橋環状ベンゾサイクレンの化学

谷 田 博*

The Chemistry of Bridged Benzocyclenes.

Hiroshi TANIDA*

I. はじめに

脂肪族単環状化合物 (alicyclic compound) にベンゼンが置換すると、フェニルシクロアルカン (phenylcycloalkane) (1) と呼ばれ、縮合しているとベンゾシクロアルケンまたはベンゾサイクレン (benzocycloalkene or benzocyclene) (2) といわれ、テトラリンやインダンが

代表的化合物である。ベンゾサイクレンの脂環状部に橋架けがあると橋環状ベンゾサイクレン (bridged benzocyclene) (3) と称すべきである。天然物にはこの環形式を含む化合物は多く知れている。たとえば、モルヒネアルカロイドはテトラリン系に窒素原子を含む架橋が行われている。しかし基本化合物であるベンゾノルボルネン (4) や、ベンゾビスクロ [2.2.2] オクテン (5) その他のうまい合成法が見つかったのは、最近であり、それらの

化合物の反応性の研究が開始されたのも最近のことである。テトラリン、インダンの反応性の違いが古い理論有機化学の興味あるテーマであったことをかん案すると、橋環状ベンゾサイクレンにおもしろい反応性を期待するのは筆者らのみではあるまい。

* 塩野義製薬 (株) 研究所 ()

* Shionogi Research Laboratory, Shionogi & Co. Ltd. ()

II. ベンゾシクロプロペンとシュードインデン

(benzocyclopropene and pseudoindene)

ベンゾサイクレンの理論的に考えられる最小の環系化合物はベンゾシクロプロペン (6) である。架橋はされていないが、関連化合物であり、その合成の成功は最近の話題であり、至と芳香環の反応性を知るうえに有用であるので少し紹介したい。

それはまず Anet¹⁾ により、つづいて Vogel²⁾ により報告された。

これらの反応はシクロプロペンの合成法として、次の如く使われていたのを応用したものである。なお、機構はベンジル位とフェニル基上に出来たジラジカルのカップリングとされている³⁾。

一般に歪のかかった小員環化合物では、混成の変化によって環の結合は弱くなっており、環の外側に出ている結合は強くなっている。たとえば、シクロプロペンでは $C=C-H$ の角度は電子線回折や、マイクロウェーブのデータから約 150° とされている^{6,7)}。そして、その $C-C$ 結合は歪のない化合物よりも 60 kcal/mol 以上弱いと評価されている⁸⁾。そこで環開裂によってジラジカル経路でメチルアセチレンとなりやすい（一般には $C(sp^2)-C$ 結合は強い結合である）。ベンゾシクロプロペンではベンゼン環内の角度が 120° に固定される傾向が強いから、シクロプロペンの対応角度 150° より大部小さい。

したがって $C-C$ 結合がさらに弱くなっている。事実 (7) は 25 kcal/mol 位の活性化エネルギーで、ベンゾフラン誘導体 (8) と α -カルボメトキシシスチレン (9) となる。また (10) は α -メトオキシシスチレン (11) となる⁹⁾。

しかし (6) では安定性が増加し、室温で数週間保存できる。最近の発表によると、ジフロロ誘導体 (12) はさらに安定で蒸留も可能との事である⁹⁾。(6) の紫外線スペクトルはベンゾシクロブテンと大体同じであるが、赤外

線スペクトルでは二重結合領域 1667 cm^{-1} に強い吸収があり、化学反応性も芳香族性よりも、オレフィンとしての性質が強いことを示した。すなわち、ヨードを付加して 1,6-ジヨードシクロヘプタトリエンとなる²⁾。この環系化合物の化学ははじまったばかりであるが、今後合成の進展と共に、シクロプロペンの化学と対応して発展すると予想される。

橋環状ベンゾサイクリンの最も小さい環系化合物は、未だ合成単離されていないシュードインデン (13) である。これは、イソインデン (14) と共にインデン (15) の異性体と見なすことができる。(14) は (15) の無水マレイン酸との Diels-Alder 反応における中間体とし

て、Alder¹⁰⁾ により仮説として提唱された。Berson¹¹⁾ らの重水素を使ったラベル実験の結果とこの仮説は矛盾しない。1967 年 Roth と Meier¹²⁾ は次の反応により (14) を鉄カルボニル錯体として単離に成功した。

(13) 合成の試みを発表したのは Berson ら¹³⁾ と筆者ら¹⁴⁾である。Berson はベンザインとジメチルシクロブ

ロペンの反応を試み、約 5% の得量で 7,7-ジメチルジベンゾノルボルナジエン (16) を得たことから、反応機構として途中に (13) 誘導体を通ると考えた。筆者らは

Simmons-Smith 試薬の存在下, ベンゾシクロプロタジエンを発生させカルベノイド試薬でベンゾシクロプロタジエンの捕獲を試みた。約 8% のインデンとさらにカルピン付加した生成物 (17) を約 3% 得た。反応機構として (13) を通り, (13)→(15) の異性化はきわめて早いと考えねば生成物の説明はできない。ベンゾシクロプロテン (18) は窒素気流中 150°C で 1 時間還流しても, 変化しない安定な化合物であることが対照と対応するオレフィ

ン, ビシクロ [2.1.0] ペンタ-2-エン (19) はシクロペンタジエンの光照射により, すでに合成が報告された¹⁵⁾。四塩化炭素溶媒中で, 室温, 2 時間の半減期をもつ。(19) では C=C-H の角度は柔軟性があり, 開いて橋の

