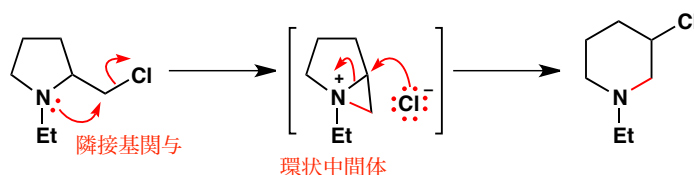


## ノート 21.2 隣接基関与による転位

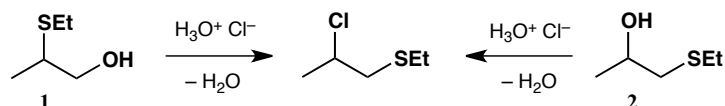
求電子性基質が分子内に求核性官能基をもつときには、その求核置換反応は分子内求核基の関与によって加速されることを、12章(12.5節)で説明した。この隣接基関与の結果、置換反応は環状中間体を経て立体化学保持で進み、転位した置換体も生成することを述べた。すなわち、隣接基関与における重要な結果の一つは基質の転位である。ここでは、この転位反応に焦点を当てて隣接基関与についてまとめる。

### a 非共有電子対をもつ隣接基

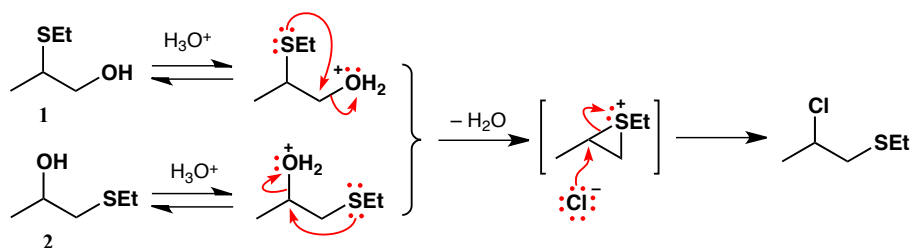
非共有電子対をもつ隣接基の例として、12.5節では酸素の関与を見たが、同様の関与は非共有電子対をもつほかのヘテロ原子、窒素や硫黄でも見られる。次の五員環アミンの六員環異性体への転位は、隣接基関与から始まっている。



次の2-エチルチオ-1-プロパノール (1) と塩酸の反応では、主として転位した生成物、2-クロロ-1-エチルチオプロパンが得られる。もちろん異性体の1-エチルチオ-2-プロパノール (2) も同じ生成物を与える。この場合は転位生成物ではないが、加速がみられる。



