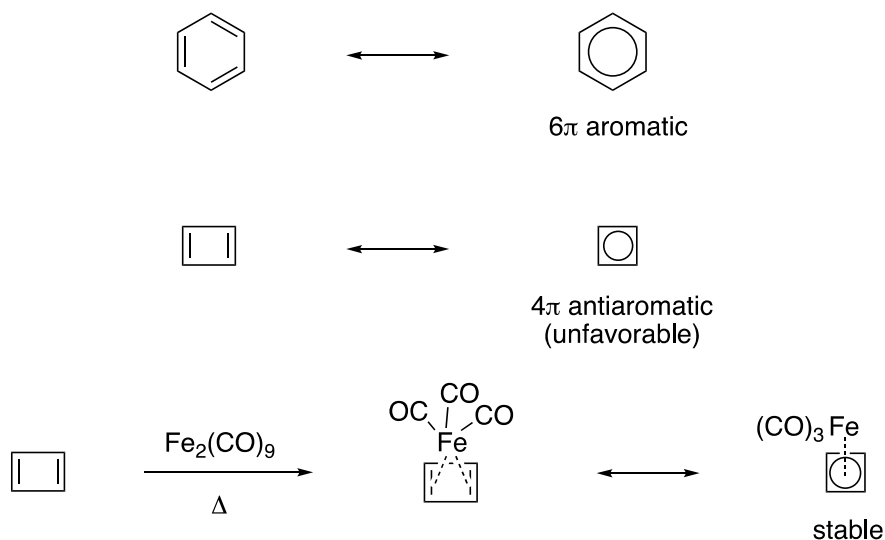


問題 27. シクロブタジエン

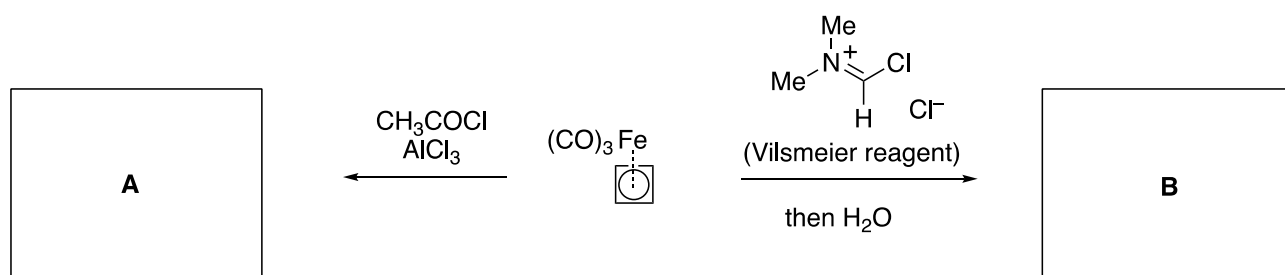
ベンゼンとは対照的に、シクロブタジエンは 4π 電子による反芳香族性を避けるため、長方形の構造をとる。シクロブタジエンそのものを室温条件で単離するのは困難であるが、トリカルボニル鉄錯体は単離可能であり、酸や塩基に対しても比較的安定である。また、この錯体は容易に求電子置換反応を起こす。すなわち、ベンゼンと類似の反応性を示す。



6π aromatic: 6π 芳香族性、 4π antiaromatic (unfavorable): 4π 反芳香族性 (不利)

