



六、周环反应

(四) Sigmatropic重排反应

李昂

中国科学院上海有机化学研究所
生命有机化学国家重点实验室

2016年12月26日



一、概论

二、基础知识

构象分析

有机反应的热力学和动力学

构象对反应活性的影响

立体电子效应

三、氧化态的调整

烯烃、醇和其他化合物的氧化

烯烃、羰基化合物和其他化合物的还原

四、C-X键形成反应

五、一些形成C-C键的基本反应

烯醇和烯醇负离子化学

有机锂、镁和铜试剂的制备和反应

自由基反应

烯基化反应

六、周环反应

非直观Diels-Alder反应

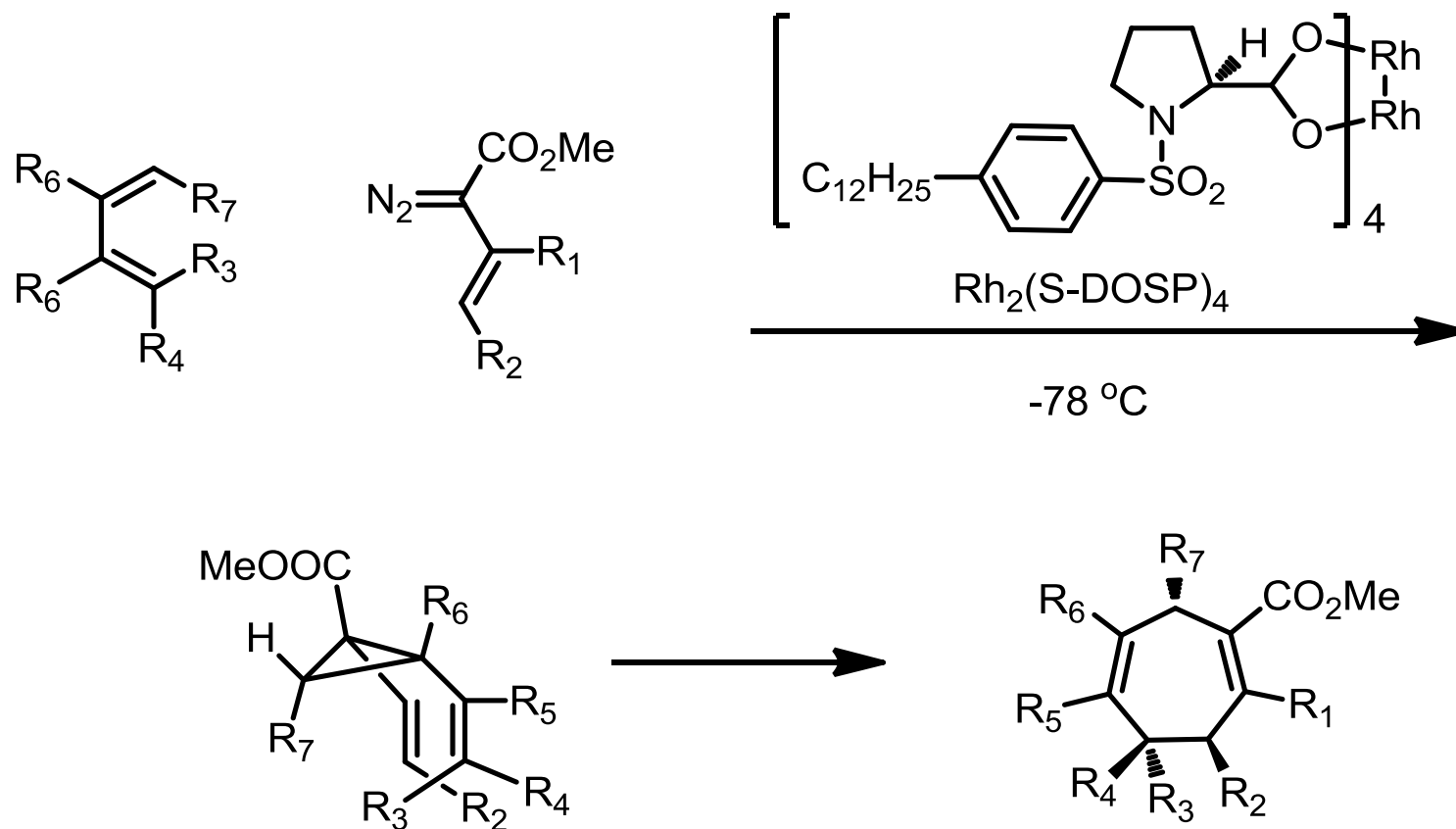
1,3-偶极环加成反应

电环化反应

sigmatropic重排

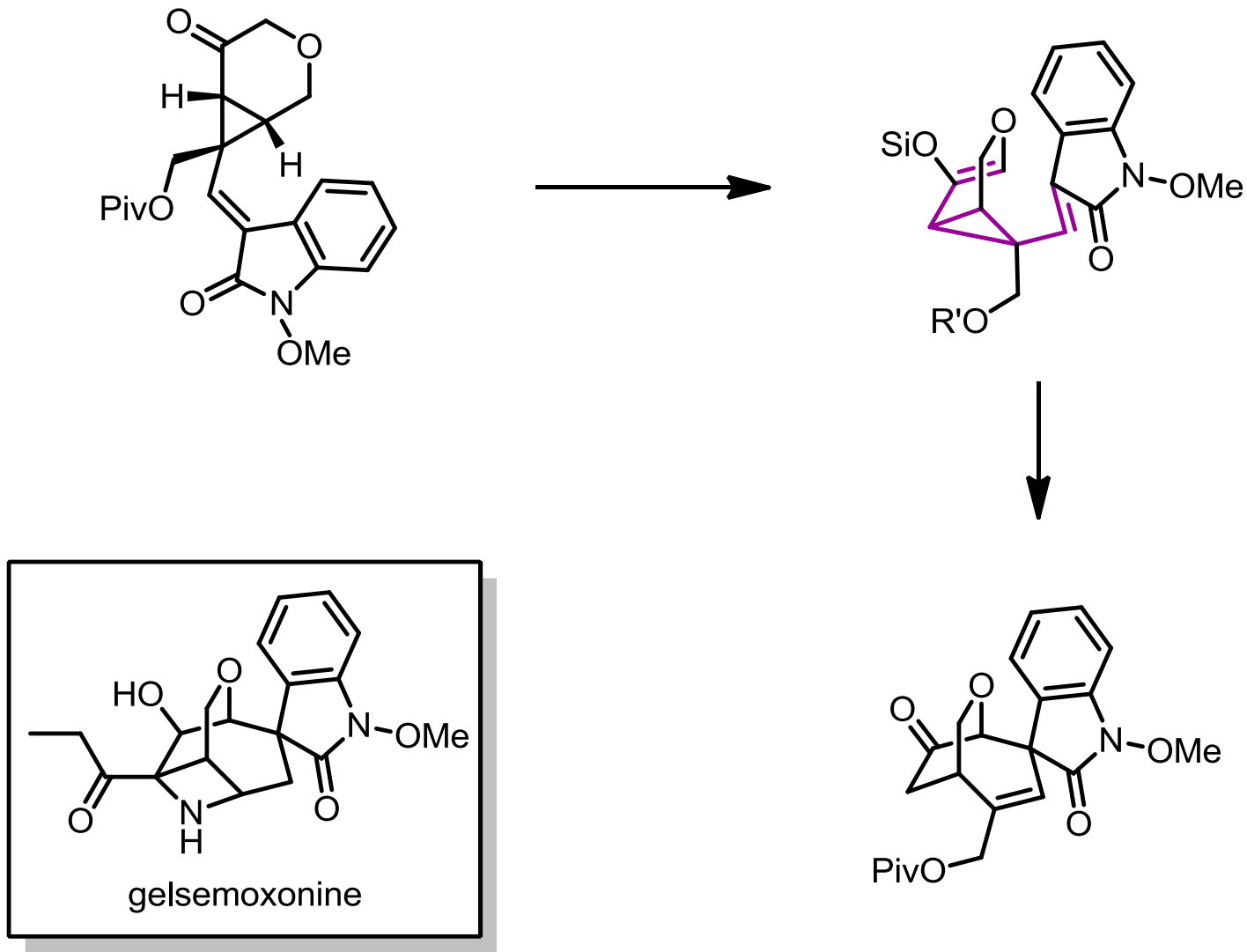
七、阳离子参与的C-C键形成反应

环张力驱动的Cope重排



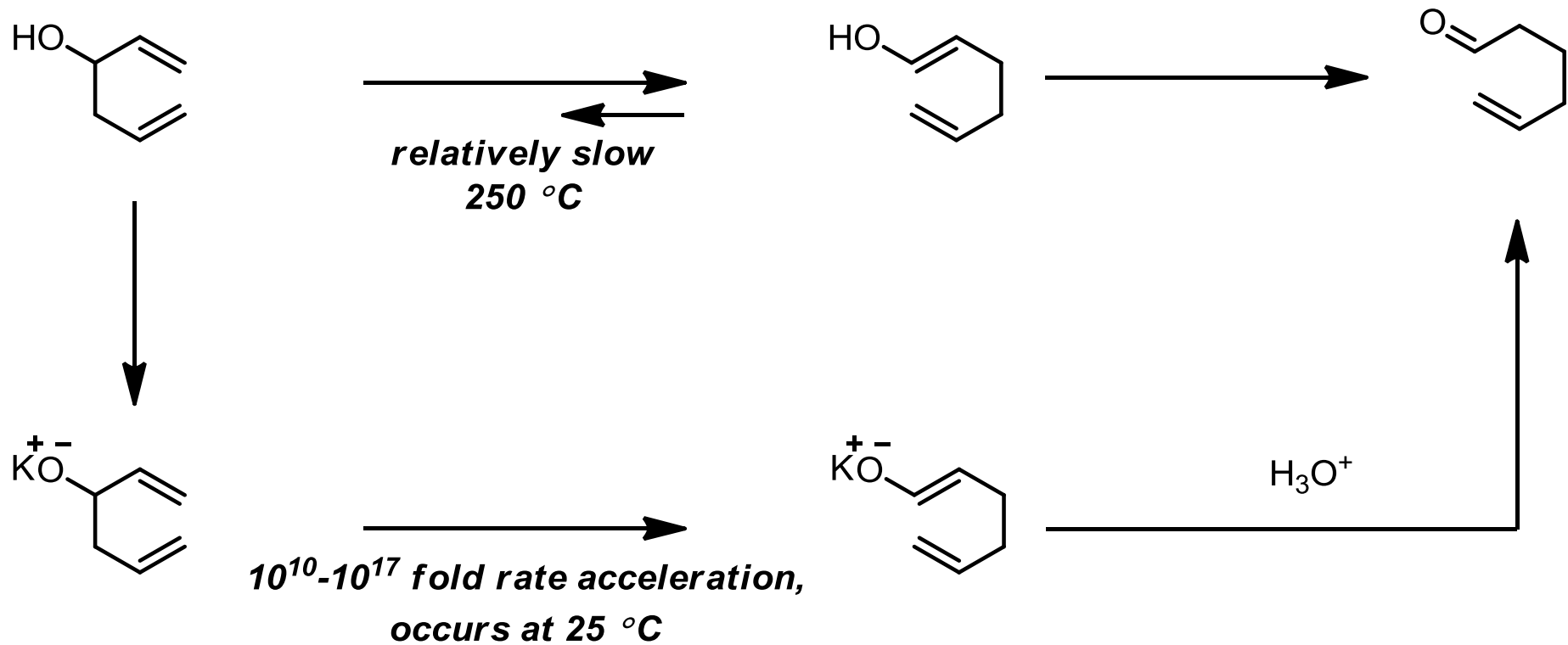
H. M. L. Davies, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3326.

