

芳香Cope重排反应的研究

茹莉莹*, 朱梦娇

浙江师范大学, 化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2023年9月11日; 录用日期: 2023年12月21日; 发布日期: 2023年12月29日

摘要

Cope重排是通过1,5戊二烯这类化合物经过一个环状过渡态重排为碳烯丙基结构的一类重排反应, 1,5戊二烯的Cope重排反应在合成化学中有广泛的应用。而芳香的Cope重排方面的研究则相对较少, 这类重排反应是1,5戊二烯的一个或两个烯烃是芳香体系的一部分, 本文将针对这类芳香体系的Cope重排进行研究探讨。

关键词

Cope重排, 1,5戊二烯, 环状过渡态

Study on Aromatic Cope Rearrangement Reaction

Liying Ru*, Mengjiao Zhu

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Sep. 11th, 2023; accepted: Dec. 21st, 2023; published: Dec. 29th, 2023

Abstract

Cope rearrangement is a class of rearrangement reactions in which 1,5-pentadiene compounds are rearranged into carballyl structures through a cyclic transition state. The Cope rearrangement of 1,5-pentadiene is widely used in synthetic chemistry. However, there are relatively few studies on the Cope rearrangement of aromatics. This kind of rearrangement reaction is one or two olefins of 1,5-pentadiene, which is part of the aromatic system. This paper will study the Cope rearrangement of this kind of aromatic system.

*通讯作者。

Keywords

Cope Rearrangement, 1,5-Pentadiene, Cyclic Transition State

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

Cope 重排经典的转化方式是 1,5 戊二烯通过[3,3] σ -迁移发生重排反应, 在这类重排中, 一个 σ 键在非催化的分子内反应中变成另外一个 σ 键。自 1940 年发现以来占据着有机化学、计算化学, 再到合成化学研究的主流方向并一直受到科学家们的关注[1] [2] [3]。Cope 重排被忽视的一种变体是芳香型 Cope 重排[4], 其中 1,5-二烯中的一个(或两个)烯基结合在芳香环内。这类重排允许芳烃或杂芳烃的位点特异性烯丙基化。而位点特异性芳烃/杂芳烃 C-H 功能化是现代合成化学关注的热点, Claisen 通过[3,3]重排和酮式烯醇式互变异构作用将烯丙基苯基醚转化为邻烯丙基酚[5] [6] [7] [8] [9], 芳香 Cope 重排将以相同的方式通过去芳香化中间体再恢复芳香性实现重排。本文将围绕 Cope 重排底物特征进行探讨[10] [11] [12] [13], 减少动力学障碍, 使转化容易发生, 希望可以引起人们对芳烃重排的关注[14] [15] [16] [17] [18]。

2. 实现芳香 Cope 重排底物特征

2.1. 具有吸电子基结构、芳基乙烯基环丙烷结构的相关底物更利于发生重排

Cope 等人在 1940~1941 年首次报道了从丙二酸烷基烯衍生物和烯丙基溴衍生的一系列 1,5-二烯的“三碳体系中烯丙基的重排”, 这一反应过程后来被命名为“Cope 重排”。早在发现之初, 就有人试图将这一原理应用于芳香底物从而进行芳香型 Cope 重排, 第一个例子就是在菲衍生的底物上实现的(如图 1), 但是实现芳香重排所需的温度很高, 反应条件苛刻产生的副产物也较多, 从而在重排体系中引入吸电子基团形成共轭结构, 为重排中间体提供一定的稳定性[19] [20]。

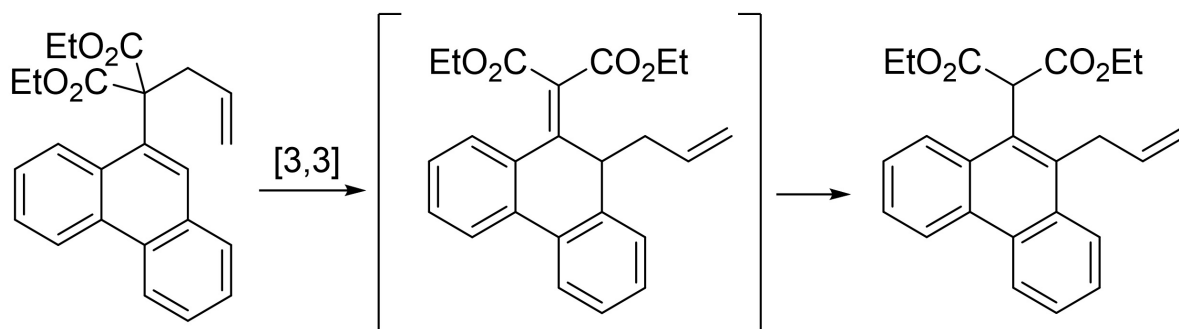


Figure 1. First aromatic Cope rearrangement achieved by phenanthrene derived substrates

图 1. 菲衍生的底物实现首例芳香 Cope 重排

在此之后, 其他底物经报导也成功完成这类芳香 Cope 重排, 1946 年, Cope 和同事报道了含萘底物的重排, 在 1986 年, MacDowell 及其同事重新研究了以噻吩为底物(如图 2), 1993 年, MacDowell 及其同事报导了苯并噻吩为底物, 分别在 180°C~230°C 的温度范围内加热得到了芳香族 Cope 底物且噻吩的 α