歪を軽減できるが, (13) ではベンゼン環により 120°C に固定されているのでこのことが不可能である。したがって (13) の方が (19) より不安定と筆者は考えている。なお, (13) 合成の試みは筆者の研究室で続行中である。

III. ベンゾビシクロ [2.1.1] ヘキセン

この誘導体は筆者らの研究室で最初に合成された。この方法は α -ジアゾベンゾノルボルネノン (20) の光分解による¹⁶⁾。約 1 ケ月半おくらせて Pomerantz¹⁷⁾ はベンザインとビシクロブタン (22) との反応での副産物として, 合成に成功した。

前者の反応の機構は, 光分解により発生したケトカルビンの Wolff 転位によるケテン経由と考えられ, カルボン酸エステル基はエンドとエキソの両方ができる。後者の反応はビシクロブタンの最も電子密度の高いと考えられる, C₁-C₃ 結合へのベンザインの求電子的環化付加反応である¹⁸⁾。対応するオレフィン, ビシクロ [2.1.1] ヘキセン (24) は Menwald によって, 原稿脱稿後合成された。

筆者ら¹⁹⁾は (23) の熱力学的安定性の尺度として, 熱分解反応を研究した。比較のための関連化合物のデータと併記して表 1 とする。その熱分解はビシクロ [2.

表 1 歪の多い化合物の熱分解反応

	反応速度 305°, sec ⁻¹	熱分解生成物	文献
	6×10^{-1}		*1
	5.4×10^{-2}		*2
	7.2×10^{-4}		*3
	3×10^{-5}		*4
	2.4×10^{-6}		*5
	3.9×10^{-9}		*6
	1.7×10^{-8}		*7
	2.6×10^{-10}		*8
	3.5×10^{-1}		*9

*1 C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz, S.G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 679 (1964)

*2 H.M. Frey, I.D.R. Stevens, *Trans. Faraday. Soc.* **61** 90 (1965); K.B. Wiberg, J.M. Lavanish, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 22 (1966)

*3 M.L. Halberstadt, J.P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2688 (1962)

*4 K.B. Wiberg, D.S. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 4437 (1966)

*5 R. Srinivasan, A.A. Levi, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3363 (1963)

*6 H.M. Frey, R.C. Smith, *Trans. Faraday. Soc.* **58** 697 (1962)

*7 C.T. Genaux, F. Kern, W.D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 6196 (1953)

*8 T.S. Chambers, G.B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **56** 399 (1934)

*9 秦, 谷田, 未発表

2.0] ヘキサンや, ビシクロブタンと同程度の速度を示す。

IV. 橋環状ベンゾサイクレンの一般的合成法

Wittig がベンザインがフランと Diels-Alder 型反応をすることを発見して以来²⁰⁾, ベンザインのジェンへの1,4-環化付加反応は, 橋環状ベンゾサイクレンの合成の最も代表的反応となって展開してきた。筆者の研究室で見出した反応も含めて, この総説に登場する化合物の合成反応を表示する。

その他の応用の広い合成反応は

表2 ベンザインの環化付加
反応形式

ジエン	ベンザイン	反応形式	付加物	得量%	文献
ベンザイン	1		66	21	
	ベンザイン	2			22	
	3-ブロムベンザイン	1			25	
	4-メチルベンザイン	1	Z=CH ₃	54	23	
	4-メトオキシベンザイン	1		Z=CH ₃ O	40	23, 24
	4-クロルベンザイン	1		Z=Cl	55	23, 24
	4-ブロムベンザイン	1		Z=Br	13	23
ベンザイン	1	Z=H	31	26	
	4-クロルベンザイン	1		Z=Cl		26
	4-フルルベンザイン	1		Z=F		26
	4-メチルベンザイン	1		Z=CH ₃		26
	4-メトオキシベンザイン	1		Z=CH ₃ O		26
ベンザイン	1		30	27
ベンザイン	2			28	
	ベンザイン	2				29
ベンザイン	2		73	30
ベンザイン	2		40	31

V. ベンゾサイクレンのニトロ化反応と側鎖上での求電子反応^{25, 34~36)}

ベンゾサイクレンの化学において縮合しているシクロアルケンの芳香環の反応性におよぼす影響については、過去、三つの主要な観点から注目をあびてきた。第一はもはや、理論的には葬り去られたが、Mills と Nixon が提案した Kekulé ベンゼン構造の結合固定化の仮説である (Mills-Nixon 効果)。彼らはこの仮説によって、5-ヒドロオキシインダンと 6-ヒドロオキシテトラリンの芳香族求電子反応の配向性を説明した。第2は、基底状態における歪と縮合シクロアルケンの大きさの関係で、燃焼熱や水素化熱に影響が現われる。第3は、シクロアルケンの配座による Baker-Nathan 効果 (超共役) の変化の問題である。橋環状ベンゾサイクレンは新しい型の化合物であるところから、これらの点との関係、および新しい効果の発見を期待して、ニトロ化とベンジル位での求電子反応、すなわち 1-アリルエチルクロリド ArCHClCH_3 の $\text{S}_{\text{N}}1$ 溶媒和反応を実施した。この溶媒和反応の機構、遷移状態の構造は大体定説化しており³⁷⁾、さらに電気的効果に関する限り、両方の反応の遷移状態構造は類似である³⁸⁾。

研究した化合物は次の I ~ VII であり、ニトロ化は 90% 硫酸とニトロメタンの混合溶媒で行ない、ニトロ基の導入された位置は主として nmr で決定し、 α, β のニトロ異性体比はガスクロマトグラフで決定した。さらに競争反応を実施して、比反応性を Ingold-Shaw の式で計算し、1,3-ジメチルインダン (VI) を基準として表わした。