环张力驱动的Cope重排

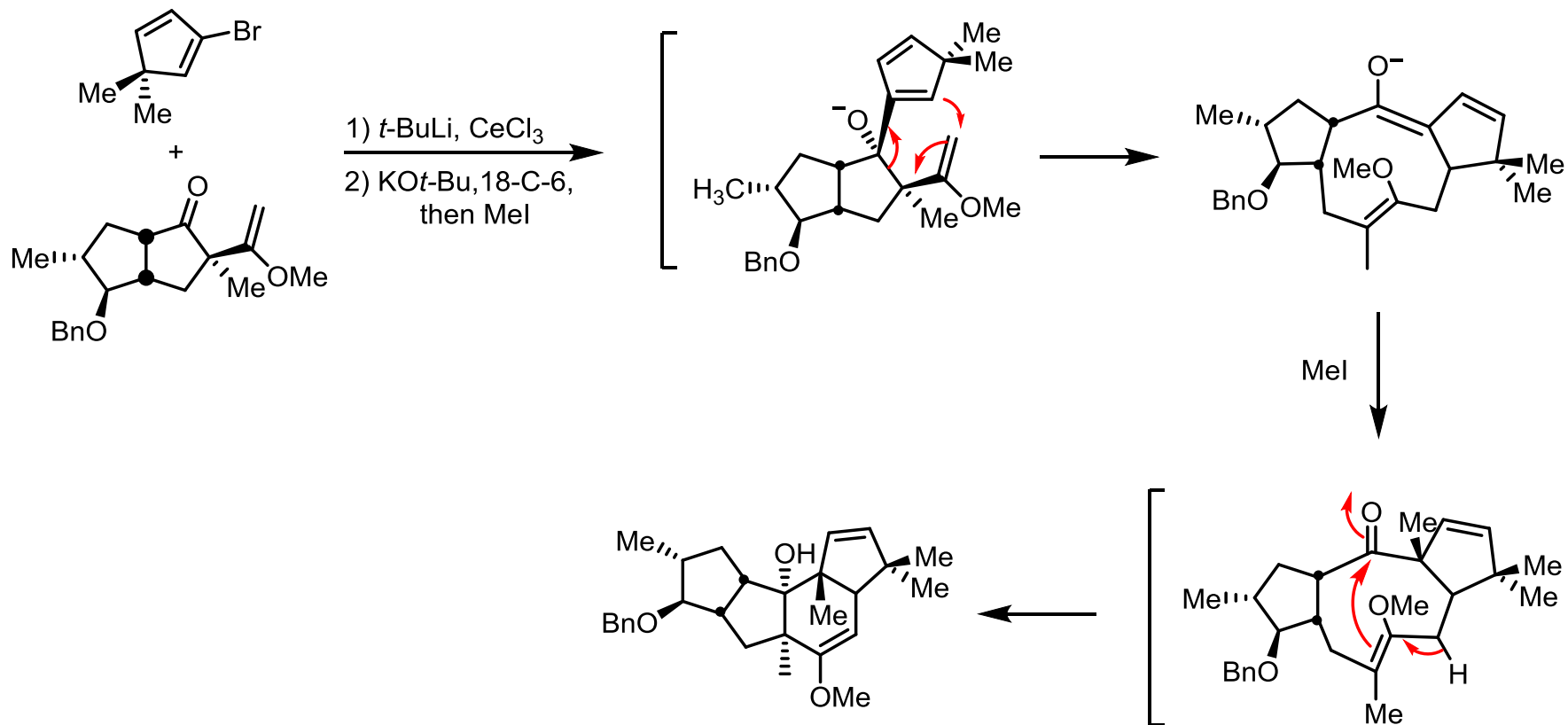


J. Shimokawa, T. Harada, S. Yokoshima, T. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17634.

Oxy-Cope重排