位重排产物收率有 82%， β 位也有 73% 的收率[21] [22] [23]。

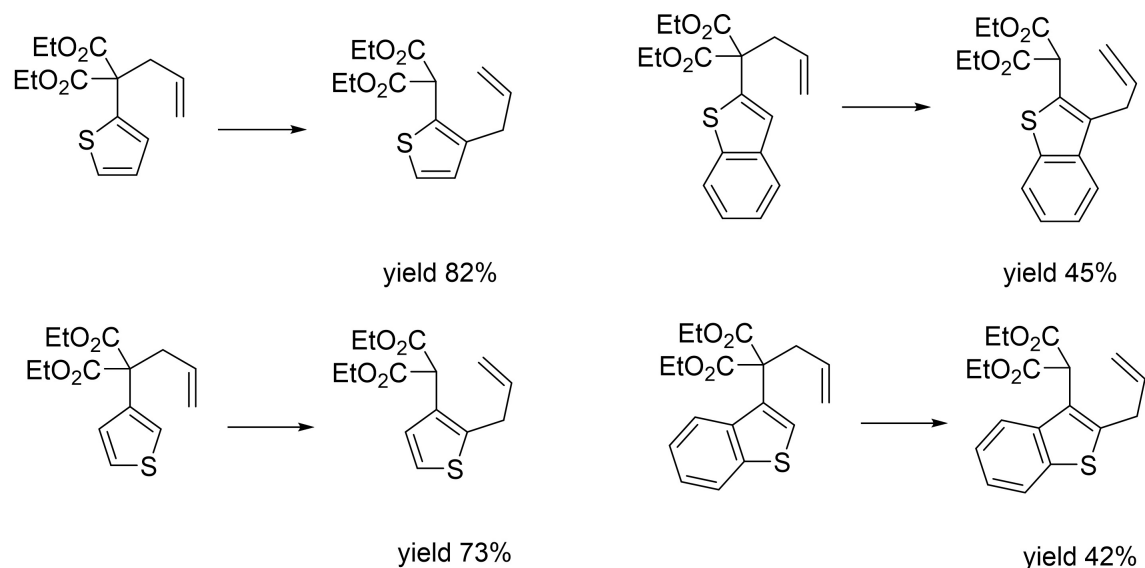
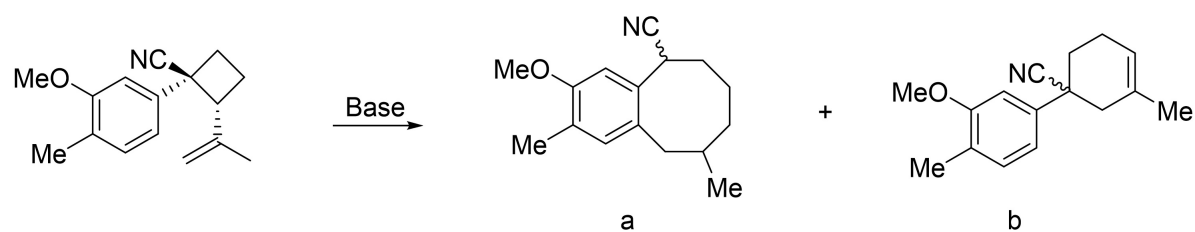


Figure 2. Aromatic Cope rearrangement substrate range

图 2. 芳香 Cope 重排底物范围



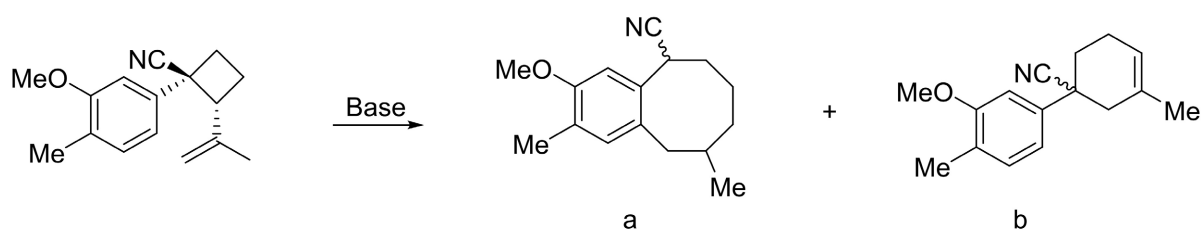
	Base	Ratio of product (a/b)
1	LiOAc	2.46
2	NaOAc	3.15
3	KOAc	2.63
4	Li ₂ CO ₃	0.68
5	MgCO ₃	0.76
6	CaCO ₃	0.25
7	MgO	0.85
8	NaOH	0.92
9	NaOMe	1.75

Figure 3. Screening of base conditions for rearrangement reaction

图 3. 重排反应条件碱的筛选

2017年 José Gustavo Ávila-Zárraga 小组报导了一种合成环辛烷类化合物的方法, 这类大分子是唯一已知的具有这种结构的天然化合物, 大多数环辛烷以萜类、木脂素等形式存在。然而, 在实验室中生产这些化合物是非常有挑战性的, 因为大多用于形成其他环状结构的合成方法并不适用于八元环体系。该小组一直致力于研究反式-1-芳基-2-乙烯基环丁腈体系的反应性再进一步结合芳香族 Cope 重排的理念, 实际上是一种环状膨胀型反应, 一步完成融合和重芳构化。借助吸电子基和四元环结构的张力特性辅助完成 Cope 重排的再芳构化。通过对碱和反应条件的调控构建所需的区域选择, 以评估它们对 Cope 加合物重排的区域选择性的影响, 从而产生含环己烯的化合物或期望的苯并环烯化合物。

如上图 3 所示, NaOAc 产生了最高的收率。通过观察发现温度也是一个控制不同重排比例的关键因素, 降低温度会减慢重排的速度, 低于一定的温度会阻止重排的进行。根据这些结果, 我们决定在 NaOAc 的条件下用 110°C 反应 12 h (如图 4), 因为这些条件在相对较短的反应时间内提供了相对较高比例的环境产物。Cope 重排在合成制备大环化合物方面得到广泛应用。[24] [25] [26]



	Temperature (°C)	Time (h)	Yield (%)	Ratio (a/b)
1	100	24	30	7.86
2	110	12	100	4.20
3	120	6	90	3.41
4	130	3	100	3.15
5	140	1	100	2.35
6	110	6	65	3.78

