ジアゾ化合物の反応

I. 芳香族ジアゾ化合物

Reactions of Diazo Compounds

I. Aromatic Diazo Compounds

小 方 芳 郎*・土 田 卓*

Yoshiro OGATA

Masaru TSUCHIDA

芳香族と脂肪族ジアゾ化合物は、構造的にみて明らかに相違する。芳香族ジアゾ化合物は $[\text{ArN}_2^+] \text{X}^-$ のような窒素上に陽電荷をもつ構造であり、水溶液中では ArN_2^+ なるジアゾニウム陽イオンとして、比較的安定に存在する。これに対し脂肪族ジアゾ化合物は RN_2 のような中性分子であつて、ジアゾ酢酸エステルのように特に安定なものを除くと、水に作用して容易に窒素とアルコールに変わり水中で電離することはない。しかしいずれも単離されたものはきわめて爆発性に富む。

芳香族ジアゾ化合物は芳香族アミンに亜硝酸を作用させて製造せられ、多くは作られた水溶液のまま直ちに次の諸反応に用いられ、この反応は染料、医薬やそれらの中間物の合成にきわめて重要であることはよく知られている。芳香族ジアゾ化合物はこれを塩化亜鉛との複塩やジアゾスルホナートやジアゾタートに変えることによつて安定化される。

芳香族ジアゾニウムイオンは次の共鳴によつて

中央と末端のどちらの窒素上にも陽電荷をもっている。各種の陰性の試薬は主として末端の陽性の窒素を攻撃してこれと結合する。これがいわゆるカップリング(coupling)である。

このほかジアゾニウムイオン ArN_2^+ はしばしば窒素を失つて芳香族炭素陽イオン Ar^+ を生じ、ジアゾ化合物 ArN_2X ($\text{X}: \text{OH}^-$ など) は N_2X を失つて芳香族ラジカル $\text{Ar}\cdot$ を生じやすい。したがつてジアゾ化合物の反応ではジアゾ窒素を含まない生成物に至る反応

もしばしばみられる。すなわち芳香族化(arylation)である。なお以上のほかに芳香環の別の部分での置換反応もある。本稿ではこの3種に反応を分類して、合成的と理論的の見地から述べてみたいと思う。なおカップリングとラジカルの芳香族化反応については既に別に述べたので¹⁾、ここではイオンの芳香族化反応に重点がおかれている。

I. ジアゾ基のままて結合する反応

1.1. 酸化と還元 ジアゾニウム塩をアルカリ性水溶液中で弱い酸化剤、たとえば赤血塩によつて弱く酸化すれば、アリールニトロアミン $\text{ArNH}\cdot\text{NO}_2$ を生ずる。

逆に亜硫酸やそのナトリウム塩で弱く還元すればアリールヒドラジン ArNHNH_2 を生ずる。

これは芳香族ヒドラジン類の有力な製法の一つで、塩化第一スズ、ハイドロサルファイト、氷酢酸中亜鉛末に

* 京都大学工学部工業化学科 (京都市左京区吉田本町)

よつても行いうる。

1.2. カップリング よく知られているように、ジアゾニウムイオンは陽性試薬であるから、被反応物の電子集積部を攻撃する。したがって NH, SH の不共有電子対 (N-N₂⁺, S-N₂⁺ 結合生成) またはこれらの基によつて活性化された炭素 (C-N₂⁺ 結合生成) を攻撃し、アゾ化合物が生ずる。

1.2.1. N-アゾ化合物 ジアゾニウム塩は弱酸性で第一アミン窒素を攻撃し、ジアゾアミノ化合物を、

アルカリ性で第二アミンを攻撃し、ジアゾイミノ化合物を生ずる。

ジアゾニウムパーブロミドはアンモニア水と反応しアジドを生ずる⁵⁾。

アジド窒素が直線構造をしていることは知られているが⁶⁾、この反応で導入される第三の窒素は直線の末端に付加し、ジアゾニウム基の窒素の配列には変りないことが同位元素 N¹⁵ を用いて確かめられた⁷⁾。また、ジアゾニウム塩はアジド陰イオンと反応しても芳香族アジドを

生ずるがこの反応の機構がやはり同位元素 N¹⁵ を用いて

研究され⁹⁾上式のように 85% まで生成物 II を与え、III は 15%、I の可能性はないことが証明された。古典的なジアゾ反応の機構 (たとえばザンドマイヤー反応のごとき置換反応) なら I になるはずである。III は IV のごときペンタセン中間体を通ると考えられる。むしろ反応条件、置換基の種類によつて若干の比率は異なるであろうが、ジアゾ基の窒素は大部分そのまま保存されることがわかつたわけである。なお、話は別であるが、ジアゾ

基の二つの窒素が等価でないことも最近明らかにされた¹⁰⁾。すなわち、同位元素 N¹⁵ で標識したアニリン PhN¹⁵H₂ を PhN¹⁵=NCl に変え、β-ナフトールとカップルさせた後、生成物を塩化第一スズで還元すると、N¹⁵ の 97% はアニリンに残り、1,2-H₂NC₁₀H₆OH には N¹⁵ の含まれないことがわかつた。

この他、ジアゾニウム塩はクロラミン、ヒドロキシルアミンの O-ベンジルエーテルなどによつてもアジドを生ずる。

1.2.2. S-アゾ化合物, O-アゾ化合物 ジアゾニウム塩はチオフェノールやチオナフトール類と反応して比較的安定なチオエーテル ArN:NSAr' を生ずる (チオナフトール, チオフェノールの核にはカップルしない)。

最近、チオエーテル構造を有するチアントレンの氷酢酸懸濁液にジアゾ溶液を加えると、好収率でチアントレン-5-オキシドの得られることがわかつた¹¹⁾。しかしこの反応はニトロ基を有するジアゾニウム塩にかぎられ、たとえば、*o*-NO₂, *p*-NO₂, 2,4-(NO₂)₂ フェニルジアゾニウム塩では反応するが、*p*-カルボキシフェニルジアゾニウム塩では反応が起らない。そしてこの反応で窒素の

発生は認められない (窒素のゆくえは研究されていない)。なおこの反応はベンジチオフェン、フェノキサンチン、10-エチルフェノチアジンでは起らない。

なお O-アゾ化合物は一般に不安定で、ほとんど単離できない。

1.2.3. C-アゾ化合物

a) フェノール類, ナフトール類, ナフチルアミン類 たとえば、*o*-トリジンのテトラゾ化合物とシカゴ酸 (Chicago acid) のカップリングは¹²⁾、次のようである。

これらについては既に別に述べたので省略する^{1a)}。

b) 活性メチレン化合物 たとえばマロン酸エステ

ル、アセチルアセトン、グルタコン酸およびそのエステル、アセトンジカルボン酸、アセトンスルホン酸、 ω -ニトロアセトフェノン、アセトフェノン ω -スルホン酸、環状ケトン、ピラズロン、ニトロバラフィンなどのように、塩基によつて炭素陰イオンを形成する化合物は、ジアゾニウム塩と反応してアゾ化合物を生ずる。たとえば、3-ニトロ4-クロルアニリンのジアゾニウム塩とアセト酢酸 O -クロルアニリドより、ハンザエロー 10G が得られる¹³⁾。

これら生成物はアゾ化合物とヒドラゾンとの間に互変異性平衡があり、たとえばアセト酢酸エステルでは次のようである。

ニトロ基などで特に活性化される場合のほかは、ジフェニルメタンのメチレン基は他分子のジアゾ基とは反応しないけれども、 o -位のジアゾ基とは分子内でカップルする。これは反応が安定な五員環形成という活性化エントロピーの特に大きな反応だからであろう。

e) 炭化水素　　ブタジエン、 β,γ -ジメチルブタジエン、イソプレン、メシチレン、ジュレン、ペンタメチルベンゼンなど特別な炭化水素に対しても強力なジアゾ成分、たとえば 2,4-ジニトロアニリンやピクラミドのジ