表 3 にモノニトロ化、ジニトロ化の結果を、キューメン、*t*-ブチルベンゼンのデータと併せて記載する。

橋環状の I, II のニトロ化では驚くべき β 配向性を示し、比反応速度も I の $\beta=3.63$, II $\beta=1.50$ と増大し

表 3 橋環状ベンゾサイクレンおよび関連化合物のニトロ化

化合物	異性体比, % α β	比反応性 (VI=1)	位置の反応性 α β
I	6.9 93.1	2.87	0.27 3.63
II	3.3 96.7	1.14	0.05 1.50
III	50.0 50.0	1.94	1.32 1.32
V	51.6 48.4	1.53	1.07 1.01
VI	26.5 73.5	1	0.36 1
VII	23.2 76.8	0.69	0.22 0.72

化合物	異性体比 % オルソ メタ パラ
キューメン	23.2 6.3 70.5
<i>t</i> -ブチルベンゼン	10.3 8.6 81.1

化合物	異性体比 % $\alpha, \beta-(\text{NO}_2)_2$ $\alpha, \beta'-(\text{NO}_2)_2$ $\beta, \beta'-(\text{NO}_2)_2$
$\beta\text{-NO}_2\text{-I}$	15.9 16.9 67.5
$\beta\text{-NO}_2\text{-II}$	10.4 29.3 60.3

ている。さらに I, II はジニトロ化でも β 配向性で β, β' ジニトロ体が 60% 以上とれる。モデル化合物 III ~ VII の β が 50~77% であること、*t*-ブチルベンゼンでもオルソ位が 10% ニトロ化されることを見ると、I および II の 93~97% の β 配向性が、いかに注目すべき事実かわかる。

I と II において β 位の反応性の増加している事実は、 ArCHClCH_3 の 80% アセトン中での加溶媒分解速度においても観察された。アルキル置換のフェニルジメチルカルビニルクロリドの 90% アセトン中での加溶媒分解の速度を見よう。*p*-*t*-ブチルを 1 とすると、*p*-*i*-プロピルが 1.3, *p*-エチルが 1.5, *p*-メチルが 1.8 と変化するに過ぎない。*m*-*t*-ブチルを 1 とすると、*m*-メチルとしても 1.1 としかならない。したがって I と II の比速度が

異常に大きく上昇していることがわかる。さらに図1のごとく、 β 位ニトロ化速度と加溶媒分解速度がエネルギー直線関係を示すことから、両方の反応が同一の機構に支配されていると考えられる。

図1 ベンゾサイクレンの β 位ニトロ化速度と1-(β -ベンゾサイクレンル)エチルクロリドの加溶媒分解速度との関係

これまでに研究された他種のベンゾサイクレンのデータと併せて^{39,40)}、 β 位の反応性の順序は次のようになる。

VIやVIIの反応性が、IIIやVより小さいことは、アルキル基の違いによるI-効果の変化は非常に小さいことから、超共役がEt>i-Prであることを主原因として説明できる。1-クロル-1-メチルシクロペンタンと1-クロル-1-メチルシクロブタンの80%エタノール中での溶媒和反応の速度比は595対1である⁴¹⁾。四員環内の角度は通常の正四面体角より非常に小さく、環をつくる混成軌道は正常の sp^3 混成より、かなり、 p 性が多い。したがって歪のかかった環は、歪のない環より大きい電子吸引性のI-効果をもつ、このために反応性が、III>IVとなる。また、III>V>ベンゾシクロヘプテンの順序は、脂肪環

の配座と α -C-Hの超共役を考えると理解できる。

I, II, VIは α -ジイソピロピルベンゼンの変形と考えられるから、I-効果は大体同じである。I, IIでは α -C-Hは橋頭であるから、Bredtの規則により超共役はVIと比べて大いに減少するであろう。したがってI, II

の高い反応性はIII~VIIでは働いていない特殊な効果によって説明されるべきである。

筆者らは二つの効果を考えて説明した。一つは内部歪の影響である。計算の基礎は原報²⁵⁾を参照されたいが、表4のごとく評価された。すなわち、内部歪と反応性

表4 ベンゾサイクレンの内部歪の評価

	脂肪環 ^a	結合部 ^b	合計
III	3.9	-1.6	2.3
IV	13.1		
II	6.2	1.2	7.4
I	10.4	6.0	16.4

^a (メチレンの数) $\times (-\Delta H_C - 157.4 \text{ kcal/mol})$

^b 対応するシクロアルケンの水素化熱

の間に相関関係があるようである。ただしIVの低反応性がこの考え方では説明できない。もう一つはC-C σ 結合の隣接基関与を基礎においた説明である。溶媒和反応の遷移状態と中間体カルボニウムイオンの関係は後述するが、I- β -ArCHClCH₃とエキソ-2-ノルボニル誘導体の溶媒和反応のカルボニウムイオンの構造に類似性を考えられる。Winsteinはエキソ-2-ノルボニルの早い反応

速度(H.C. Brownの異議がある)を、1,6-結合の関与した共鳴構造のイオンの安定化に帰した。同様な考えはIに適用できるだろう。ただしベンゼン環により希釈されるから、1,6-結合の関与の効果はIではかなり小さくなる。 α -ArCHClCH₃の反応で、IがVIより少し反応速度が早いことも同様な共鳴構造を考えるとよい。しかしながら、内部歪か隣接基関与のどちらが正しいか、またはどちらが重要な因子であるかは後続の研究を必要とする。