Figure 4. Screening of rearrangement reaction temperature and time

图 4. 重排反应温度及时间的筛选

上述优化改进条件后以 60% 的收率完成了苯并环烯的合成, 作者需要严格控制反应物的立体化学, 以确保芳香环和乙烯基相对于环丁烷来说是顺式的。然而 2019 年, Jon Tunge 小组报道了一种芳基乙烯基环丙烷合成苯并环庚烯的方法, 通过芳基氰丙酮和环氧丁二烯用钌催化来制备反式芳基乙烯基环丙烷, 实验表明, 在 150°C (DMSO) 下, 顺式反式可以发生异构化, 通过环丙烷开/关环, 得到顺式结构进而发生 Cope 重排得到高收率的苯并环庚烯产物(如图 5)。[27] [28]

2022 年, Christophe Meyer 等人报道了一种由(2-烯基)环丙烷乙醛和 α -叠氮酮通过缩合生成 1,2-二烯基环丙烷, 这种结构很容易发生 Cope 和 Winstein 重排, 得到不同取代的 1,4-环庚二烯与多达三个立体中心的二级烯丙基叠氮化物。因此, 这种具有新的取代模式的七元碳环, 具有可以用于进一步衍生化的叠氮基(如图 6)。这些结果突出了乙烯基叠氮化物作为合成不同种类脂肪族叠氮化物的途径在重排方面的合成价值。[29] [30]

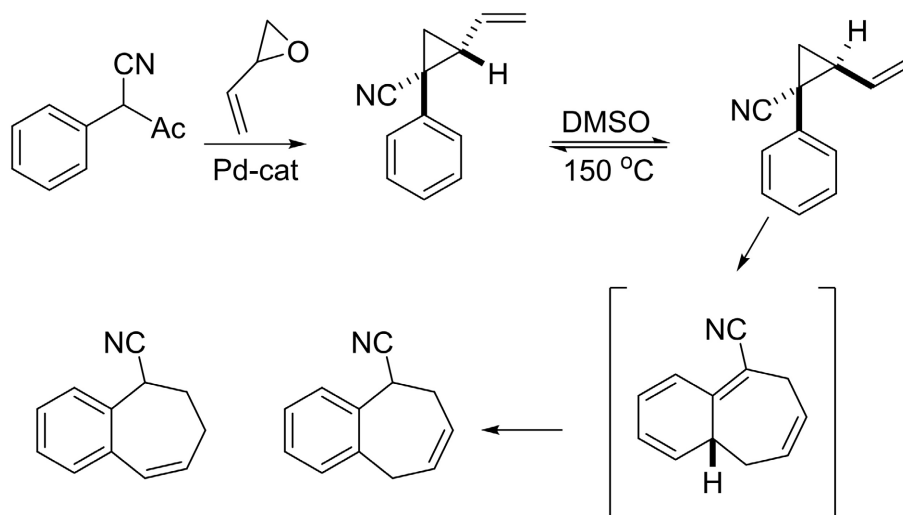


Figure 5. After the reactive conformation of arylvinylcyclopropane is formed by dynamic equilibrium, the aromatic Cope rearrangement produces benzocycloheptene

图 5. 芳基乙烯基环丙烷经过动态平衡生成反应性构象后芳香族 Cope 重排生成苯并环庚烯

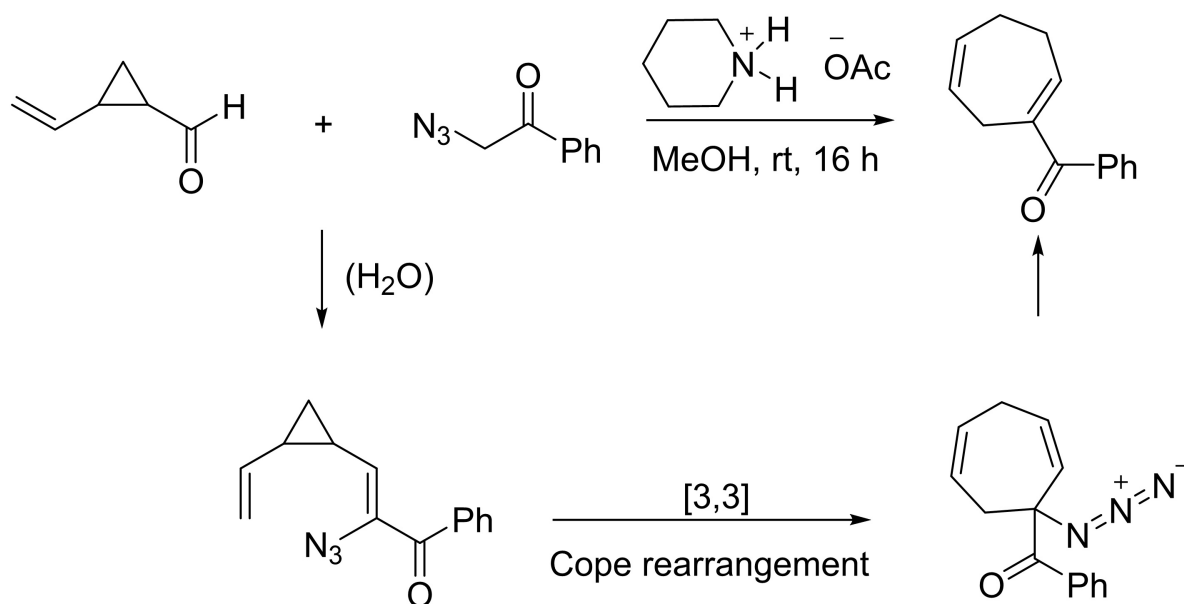


Figure 6. After the reactive conformation of arylvinylcyclopropane is formed by dynamic equilibrium, the aromatic Cope rearrangement produces benzocycloheptene

