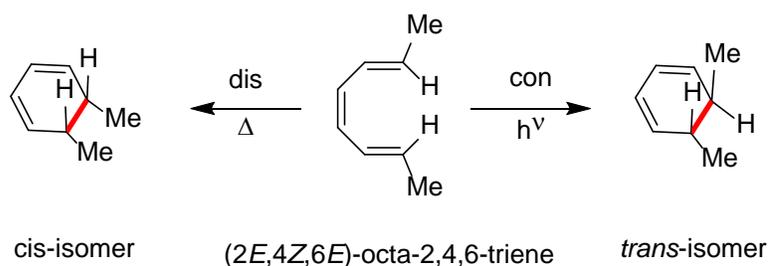
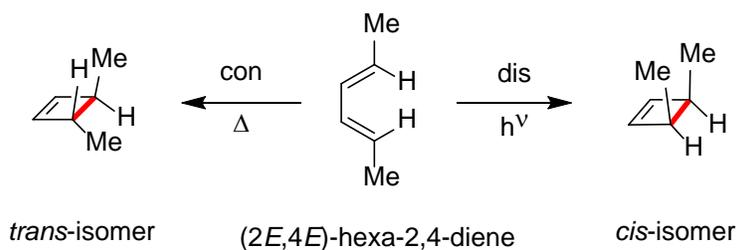


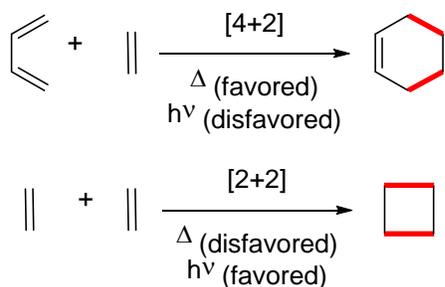
問題 10. Woodward–Hoffmann 則とペリ環状反応

Robert B. Woodward と Roald Hoffmann によって考案された Woodward–Hoffmann 則は、ペリ環状反応の立体化学や活性化エネルギーの合理的説明や予測に用いられる。Woodward–Hoffmann 則は付加環化反応、シグマトロピー転位、電子環状反応、エン反応、そしてキレトロピー反応などの全てのペリ環状反応（とその逆反応）に適用される。

電子環状反応における Woodward–Hoffmann 則		
π 電子系	反応条件	選択性
$4n$	熱反応 (Δ)	同旋的 (con)
	光反応 ($h\nu$)	逆旋的 (dis)
$4n+2$	熱反応	逆旋的
	光反応	同旋的

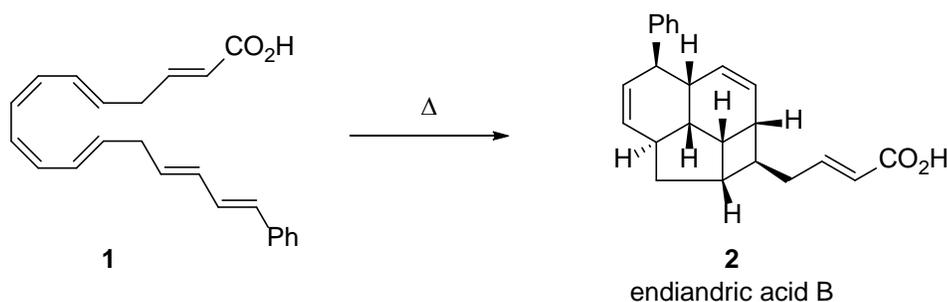


注 *trans-isomer*: トランス異性体 *cis-isomer*: シス異性体



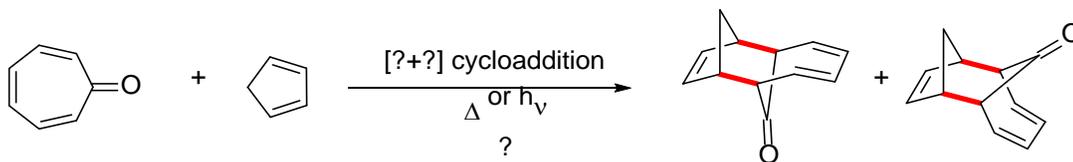
注 favored: 有利 disfavored: 不利

10.1. 化合物 **1** を加熱すると一連のペリ環状反応によりエンジアンドル酸類の一つであるエンジアンドル酸 B (endiandric acid B) **2** が生成する。ペリ環状反応を一つ一つ示し、それぞれの反応に参与する π 電子数と同旋的か逆旋的かを答えよ。

