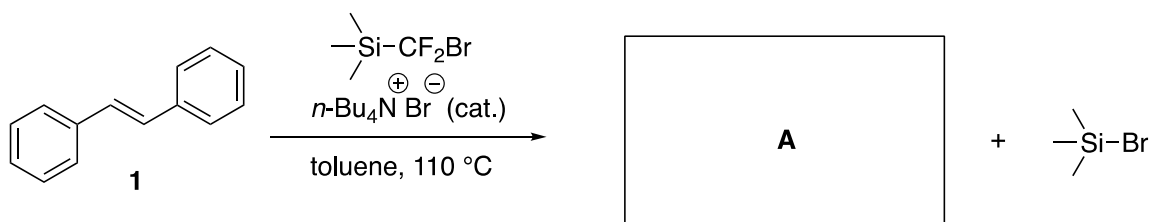


問題 21. カルベンと非ベンゼン系芳香族化合物

本問では、カルベンの極めて特異的で興味深い反応性について出題する。



$^1\text{H NMR}$ 7.23 ppm (10H), 2.95 ppm (2H)

$^{19}\text{F NMR}$ -134.5 ppm (triplet, $J = 8.5$ Hz)

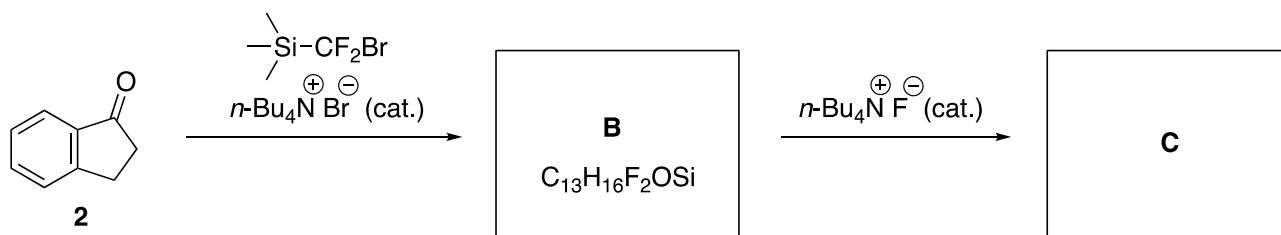
(訳注 triplet: 三重線)

