

3730. 炭素から酸素への転位

炭素から酸素への転位反応として、バイヤー–ビリガー転位 (Baeyer-Villiger rearrangement) 反応, フリース転位 (Fries rearrangement) 反応, クライゼン転位 (Claisen rearrangement) 反応があります. クライゼン転位反応はシグマトロピー転位のひとつでもあります.

バイヤー–ビリガー転位反応

バイヤー–ビリガー酸化ともいいます. ケトンまたはアルデヒドを過カルボン酸で酸化するとカルボン酸エステルを与える反応です.

例

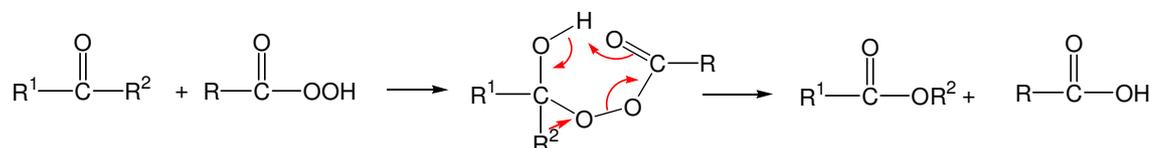
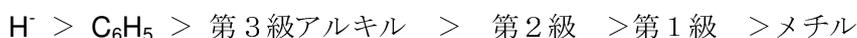


図 1. バイヤー–ビリガー酸化. 酸化の過程はラジカル反応である. カルボキシが抜けるときの, $-O^+$ が生成する. そこへ R^2 が移る.

R^1 または R^2 の移りやすさは次の順序になります.



フリース転位反応

カルボン酸フェニルエステルを $AlCl_3$ 存在下に加熱すると *o*-および *p*-アシルフェノールへ転位します.

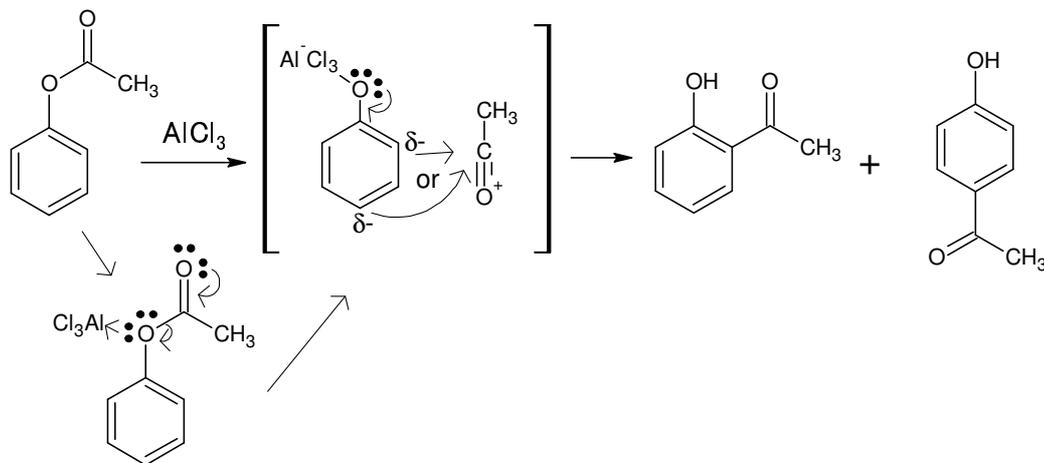


図 2. フリース転位.

反応機構は次のように考えられています。はじめに、 AlCl_3 のAl原子の空の3p軌道にエステル酸素の孤立電子対が配位結合する、次にカルボニル酸素の孤立電子対のアシストにより、正イオンになった酸素原子に σ 結合電子対が移動・開裂して安定なアシルイオン (CH_3CO^+) を生成する。アシルイオンは強力な求電子試薬で、 $\text{Cl}_3\text{Al}^+\text{O}^-$ はオルト-パラ配向性置換基ですのでFriedel-Crafts反応のような求電子置換反応が起こります。

クライゼン転位反応

アリルフェニルエーテルを加熱することでアリル基がベンゼンのオルト位に転位する反応です。これはアリル-ビニルエーテルの転位反応とよく似ており、後述するシグマトロピー転位反応と考えることができます。

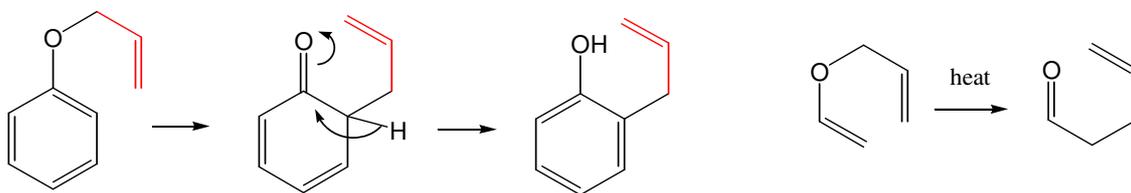


図3. クライゼン転位. この反応はコープ転位と同じくシグマトロピー転位 ([3,3] シグマトロピー転位) の一つである.