

孙昌俊 等编著

重排反应

原理与应用

CHONGPAIFANYING
YUANLI
YU
YINGYONG



化学工业出版社

孙昌俊 等编著

重排反应

原理与应用

CHONGPAIFANYING
YUANLI
YU
YINGYONG



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

重排反应原理与应用/孙昌俊等编著. —北京:
化学工业出版社, 2013. 3
ISBN 978-7-122-16229-8

I. ①重… II. ①孙… III. ①有机化工-重排
反应-研究 IV. ①TQ203.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 002143 号

责任编辑: 王湘民
责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 39 $\frac{3}{4}$ 字数 834 千字 2013 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 150.00 元

版权所有 违者必究

前言

近年来有机合成发展十分迅速, 每年约有数百万乃至上千万种新的有机化合物被合成出来, 新方法、新试剂、新工艺、合成新技术层出不穷, 令人耳目一新。色谱技术的应用越来越广泛, 已成为分离、纯化、鉴别有机化合物和跟踪有机反应进程的十分重要的实验技术。特别是液-质联用技术的提高, 高分辨率核磁共振仪的问世, 可以十分方便地确定有机化合物的结构, 加快了有机合成的发展与进步。有机合成已成为国内外科学技术、经济发展的重点之一。

重排反应是有机化学的重要组成部分, 也正是由于重排反应的存在, 使得有机化学更为多姿多彩。

有机化学重排反应很早就被人们发现, Wöhler 由无机化合物氰酸铵加热而得到尿素的反应, 今天也被化学家归入重排反应, 这是最早发现的重排反应。

一般地, 在进攻试剂作用或者介质的影响下, 有机分子发生原子或原子团的转移和电子云密度重新分布, 或者重键位置改变, 环的扩大或缩小, 碳架发生了改变等, 统称为重排反应。

重排反应多种多样, 重排产物更是令人眼花缭乱, 充满神秘的色彩, 因而也使许多学习有机化学的学生感到困惑, 使许多化学工作者望而却步。但同时也引起了许多化学工作者的兴趣, 对重排反应进行了详细的研究, 并已取得了令人可喜的成就。这些成就不但可以解释重排反应的过程, 而且可以用来预测许多有机重排反应, 用于合成所希望得到的化合物, 极大地推动了有机合成化学的发展。

1981 年杜牧励曾编辑出版过一本《分子重排反应》(上海科学技术出版社), 1990 年金寄春曾编辑出版过一本《重排反应》(高等教育出版社), 一些教科书也都不同程度地介绍了重排反应, 这无疑对有机化学的发展起了积极的推动作用。二十余年来, 有机化学无论在理论研究方面, 还是在具体的有机合成实践方面, 都有了长足的发展。重排反应在有机合成中的应用越来越广泛, 特别是在药物和天然产物的合成方面。近年来虽然各种杂志和书籍中有些零星报道, 但国内尚未见专一介绍有关重排反应的书籍出版。鉴于此, 本书编者大胆尝试, 编写一本关于重排反应的书——《重排反应原理与应用》, 为有机化学的发展尽一点微薄之力。

《重排反应原理与应用》一书有如下特点:

(1) 有机重排反应到目前为止已经有近二百种, 本书列出的五十余种是比较常见的重排反应, 实际上涉及一百余种重排反应, 内容比较丰富。

(2) 在编排方式上, 按照命名反应或有关反应的英文名称顺序进行编排。重排反应多

种多样,同时也有多种不同的分类方法。按照反应是分子内还是分子间进行的,可以分为分子内和分子间重排反应;按照迁移基团迁移的距离可以分为1,2-重排和非1,2-重排;按照反应机理可以分为亲核重排、亲电重排、自由基重排、周环反应等;按照迁移起点和迁移终点的化学元素可以分为C→C、C→N、C→O、N→C、O→C、O→P等重排;也有按光学活性或官能团类型进行分类的。但无论按照哪种方法分类,由于重排反应的复杂性,加之有些重排反应可能有多种不同的反应机理,都很难做到尽善尽美。重排反应大多都是命名反应,按照这种方式编排更简单一些。

(3)对每一个重排反应进行了详细的介绍,内容包括该重排反应的发现、反应机理、哪些类型的化合物可以发生该重排反应,影响该重排反应的因素、该重排反应在有机合成中的具体应用等。实际上是对每一种重排反应从理论到实践进行了比较系统的总结。本书列出的具体重排反应达650多个。

(4)所选用的合成方法真实可靠、可操作性强。所选化合物的合成方法大都选自国内外著名杂志、教科书,例如:J Am Chem Soc、J Org Chem、Org Synth、Tetrahedron、Vogel's Textbook of Organic Chemistry Preparations等。加上作者四十年来的有机合成的实践和经验,对所选化合物进行了细心筛选,参照相应的合成方法,有一定有机合成经验的化学工作者应当能比较顺利地合成出相应的化合物,并可参照相应的方法合成类似的化合物。

