

专题：重排反应

在许多反应中，反应物的烃基或其它取代基从一个原子迁移到另一个原子上，碳链和官能团的位置发生变化。这类反应称为分子重排反应。

分子重排可分为分子内重排和分子间重排。

按反应机理，重排又可分为缺电子重排、富电子重排和芳环上的重排等。本章将重点介绍各类重排反应的机理及在有机合成中的应用。

专题

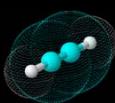
重排反应

一、缺电子重排

二、富电子重排

三、芳环上的重排反应

本章导航



重排反应

一、缺电子重排

1 *Wagner-Meerwein*
重排

2 *Pinacol*重排

3 *Benzilic acid*重排

4 *Wolff*重排

5 *Hoffmann*重排

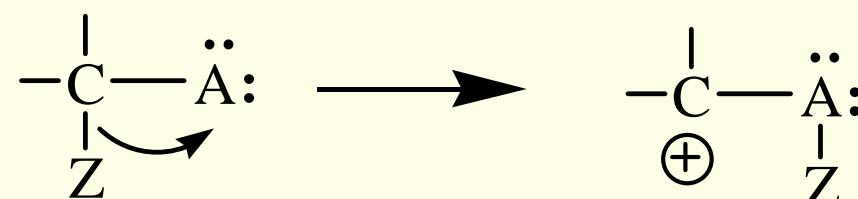
6 *Curtius*重排

7 *Backmann*重排

1 *Wagner-Meerwein* 重排

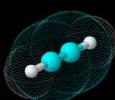
1 2 3 4 5 6

在缺电子重排中，迁移基团R带着一对电子迁移到邻近的一个缺电子的原子上。大多数的缺电子重排为1,2-迁移重排，即基团的迁移在两个相邻的原子之间发生。



生成的碳正离子可以进行取代反应或消去反应。

Wagner-Meerwein重排：此反应原指醇在酸性条件下进行的重排反应，反应中离去基团为羟基。以后扩大到与上述反应类似，但离去基团为其它基团的重排反应。重排经碳正离子进行。生成的更稳定的碳正离子可以和亲核试剂结合，也可失去 β -H形成烯。



重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol 重排

3 Benzilic acid 重排

4 Wolff 重排

5 Hoffmann 重排

6 Curtius 重排

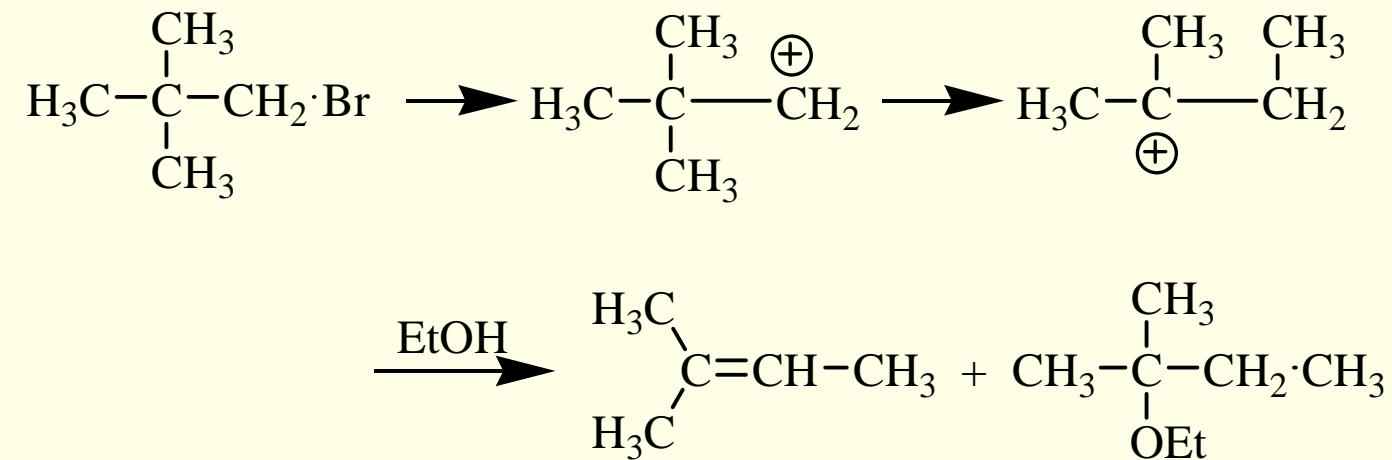
7 Backmann 重排

1 Wagner-Meerwein 重排

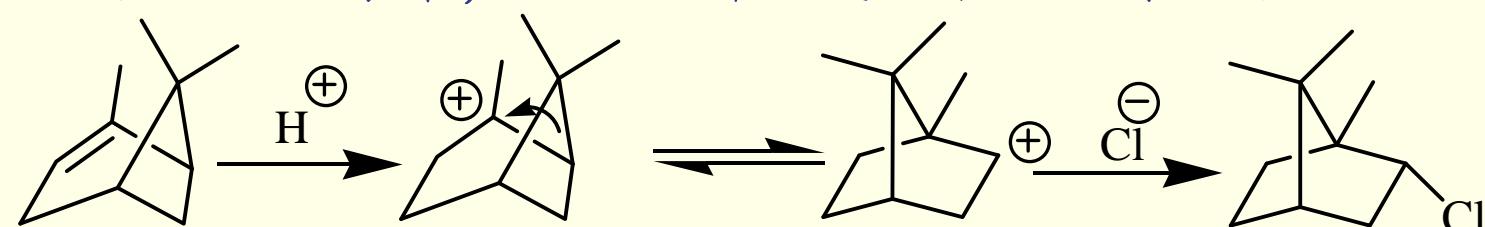
1 2 3 4 5 6

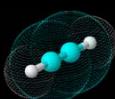
➤ 重排的动力

☞ 一是叔碳正离子远比伯碳正离子稳定



☞ 二是在脂环体系中，张力的解除成为推动重排进行的动力





重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol 重排

3 Benzilic acid 重排

4 Wolff 重排

5 Hoffmann 重排

6 Curtius 重排

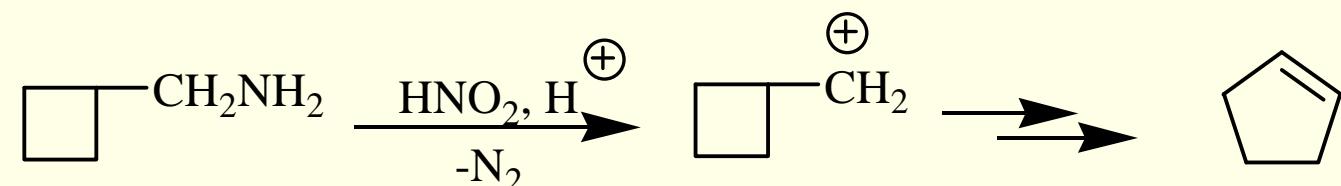
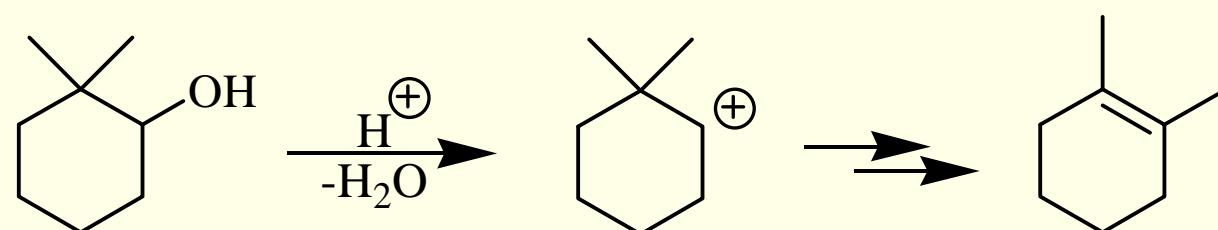
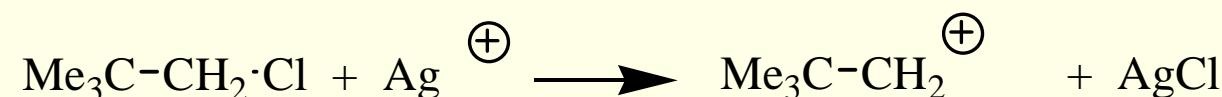
7 Backmann 重排

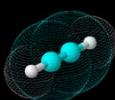
1 Wagner-Meerwein 重排

1 2 3 4 5 6

► 重排的特征

经碳正离子中间体发生重排。碳正离子可以由卤代烃、醇、胺、烯等产生。





重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol 重排

3 Benzilic acid 重排

4 Wolff 重排

5 Hoffmann 重排

6 Curtius 重排

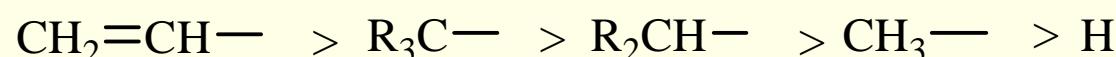
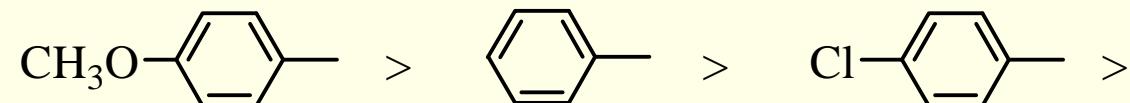
7 Backmann 重排

