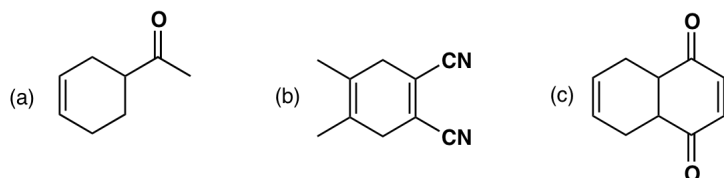


問題解答編

ウェブチャプター24 ペリ環状反応

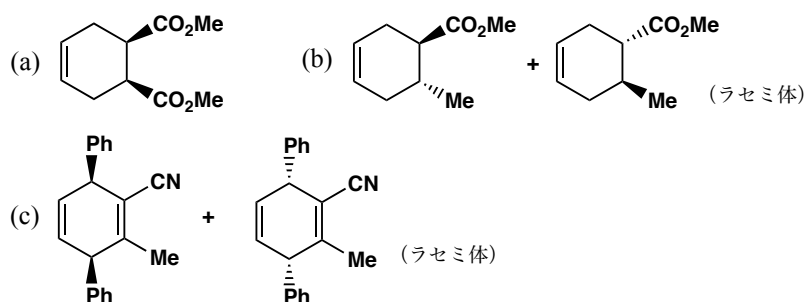
24.1



24.2

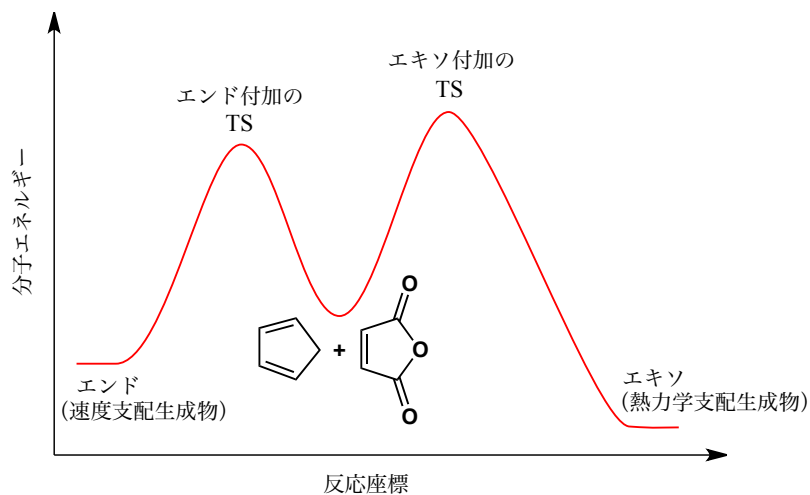
通常の Diels-Alder 反応では、ジエンの HOMO とジエノフィルの LUMO の相互作用が重要である。電子供与基はジエンの MO のエネルギーを高くするので、HOMO も高くなり、ジエノフィルの LUMO との相互作用が大きくなる。したがって、反応性が高くなる。

24.3



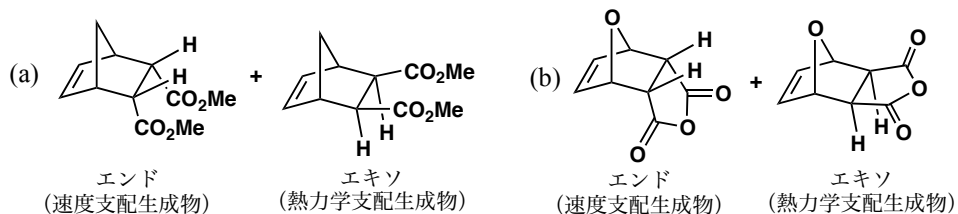
24.4

反応物のシクロペンタジエンとマレイン酸無水物を中央において、左側に生成物のエンド異性体をおき、右側にエキソ異性体をおいた分子エネルギー図を書く。

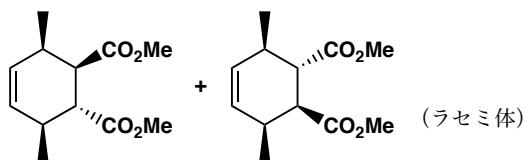


エンド体はエキソ体よりもエネルギーが高く、不安定である。しかし、エンド体生成反応の遷移構造 (TS) は、エキソ体生成の TS のエネルギーよりも低い。したがって、速度支配の条件では立体選択的にエンド体が生成するが、熱力学支配の条件ではより安定なエキソ体に異性化する。

