

高等学校教学参考书

重排反应

金寄春 编

CHONGPAI
FANYING

高等教育出版社

高等学校教学参考书

重排反应

金寄春 编

J21/175/08



高等学校教学参考书

重排反应

金寄春 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 0.25 字数 230 000

1990年7月第1版 1990年7月第1次印刷

印数 0001—1 540

ISBN7-04-002044-0/O·735

定价 2.25 元

前 言

通常,有机反应发生在官能团部位,分子的骨架保持不变。但骨架发生变动的重排反应,在有机反应中也屡见不鲜。

很多重排反应在有机合成中极有价值,如碳链上插入碳、氮、氧的合成,若不通过重排而采用其它途径,或很难实现,或要经过较长的路线才能达到目的。重排反应也是常见的副反应,如取代、加成和消除反应中时有重排副反应发生。重排反应的研究是有机化学中相当活跃的部分,且在理论上取得了较大进展。所以,无论从有机合成还是理论有机角度看,重排反应都十分重要。

本书介绍了重排反应的主要类型及研究方法,各个反应的反应历程、影响反应的因素,以及在有机合成上的应用等。每一反应都附有文献,章末附有参考书目,以供读者进一步研究时选用。

本书是一本有机化学教学参考书,编写的目的首先是为学习和辅导《有机化学》的学生及青年教师参考之用,以期能加深和拓宽知识。由于本书所讨论的内容相当部分涉及有机合成和反应机理,所以本书也可供有机合成工作者以及学习理论有机和有机合成的高年级学生参考。

本书承上海医科大学药学院杨楚耀教授审阅,并经工科化学课程指导委员会有机化学组徐寿昌教授复审,提出了不少宝贵修改意见,在此深表谢意。书中还会有缺点和错误,敬希读者批评指正。

编 者

一九八八年五月

目 录

第一章 概论	1
(一) 有机反应中的重排反应	1
(二) 重排反应的分类	4
(三) 研究重排反应机理的方法	12
参考资料	25
第二章 亲核重排	26
(一) 亲核 1,2 重排的一般规律	26
基团向正碳离子的迁移	48
(二) Wagner-Meerwein 重排	48
(三) 频哪醇重排	64
(四) Demyanov 重排、Tiffeneau-Demyanov 扩环 以及有关反应	73
(五) 二烯酮-酚重排	77
(六) 醛酮同系物的合成	78
(七) 烯丙基重排	83
基团向羰基碳原子的迁移	89
(八) 二苯基乙二酮-二苯基羟基乙酸重排 (Benzil- Benzilic acid 重排)	90
(九) 酸催化下醛和酮的重排	96
基团向碳烯碳原子的迁移	99
(十) Arndt-Eistert 合成和 Wolff 重排	99
(十一) 其它的碳烯重排反应	105
基团向缺电子氮原子的迁移	108
(十二) Beckmann 重排	108
(十三) Hofmann 重排	115
(十四) Curtius 重排	121

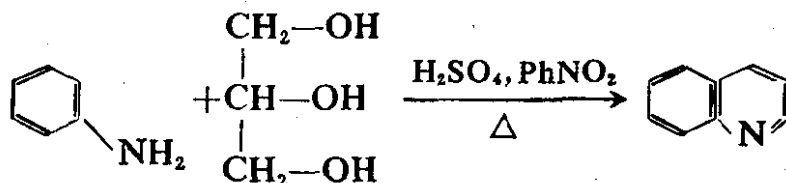
(十五) Schmidt 反应	128
(十六) Lossen 重排	134
(十七) Neber 重排	137
基团向缺电氧原子的迁移	139
(十八) 氢过氧化物的重排	139
(十九) Baeyer-Villiger 重排	143
参考资料	147
第三章 自由基重排	149
(一) 1, 2 迁移	149
(二) 非 1, 2 迁移	154
(三) Barton 反应	158
(四) Hofmann-Löffler-Freytag 反应	161
参考资料	163
第四章 亲电重排	164
(一) Grovenstein-Zimmerman 重排	164
(二) Favorskii 重排	166
(三) Stevens 重排	173
(四) Wittig 重排	178
参考资料	180
第五章 周环反应中的重排反应	181
(一) 电环反应	181
(二) σ 键迁移反应	200
(三) Cope 重排	214
(四) Claisen 重排	226
(五) Fischer 吡啶合成	245
(六) 联苯胺重排	249
参考资料	257
第六章 芳香族重排	258
芳香族亲电重排	258
(一) Fries 重排	258
(二) 芳醚重排	263