1 Wagner-Meerwein 重排

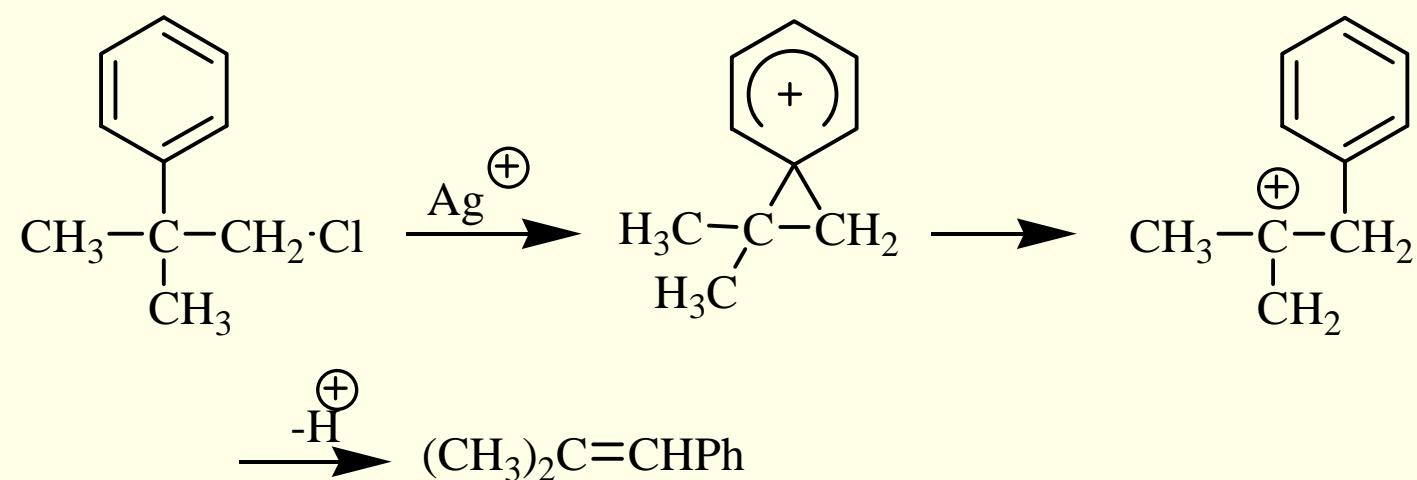
1 2 3 4 5 6

► 重排的特征

☞ 反应按S_N1历程进行。基团移位活性顺序大致为：



芳基较烷基或氢具有更大的迁移能力是由于芳基对反应提供了邻基参与作用。





重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol 重排

3 Benzilic acid 重排

4 Wolff 重排

5 Hoffmann 重排

6 Curtius 重排

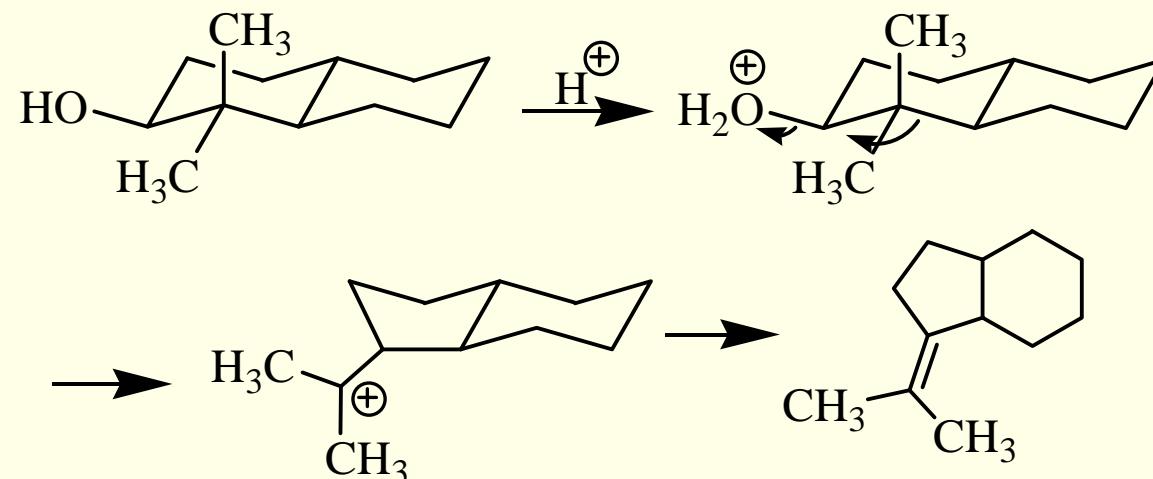
7 Backmann 重排

1 Wagner-Meerwein 重排

1 2 3 4 5 6

► 重排的特征

☞ 重排是立体专一性的。迁移基团从离去基团相反方向接近缺电子的碳原子，所以在缺电子碳原子上发生构型反转，而迁移基团本身构型不变。



在酸存在下，与平伏羟基反位的碳原子发生重排，导致环的缩小。



重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol 重排

3 Benzilic acid 重排

4 Wolff 重排

5 Hoffmann 重排

6 Curtius 重排

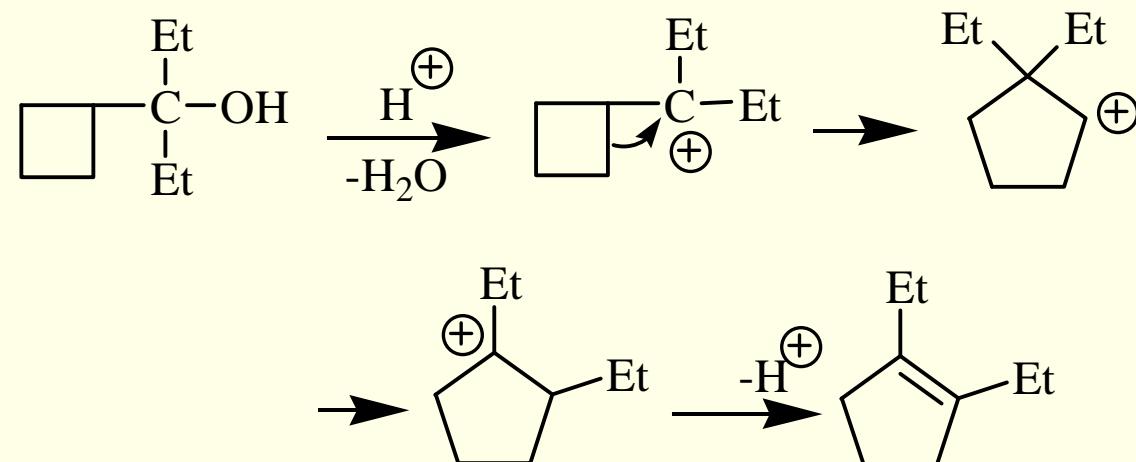
7 Backmann 重排

1 Wagner-Meerwein 重排

1 2 3 4 5 6

► 重排的特征

☞ 连续发生两次或多次重排导致更广泛的骨架改变。



► 上述特征都说明Wagner-Meerwein重排属于分子内重排。



重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol重排

3 Benzilic acid重排

4 Wolff重排

5 Hoffmann重排

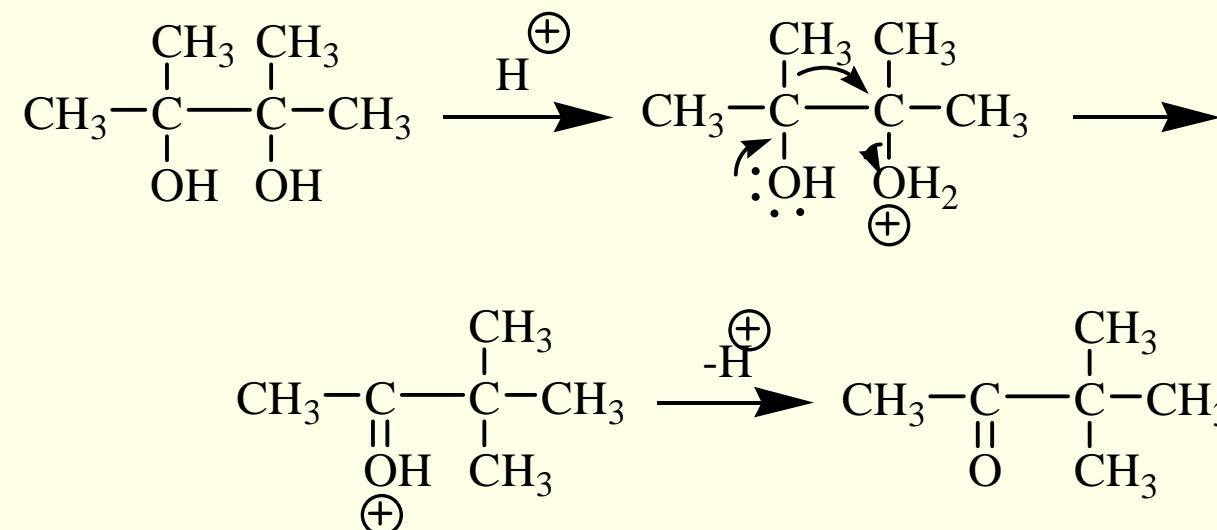
6 Curtius重排

7 Backmann重排

2 Pinacol重排

1 2 3 4

☞ 取代乙二醇（频哪醇）类用酸处理，失水重排成酮，俗称频哪酮，这就是频哪醇重排。



☞ 频哪醇重排基本上类似Wagner-Meerwein重排，但重排得到的频哪酮的共轭酸比Wagner-Meerwein重排中得到的碳正离子更加稳定。



重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol重排

3 Benzilic acid重排