上記の反応条件のもと、オレフィン **1** は二重結合をもたない **A** へと変換される。

(訳注)二重結合をもたないといっても、ベンゼン環に含まれる $\text{C}=\text{C}$ 結合がなくなるという意味ではない

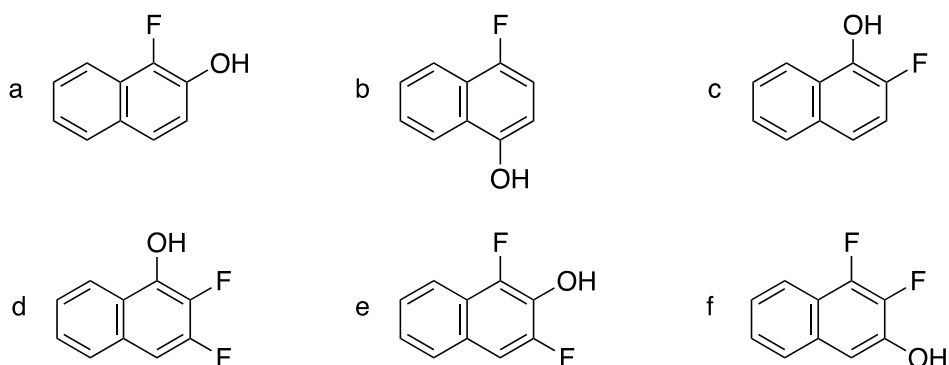
1. **A** の構造式を描きなさい。

同様の反応条件で、ケトン **2** の互変異性体は **B** へと変換され、続いてフッ化物イオン存在下 **C** へと変換される。



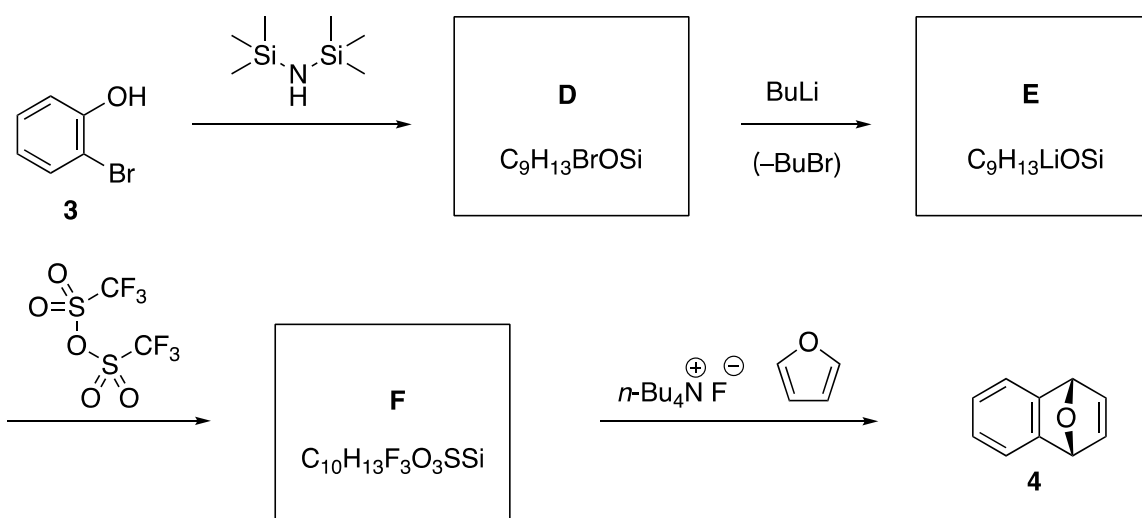
2. **B** の構造式を描きなさい。

3. **C** の構造式として想定されうるものをすべて選びなさい。



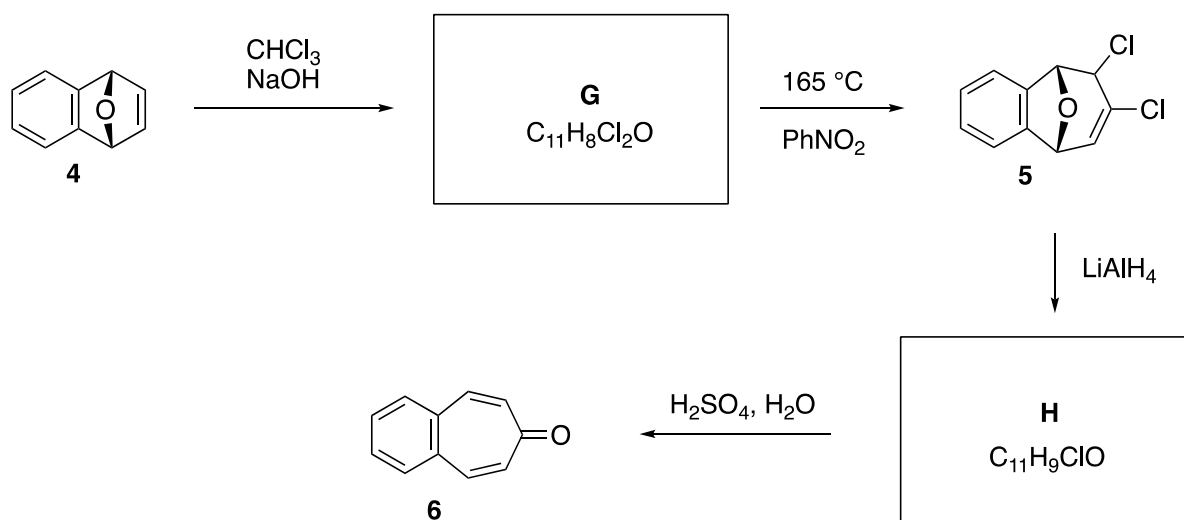
酸素と特にフッ素に対して、ケイ素は極めて高い親和性を持つ。この反応性をうまく利用したものがベンザインの生成反応である。

4. 4工程の変換で**3**から**4**を得ることができる。**D-F**の構造式を描きなさい。



続く4工程の変換で、**4**からシクロヘプタトリエノン構造を有する**6**を得ることができる。**G**の構造は**4**よりも環構造が一つ多い。

5. **G**の構造式を描きなさい。(一般に反応性を考えるうえで立体化学は重要になるが、本問の趣旨からは外れるためここでは不問とする)



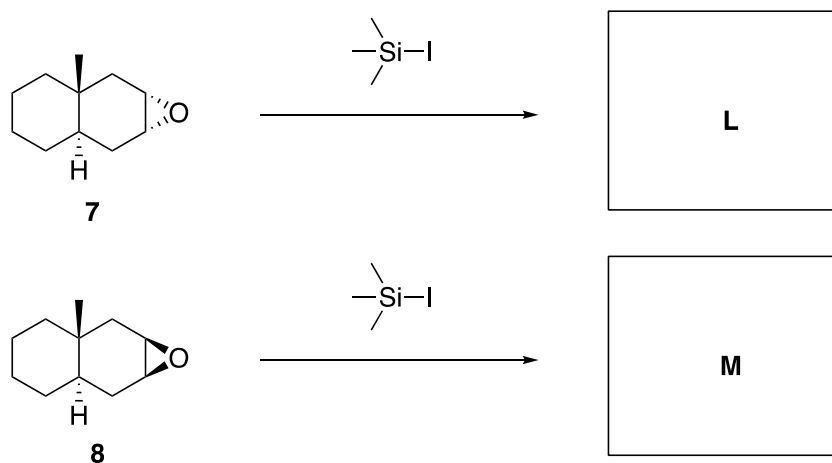
6. **H**の構造式を描きなさい。

続いて、シクロヘプタトリエンカチオン種が示す芳香族性をうまく利用することで、**6** は **I** へと変換できる。**I** にグリニャール試薬 MeMgI を作用させると、**J** と **K** の混合物が得られる。一方、**I** を CCl_4 中触媒量の HCl を作用させると異性体 **I'** が得られ、この **I'** にルイス酸性を有するグリニャール試薬を作用させても **J** と **K** の混合物へと変換される。



7. **I, J, K** の構造式を描きなさい。

六員環上のエポキシド構造の開環は、導入される官能基と脱離後の酸素官能基がアキシアル位をとるように起こる。エポキシド **7** と **8** はどちらもトリメチルシリルエーテルと反応するが、それぞれ異なる生成物を与える。



8. **L** と **M** の構造式を描きなさい。