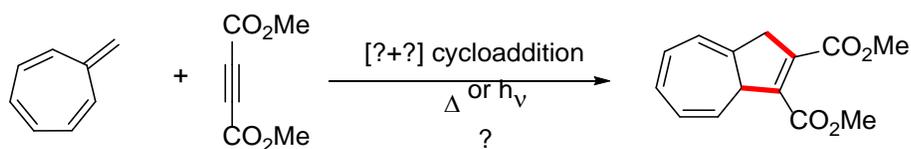


以下の反応 (10.2.と 10.3.) に参与している π 電子数を答えよ (図中の?の部分)。また、Woodward–Hoffmann 則を用いこれらの反応が熱反応か光反応かを答えよ。

10.2.



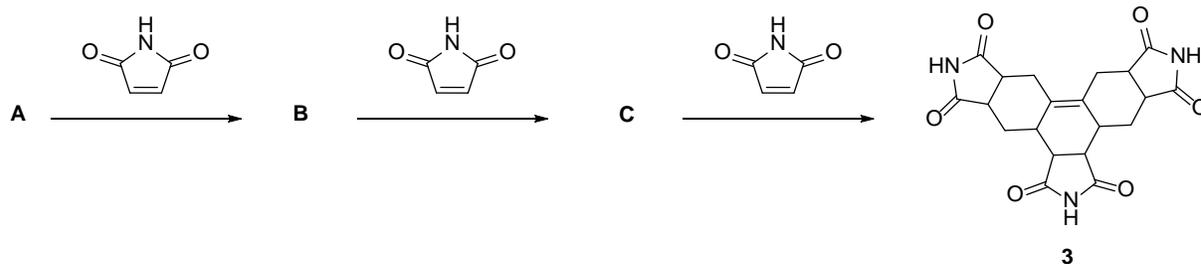
10.3.



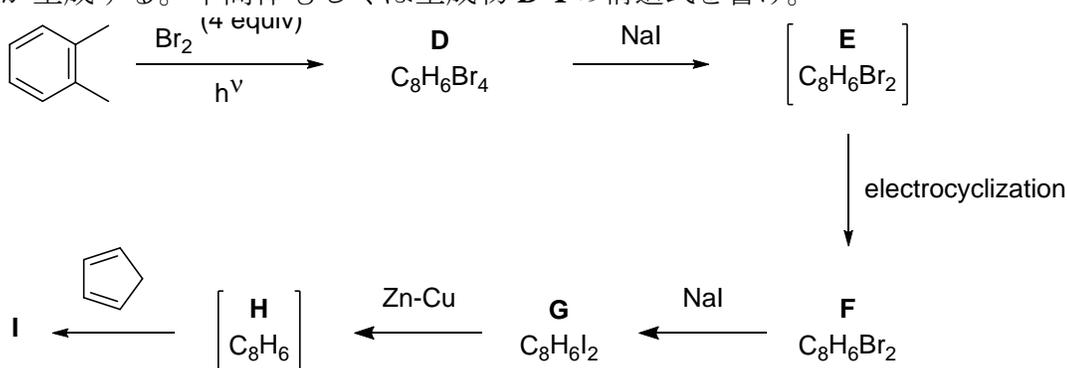
注 cycloaddition: 付加環化反応

10.4. 化合物 **A** のスクシンイミドとのドミノディールス-アルダー反応により付加体 **3** が生成する。**A-C** の構造式を書け。

訳注：最初の反応が引き金となって別の反応を次々と連鎖的に引き起こす反応をドミノ反応、カスケード反応、タンデム反応などと言う。



10.5. 次の反応スキームは *o*-キシレンからのベンゼン環を含む四環系の炭化水素のエンド異性体 **I** の合成を示している。ヨウ化ナトリウムによるテトラブロモ-*o*-キシレン **D** からの Br_2 の脱離によって反応性の高い中間体が生成し、 4π 電子環状反応を通して化合物 **F** が生成する。中間体もしくは生成物 **D-I** の構造式を書け。



