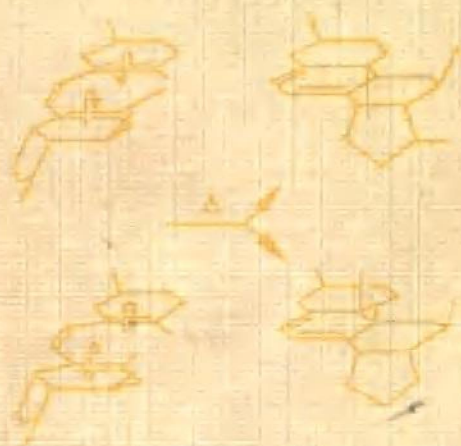


高等学校教学参考书

分子重排反应

杜汝励 编



人民教育出版社

高等学校教学参考书

分子重排反应

杜汝励 编

人民教育出版社

分子重排反应是有机化学反应中,经常遇到的问题。本书就各种类型的分子重排反应的历程、例证、影响反应的因素以及重排反应在合成上的应用等,进行分析讨论。

全书分为缺电子碳 skeleton 重排、富电子碳 skeleton 重排、分子内重排、碳烯和氮烯重排、游离基重排以及非 1,2-系重排反应等七个部分。这是一本有机化学教学参考书,可供高等院校(包括师范院校)化学系,高等工业化学化工系等专业师生阅读参考。

高等学校教学参考书

分子重排反应

杜汝励 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 5 字数 120,000

1981 年 2 月第 1 版 1981 年 11 月第 1 次印刷

印数 00,001—9,500

书号 13012·0585 定价 0.48 元

目 录

一、 概论	1
1. 重排反应	1
2. 重排反应的分类	3
3. 重排反应历程的研究方法	6
二、 缺电子碳轂重排反应	14
1. 片呐醇(Pinacol)重排反应	14
2. 反片呐醇重排反应	21
3. 二苯基乙二酮-二苯基羟基乙酸重排反应(Benzil重排)	23
4. Wagner-Meerwein 重排反应	27
5. Демьянов 重排反应	30
6. Beckmann 重排反应	33
7. Baeyer-Villiger 重排反应	38
8. 氢过氧化物重排反应	41
9. 醌醇重排反应	43
三、 富电子碳轂重排反应	48
1. Favorskii 重排反应	48
2. Stevens 重排反应	53
3. Sommelet 重排反应	55
4. Wittig 重排反应	58
5. Арбузов 重排反应	61
6. Fries 重排反应	65
7. 氯胺重排反应	68
8. 重氮氨基化合物重排反应	73
四、 分子内重排反应	76
1. N-硝基芳胺重排反应	76
2. N-磺酸基芳胺重排反应	78
3. 联苯胺重排反应	80
五、 Carbenes 和 Nitrenes 重排反应	88

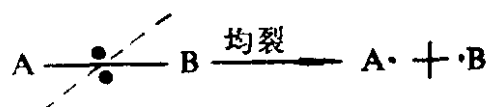
1. Hoffmann 酰胺重排反应·····	88
2. Lossen 异羟肟酸重排反应·····	91
3. Curtius 酰基叠氮化合物重排反应·····	92
4. Schmidt 重排反应·····	95
5. Wolff 重排反应·····	99
6. 碳烯-碳烯重排反应·····	105
7. 氮烯-氮烯重排反应·····	108
8. 碳烯-氮烯重排反应·····	112
六、游离基重排反应·····	115
七、非 1,2-系重排反应·····	120
1. 电环重排反应·····	120
2. σ 键迁移反应·····	128
3. Cope 重排反应·····	133
4. Claisen 重排反应·····	140
参考文献·····	152

一、概 论

1. 重排反应

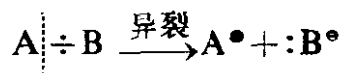
有机化学反应种类很多,有裂解、取代、加成、消除、氧化与还原、分子重排等等。可是以共价键断裂和形成来看,主要的有机反应可归纳为两种类型。即:

(1) 游离基反应。共价键是通过所连接的两个原子,各带一个电子而平均断裂。



因此也叫均裂反应。

(2) 离子型反应。构成共价键的一对电子,在断裂时全被一个原子或原子团带走成为负离子,而另一个原子或原子团则变成正离子。因而也叫异裂反应。

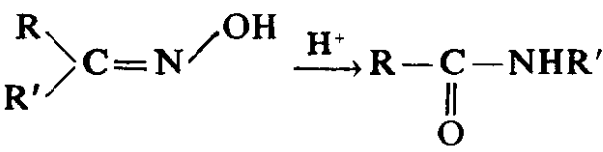


共价键的异裂,可以是分子自己发生异裂,也可以由亲核试剂或亲电试剂进攻分子后而发生异裂。

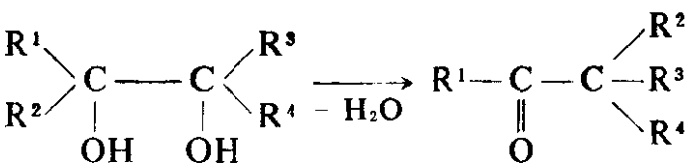
除了上述的共价键断裂和形成按两种方式进行外,近年来又发现某些反应不包括极性分子、离子或自由基的进攻,而是在加热或光照条件下,分子间同时发生多个键的协调断裂或形成,其间没有任何活性中间体的生成。这种反应叫协同反应,主要发生在环的形成和破裂,这要求试剂是有特种结构的,故不作一般性讨论。

在各种有机反应中,大多数反应只是反应分子的某些部分(官能团)发生变化,而分子的其余部分没有发生变动,在生成的新分子中保留下来,即碳架没有发生改变。也有不少的有机反应,在进

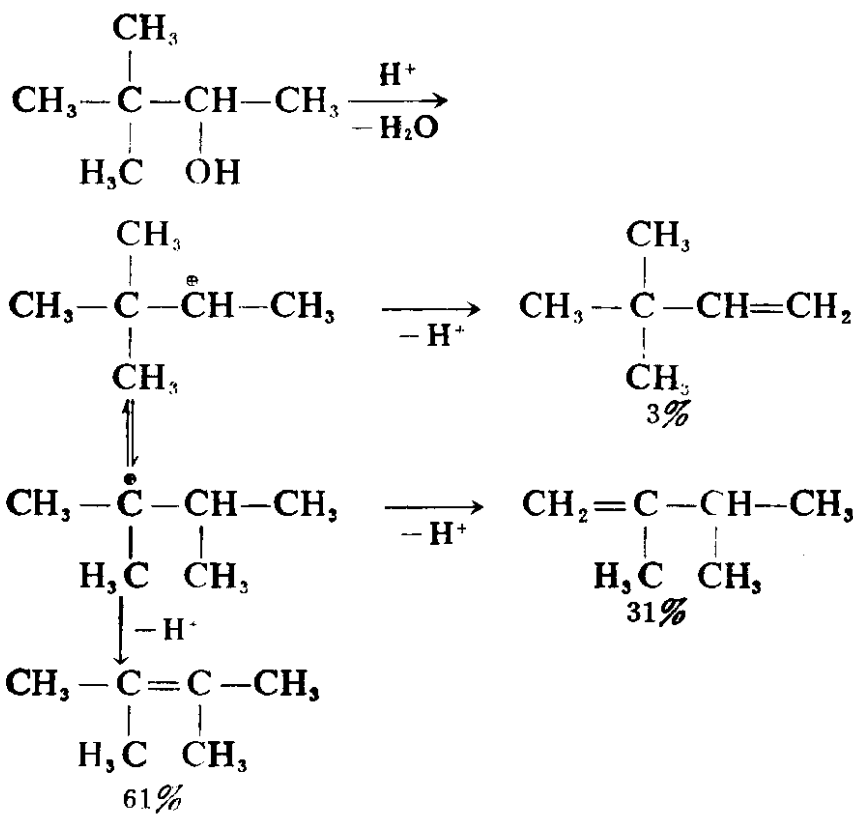
在试剂作用或者介质的影响下，发生原子或原子团的转移和电子云密度重新分布，或者重键位置改变，环的扩大或缩小，碳架发生了改变等。这样的反应叫做分子重排反应。例如，酮肟在酸性催化剂的作用下，重排为酰胺的反应(Beckmann 重排反应)。