表3より明らかのごとく、IとIIでニトロ基の α 配向性は非常に小である。溶媒和反応ではIの α 位の反応性は少しであるが増大している。したがって α 位のニトロ化には前述と本質的に違った効果、立体効果が働いていると考えられる。見たところ、I, IIの固定した橋環がVIやVIIの可動的な環よりかさ高いとは考えられない。芳

香族ニトロ化の遷移状態は、ニトロカチオンが芳香環の面外より近づき、 σ 錯体形成の段階であると考えられている。橋環の三次元的に剛直な配座は、ニトロカチオン

を組むと理解し易い。筆者らはこの種の立体障害を、“fused *ortho* 効果”と呼んでいる。VI, VII やモノアルキルベンゼンではアルキル基がくねくねしたり、回転したりできるので、近づくニトロカチオンへの立体障害をできるだけ小さくしようすることができる。

“Fused *ortho* 効果”を橋かけアントラセン (25) に応用すると、モノニトロ誘導体からテトラニトロ誘導体まですべて β 位に入った化合物を各段階高収量でうることができる⁴²⁾。普通、アントラセンの β 置換体の合成はか

なり難しい。したがって最初に 9,10 位に架橋しておいて β 置換を行ない、後で橋をとりはずすと β 置換アントラセンの良い合成法となる。

Cristol ら⁴³⁾は“fused *ortho* 効果”を、彼らのおもしろい化合物 Janusene (26) に展開した。(26) はアントラセンと dibenzobicyclo [2.2.2] octatriene との間の Diels-Alder 反応により容易に合成される。 β 置換の優先が注目される。

Oku, Kitahara, Hart らは⁴⁴⁾、 β 置換体よりうまい橋環をはずす方法を見出してオクタメチルナフタリンの最初の合成に成功した。 $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^\ominus$ (Corey の試薬)

の代りにリチウムアルミニウムヒドリドでアルコールに還元後、Na-DMSO で処理してもよいし、熱分解でもよい。

VI. 溶媒和反応の遷移状態、カルボニウムイオンと 7-ノルボルネリイオンの特性

溶媒和反応は出発物よりエネルギー状態の高い(熱力的に不安定な)カルボニウムイオン生成が速度をきめる

段階であって、この過程は大体、吸熱過程である。したがって Hammond の仮説を基礎に考えると⁴⁵⁾、遷移状態の構造は、出発物よりも最初の間mediateカルボニウムイオンに構造類似であるべきである。反応速度は、出発物の基底状態と遷移状態とのエネルギー差によって決定されるから、基底状態エネルギーの大体等しい化合物の間では、カルボニウムイオンの安定性を反映する。これに反し、脱アミノ化反応の場合は、同様にカルボニウムイオンを生成するにしても、すでに電荷をもち単離不可能な

程不安定なジアゾニウムイオンが窒素ガスを放出して、エネルギー状態のより低いカルボニウムイオンになるので、大体発熱反応であって遷移状態は出発物ジアゾニウムイオンの構造に似ている。

図2 反応のエネルギー座標

A: 発熱反応 B: 吸熱反応 C: 熱出入なし

カルボニウムイオンは炭素原子が三角形の中心に配置し、 sp^2 混成をとっているとき最も安定な形である⁴⁶⁾。このことは混成エネルギーに由来するだけでなく、結合間の反発、置換基間の反発が最小となるからである。トリメチルホウ素、トリハロゲンホウ素も電子構造が等しく平面で sp^2 混成である。そこでこの配置からずれる

と、歪の発生による混成および反発エネルギーが増加して、カルボニウムイオンのエネルギーが上昇する。この配置のずれによる歪の発生の仕方に2種類あると考えられる。面外歪(B)と面内歪(C)である⁴⁷⁾。BではRと

	A 歪なし 	B 面外歪 	C 面内歪
R-C+-R 角	120°	e.g. 110°	e.g. 110° 90°
R-C+-R' 角			125° 135°
混成	sp^2	sp^3	sp^3
C-R 結合	p	sp^3	p
C-R' 結合			s
空軌道	p	sp^3	p

C^+ が同一平面上にない場合で、 $R-C^+-R$ の角度がそれぞれ等しい場合と等しくない場合がありうる。CではRと C^+ が同一平面にあって、 $R-C^+-R$ の角度と $R-C^+-R'$ の角度が等しくない場合である。C-R' 結合は R-C+-R の外側の角を二等分する。

7-ノルボルナン誘導体の $C_1-C_7-C_4$ の結合角は電子線回折やX線等のデータから 93° 位である。カルボニウムイオン生成反応が進行しても、骨格の剛性のために、この角度は揺がれない。したがって 7-ノルボル

ネリオンはCの歪を大きく持ち、かつ Bredt の規則によって超共役による安定化も寄与しないから、高エ

ネルギーのものと考えられる。このことを反映して 7-ノルボルネンプロシレートは二級アルコール誘導体であるが、そのアセトリシス速度は、一級アルコール誘導体である *n*-ブチルプロシレートや β -(2-indanyl) ethyl brosylate の速度より随分おそい。だから 7-ノルボルネリオンはアンキメリック・アシスタンスに対する必要度が大であるし(アシスタンスに敏感)、また熱力学的により安定なイオンに転位し易い。