4 Wolff重排

5 Hoffmann重排

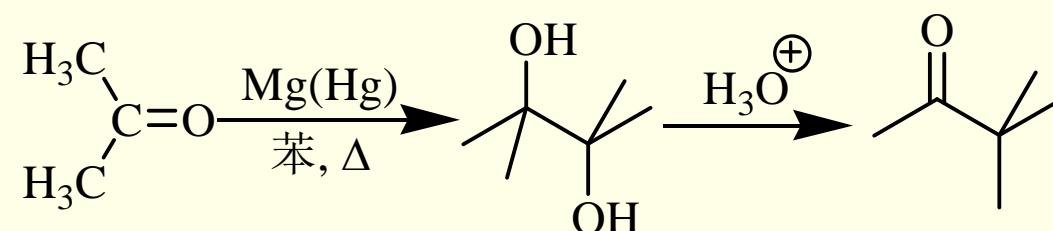
6 Curtius重排

7 Backmann重排

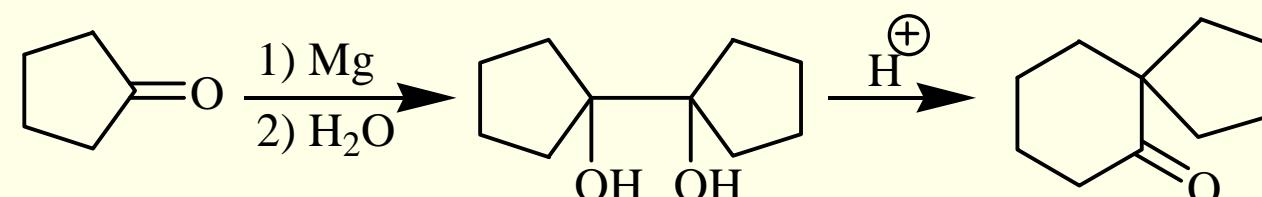
2 Pinacol重排

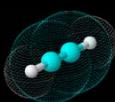
1 2 3 4

- 频哪醇很容易从羧基化合物的双分子还原得到。
- 例如，频哪酮（甲基叔丁基酮）能从蒸馏频哪醇水合物和硫酸得到。



- 当邻二醇羟基处于饱和碳环上时，频哪醇重排常改变环的结构。使用的催化剂有稀硫酸、浓硫酸、50%磷酸、硼酸等。利用这类反应，可以合成一些用别的方法难以得到的含季碳原子的化合物。





重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol重排

3 Benzilic acid重排

4 Wolff重排

5 Hoffmann重排

6 Curtius重排

7 Backmann重排

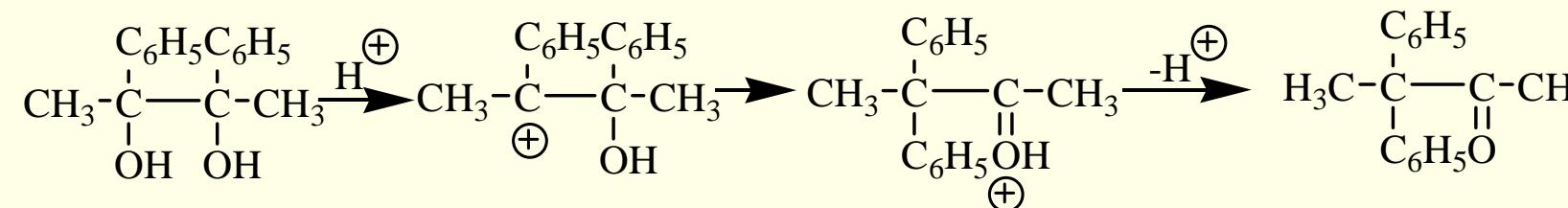
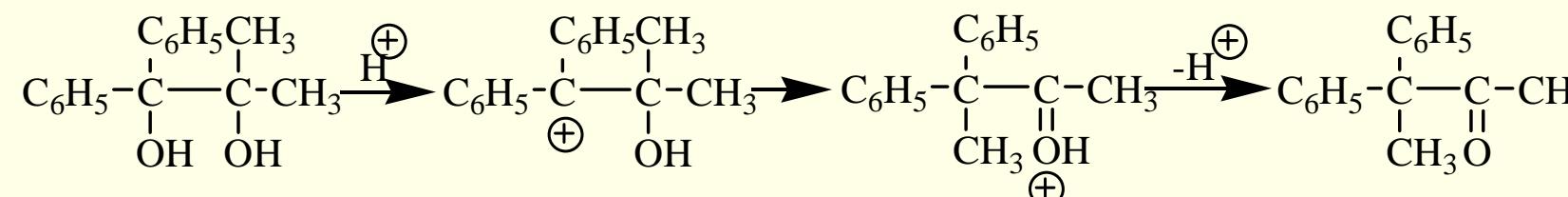
2 Pinacol重排

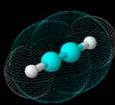
1 2 3 4

☞ 实验证明，质子首先进攻电子密度大的羟基，相继或同时发生 β -碳原子上重排基团的移动。

☞ 与羟基相连的碳原子上的取代基对羟基的活性影响次序为： $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4 > \text{C}_6\text{H}_5 >$ 烷基 $> \text{H}$ 。

☞ β -碳上给电子性比较强的基团易重排，重排活性次序： $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4, p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ 。





重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol重排

3 Benzilic acid重排

4 Wolff重排

5 Hoffmann重排

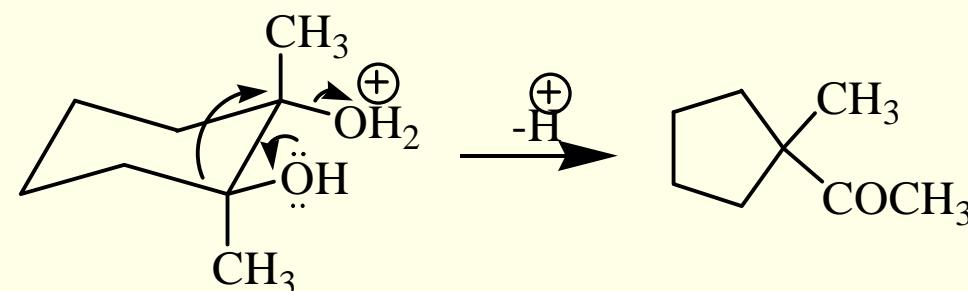
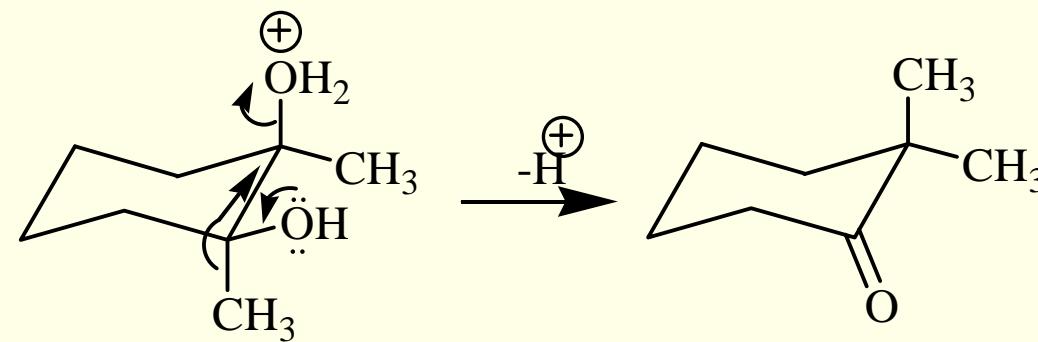
6 Curtius重排