(5)对所合成的每一个化合物,都有分子式、相对分子质量、英文名称、物理常数、具体的合成操作步骤、产品收率等内容,并附有大量参考文献。

本书编写中孙昌俊、王秀菊(山东省化工研究院)、陈檀(齐鲁师范学院)、刘艳(曲阜师范大学)担任了主编的工作。孙琪、马岚、孙风云、孙中云、孙雪峰、于光恒、王乃永、王飞飞、王世川、王荣周、车昕、左立、刘元武、刘丽娟、张广洲、张文志、张廷峰、张纪明、时乐义、李刚、辛炳炜、连军、连松、周峰岩、房士敏、林振广、赵晓东、倪亚萍、崔月芝、曹晓冉、隋洁、董文亮、董江涛、董芳华、楚洋洋、裴超、薛晓霞、魏海舸等人参加了部分内容的编写和资料收集、整理工作,最后由孙昌俊统审并定稿。

本书编写过程中,得到了济南圣鲁金药物技术开发有限公司经理李文保博士、山东大学化学与化工学院陈再成、赵宝祥教授、济南博世医药科技有限公司经理宋海波博士、锦隆达化工有限公司于光恒经理及化学工业出版社本书责编等同志的大力支持,在此一并表示感谢。

本书实用性强,适合于从事化学、应化、化工、生化、医药、农药、染料、颜料、日用化工、助剂、试剂等行业的生产、科研、教学、实验室工作者以及大专院校的教师、研究生、本科生使用。

限于编著者的水平,书中一定有错误和不妥之处,恳请读者批评指正。

孙昌俊

2012年12月于济南

书中符号说明

Ac	acetyl	乙酰基
AcOH	acetic acid	乙酸
AIBN	2,2'-azobisisobutyronitrile	偶氮二异丁腈
Ar	aryl	芳基
9-BBN	9-borabicyclo [3, 3, 1] nonane	9-硼双环 [3.3.1] 壬烷
Bn	benzyl	苄基
BOC	<i>t</i> -butoxycarbonyl	叔丁氧羰基
bp	boiling point	沸点
Bu	butyl	丁基
Bz	benzoyl	苯甲酰基
Cbz	benzyloxycarbonyl	苄氧羰基
CDI	1,1'-carbonyldiimidazole	1,1'-羰基二咪唑
<i>m</i> -CPBA	<i>m</i> -chloroperoxybenzoic acid	间氯过氧苯甲酸
DABCO	1,4-diazabicyclo [2. 2. 2] octane	1,4-二氮杂二环 [2. 2. 2] 辛烷
DCC	dicyclohexyl carbodiimide	二环己基碳二亚胺
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone	2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌
DEAD	diethyl azodicarboxylate	偶氮二甲酸二乙酯
DMAC	<i>N,N</i> -dimethylacetamide	<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺
DMAP	4-dimethylaminopyridine	4-二甲氨基吡啶
DME	1,2-dimethoxyethane	1,2-二甲氧基乙烷
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺
DMSO	dimethyl sulfoxide	二甲亚砜
dppb	1,4-bis (diphenylphosphino) butane	1,4-双 (二苯膦基) 丁烷
dppe	1,4-bis (diphenylphosphino) ethane	1,4-双 (二苯膦基) 乙烷
ee	enantiomeric excess	对映体过量
endo		内型
exo		外型
Et	ethyl	乙基
EtOH	ethyl alcohol	乙醇
h	hour	小时
h ν	irradiation	光照
HMPA	hexamethylphosphorictriamide	六甲基磷酰胺
HOBt	1-hydroxybenzotriazole	1-羟基苯并三唑
HOMO	highest occupied molecular orbital	最高占有轨道
<i>i</i> -	<i>iso</i> -	异
LAH	lithium aluminum hydride	氢化铝锂
LDA	lithium diisopropyl amine	二异丙基氨基锂
LHMDS	lithium hexamethyldisilazane	六甲基二硅胺锂
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital	最低空轨道

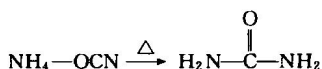
mol/L	mole/L	浓度单位
<i>m</i> -	meta-	间
min	minute	分钟
mol	mole	摩尔
mp	melting point	熔点
MW	microwave	微波
<i>n</i> -	normal	正
NBA	<i>N</i> -bromo acetamide	<i>N</i> -溴代乙酰胺
NBS	<i>N</i> -bromo succinimide	<i>N</i> -溴代丁二酰亚胺
NCA	<i>N</i> -chlorosuccinimide	<i>N</i> -氯代乙酰胺
NCS	<i>N</i> -chloro succinimide	<i>N</i> -氯代丁二酰亚胺
NIS	<i>N</i> -iodo succinimide	<i>N</i> -碘代丁二酰亚胺
NMM	<i>N</i> -methylmorpholine	<i>N</i> -甲基吗啉
NMP	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidinone	<i>N</i> -甲基吡咯烷酮
TEBA	triethyl benzyl ammonium salt	三乙基苄基铵盐
<i>o</i> -	ortho	邻位
<i>p</i> -	para	对位
Pa, kPa, MPa		压力单位
Ph	phenyl	苯基
PPA	poly phosphoric acid	多聚磷酸
Pr	propyl	丙基
Py	pyridine	吡啶
R	alkyl etc.	烷基等
r. t	room temperature	室温
<i>t</i> -	<i>tert</i> -	叔-
S _N 1	unimolecular nucleophilic substitution	单分子亲核取代
S _N 2	bimolecular nucleophilic substitution	双分子亲核取代
TBAB	tetrabutylammonium bromide	溴代四丁基铵
TEA	triethylamine	三乙胺
TEBA	triethylbenzylammonium salt	三乙基苄基铵盐
Tf	trifluoromethanesulfonyl (triflyl)	三氟甲磺酰基
TFA	trifluoroacetic acid	三氟乙酸
TFAA	trifluoroacetic anhydride	三氟乙酸酐
THF	tetrahydrofuran	四氢呋喃
TMP	2,2,6,6,-tetramethylpiperidine	2,2,6,6-四甲基哌啶
Tol	toluene or tolyl	甲苯或甲苯基
Ts	tosyl	对甲苯磺酰基
TsOH	tosic acid	对甲苯磺酸
Xyl	xylene	二甲苯