アゾニウム塩を用いるときはカップリングが起る¹⁴⁾。

d) 芳香族エーテル類　　ジアゾニウム塩は芳香族エーテル類とカップルするが、一般に反応は起りにくく、強いジアゾ成分を必要とする¹⁵⁾。この反応の特色はカップリングに際してアルコキシル基が水酸基に変ること、たとえば(18)~(20)。カップリングでは、ジアゾニウム塩の付加よりもプロトン脱離がおそく、これが速度を決定する場合がしばしばある¹⁹⁾。したがってカップリングの活性化複合物(3)が比較的すみやかに形成され、複合物濃度が高いと、環上に存在するアルコキシル基は陰性試薬の作用を受けやすいはずであるから、溶液の酸度が低いほど、またジアゾ化合物に存在する電子吸引基が強力であるほど、OR が水酸イオン $\text{RO}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}_2^+\text{Ar} \text{---} \text{H} \quad (\text{a})$ によつて陰性置換されやすくなるのだと説明できよう。

e) カップリングと同時に起る C-C, C-S結合の分裂

p -OH または p -Me₂N をもつフェニルメタン構造の化合物は、ジアゾニウム塩の攻撃によつて容易に p -位で C-C 分裂を起してフェノール、ジメチルアニリンを分離し、そのあとにジアゾニウム塩がカップルしてアゾ化合物を生ずる。たとえば 5% カセイソーダ中では

- 1) p -HO $\cdot$ C₆H₄-CH₂-C₆H₅
- 2) p -HO $\cdot$ C₆H₄-CH(OH)-C₆H₅
- 3) p -HO $\cdot$ C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄·OH- p
- 4) (p -HO $\cdot$ C₆H₄)₂-C-C₆H₅
- 5) p -HO $\cdot$ C₆H₄-CH(OH)-C₆H₄·OH- p

いずれもフェニルジアゾニウム塩により分裂を起して p -オキシアゾベンゼンを生じ、残基は空気などで酸化され、ベンズアルデヒド、アセトンなどとなる²⁰⁾。(1は p -O₂N $\cdot$ C₆H₄N₂Cl または p -HO₂S $\cdot$ C₆H₄·N₂Cl¹¹⁾ によつてはじめて切断される。) 同様に塩酸水溶液中で

- (I) p -Me₂NC₆H₄-CH(OH)-C₆H₅
- (II) p -Me₂NC₆H₄-CH(OH)-C₆H₄NMe₂- p
- (III) p -Me₂NC₆H₄-CH₂-C₆H₄NMe₂
- (IV) p -Me₂NC₆H₄-CH(NH₂)-C₆H₄NMe₂- p
- (V) p -Me₂NC₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄NMe₂- p
- (VI) p -Me₂NC₆H₄-CH₂-C₆H₅
- (VII) (p -Me₂NC₆H₄)₂-CH-C₆H₄·NO₂- o
- (VIII) (p -Me₂NC₆H₄)₂-CH
- (IX) (p -Me₂NC₆H₄)₂-CH-C₆H₄OH
- (X) p -Me₂NC₆H₄-CH(CN)-C₆H₄NMe₂- p
- (XI) p -Me₂NC₆H₄CHO

はいずれも p -O₂N $\cdot$ C₆H₄N₂Cl と反応し、4-ニトロ 4'-ジ

メチルアミノアゾベンゼンを生ずる²⁰⁾。(IとIIはフェニルジアゾニウム塩を用う。XIはごく少量生成。)残基は相当するアルデヒドに酸化される。このほか、*o*, *o'*-ジオキシベンゾフェノン²⁰⁾, *N*-ベンゾイルチロシン²¹⁾でも同様に開裂およびカップリングが起る。

類似構造のスルホキシドやスルホンが反応しないが、スルフィドは同様な反応を示す。たとえば次式に示すようである。

II. ジアゾニウム化合物による芳香族化

この反応ではジアゾ基は種々の他置換基と置換せられ、置換芳香族化合物製造上重要である。芳香族化合物ではしばしばニトロ化、還元、ジアゾ化を経て目的置換基の導入が行われる。

2.1. 水酸基との置換 ジアゾニウム塩の水溶液を加熱するか、速度はおそいが常温で放置するだけでも、多くの場合フェノールが生ずる。

上式のように多くは、副生物が少ない硫酸塩が用いられる。塩酸塩も用いるが、ArClの副生を伴う。硝酸塩は生成フェノール類のニトロ化が起りやすいため用いられない。おもな副反応は生じたフェノール類に対する未反応ジアゾニウム塩のカップリングと芳香族化、およびタール類の生成で、これに対し種々の改良法が報告されている。たとえば、ジアゾニウム塩の濃度を小にしてカップリングの機会を少なくし、同時に生成フェノールが直ちに除去されるように、強く水蒸気を吹き込む方法²³⁾、ジアゾニウム塩溶液を徐々に希硫酸(140°C前後)中に滴下する以前からの方法などがある。たとえば(26)および(27)。

水溶液中におけるジアゾニウム塩の分解は、現在知られている芳香族一次陰性置換(S_N1)反応のほとんど唯一の例²⁶⁾で、酸濃度、水濃度によってその一次速度定数は変らない²⁷⁾。その置換基効果は複雑でハメットの法則を満足しないが、メタ置換基についてはCH₃などで速く、NO₂, Cl, ORなどでおそい²⁸⁾。また*m*-および*p*-アルキル置換フェニルジアゾニウムホウフッ化物、*p*-X·C₆H₄N₂⁺BF₄⁻を水溶液中で分解させた場合、*p*-置換基XがMe < *i*-Pr < *sec*-Bu < *tert*-Buと変る順に速度を増すが、その速度定数の差は最大1.8倍異なるにすぎない。一方メタ置換基ではMe < Et < *tert*-Buの順で、Meは*tert*-Buよりも約4倍もすみやかである。さらに、*m*-置換ではすべて分解を促進するが、*p*-置換ではおくらせる。これらの効果はおもに活性化エントロピーの寄与によることがわかつた²⁸⁾。

なお光分解の場合には、上とは逆に、*p*-NO₂, *p*-Cl, *p*-OHなどは非常に分解を促進している³⁰⁾。またベンゼンやナフタリンの*o*-OHジアゾニウム化合物は光分解すれば、窒素を発生し、カルボキシル基を有する五員環化合物を生ずる³¹⁾。

2.2. アルコキシル基との置換 ジアゾニウム塩をアルコールと加熱すれば主生成物としてフェニルエーテルを生ずる。

おもな副反応としてHとの置換が起り、アルコールはアルデヒドに酸化される。

この両反応の起りやすさは種々の条件によつて異なる³²⁾。たとえばNO₂, Cl, COOHのごとき電子吸引基を有するもの、特にこれらが*o*-位にある時は副反応(水素置換)が著しい(たとえば2,4,6-トリブromフェニルジアゾニウム硫酸塩ではトリブromベンゼン収率

75~78%), アルコールが高級になるほど水素置換の副反応が一般に多くなる³³⁾。カセイアルカリ, ナトリウムアルコール, 亜鉛末, 銅粉を加えると炭化水素のみが得られる。トルイジンや *p*-アニシジンのジアゾニウム塩の塩化亜鉛複塩をメタノール中で加熱すると好収率で *p*-メチルや *p*-メトキシアニソールが得られる³⁴⁾。(ただし, *p*-O₂NC₆H₄N₂Cl・FeCl₃ を乾燥メタノール中で加熱すると, *p*-クロロニトロベンゼンと少量のニトロベンゼンを生ずる³⁵⁾)。また圧力によつても両者の比率は変り, たとえばジアゾ化スルファニル酸をメタノール中で分解する場合, 低圧ではベンゼンスルホン酸のみが, 約 30 気圧で行うとアニソールスルホン酸のみが得られる³⁶⁾。

フェニルジアゾニウム塩酸塩やホウフッ化物をメタノール中で熱して分解した時の生成物を定量的に調べると, 酸性条件では主生成物としてアニソールが得られるが (93%), 酢酸塩の緩衝液中で行う時には反応は複雑となり, 主生成物はベンゼンで少量のアニソール, ジフェニルのほかに, 微量のアズベンゼンをも生成する³⁷⁾。また酸素はこの反応に大きな影響を及ぼす。すなわち, 酸素の存在では生成物は黒カッ色で生成物の収率はジアゾニウム塩をもとにして 30~75% にすぎないが, 完全に酸素のない状態では反応は非常にすみやかで, 生成物は無色, 収率は 98% 以上となる。これらの事実から, かかる分解は酸性条件ではイオンの (8) で, 酢酸塩緩衝液中ではラジカル連鎖機構 (1)——(7) によると考えられた。なお, 反応混合物中にベンゼンを加えてもジフェニルの収率は変わらないから, ジフェニルの生成にラジカル付加機構 $C_6H_5\cdot + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\cdot C_6H_5 + H\cdot$ は考えがたいとされている。

N-ニトロソアセトアニリドは塩酸によりジアゾニウム塩酸塩に, カセイソーダによりジアゾニウム水酸化物に変るが³⁸⁾, 実際にもこのもののメタノール中での分解はジアゾニウム塩のメタノール中の分解に非常によく似て, 硫酸を加える時はほとんどアニソール (収率 75%) を生じ, 水酢酸中では 48% の収率で酢酸フェニルを生