筆者ら⁴⁸⁾は数種の 1-(置換フェニル) シクロおよびポリシクロアルキルクロリドを合成して、90% アセトン中での溶媒と反応におけるシクロアルカンの形と置換基効果を研究した。これらの反応において、a) 形成されるカルボニウムイオンは第三級ベンジルイオンであって、その安定性のために反応は転位や環開裂を伴わず、原形維持で進むから遷移状態の構造を論じ易い。b) たとえば、シクロブタン系列化合物で無置換フェニル誘導

シクロブチルに対して $\log(k_X/k_H) = \rho\sigma^+$

シクロヘキシルに対して $\log(k'_X/k'_H) = \rho'\sigma^+$

$\log(k_X/k_H) - \log(k'_X/k'_H) = \log(k_X/k'_X)$

$-\log(k_H/k'_H) = (\rho - \rho')\sigma^+$

立体因子は (k_X/k'_X) と (k_H/k'_H) において一定体と置換フェニル誘導体においてシクロブタン環の立体因子は一定である。したがって σ^+ を使い Hammett プロットにより得られた ρ 値はシクロブチルカチオンを安定化するためのフェニル基の電氣的寄与の大きさを表わす尺度となる。そこで上記6系列の化合物で得られる ρ

を比較すると、フェニル基の関与の程度がわかる。最大は 7-ノルボルナン系での $\rho = -5.85$ であって、フェニル基よりいかに大きい量の電子の流れこみが、カルボニウムイオン形成に要求されるかを表わしている。

VII. ベンゾノルボルネンのメタノ橋上でのカルボニウムイオン反応とフェニル基関与

これまでの考察から予想されるように、7-ノルボルナン系の溶媒と反応はイオン化におけるアンキメリック、アシスタンスの典型的な例を供給してきている⁴⁹⁾。たとえば、ノルボルナン-7-プロシレートのアセトリンス速度を 1 とすると、シン側に二重結合を入れると速度は 10^4 に上昇し、アンチ側にベンゼン環を入れると 10^5 に上昇し、2 重結合をアンチ側に入れると 10^{11} となる。さら

にシクロプロパン環をアンチ・エンド側に入れると 10^{14} という巨大な上昇を示す⁵⁰⁾。この分野の仕事にもっとも大きな貢献をしたのは Winstein および共同研究者である^{51, 52)}。これらの大きな速度変化すなわち基底状態と遷移状態の自由エネルギー差の変化を説明するために、1) ホモアリル型隣接基の関与、2) 非古典的電子非局在化 (nonclassical electron delocalization) 3) $C_1-C_7-C_4$ 結合角度 (内部歪) の変化の三つの主な機構が提出されていた。3) を少し説明すると、飽和のノルボルナンの $C_1-C_7-C_4$ 角度は 93° である。 $C_{2,3}$ 位に二重結合を入れると $C_{2,3}$ 結合の距離は短くなるが、 $C_1-C_2-C_3$ および $C_2-C_3-C_4$ の角度は増大し、 C_1 と C_4 の距離は遠くなる。したがって角 $C_1-C_7-C_4$ はより開き sp イオン構造に要求される 120° により近くなり、これによって内部歪が減少し反応速度の増大が予想される。

近年来、隣接基関与の本質、遷移状態の構造、それにづくカルボニウムイオンの正確な構造について多くの議論がなされている^{53, 54)}。他面、有機化学の中で、もっとも高度に組織的に研究されているのはベンゼン系の化学である。したがってベンゾノルボルネンをモデルとして上記問題を研究すれば、ベンゼン系で発展してきた理論および手法を導入できて本質解明に近づくだろうと考えた。

まずベンゾノルボルナン-9-プロシレートの反応速度はノルボルナン-7-プロシレートに対して 10^6 であるが、

他のモデル化合物インダン-2-プロシレートは 10^6 で前者にベンゼン環の電子密度が関与しているかどうか疑念がもたれた。そこでベンゼン環に置換基を入れて電子密度を変化させ、それによる反応速度の変化を調べた。インダンでの速度変化の範囲 (k_{CH_3O} ; k_{NO_2}) は 8 にす

ぎなかったが、ベンゾノルボルネンのアンチ系列では 386000 となり、ベンゼン環電子密度に驚くべく敏感である^{55, 56)}。すなわち、大きい隣接基関与をうけていることがわかる。隣接基関与をうけず、ベンゼン環の極性基としての影響のみうけるシン系列の場合は $k_{CH_3O}:k_{NO_2}=43$ である。極性効果には方向性がないから、アンチ系列の置換基効果は隣接基関与と極性効果を含んでいる。そこで、この極性効果を消去したアンチ・シン速度比は正味の関与の程度を表わしている。

CH_3O	CH_3	H	Cl	NO_2	
k_{anti}/k_{syn}	3.9×10^4	4.1×10^3	1.2×10^3	1.7×10^2	4.4

$$\ln(k/k_o)_{anti} = \frac{-1}{RT} (\Delta\Delta F_r + \Delta\Delta F_f + \Delta\Delta F_i)$$

$$\ln(k/k_o)_{syn} = \frac{-1}{RT} (\Delta\Delta F_f + \Delta\Delta F_i)$$

$$\ln(k_{anti}/k_{syn}) = \frac{-1}{RT} \Delta\Delta F_r$$

$r = \text{resonance}, f = \text{field } i = \text{inductive}$

アンチ系列の速度、アンチ・シン速度比に Hammett 式を適用すると、

$$\log(k/k_o)_{anti} = -5.10(\sigma_p^+ + \sigma_m^+)/2$$

$$\log(k_{anti}/k_{syn}) = -3.57(\sigma_p^+ + \sigma_m^+)/2$$

となって、きれいな直線関係が得られた。 σ^+ を使った直線性、および、大きい負の値の ρ はフェニル基の共鳴的関与の証拠である。多年、隣接基関与に批判的であった H.C. Brown が筆者らの仕事によって、 π -関与の存在がはっきりと指示されたと述べたことを付記した