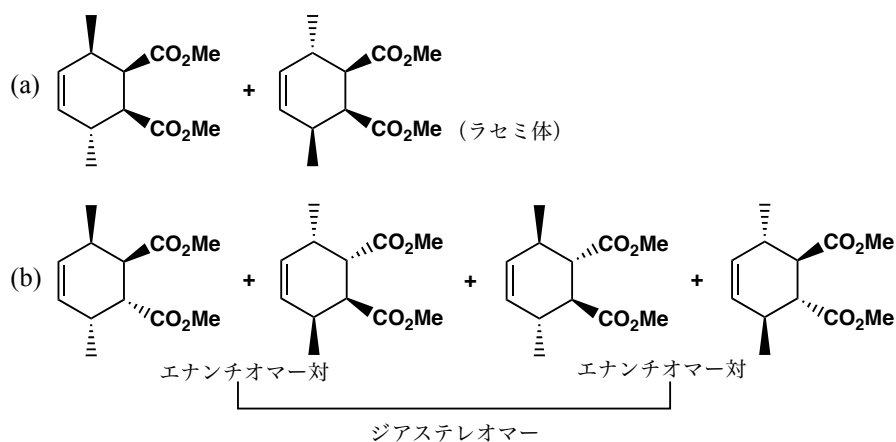
24.5



24.6

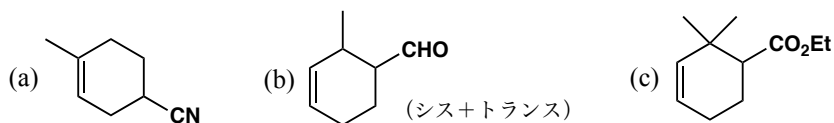


24.7



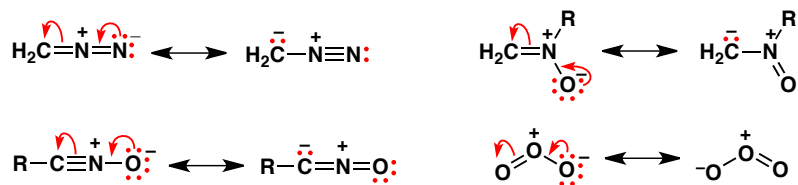
2組のエナンチオマー対がラセミ体として生成する。この2組は互いにジアステレオマーであり、その生成比は異なる可能性が高い。

24.8

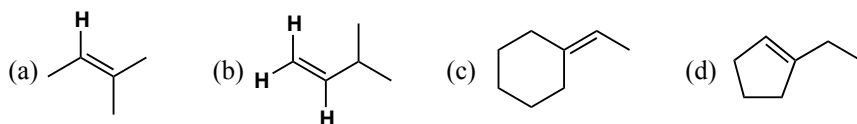


(b) ではシス体とトランス体が生成する可能性があるが、シス体がエンド生成物に相当し、優先的に生成してくると考えられる。

24.9

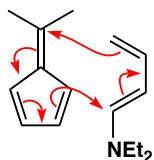


24.10



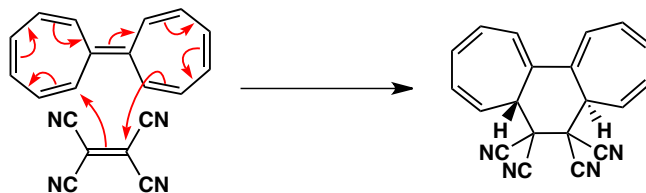
24.11

- (a) [2+2] 付加環化は光許容.
 (b) [6+4] 付加環化になっており, 熱許容.



