

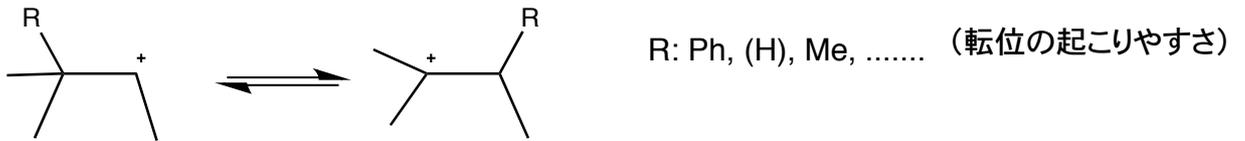
17. 転位反応と環化反応 Rearrangement and Cyclization

17.1 骨格転位

炭素骨格(原子同士につながる位置)が変わる反応

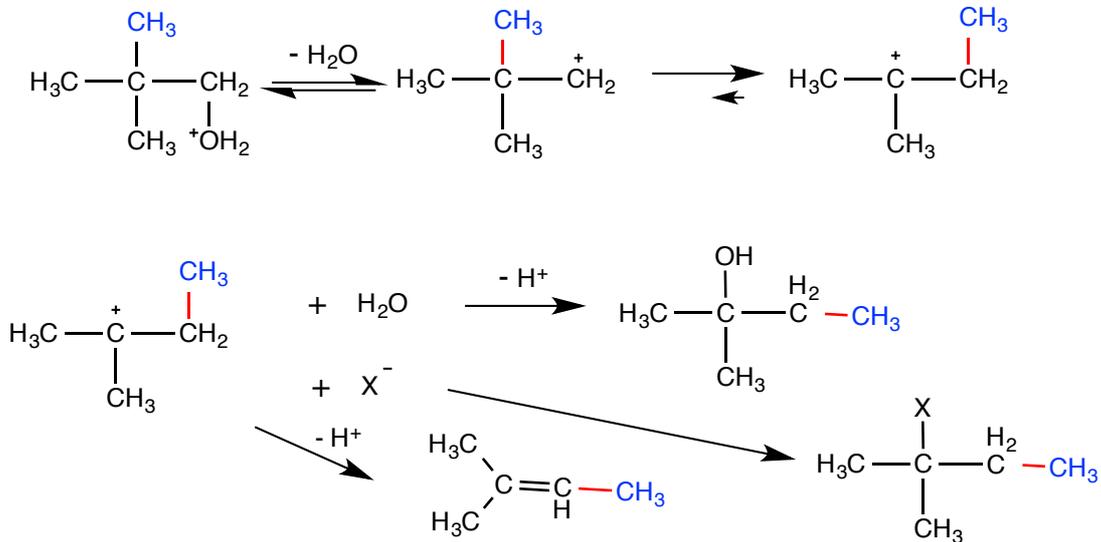
(1) [1,2] 転位 [1,2]: 一方は1原子が、他方は2原子が、(結合位置の変化に)関わる

Wagner-Meerwein 転位

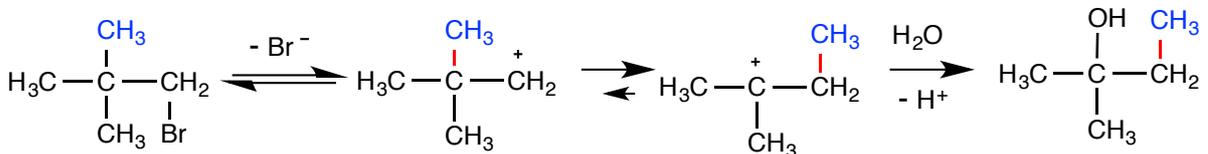


より安定な陽イオンを与える方向に転位が起こる。

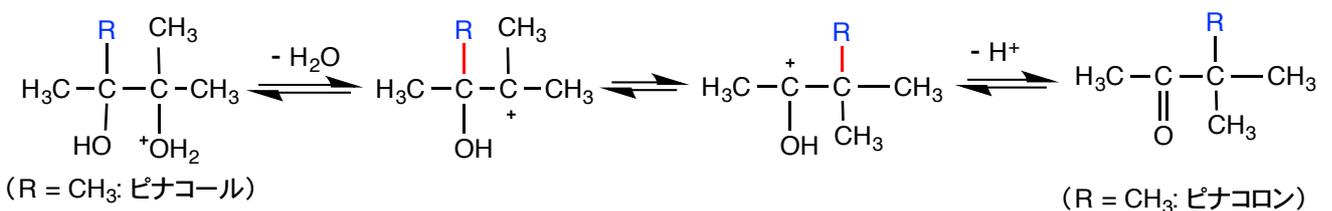
(例)ネオペンチル転位



(参考)ステロイド合成その他でのメチル基の転位 (NP7)