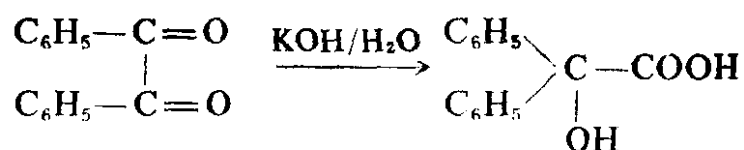
片呐醇(Pinacol)脱水重排成片呐酮(Pinacolone)的反应。



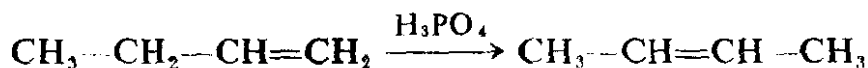
3,3-二甲基-2-丁醇在硫酸存在下，脱水主要生成重排产物2,3-二甲基-2-丁烯的反应。



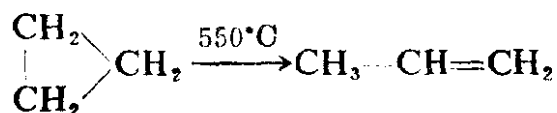
二苯基乙二酮(Benzil)与 KOH/H₂O 作用，加水重排生成二苯基羟基乙酸(Benzilic acid)的反应。



1-丁烯在磷酸存在下, 发生双键移位, 生成比较稳定的重排2-产物丁烯的反应。



环丙烷在 550°C 左右加热发生重排, 生成丙烯的反应。

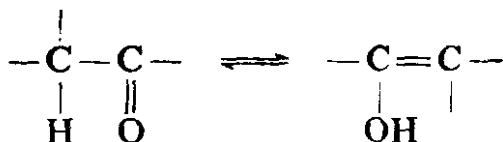


2. 重排反应的分类

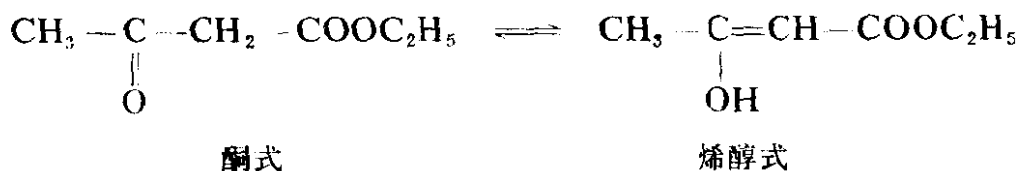
典型的重排反应通常是一种不可逆过程, 它和可逆的互变异构是有区别的, 但有时容易混淆不清。

互变异构(Tautomerism)是两种异构体之间发生的一种可逆异构化反应。最常见的是质子移变和双键移位, 也有负离子移变的。例如:

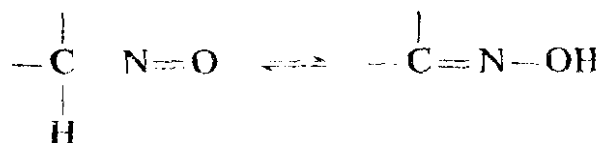
酮-烯醇互变



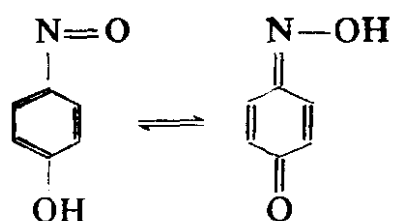
乙酰乙酸乙酯实际上是酮式(92.5%)和烯醇式(7.5%)互变异构的混合物。



亚硝基-肟互变



例如, 亚硝基酚的互变平衡。



光谱实验表明, 在固态时为醌肟结构, 在溶液中为两种异构体的混合物。

Wöhler 的氰酸铵转变为尿素的反应。



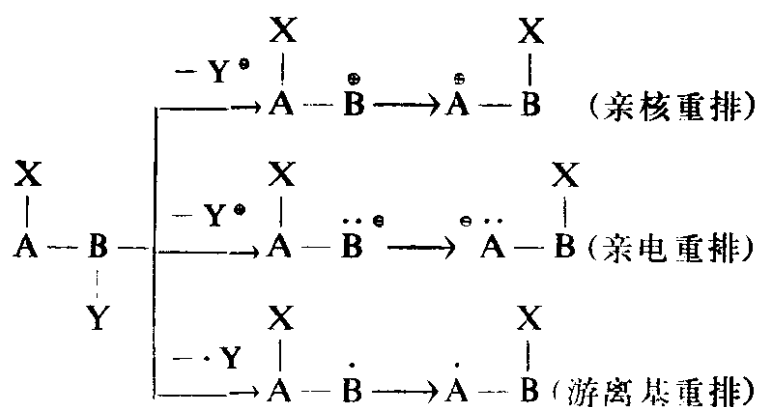
在溶液中是两种异构体的混合物, 但当把溶液蒸干时, 则得到尿素。习惯上已经把这个反应列入重排反应范围。

