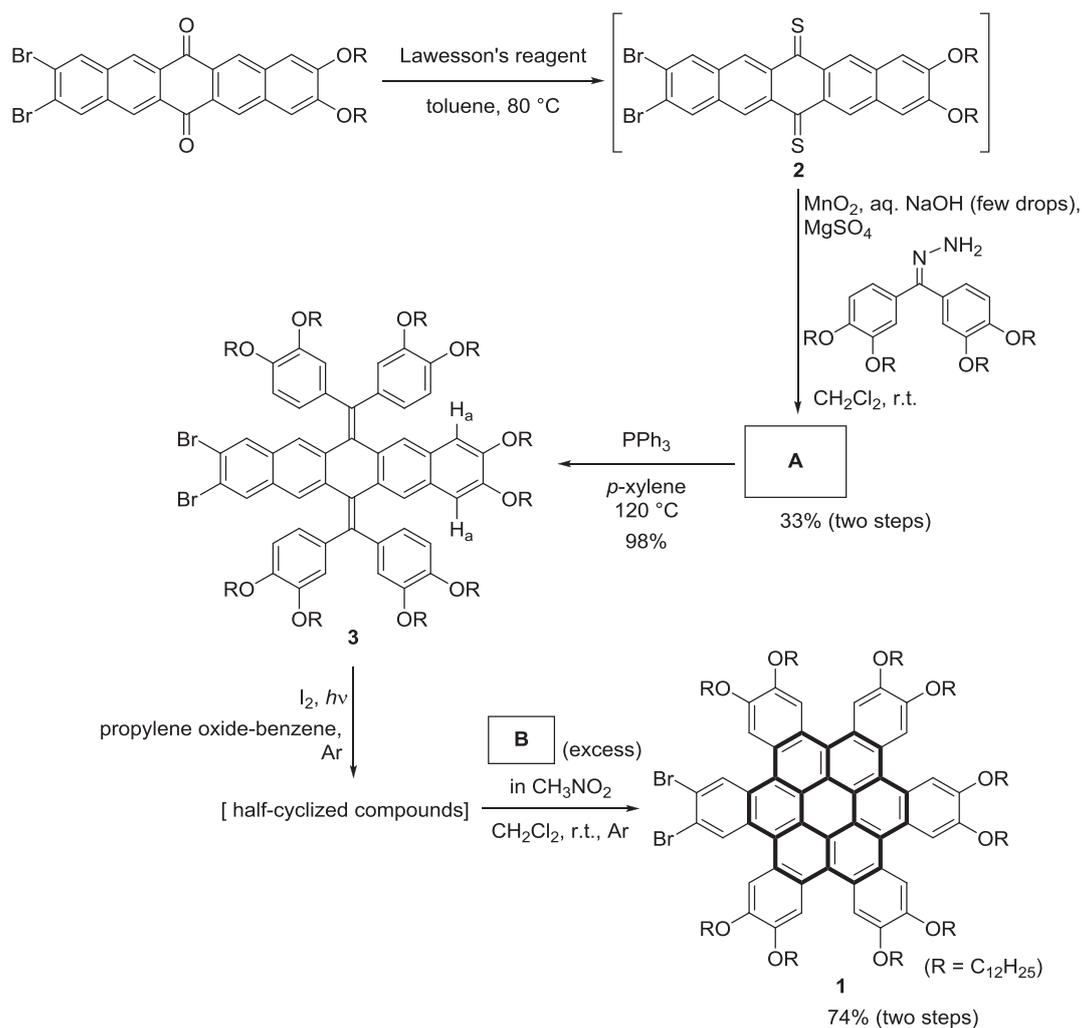


有機合成化学演習

作題：有機合成化学協会誌 編集委員会

問題：Coronene(化合物 1 中の太線部)は π 電子豊富で高い平面性をもつ化合物であるため、カラム状に積層するホール輸送材料として期待される。Coronene にベンゼン環 6 つを縮環させた化合物 1 の合成経路について、以下の問いに答えよ。

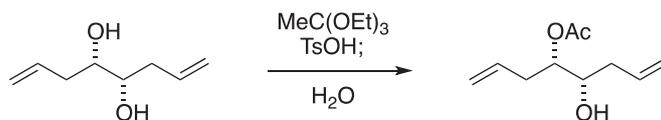


- 化合物 A の構造式を記せ。また、化合物 2 から化合物 A が生成する反応機構を記せ(ヒント: MnO_2 によりヒドラゾンがジアゾ化合物となる)。
- Half-cyclized compounds から化合物 1 を得るための酸化剤 B を答えよ。
- CDCl_3 中において、類似化合物である 2,3-dimethoxynaphthalene の 1,4 位のプロトンは 7.10 ppm に観測されるが、化合物 3 の H_a は 6.68 ppm に観測される。その理由を考えよ。

出典：K. N. Plunkett, K. Godula, C. Nuckolls, N. Tremblay, A. C. Whalley, S. Xiao, *Org. Lett.*, 11, 2225 (2009)

