The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ベンゾノルボルネン系芳香環の研究
Author(s)	宗行, 龍之祐
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29465
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【32】

氏名・(本籍)	宗　行　龍之祐（むね　ゆき　りょうのすけ）
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	第　1464　号
学位授与の日付	昭和43年3月28日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文名	**ベンゾノルボルネン系芳香環の研究**
論文審査委員	(主査) 教授　中川　正澄 (副査) 教授　金子　武夫　教授　村田　一郎　教授　湯川　泰秀 教授　竹林　松二

論文内容の要旨

Bicyclo [2. 2. 1] heptane 環は大きな strain をもつと同時に Wagner-Meerwein 転位など転移を起こしやすい環として古くより興味を持たれて来た骨核である。筆者は Benzonorbornene 及びその誘導体について，その Norbornene 核が Aromatic ring の Nucleophilic reactivity に及ぼす影響を中心に検討した。Part I では Benzonorbornene のニトロ化反応におけるニトロカチオンに対する Benzene 核の挙動（これはニトロカチオンの側からは，分子間親電子置換反応にあたる）と，それに関連した 1-Arylethyl chlorides の Solvolysis を調べた。Part II では 9-位の置換 Benzonorbarnene 化合物の新しい合成法を，そして Part III では，その方法によって合成した β-(syn-9-Benzonorbornenyl) ethyl brosylate の Acetolysis について，Benzene 核の Carbonium ion に対する Nucleophilic reactivity（これは Carbonium ion の側から見れば，分子内親電子置換反応にあたる）を調べた。

6種類の Benzocyclene (Benzonorbornene (I), Benzobicyclo [2. 2. 2] octene (II), Indane (III), Tetralin (V), 1, 3-Dimethylindane (VI), 1. 2. 3. 4-Tetrahydro-1. 4-dimethyl naphthalene (VII)) のニトロカチオンに対する β 位の相対的な reactivity は Table I に示す如く，夫々 3.63, 1.50, 1.32, 1.01, 1.00, 0.72 の値を示した。又これら各化合物の 1-(β-Benzocyclenyl) ethylchloride の 80% 水・アセトン中での加水分解の相対速度は Table II に示す如く 6.10, 2.36, 1.63, 1.22, 1.00, 0.60 となった。これら2つの量の間には，Fig 1 に示す如く Linear Free Energy Relationship が成立する。

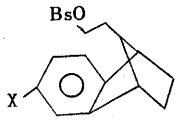
2種類の反応において Bridged Benzocyclene I 及び II が共に他の Benzocyclene に比べ大きな反応性を示すという興味ある事実は，internal strain と participation の何れか，若しくは，その両者によって説明されることを示した。

1-(β-Benzocyclobutenyl) ethyl chloride ($IV_{\beta \cdot C1}$) の加水分解速度が UV スペクトルからの予測に反し Indane ($IV_{\beta \cdot C1}$) と Tetralin ($V_{\beta \cdot C1}$) の中間の値を示したことは興味ある結果の1つである。

Bridged Benzocyclene の Bridge が rigid である場合，ニトロカチオンに対する Benzene ring の Nucleophilicity は C-2 methylene の大きな steric hindrance のため ring 上の α-位は β-位に比べ著しく阻害されることが期待されるが，Table I に示す如く，予想通りの結果を示した。この効果を，H. C. Brown に従って "fused ortho effect" と名づけた。

Benzonorbornene の9位の誘導体は2位若しくは3位のものに比べ Benzene ring に対する対称性がよいために，Benzene ring からうける効果を見る点で優れた化合物である。筆者は，9位誘導体の出発物質である Benzonorbornene-9-one (5) の合成を SCHEME I に従って試み良好な結果を得た。

9-ketone から導いた β-(syn-9-Benzonorbornenyl) ethyl brosylate (Chart I, Ia～e-OBs,



) の acetolysis, を行い，成生した分子内の carbonium ion に対する Aromatic ring の reactivity を調べた。この化合物は，Benzonorbornene のニトロ化反応に見られた Bridged ring methylene の steric hindrance がないこと及び，Benzene ring の影響がないと判断される anti-isomer (IIa-OBs) と比較出来るという利点をもっている。更に化合物 Ia～e-OBs においては，自由に動きうる結合は C_{10}-C_{11} (Chart I) の1個で且つ，反応点炭素 C_{11} は Benzene ring と4個の炭素一炭素結合を介しているために phenyl 基の inductive effect は無視し得る程度のものであることが大きな特徴である。このため alkyl 鎖を長くして phenyl 基の inductive effect を減少させようとすると methylene 鎖の random conformation の数が急速に増加し phenyl 基と反応点が接近する機会が減少するという他の化合物に見られた矛盾が，化合物 Ia～e-OBs では可成り取り除かれた。