(三) Orton 重排	264
(四) <i>N</i> -硝基芳胺重排	267
(五) Fischer-Hepp 重排	270
(六) 芳胺氮上的烷基向芳核迁移	272
(七) 重氮氨基化合物的重排	273
芳香族亲核重排	275
(八) 芳羟胺重排 (Bamberger 重排)	275
(九) Sommelet-Hauser 重排	279
(十) Smiles 重排	283
参考资料	285

第一章 概 论

(一) 有机反应中的重排反应

许多有机反应初看起来是相当复杂的,从反应物变成产物的过程中结构发生了很大的变化,如 Skraup 喹啉的合成,反应物和产物的结构差异很大。但这样复杂的变化并不是一步完成的,整个



过程分成好几步,每步生成一个中间体,各步中键进行较少的重新组合,在键的重新组合过程中,涉及到下列有机反应的基本过程:

- (1) 键的断裂;
- (2) 键的形成;
- (3) 键的断裂和形成同时进行;
- (4) 基团在分子内迁移;
- (5) 电子的转移。

即使简单的有机反应,如甲烷氯化生成氯甲烷,也不是一步完成的,也是这几个基本过程的组合。

有机反应不但过程比较复杂,而且数目众多,重要的反应也有几百种。但从反应的类别看,几乎所有有机反应都可归入下列六大类:

- (1) 取代反应;
- (2) 双键和叁键的加成反应;
- (3) 消除反应;

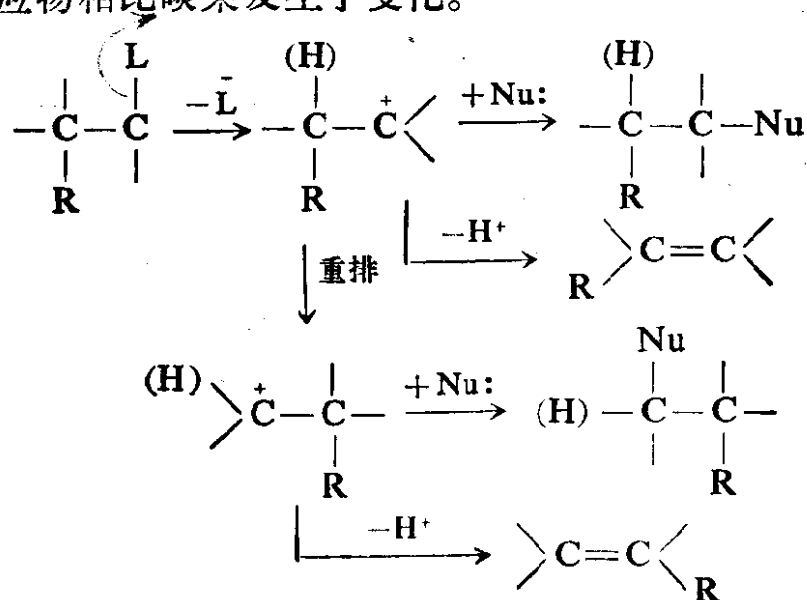
(4) 重排反应;

(5) 氧化还原反应;

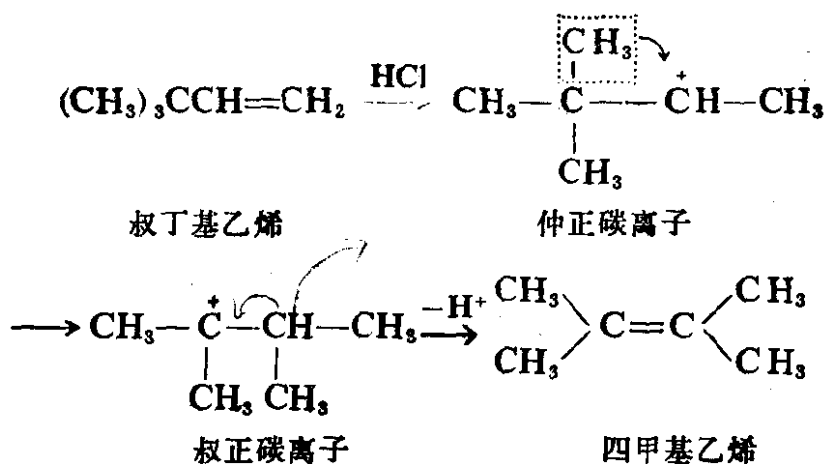
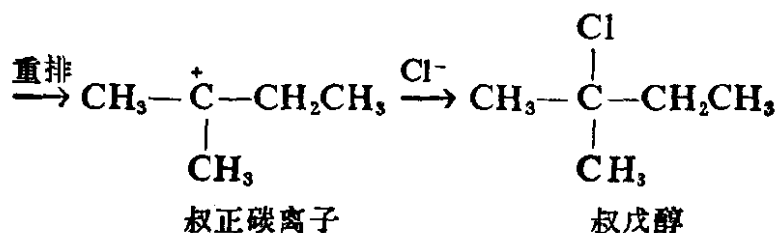
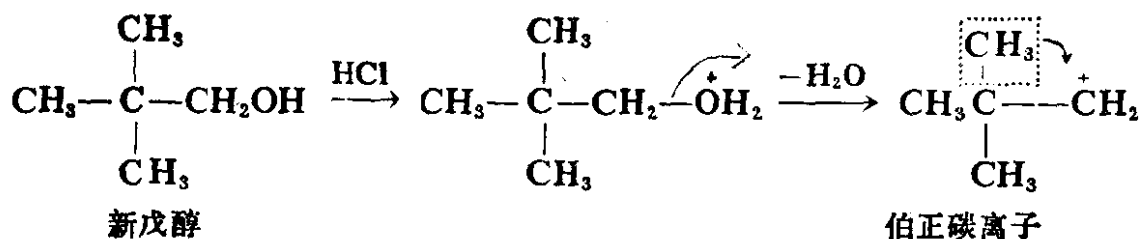
(6) 上述类型的结合。