図3 アンチ-9-ベンゾノルボルネニルプロシレートのアセトリシス速度と Hammett 式

図4 9-ベンゾノルボルネニルプロシレートのアンチ・シン・アセトリシス速度比と Hammett 式

い⁶⁰⁾。

6,7 位置換体, たとえばジメトオキシ体について考えてみよう。前述のモノメトキシの速度について考えてみよう。前述のモノメトキシ基の速度上昇が54で, ジメトオキシ体では3000という結果が得られた。大体は54の二乗である。同様な結果がモノメチル(5.7), ジメチル体(36)でも得られた⁵⁷⁾。これら対称的に二個の置換基が配位した場合, 各置換基は同じ効果で遷移状態のエネルギーを下げる(置換基の加成性の成立)。こ

の事実は, これらの溶媒と反応の遷移状態が対称形であることの主要な証拠である。さらにこれらの反応において $C_1-C_7-C_4$ の結合角が重要な因子でないこと, 非対称形ホモアリル共役よりも非古典的電子非局在化を支持する。またカルボニウムイオンの構造は遷移状態の構造を密接に反映すべきであるから, イオンの対称構造が示唆される^{66, 62)}。

アンチ系列のアセトリシスは立体配位を保持して進行し, 定量的にアンチ-9-アセートを与える。シン系列では熱力学的に安定なベンチルイオンに転位し, さらにインデン誘導体となる⁵⁸⁾。

VIII. β -(シン-9-ベンゾノルボルネニル)エチルプロシレートの溶媒と反応と遠隔フェニル基関与

適当な位置に反応点があれば, かなり離れた芳香環でも関与をする。それを証明した実験例として表題化合物(27)と, 対応するアンチ化合物(28)のアセトリシスを説明する⁵⁹⁾。(28)の反応は転位なしに進行し, 相当するアセートのみを生成物として与える。(27)では原骨格のアセート以外に転位物を生成し, ベンゼン環に電子供給基があれば, これが圧倒的となる。また, ニトロ基のような電子吸引基があると転位物はなくなる。反応速度は転位物を作るシンの化合物(27, $Z=H$)が, アンチの化合物(28, $Z=H$)より20倍早い。さらにシン系列の反応速度は置換基によりかなり変化し, $k_{CH_3O}:k_{NO_2}=146$ である。(28)の速度を関与なしの速度と仮定するか, または, 関与なしの経路が原形維持の生成物を与えるかと仮定することによって, 関与による速度 k_1 の置換基効果を評価できる(表5)。両方の仮定からの

Z = CH₃O H F Cl NO₂
 速度比(100°C) 7.3 1 0.38 0.17 0.05

k_d がよく一致しているのがわかるが、このことは仮定が間違っていないことを示す。さらに k_d はこれまでと同じ形の Hammett 式 $\log k_d = \rho(\sigma_p^+ + \sigma_m^+)/2$ によってみごとな直線を与えた (図 5)。

表 5 β -(シン-9-ベンゾノルボルネル) エチルプロシレートのアセトリスの速度と生成物分布の分析^{*1}

6-置換基	全速度 $k \times 10^4/\text{sec}$	速度のみから		生成物分布から		
		$k_d \times 10^4/\text{sec}^{*2}$	Rel. k_d	立体保持物 %	$k'_d \times 10^4/\text{sec}^{*3}$	Rel. k'_d
CH ₃ O	18.9	18.8	7.58	3.4	18.3	8.09
H	2.61	2.48	1.00	13.5	2.26	1.00
F	0.978	0.847	0.341	33.8	0.647	0.286
Cl	0.439	0.308	0.124	47.9	0.228	0.101
NO ₂	0.175	0.044	1.77×10^{-2}	100	0	0

^{*1} 100°C

^{*2} $k_d = k - k_s$

^{*3} $k'_d = \frac{1}{100} k(100 - \text{立体保持 \%})$

図5 β -(シン-9-ベンゾノルボルネル) エチルプロシレートのアセトリシスの関与による部分速度と Hammett 式

IX. ベンゾビシクロ [2.2.2] オクテンとオクタジエン誘導体における Wagner-Meerwein 転位

筆者らは最近, ベンゾビシクロ [2.2.2] オクテンとオクタジエン系のプロシレート (29)(30)(31)(32) の動力

学的制御の条件下でのアセトリシスを研究した⁶³⁾。すべてが Wager-Meerwein 転位を伴い, 移動基は離れ去る基に対して常にアンチであることが見出された。反応速度のデータを表6に記す。エキソ・エンドの速度比は隣接基関与のよいパラメーターであるから, ビシクロ [2.2.2] オクテンでの 52 という値はかなりの二重結合の関与を表しているが, ベンゾの系では (30):(29)=2.8; (32):(31)=0.26 と値が小さくフェニル基関与は

[1] の反応に対して

[2] の反応に対して

[3] の反応に対して

[4] の反応に対して

あっても僅少である。これらの結果からカルボニウムイ

表 6 ビシクロ [2.2.2] オクテチプロシレートのアセトリス*1

	k_1, sec^{-1}	比速度	エ キ ソ エン ド 比	化 合 物	k_1, sec^{-1}	比速度	エ キ ソ エン ド 比
(29)	8.38×10^{-6}	0.92	2.8		9.07×10^{-6}	1	52
(30)	2.37×10^{-5}	2.6			4.57×10^{-5}	5.0	
(31)	1.01×10^{-4}	11	0.26		2.40×10^{-3}	260	
(32)	2.61×10^{-5}	2.9					

