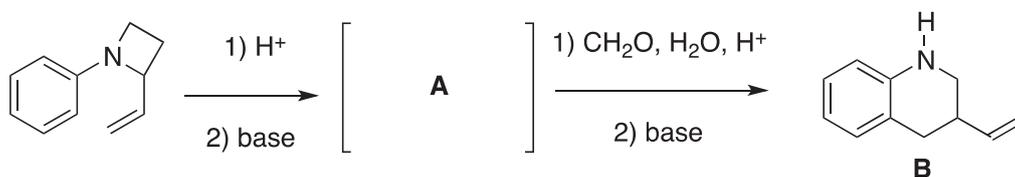


有機合成化学演習

作題：有機合成化学協会誌 編集委員会

問題：Claisen 転位や Cope 転位をはじめとする[3,3]シグマトロピー転位反応は非常に有用な反応である。こうした転位反応は、ひずんだ基質を出発原料として用いる、あるいは(ヘテロ原子が存在する場合)酸や塩基を触媒として用いることにより反応が加速することが知られている。

以下に示した化合物 A, B が生成する反応は、それぞれ[3,3]シグマトロピー転位反応を経由して進行する。化合物 A の構造を推測せよ。また化合物 A, B が生じる際の反応機構について考察せよ。



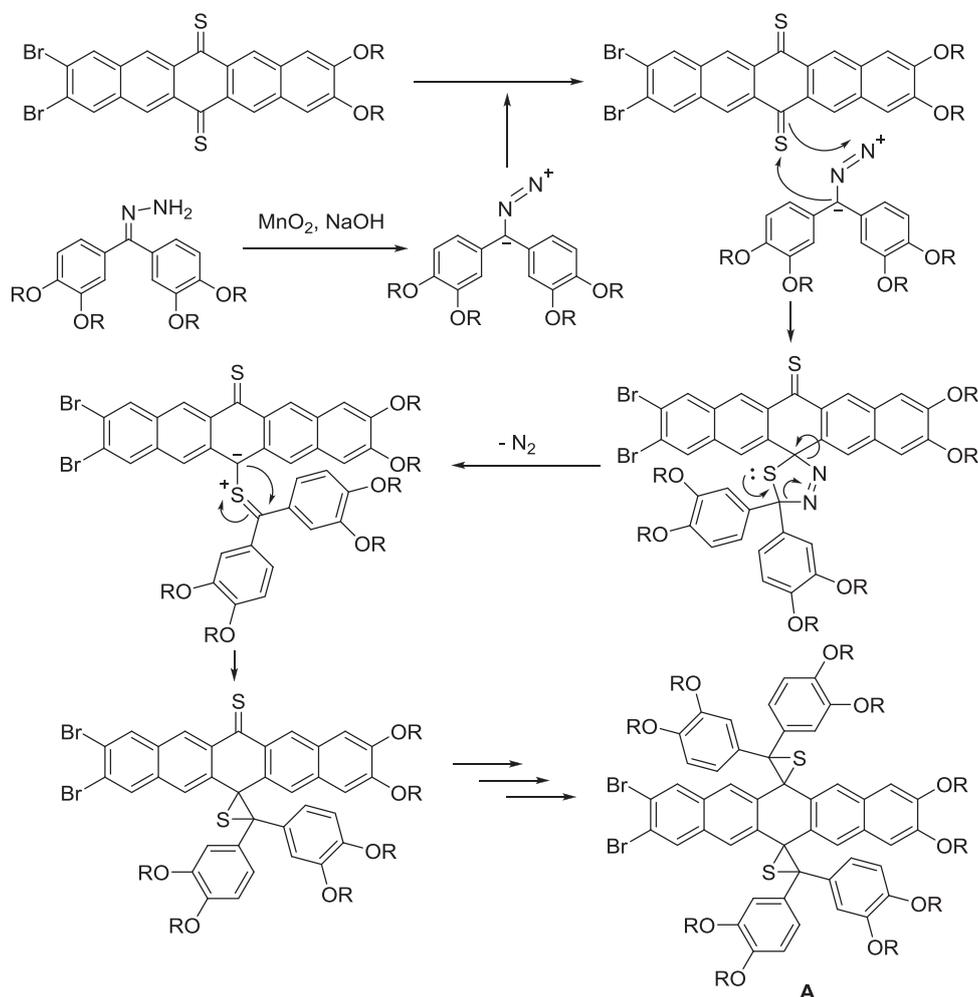
出典：T. Shimizu, S. Koya, R. Yamasaki, Y. Mutoh, I. Azumaya, K. Katagiri, S. Saito, *J. Org. Chem.*, **79**, 4367 (2014)

解答は次号および協会 HP に掲載

Vol. 75, No. 6 の解答：

(1)