じ, 酸を加えぬ時はほとんどベンゼン (収率 54%) を生ずることがわかつた³⁹⁾。(β-ナフトールが共存すると, ベンゼンを生ぜず, 98% の収率でベンゼンアゾ β-ナフトールが得られる⁴⁰⁾)。以上の事実を総合して次の機構が提案されている。

2.3. アシルオキシ基との置換 (フェニルエステルの生成) ジアゾニウム塩を酢酸中で熱して分解すると, ジアゾ基はアセトキシ基で置換せられ, たとえばフェニルジアゾニウム塩からは酢酸フェニルエステルが得られる (収率 30~50%)。他の酸でも同様に反応する。ホウフッ化物などによりジアゾニウム塩を単離して行う方法もあるが, 一般に収率は悪い。

2.4. 水素との置換⁽¹⁾ 先にも述べたように, アルコールとジアゾニウム塩を中性付近で煮沸しても行いうるが, 一般に還元剤⁽²⁾, たとえばギ酸, ホルムアルデヒド, 次亜リン酸, 亜鉛, 塩化第一スズのアルカリ溶液などを用いる。途中に不安定なジイミンを生ずるといわれる⁴³⁾。

また他の方法として一度ヒドラジンにまで還元し, 次いで硫酸銅または塩化第二鉄で酸化する方法もある。

この水素置換法は, 一見實際上価値がないようにもみえるが, 直接置換で得られぬような化合物, たとえば *m*-ニトロトルエンの合成 (4-トルイジン $\rightarrow$ 3-ニトロ-4-アミノトルエン $\rightarrow$ 3-ニトロトルエン)⁽⁴⁴⁾ などに利用して便利である。

2.4.1. アルコールによる還元 たとえば

m- および *p*-クロルアニリンのジアゾニウム塩酸塩を C_2H_5OD と加熱して還元を行うと、生じたクロルベンゼン中にはほとんどジウテリウムが含まれていないことがわかつた⁴⁸⁾。すなわち還元に使われるのは O-H の水素でなく、C-H の水素であることがわかる。

さてベンジルアルコールによつても還元が行われることから、還元水素は OH に関して α -位の水素ではないかと考えられたが、別の人によつて、やはり α -水素によることが確かめられた⁴⁹⁾。すなわち、種々の異なつた位置にトリチウムを有するメタノールおよびエタノールを合成し、これを *o*-および *m*-ニトロアニリンジアゾニウム塩の還元を用いたところ、 CH_3OT , C_2H_5OT , CH_2TCH_2OH の場合には生じたニトロベンゼン中にはほとんど T が含まれず、 CH_2TOH , CH_3CHTOH の場合だけ環に T が導入される。換言すれば、メタノールの場合のようにメチレン水素が使用できない時のみ、メチル基の水素が使われるといえよう。なおこの場合、ニトロベンゼン中の T の量とアルコール中の T の量から、T と H の同位元素効果を計算し、H は T よりも 7 倍すみやかに反応することも確かめられた⁴⁹⁾。

2.4.2. 次亜リン酸による還元 たえば、

30% の D_2O を含む *m*-ニトロアニリンジアゾニウム塩の溶液に、50% の D_2O を含む次亜リン酸ナトリウムの溶液を加えて還元を行つたところ、生成ニトロベンゼン中にはジウテリウムが見出されなかつた⁵¹⁾。これから還元に使われた水素がベンゼン環の水素だというふしぎな結論が出された。その後、Miklukhin らは⁵²⁾、この還元で使用される水素を確かめるため、*p*-トルイジンジアゾニウム塩酸塩の H_2O の溶液を作り、これを $-5 \sim 5^\circ C$ で次亜リン酸ナトリウムを加えて分解させ、生じたトルエン中に含まれるジウテリウムを調べた。この結果、次亜リン酸ナトリウムを D_2O と長時間 (47~96 hr) 接触させた後に用いた時のトルエン中のジウテリウムの量は、 D_2O と短時間接触後に用いて得たものの含量の約 2 倍となつてることがわかつた。また、ジアゾニウム塩の D_2O 溶液についても同様な結果が得られた。したがつて次亜リン酸ナトリウム中の H-D 交換は還元よりもおそいことがわかる。これに対してリン酸の OH 基の水素原子は瞬間的に D_2O の D と交換することが知られているから、還元に使われる水素原子は P-H

結合の水素でなければならぬ。すなわち還元における活性水素は還元剤中で最も強く結合しているリン上の水素原子である。また硫酸銅は、この交換を促進させることなく、還元の触媒になる⁵³⁾。硫酸銅触媒存在下でもやはり、 D_2O 溶液中でジアゾニウム塩を H_3PO_2 で処理したものは、生成トルエン中にほとんどジウテリウムが見出されないが、 H_2O または D_2O 溶液中 $DPO_2H_2^*$ で処理したものは、いずれもジウテリウムがトルエン中に見出される。以上のことから次亜リン酸によるジアゾニウム塩の還元は、芳香族ラジカルまたはイオンがジアゾ化合物から生じて、これが H-P 結合を分裂させると考えられる。なお、トルエン中にはいつたジウテリウムの量は P-H 結合に存在するジウテリウムの約 30% になつている。

ところで $ArN_2^+HSO_4^-$ ($Ar=p\text{-CH}_3C_6H_4$, $p\text{-MeOC}_6H_4$, $p\text{-O}_2NC_6H_4$, Br_3C_6) の次亜リン酸による還元の速度が研究され、1) 反応速度に再現性の乏しいこと、2) 酸化剤の存在によつて著しく促進されること、3) ヒドロキノン、キンヒドロンなどで禁止されること、の事実から、この反応はイオンのよりもラジカル反応だと考えられた⁵³⁾。そこで次のような $Ar\cdot$ ラジカルを含む機構が考えられる。

開始 $Ar\text{-N=N-Y} \rightarrow Ar\cdot + N_2 + Y\cdot$ ($Y=OPOH_2$, Cl , OH など)

生長 $Ar\cdot + H_3PO_2 \rightarrow ArH + [H_2PO_2]\cdot$

また反応の生成物として、ジフェニル、ターフェニルの生ずることも見出された⁵⁴⁾。

2.4.3. ギ酸誘導体などによる還元 芳香族ジアゾ化合物はギ酸とその誘導体 (塩、エステル、アミド) によつても還元せられる。たとえば 50% ギ酸を銅片の存在でジアゾニウム塩に作用せしめる時は炭化水素を生ずる⁵⁵⁾。

また、2,5-ジクロルアニリンのジアゾニウム塩を無水の塩化亜鉛の複塩として 3 倍量のギ酸アミドと共に粉末にし、水浴上で窒素ガス発生が終るまで加熱し、水蒸気蒸留すれば、*p*-ジクロルベンゼンが単離せられる⁵⁶⁾。この方法は種々のナフタリン誘導体に応用しうる。

同様にカセイアルカリの存在でホルムアルデヒドによつても還元しうる。たとえば、*p*-トルイジン 53.5g を濃塩酸 150cc と水 400cc にとかしてジアゾ化し、これ

* DPO_2H_2 : リンに結合したジウテリウムを有する次亜リン酸

を NaOH 100g, 水 600cc, 氷 500g, 37%ホルマリン 75 cc の混合液中にかくはんしつつ加えて還元すると, 36 ~ 38g (78~82% 収率) でトルエンを得る⁵⁷⁾。

この反応に対しては次のようにヒドロキシフェニルヒドラジン (XII) を通る機構が提案されているが, まだ疑問の点がある⁵⁷⁾。

なおこのフェニルジアゾニウム塩とホルマリンの反応の時に, H_2O の代りに D_2O 中で反応を行うと, 生じたベンゼン中にはジュテリウムが含まれる (変換率 22%)⁵⁸⁾。したがって反応の活性化状態では D 交換が起りえなければならぬ。XII の段階で H-D 交換が起るのかも知れない。水素原子がホルマリンからジアゾニウム塩の芳香族基へ直接移動するという証拠はないが, 銅塩の存在では, かかる可能性が考えられている⁵⁹⁾。