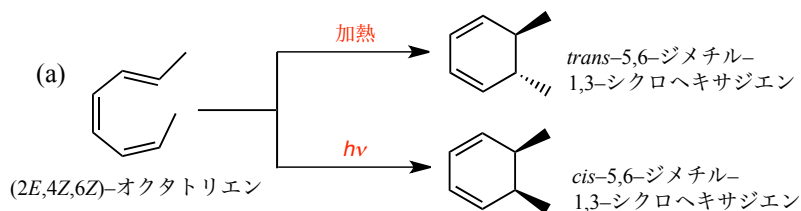
- (c) 1,3-双極付加環化で熱許容.

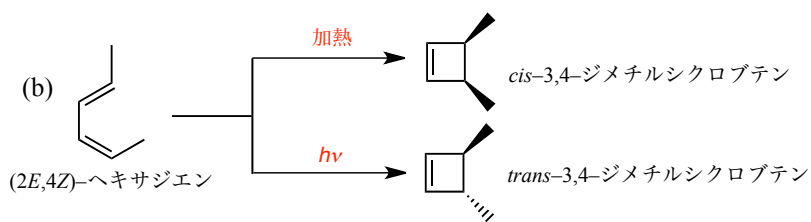
24.12



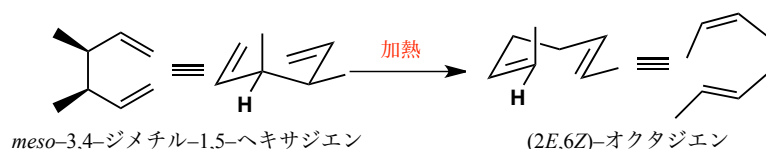
この反応は上式で示すように進むと考えられ, $[\pi 14 + \pi 2]$ 付加環化となる. 16 電子が関与するのでスプラスupra型では熱禁制となるが, 生成物の立体化学は付加位置の H がトランスになっており, 反応はアンタラ-supra型で進んだことを示している. すなわち, $[\pi 14a + \pi 2s]$ 反応として, $(4q + 2)s$ 成分を 1 個だけ含む反応として熱許容になっているといえる. $\pi 14$ の長い共役系は反対側からアンタラ型に反応できる柔軟性がある.

24.13



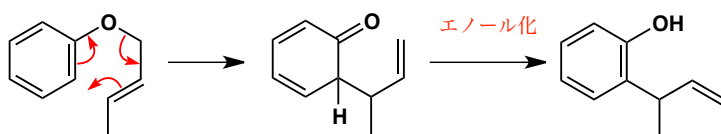


24.14



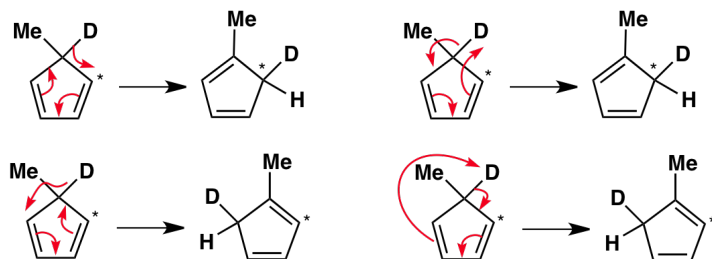
24.15

生成物は、*o*-(1-メチルアリル)フェノールであり、協奏的な環状 TS を経て進む反応機構に合っている。新しい結合はブテニル基のアリル部分の炭素とベンゼン環炭素の間にできている。



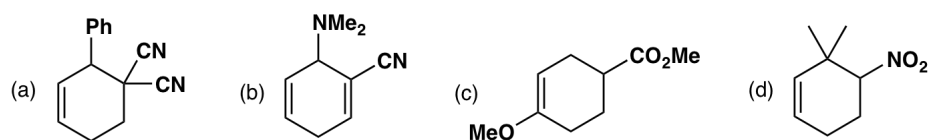
24.16

^{13}C を*で、 ^2H を D で表している。次に示すように 4 通りの巻矢印が書け、 ^{13}C が C5 または C2 に分布下 2 種類の生成物が得られる。 ^2H は C5 に結合している。