图 6. 芳基乙烯基环丙烷经过动态平衡生成反应性构象后芳香族 Cope 重排生成苯并环庚烯

通过引入吸电子基团以调整芳烃体系的电子云来控制反应，为去芳香化的环三烯提供共振共轭，降低[3,3]重排及恢复芳香性所需的能垒，虽然吸电子基团的三烯共轭不能完全补偿芳烃的去芳构化的共轭能量，但确实为中间体提供了一定的稳定性。使芳香 Cope 重排可以在较温和的条件下发生，所以吸电子基团在重排过程中起着关键作用。

2.2. 给电子基团促进芳香 Cope 重排

早在 1978 年，利用阴离子类底物的潜在特征促进芳香 Cope 重排的概念首次被提出，使得这类 1,5-二烯的重排底物在动力学和热力学意义上均有显著成效(图 7)，因此这类底物可以广泛应用于芳香 Cope

重排[10]。

如图可知, α -烯丙基苄基醇在碱性条件下生成氧基负离子促进重排生成脱芳构化中间体, 在动力学和热力学条件有利的情况下, 可发生质子化反应生成脱芳烯醛。

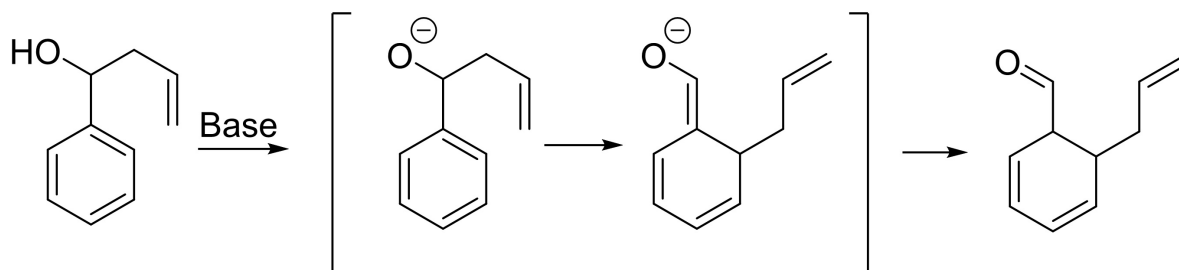


Figure 7. Aromatic oxygen group Cope rearrangement
图 7. 芳香氧基 Cope 重排

如上图过渡态所示, 这类化合物重排成功的关键是氧基脱芳过渡态的稳定性。然而, 在 1979 年 Marvell 及其同事提出阴离子这一特性本身并不足以有效地减少动力学障碍, 提供热力学有利条件。

1978~1980 年间, Jung 及其同事们在芳香族氧基阴离子 Cope 重排方面取得突破性进展, 他们发现含有双环[2.2.1]庚烷的底物经历了阴离子加速重排同时进行脱芳构化。利用降冰片烯类的化合物用氢化钠拔掉羟基氢, 形成的混合物在四氢呋喃中回流 1 h, 得到重排产物拿到 88% 收率[31] [32] [33] [34]。

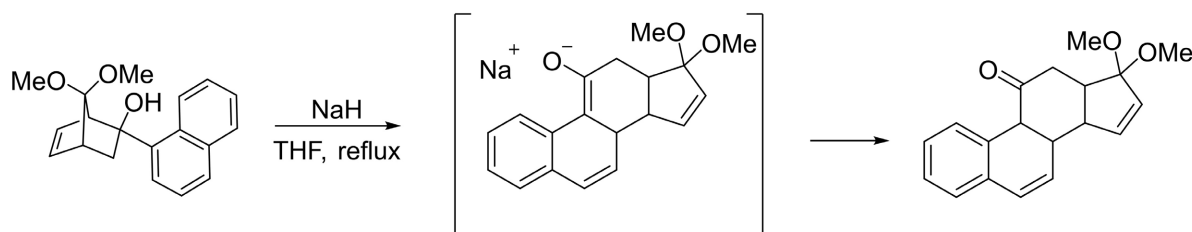


Figure 8. Aromatic Cope rearrangement of norbornene compounds
图 8. 降冰片烯类化合物的芳香 Cope 重排

例如图 9 苯并呋喃类底物, 经过环状过渡态的有效重排得到 88% 收率。

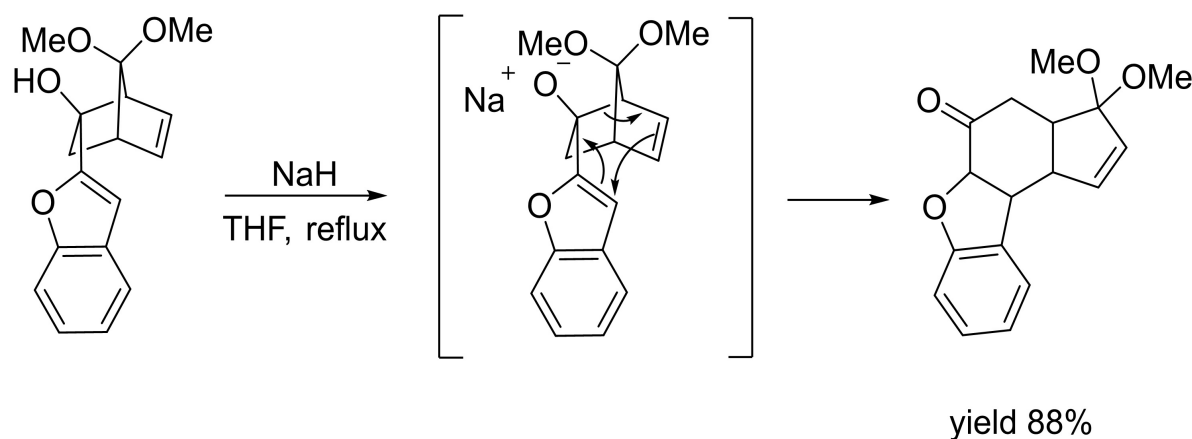


Figure 9. Aromatic Cope rearrangement of norbornene compounds
图 9. 降冰片烯类化合物的芳香 Cope 重排