绪论	1
第一章 Acid-Catalyzed Aldehyde-Ketone 重排反应 (酸催化下醛、酮的重排反应)	24
第二章 Allylic 重排反应 (烯丙基重排反应)	29
第三章 Baeyer-Villiger 反应 (拜耶尔-魏立格反应)	42
第四章 Baker-Venkataraman 重排反应 (贝克-文卡达拉曼重排反应)	56
第五章 Bamberger 重排反应 (班伯格、巴姆贝格尔重排反应, 苯基羟胺的重排)	72
第六章 Barton 重排反应 (巴顿重排反应)	80
第七章 Beckmann 重排反应 (贝克曼重排反应)	88
第八章 Benzidine 重排反应 (联苯胺重排反应, Zinin 联苯胺重排反应)	112
第九章 Benzilic acid 重排反应 (二苯羟乙酸重排反应)	123
第十章 Brook 重排反应 (布鲁克重排反应)	132
第十一章 Büchner-Curtius-Schlotterbeck 重排反应 (布赫内尔-库尔修斯-施罗特贝 克反应, 醛、酮与重氮化合物的反应)	141
第十二章 Carroll 重排反应 (卡罗尔重排反应)	149
第十三章 Chan 重排反应 (陈氏重排反应)	157
第十四章 Chapman 重排反应 (查普曼重排反应)	161
第十五章 Claisen 重排反应 (克莱森重排反应)	172
第十六章 Cope 重排反应 (科普重排反应)	201
第十七章 Curtius 重排反应 (库尔蒂斯重排反应)	216
第十八章 Demyanov 重排反应 (捷姆亚诺夫重排反应)	232
第十九章 Diazoamino-aminoazo 重排反应 (偶氮氨基-氨基偶氮化合物的重排反应)	242
第二十章 Dienone-phenol 重排反应 (二烯酮-酚重排反应)	246
第二十一章 Dimroth 重排反应 (迪姆罗特重排反应)	258
第二十二章 Favorskii 重排反应 (法沃斯基重排反应)	270
第二十三章 Ferrier 重排反应 (费里尔重排反应)	287
第二十四章 Fischer-Hepp 重排反应 (费歇尔-赫帕重排反应, 亚硝胺重排反应)	299
第二十五章 Fischer 吡啶合成法 (费歇尔吡啶合成法)	303
第二十六章 Fries 重排反应 (弗瑞斯重排反应)	317
第二十七章 Hofmann 重排反应 (霍夫曼重排反应)	332
第二十八章 Hofmann-Löffler-Freytag 反应 (霍夫曼-勒夫勒-弗赖伊塔格反应)	351

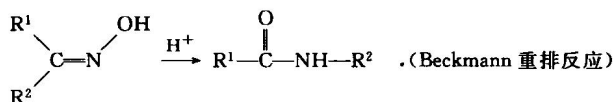
第二十九章	Hofmann-Martius 重排反应和 Reilly-Hickinbottom 重排反应 (霍夫曼-马狄斯重排反应和赖利-希金的重排反应)	359
第三十章	Hydroperoxide 重排反应 (氢过氧化物的重排)	366
第三十一章	Jacobsen 重排反应 (雅克布森重排反应)	370
第三十二章	Lossen 重排反应 (洛森重排反应)	378
第三十三章	Meisenheimer 重排反应 (迈森海默重排反应)	385
第三十四章	Meyer-Schuster 重排和 Rupe 重排反应 (迈耶尔-舒斯特重排反 应和鲁珀重排反应)	395
第三十五章	Michaelis-Arbuzov 重排反应 (麦克利斯-阿尔布佐夫重排反应, Arbuzov 重排反应)	405
第三十六章	Neber 重排反应 (尼泊尔重排反应)	418
第三十七章	Nitramine 重排反应 (硝基芳胺重排反应)	427
第三十八章	Orton 重排反应 (奥顿重排反应, 氯胺重排反应)	432
第三十九章	Overman 重排反应 (奥弗曼重排反应)	438
第四十章	Payne 重排反应 (佩恩重排反应)	453
第四十一章	Pinacol 重排反应 (频哪醇重排反应)	463
第四十二章	Polonovski-Potier 重排反应 (波罗诺夫斯基-波蒂尔重排反应, Polonovski 重排反应)	483
第四十三章	Pummerer 重排反应 (普梅雷尔重排反应)	492
第四十四章	Ramberg-Bäcklund 重排反应 (朗布尔格-贝克隆重排反应)	506
第四十五章	Schmidt 重排反应 (施密特重排反应)	519
第四十六章	Smiles 重排反应 (斯迈尔斯重排反应)	536
第四十七章	Sommelet-Hauser 重排反应 (索姆莱-豪斯重排反应)	547
第四十八章	Stevens 重排反应 (斯蒂文斯重排反应)	555
第四十九章	Sulphanilic acid 重排反应 (氨基苯磺酸重排反应)	565
第五十章	Wagner-Meerwein 重排反应 (瓦格纳-麦尔外因重排反应)	571
第五十一章	Willgerodt-Kindler 重排反应 (威尔格洛特-肯得尔重排反应)	582
第五十二章	Wittig 重排反应 (维悌希重排反应)	594
第五十三章	Wolff 重排反应 (沃尔夫重排反应)	604
化合物中文名称索引		617