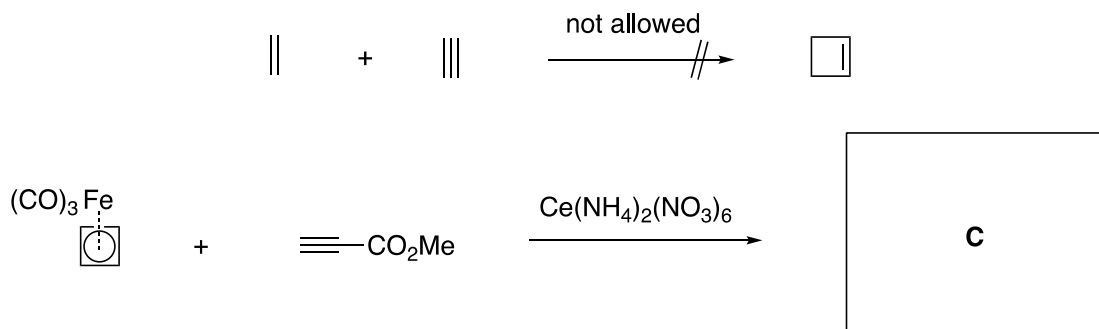
Δ : 加熱、stable: 安定

1. シクロブタジエン錯体を以下に示した条件に付したとき、得られる化合物 **A** と **B** の構造を描きなさい。鉄錯体部分の構造は、反応物と同様に書き表して良い。



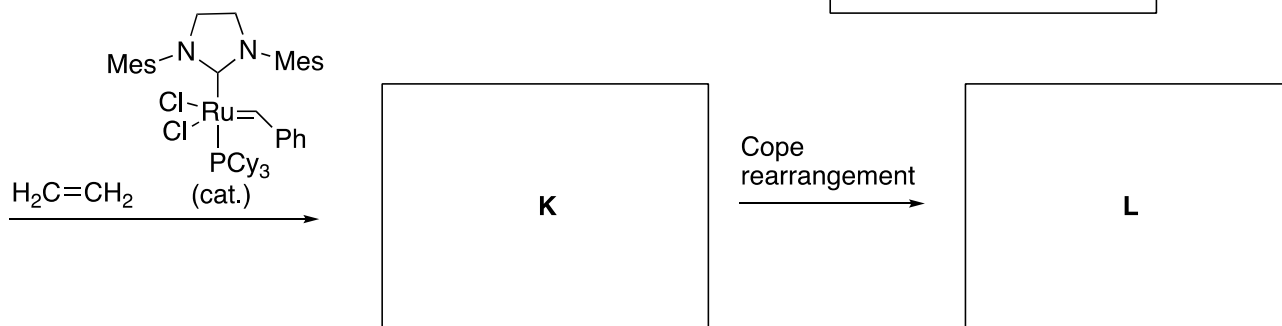
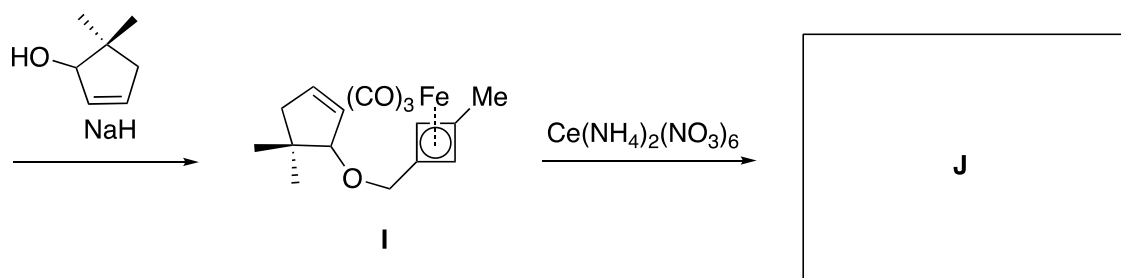
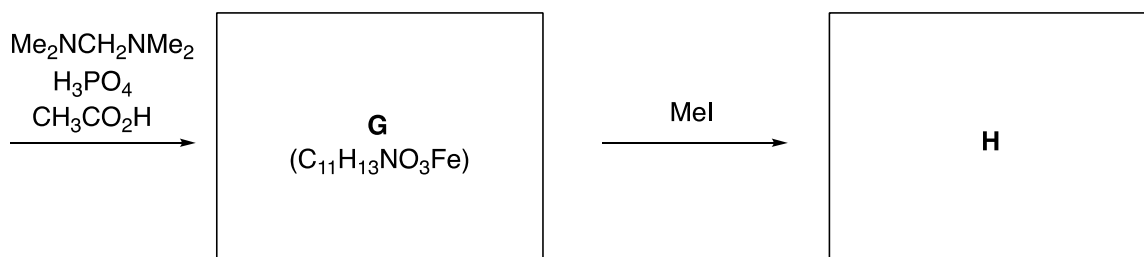
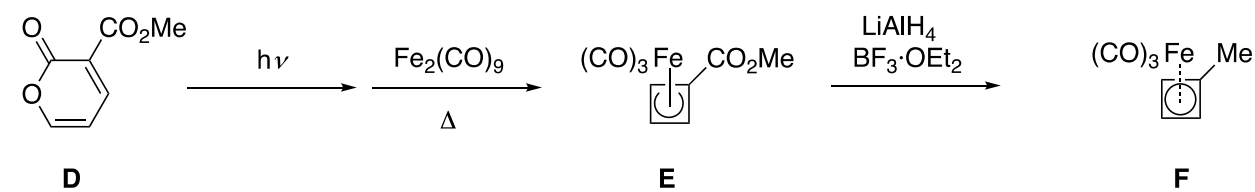
Vilsmeier reagent: Vilsmeier 試薬、then H_2O : 後処理として水を加えた

