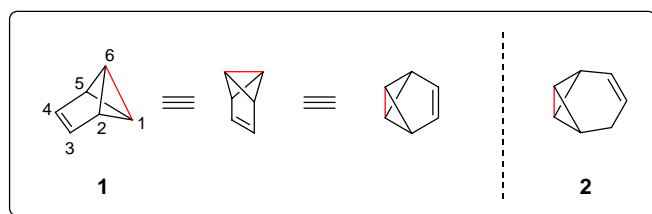


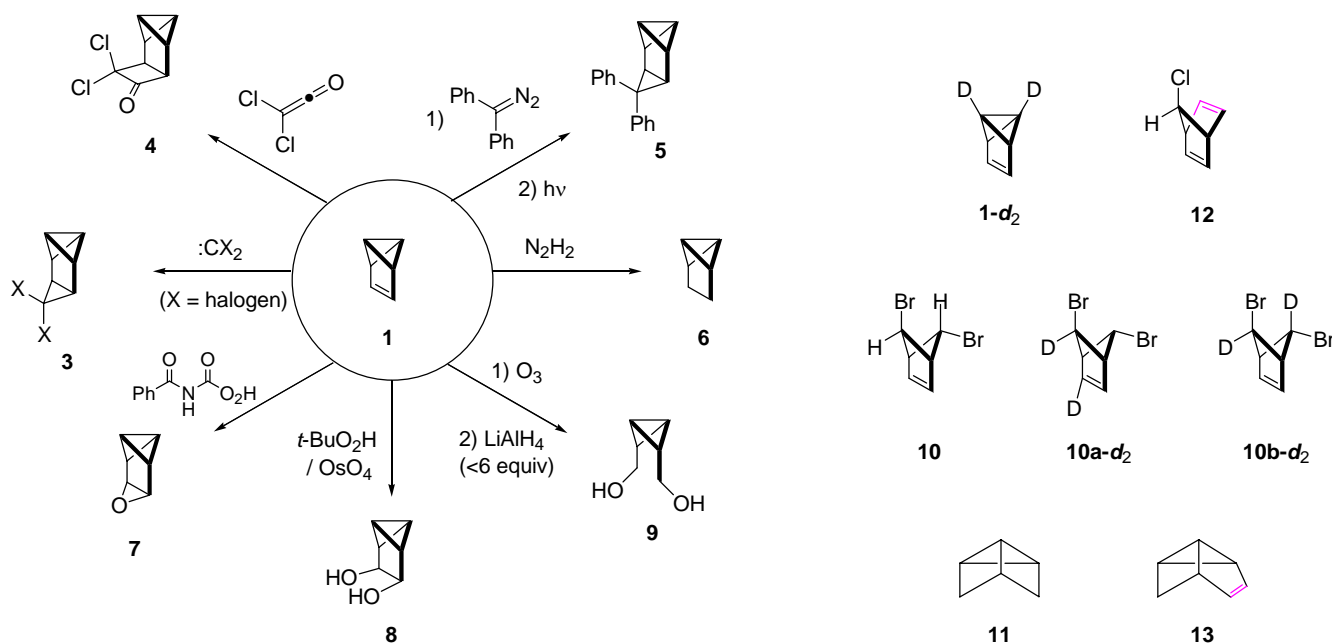
# 2009 年度芳香族複素環化学 (伊藤正人) 試験問題

2010 年 2 月 22 日 8:40-10:10

1967 年に Wilzback によって発見された Benzene 異性体のひとつである Benzvalene (1) は、1971 年に Katz らによって効率的な合成法が開発されたことを契機として、その興味深い構造に由来する反応性が明らかにされるとともに新たな理論化学の発展に寄与してきた。特に 1 の C1-C6 結合が、2 などの他のビシクロ[1.1.0]ブタン誘導体と異なり著しく安定化されていることが判明し、この特異な性質が多くの研究者の関心を集め、その理由の解明に向けて熱心な議論が展開された。以下の問 1~3 に答えなさい。