六大类反应中一类是重排反应。所谓重排反应，通常是指在同一分子内，原子或基团从一个原子迁移到另外一个原子而形成新分子的反应。所以，无论从反应基本类型来看，还是从有机反应的基本过程来看，重排反应即分子内原子或基团的迁移，都是有机反应中的重要内容。

虽然大多数有机反应只是官能团发生了转化，分子的其余部分并未发生改变，而在反应过程中有基团的迁移、碳架变化以至环状化合物环的扩大及缩小、重键位移以及电子云重新排布的重排反应还是相当常见的。如单分子亲核取代反应、亲电加成反应及单分子消除反应都有正碳离子生成，生成的正碳离子若与亲核试剂相遇生成取代产物及加成产物，或失去质子，则生成消除产物，反应的结果是官能团发生了转换，分子其余部分未变。若正碳离子在与亲核试剂相遇或失去质子之前，先进行重排生成新的较稳定的正碳离子，再与亲核试剂作用或失去质子生成新的产物，产物同反应物相比碳架发生了变化。



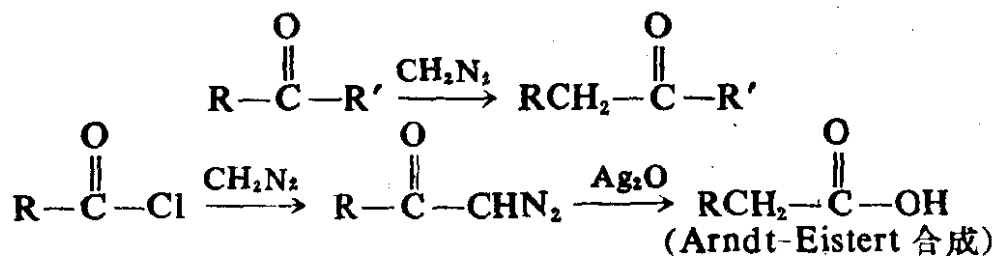
例如:



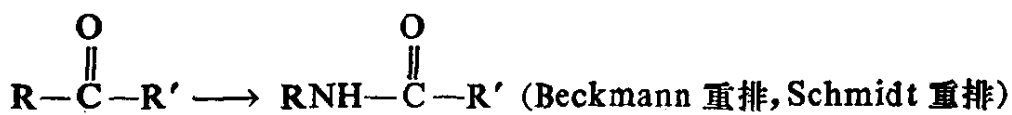
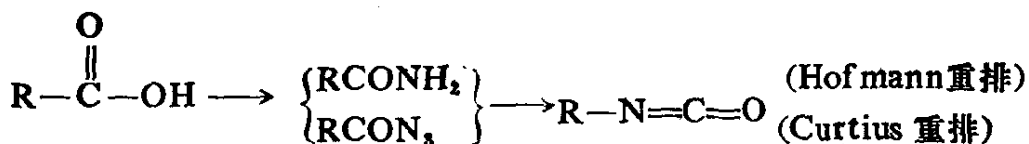
所以我们利用亲核取代、亲电加成及消除反应来进行官能团转换时往往遇到碳架发生变化的重排副反应。弄清重排的情况对抑制副反应以提高产率有很重要的意义。