2. この錯体上の鉄は、硝酸セリウムアンモニウム $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ で処理することにより除くことができる。通常、(訳注:熱的な)[2+2]付加環化反応は禁制であり進行しないが、この処理によって生成したシクロブタジエンは非常に反応性が高く、アルケンやアルキンと [2+2]付加環化反応を起こす。以下のスキームに示された化合物 **C** の構造を書きなさい。ただし、立体化学は示さなくてよい。



Not allowed: 禁制

3. 以下に示すのは、アステリスカノリドと呼ばれる天然物の全合成経路の一部である。



hv: 光照射、cat.: 触媒量、Cope rearrangement: Cope 転位

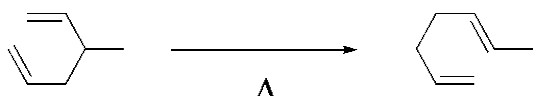
3-1. 化合物 **D** とアセチレンジカルボン酸ジメチルの混合物を加熱したとき、得られる芳香族化合物の構造を描きなさい。

3-2. 化合物 **G** および塩 **H** の構造を描きなさい。ただし、**H** は **G** から **I** への反応の中間体である。

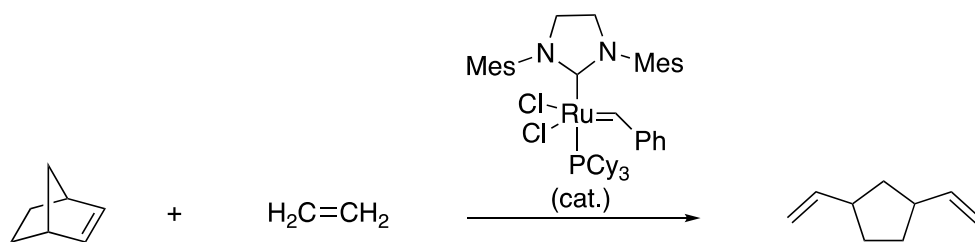
3-3. 四環性化合物 **J** の構造を描きなさい。立体化学は示さなくてよい。

3-4. **J** の開環メタセシス反応は **K** を与え、続く Cope 転位により **L** が生成する。ともに三環性化合物である **K** および **L** の構造を描きなさい。立体化学は示さなくてよい。なお、Cope 転位と開環メタセシス反応の例は以下に示す通りである。

Cope 転位:



開環メタセシス反応:



Δ : 加熱、cat.: 触媒量