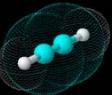
7 Backmann重排

2 Pinacol重排

1 2 3 4

- 与Wagner-Meerwein重排相似，要求迁移基团与离去基团反方向这一点在脂环体系中很重要。
- 例如1,2-二甲基环己烷-1,2-二醇的频哪醇重排：





重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol重排

3 Benzilic acid重排

4 Wolff重排

5 Hoffmann重排

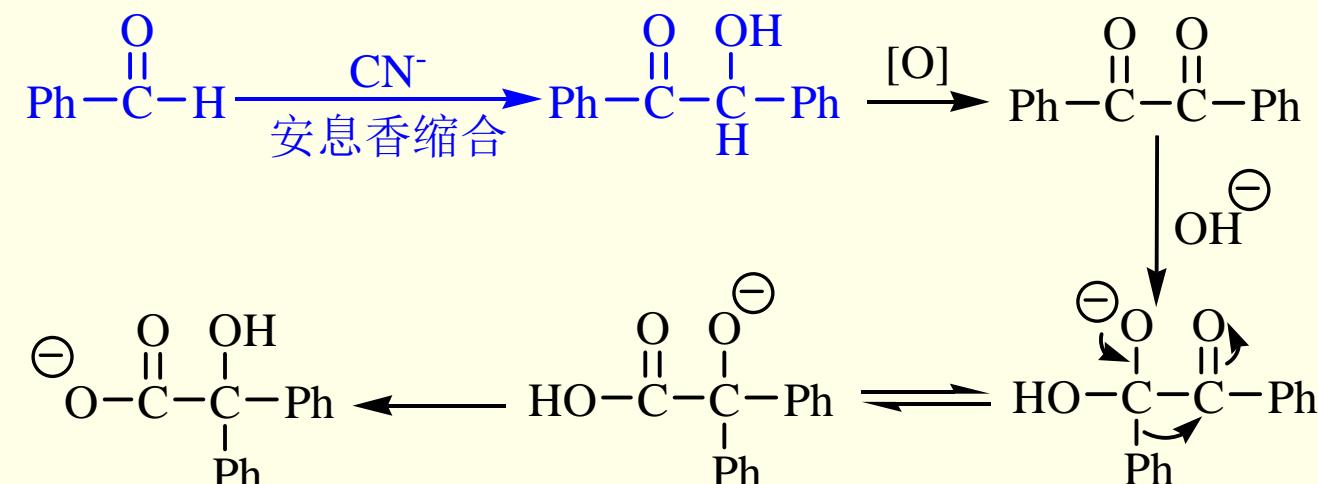
6 Curtius重排

7 Backmann重排

3 Benzilic acid重排

1 2

- ☞ α -二酮用碱处理时发生重排，得 α -羟基酸。最著名是二苯基乙二酮转变为二苯羟乙酸，所以称**二苯羟乙酸重排**。
- ☞ 反应中，首先是 OH^- 离子对一个羧基碳进行亲核加成，然后苯基从背面迁移到邻位的羧基上。同时，质子从新形成的羧基转移到相邻碳的负氧上。
- ☞ 芳香 α -二酮一般由安息香缩合得到的 α -羟基酮氧化制得。



二苯羟乙酸重排



重排反应

一、缺电子重排

1 *Wagner-Meerwein*
重排

2 *Pinacol*重排

3 *Benzilic acid*重排

4 *Wolff*重排

5 *Hoffmann*重排

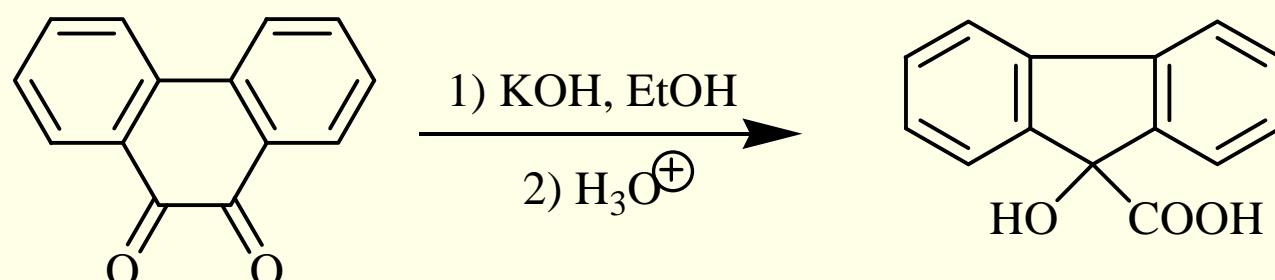
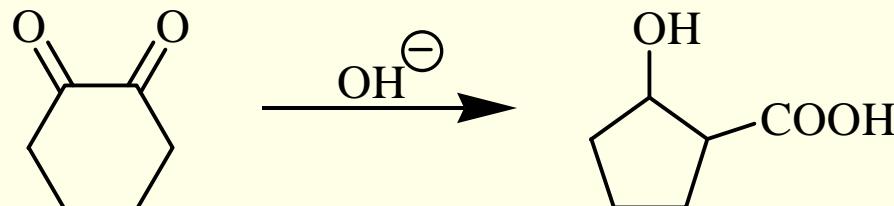
6 *Curtius*重排

7 *Backmann*重排

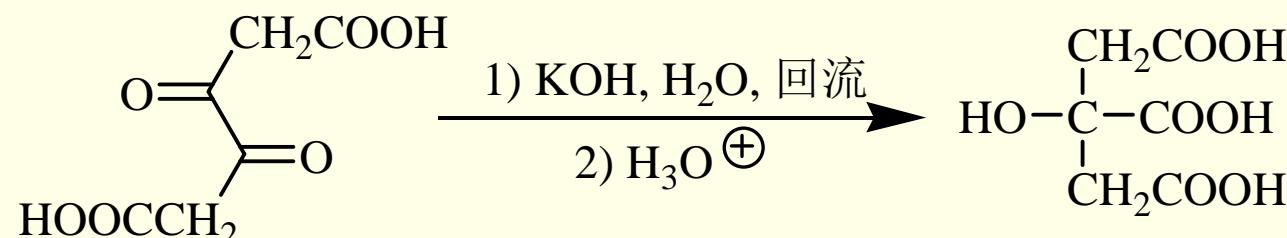
3 *Benzilic acid*重排

1 2

☞ 反应实例



☞ 含有 α -H的酮，在碱催化下缩合优先于重排发生。但 β,β' -二羰基己二酸在碱催化下能重排成柠檬酸。





重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol重排

3 Benzilic acid重排

4 Wolff重排

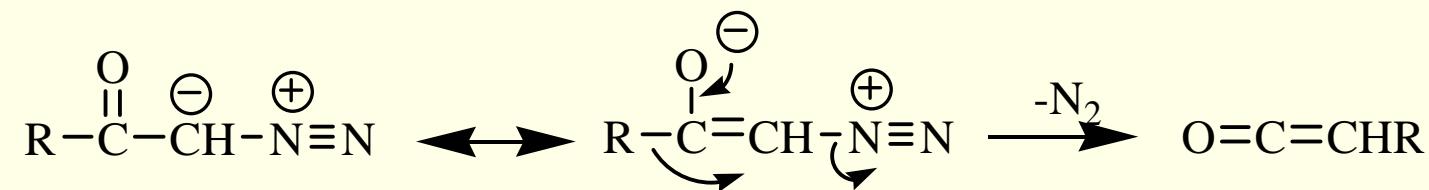
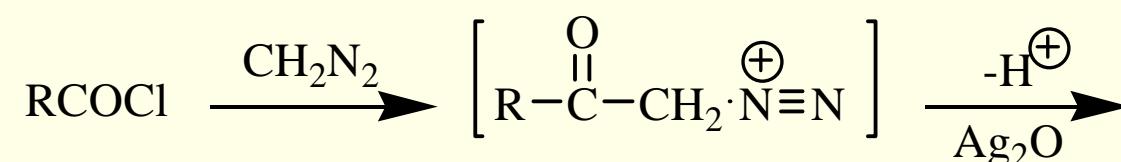
5 Hoffmann重排