绪 论

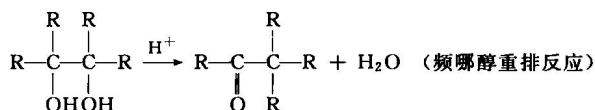
有机化学重排反应很早就被人们发现，Wöhler 由无机化合物氰酸铵加热而得到尿素的反应，今天也被化学家归入重排反应，这是最早发现的重排反应。



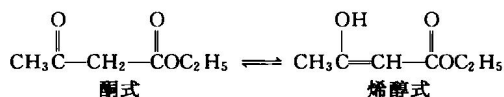
一般地，在进攻试剂作用或者介质的影响下，有机分子发生原子或原子团的转移和电子云密度重新分布，或者重键位置改变，环的扩大或缩小，碳架发生了改变等，统称为重排反应。重排反应是有机化学的重要反应之一。例如，酮肟在酸性催化剂存在下重排为酰胺的反应



又如，频哪醇在酸性条件下重排生成频哪酮的反应



按照上述关于重排反应的定义，互变异构化也应当属于重排反应。例如乙酰乙酸乙酯存在互变异构现象。



互变异构化的特点是一对互变异构体之间存在着动态平衡，是可逆过程。而经典的重排反应一般是不可逆的。因此，互变异构化一般并不列入重排反应的范畴。但以是否可逆并不能作为分辨重排反应的标准，有些重排反应也是可逆的，而且重排产物和反应物之间存在着快速平衡。化学工作者不把互变异构化列入重排反应只是一种习惯上的原因。

正是重排的存在，使得有机化学的世界更为多姿多彩。目前，人们发现的重排反应已有近二百种，无论在有机合成的实践中，还是在有机化学的理论研究中，重排反应都具有非常重要的地位。日益受到有机化学工作者和理论化学工作者的重视。

一、重排反应的分类

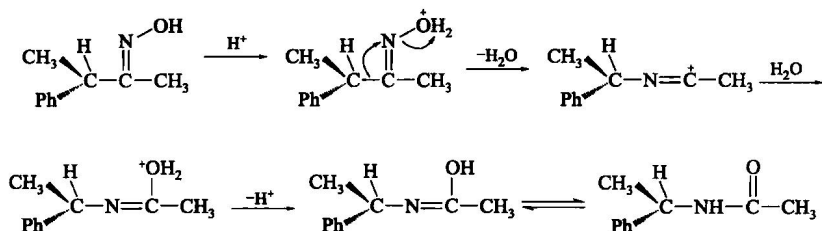
重排反应多种多样，同时也有多种不同的分类方法。按照反应是分子内还是分子间进行的，可以分为分子内和分子间重排反应；按照迁移基团迁移的距离可以分为 1,2-重排和非 1,2-重排；按照反应机理可以分为亲核重排、亲电重排、自由基重排、周环反应等；按照迁移起点和迁移终点的化学元素可以分为 C→C、C→N、C→O、N→C、O→C、O→P 等重排；也有按光学活性或官能团类型进行分类的。但无论按照哪种方法分类，由于重排反

应的复杂性、多样性，都很难做到尽善尽美。

(一) 按分子内和分子间分类

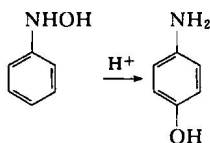
对于重排反应，从理论上都可以划分为两种可能的反应：分子间重排反应——Y 基团从原子 A 完全脱离而最终迁移至同一分子或另一分子的 B 原子上；分子内重排反应——Y 基团从原子 A 迁移至同一分子的 B 原子上。对于分子内重排而言，要求必须具有有一种连续的约束力将 Y 维持在 AB 体系中，使之不能完全脱离。下面是这两种重排反应的具体例子。

分子内重排

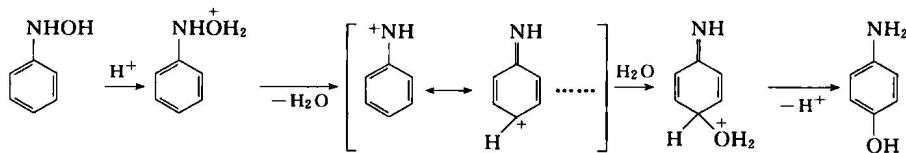


在上述反应中，手性迁移基团在迁移过程中，始终和分子的其余部分保持着某种联系，没有脱离分子本身，重排后迁移基团的手性保持，生成的产物仍具有光学活性。

分子间重排



反应机理如下。



在上述反应中，迁移基团与质子结合，以水分子的形式与氮原子完全脱离，脱下来的水分子（或溶剂中的水分子）对正离子进行亲核进攻。与正离子结合的水分子可以是原来分子脱下来的水分子，当然也可以是溶剂中的其它水分子。所以，分子间重排反应和一般的先分解再结合的过程是一样的。