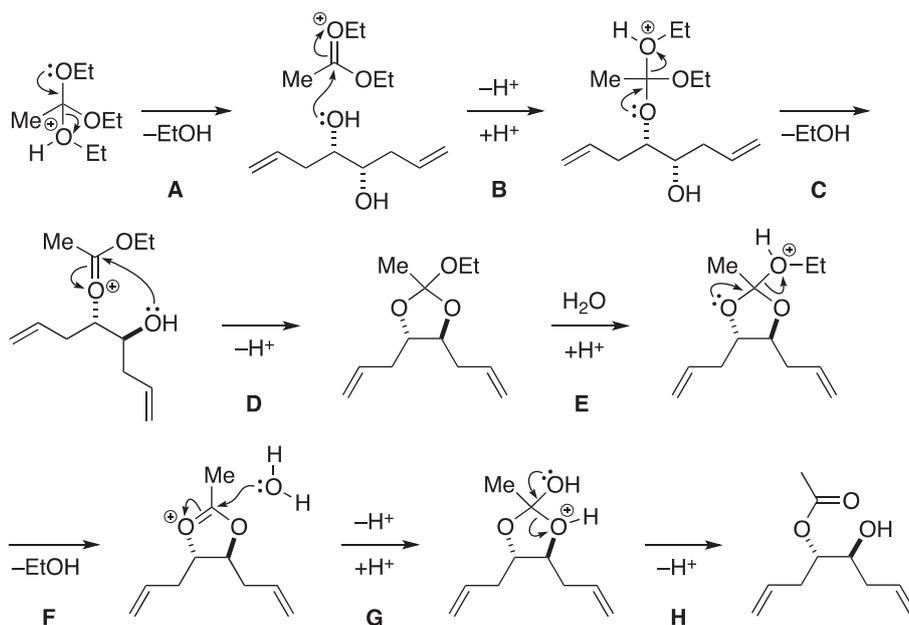
解答は次号および協会 HP に掲載

1)



オルトエステルへと変換した後、加水分解することで、過剰反応を起こすこと無くモノアセチル化が実現できる。原料は C_2 対称な化合物なので、どちらの水酸基がアセチル化されても、同一の生成物を与える。

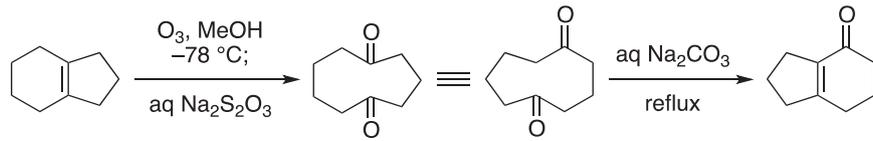
反応機構



A: プロトン化により活性化されたオルト酢酸トリエチルからのエタノールの脱離, B: オキシカルベニウムカチオンへのアルコールの付加, C: プロトン移動に続くエタノールの脱離, D: オキシカルベニウムカチオンへの付加による環状オルトエステルの生成, E: 水の添加, F: エタノールの脱離, G: オキシカルベニウムカチオンへの水の付加, H: プロトン移動に続く環の開裂

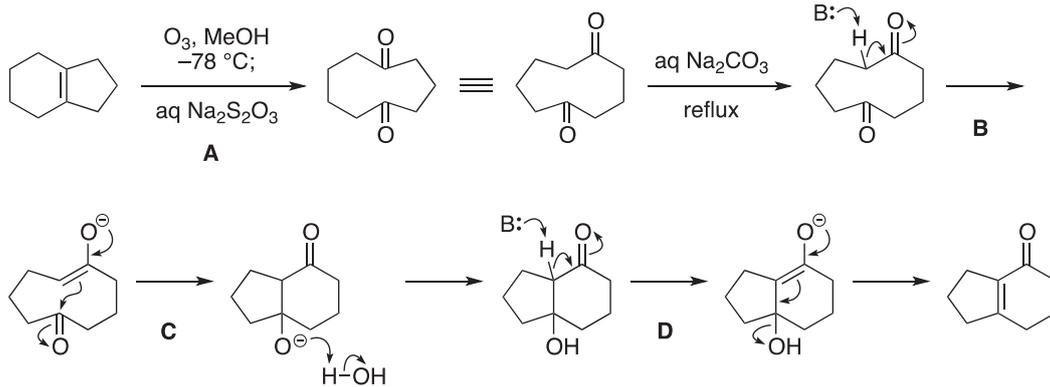
出典: J. Wang, B. L. Pagenkopf, *Org. Lett.*, **9**, 3703 (2007)

2)



オレフィンのオゾン開裂により得られるジケトンに対し、分子内アルドール縮合を行うことで、目的とするエノンを得る。

反応機構



A : オレフィンのオゾン開裂, B : ケトン α 位の脱プロトン化, C : 生じたエノラートが分子内に存在するケトンに付加する。D : E1cB 反応によるエノンの生成

出典 : G. L. Lange, T.-W. Hall, *J. Org. Chem.*, **39**, 3819(1974)