6 Curtius重排

7 Backmann重排

4 Wolff重排

重氮甲烷与酰氯反应得到重氮酮，重氮酮在氧化银存在下加热发生Wolff重排得到烯酮。



当重排反应在水或醇存在下进行时，烯酮直接转变成酸或酯。





重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol重排

3 Benzilic acid重排

4 Wolff重排

5 Hoffmann重排

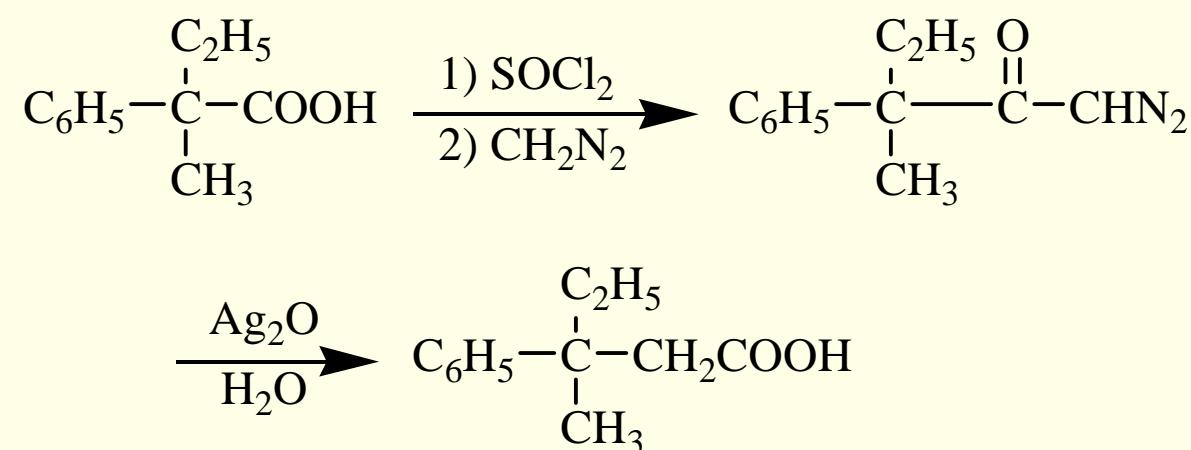
6 Curtius重排

7 Backmann重排

4 Wolff重排

整个过程提供了一个将羧酸RCOOH经过三步转变为高一级羧酸或酯的方法。一般总的产率良好（约50—80%）。这一方法称为**Arndt-Eistert合成**。

例如：





重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol重排

3 Benzilic acid重排

4 Wolff重排

5 Hoffmann重排

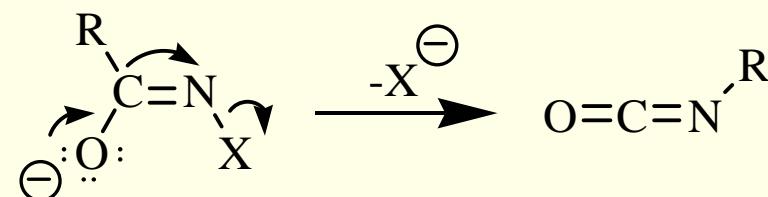
6 Curtius重排

7 Backmann重排

5 Hoffmann重排

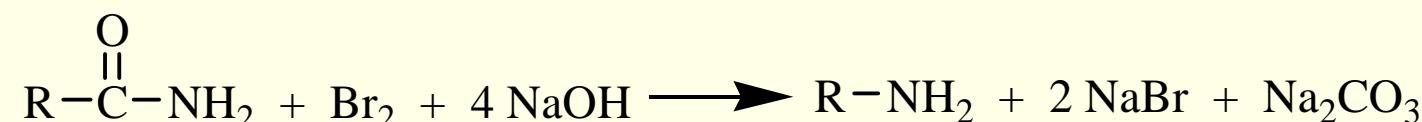
1 2 3

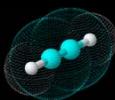
- ☞ Hoffmann重排、Curtius重排、Backmann重排均为迁移
到缺电子氮上的重排反应
- ☞ 在此类重排中，R从碳原子上迁移到缺电子的氮原子上。
- ☞ 这一过程可用下式表示：



R为烷基或芳基，
X是离去基团。

- ☞ 脂肪族、芳香族以及杂环酰胺类化合物，与氯或溴在碱液中作用，生成减少了一个碳原子的伯胺。这个反应称为Hoffmann降解反应。





重排反应

一、缺电子重排

1 *Wagner-Meerwein*
重排

2 *Pinacol*重排

3 *Benzilic acid*重排

4 *Wolff*重排

5 *Hoffmann*重排

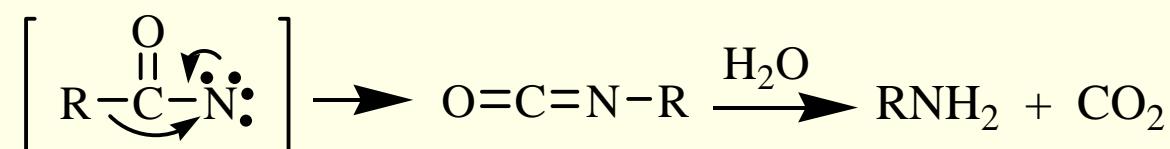
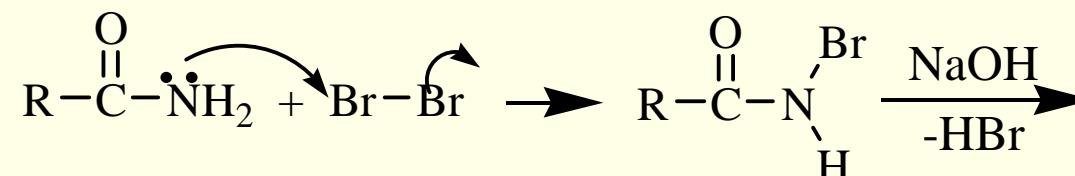
6 *Curtius*重排

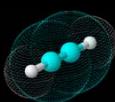
7 *Backmann*重排

5 *Hoffmann*重排

1 2 3

☞ 反应的第一步是酰胺氮原子在碱的存在下，对溴分子的亲核取代，生成N-溴代酰胺。然后进行 α -消除，生成卡宾（氮烯）中间体，经重排得到异氰酸酯。后者与水作用失去二氧化碳生成重排产物伯胺。





重排反应

一、缺电子重排

1 *Wagner-Meerwein*
重排

2 *Pinacol*重排

3 *Benzilic acid*重排

4 *Wolff*重排

5 *Hoffmann*重排

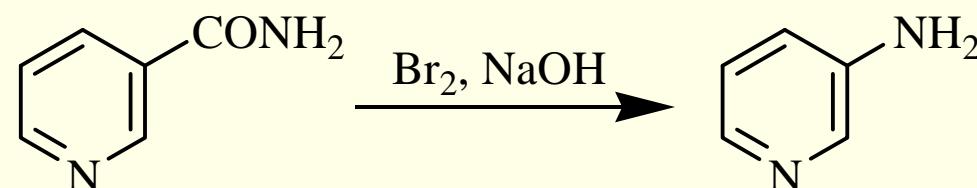
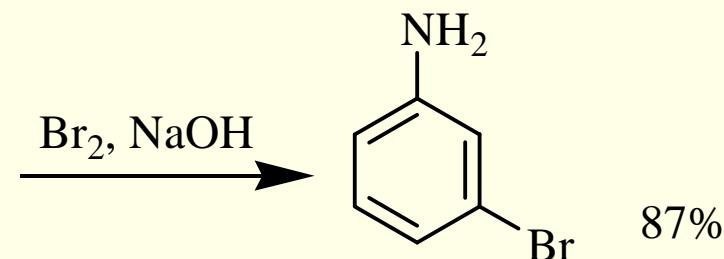
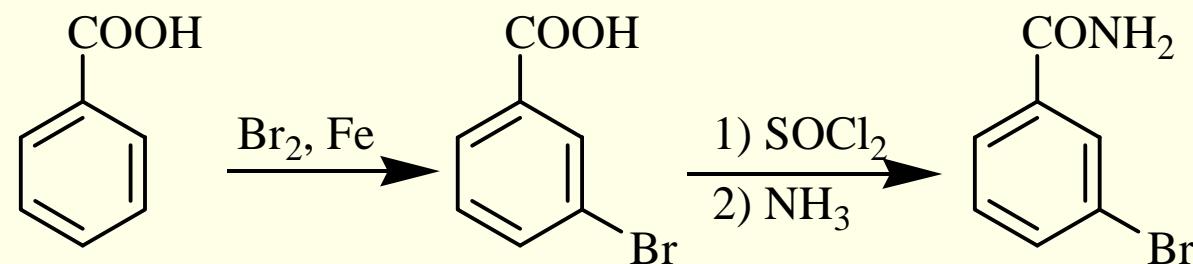
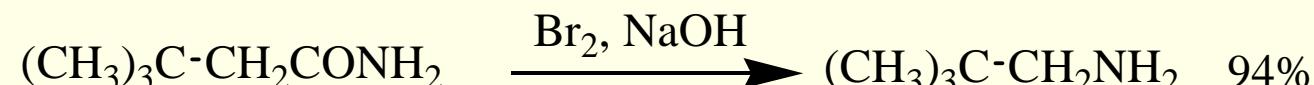
6 *Curtius*重排

7 *Backmann*重排

5 Hoffmann重排

1 2 3

☞ Hoffmann重排反应，可用来合成不能直接用亲核取代反应合成的伯胺。





重排反应

一、缺电子重排

1 Wagner-Meerwein 重排

2 Pinacol重排

3 Benzilic acid重排

4 Wolff重排

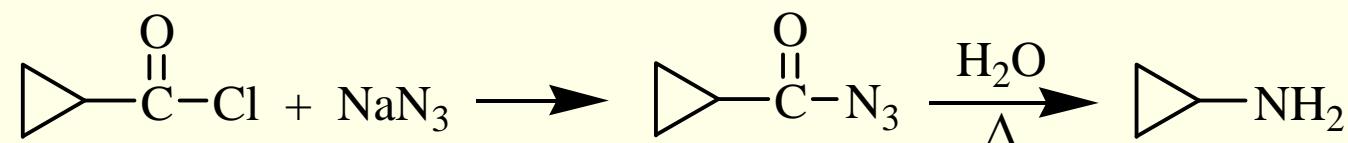
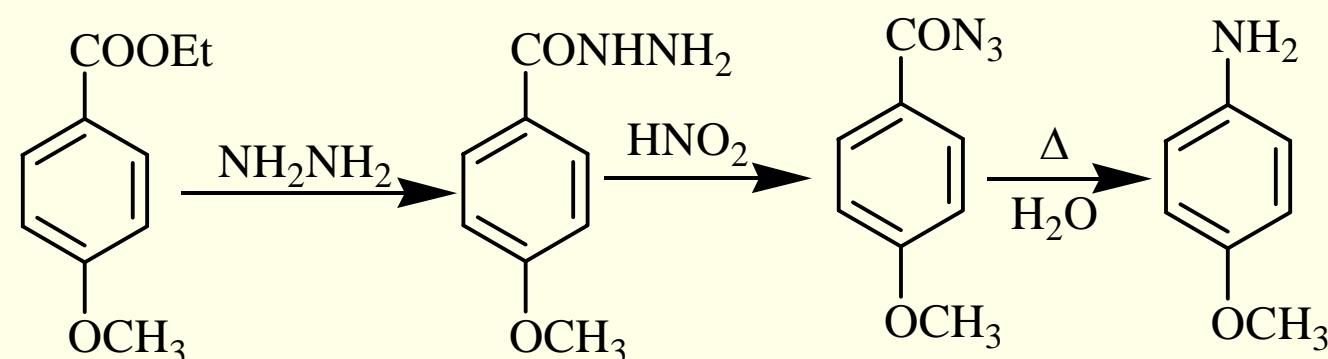
5 Hoffmann重排