在适当条件下, 能够发生重排反应的有机化合物为数很多。因此, 要把重排反应进行分类是很不容易的。化学家们曾经提出过好几种分类的方法, 主要有下列几种:

(1) 按分子内重排和分子间重排分类。分子内重排发生于每个分子的内部, 和体系中其它分子的存在无关, 发生重排的原子或原子团始终没有脱离原来的分子。即在重排过程中, 原子或原子团只是从分子的某一部分迁移到分子的另一部分, 在迁移过程中, 没有脱离分子或裂解下来。

分子间重排反应与普通的先分解再结合的反应很相似。在重排过程中, 迁移的原子或原子团在没有重排到新的位置以前, 就完全与原来分子脱离, 然后再结合到所迁移的位置上去。显然, 这类重排反应容易受反应条件的影响, 如果有其它分子存在时, 很可能发生不同的反应。裂解下来的原子或原子团, 可能是正离子或负离子, 也可能是游离基。

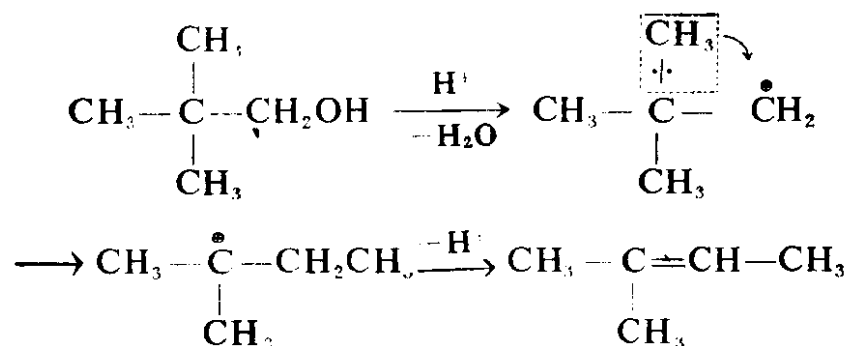
(2) 按反应历程分类。可分为亲核、亲电和游离基重排等。



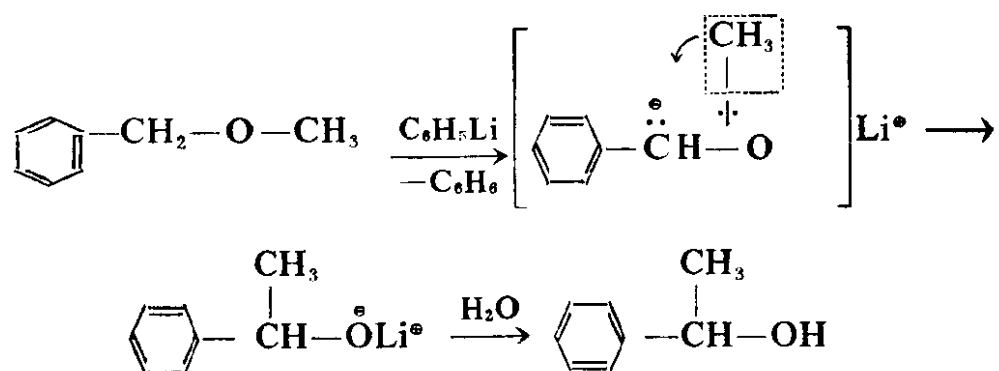
X = 重排基团, Y = 离去基团

A = 重排始点, B = 重排终点

例如, 新戊醇在硫酸存在下, 脱水重排生成 2-甲基-2-丁烯。是属于亲核重排反应历程。

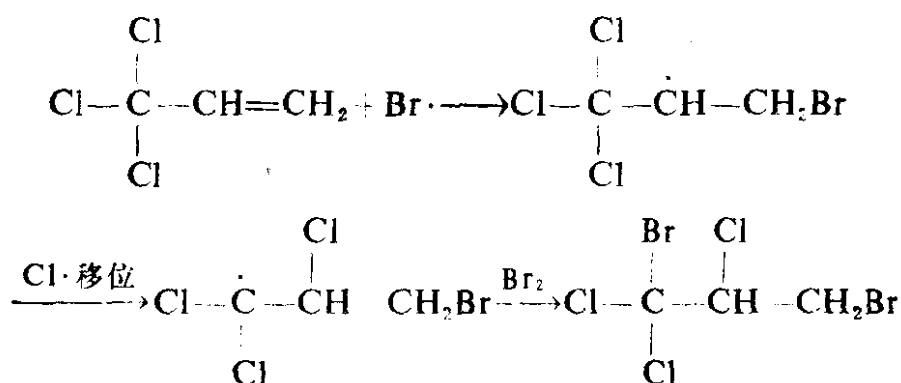


苯基甲醚经苯基锂处理后, 水解得到 α-苯基乙醇, 是属于亲电重排反应历程。



1, 1, 1-三氯-2-丙烯和溴作用, 当有过氧化物存在时, 可得到 53% 重排产物。这反应属于游离基重排反应。





(3) 按元素分类。可分为重排基团从碳原子迁移到另一个碳原子上(从 C→C)和从 C→N, 从 C→O, 从 N→C, 从 O→C 以及从 O→P 等。例如, 片呐醇重排就是从 C→C 的重排反应, Beckmann 重排是从 C→N 的重排反应。

(4) 按光学活性分类。分为光学活性不变的重排反应和光学活性改变的重排反应。

(5) 按有机化合物三大类型分类。分为脂肪族化合物重排, 芳香族化合物重排以及杂环化合物重排等。

(6) 按官能团分类。

以上各种分类方法, 各有特点, 但仍然不够理想。因为重排反应类型繁多, 有些重排反应历程还不完全明确, 有待于进一步研究。下面将基本上以重排反应历程分类讨论有机反应中常见的重排反应。采取这种分类方法, 是根据目前中外有机化学书籍中较多使用的, 比较熟悉, 便于参考。