*1 25°C

オンの構造が考えられた。

系列 [5][6][7] でデヒドロとベンゾ化合物の速度比 (0.5:0.08=6, 260:2.6=100, 12:0.5=24) は二重結合とベンゼン環の関与に対する効率を表わす。フレキシブルな [2.2.2] オクテン系は遷移状態で関与に対して最も良い配座をとることができる。次はベンゾ [2.2.2] オクタジエン系で、最も剛性な環系 [2.2.1] ヘプテン系では適当な配座をとれないため効率が悪い。

筆者らの仕事につづいて Lansbury ら⁶⁴⁾ は、エキソ

6,7-ベンゾビシクロ [3.2.1] オクテン-2-トシレート (33) の熱力学制御下のホモリシスの結果を発表した。(34)(35) が主生成物で、(35) の方が熱力学的にはより安定と結論している。なお (36) にギ酸を付加しても同様な結果を得た。

Hart ら⁶⁵⁾ はポリメチル置換の (37) を強酸で処理するとカルボニウムイオン転位をして、熱力学的に安定なベンゾデヒドロベンタレン (38) となるという事実を見出した。オクタン位の炭素数になると、今後ますますいろいろな転位が見出されてきておもしろい構造の化合物

が合成されて行くものと思われる。

X. お わ り に

橋環状化合物は、1) 環化や転位をきわめておこし易い特質をもつ、このためにおもしろいのであるが、核磁気共鳴が現われるまで、反応をやっても生成物の構造の証明がほとんど不可能に近かった。したがって最近まで未開拓に残されてきた。2) カルビンやベンザインや光照射のような興味ある中間体を通して環化付加をおこす反応の研究がすすんで、合成の手段がたくさん見出されてきた。3) ホモ共役、隣接基関与、非古典的カルボニウムイオン、内部歪の反応性への影響等の有機物理化学上の最近の問題点を研究するによりモデルである。このような理由で、この分野の化学は歴史的には新しいが、きわめてたくさんの有機化学者の研究の対象となっており、限られた紙面に近年の進歩の全

貌をつくることは可能でない。したがって、筆者らが研究している橋環状ベンゾサイクロレンの化学を主として紹介した。原料のベンゾノルボルナジエンやベンゾビシクロ[2.2.2]オクタジエンは、もはや、一段階の合成反応でつくることができる。したがって数年の内には市販の試薬となるであろう。したがっていろいろな観点からのおもしろい仕事によって今後の発展が期待される。

(昭和43年1月31日受理)