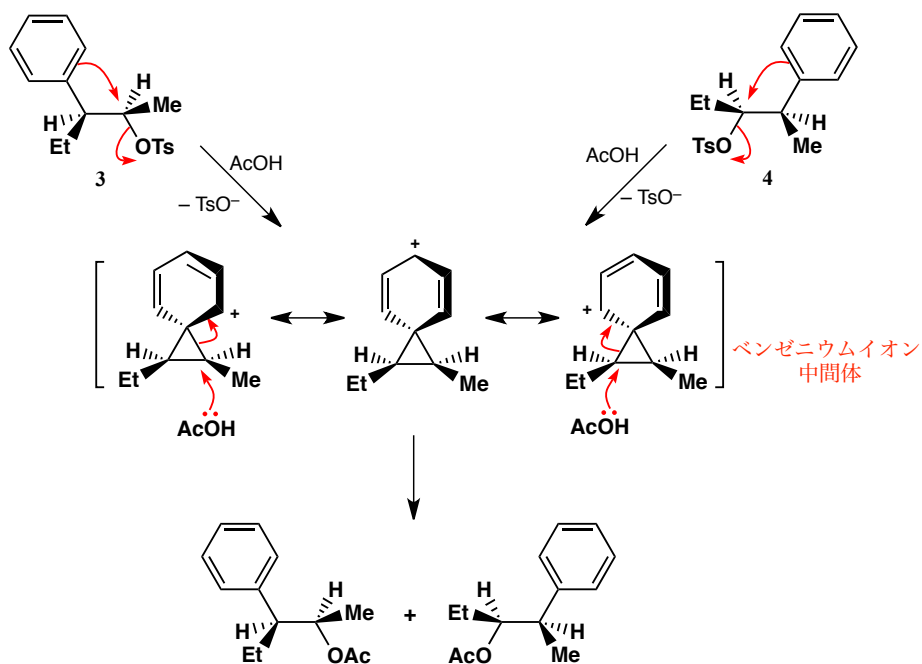
この二つの基質はエチルチオ基の関与によって共通の中間体を経て進行している。



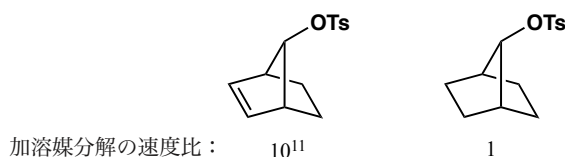
### b π電子をもつ隣接基

π電子系も求核中心をなり得るので、フェニル基やアルケンのC=C結合の関与も可能である。β位にフェニル基をもつトシラートの異性体、3と4、はエタン酸中に

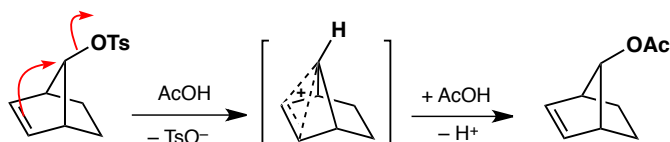
おける加溶媒分解で同じ2種類の生成物を与える。一方はそれぞれ転位した生成物である。反応式に示すように、この加溶媒分解はフェニル基の $\pi$ 電子対の関与によって共通の環状中間体、ベンゼニウムイオンを生成して進行する。反応の結果はフェニル基の1,2-移動になっているが、中間体が安定であるために協奏的な転位ではなく、隣接基関与による（中間体を経る）転位になっている。



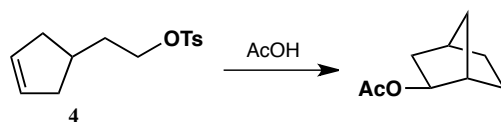
C=C 二重結合が関与する例は、次の二環性トシラートの加溶媒分解の反応速度の比較から明らかである。二重結合をもたない類似基質と比べるとエタン酸中における加溶媒分解は  $10^{11}$  倍も速くなっている。



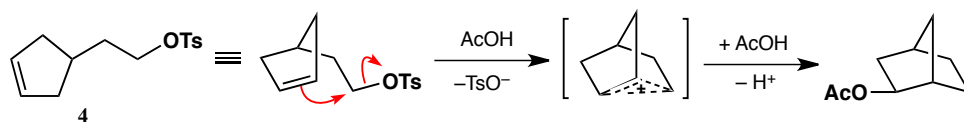
この反応は、次のように非局在化したカルボカチオンを経て進行していると考えられる。



この反応ではほとんど転位生成物は見られないが、次の加溶媒分解では明らかな転位が見られる。

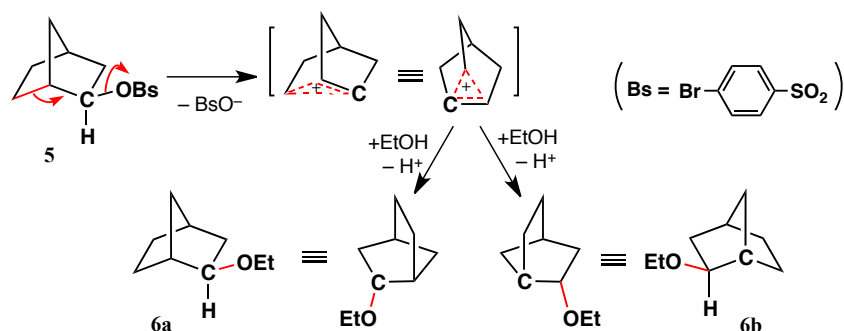


この反応では、二重結合が関与して二環性の中間体カチオンを生成する。



### c C-C $\sigma$ 結合の関与

ビシクロ[2.2.1]ヘプタン（ノルボルナン）構造のように堅固な構造をもつ系では、 $\sigma$  結合（単結合）でさえ関与して転位生成物を与える。次の反応は *exo*-2-ノルボルニル *p*-ブロモベンゼンスルホナート **5** のエタノール中における加溶媒分解の結果を示している。



生成物は **6a** と **6b** であり、**6a** は立体保持生成物であるのに対して、**6b** はそのエナンチオマーになっているので、転位生成物とみなせる（上の反応式では  $\text{C}2$  の行方を明確にするために  $\text{C}$  で表してある）。この結果は、反応式に示したように C-C  $\sigma$  結合の関与によって生成した非局在化したカチオンを中間体として進行しているとして説明できる。この  $\sigma$  電子が非局在化したカチオン（ノルボルニルカチオン）は、上の **4** における二重結合の関与で生成する中間体と同じ構造になっているが、かつては非古典的カチオンともよばれ、その存在と構造が論争の的になっていた。