至于反应是分子内的，还是分子间的，一般不难判断，最常用的判断方法是交叉实验法。选择两种类型相同、结构相似的化合物（例如只改变一个基团，甲基改为乙基等）混合后进行反应，研究生成的产物中相应基团是否发生了交换。若发生了交换，则反应是分子间反应，若没有发生交换，则反应属于分子内的反应。有时也会出现这种情况，反应既有分子间反应，又有分子内反应。

(二) 按反应机理分类

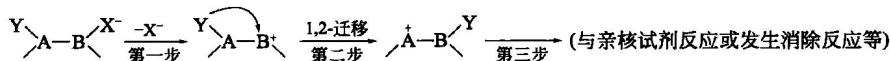
按照反应的机理，重排反应通常可分为亲核反应、亲电反应、自由基反应和周环反应等。但有些反应却可以按照不同的机理进行重排。

1. 亲核重排反应

重排反应中以亲核重排为最多，而亲核重排中又以 1,2-重排为最常见。

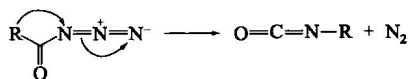
一般来说，亲核 1,2-重排反应包括三个步骤，即离去基团的离去、迁移基团的 1,2-迁

移、亲核试剂的进攻(或发生消除反应)。其中 1,2-迁移步骤是真正发生重排的步骤。



这种过程有时被称为 Whitmore 1,2-迁移。由于迁移基团是带着一对电子迁移的,因此,迁移终点的原子必须是一个外层只有六个电子的原子。反应的第一步是建立一个六电子体系。

虽然通常将 1,2-亲核重排分为三步,而且在很多情况下确实如此,但在其它很多情况下却并非如此,而是其中的两步或三步是同时进行的。例如在如下反应中,后两步是同时进行的。



在上述反应中,若 R 为手性基团,则重排后手性基团的绝对构型保持不变。

在有些反应中,碳正离子可能不再是活性中间体,很可能是经历了一种三元环结构的中间状态,类似于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。在如下反应中,前两步是同时进行的。



这种情况类似于邻近基团 R 参与协助离去基团的离去(邻基参与)。要发生这一过程,在立体化学上要求邻近基团 R 与离去基团 X 处于反式共平面的位置。此时若 R 基团为手性基团,则重排后其构型将发生翻转。

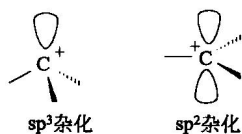
在亲核重排反应中,最常见的是碳正离子和氮烯的重排。

(1) 碳正离子

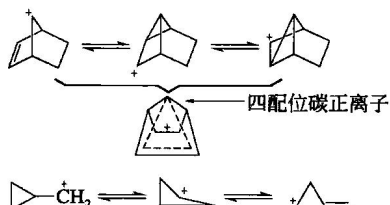
碳正离子是含带正电荷碳原子的离子的总称,包括经典的碳正离子、非经典碳正离子及乙烯基正离子三类,乙烯基正离子出现得很少。

经典碳正离子 经典碳正离子是三配位的,具有普通的两电子共价键的碳正离子。通常不加说明,碳正离子就是指的这一类离子。

经典碳正离子可以是角锥构型的 sp^3 杂化形式和平面构型(三角形)的 sp^2 杂化形式。其平面构型已证明是较稳定的。

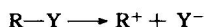


非经典碳正离子 经典碳正离子的正碳中心是三配位的,正电荷定域在一个碳原子上,或与未共享电子对、双键或三键共轭而离域化。在非经典碳正离子中,其正碳中心的配位数为 4 或者 5,具有两电子三中心键,正电荷是通过不在共轭位置的双键、三键或通过一个单键离域化。例如

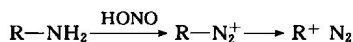
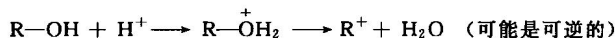


有多种方法产生碳正离子：

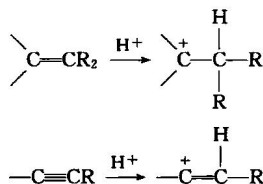
a. 直接离子化 与碳原子相连的基团带着一对电子离去，该过程可能是可逆的。



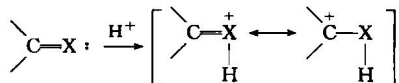
b. 官能团通过离子化反应转化为离去基团，例如醇羟基质子化生成氧鎓盐，而后失去水生成碳正离子，或伯胺经重氮化生成重氮基，而后失去氮分子生成碳正离子。



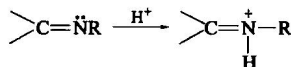
c. 质子或其它带正电荷的物种加到不饱和体系的一个原子上，使相邻的碳原子带正电荷。