3. 重排反应历程的研究方法

分子重排反应历程的研究工作是很艰巨的, 凡是能够影响反应历程的各种因素, 例如, 反应物的结构、试剂的性质、溶剂的极性、温度、催化剂的性能等等。都必须加以分析考虑。要确定一个反应进行的真实过程和步骤, 必须要有充分的事实证据, 事实愈多, 可靠性愈大, 正确性愈高。反应历程的确定, 除反应速度、活化能大小以外, 还需要用各种不同事实和理论来考究。例如, 中间

体的分离、产生和鉴定。应用示踪原子方法,立体化学的证据以及故意改变反应物分子的结构,观察其对反应速度的影响等等。一个正确的反应历程,必须能解释所有已知的有关事实。可是能解释所有已知事实的反应历程,还不一定是正确的。一方面可能有另一种历程同样也能解释这些事实,另一方面可能还有某些不能解释的现象没有注意到,或者未被发现。因此,决定一个反应历程是一项既重要而又复杂的艰巨工作,需要十分认真和慎重的。下面只将一些常用的研究方法作简单的介绍。

(1) 化学动力学的应用

化学动力学就是研究反应速度及影响反应速度的各种因素的问题。反应速度不仅与始态和终态有关,而且与反应过程有关。因此,化学动力学也研究与反应速度密切相关的反应历程问题。

在化学动力学中所研究的反应,通常是按照反应分子数或反应级数来分类的。反应分子数是指同时参加反应形成过渡态的分子数目。如果一种分子由自己单独发生反应,那么这种反应叫做单分子反应。化合物的分解和重排反应,一般是属于单分子反应。由两个分子(相同的或不相同的)相互碰撞而发生的反应,叫做双分子反应,这种反应比较普遍。在反应中,若同时由三个相同的或不相同的分子相互碰撞而发生的反应,叫做三分子反应。实际上,三个分子同时碰撞的机会是很少的,这种反应并不常见。有些反应虽然在方程式中显示参加反应的分子数超过三个分子,但事实上,它是经过几个步骤完成的,而每一个步骤常常是双分子或单分子反应。

如果反应是分步进行的,而且各步反应的相对速度并不相同,则整个反应的速度决定于最慢的一步。反应分子数则由决定反应速度的一步来衡量。

表示反应速度的方法,通常是在一定温度下测定反应物或产

物的浓度随时间而发生的改变。在反应过程中，反应物的浓度因转化而降低，产物的浓度则相应地增加。若以 c 表示反应物的浓度， x 表示产物的浓度， t 表示时间，则反应速度 v 可由下式表示：