不仅如此，很多重排反应在有机合成上还很有价值。下面列出一些有机合成中用得较多的重排反应。

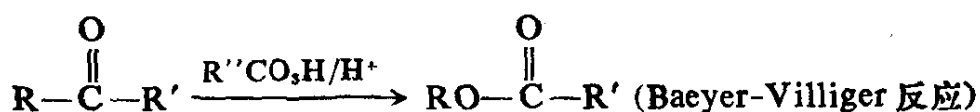
在碳链中插入碳原子:



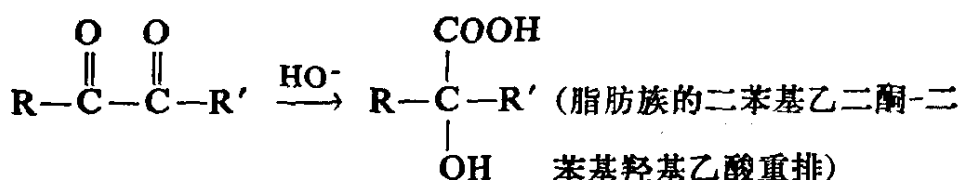
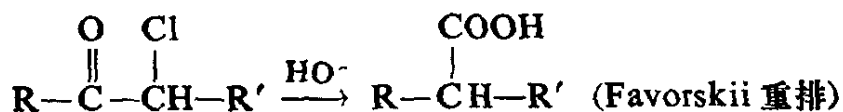
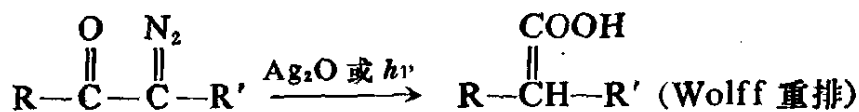
在碳链中插入氮原子:



在碳链中插入氧原子:



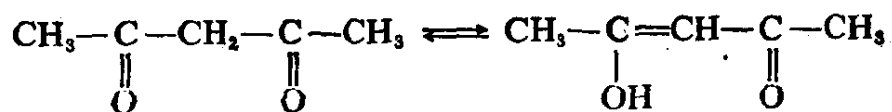
分子中环的缩小或碳链的收缩:



上面这些转化若不通过重排,而用其它反应往往难以实现,或要经过很长的合成路线才能达到同样的目的。从以上的讨论中可以看出,重排反应在有机反应中是基本的而且又是重要的一类反应。

(二) 重排反应的分类

重排反应是一大类反应,数目繁多,为了讨论上的方便,有必要对重排反应进行分类。在进行分类前,首先要明确重排反应讨论的范围。有机化学中互变异构是常见的,如乙酰丙酮的酮式与烯醇式互变:



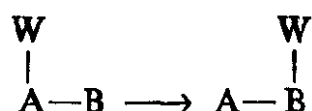
在异构的过程中,亚甲基的一个氢迁移到羰基的氧上,双键的位置

发生了移动，按理也是重排反应。但互变异构的特征是在一对互变异构体之间存在着动态平衡，反应是可逆的；而典型的重排反应一般是不可逆过程。因此，互变异构一般不在重排反应讨论的范围之内。不过这种界限极其模糊，在本书里将要讨论的某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动态平衡。所以把互变异构不放在重排反应中讨论主要是习惯上的原因。