通过引入氧基类 Cope 重排底物, 可以降低实现芳香 Cope 重排的动力学障碍。结合以上例子, 苯基醇/氧基负离子将稳定[3,3]重排的过渡态, 但仅仅这个单一官能团能提供多少能量来稳定过渡态还是无法确定, 通过上述实验表明, 仅通过醇氧基稳定过渡态不能实现克服芳香 Cope 重排的真实动力学障碍, 需要有其他特征的结构。例如上述 Jung 和他的同事们描述了(图 8)含有萘环的降冰片烯化合物用于实现这种芳香 Cope 重排, 通过利用多芳香性来减少去芳香化的能量损失以及引入这种含氧给电子基团稳定过渡态以降低芳香族 Cope 重排的动力学[35] [36]。

而相对于苯衍生的底物, Cope 重排反应效果较差。Uyehara 及其同事报导了一种类似的苯基芳烃可以实现阴离子加速芳香族氧基 Cope 重排。如图 10 底物含有一个完整的桥头给电子基(甲氧基)的双环[2.2.2]辛烯基底物, 即使芳烃是一个简单的苯环, 也会发生阴离子加速的芳香氧基 Cope 重排, 只是收率偏低。

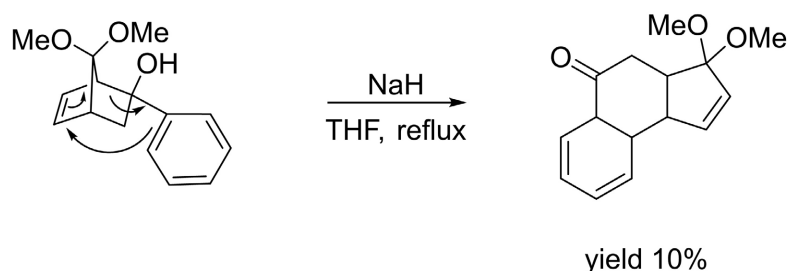


Figure 10. Aromatic Cope rearrangement of phenyl substrates reported by Uyehara
图 10. Uyehara 报导的苯基底物发生芳香 Cope 重排

重排的本质可以说是芳香 Cope 重排过渡态的烯丙基组分和苯基组分都被一个给电子基团稳定了。缺少这个给电子基团的底物则适用范围比较有限。例如, 图 11 中简单的含苯底物无反应性, 无法完成芳香 Cope 重排, 但苯甲醚衍生物有反应性。Karikomi、Uyehara 和同事后来将这种 Cope 重排成功用于螺旋烯等的合成。

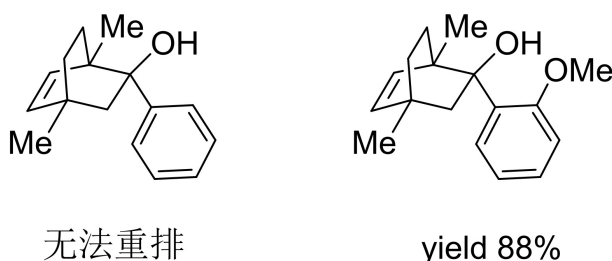


Figure 11. Aromatic Cope rearrangement with benzene substrates
图 11. 含苯底物的芳香 Cope 重排

Huq 和同事报道了由萘醌衍生的 1,2-二苯基二醇底物(如图 12), 在碱性加热条件下, 产生的两种产物, 它涉及两个芳烃的同时去芳构化, 这两种产物分别是异构化和跨环醛反应产生的脱芳化中间体产生。根据条件的不同, 两种产物的比率可能会有所不同。[37]

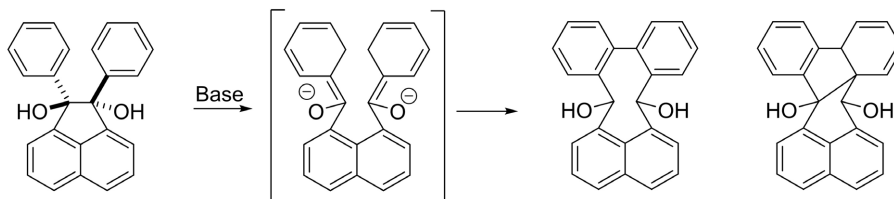


Figure 12. Electron donor facilitated aromatic Cope rearrangement of polycyclic compounds
图 12. 多环化合物的给电子基促进的芳香 Cope 重排

2016年 Matsumoto 及其同事报导了由 1-氟蒽酮和丙烯基溴化镁制备的芳香型 Cope 底物经过 Cope 重排和接下来的氟消除两个过程, 生成了戊烯基化的杂蒽酮(图 13)。该反应首次使用了一个离去基团氟来指导[3,3]重排反应, 并为底物提供了一个简单的再芳构化过程, 成为这种转化成功的重要因素[38] [39] [40]。

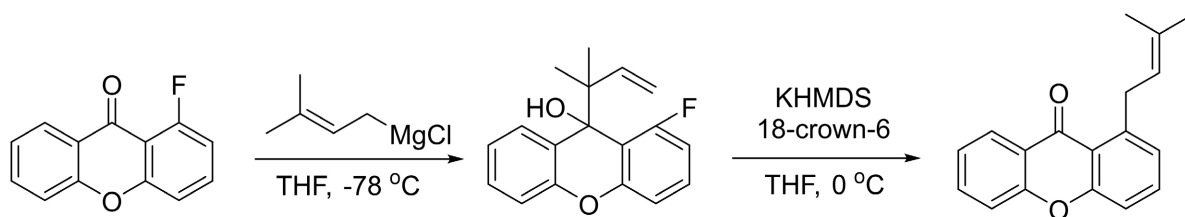


Figure 13. Application of Matsumoto et al. in Aromatic Cope Rearrangement

图 13. Matsumoto 等人芳香 Cope 重排方面的应用

此外, 该小组已将这种转化用于合成一些酮类天然产物, 2020 年他们继续报导了这样一种转化(图 14), 最初的底物不是非对映选择性的, 而产生的重排产物是 a: b 为 1.1:1 的两种非对映异构体[38]。