注 electrocyclization: 電子環状反応

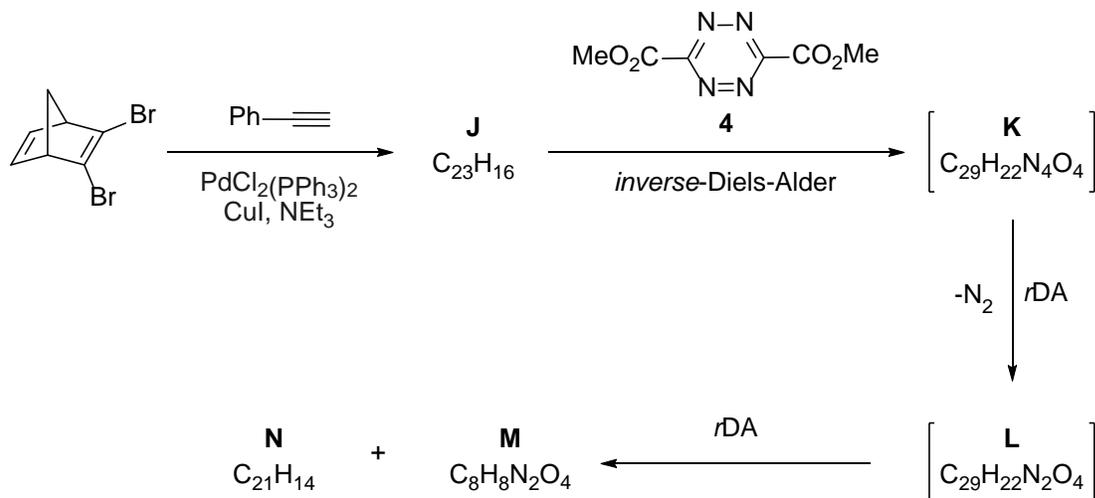
レトロディールスアルダー反応（逆ディールスアルダー反応）

レトロディールス-アルダー(*rDA*)反応はディールス-アルダー反応の逆反応である（シクロヘキセンからのジエンとジエノフィルの生成）。一般に *rDA* 反応は加熱により開始する。反応基質の性質によって低温でも十分 *rDA* 反応が起こる場合がある。

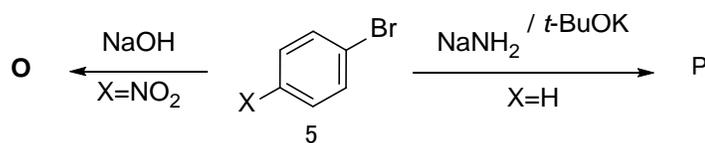
10.6. シクロペンタジエンやその誘導体は有機化学や配位化学の分野で有用な合成中間体である。無置換シクロペンタジエンはジシクロペンタジエンの熱分解によって得られる。しかし、一般に置換シクロペンタジエンは環内二重結合の移動が容易に起こるため不安定である。このため、置換シクロペンタジエンの実用的で一般的な

合成法は限られている。次の反応スキームでは置換シクロペンタジエン誘導体の合成が示されている。*rDA* 反応に加えて、以下では逆電子要請型ディールス-アルダー反応 (*inverse-Diels-Alder reaction*) も起こっている。逆電子要請型ディールス-アルダー反応とはジエノフィルの HOMO とジエンの LUMO の相互作用により電子不足ジエン (テトラジン **4** など) と電子豊富ジエノフィルが反応する付加環化反応である。

中間体もしくは生成物 **J-N** の構造式を書け。



10.7. 芳香族求核置換反応は合成有機化学において重要な反応である。次の反応スキームにおいてハロゲン化アリール **5** は反応条件や芳香環の置換基の性質により異なる中間体を経て反応を起こし、環状 1,3-ジエン (一般化して示してよい) 存在下で反応を行うと異なる生成物が得られる。生成物 **O** と **P** の構造式を書き、答えた生成物を与える中間体について考察せよ。



訳注：反応スキームの図中に環状 1,3-ジエンは書かれていないが、環状 1,3-ジエンの存在下で反応させていると考えてください。