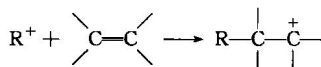
d. 质子或其它带正电性的离子加到 $\text{C}=\text{X}$ 键中的一个原子上，X 通常是 O、N、S 等原子，使得与 X 相连的碳原子带正电荷。当 X 为 O、S 原子时，相应的碳正离子通过共振可以稳定存在。



当 X 为 NR 时，可质子化生成亚胺离子，电荷处于氮原子上。



碳正离子是活性中间体，存在时间短暂，立即可以发生其它反应。主要反应如下：与亲核试剂反应生成相应的化合物，如带负电荷的 HO^- 、 X^- 、 RO^- 或带未共电子对的中性分子如胺等；失去质子生成烯；发生基团的迁移生成新的碳正离子（重排反应）以及作为亲电试剂与双键发生加成反应等。

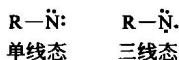


发生碳正离子重排反应的例子很多，例如 Wagner-Meerwein 重排（烃基或氢的 1,2-移位）、频哪醇重排（邻二醇在酸催化下会重排成醛和酮）、Demyanov 重排，Tiffeneau-Demyanov 扩环以及有关反应、二烯酮-酚重排（4,4-二取代环己二烯酮经酸处理重排成 3,4-二取代酚的反应）、Benzil-Benzilic Acid 重排（ α -二酮经强碱处理会发生重排，生成 α -羟基乙酸盐）、酸催化下醛酮的重排（在烃基的交换后，醛重排成酮，酮则重排成另一种酮）等。

(2) 氮烯

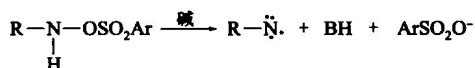
氮烯是卡宾的氮类似物，大多数关于卡宾的性质也适用于氮烯。理论化学中的从头算研究结果表明，氮烯比卡宾稳定，但氮烯仍太活泼，普通条件下无法分离。但用捕获法可以证明氮烯的存在。

氮烯与卡宾一样，有单线态和三线态之分，三线态是稳定的状态。

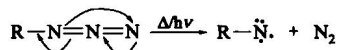


产生氮烯的方法主要有两种（类似于卡宾的生成）。

a. 消除 例如

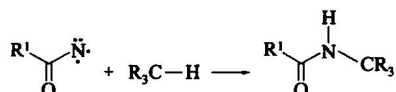


b. 某些双键化合物的断裂 形成氮烯最常见的方法是叠氮化合物的光解或热分解。

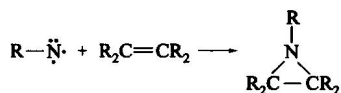


氮烯的反应也与卡宾相似，主要可以发生如下各种化学反应。

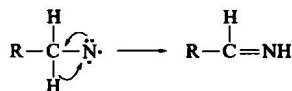
a. 插入反应 氮烯，尤其是酰基氮烯和亚胺氮烯，可以插入到 C—H 和某些其它键中，例如



b. 与 C=C 双键的加成



c. 重排反应 烷基氮烯一般不发生上述 a、b 两个反应，因为重排反应发生的更快。

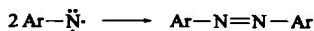


常见的有关氮烯的重排主要有 Beckmann 重排（醛肟或酮肟重排成酰胺）、Hofmann 重排（氮上无取代基酰胺经溴及碱处理，脱羰生成伯胺）、Curtius 重排（酰基叠氮热分解生成异氰酸酯）、Schmidt 重排（酸、醛和酮在酸催化下和叠氮酸反应，生成胺、酰胺等的反应）、Lossen 重排（羟肟酸及 O-酰基衍生物经类似 Hofmann 重排生成少一个碳的胺）、Neber 重排（肟酮的磺酸酯在乙醇钾处理后水解生成 α-氨基酮）等。

d. 夺取反应 例如

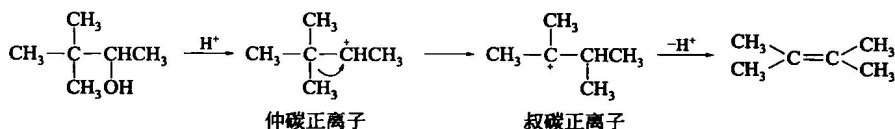


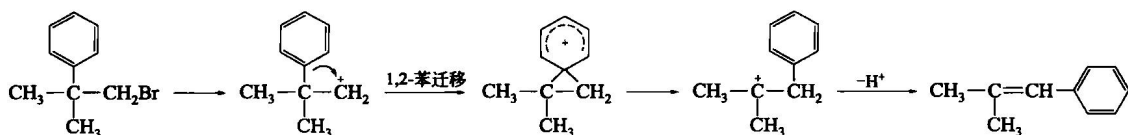
e. 二聚反应 例如芳基氮烯参与的反应中，常常会得到偶氮苯。



(3) 发生 1,2-重排的条件

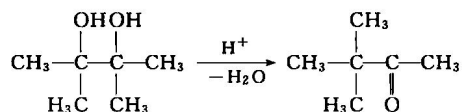
a. 转变成更稳定的正离子（在非环系统中，有时也从较稳定的离子重排成较不稳定的离子），这是发生正离子重排反应的动力之一。碳正离子的稳定性顺序为：叔 > 仲 > 伯 > 甲基碳正离子。叔碳正离子大致比仲碳正离子稳定 6.2 kJ/mol，因此，在重排反应中重排成叔碳正离子的反应更容易进行。