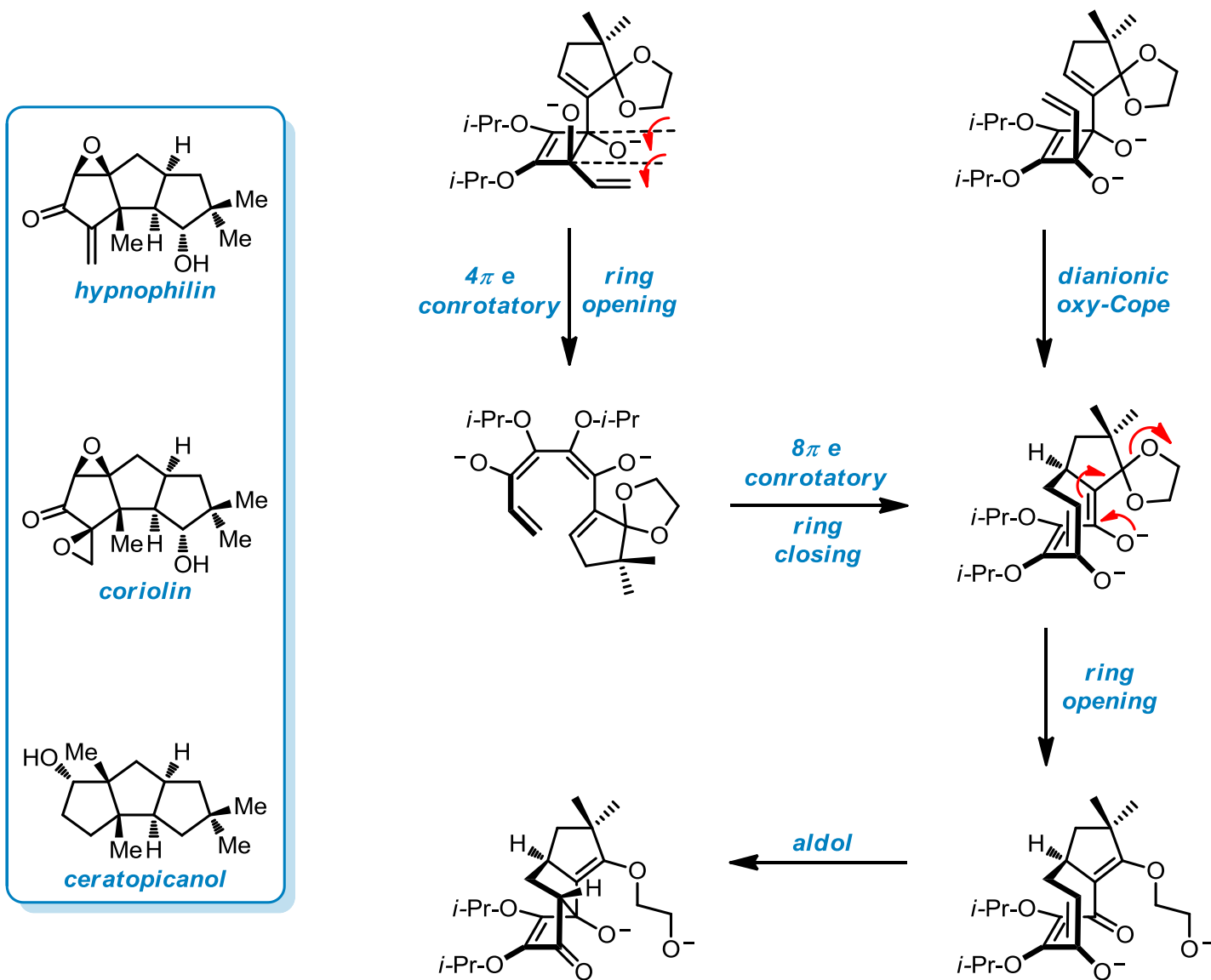


Oxy-Cope重排

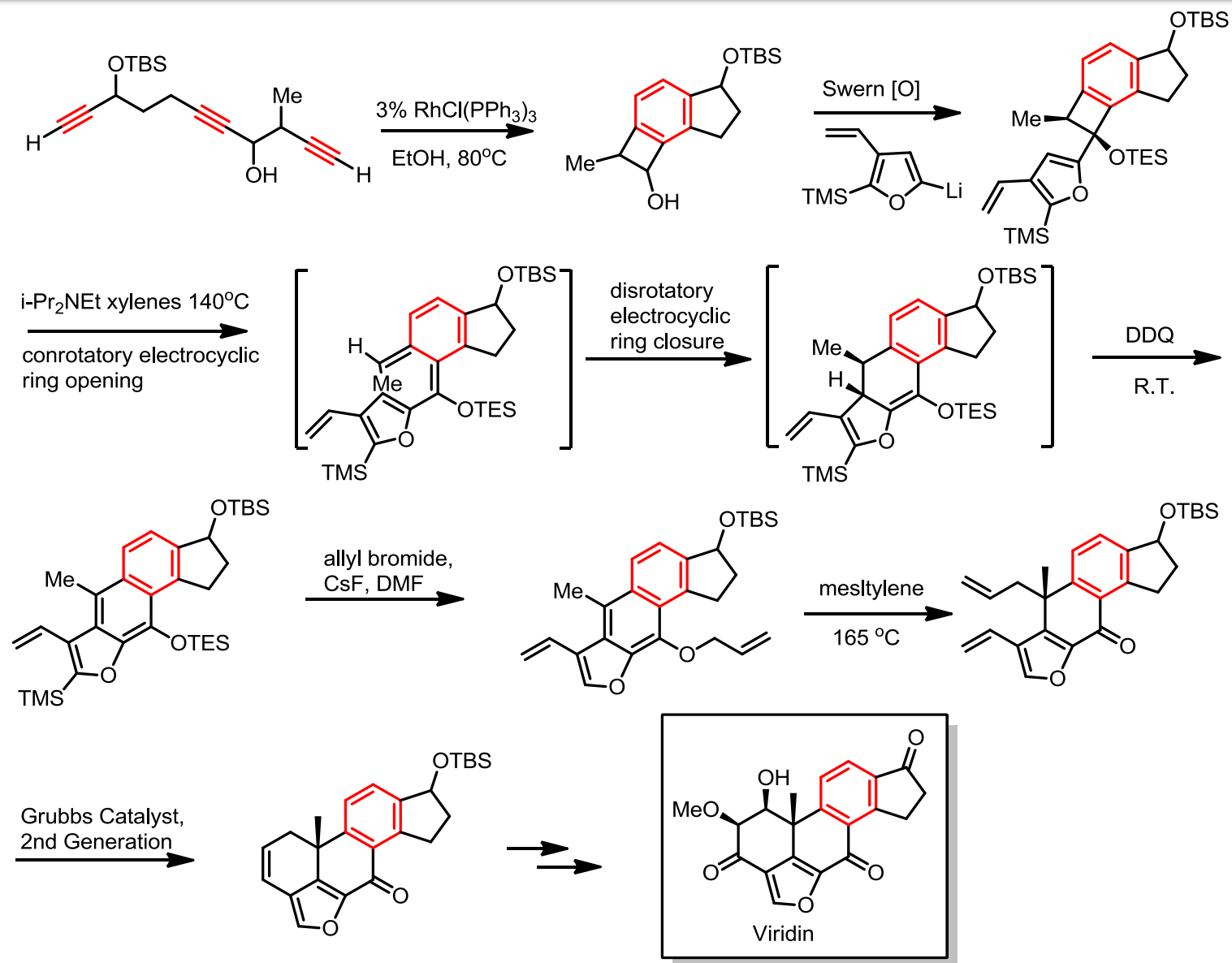


L. A. Paquette, J. Yang, Y. O. Long *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6542.