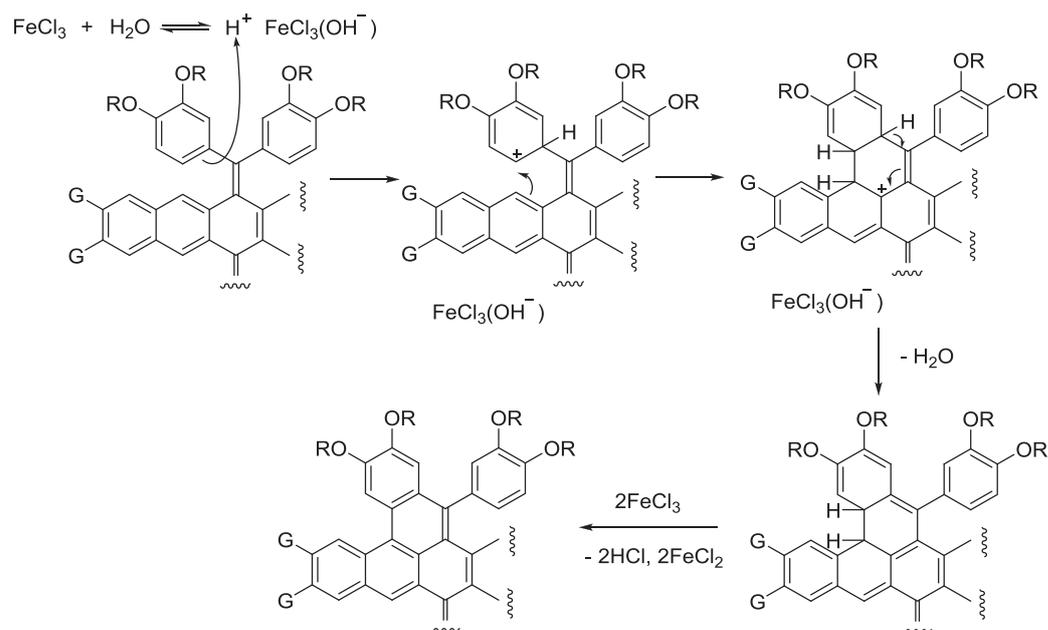
ジアゾメタン類とチオケトンとの 1,3-双極子付加環化反応によりチアジアゾリン環が形成し、脱窒素反応によりチイランが形成される。この反応が 2 カ所で起こることで化合物 A が生成する。



さらに、化合物 A とホスフィンの反応によって脱硫することでオレフィンが得られる。一連の反応は、ジアゾメタン類とチオカルボニル基からオレフィンを形成する反応であり、Barton-Kellogg 反応という [R. M. Kellogg, *Tetrahedron*, **32**, 2165 (1976)]。

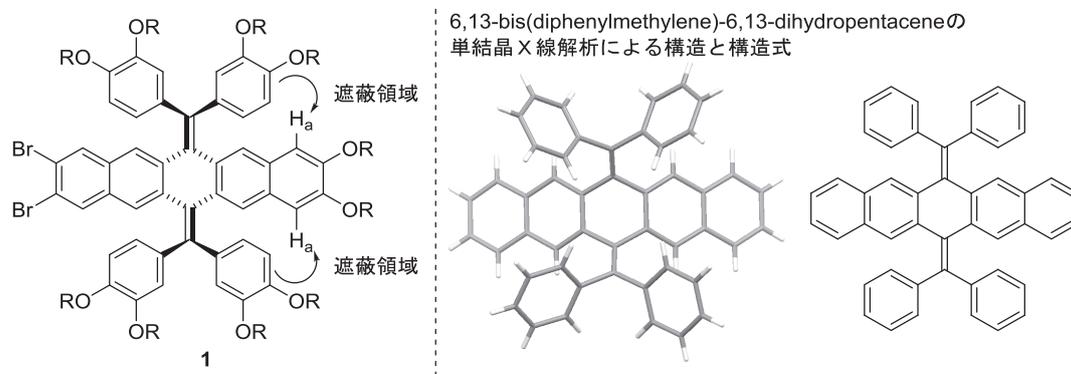
(2)

FeCl₃：ルイス酸と酸化剤の両方の反応性をもつため。ルイス酸およびプロトン酸による芳香環の活性化を伴った環化反応である Scholl 反応を効率よく進行させる。さらに、環化反応後、FeCl₃ が酸化剤として作用することで芳香環化する。ルイス酸として AlCl₃ なども利用可能であるが、FeCl₃ と比べて低収率となる。反応機構は下図が提案されている [P. Kovacic, F. W. Koch, *J. Org. Chem.*, **30**, 3176 (1965)]。なお、その直前に行っている I₂ による環化反応は Mallory 反応の変法であり、propylene oxide が副生する HI をトラップしている。



(3)

化合物 3 の五環縮環構造は、中央にある 6 員環は芳香環ではないため、平面からずれた構造をとることができる。そのため、五環縮環構造をさけてエキソメチレンが配置する。さらに、エキソメチレン上のベンゼン環同士が立体反発を避けた配座をとる。このことで、 H_a はねじれたベンゼン環の環電流による遮蔽領域に位置するため、高磁場側にシフトしている。実際に、類似構造である 6,13-bis(diphenylmethylene)-6,13-dihydropentacene の単結晶 X 線構造解析において、こうしたねじれた構造が確認できる [Z. He, L. Shan, J. Mei, H. Wang, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, X. Gu, Q. Miao, B. Z. Tang, *Chem. Sci.*, **6**, 3538 (2015)]。



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