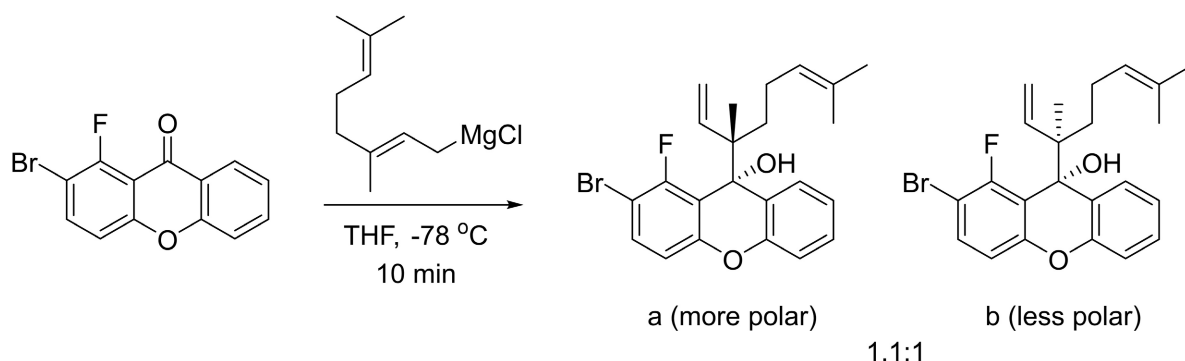


Figure 14. Application of Matsumoto et al. in Aromatic Cope Rearrangement

图 14. Matsumoto 等人芳香 Cope 重排方面的应用

杂原子 1,5-戊二烯在芳香族 Cope 重排方面研究有限, 很少有现代的例子可以应用于复杂的分子合成, 2022 年报道了一种实现吲哚脱芳 Cope 重排的新思路(如图 15)。通过计算分析确定动力学和热力学有利的脱芳转化的关键结构特征, 包括起始原料的位阻堵塞, 通过共振共轭使产物稳定, 以及新生成的烷基烯二腈和反式二苯乙烯之间的 $\pi-\pi^*$ 芳香堆叠。因此, 底物的不稳定和产物的稳定效应会导致热力学上进行的有利的脱芳化。[41] [42]

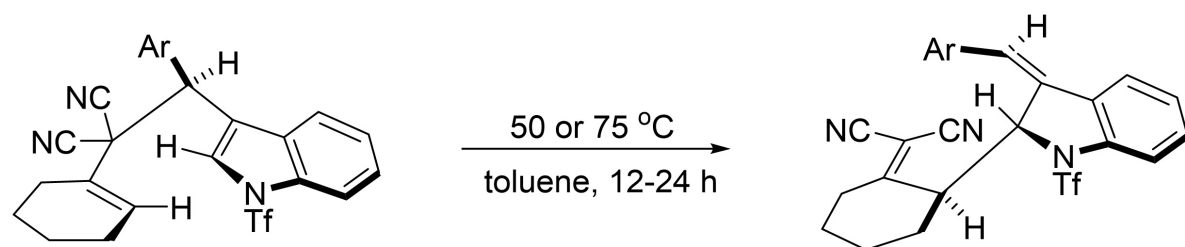


Figure 15. Indole Dearomatic Cope Rearrangement

图 15. 吲哚脱芳 Cope 重排

3. 总结

本篇综述主要阐述芳香型 Cope 重排在有机合成中存在的主要障碍。这种重排主要与[3,3]去芳香化中间体的稳定性及再恢复芳香性所需克服的动力学障碍相关。因此, 温和条件下成功实现芳香族 Cope 重排就要求底物必须要具备一定的结构特征, 进而减少动力学障碍。我们通过调研发现具备以下特征结构的底物可以在一定程度上促进芳香 Cope 重排: α -烯丙基- α -芳基丙二酸酯及环状结构的开环张力(第 2.1 节), 芳香氧基-Cope 底物(第 2.2 节)。这些结构可以为实现芳香族 Cope 重排提供一定的驱动力。早在 1956 年到 2020 年的报告中, 人们就在不断的探讨芳香 Cope 重排的例子和使其发生的特异结构设计。希望本篇综述可以引起人们对芳香 Cope 重排的兴趣, 它是构建芳香碳键的有力工具, 而且本篇总结了实现芳香 Cope 重排的已知驱动力, 希望这些转化可以对合成有价值的和复杂的芳香提供思路。