2.4.4. ジアゾニウムホウフッ化物の熱分解 ジアゾニウムホウフッ化物を溶媒なしに熱分解すると, シーマン反応 (Schiemann reaction)⁶⁰⁾ によつて芳香族フッ素化合物が得られるが (2.5.2. 参照), ArN_2BF_4 をアルコールで洗浄する時, このアルコールが十分除去されていないと, 脱アミノの同時に起ることがしばしば報告されている。事実前述のように, これを酢酸ナトリウムを緩衝剤とする中性付近のメタノール中で分解すると, 主として脱アミノ化合物が得られる。これを利用し, ArN_2BF_4 を亜鉛の存在で徐々に沸騰メタノール中に加えることによつて, 種々の化合物につき 70~80% の好収率で脱アミノ化を行いうる⁶¹⁾。たとえば次のアミンのホウフッ化物からの収率をしると, アニリン, 46.5%; *o*-トルイジン, 82.2%; *m*-トルイジン, 73.7%; *p*-トルイジン, 84.8%; *p*-クロルアニリン, 85.2%; *p*-フェネチジン, 71.0%; 3-アミノピリジン, 26.3% である。

2.4.5. 三塩化チタンによる還元 ジアゾニウム塩は三塩化チタン TiCl_3 によつて定量的に還元せられる。これはジアゾ基の定量法として用いうる⁶²⁾。

2.5. ハロゲンとの置換

2.5.1. 塩素または臭素との置換 塩素との置換には通常ザンドマイヤー反応 (Sandmeyer reaction)⁶⁴⁾ が用いられる。すなわち一般にジアゾニウム塩溶液を熱した塩化第一銅溶液に加えると, 直ちに塩素がジアゾ基の代りに導入される。ジアゾニウム塩の塩酸酸性溶液に沈降銅粉を常温に加えても, 直ちに塩素が置換する。(ガッ

ターマン反応, Gattermann reaction)。たとえば,

ザンドマイヤー反応は一般に副反応が多く, 反応の最適条件は各化合物によりかなり異なっている。一般に塩素イオン濃度が少なるほど, 水の濃度が大きなるほど, 副反応 (ジアリール, アゾベンゼン類の生成) は多くなる⁷⁰⁾。また両反応物を冷時長時間放置する時は中間物の銅錯化合物が異なつた方向へ分解したり, 塩化第一銅が還元剤として働き, アゾベンゼンとともに多量のタールを副生する。

また, 常法とは逆に, ジアゾニウム塩溶液中に塩化第一銅溶液を加えた場合にも多量の還元物質を生ずる。これは銅による接触反応と非接触反応* とが競争的に起るためである。安定なジアゾニウム塩, たとえばニトロアニリンとかアミノナフタリンスルホン酸のジアゾニウム塩などでは非接触反応が起りにくから, 少量の塩化第一銅でも, 収量よくザンドマイヤー反応が行える⁷¹⁾。

この反応の触媒は塩化第一銅が最もすぐれているが, *p*-ニトロアニリン, *p*-クロルアニリンのような電子吸引基をもつアミンのジアゾニウム塩では, 他の金属 (たとえば, Co, Ni, Fe) の塩化物を用いてもかなりの収率で反応し, また塩化第二銅を用いても収率はほとんど変わらない (Körner-Contardi の置換反応)⁷²⁾。また, 触媒を用いずとも, 特にヨウ化水素酸の時にはかなりの量の目的物が得られる (グリース反応, Griess reaction)。

本反応の機構については数多くの研究が報告されている。種々の反応条件, ジアゾニウム塩の構造 (ジアゾ基の陽性の程度) などに応じて, 反応の様子は複雑に変化し, 特に副反応生成物は種類, 量, ともにかなりの差異を示すため, 一般的な機構 (たとえばラジカル反応か, イオン反応か) を定めることは困難のようである。

しかし, 適当な条件のもとでは, ジアゾニウムイオンと塩化第一銅のそれぞれについて速度は一次で

*おそらく還元やヒドロキシ化

$$v = k [\text{ArN}_2^+][\text{CuCl}]/[\text{Cl}^-]^2 \quad (48)$$

で示される⁷³⁾。また、 $p\text{-NO}_2 > p\text{-Cl} > \text{H} > p\text{-Me} > o\text{-Me} > p\text{-OMe}$ の順に速度は減ずる⁷³⁾。ゆえに機構は次のようであると思われる。

このほか、Hodgson⁷⁴⁾は錯イオン CuCl_4^- に配位した Cl^- が通常の求核的置換によつて ArN_2^+ の N_2 と置換すると考え (副反応はラジカル機構 $\text{ArN}_2^+ + e \rightarrow \text{ArN}_2\cdot \rightarrow \text{Ar}\cdot + \text{N}_2$; $\text{Ar}\cdot + \text{Ar}\cdot \rightarrow \text{Ar}-\text{Ar}$; $\text{ArN}_2\cdot + \text{Ar}\cdot \rightarrow \text{ArN}:\text{NAr}$), Waters⁷⁵⁾ は次式のようなラジカル機構を考えているが、速度論的な考え方

としては確実だとは思われない。

また、ジアゾニウム塩の塩化亜鉛複塩を適当な不活性溶媒(たとえば、エーテル、ベンゼン、トルエン)中でかくはんしながら還流すると、分解して、相当する芳香族塩化物が得られる⁷⁶⁾。この方法では加水分解を起させる水酸イオンがないから、フェノール類の副生も少なく、収率は良好(60~80%)である。また、たとえば2,2'-ジアミノジフェニルのような、通常の方法では多量のフェノール類を生ずるものでも、その複塩(HgBr_2 , SbCl_3 , AsCl_3)を乾燥し、溶媒なしで分解すれば、好収率(70~80%)で相当する塩化物や臭化物が得られる⁷⁷⁾。また、 p -ニトロフェニルジアゾニウム塩の塩化第二鉄複塩を少量の乾燥メタノール中で分解した場合にも、 p -ニトロクロルベンゼン(収率88%)が生ずる³⁵⁾。なお、この時脱アミノも同時に行われ(p -ニトロアニソールは生じない)、少量のニトロベンゼンが生ずると同時に、アルコールはアルデヒドになる(他のアルコール類を用いても同様な結果を得るが、イソプロピルアルコールの場合だけアセトンを生ずる)。

臭素置換は塩素置換の場合とほとんど変わりなく、またはこれよりも容易に反応する。この場合は硫酸塩または臭化水素酸塩を用いる。たとえば、

2.5.2. フッ素との置換 特別の場合⁸⁰⁾を除いて、フッ素置換には上述(2.5.1.)の方法は用いられない。

い。フッ素置換の一方法は、アルカリ溶液中でジアゾニウム塩をピペリジンにカップルさせて単離し、これを濃フッ化水素酸中で分解することである⁸¹⁾。

しかし最も普通の方法は、ジアゾ溶液にホウフッ酸を加えて比較的安定で難溶性の芳香族ホウフッ化物を単離し、溶媒なしで熱分解する方法である。これをシーマン反応(Schiemann reaction)⁸⁰⁾という。その収率は相当変化があるが、80~50%程度の場合が多い。たとえば

収率のきわめて低いもの(たとえば p -カルボキシフェニルジアゾニウムホウフッ化物から常法では p -フロル安息香酸を得られない⁸⁵⁾)を収率の高いもの(たとえば p -ニトロフェニルジアゾニウムホウフッ化物)と混合して分解し、低収率のものはおそらく高収率反応によつて活性化されるのでその収率を増し、逆に高収率のものは低収率のものが希釈剤として反応を緩和にし、両フッ素化合物を得る方法が報告され⁸⁶⁾、 p -クロル安息香酸の収率40%が得られたという。

芳香族ジアゾニウムホウフッ化物を一酸化炭素や一酸化炭素発生体と一緒に加熱すると、フッ化アシルが生ずる。たとえば、無水メタノール200部を塩酸ガスで飽和し、反応器中の空気を窒素で置き換え、ニッケルカルボニル70部を加え、徐々に $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{BF}_4$ 60部を加えると、窒素を発生し、フッ化ベンズイル13部が得られる。またニッケルカルボニルの代りに一酸化炭素を用いる時は、1000気圧にして反応させる⁸⁷⁾。

一般にジアゾニウムホウフッ化物の熱分解は用いる溶媒の種類により種々の方向へ進む。たとえば $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$ について、溶媒なしではシーマン反応によりフロルベンゼンを生ずるが、水溶液中ではフェノール²⁹⁾を、メタノール中で亜鉛が共存するとベンゼン⁶¹⁾を、酸性メタノール中ではアニソール³⁷⁾を、中性メタノール中では主としてベンゼンと少量のアニソールとジフェニルとタールを生じ³⁷⁾、ニトロベンゼン中ではフロルベンゼン(11%)