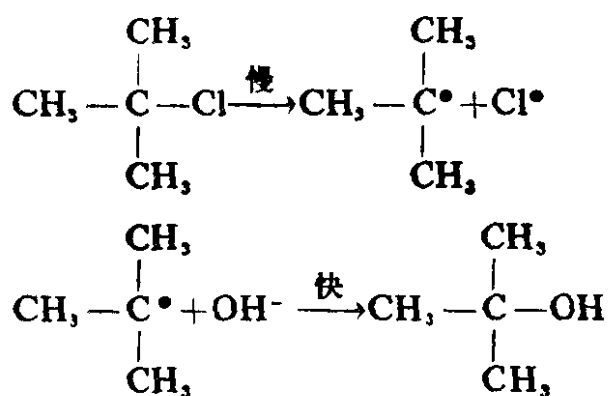
$$c = -\frac{dc}{dt} \quad \text{或} \quad v = \frac{dx}{dt}$$

按照质量作用定律，反应速度与反应物的浓度成正比。如果反应速度可以表示为：

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

(k 为速度常数)

则服从于这个动力学公式的反应，叫做一级反应。例如，氯代叔丁烷的水解反应是一级反应。



反应速度只与氯代叔丁烷的浓度有关。

$$-\frac{dc}{dt} = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}]$$

如果反应速度与两种分子的浓度都成正比，也就是说，与它们的浓度相乘积成正比，则反应速度可表示为：

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = kc_1c_2$$

若 $c_1 = c_2$ ，则

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^2$$

服从于这个动力学公式的反应,叫做二级反应。例如,氯甲烷的水解反应,是二级反应。



反应速度 v 为:

$$-\frac{dc}{dt} = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^\ominus]$$

如果反应速度与三种分子的浓度都成正比,则反应速度为:

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = -\frac{dc_3}{dt} = kc_1c_2c_3$$

若 $c_1 = c_2 = c_3$, 则:

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^3$$

服从于这个动力学公式的反应,叫做三级反应。

一般说来,如果反应速度为:

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^a c_2^b c_3^c \cdots c_i^n$$

那么这个反应对第一个分子来说是 a 级的,对第二个分子来说是 b 级的,依此类推,整个反应的级数是 $a + b + \cdots + n$ 。也就是说,反应级数是浓度乘积里,各物质浓度的指数之总和。

当反应可被光或活性表面催化时,反应速度并不依赖于反应物的浓度,即:

$$-\frac{dc}{dt} = k$$

服从于这个动力学公式的反应,叫做零级反应。

应该指出,反应分子数是指参加形成过渡状态的分子数来说的,多少带有假定性,而反应级数却是由动力学实验数据求得的。虽然,单分子反应往往是一级反应,双分子反应往往是二级反应,但是分子数并不一定等于级数。同时,反应分子数都是简单的整

数,而反应级数则决定于反应物浓度方次的总和,不一定是整数,有时也可以是分数。

实验测定反应级数,不仅能告诉我们反应速度与浓度之间的关系,而且还能启示我们,这个反应的反应分子数及反应历程,从而加深对分子结构与反应历程的了解。因此,可以应用化学动力学来研究分子重排反应历程。