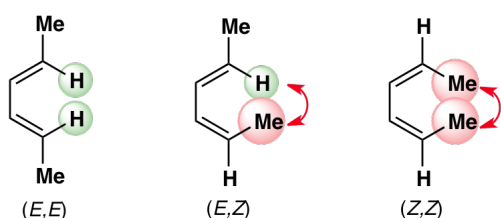


章末問題

24.17

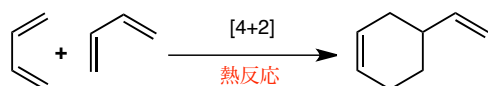


24.18 Diels–Alder 反応を起こすためには、ジエンは *s*-シス形になる必要があるが、二つの内向き置換基の近接効果（立体ひずみ）のためにこの立体配座は不安定である。立体ひずみは置換基がかさ高いほど大きくなるので、*s*-シス形をとりにくく、反応しにくくなる。すなわち、相対反応性は $(E,E) > (E,Z) \gg (Z,Z)$ である。



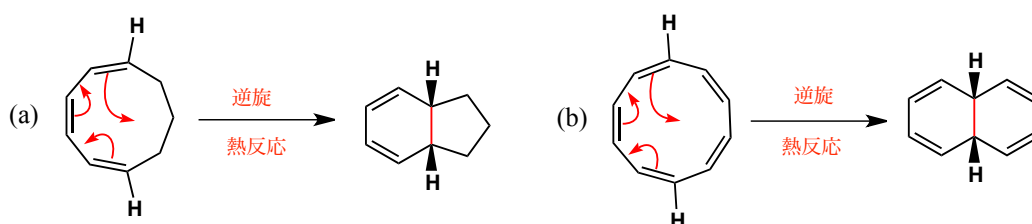
24.19

反応は熱許容の [4+2] 付加環化であり、生成物は 4-ビニルシクロヘキセンである。



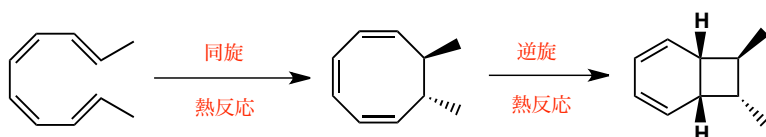
24.20

環状ポリエンの共役 6π 電子系が熱許容の逆旋的電子環状閉環を起こして二環性化合物を与える。



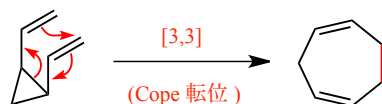
24.21

共役 8π 電子系が熱許容の同旋的電子環状閉環を起こすと、共役 6π 電子系をもつ生成物になり、これは逆旋的に環化して二環性化合物を与える。



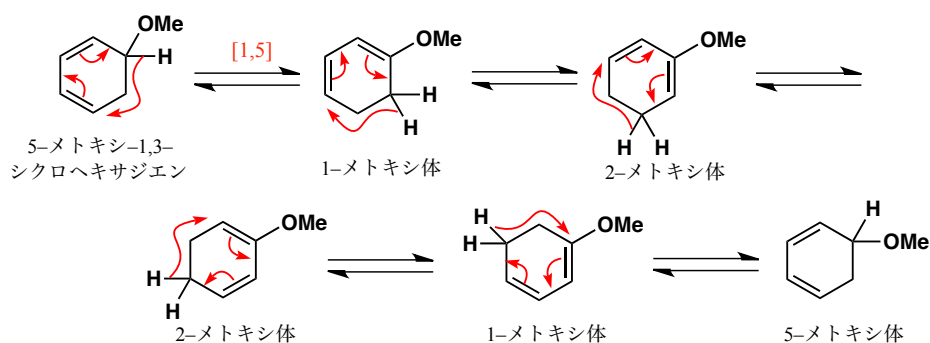
24.22

シス体は熱許容の [3,3] シグマトロピー転位 (Cope 転位) により 7 員環になるが、トランス体は末端が近づけないのでこのような反応を起こさない。



24.23

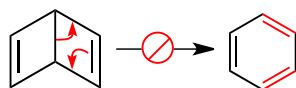
(a) 1,5-H 移動を繰り返し起こすことにより 3 種類の位置異性体生成物が平衡的に生じる。