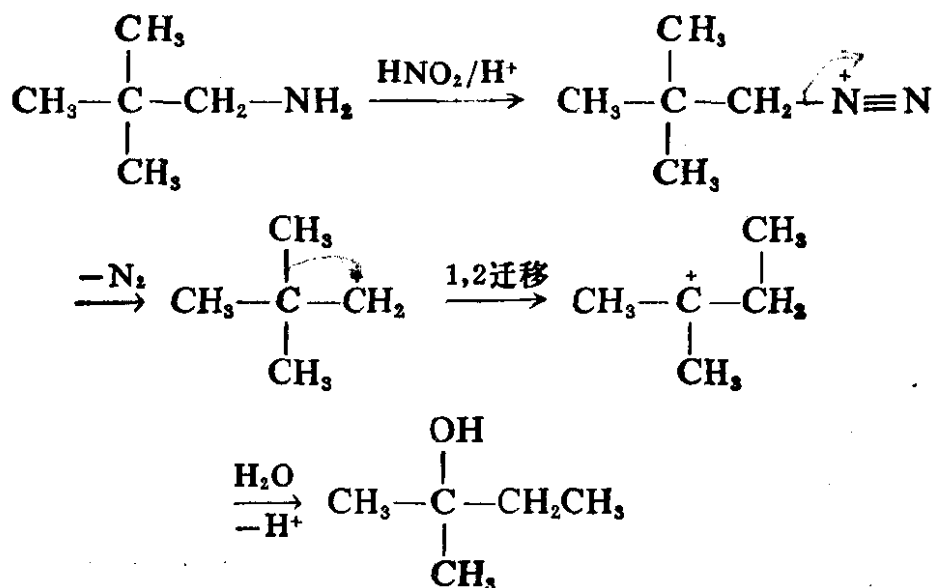
重排反应的主要分类方法有：

1. 按迁移基团迁移的距离分类

(1) 1,2 迁移 1, 2 迁移是指迁移基团从一个原子向相邻的原子迁移。



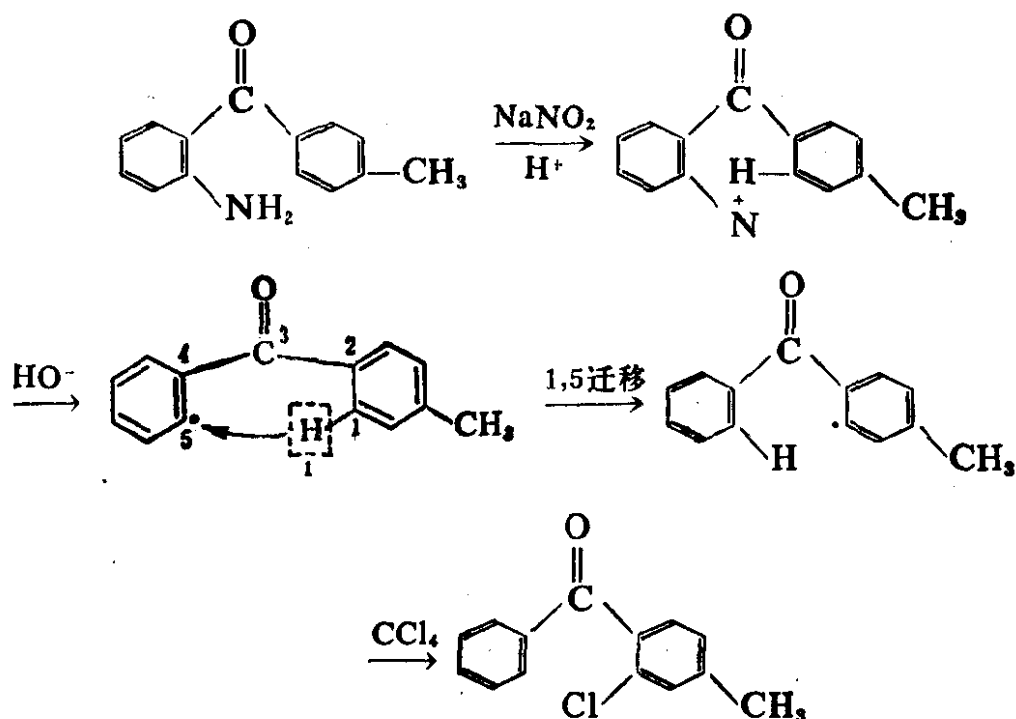
式中 W 表示迁移基团，A 表示迁移起点，B 表示迁移终点。有机重排反应大多属于这一类型。例如：



迁移基甲基从迁移起点季碳原子迁移至相邻的迁移终点亚甲基正碳离子上。

(2) 非 1,2 迁移 迁移起点和终点之间相隔一个或一个以上

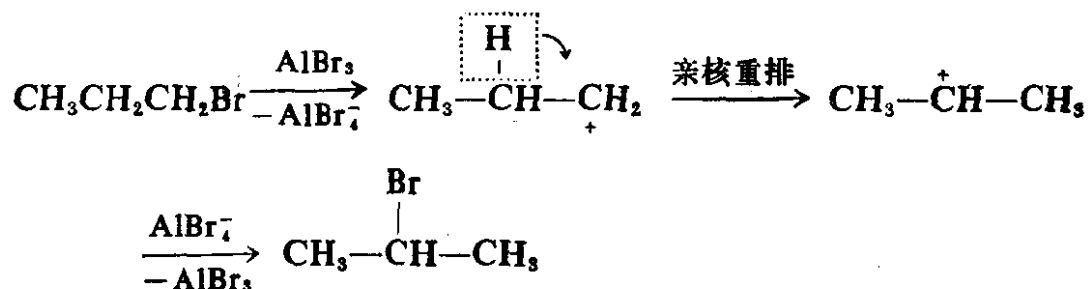
原子的重排称为非 1,2 迁移。根据间隔的原子数不同可分为 1,3、1,4 等重排反应。例如下列反应是氢的 1,5 迁移。