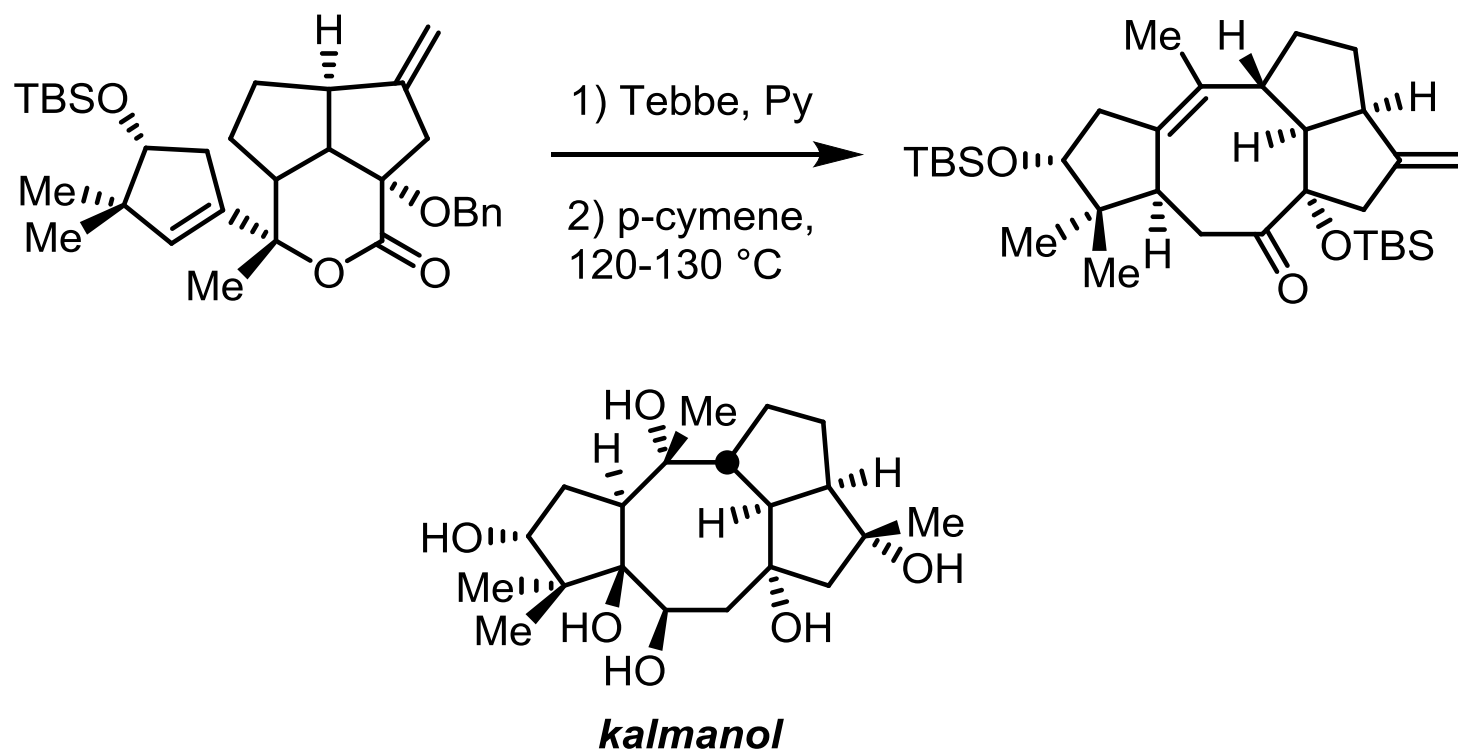
Oxy-Cope重排



Claisen重排

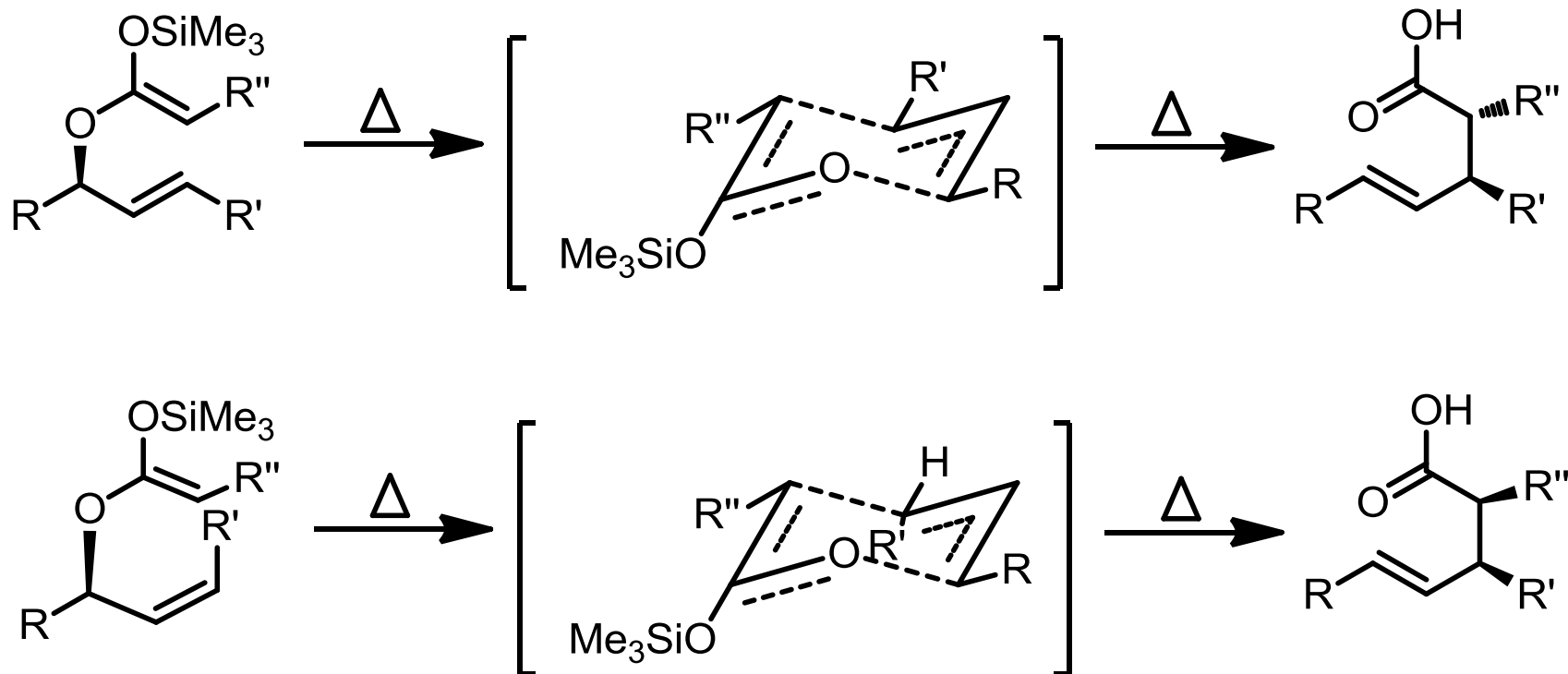


Claisen重排

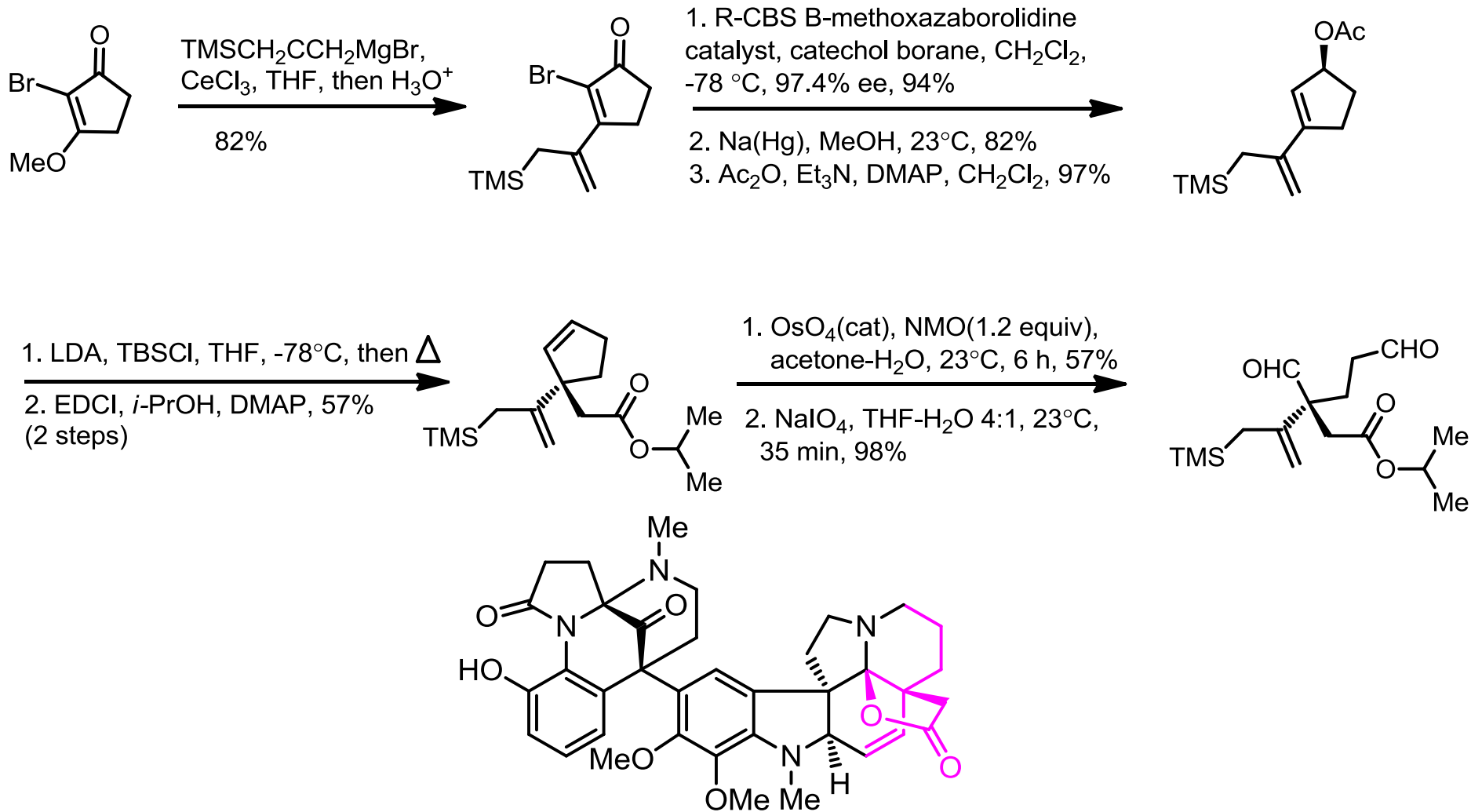


L. A. Paquette *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 727.