6 Curtius重排

7 Backmann重排

6 Curtius重排

- ☞ Curtius重排反应条件比Hoffmann降解温和。
- ☞ 一种方法是将酯与肼回流制成酰肼，再用亚硝酸处理，即得酰叠氮；较常用的方法是将酰氯与叠氮化钠在苯中回流。





重排反应

一、缺电子重排

1 *Wagner-Meerwein*
重排

2 *Pinacol*重排

3 *Benzilic acid*重排

4 *Wolff*重排

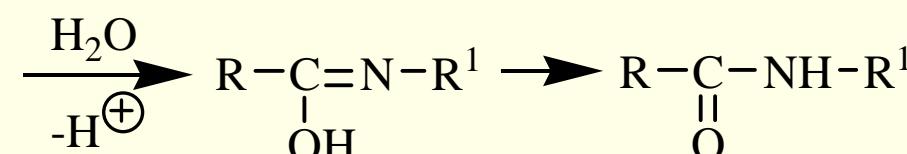
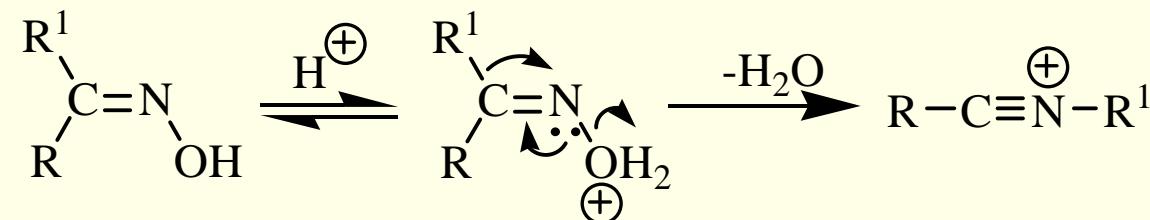
5 *Hoffmann*重排

6 *Curtius*重排

7 *Backmann*重排

7 *Backmann*重排

☞ 脂在酸性条件下重排生成酰胺的反应，称为*Backmann*重排。



☞ *Backmann*重排是立体专一性的，与离去基团反位的基团发生迁移。



重排反应

一、缺电子重排

1 *Wagner-Meerwein*
重排

2 *Pinacol*重排

3 *Benzilic acid*重排

4 *Wolff*重排

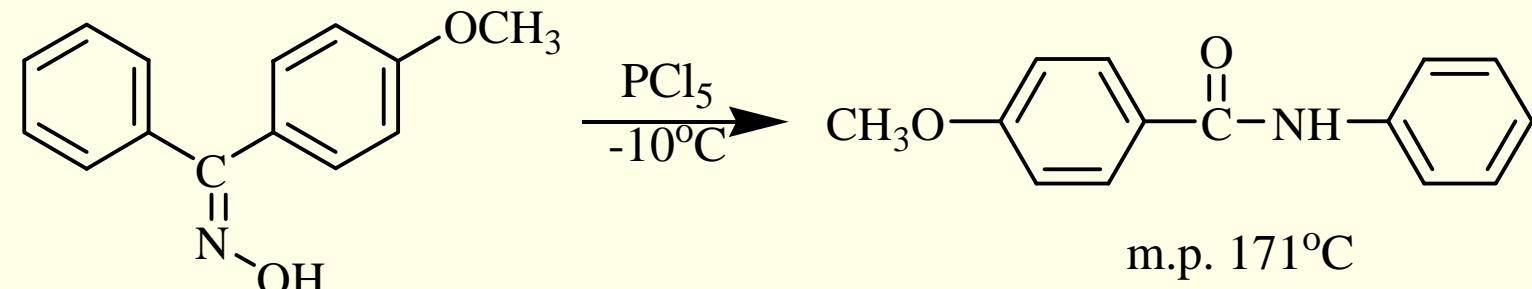
5 *Hoffmann*重排

6 *Curtius*重排

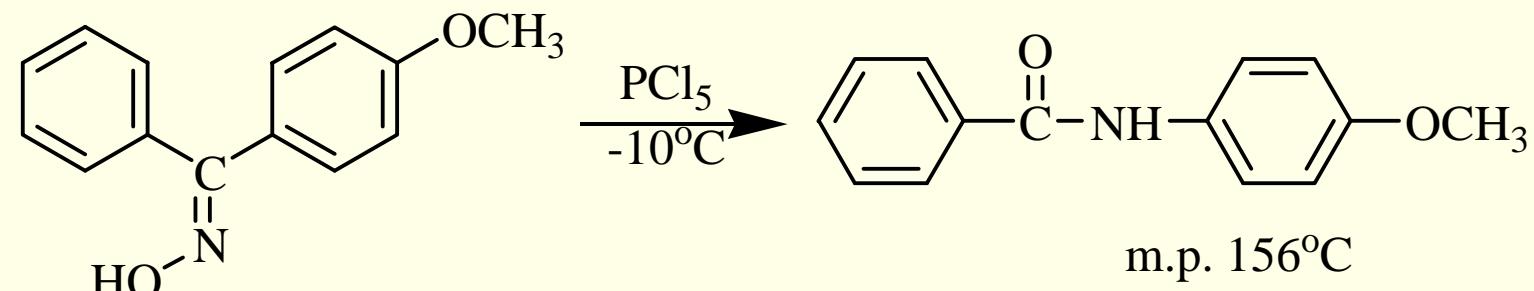
7 *Backmann*重排

7 *Backmann*重排

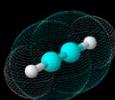
反应实例



(Z)-4-甲氧基二苯酮肟



(E)-4-甲氧基二苯酮肟



重排反应

二、富电子重排

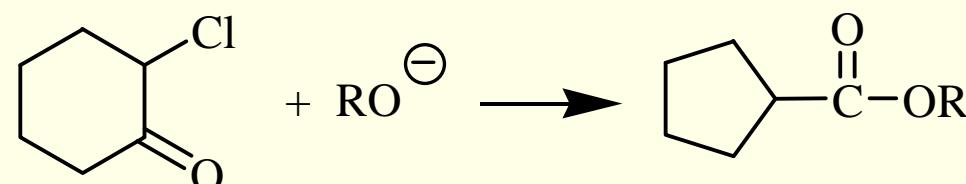
1 Favorskii重排

2 Stevens重排

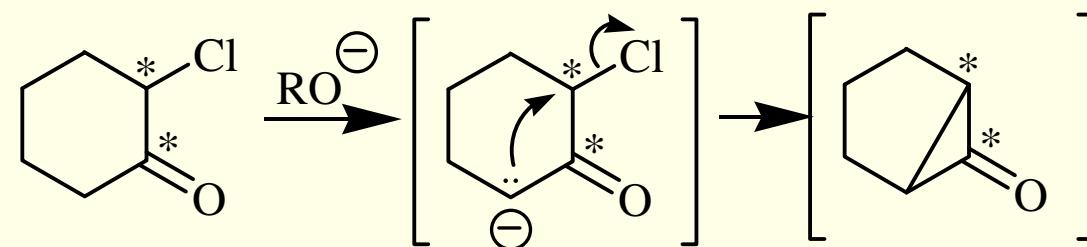
1 Favorskii重排

1 2

☞ α -卤代酮在碱作用下，重排得羧酸或羧酸酯（若用 NH_3 则可得酰胺），这种重排称为Favorskii重排。

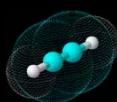


☞ 对于这类重排反应，目前认为经过形成环丙酮中间体的过程



I (50%)

II(50%)