2. 按反应机理分类

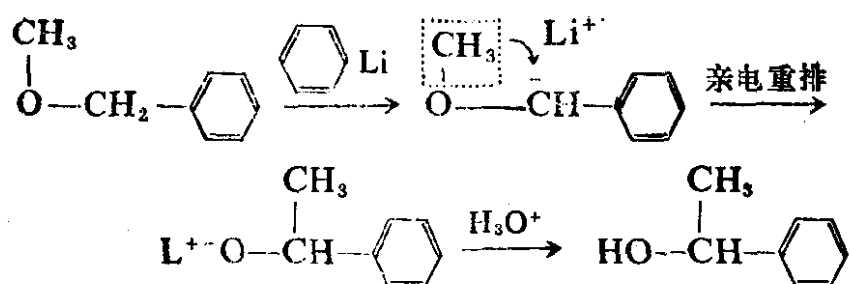
按机理分类可分为亲核重排、亲电重排、自由基重排及周环反应四类。

(1) 亲核重排 亲核重排中迁移基带着它的一对成键电子向缺电的原子进行迁移。例如:



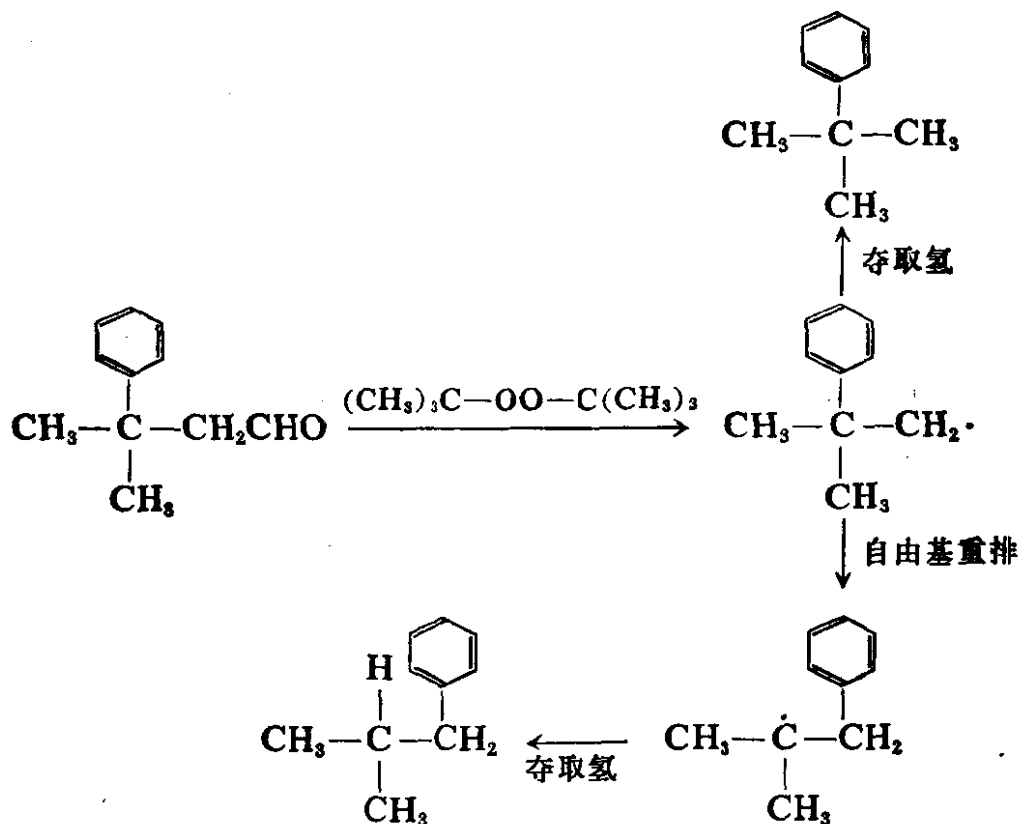
仲氢带着一对成键电子向伯正碳离子迁移, 结果生成新的仲正碳离子, 迁移过程中迁移基可以看作是亲核试剂。

(2) 亲电重排 亲电重排中迁移基带着正电荷向富电原子进行迁移。例如:



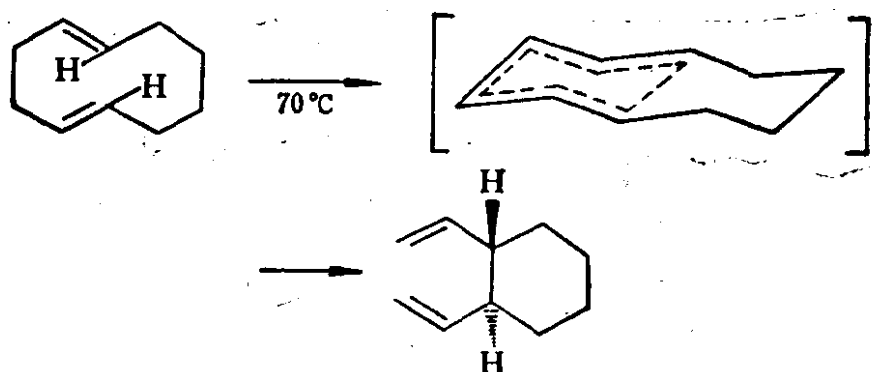
在重排过程中, 迁移基 CH_3 以 $^+\text{CH}_3$ 形式向负碳离子迁移, 所以迁移基可以看作是亲电试剂。

(3) 自由基重排 自由基重排的过程中, 迁移基带着它的一个成键电子进行迁移, 迁移终点是自由基中心。例如 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 经二叔丁基过氧化物处理进行脱羧, 产物中除了有 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ 外, 还有重排产物 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ 生成。

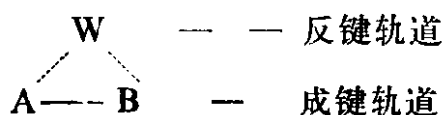


重排过程中苯基以自由基形式从醛基的 β 碳向 α 碳迁移。重排前是自由基, 重排后生成新的自由基。

(4) 周环反应 按周环反应机理进行的重排过程中, 既没有正离子或负离子又没有自由基生成, 反应是协同进行的, 有一环状过渡态。例如反, 反-1, 5-环癸二烯重排成反式 1, 2-二乙烯基环己烷。

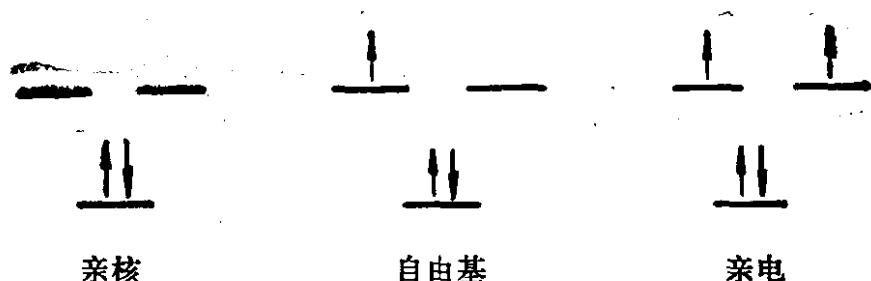


重排反应以 1, 2 重排最多, 1, 2 重排中又以亲核重排最常见, 我们来考察反应的过渡态就可以理解为什么亲核的 1, 2 重排最常见的原因。1, 2 重排的过渡态(有时是活性中间体) 以下式表示:



具有二个成键电子的 A—W 键的轨道与 B 原子轨道交盖形成三元环过渡态, 在这过渡态体系中有三个轨道, 一个是成键轨道, 二个是能量相等的反键轨道(简并轨道)。在亲核的 1, 2 重排中, 迁移终点 B 的原子轨道是不带电子的空轨道, 三个轨道中只涉及到原来是 A—W 键的一对成键电子, 这一对电子根据构造原则都填充在能量最低的成键轨道上, 能量高一级的反键轨道上没有电子占据。而在自由基 1, 2 重排中, 迁移终点 B 是自由基, B 原子轨道上有一个电子, 过渡态的三个轨道涉及三个电子, 其中二个电子填充在成键轨道上, 第三个电子只能填充在反键轨道上。而在亲电 1, 2 重排中, B 带负电, B 的原子轨道上有两个电子, 过渡态三个轨道涉及四个电子, 除了其中二个电子填充在成键轨道外, 其余两