文 献

- 1) R. Anet, F.A.L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 525 (1964)
- 2) E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, *Tetrahedron Letters* 3625 (1965)
- 3a) G.L. Closs, W.A. Böll, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2** 399 (1963); *Angew. Chem.* **75** 640 (1963)
- b) G. Ege, *Tetrahedron Letters* 1667 (1963)
- 4a) K.B. Wiberg, W.J. Bartley, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 6375 (1960)
- b) K. Alder, G. Jacobs, *Ber* **86** 1528 (1953)
- c) K. Alder, K. Kaiser, M. Schumacher, *Ann.* **602** 80 (1957)
- 5) G.L. Closs, L.R. Kaplan, V.I. Bendall, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3376 (1967)
- 6) J.D. Dunite, H.G. Feldman, V. Schomaker, *J. Chem. Phys.* **20** 1708 (1952)
- 7) P.H. Kasai, R.J. Myers, D.F. Eggers, K.B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* **30** 512 (1959)
- 8) G.L. Closs, "Advances in Alicyclic Chemistry" Vol. I Chapter 2, H. Hart, G.J. Karabatsos, Ed., Academic Press, New York and London, 1966
- 9) E. Vogel, 小員環化合物討論会(ルーベイン, ベルギー 1967年)での発表
- 10a) K. Alder, F. Pascher, H. Vagt, *Chem. Ber.* **75** 1501 (1942)
- b) K. Alder M. Fremery, *Tetrahedron* **14** 190 (1961)
- 11) J.A. Berson, G.B. Aspelin *Tetrahedron* **20** 2697 (1964); J.A. Berson, J.W. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 3406 (1962)
- 12) W.R. Roth, J.D. Meier, *Tetrahedron Letters* 2053 (1967)
- 13) J.A. Berson, J. Pomerantz, *J. Am. Chem. Soc.* 3896 (1964)
- 14) H. Tanida, S. Teratake, *Tetrahedron Letters* 2811 (1967)
- 15) J.I. Brauman, L.E. Ellis, E.E. van Tamelen, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 846 (1966)
- 16) H. Tanida, Y. Hata, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 4289 (1966)
- 17) M. Pomerantz, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 5349 (1966)
- 18) M. Pomerantz, E.W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3970 (1966)
- 19) 秦美輝, 谷田博, 発表予定
- 20) G. Wittig, L. Pohmer, *Angew. Chem.* **67** 348 (1955)
- 21) G. Wittig, E. Knauss, *Chem. Ber.* **91** 895 (1958)
- 22) L. Friedman, F.M. Logullo, Private communication
- 23) H. Tanida, R. Muneyuki, T. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **37** 40 (1964)
- 24) H. Tanida, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1703 (1963)
- 25) H. Tanida, R. Muneyuki, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 4794 (1965)
- 26) R. Muneyuki, H. Tanida, *J. Org. Chem.* **31** 1988 (1966)
- 27) H.E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3071 (1967)
- 28a) R.G. Miller, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1798 (1963)
- b) M. Stiles, U. Burckhardt, G. Freund, *J. Org. Chem.* **32** 3718 (1967)
- 29) L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3071 (1967)
- 30) A.C. Gray, T. Kakihara, P.M. Collins, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4556 (1967)
- 31) J. Ciabattoni, J.E. Crowley, A.S. Kende, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 2778 (1967)
- 32) 武田健一, 北朴木ケイ三, 薬学誌 **73** 280 (1953); K. Takeda, S. Nagakura, K. Kitahonoki, *Pharm. Bull. Japan.* **1** 135 (1953)
- 33) P.T. Lansbury, E.J. Nierhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 4290 (1966)
- 34) H. Tanida, R. Muneyuki, *Tetrahedron Letters* 2787 (1964)
- 35) 谷田博, 宗行竜之祐, 第15回有機反応機構討論会(昭和39年10月, 名古屋)での発表
- 36) H. Tanida, R. Muneyuki, Abstracts of the 150-th *Am. Chem. Soc.* Meeting, Atlantic City, New Jersey, September, 1965 p. 49 S
- 37) Cf. C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry" Cornell, Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1953 Chapter 7; S. Winstein, E. Grunwald, H.W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 2700 (1951); E.D. Hughes, C.K. Ingold, A.D. Scott, *J. Chem. Soc.* 1201 (1937)
- 38) Cf. L.M. Stock, H.C. Brown, "Advances in Physical Organic Chemistry" Vol. I, V. Gold, Ed., Academic Press Inc, New York, N.Y., 1963 p. 35
- 39) G. Baddeley, M. Gordon, *J. Chem. Soc.* 4379 (1958); 2190 (1952); R.S. Arnold, W.L. Truett, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 5508 (1951)
- 40) W.R. Moore, E. Marcus, S.E. Fenton, R.T. Arnold, *Tetrahedron* **5** 179 (1959)
- 41) H.C. Brown, M. Borkowski, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **74** 1894 (1952) and references therein.
- 42) H. Tanida, H. Ishitobi, *Tetrahedron Letters* 807 (1964)
- 43) S.J. Cristol, D.C. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1476 (1967)
- 44) A. Oku, T. Kakihara, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4554 (1967)
- 45a) G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 334 (1955)
- b) E.R. Thornton, "Solvolysis Mechanism" Ronald Press Co., New York, 1964 p. 78
- 46) J.W. Linnett, A.J. Pöe, *Trans. Faraday Soc.* **47** 1033 (1951)
- 47) R.C. Fort, Jr., P. von R. Schleyer, "Advances in Alicyclic Chemistry" Vol. I, Chapter 5, H. Hort G.J. Karabatsos, Ed., Academic Press, New York and London, 1966
- 48) 谷田博, 津島忠彦, 第21回日本化学会年会で発表, 昭和43年4月, 大阪
- 49) 総説 J.A. Berson, "Molecular Rearrangements" Vol I, P. de Mayo, Ed., Interscience Publishers, Inc, New York, N.Y. 1963 Chapter 3
- 50a) H. Tanida, T. Tsuji, T. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1953 (1967); (b) M.A. Battiste, C.L. Deyrup, R.E. Pincock, J. Haywood-Farmer, *ibid.* **89** 1954 (1967)
- 51) 総説 B. Capon, *Quart. Rev.* **18** 45 (1964)
- 52) P.D. Bartlett, "Nonclassical Ions Reprints and Commentary" W.A. Benjamin, Inc., New York, N.Y. (1965)
- 53) H.C. Brown, "Transition State" *Chem. Soc. Special Publ.*, **No. 16** p. 89 (1962)
- 54a) B. Capon, M.J. Perkins, C.W. Rees, "Organic Reaction Mechanisms 1966"; "ibid. 1967" Interscience Publishers-John Wiley & Sons, New York, 1967 and 1968
- b) G.E. Gream, *Rev. Pure and Appl. Chem.* **16** 25 (1966)
- 55) H. Tanida, T. Tsuji, H. Ishitobi, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4904 (1964)
- 56) H. Tanida, Y. Hata, S. Ikegami H. Ishitobi, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 2928 (1967)
- 57) H. Tanida, H. Ishitobi, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3663 (1966)
- 58) H. Tanida, Y. Hata, H. Ishitobi, *Tetrahedron Letters* 361 (1967)
- 59) R. Muneyuki, H. Tanida, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 656 (1968)
- 60) H.C. Brown, K. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 5336 (1966)
- 61a) M. Brookhart, A. Diaz. S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3135 (1966)
- b) A. Diaz, M. Brookhart, S. Winstein, *ibid.* 3133 (1966)
- 62) H.M.R. Hoffmann, "The Chemical Society Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1966" The Chemical Society London, 1967 p. 315
- 63) H. Tanida, K. Tori, K. Kitahonoki, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3212 (1967)
- 64) P.T. Lansbury, N.T. Boggs. *Chem. Communications* 1007 (1967)
- 65) A.C.G. Gray, T. Kakihara, P.M. Collins, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4554 (1967)

協会誌専用

ファイル

協会誌専用の保存ファイルを準備しております。

ご希望の方は実費でお頒け致します故代金を添えてお申込み下さい。

定 価 1 部 150 円 (12 冊綴り)

送 料 1 部 85 円