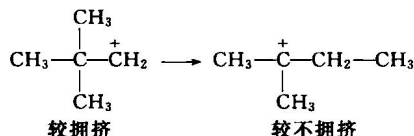


值得指出的是，在非环体系中，也有从较稳定的正离子重排生成较不稳定的正离子的情况。从叔碳正离子重排生成仲碳正离子仅需要吸收 41kJ/mol 以上的能量，显然，这个能垒并不高，因此，这种重排也可以发生。伯碳正离子的能量比仲和叔碳正离子的能量分别高 83kJ/mol 及 146kJ/mol，这种重排发生的可能性比较小，但在一定的条件下也时有发生。

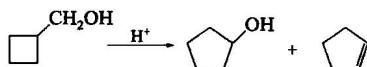
b. 转变成稳定的中性化合物，也是发生重排的动力之一。例如在频哪醇重排中，频哪醇重排后可以生成更稳定的频哪酮。



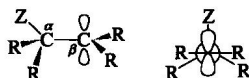
c. 减小基团间的拥挤程度，减小环的张力等立体因素也是重排反应的动力之一，新戊基碳正离子重排后，基团间的拥挤程度明显减小，因此非常容易发生重排反应。



在脂环族化合物中，环的张力减小，有利于重排反应的发生。例如在下面的反应中，由四元环化合物重排生成五元环，容易发生。



d. 进行重排的立体化学条件 带正电荷碳的空 p 轨道和相邻的 C—Z 键以及 α 碳和 β 碳应共平面或接近共平面。例如，在下面反应中，只有当 Z 和 p 空轨道在 Newman 投影式中处于重叠状态时，1,2-重排反应才能顺利进行。



e. 重排产物在产物中所占的比例不仅和碳正离子的结构有关，而且和反应介质中存在的亲核试剂的亲核能力有关。若亲核试剂的亲核能力强，会迅速与碳正离子结合生成取代产物。重排和取代是一竞争性反应，当介质中存在亲核试剂时，只有重排反应进行的很快时，重排反应才可能成为主要反应。降低介质中亲核试剂的亲核能力，有利于重排反应的发生。

在有些反应中我们希望重排反应是主要反应，而在有些反应中，重排反应可能是我们不希望的副反应。在超强酸介质中由于没有亲核试剂或碱存在，不会发生取代及消除反应与重排反应的竞争，重排反应往往成为主反应。若使用非质子极性溶剂以提高亲核试剂的亲核能力，则可以降低重排反应副反应的发生。

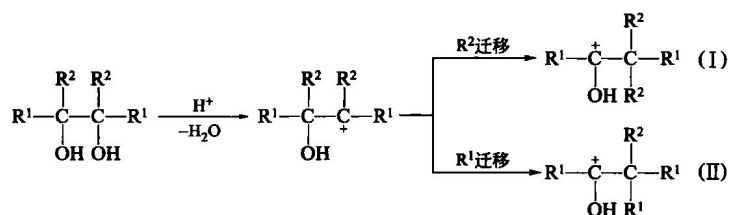
(4) 迁移基团的迁移能力

在重排反应中，迁移的基团主要是烃基、芳基和氢，在不少情况下比较容易正确判断基团的迁移能力。例如在 Hofmann 重排、Curtius 等重排反应中，分子中只有一个可以迁

移的基团,此时只要比较不同化合物的重排速率,就能推测出基团的迁移能力大小。在有些反应中,可能存在两个或两个以上可能发生迁移的基团,此时哪个基团迁移是由分子的几何结构决定的。例如,在 Backmann 重排反应中,只有与羟基处于反位的基团才能迁移。而有些化合物发生迁移的是处于分子最稳定构象时合适位置的基团。

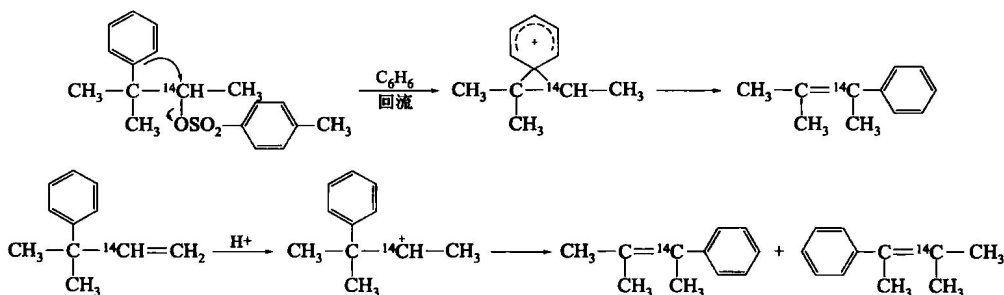
一般来说,迁移基团的迁移能力是由实验方法来确定的,很难从理论上作出普遍性的结论。值得注意的是,在不同类型的重排反应中,基团的迁移能力也可能不同。有时,即使是同一反应,反应条件不同,基团的迁移能力也可能不同。基团的迁移能力除了基团自身的性质外,还受多种因素的影响。