(b) 共役ジエンに対してメトキシ基がさらに共役できるために、1-メトキシ-1,3-シクロヘキサジエンが最も安定である。

24.24

この異性化はシス-3,4-二置換シクロブテンの開環によって起こる可能性がある。4 電子の関与する熱許容の電子環状開環は同旋型であり、その結果は (Z,Z,E)-シクロヘキサトリエンを生成することになる。この立体配置は環状ポリエンには不可能である。

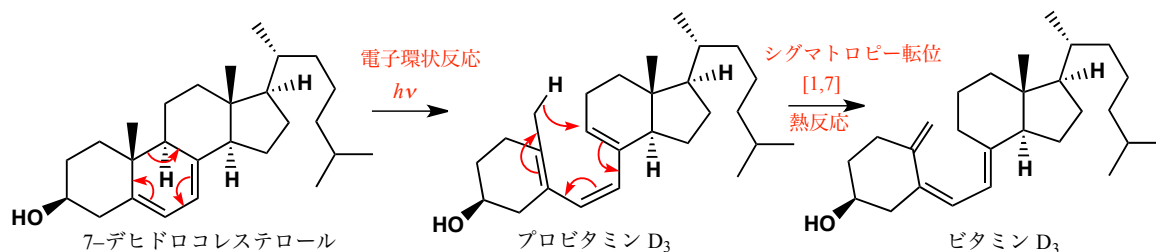


24.25

協奏的なエノール生成は、[1,3] シグマトロピー転位に相当する。4 電子の関与するスプラ型反応は熱禁制であり、起こりにくい。一方、熱許容のアンタラ型 1,3-H 移動は立体的に起こりにくい。

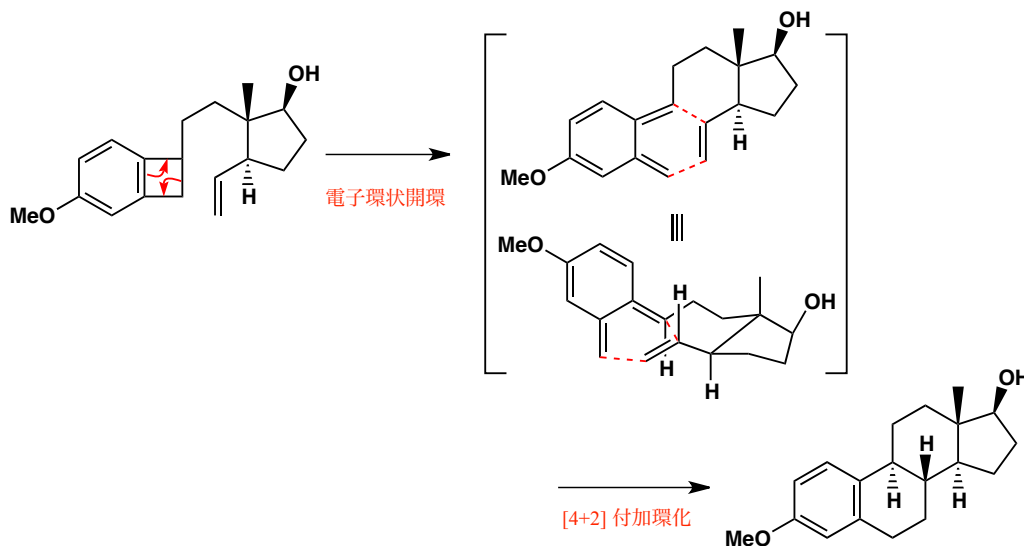
24.26

最初の光化学反応は 6 電子の関与する同旋型電子環状開環であり、ついで 熱的な [1,7] シグマトロピー転位がアンタラ型反応として起こりビタミン D₃ を生成する。



24.27

シクロブテン部分が電子環状開環しジエンを形成すると、分子内で [4+2] 付加環化が起こる。



24.28

