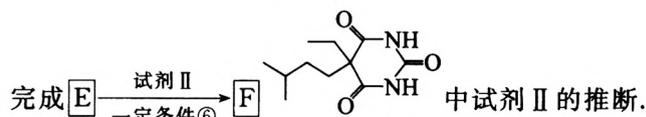
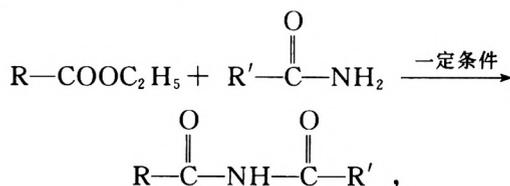


获取 E 的成环结构.

2017 年北京卷第 25 题,利用酯交换反应

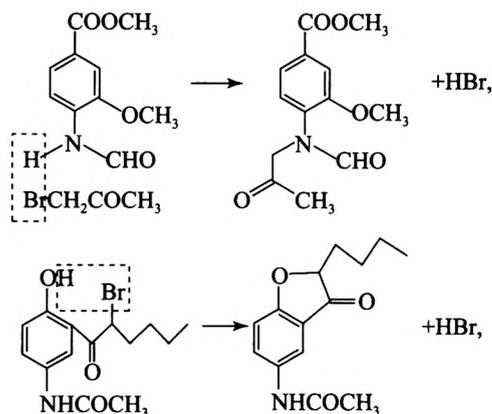


2015 年四川卷第 10 题,利用反应



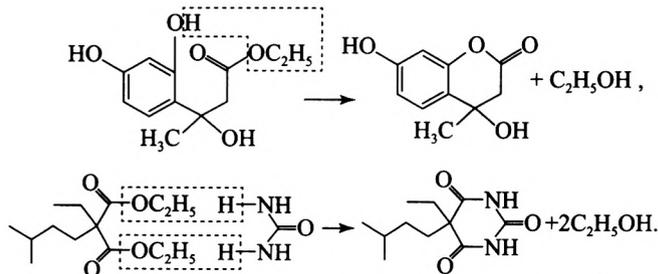
2) 解读原理.

a) 从变化的结构中发现反应信息.



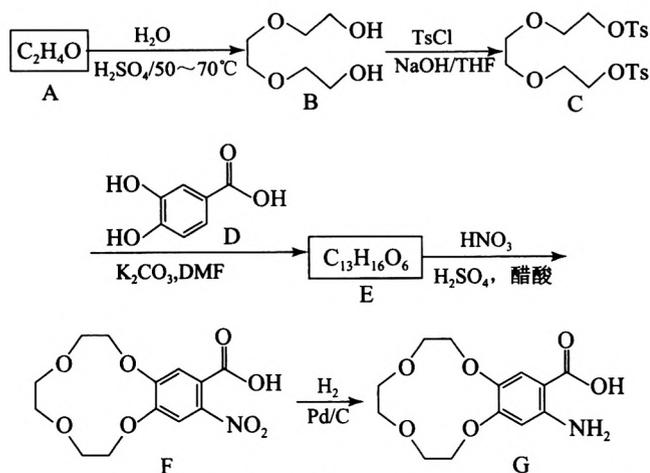
K_2CO_3 与 HBr 反应促进反应进行.

b) 酯交换反应酯基断裂,羟基氧 $\text{RO}-$ 与 H 结合成醇,如:



3) 实战应用.

例 2 2016 年 12 月 11 日第 4 届中国工业大奖的获奖项目之一为:合成抗癌新药——盐酸埃克替尼.它的关键中间体 G 的一种合成路线如下:



已知:① A 分子中只有 1 种化学环境的氢;

② TsCl 为 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Cl}$.

参照上述合成路线,以 () 和邻二苯酚

为原料(其他试剂任选),设计制备 的

合成路线.