参考文献

- [1] Cope, A.C. and Hardy, E.M. (1940) The Introduction of Substituted Vinyl Groups. V. A Rearrangement Involving the Migration of an Allyl Group in a Three-Carbon System. *Journal of the American Chemical Society*, **62**, 441-444. <https://doi.org/10.1021/ja01859a05>
- [2] Cope, A.C., Hoyle, K.E. and Heyl, D. (1941) The Rearrangement of Allyl Groups in Three-Carbon Systems. *Journal of the American Chemical Society*, **63**, 1843-1852. <https://doi.org/10.1021/ja01852a013>
- [3] Cope, A.C., Hofmann, C.M. and Hardy, E.M. (1940) The Rearrangement of Allyl Groups in Three-Carbon Systems II. *Journal of the American Chemical Society*, **63**, 1852-1857. <https://doi.org/10.1021/ja01852a014>
- [4] Enders, D., Knopp, M. and Schiffers, R. (1996) Asymmetric [3,3]-Sigmatropic Rearrangements in Organic Synthesis. *Tetrahedron: Asymmetry*, **7**, 1847-1882. [https://doi.org/10.1016/0957-4166\(96\)00220-0](https://doi.org/10.1016/0957-4166(96)00220-0)
- [5] Ichikawa, H. and Maruoka, K. (2007) Aliphatic and Aromatic Claisen Rearrangement. In: Hiersemann, M. and Nubemeyer, U., Eds., *The Claisen Rearrangement: Methods and Applications*, Wiley, Hoboken, 45. <https://doi.org/10.1002/9783527610549.ch3>
- [6] Claisen, L. (1912) Über Umlagerung von Phenol-allyläthern in C-Allyl-phenole. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **45**, 3157-3166. <https://doi.org/10.1002/cber.19120450348>
- [7] Castro, T.S., Martins, G.F., de Alcântara Morais, S., et al. (2023) Aromaticity of Cope and Claisen Rearrangements. *Theoretical Chemistry Accounts*, **142**, Article No. 40. <https://doi.org/10.1007/s00214-023-02975-0>
- [8] Nowicki, J. (2000) Claisen, Cope and Related Rearrangements in the Synthesis of Favour and Fragrance Compounds. *Molecules*, **5**, 1033-1050. <https://www.x-mol.com/paperRedirect/1414150728425082880>
- [9] Ilardi, E.A., Stivala, C.E. and Zakarian, A. (2009) [3,3]-Sigmatropic Rearrangements: Recent Applications in the Total Synthesis of Natural Products. *Chemical Society Reviews*, **38**, 3133-3148. <https://doi.org/10.1039/B901177N>
- [10] Paquette, L.A. (1997) Recent Applications of Anionic Oxy-Cope Rearrangements. *Tetrahedron*, **53**, 13971-14020. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(97\)00679-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(97)00679-0)
- [11] Davies, H.M.L. (1993) Tandem Cyclopropanation/Cope Rearrangement: A General Method for the Construction of Seven-Membered Rings. *Tetrahedron*, **49**, 5203-5223. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)82371-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)82371-1)
- [12] Davies, H.M.L. and Lian, Y.J. (2012) The Combined C-H Functionalization/Cope Rearrangement: Discovery and Applications in Organic Synthesis. *Accounts of Chemical Research*, **45**, 923-935. <https://doi.org/10.1021/ar300013t>
- [13] Krüger, S. and Gaich, T. (2014) Recent Applications of the Divinylcyclopropane-Cycloheptadiene Rearrangement in Organic Synthesis. *The Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **10**, 163-193. <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.14>
- [14] Huang, G. and Dong, Y. (2019) Application of Cope Rearrangement in Synthesis. *Synthetic Communications*, **49**, 3101-3111. <https://doi.org/10.1080/00397911.2019.1657460>
- [15] Kawasaki, T., Watanabe, K., Masuda, K. and Sakamoto, M. (1995) Tandem Wittig Reaction and Cope Rearrangement of 2-Allyl, 2-Dihydroindol-3-Ones to 3-Indole Acetates. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, No. 3, 381-382. <https://doi.org/10.1039/C39950000381>
- [16] Kawasaki, T., Nonaka, Y., Watanabe, K., Ogawa, A., Higuchi, K., Terashima, R., Masuda, K. and Sakamoto, M. (2001) Reverse Aromatic Cope Rearrangement of 2-Allyl-3-Alkylideneindolines Driven by Olefination of 2-Allylindolin-3-Ones: Synthesis of α -Allyl-3-Indole Acetate Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, **66**, 1200-1204. <https://doi.org/10.1021/jo0014921>
- [17] Yang, Y. (2016) Regio- and Stereospecific 1,3-Allyl Group Transfer Triggered by a Copper-Catalyzed Boryla-