と *m*-ニトロジフェニル (6%)⁸⁸⁾ を、安息香酸エチル中ではフロルベンゼン (13.2%) と *m*-カルベトキシジフェニル (4%) と安息香酸フェニルエステル (10%)⁸⁸⁾ を、フェニルトリメチルアンモニウムホウフッ化物中ではフロルベンゼン (22%) と *m*-フェニルジメチルアニリン (2%) と *p*-フェニルジメチルアニリン (0.6%) および少量のジメチルアニリンを生ずる⁸⁸⁾。

2.5.3. ヨウ素との置換 グリース反応 (Griess reaction) により容易に置換する。すなわち、ジアゾニウム硫酸塩の溶液をヨウ化カリウム溶液と混合するだけで直ちに窒素を発生し、ヨウ素が環に導入される。たとえば、

しかしこの場合でも塩酸塩、臭化水素酸塩を用いると、塩化物、臭化物を副生する。

2.6. シアン基との置換 芳香族酸製造に便利な方法で、ザンドマイヤー反応や、時にはガッターマン反応により行われるが、塩素や臭素置換に比し副反応が多い。その実験例は

この置換の時に、 Ni(CN)_2 を用いてしばしば好収率が報告されている⁹²⁾。しかし、他の金属シアン化物ではほとんど効果がない。

2.7. ニトロ基との置換 電子吸引基の存在する場合には、過剰の亜硝酸によってグリース反応と似た反応が起こり、ジアゾ基がニトロ基で置換される⁹³⁾。たとえば、*p*-ニトロフェニルジアゾニウム塩から、*p*-ジニトロベンゼンが 80% の収率で得られる⁹⁴⁾。また、亜硝酸第二水銀とジアゾニウム硝酸塩との複塩 (PhN_2NO_3)₂·Hg(NO₂)₂ を銅塩の存在で分解し、ニトロベンゼンが得られる⁹⁵⁾、ホウフッ酸塩を過剰の亜硝酸溶液中で銅で分解してもニトロ化合物が得られる⁹⁶⁾。ジアゾニウム塩溶液に sodium cobaltinitrite $\text{Na}_3\text{Co(NO}_2)_6$ を加えると複塩を析出するが、この微粉末を常温で亜硝酸ナトリウム、硫酸銅、酸化第一銅の水溶液中に徐々に加えながら加え、60~80% の好収率で相当するニトロ化合物が得られる⁹⁷⁾。また、固体のジアゾニウム硫酸塩を単離し⁹⁸⁾ (濃硫酸に亜硫酸ナトリウムをとかし、これにアミンの水酢溶液を加えてジアゾ化、30min 後にエーテルを加えて硫酸塩を析出させ、ろ過、エーテルで洗浄)、この濃厚水溶液を亜硫酸ナトリウム、硫酸銅、亜硝酸ナトリ

ウムの水溶液中に徐々に加えながら加えると、直ちに分解が起こり、種々の化合物につき 60~80% の収率で相当するニトロ化合物を与える⁹⁹⁾。たとえば、

2.8. アミノ基との置換* ジアゾニウム塩は、アルカリ性で黄血塩によって還元すると、約 60% の収率でアミノ化合物を生ずる¹⁰¹⁾。アントラキノン系化合物では特に容易である。また、電子吸引基を有するもの(たとえば、ジアゾベンゼンスルホン酸)は、*p*-トルイジン塩酸塩と水溶液中でほとんど定量的に、ジアゾ基とアミノ基の交換を行う¹⁰²⁾。

2.9. イソシアナ酸基との置換 シアン酸カリウムを用いてガッターマン反応により収率が低い置換を行う。

たとえば、

2.10. -SCN, -SeCN 基との置換 この反応もロダンカリを用い、ザンドマイヤー反応により行える。グリース反応によっても好収率(数値の記載なし)が報告せられている。たとえば、

この反応では触媒は銅に限らず、種々のものが用いられ¹⁰⁵⁾、特にコバルトは銅以上の良い結果を与える。同様に -SeCN とも置換する¹⁰⁶⁾。

2.11. -SH, -S-, -SR, -Se- 基との置換 ジアゾニウム塩はイオウ化合物とカップルするが、このものは非常に不安定なため激しく分解し、芳香族イオウ化合物を生ずる。たとえばアニリンのジアゾニウム塩の塩酸性溶液に硫化水素を通ずるか、または硫化アンモニウムを加え、生じた沈殿を氷冷して徐々に分解すると、ジフェニルスルフィドを生ずる。これを還元すればチオフェノールが得られる。たとえば、

同様に、

K_2S を用いる時は直ちにチオフェノールが生ずる。同

*便宜上ジアゾ基とアミノ基の置換反応と考えてここに分類する。

の生ずることは古くより知られており、また、種々の条件でのジアゾニウム塩の分解にも常に少量のジアリールが副生する。したがってジアリールの合成は、これらの中からジアリールの生成量を最大にするような条件を見つけることで、多くの研究者により種々の溶媒、還元剤が用いられている。中でも、亜鉛末、銅粉、メタノールなどがよく用いられる。たとえばジアゾベンゼン硫酸塩を、銅粉を懸濁させた無水酢酸中に加え、50%の収率でジフェニルが得られ¹³⁹⁾、また希塩酸中でジアゾ化した o -ニトロアニリンを、亜鉛末を加えた熱硫酸銅溶液中(沈降銅粉)に加えることによつて、60%の収率で o 、 o' -ジニトロジフェニルが得られている¹³¹⁾。

Atkinson は種々の還元剤を調べ、酸化第一銅のアンモニア性溶液で還元する時は、アントラニル酸のジアゾニウム塩から90%の収率でジフェン酸の生ずることを見出した¹³²⁾。アントアントロンはこの様な方法でつくら

れる¹³³⁾。なお、ジフェン酸をかなり大量に製するには、水酢酸中、水酸化第一銅が用いられる。

dl -テトラクロルジフェン酸も同様に合成される¹³⁵⁾。

2.15.2. アルカリ性反応(ゴンベルグ反応) Gomberg, Bachmann は少量の水でジアゾ化したアミンを、ベンゼンやニトロベンゼン中で強くかくはんしながら濃厚なカセイソーダ中へ注ぎ、ジアリール合成の一般的な方法を明らかにした¹³⁶⁾。これをゴンベルグ反応(Gomberg reaction)という。この方法は、カセイソーダの代りに酢酸ナトリウムを用いても同様に好結果が得られる¹³⁷⁾。電子吸引基を有するものでは後者のほうが高収率のようである。

種々の置換ベンゼン類のフェニル化速度および配向に関して最近多くの研究がなされている¹³⁾。反応はラジカル機構によると考えられ、これらの配向は、置換過安息香酸類の分解など芳香族ラジカルの攻撃する反応とよく一致しており、そのラジカル源とはあまり関係しないことが知られている¹³⁸⁾。このほかフェニルジアゾニウム塩の分解をこの条件で行う時、四塩化炭素が存在するとクロルベンゼンが、クロホルムが存在すればヘキサクロ

ルエタンが単離され¹³⁹⁾、ビニル重合の開始されることも確かめられ¹⁴⁰⁾¹⁴¹⁾、いずれもラジカル機構を支持する。

最近、ベンゾトリクロリドを、 p -ニトロ過酸化ベンゾイルから発生した p -ニトロフェニルラジカルで攻撃した場合、 m -化合物が多量に生ずることから、ラジカルにも極性が存在することが考えられている¹⁴²⁾。ただし、ゴンベルグ反応の条件で、 p -ニトロフェニルジアゾニウム塩から発生した p -ニトロフェニルラジカルは、ニトロベンゼンを攻撃する場合、 o : m : p =34: 23: 43¹⁴³⁾、ピリジンを攻撃する場合、 α : β : γ =24: 9: 45¹⁴⁴⁾である。これはベンゾトリクロリドの場合には、 CCl_3 基は主として感応効果のみがラジカル攻撃の配向を決定するに対して、 NO_2 基の場合には、感応効果よりも共鳴効果がラジカル攻撃の配向を決定するので、攻撃するラジカルが多少陽性となつても、あまり m -配向は起らないで、おもに NO_2 の o -と p -位へ置換するのだと考えれば、説明できる。

フェニルジアゾニウムホウフッ化物の、ニトロベンゼン中、安息香酸エチル中、フェニルトリメチルアンモニウム塩中での分解の時には、芳香族炭素陽イオンが発生するらしく、前述(2.5.2.)のように、通常の陽性置換で m -配向のこれらの化合物は、 m -位でフェニル化される。しかし、フェニルトリメチルアンモニウム塩のように、通常100% m -配向のものでも若干の p -フェニル化合物が単離される点からみると、幾分は、フェニルラジカルも発生するのではないと思われる。