解析

根据逆向合成分析 ,粗短线

为断键部分,拆解为 和 ,Ts 为

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$, 根据题中信息可得 A

() 与 H_2O 发生开环加成得乙二醇 $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$, 3 个乙二醇发生羟基脱水成醚得 B,

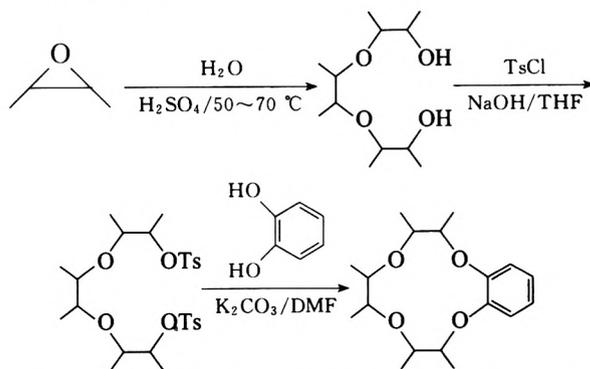
类比写出 与 H_2O 反应生成 2,3-丁二醇,

3 个 2,3-丁二醇发生羟基脱水成醚 ,再与

TsCl 反应生成 ,TsO-与邻二苯酚中

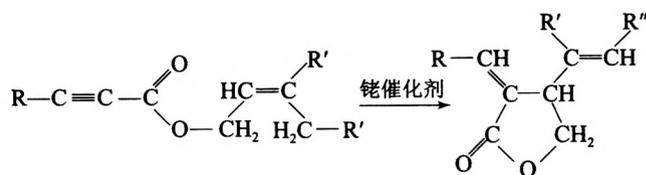
-OH 生成 TsOH 从而形成环醚结构.

合成路线为:



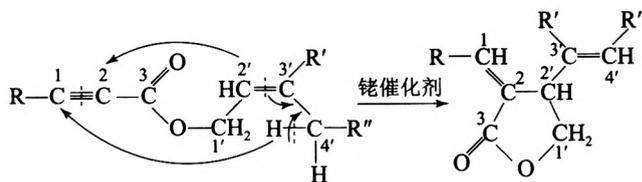
3 以最新的成环科研文献为合成推断命题素材

1) 回顾高考. 2015 年北京卷第 25 题,武汉大学张绪穆教授的研究成果“张一烯炔环异构化反应”,高效构筑五元环状化合物:

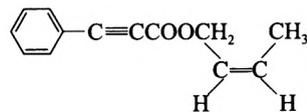


(R, R', R'' 表示氢、烷基或芳基).

2) 解读原理.

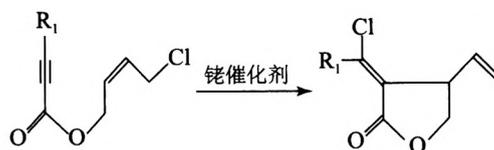


由 逆向推出成环前的结构为

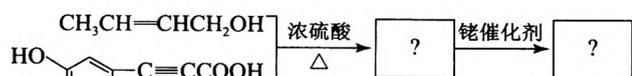


3) 实战应用.

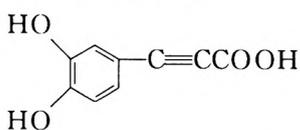
例 3 “张一烯炔环异构化反应”,可高效构筑五元环状化合物:



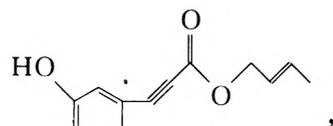
(R_1 代表氢原子或烃基)填写方框内的物质结构简式.