重排反应

二、富电子重排

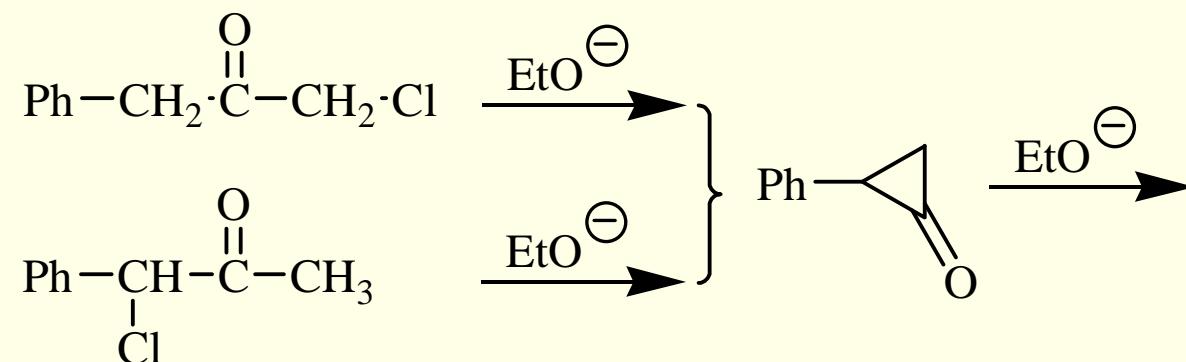
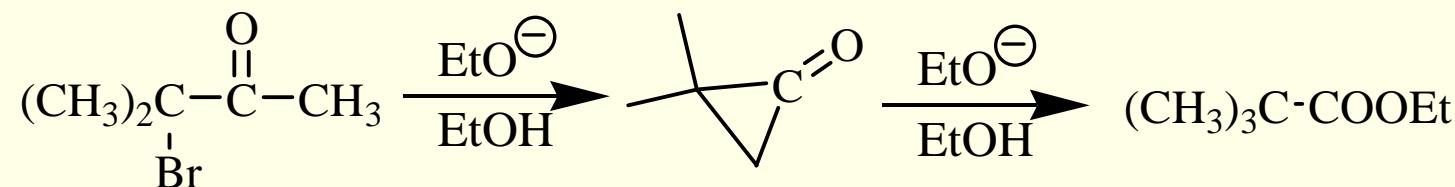
1 Favorskii重排

2 Stevens重排

1 Favorskii重排

1 2

当生成的环丙酮中间体不对称时，三员环酮的开环方式取决于亲核试剂进攻时的位阻以及所形成的碳负离子的稳定性。





重排反应

二、富电子重排

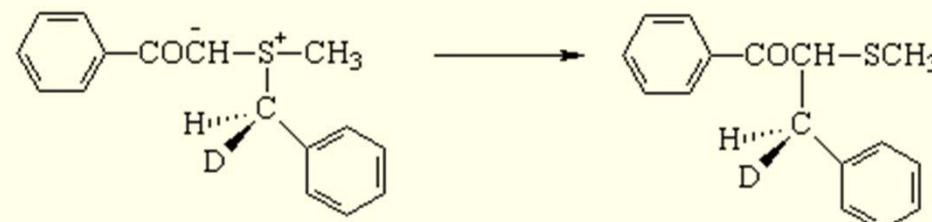
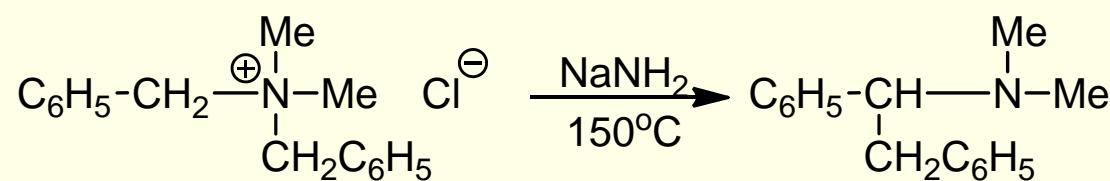
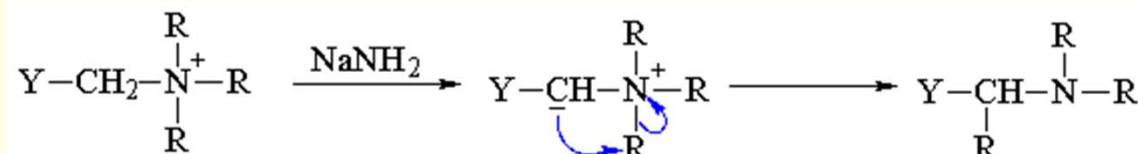
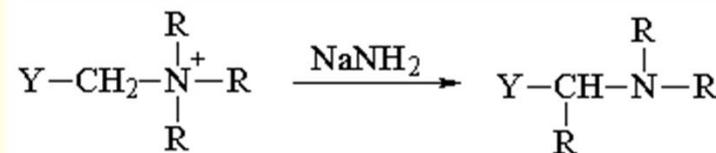
1 Favorskii重排

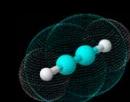
2 Stevens重排

2 Stevens重排

季铵盐分子中与氮原子相连的碳原子上具有吸电子的取代基Y时，在强碱作用下，得到一个重排的三级胺：

$Y=RCO, ROOC, Ph$ 等，最常见的迁移基团为烯丙基、二苯甲基、3-苯基丙炔基、苯甲酰甲基等。





重排反应

二、 芳环上的重排反应

1 Claisen重排

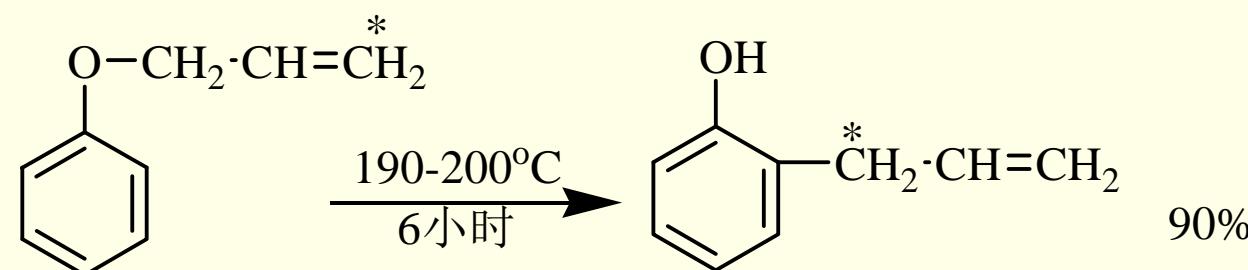
2 Fries重排

3 苯胺衍生物的重排

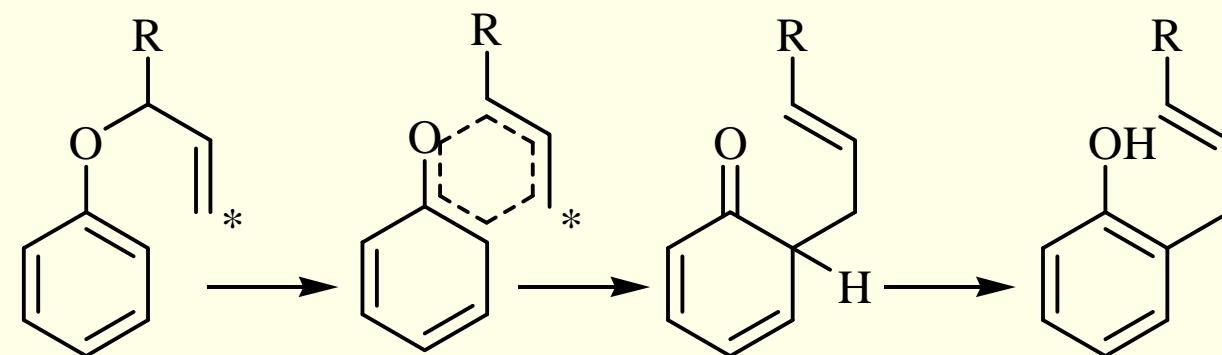
1 Claisen重排

1 2

👉 Claisen重排是指苯酚的烯丙醚加热时发生重排生成邻一烯丙基酚。



👉 反应机理:





重排反应

二、芳环上的重排反应

1 Claisen重排

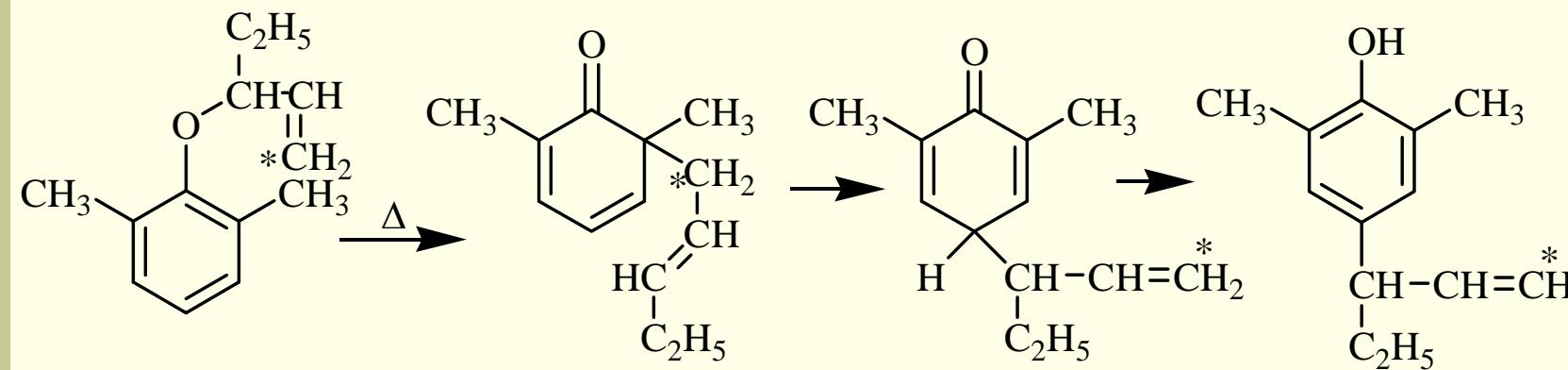
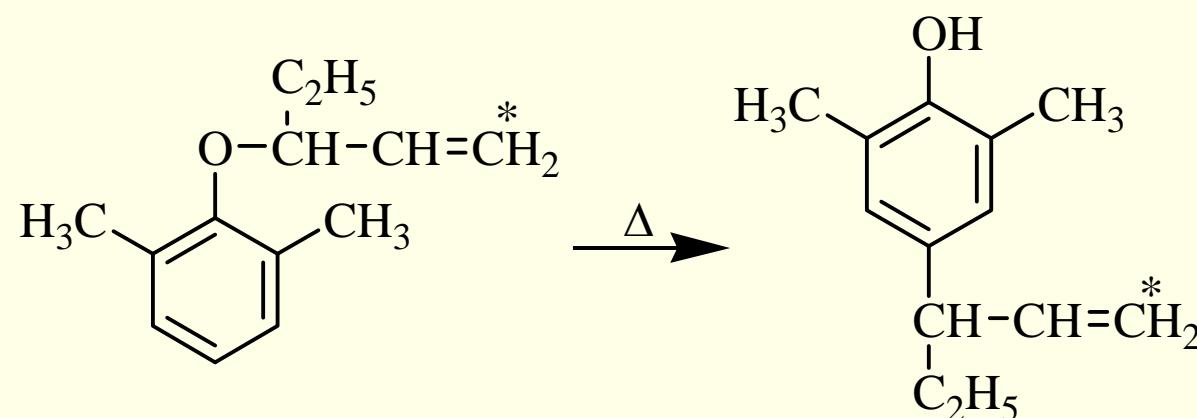
2 Fries重排

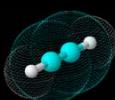
3 苯胺衍生物的重排

1 Claisen重排

1 2

☞重排时，烯丙基进入邻位。两个邻位都被占据时，则进入对位。





重排反应

二、芳环上的重排反应

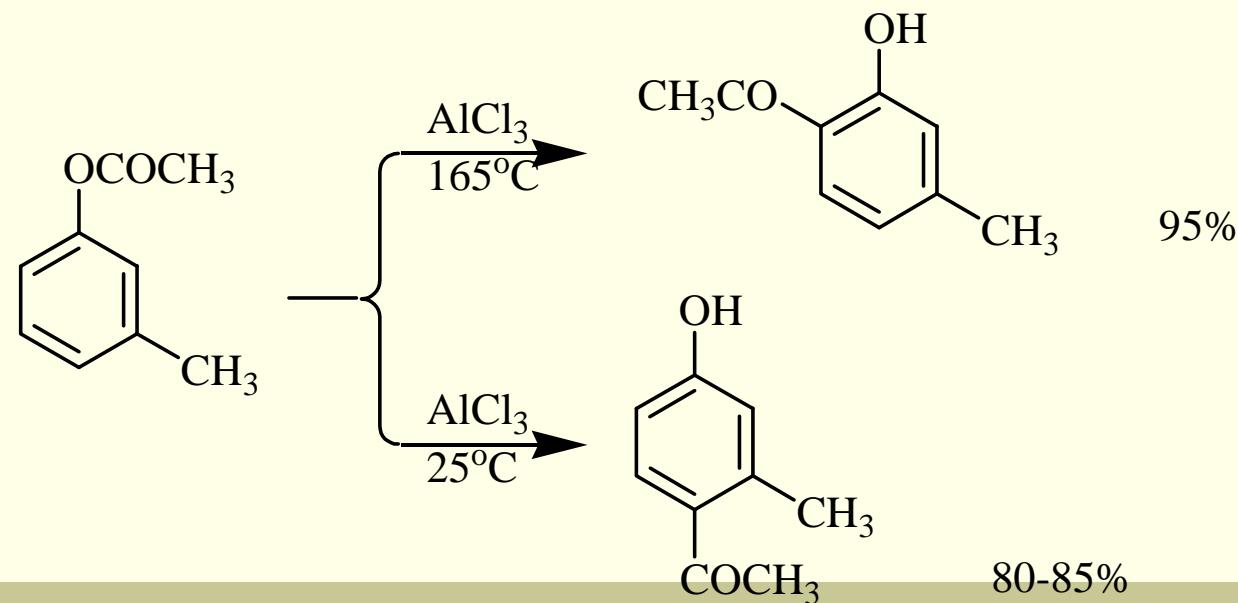
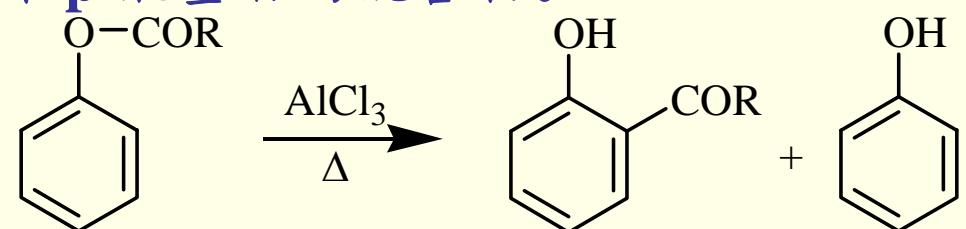
1 Claisen重排

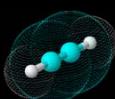
2 Fries重排

3 苯胺衍生物的重排

2 Fries重排

☞ 酚酯类化合物在无水AlCl₃或其它Lewis酸如ZnCl₂、FeCl₃等等催化下，加热发生重排，酰基从氧上转移到邻位或对位，生成o-和p-酰基酚的混合物。





重排反应

二、芳环上的重排反应

1 Claisen重排

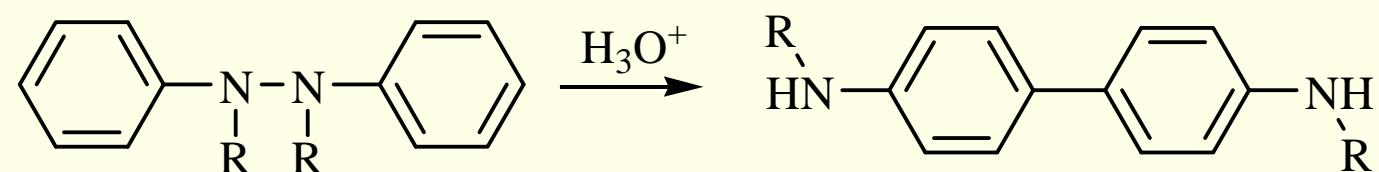
2 Fries重排

3 苯胺衍生物的重排

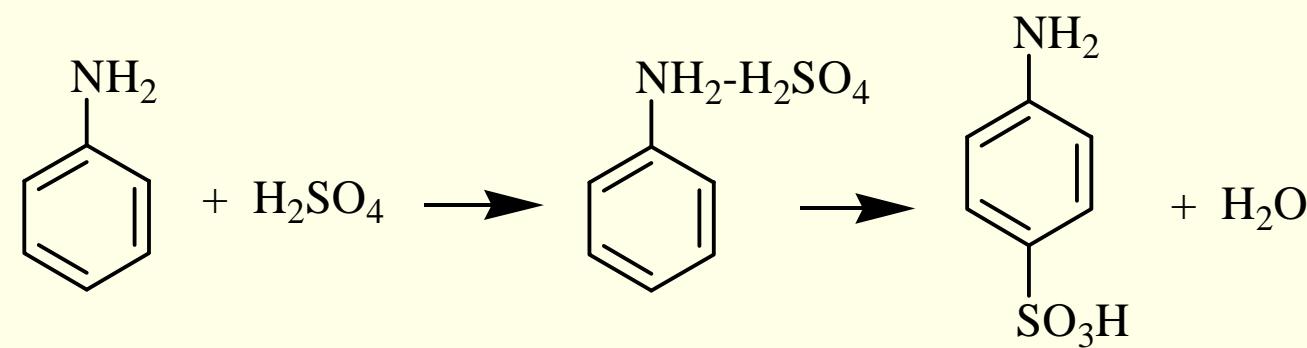
3 苯胺衍生物的重排

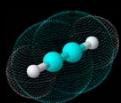
1 2

► 联苯胺重排



► N-磺酸基芳胺重排





重排反应

二、芳环上的重排反应

1 Claisen重排

2 Fries重排

3 苯胺衍生物的重排

3 苯胺衍生物的重排

1 2

► 重氮氨基化合物的重排