アンモニア水中で、新しく作った酸化第一銅でジアゾニウム塩を還元する時は、構造によつてジアリールの生成する場合と、アゾ化合物の生成する場合とがある。

しかもいずれも高収率で生成する。たとえば、環に Cl 、 COOH などのある時は、ジアリール類を、 CH_3 や H の時は対称アゾ化合物を生成する¹⁴⁵⁾(ザンドマイヤー反応におけるおもな副反応物としてこれらが生ずる場合にも、やはり同様な傾向がみられる)。 o -や p -ニトロアニリンのジアゾニウム塩とアントラニル酸のジアゾニウム塩を混合して同条件で還元する時、生成物は、別々に還元した時の混合物であるが、アニリンとアントラニル酸のジアゾ化物混合物を還元する時は、予期されるアゾベンゼンとジフェン酸の他に、2-カルボキシアゾベンゼンが生成し¹⁴⁶⁾、しかも、このアゾ基の窒素はジアゾ化アントラニル酸の窒素であることが、同位元素 N^{15} による追跡でわかつた¹⁴⁷⁾。

2.16. 環化 ジアゾ基が分解脱離して $\text{C}-\text{C}$ 結合を生じ、それが芳香環またはその一部を形成するような場合には、容易に環化が起る。ジアゾ基の窒素が失われ

ずに環化の起る場合もあり、キノリン、インダゾール、ベンズトリアゾール、ベンズトリアジン、チオジアゾールなどの誘導体が得られる。たとえば、インダゾール、インダゾロンの合成は、

しかし、これらについては種類も多いため、別の機会に述べることにする¹⁴⁹⁾。

2.16.1. フルオレンン誘導体 2-アミノベンゾフェノン類をジアゾ化し、水溶液中で加熱すると環化し、

フルオレンン類が得られる。これは Graebe-Ullman のフルオレンン合成といわれている¹⁵⁰⁾。一般に上式に示したように、置換基 R_1 が2の位置にあるものと4にあるものと2種類生ずる。副反応物として XIV も生ずる。形式的にはゴンベルグ反応と似ているが、反応機構は全く別のものである。すなわち、前者はアルカリ液中で行われ、前述のごとくラジカル反応と考えられるが、後者は酸性液中の加熱分解によつて生じ、収率も非常によく、ゴンベルグ反応の条件で行うと収率は非常に悪い¹⁵¹⁾。すなわち、この反応はほとんどイオンの機構によつて進むと考えられる。

De Tar ら¹⁵²⁾は XIII ($\text{X} = \text{BF}_4$, $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{H}$, CH_3 , NO_2) について種々の条件での XIV と XV の収率を比較した。結果は、1) いかなる条件でも全収率 [XIV + XV] はほぼ 100% である。2) 反応温度による影響はほとんどない。3) NaCl , NaBr などの塩類の影響は比較的少ない。4) pH が大になると速度定数は大きくなるが、酸素の吸収も大になり、収率は減ずる。5) 硫酸銅を加えても影響はない。しかし銅粉を加えると、フルオレンンの

収率を増し(約 60% → 約 70%)、フェノール類の生成量を減ずる(約 30% → 約 20%)。6) $\text{R}_2 = \text{NO}_2$ のときは、 H や CH_3 のときに比してフルオレンンの収率が減ずるが、これは陽性攻撃が行われにくくなるためと考えられ、もしラジカル的な攻撃なら、Hey ら¹⁵³⁾の結果から考えて逆になるべきである。7) 置換基効果が比較的少ない(炭素陽イオンの反応性が強大なため、選択性がなくなるためかと思われる¹⁵⁴⁾)。しかしこの反応もアルカリ中で行うと、窒素発生速度は大となるが、酸素吸収も大となり、酸中におけるよりも機構がかなり複雑となり、フルオレンンの収率は減ずる。また、反応液中にベンゼンを加えると、窒素発生速度は著しく増大する。したがつかかる条件ではやはり大部分ラジカル的な反応と考えられる。

全く同様に、*o*-ジアゾジフェニルメタン誘導体 (XVI) からはフルオレン誘導体¹⁵⁵⁾が得られるし、*o*-ジアゾジフェニルエーテル誘導体 (XVII) からはジベンズフラン誘導体¹⁵⁶⁾が、*o*-ジアゾジフェニルサルフィド (XVIII) からはジベンズチオフェン^{150a)}ができる。しかし、*o*-ジアゾジフェニルスルホン (XIX) では環化が起らない^{151a)}。

このほか 2-ジアゾ-2-メチルジフェニルからもフルオレンが合成され¹⁵⁷⁾、2-ジアゾ-2',4-ジメチルジフェニルからはほとんど定量的に 2-メチルフルオレンが合成されている¹⁵⁸⁾。

また、*o,o'*-ジアミノジフェニルをテトラゾ化して、還元剤(たとえばハイドロサルファイト)を加えるとカルバゾールを生ずる¹⁵⁹⁾。しかし、フルオレンン合成など

と同様の条件で *o*-ジアゾジフェニルアミンを環化しようとする、C-C 結合は生ぜず、ジアゾイミノ化合物を生じ、360°C に加熱して始めてカルバゾールが生成する¹⁶⁰⁾。

2.16.2. フェナントレン誘導体 α -フェニル- o -アミノケイ皮酸 (XX) をジアゾ化し、銅粉の存在で分解すると、93%の収率で 9-カルボキシフェナントレンを生ずる (ブシヨル反応, Pschorr reaction)¹⁶¹⁾。これは加熱により脱炭酸し、フェナントレンを生ずる。この反応もフルオレノン合成と同様に、希薄酸性水溶液中ではイオンの機構によると思われる、分解窒素の発生速度も簡単な一次式で表わされる¹⁶²⁾。ただ前者と異なるのは銅粉によつて大に収率の増すこと (銅粉がなければ含窒素環状化合物を多量に生ずる)、反応温度を上げるとフェナントレンの収率が増し、含窒素化合物が減ることである。むしろ、トランス誘導体では環化が起らない。たとえば、カルボキシル基がなければトランスの方が安定なため、フェナントレンは生じない¹⁶³⁾。

最近 Hey らはこの環化にジアリール合成の方法を応用し、複素環と芳香族環の間に環化結合を作るのに成功している¹⁶⁴⁾。

2.17. メーヤワイン反応 メーヤワイン反応 (Meerwein reaction) は、芳香族ジアゾニウム化合物 ArN_2X と、脂肪族不飽和化合物の反応で置換 α -ハロ- β -アリールパラフィン、またはアリールオレフィンを生ずる反応である¹⁶⁵⁾。

この反応は簡単なエチレン類、芳香族エチレン類、 α 、 β -不飽和カルボニル (またはニトリル)、キノン類、アセチレン類、共役二重結合を有する化合物におよんでおり、 α 、 β -不飽和化合物の例としてケイ皮酸エステル、クマリン類、アクリル酸類、マレイン酸類、アクリロニトリル類、ケイ皮ニトリル類があげられる。なお、ケイ皮酸類は反応後に脱炭酸される。メーヤワイン反応の例として(83)、(84)をあげる。

最近、 ArN_2X として 2,4-ジクロルフェニルジアゾニウム塩酸塩を用い、メーヤワイン反応の条件で反応液中にベンゼンを加えると、2,4-ジクロルジフェニル (収率 29%) の生ずることが見出され、芳香族二重結合とも反応する例が示された¹⁶⁸⁾。この反応はアセトン水溶液中、酢酸ナトリウムの存在で行われ、触媒として塩化第二銅を用いる。本反応の機構については最近多くの研究¹⁶⁹⁾が行われ、実際に触媒として働くのは次式によつて生ずる塩化第一銅であること

塩素イオンの必要であることなどがわかった。また、本反応に必要な第一銅イオンは少量 (0.05 当量以下) であること、塩素イオン濃度がかなり高いにかかわらずメーヤワイン反応条件ではザンドマイヤー反応はわずしか起らぬこと、しかしもしオレフィンを加えぬ時は同条件でかなりのザンドマイヤー反応の起ることもわかった。

このように、メーヤワイン反応にはザンドマイヤー反応に似た機構が考えられるが、一方ではベンゼンの芳香族化が起り、またオレフィンへの付加の配向がラジカル的に説明されている¹⁷⁰⁾という、イオンとラジカルの二つの考え方があるようにみえる。しかし、反応の主要段階に銅を含むイオンやジアゾニウムイオンが関係しているということと、反応の最後の段階での攻撃体がフェニルラジカルであるということは矛盾していないと考えられる。

p -ニトロアニリンのジアゾニウム塩とブタジエンのメーヤワイン反応で、ブタジエンの片方の端の炭素を C^{13} で標識し、次式で (a)、(b) を生ずる速度の等しいことから、このメーヤワイン反応には炭素同位元素効果のないことがわかった¹⁷¹⁾。