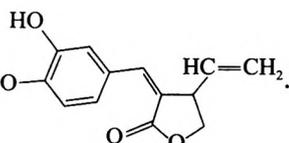
CH₃CH=CHCH₂OH 与



发生酯化反应生成



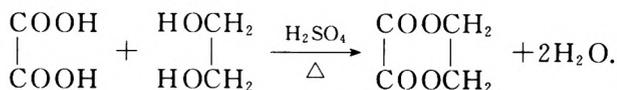
张一烯炔环异构化反应



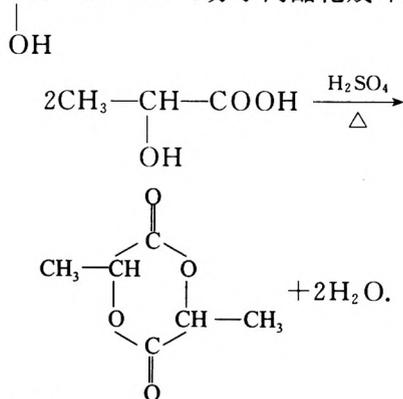
4 利用已有官能团知识进行合成推断

1) 梳理教科书中成环知识点.

a) 二元酸与二元醇酯化成环, 如乙二酸与乙二醇反应:

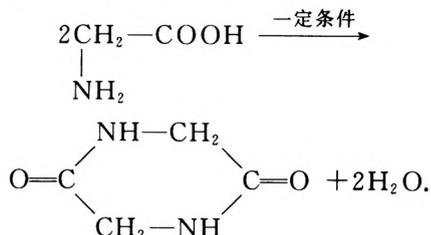


b) 羟基酸酯化成环, 如 2-羟基丙酸 (CH₃-CH(OH)-COOH) 分子间酯化成环:

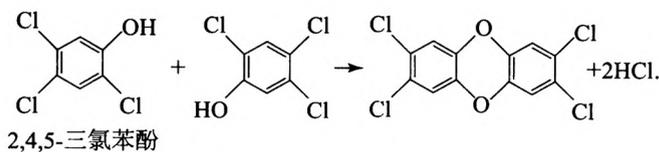


c) 二元醇分子间脱水成环, 乙二醇分子间脱水成环醚: 2HOCH₂CH₂OH $\xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{SO}_4}$  + 2H₂O.

d) 氨基酸脱水成环, 2-氨基乙酸分子间脱水形成肽键成环:

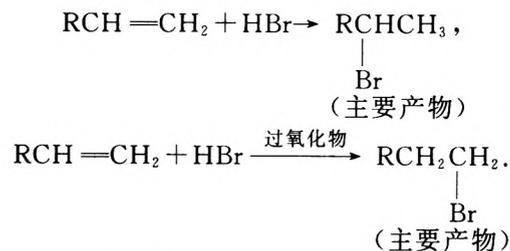


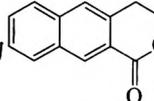
e) 分子间脱去 HCl 成环, 如:

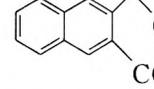


2) 实战应用.

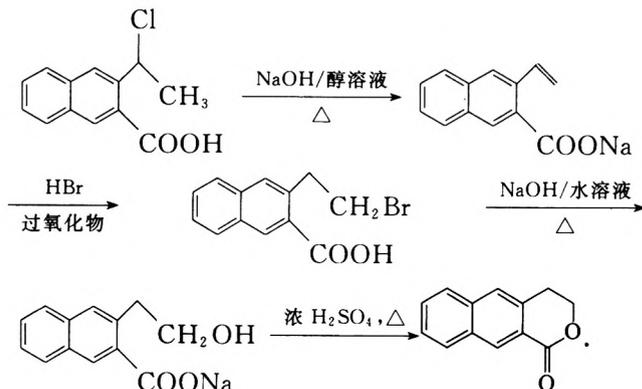
例 4 已知不对称烯烃与溴化氢加成时, 在不同条件下产物有主次之分:



化合物  是一种重要的药物合成中间体,

请写出以  为原料制备该化合物的合成流程图(无机试剂任用).

解析 目标产物通过酯化反应成环, 需要将 Cl 转化为链端的一OH, 直接水解不能改变一OH 位置. 首先消去反应得到碳碳双键, 过氧化物条件下与 HBr 加成, Br 会加到含氢较多的碳原子上, 水解反应生成链端的一OH, 最后酯化反应完成合成. 合成路线为:



(作者单位: 黑龙江省大庆市第五十六中学)