Ireland-Claisen重排

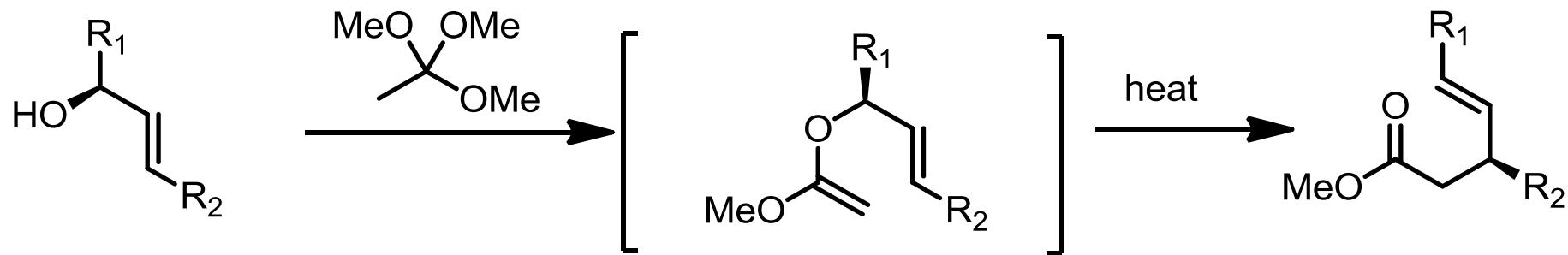


Ireland-Claisen重排

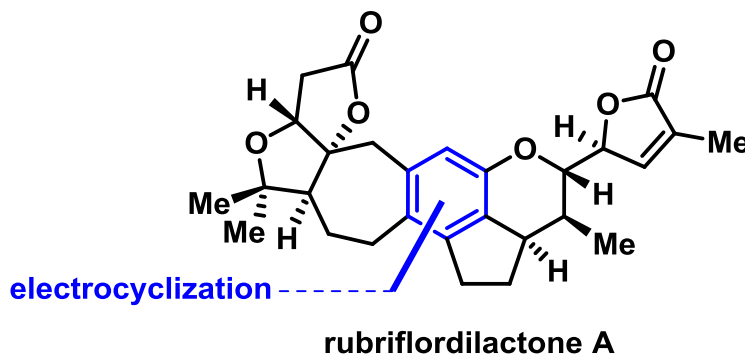
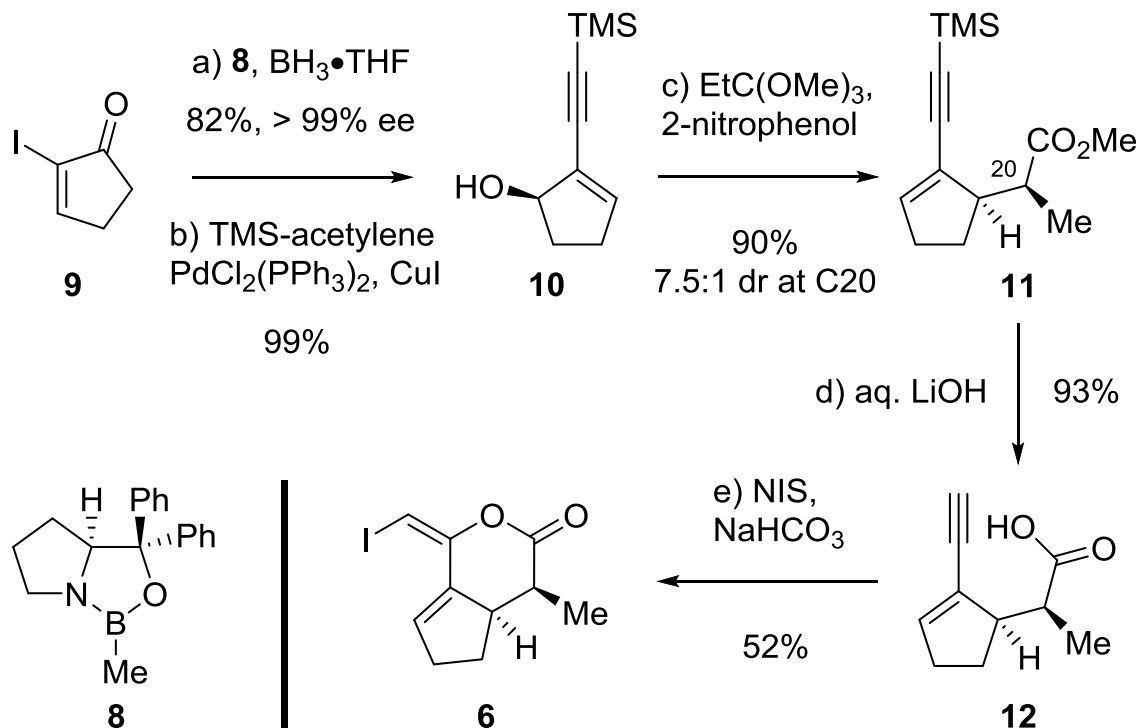