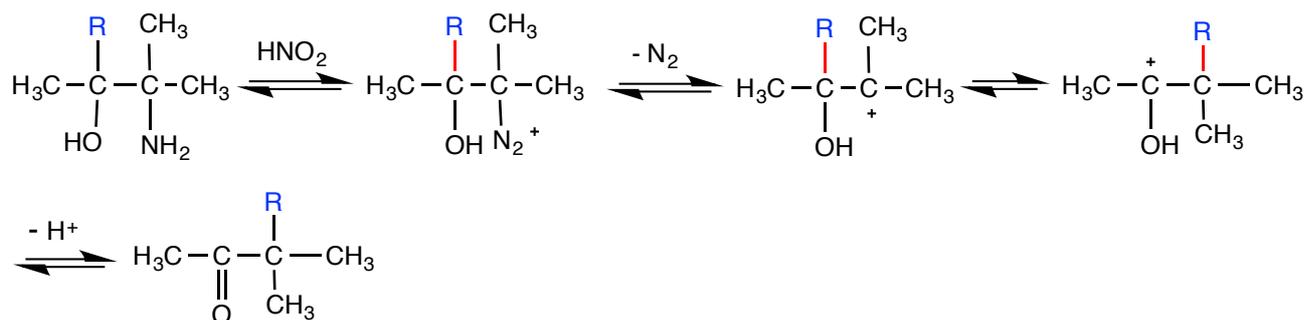


ピナコール転位



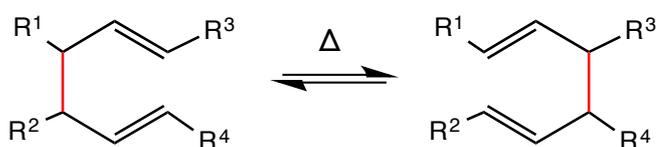
より安定な生成物を与える方向に転位が起こる。

アミノアルコールからの転位

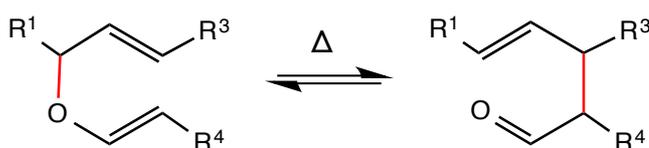


(2) [3,3] 転位 (Cope 転位): Ch. 20を参照

(例) Cope 転位



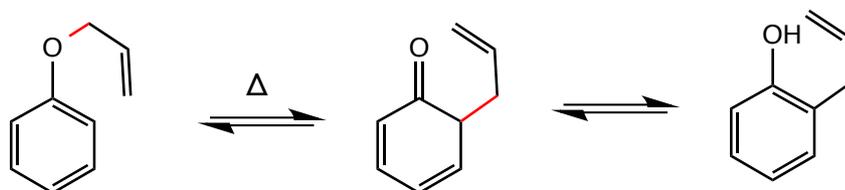
(参考)ゲルマクレン→エレモール(NP6)



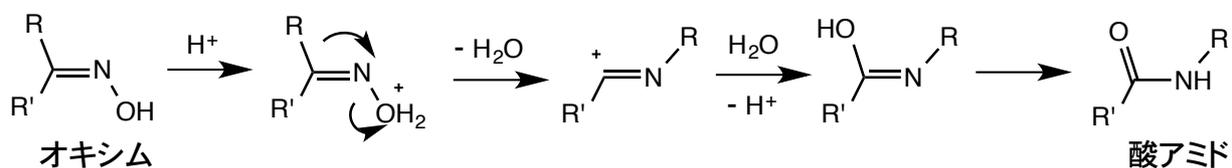
(参考)シキミ酸→チロシン(NP12)

(oxy-Cope 転位ともいう)