それ故に，Ia～e-OBs では，brosyl group のイオン化の過程で Benzene ring の Nucleophilic assistance が強く現われることが期待される。事実 Ia-OBs は IIa-OBs に比し Table I に示す如く，100°C で，30倍の速度の増大を示す。この値は，4-phenyl-1-butyl brosylate が，その元の化合物 n-butyl brosylate に比し約 1.1 倍の速度増加しか示さない事実と比較すれば，非常に，大きいことが判る。

acetolysis の生成物は retained acetate と rearranged product に分れ，この両者の割合は，6位の置換基の種類によって変化する。即ち OCH_3>H>F>Cl>NO_2 の順に rearranged product は減少し，NO_2 基の場合は retained acetate のみとなる (Table II)。これら置換基を異にする各 Brosylate の Benzene ring の Nucleophilic reactivity を比較するために，anti-Brosylate (IIa-OBs) からの速度の増加部分，k_Δ，及び，rearranged product の割合から計算した量，k_Δ' を求めた。Table II から Nucleophilicity が大きい ring は大きい k_Δ 及び k_Δ' を示すことが分る。

更に Figure 1 示す如く log (k_Δ/k_Δ^0) は ($\sigma^+p+\sigma^+m$)/2 と直線関係が成立する。このことから，9-Benzonorbornene 系で見られた如く，Ia～d-OBs の acetolysis の transition state におけ

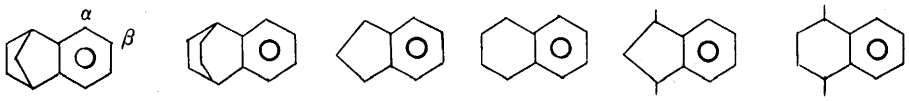
る Benzene ring の nucleophilic assistance は炭素 C4a と C8a から同時で且つ symmetrical であろうと結論した。

Rearranged product の構造は，分取ガスクロマトグラフによって単離したものと（Ia-OBs Ib-OBs の2つの場合について行った）別途，合成した標準物質との n m r スペクトル，I. R. スペクトルの一致から確定した。そしてこれ化合物の生成経路を Chart III に示した。

methylene 鎖を更に1個伸した化合物 IX-OBs は anti-OBs に比べ殆んど速度の増大が見られず且つ product は構造保持の acetate（<99.8%）のみであった。この結果は ω-($\triangle^3$-cyclopentenyl) alkyl の系で， -$(CH_2)n-\overset{+}{C}H_2$, n=1 から n=2 に変化すると速度が急速に減少するという事実と一致する。

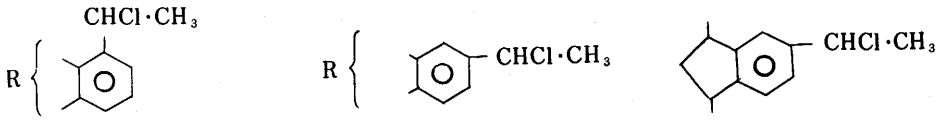
論文の審査結果の要旨

本研究は三部よりなり，第一部ではベンゾノルボルネン（Ⅰ），（Ⅱ）のニトロ化反応の速度，異性体生成比を類似物質（Ⅲ～Ⅳ）と比較し（Ⅰ，Ⅱ）ともに反応性が増大し，特に β 位の増加が顕著であることを見出した。



(Ⅰ)　(Ⅱ)　(Ⅲ)　(Ⅳ)　(Ⅴ)　(Ⅵ)

次に α-および β-塩化カルビニル誘導体（Ⅶ，Ⅷ）を合成し，その加水分解速度を測定し，β-誘導体において特に速度の増大を認めた。（Ⅰ，Ⅱ）とくに（Ⅰ）の反応性増大を著者は架橋による内部歪



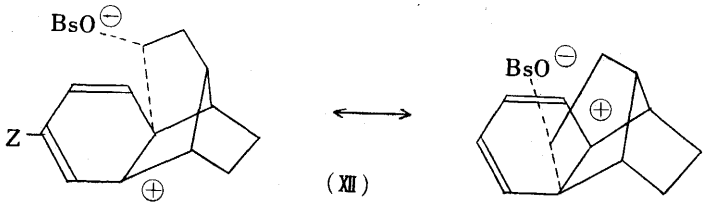
(Vii)　(Viii)　(iX)

およびノルボルネンの C_1-C_2 結合関与によって合理的に説明した。第二部はジメチルフルベンと置換ベンザインの縮合による9一置換ノルボルネニル系の合成研究であって独創的な興味ある研究である。第三部はこの方法によってえられる syn-および anti-β-ベンゾノルボルネニルエチルブロシラート (X, XI) の加酢酸分解に関するものである。一般に syn 型は anti 型に比して加酢酸分解速度が大であり，Zの電子求引性の増加に伴って速度は減少する。

(X)　(XI)

(X, Z=NO_2), (XI, Z=H) では生成物に立体配置を保持した酢酸エステルであるが，その他の syn-誘導体は転位生成物であるベンズヒドリンデニル誘導体が副生する。著者は (X, Z=H, OCH_3) の場

合につき転位生成物を分離し，合成品と比較してその構造を確定している。著者はまたZを異にする種々の（X）の加酢酸分解速度の実測値から隣接基関与による速度定数を分離し非置換体の速度定数との比の対数が（$\sigma^{+}p+\sigma^{+}m$）と直線関係にあることを見出した。この結果と上記転位生成物の構造を合せ考え，これらの反応の遷移状態を（XII）のごとく想定した。



（XII）

以上の研究はベンゾノルボルネニル系化合物の化合物の化学に対して興味ある知見を加えたものであって，すでに世界的に高く評価されている。よって宗行君の論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。