

3720. カルボカチオンへの転位

ハロゲン化アルキルの脱ハロゲンイオンあるいはアルケンへのプロトン付加で生成したアルキルカルボカチオンはより安定なカルボカチオンへ転位する傾向にあります (図 1.)

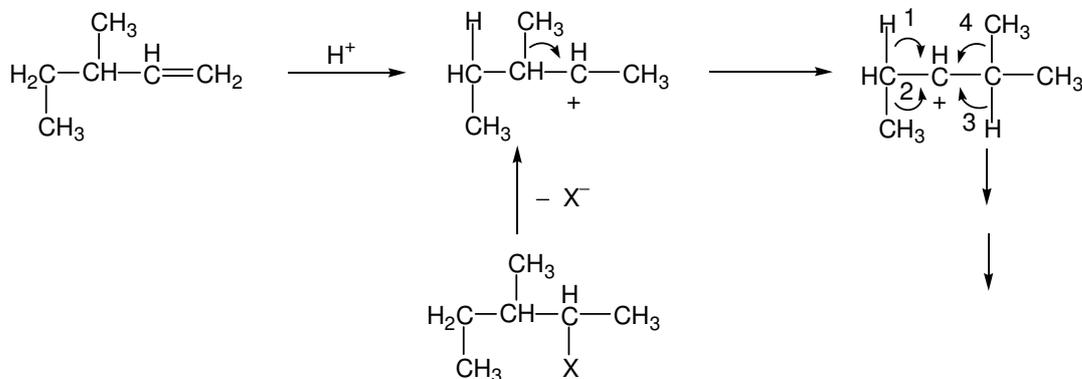


図 1. カルボカチオンへの H やアルキル基の転位. 上の例のようにカルボカチオンへは C のほか H も移動する (1~4 の置換基が転位する可能性がある). 転位反応を繰り返す最終的にはもっとも安定なカチオン (多くの場合第三級カルボカチオン) となる (Saytsev 則を参照).

ピナコールーピナコロン転位

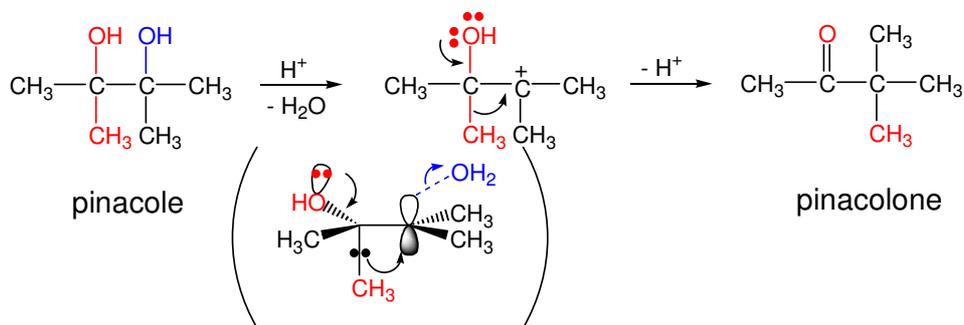


図 1. ピナコールーピナコロン転位の例 1.

ピナコールは 1,2 ジオールの慣用名, ピナコロンは転位反応の生成物の慣用名です. 脱離する OH 基と移動する CH₃ とはアンチプリペラナーの配位関係にあることが必要要件です.

プロトン付加による $-O^+H_2$ の脱離によるカルボカチオンの生成, カルボカチオンへのメチル基の移動, メチル基の移動に伴うカルボカチオンへの酸素原子の孤立電子対からの電子の流入の 3 つの事象が同時に起こります.

次もピナコールーピナコロン転位反応の例です

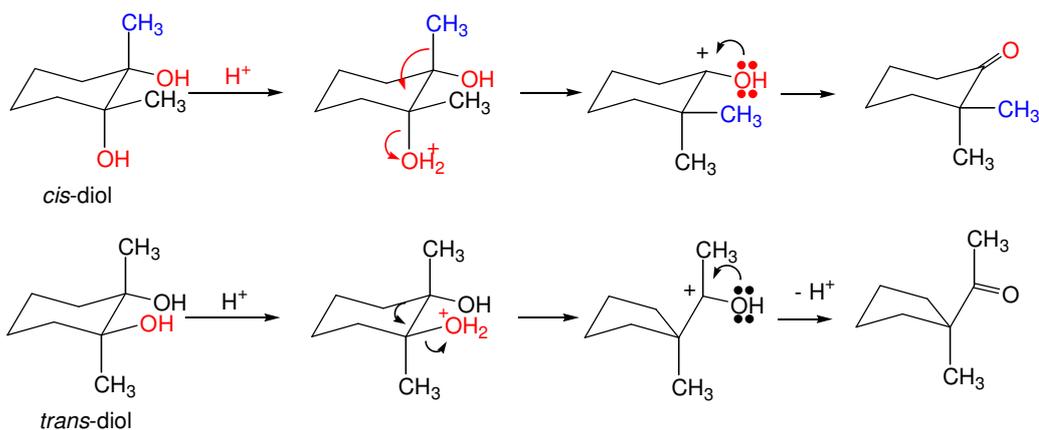


図 2. ピナコール・ピナコロン転位の例 2. 下の場合 (*trans* 体) のように、移動する C 原子はアンチプリペラナーであるため、大きな骨格の変化を伴う場合もある。