例如, α -甲基丙烯基氯(I)和 γ -甲基丙烯基氯(II),分别与乙醇钠的乙醇溶液反应生成正常取代产物(III)和(IV),反应速度与试剂浓度成正比。

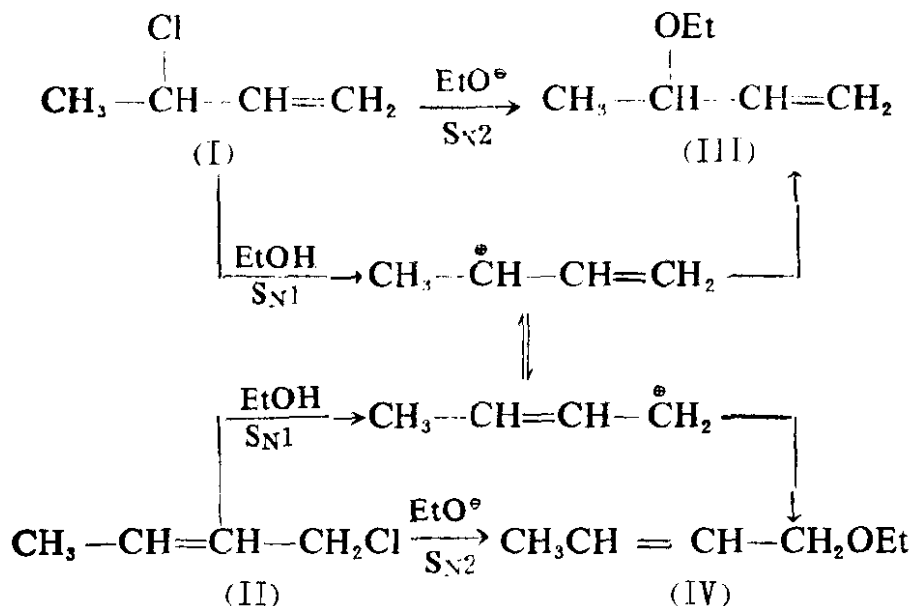
$$\text{反应速度} = k[(\text{I}) \text{ 或 } (\text{II})][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus]$$

因此,在动力学上属于二级反应($\text{S}_{\text{N}}2$)。

如果(I)和(II)与过量乙醇作用,则发生重排反应,得到(III)和(IV)的混合物,反应速度与试剂浓度无关。

$$\text{反应速度} = k[(\text{I}) \text{ 或 } (\text{II})]$$

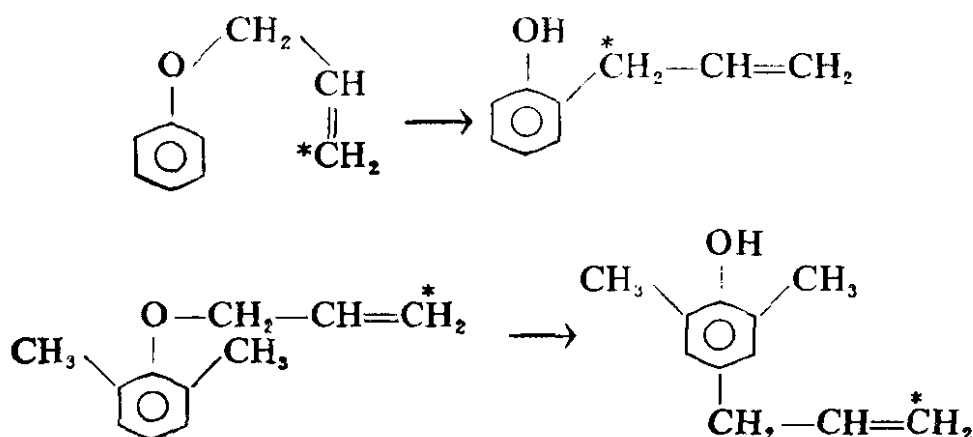
因此,在动力学上属于一级反应($\text{S}_{\text{N}}1$)。



(2) 中间体的分离和鉴定

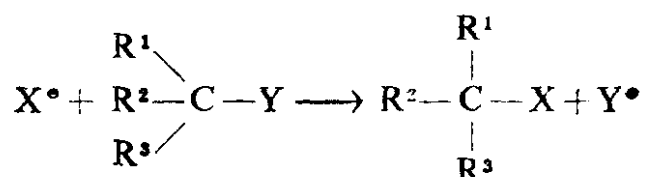
例如,在 Claisen 重排过程中,生成双烯酮中间体,已经通过

(C*代表C¹⁴)。



(5) 立体化学的证据

这也是一个考验和判断反应历程的常用方法。例如，反应的作用中心是一个手性碳原子，从反应前后光学活性的改变情况来判断反应历程。如下面的反应：



常常发生两种情况：一是对于某些化合物，此反应是一级的，在立体化学方面，原来是光学活性物质，在反应后却变成无光学活性的外消旋物。二是对另一些化合物，此反应是二级的，原来是有光学活性的物质，在反应后还是有光学活性，但旋光方向发生改变。即原来是右旋(或左旋)性的，反应后转变为左旋(或右旋)性。也就是发生了构型反转(Walden 反转)。

从反应级数来看，上述反应在第一种情况的可能历程是：