基团的迁移能力与迁移后生成的碳正离子的稳定性有关。例如在如下频哪醇重排反应中烷基迁移的情况。



若 R^2 发生迁移,并不能完全代表 R^2 的迁移能力一定比 R^1 强,也很有可能是 R^1 稳定碳正离子的能力比 R^2 更强,即重排后的碳正离子 (I) 比 (II) 更稳定。

邻基协助作用也是影响基团迁移能力的因素之一。例如如下两个反应。

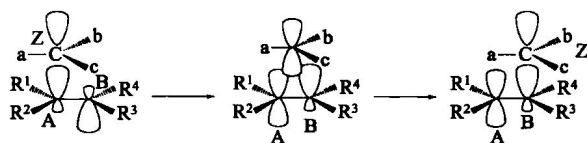


在第一个反应中,苯基的迁移受到 ^{14}C 上对甲苯磺酸基的影响,只得到一种苯基迁移的重排产物。而第二个反应中,则得到苯基和甲基两种重排产物的混合物。

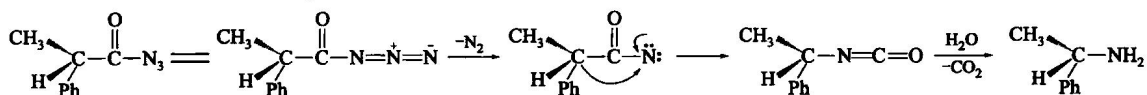
(5) 1,2-亲核重排的立体化学

对于分子内的 1,2-亲核重排反应来说,其立体化学可以分为迁移基团、迁移终点和迁移起点三部分来讨论。

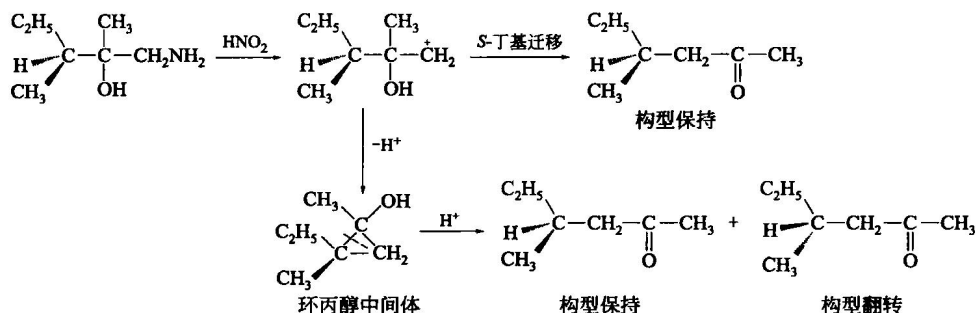
迁移基团的立体化学 如前所述,迁移基团 Z 在迁移过程中没有完全脱离分子本身,重排时是利用同一轨道的同一瓣和迁移起点 A 和终点 B 相连,因此,若迁移基团 Z 为手性基团,则重排后 Z 的绝对构型应当保持不变,几乎没有发现构型翻转的情况。



例如在如下 Curtius 重排反应中,得到的胺的构型保持率达到 95.8%~99.6%。

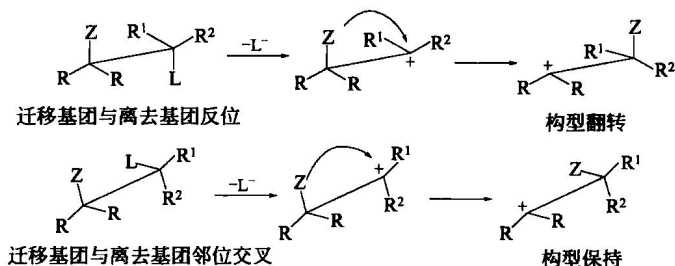


在有些分子内重排反应中，可能会有部分消旋现象，例如 (3*S*)-2,3-二甲基-1-氨基-2-戊醇的半频哪醇重排反应。发生部分消旋的原因不是重排过程中手性基团发生了构型翻转，而是可能生成了环丙醇中间体。

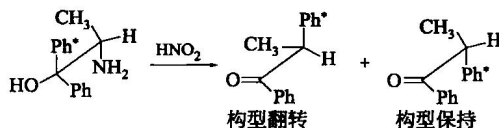


迁移终点的立体化学 迁移终点的立体化学，取决于离去基团离去和迁移基团迁移的相对时机和反应分子的构象。

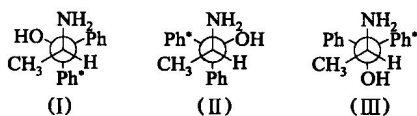
若离去基团首先离去生成碳正离子，碳正离子存在时间很短，迁移起点和终点原子之间的单键来不及自由旋转，迁移基团就立即迁移，而且迁移基团正好处于原来离去基团的反位时，迁移终点的构型将发生翻转。若迁移基团处于邻位交叉式时，迁移终点的构型将会保持。



例如在如下同位素标记的半频哪醇重排反应中，构型翻转的产物占 88%，而构型保持的产物只占 12%。



该实验结果可以从构象分析得到结论。起始原料的构象用 Newman 投影式表示如下。



在上述三种交叉式构象中，(I) 的两个大基团苯基都与体积最小的氢相邻，是最稳定的构象，是主要的存在形式， Ph^* 正好处于氨基的反位， Ph^* 的重排产物中迁移终点的构