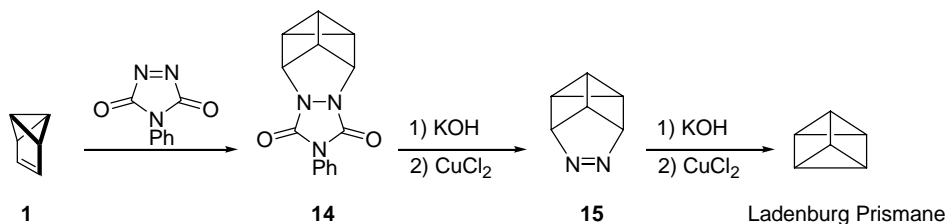
問 1 下図に示すように 1 はジハロカルベン類、ジクロロケテン、ジアゾ化合物、ジイミドと環化付加反応を起こし、それぞれ対応する化合物 3-6 を与える。特にジアゾ化合物との反応ではノルボルネンに対して約 2 倍の反応速度で環化付加物を与えることから、1 の C3-C4 結合は非常に反応性に富んだオレフィンとして振舞うことが知られている。さらにこの C3-C4 結合はさまざまな酸素官能基化も可能であり、化合物 7-9 が効率よく得られる。これに対して臭素との反応ではオレフィンを有する化合物 10 が定量的に得られる。



- (1) Benzvalene- $d_2$  (1- $d_2$ ) を調製して臭素と反応させると 10a- $d_2$  と 10b- $d_2$  が 87:13 の比で得られる。10a- $d_2$  が生成する反応経路を提案し、図をもちいて説明せよ。
- (2) 化合物 10 を 0 °C で LiAlH<sub>4</sub> と反応させると化合物 11 が得られる。また化合物 12 を LiAlH<sub>4</sub> と反応させると化合物 13 が得られる。化合物 12 の色づけした二重結合は 13 のそれに対応していることが分かっている。この結果から化合物 10 に対して LiAlD<sub>4</sub> を反応させると化合物 11 のどの位置に重水素が導入されると予想するか？ 想定される反応経路を図示しそれに基づいて論じなさい。

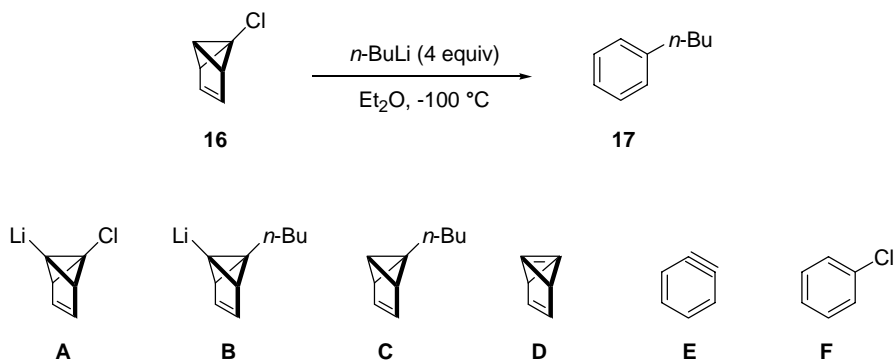
(裏面に続く)

問2 化合物 **1** を 4-phenyltriazolinedione と反応させると収率 60%で化合物 **14** を与える．これを含水メタノール還流下 KOH と反応させたのち  $\text{CuCl}_2$  で酸化すると収率 65%で化合物 **15** を与える．得られた化合物 **15** を  $35^\circ\text{C}$  で照射すると収率 1.8%で Ladenburg Prismane が得られる．



- (1) 問1における **1** と臭素の反応をヒントに，化合物 **14** の生成機構を推定し図を用いて説明せよ．  
 (2) 化合物 **1** に代えて  $1-d_2$  をもちいた場合に化合物 **14** のどの位置にどのような割合で重水素が導入されるか予想し，その理由について説明しなさい．

問3 化合物 **1** の C1 位および C6 位にある水素原子は酸性度が高く容易に  $n\text{-BuLi}$  などでもリチオ化できることが知られている．そこで化合物 **16** を調製しこれに対してジエチルエーテル溶媒中  $-105^\circ\text{C}$  で 4 当量の  $n\text{-BuLi}$  を反応させた後，水で処理したところ化合物 **17** が 45%の収率で得られた．これに対して C1 位をメチル化，C6 位をリチオ化した化合物をジエチルエーテル溶媒中室温にて  $\text{LiCl}$  と混合しても特に変化は見られなかった．また化合物 **F** を  $-105^\circ\text{C}$  で 4 当量の  $n\text{-BuLi}$  を反応させた後，水で処理した場合，化合物 **17** の生成率は 0.5%以下であった．これらの結果をもとに下記の(a)から(c)の記述のうち最も適切と思うものを選び，その理由について述べなさい．



- (a) 化合物 **17** は **16** **F** **E** **17** の経路で生成する．  
 (b) 化合物 **17** は **16** **A** **D** **E** **17** の経路で生成する．  
 (c) 化合物 **17** は **16** **A** **D** **B** **C** **17** の経路を経て生成する．

以上