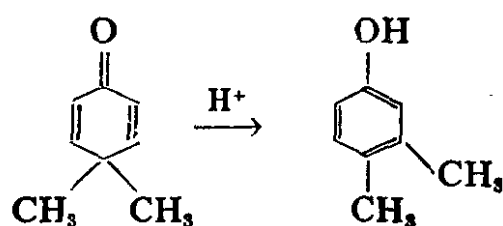
个电子分别填充在二个反键轨道上。



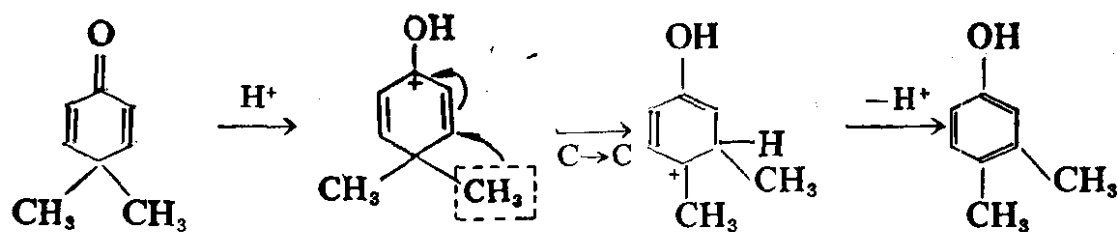
比较这三个过渡态，其中只有亲核 1,2 重排过渡态的反键轨道没有电子占据，能量最低，反应容易发生，后两种过渡态能量高，反应不易发生。如果迁移基 W 是芳基或者其它能容纳一个或二个电子的基团，相应的自由基和亲电重排就比较容易进行。

3. 按迁移起点和终点的元素种类进行分类

可分为 $C \rightarrow C$ 、 $C \rightarrow N$ 、 $C \rightarrow O$ 、 $N \rightarrow C$ 、 $O \rightarrow C$ 、 $O \rightarrow P$ 等。 $C \rightarrow C$ 是指迁移起点和终点都是 C，而 $C \rightarrow N$ 是指迁移起点是 C 终点是 N。例如 4,4-二甲基环己二烯酮重排成 3,4-二甲基酚(二烯酮-酚重排)是 $C \rightarrow C$ 。

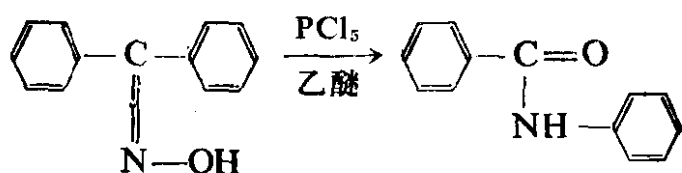


反应机理是:

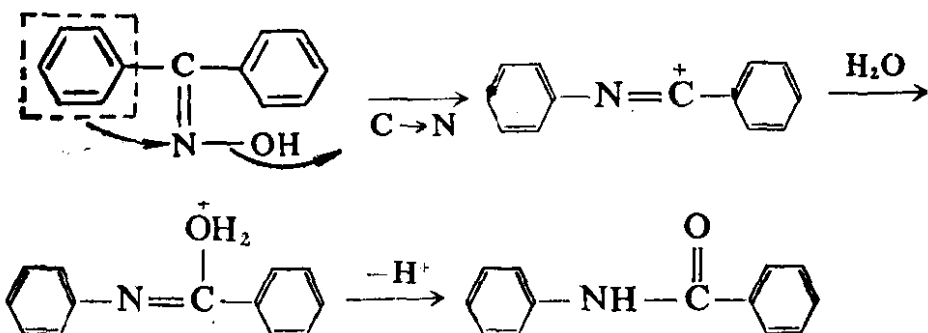


甲基从碳原子迁移到碳原子。

Beckmann 重排是 $C \rightarrow N$ 的典型例子。



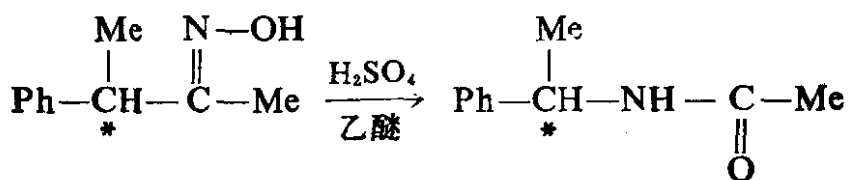
反应机理是:



苯基从碳原子向氮原子迁移。

4. 按重排是分子内还是分子间进行来分类

重排反应原则上可以分为两类,一类是分子内的,即迁移起点和终点都在同一分子内,迁移基在整个重排过程中始终没有和分子的其余部分相脱离,如下列的 Beckmann 重排:



手性迁移基 $\text{Ph}-\underset{*}{\text{CH}}(\text{Me})$ 在重排过程一直和分子的其余部分保持一定的联系,产物构型保留,仍旧具有光学活性。另一类是分子间重排,重排过程中迁移基完全和分子其余部分脱离,迁移终点可以在原来分子之中,也可以在另一分子中。例如芳羟胺重排是分子间重排,迁移基羟基从氮迁移至苯核对位的碳上。