haplophytine

Johnson Claisen重排

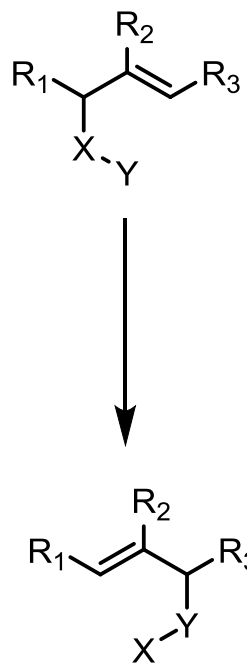


Johnson Claisen重排



Jian Li, Peng Yang, Ming Yao, Jun Deng, and Ang Li,
 Total Synthesis of Rubriflordilactone A, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16477.

[2,3]-Sigmatropic Rearrangements



Representative X-Y pairs

O-C

N-C

N-O

S-C

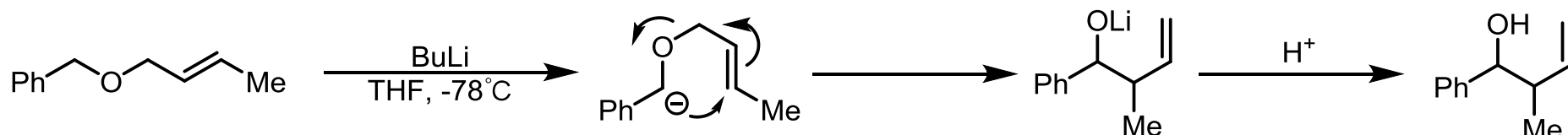
S-O

O-P

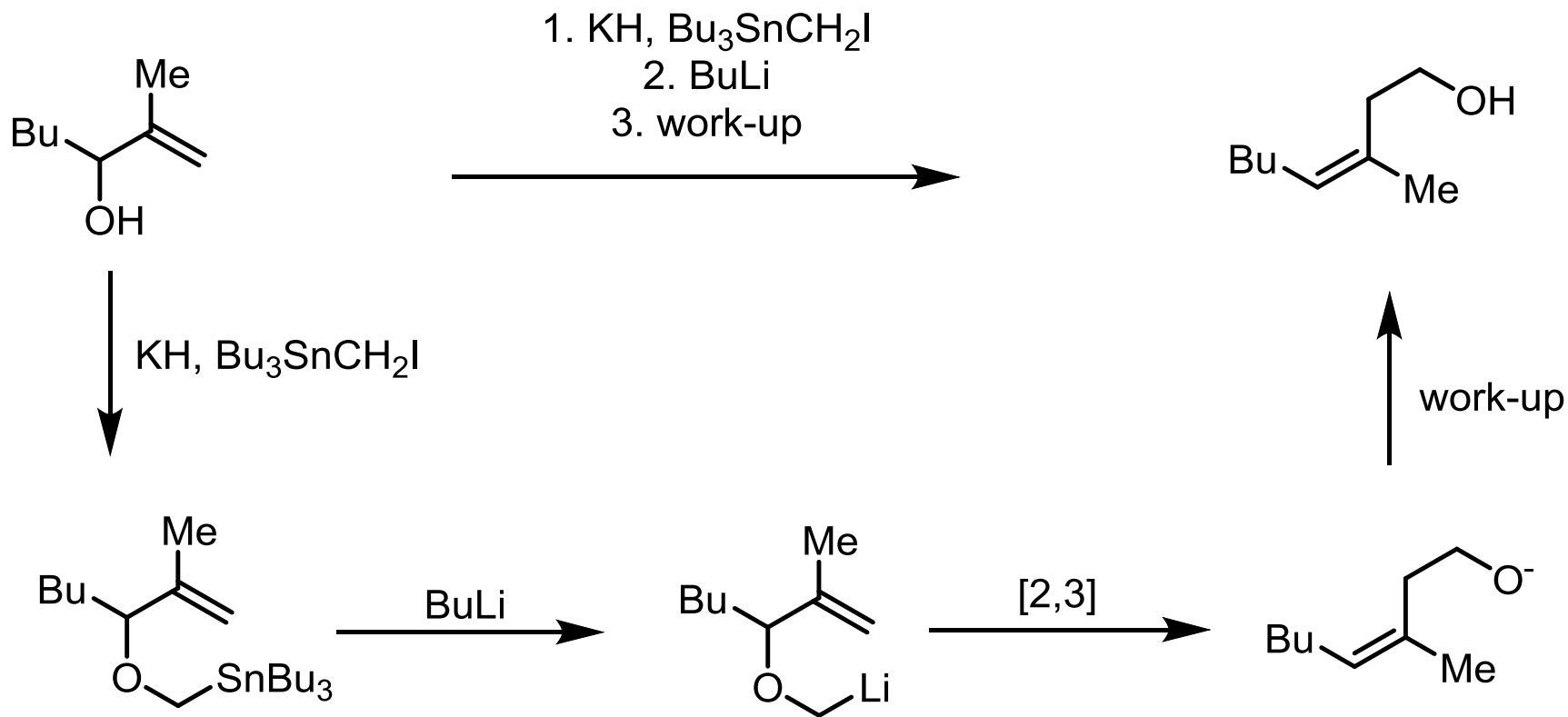
C-C

S-N

S-S