反応性に富むラジカルほど水素引抜反応における水素同位元素効果は少ないことと似て¹⁷²⁾, かかる炭素への付加においても, 反応性の大な *p*-ニトロフェニルラジカルは同位元素効果が少ないとして説明される。

2.18. グリニャール試薬との反応 グリニャール試薬はジアゾニウム塩と反応するとき, 窒素を発生し, 次式のような反応が起る¹⁷³⁾。

たとえば, フェニルジアゾニウム塩酸塩と塩化亜鉛との複塩 40g のエーテル懸濁液を, 臭化フェニルマグネシウム (33g のブロムベンゼンより作る) のエーテル溶液に氷冷かくはん下に加えると, シフェニル 8g を生ずる (収率 25%)。同様に *p*-ジブロムベンゼン, α -ブロムナフタリン, 臭化エチル, 臭化ベンジルのグリニャール試薬についてもフェニル化生成物が得られている。反応はジアゾニウム塩から生ずる芳香族炭素陽イオンとグリニャール試薬からの炭素陰イオンとの結合であると思われる, したがって反応は激しい。

2.19. ジアゾニウム塩からケトン, アルデヒドの合成 前述のメーヤワイン反応と似て, ジアゾニウム塩とヒドロキシイミノアセトンとの反応では,

のような二重結合炭素での置換が行われる¹⁷⁴⁾。オキシム RCH=NOH も同様な構造を有することからみて, 次式のようにアミンからアルデヒドやケトンを合成することが考えられ, 実際行われた¹⁷⁵⁾。

多くのジアゾニウム塩は容易にホルムアルドキシム, アセトアルドキシム, プロピオンアルドキシムなどと反応し, またアセトアルデヒドセミカルバゾンも同様に容易に芳香族化される。芳香族化オキシム (したがってこれより生ずるアルデヒドまたはケトン) の収率は反応条件によりかなり異なるが, 種々の置換アニリン類から, 相当する置換ベンズアルデヒド類, 置換アセトフェノン類, 置換プロピオフェノン類が大体 30~60% の収率で得られる。なお, 反応 (88) はアルカリ性溶液で行われたが, 本反応 (90) は弱酸性 (pH 5.5~6.0) が好適のようである。しかし, 酸性では一般に触媒 (硫酸銅と亜硫酸ナトリウム) が必要で, 理由はよくわからないが,

特に亜硫酸ナトリウムによつて反応は促進され収率は大きな (ジアゾニウム塩 1 モルに対し 0.032 モルが最適で, 多過ぎてはかえつて害になる)。塩化第二銅も触媒として用いるが, 硫酸ニッケルでは収率が約半分になる。

2.20. 黄血塩存在での反応 フェニルジアゾニウム塩水溶液に黄血塩を加えると, 直ちに窒素を発生し, 常温またはそれ以下で 4-フェニルアズベンゼンを生ずる¹⁷⁶⁾。そしてこの反応はあらかじめジアゾニウム塩溶液を酢酸ナトリウムで pH 4~5 にしておくことと収率が非常に増し, 重炭酸ナトリウム, 炭酸ナトリウムなどで最初から中性にしておくこととタールしか得られない。なお, 反応後に赤血塩が残るから, これはジアゾニウム塩の還元反応である¹⁷⁷⁾。

この反応の特色は 1) 全収率は 20% 程度であるが, 加える順序を逆にしても収率は変らないし (ザンドマイヤー反応との相違), 2) 少量のニトリルを生じ, 3) フェノール類, Ar-Ar , 脱アミノ生成物を生じない。また, 4) ジアゾニウム硫酸塩の代りに塩酸塩を用いても ArCl は生じない。さらに, 5) アニリン, トルイジンなどの時は上式による計算量の黄血塩を用いばよいが, *p*-クロルアニリンのときは, アミン 1 モルに対し 2 モルの黄血塩を用いると収率はほとんど 2 倍になるなどである。以上の事実は通常の芳香族ラジカルとの反応とも, また芳香族陽イオンの反応とも異なっている。

o- および *p*-トルイジンのジアゾニウム塩からは生成物 XVI , XVII が得られ, 異性体は生じないし, Ar-Ar , $\text{Ar-N}_2\text{-Ar}$ 型の誘導体も生じない。*p*-クロルアニリンでも同様である¹⁷⁷⁾。置換フェニル基がラジカルとして, または陽イオンとして攻撃するかどうかはわからないが, いずれの場合も, 芳香基はアズまたはジアズ基の *o*- または *p*-位に置換しており, CH_3 または Cl の *o*- や *p*-位でないことは興味がある。

III. 環置換反応

3.1. 陰性置換²⁶⁾ ジアズ基は強い感応および共鳴的な電子吸引効果を示し, 特に *o*-, *p*-位に対して強い。

この点でトリメチルアンモニウム基とは若干異なっている。その活性化力は次のようにニトロ基よりもさらに強く、 $-N\equiv N^+ > NO_2 > +NMe_3 > H$ の順といわれる¹⁷⁸⁾。したがってたとえば、2,3-ジニトロ-4-メトキシアニリンは、塩酸中でジアゾ化すると直ちに 2-位置の NO_2 基が Cl と交換する¹⁷⁹⁾。

また、2,4-ジニトロアニリンのジアゾニウム塩は、アルカリ性になると直ちに o - NO_2 基を OH 基と置換し、ジアゾオキシドになる。

シーマン反応を大量に行う時、ジアゾニウムホウフッ化物にはしばしば食塩が混在し、このため生成物にクロルフロルベンゼン類が見出されるが、これは次式のごとき陰性置換反応 $XXIII \rightarrow XXV$ によるものであろう¹⁸⁰⁾。
[$XXIII \rightarrow XXIV$ が主反応]

この $F \rightarrow Cl$ 置換は溶液中では起らず、熱分解の時に起る。しかし、熱分解そのものとは無関係なことは、たとえば $XXIII$ を塩化リチウムとともに、 $XXIII$ の融点と分解点の間の温度に少時加熱すると、ほとんど XXV のみを生ずることからわかる。この置換はまた、混在する食塩の量とともに増し、食塩を大過剰に用いると、 $XXVI$: $XXIV=3:1$ となる。なお、この置換は種々の例より、 N_2BF_4 基に対して o -位のフッ素についてのみ起り、 m -や p -位のフッ素は置換する場合でも 2% 以下にすぎない。これは活性化複合物における o -位置置換基の陰陽電荷間の静電的相互作用によると思われる。臭化カリウム混在では少量の相当する臭化物がえられるが、塩化カリウム、シアン化ナトリウムの存在では、激しい分解が起り、タールを生ずる。

3.2. 陽性置換 ジアゾニウム塩は陽性が強い

め、また一般に不安定なため、環置換は行いにくいが、強酸性溶液中で行くと、ジアゾオキシドの形で安定化されている時には置換しうる。ナフタリン、アントラセン誘導体でジアゾ基のないほうの環へは若干置換が行われる。

文 献

- 1) a) 小方: 化学の領域 **9**, 451 (1955); b) **10**, 223 (1956)
- 2) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 I, p. 482
- 3) 有機合成化学協会編: “有機化合物合成法” **4**, p. 87, 技報堂 (1951)
- 4) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 215
- 5) Noeltling, Michel: *Ber.* **26**, 86 (1893)
- 6) Clusius, Weissner: *Helv. Chim. Acta* **35**, 1548 (1952)
- 7) Clusius, Hürzeler: *Helv. Chim. Acta* **37**, 383 (1954)
- 8) *Org. Syntheses* **31**, 14
- 9) Clusius, Hürzeler: *Helv. Chim. Acta* **37**, 798 (1954)
- 10) Holt, Bullock: *Nature* **165**, 817 (1950); *J. Chem. Soc.* **1950**, 2310
- 11) Gilman, Swayampate: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2163 (1956)
- 12) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 191
- 13) PB 60905; 有機合成化学協会編: “ドイツ有機合成技術”, II, p. 279, 丸善 (1954)
- 14) たとえば Meyer, Tochtermann: *Ber.* **54**, 2283 (1921); Smith, Paden: *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2169 (1934)
- 15) たとえば Meyer, Lenhardt: *Ann.* **398**, 74 (1913); Schoutissen: *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4541 (1933)
- 16) Hund, Bonner: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3241 (1949)
- 17) Haginiwa, Murakoshi: 葉誌 **73**, 287 (1953)
- 18) Haginiwa, Murakoshi: 葉誌 **71**, 1490 (1951)
- 19) Pütter: *Angew. Chem.* **63**, 188 (1951); Zollinger: *Helv. Chim. Acta* **38**, 1597, 1617, 1623 (1955)
- 20) Ziegler, Zigeuner: *Monatsh.* **79**, 42 (1948); Zigeuner, Ziegler: *ibid.* **80**, 359 (1949); Ziegler, Zigeuner, Wiesenberger, Kainzner: *ibid.* **82**, 238 (1951); Ziegler: *Chem. Abst.* **47**, 365 (1953); Ziegler, Snatzke: *Helv. Chim. Acta* **84**, 278 (1953); Ziegler, Schauenstein, Zima: *ibid.* **84**, 287 (1953)
- 21) 赤堀, 大野, 関: 日化 **72**, 905 (1951)
- 22) Rege, Airan, Shah: *Chem. Abst.* **43**, 2599 (1949)
- 23) Lambooy: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5327 (1950)
- 24) *Org. Syntheses* **23**, 11
- 25) *Org. Syntheses* **29**, 63
- 26) Bunnett, Zahler: *Chem. Revs.* **49**, 273 (1951)
- 27) Pray: *J. Phys. Chem.* **30**, 1417, 1477 (1926);