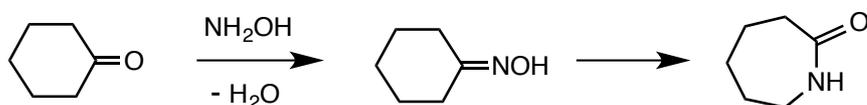
(例) Claisen 転位



(3) Beckmann 転位



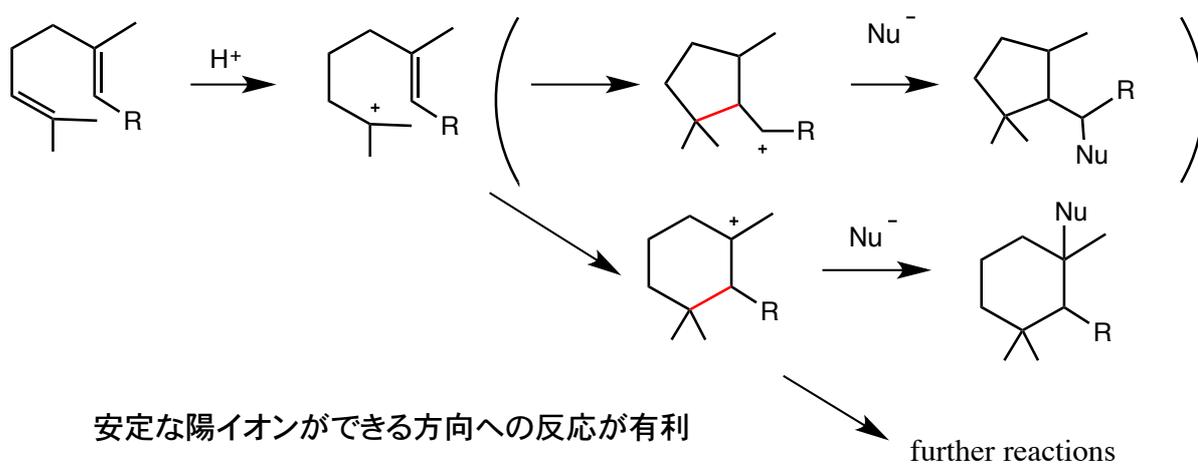
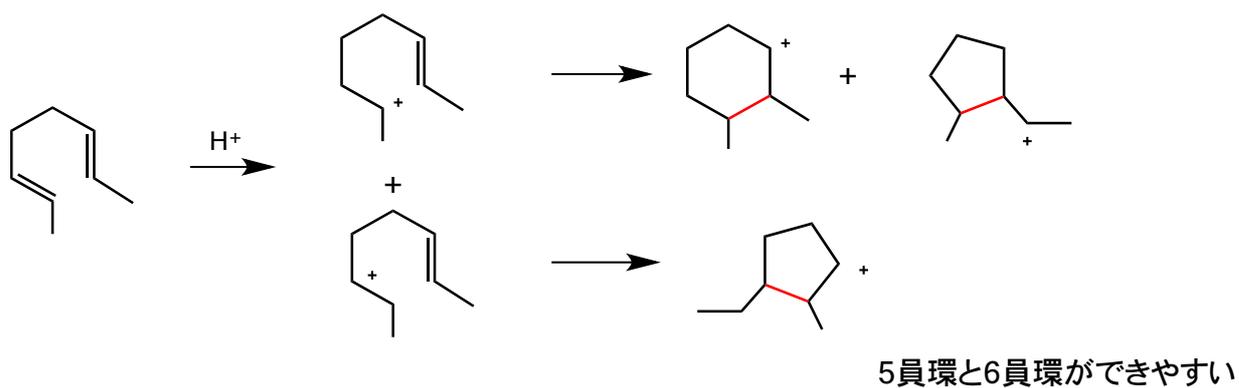
(例) ε-カプロラクタム(6-ナイロンの原料)の合成



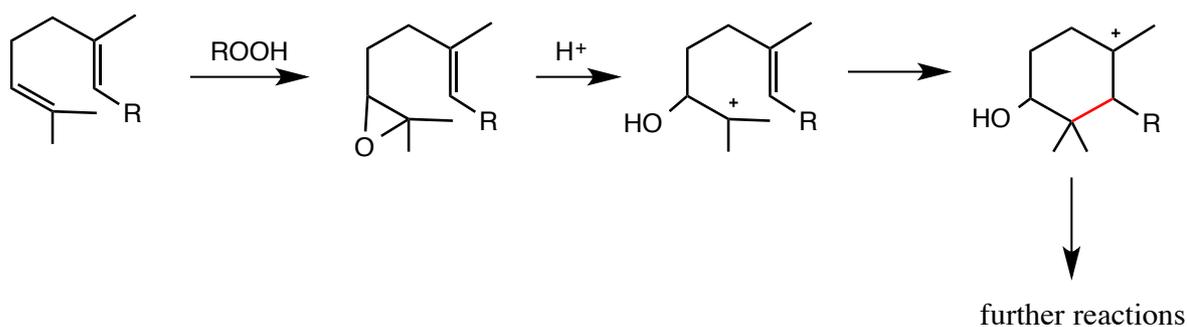
まとめ

転位は、より安定な中間体・生成物を与える方向があるときに起こる。

17.2 陽イオンとアルケンによる環化反応



(参考)モノテルペンの環化(NP5)、スクアレンの環化によるトリテルペン生成(NP7)



(参考)スクアレンからコレステロールの生成(NP7)