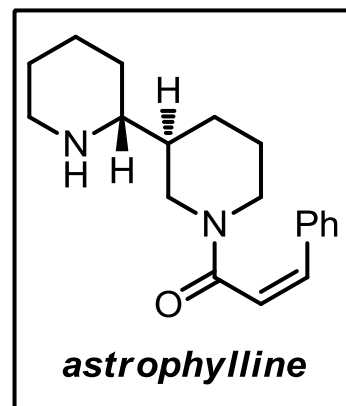
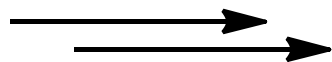
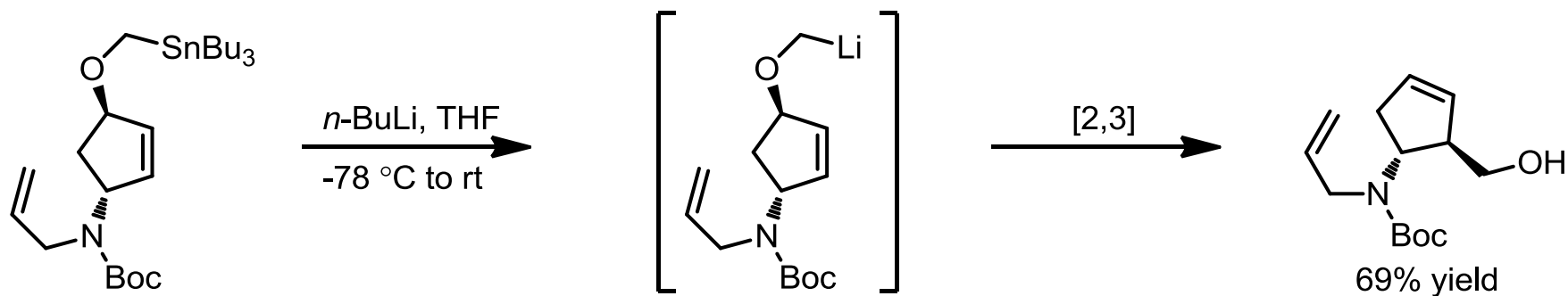
[2,3]-Wittig Rearrangement



C. Still, A. Mitra *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1927.

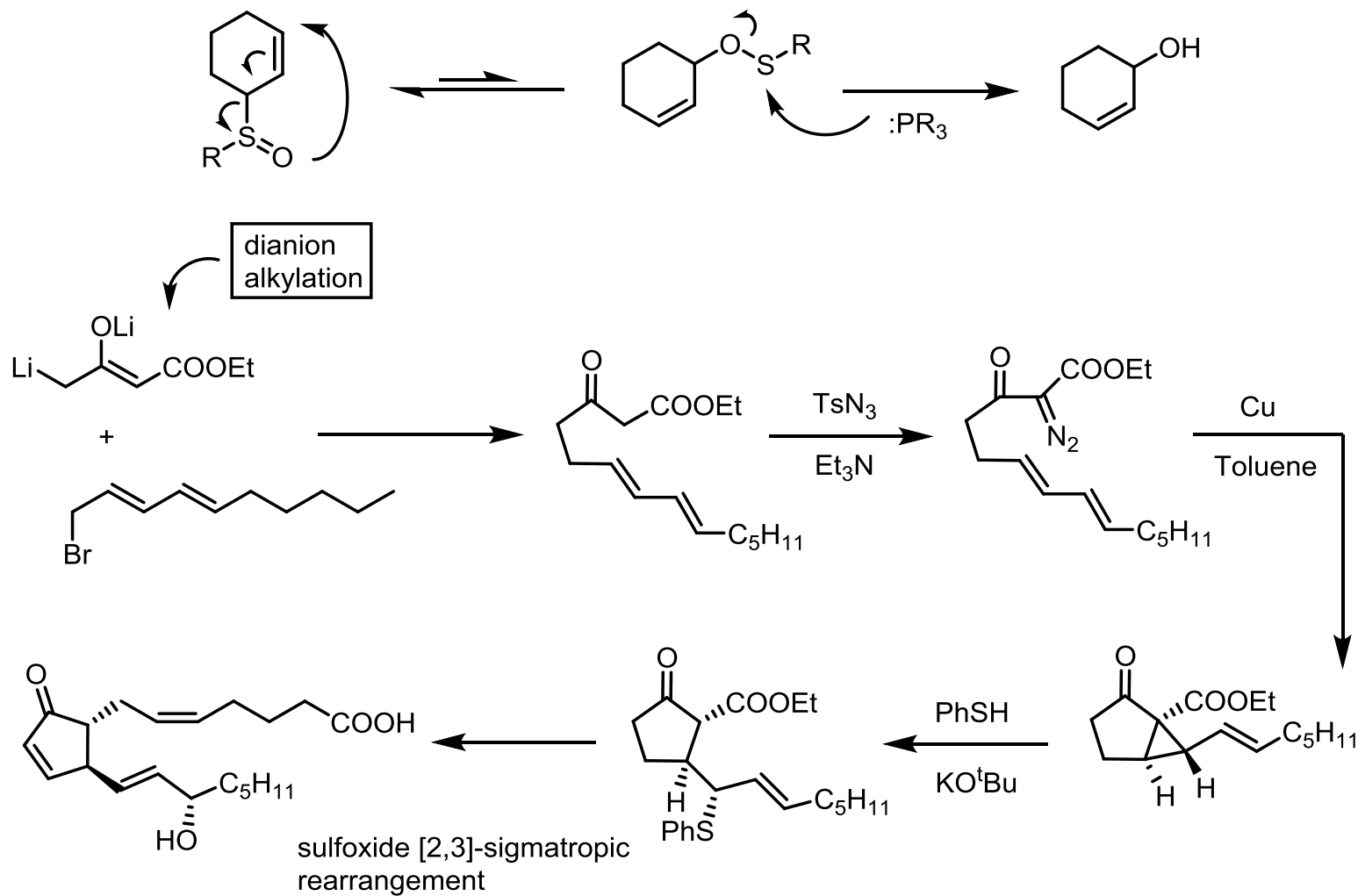
[2,3]-Wittig Rearrangement

Still Modification



Blechhert, et al. *J. Org. Soc.* **2003**, 68, 2913.

Mislow-Evans重排



Taber, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3513.