- tion/Ortho-Cyanation Cascade. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 345-349. <https://doi.org/10.1002/anie.201508294>
- [18] Khavani, M., Izadyar, M. and Rezaeiaeian, M. (2016) A DFT Study of Solvent Effects on the Kinetics and Mechanism of the [3,3] Hetero-Cope Rearrangement of 1-Butene Thiobenzoate. *Tetrahedron Letters*, **41**, 109-213. <https://doi.org/10.3184/146867816X14634977847625>
- [19] Cope, A.C., Field, L., MacDowell, D.W.H. and Wright, M.E. (1956) The Rearrangement of Allyl Groups in Three-Carbon Systems. VI. Benzene and Phenanthrene Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, **78**, 2547-2551. <https://doi.org/10.1021/ja01592a059>
- [20] Wertjes, W.C., Southgate, E.H. and Sarlah, D. (2018) Recent Advances in Chemical Dearomatization of Nonactivated Arenes. *Chemical Society Reviews*, **47**, 7996-8017. <https://doi.org/10.1039/C8CS00389K>
- [21] Sura, T.P. and MacDowell, D.W.H. (1993) Cope Rearrangements in the Benzo[b]thiophene Series. *The Journal of Organic Chemistry*, **58**, 4360-4369. <https://doi.org/10.1021/jo00068a034>
- [22] Cope, A.C., Meili, J.E. and MacDowell, D.W.H. (1956) The Rearrangement of Allyl Groups in Three-Carbon Systems. VII. Diethyl α -Allyl-2-Naphthalenemalonate. *Journal of the American Chemical Society*, **78**, 2551-2556. <https://doi.org/10.1021/ja01592a060>
- [23] MacDowell, D.W.H. and Purpura, J.M. (1986) Cope Rearrangements in the Thiophene Series. *The Journal of Organic Chemistry*, **51**, 183-188. <https://doi.org/10.1021/jo00352a011>
- [24] Vázquez-Sánchez, A. and Ávila-Zárraga, J.G. (2017) A Formal Synthesis of (+/-) Parvifoline by an Aromatic Cope Rearrangement of a Trans-1-aryl-2-ethenylcyclobutanecarbon. *Tetrahedron Letters*, **58**, 981-984. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.01.087>
- [25] Vázquez-Sánchez, A. and Ávila-Zárraga, J.G. (2015) An Efficient Total Synthesis of (\pm)-Artenuifolene. *Tetrahedron Letters*, **56**, 5321-5323. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.07.087>
- [26] Ávila-Zárraga, J.G., Vázquez-Sánchez, A. and Maldonado, L.Á. (2013) A Fused Benzocyclooctene Ring System via an Aromatic Cope Rearrangement: Thermal Reactions of Trans-1-Aryl-2-ethylcyclobutane Carbonitriles. *HCT*, **96**, 1203-1407. <https://doi.org/10.1002/hlca.201200352>
- [27] Allegre, K. and Tunge, J. (2019) Aryl Vinyl Cyclopropane Cope Rearrangements. *Tetrahedron Letters*, **75**, 3319-3329. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.04.061>
- [28] Tsuruda, T., Tokumoto, N., Inoue, M., Nakajima, T. and Nemoto (2018) Synthesis of 7-Membered Ring Carbocycles via a Palladium-Catalyzed Intramolecular Allylic Alkylation-Isomerization-Cope Rearrangement Cascade. *European Journal of Organic Chemistry*, **2018**, 2836-2840. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201800230>
- [29] Abegg, T., Cossy, J. and Meyer, C. (2022) Cascade Cope/Winstein Rearrangements: Synthesis of Azido-Cycloheptadienes from Dialkenylcyclopropanes Possessing a Vinylazide. *Organic Letters*, **24**, 4954-4959. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c01888>
- [30] Fereyduni, E., Lahtigui, O., Sanders, J.N., *et al.* (2021) Overcoming Kinetic and Thermodynamic Challenges of Classic Cope Rearrangements. *The Journal of Organic Chemistry*, **86**, 2632-2643. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c01888>
- [31] Marvell, E.N. and Almond, S.W. (1979) The Aromatic Cope Rearrangement: Activation Parameters. *Tetrahedron Letters*, **20**, 2777-2778. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)86413-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)86413-3)
- [32] Marvell, E.N. and Almond, S.W. (1979) The Aromatic Oxy-Cope Rearrangement. *Tetrahedron Letters*, **20**, 2779-2780. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)86414-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)86414-5)
- [33] Jung, M.E. and Hudspeth, J.P. (1978) Anionic Oxy-Cope Rearrangements with Aromatic Substrates in Bicyclo[2.2.1]heptene Systems. Facile Synthesis of cis-Hydrindanone Derivatives, Including Steroid Analogs. *Journal of the American Chemical Society*, **100**, 4309-4311. <https://doi.org/10.1021/ja00481a053>
- [34] Jung, M.E. and Hudspeth, J.P. (1980) Total Synthesis of (+,-)-Coronafacic Acid: Use of Anionic Oxy-Cope Rearrangements on Aromatic Substrates in Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, **102**, 2463-2464. <https://doi.org/10.1021/ja00527a059>
- [35] Seki, K., Tooya, M., Sato, T., Ueno, M. and Uyehara, T. (1998) Novel Aromatic Oxy-Cope Rearrangement. Participation of a Benzene Ring and Intramolecular Potassium-Ion Detachment by Methoxy Groups. *Tetrahedron Letters*, **39**, 8673-8676. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)01869-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)01869-3)
- [36] Ogawa, Y., Ueno, T., Karikomi, M., Seki, K., Haga, K. and Uyehara, T. (2002) Synthesis of 2-Acetoxy[5]helicene by Sequential Double Aromatic Oxy-Cope Rearrangement. *Tetrahedron Letters*, **43**, 7827-7829. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)01611-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)01611-8)
- [37] Hussaini, S.S., Naresh Raj, A.R. and Huq, C.A.M.A. (2007) Synthesis of Functionalized Polycyclic Compounds via a Novel Aromatic Oxy-Cope Rearrangement. *Tetrahedron Letters*, **48**, 775-778. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.11.177>

- [38] Fujimoto, Y., Watabe, Y., Yanai, H., Taguchi, T. and Matsumoto, T. (2016) An Efficient Isoprenylation of Xanthenes at the C1 Position by Utilizing Anion-Accelerated Aromatic Oxy-Cope Rearrangement. *Synlett*, **27**, 848-853. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1561326>
- [39] Fujimoto, Y., Yanai, H. and Matsumoto, T. (2016) Concise Total Synthesis of Elliptoxanthone A by Utilizing Aromatic Oxy-Cope Rearrangement for Efficient C-Isoprenylation of Xanthone Skeleton. *Synlett*, **27**, 2229-2232. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1561476>
- [40] Fujimoto, Y., Takahashi, K., Kobayashi, R., Fukaya, H., Yanai, H. and Matsumoto, T. (2020) Anion-Accelerated Aromatic Oxy-Cope Rearrangement in Geranylation/Nerylation of Xanthone: Stereochemical Insights and Synthesis of Fuscaxanthone F. *Synlett*, **31**, 1378-1383.
- [41] De, S., *et al.* (2022) Diastereoselective Indole-De-aromatic Cope Rearrangements by Compounding Minor Driving Forces. *Organic Letters*, **24**, 3726-3730. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c01381>
- [42] Mannchen, M.D., Ghiviriga, I., Abboud, K.A. and Grenning, A.J. (2021) 1,2,4-Trifunctionalized Cyclohexane Synthesis via a Diastereoselective Reductive Cope Rearrangement and Functional Group Interconversion Strategy. *Organic Letters*, **23**, 8804-8809. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c03310>