なお、転位するアルキル等の転位のしやすさは、カルボカチオンの安定性の順序、



となります。

ジエノン-フェノール転位, ジエノール-ベンゼン転位

ジエノン・フェノール転位: ジエノンを酸処理することでフェノール誘導体へ変化します。

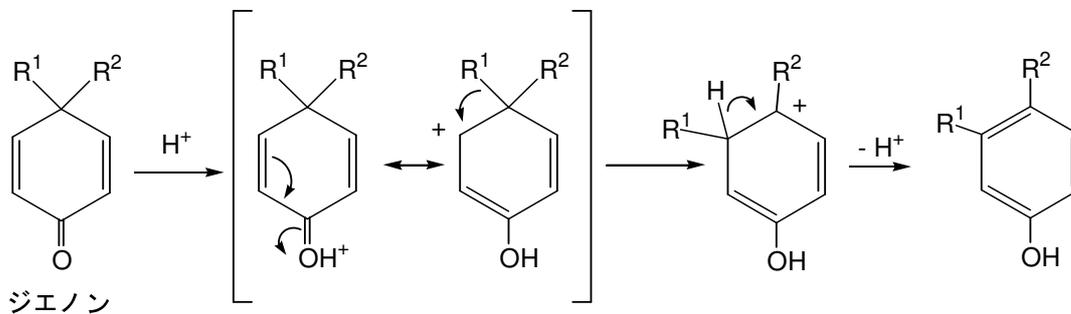


図 3. ジエノン-フェノール転位.

ジエノール-ベンゼン転位: ジエノールの酸処理でベンゼン誘導体となる反応をいいます。

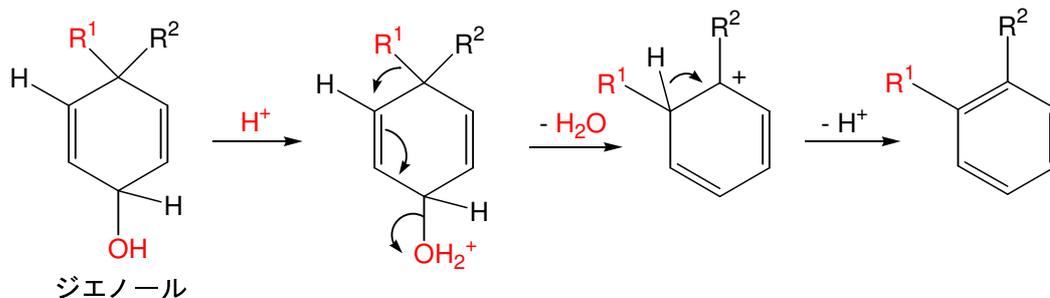


図 4. ジエノン-ベンゼン転位.

ファボルスキー転位

α -ハロケトン (ケトン基に直結する炭素にハロゲンがついた化合物) をアルカリで処理による転位反応で、カルボン酸エステルを与える反応です。

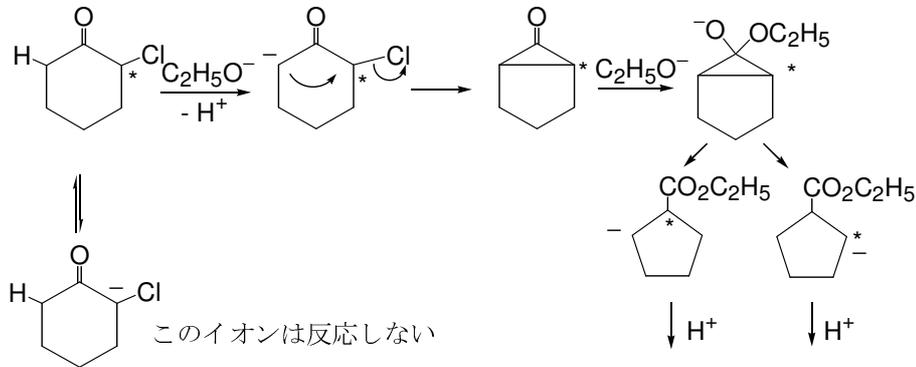


図 4. ファボルスキー転位の例.

反応中間体としてシクロプロパノンを経ることは、ハロゲンと結合する炭素をラベルすることにより、カルボキシの α 位と β 位に同じ確率でラベルした炭素が現れることで示されます。

3 員環生成の過程では、 Cl^- の脱離に伴い生成したカルボカチオン部位にカボアニオンの電子が移動し C-C 結合が形成されます。逆に、カルボアニオンの存在が Cl^- の脱離を容易にするので、この反応は“カルボアニオン生成を伴う転位反応として分類する”という意見もあります。