- Crossley, Kienle, Benbrook: *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1400 (1940)
- 28) Cain, Nicoll: *J. Chem. Soc.* **1902**, 1412
- 29) Lewis, Miller: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 429 (1953)
- 30) Seyewetz, Mounier: *Compt. rend.* **186**, 953 (1928)
- 31) de Jonge, Dijkstra, Braun: *Chem. Abst.* **44**, 2942 (1950)
- 32) Remsen: *Ber.* **18**, 65 (1885); Hantzsch, Jochem: *ibid.* **34**, 3337 (1901); Hantzsch, Vock: *ibid.* **36**, 2061 (1903)
- 33) 小方: “有機反応論” p. 538, 丸善 (1955)
- 34) 由良, 宇野, 永坂: 工化 **54**, 231 (1951)
- 35) Dombrovskii, Stadnichuk: *Chem. Abst.* **50**, 5548 (1956)
- 36) Shober: *Am. Chem. J.* **15**, 379 (1893)
- 37) De Tar, Tretzky: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1745 (1955)
- 38) Hantzsch, Wechsler: *Ann.* **325**, 226 (1902)
- 39) De Tar: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1446 (1951)
- 40) Huisgen, Horeld: *Ann.* **562**, 137 (1949)
- 41) Kornblum: “*Org. Reactions*” **2**, p. 262
- 42) Kelley: *Science* **117**, 379 (1953)
- 43) Goldschmidt: *Ber.* **46**, 1529 (1913)
- 44) 有機合成化学協会編: “有機化合物合成法” **7**, p. 106, 技報堂 (1955)
- 45) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 784
- 46) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 471
- 47) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 I, p. 137
- 48) Rekasheva, Miklukhin: *Chem. Abst.* **46**, 8624 (1952)
- 49) Melander: *Chem. Abst.* **46**, 7534 (1952)
- 50) *Org. Syntheses* **21**, 30
- 51) Alexander, Burge: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 876 (1948)
- 52) Miklukhin, Rekasheva: *Chem. Abst.* **47**, 4855 (1953)
- 53) Kornblum, Cooper, Taylor: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3013 (1950)
- 54) Alexander, Burge: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3100 (1950)
- 55) Tobias: *Ber.* **23**, 1631 (1890)
- 56) Mainkur: *Chem. Abst.* 10365 (1955)
- 57) Brewster, Poje: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2418 (1939)
- 58) Miklukhin, Rekasheva: *Chem. Abst.* **49**, 3049 (1955)
- 59) W. A. Waters: “*Chemistry of Free Radicals*” Clarendon Press (1946)
- 60) Balz, Schiemann: *Ber.* **60**, 1186 (1927); Roe: “*Org. Reactions*” **5**, p. 193
- 61) Ree, Graham: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6297 (1952)
- 62) Rathsbury: *Ber.* **54 B**, 3183 (1921)
- 63) Becker: *Anal. Chem.* **22**, 185 (1950)
- 64) Cowdrey, Davies: *Quart. Revs.* **6**, 358 (1950)
- 65) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 170
- 66) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 I, p. 169
- 67) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 I, p. 176
- 68) *Org. Syntheses* **32**, 23
- 69) *Org. Syntheses* **35**, 34
- 70) Pfeil: *Angew. Chem.* **65**, 155 (1953)
- 71) Tobias: *Ber.* **19**, 1628 (1886)
- 72) Contardi, Mor: *Chem. Abst.* **17**, 2109 (1923); Hodgson: *J. Soc. Dyers & Colourists* **42**, 367 (1926)
- 73) Cowdrey, Davies: *J. Chem. Soc.* **1949**, 48
- 74) Hodgson: *J. Chem. Soc.* **1941**, 770; **1942**, 376, 720; **1944**, 18
- 75) Waters: *J. Chem. Soc.* **1942**, 266
- 76) 小田, 中野, 磯田: 京大化研報 **20**, 62 (1950)
- 77) Schwechten: *Ber.* **65**, 1605 (1932)
- 78) *Org. Syntheses* **24**, 22
- 79) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 I, p. 141
- 80) I.G.: D.R.P. 600, 706
- 81) Wallach: *Ann.* **235**, 255 (1886); Wallach, Heusler: *ibid.* **243**, 219 (1888)
- 82) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 249
- 83) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 390
- 84) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 395
- 85) Dippy, Williams: *J. Chem. Soc.* **1933**, 1466
- 86) Brunton, Suschitzky: *J. Chem. Soc.* **1955**, 1035
- 87) Linville: *Chem. Abst.* **45**, 2505 (1951)
- 88) Nesmeyanov, Makarova: *Chem. Abst.* **42**, 5440 (1948)
- 89) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 469
- 90) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 800
- 91) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 I, p. 560
- 92) Hodgson, Heyworth: *J. Chem. Soc.* **1949**, 1131; Korczynski, Fandrich: *Compt. rend.* **183**, 421 (1926)
- 93) Bucherer, Fröhlich: *J. prakt. Chem.* **132**, 104, 120 (1931)
- 94) Meisenheimer, Patzig: *Ber.* **39**, 2566 (1906)
- 95) Hantzsch, Blagden: *Ber.* **33**, 2551 (1900)
- 96) Starkey: *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1479 (1937); 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 295
- 97) Hodgson, Marsden: *J. Chem. Soc.* **1944**, 22
- 98) Hodgson, Ward: *J. Chem. Soc.* **1947**, 127; Hodgson, Marsden: *ibid.* **1947**, 325
- 99) Hodgson, Mahadevan, Ward: *J. Chem. Soc.* **1947**, 1392
- 100) *Org. Syntheses* **28**, 52
- 101) Mai: *Ber.* **25**, 372 (1892); Griess: *ibid.* **9**, 1659 (1876); *Ann.* **137**, 81 (1866); Curtius: *Ber* **26**, 1263 (1893); Pechmann, Frobenius: *ibid.* **28**, 171 (1895)
- 102) Griess: *Ber.* **15**, 2190 (1882)
- 103) Gattermann, Cantzler: *Ber.* **23**, 1225 (1890); **25**, 1086 (1892)
- 104) Burawoy, Turner: *J. Chem. Soc.* **1953**, 959
- 105) Korczynski: *Bull. soc. chim. Fr.* **29**, 283 (1921)

- 106) たとえば Keimatsu, Yokota, Suzuki: 薬誌 **52**, 961 (1932); *Chem. Abst.* **27**, 2434 (1933); Challenger, Peters, Halevy: *J. Chem. Soc.* **1926**, 1651, 1654
- 107) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 770
- 108) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 313
- 109) Leukardt: *J. prakt. Chem.* **41**, 179 (1890)
- 110) *Org. Syntheses* **27**, 81
- 111) Gattermann: *Ber.* **32**, 1136 (1899)
- 112) Landsberg: *Ber.* **23**, 1454 (1890)
- 113) Bamberger, Storch: *Ber.* **26**, 473 (1893)
- 114) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 II, p. 658
- 115) Bart: D. R. P. 250,264; *Ann.* **429**, 55 (1922); Hamilton, Morgan: "*Org. Reactions*" **2**, p. 415
- 116) Gattermann, Wieland: "*Die Praxis des Organischen Chemikers*" p. 254 (1952)
- 117) Gilmann, Svigoon: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3586 (1939)
- 118) Barber: *J. Chem. Soc.* **1930**, 2048
- 119) *Org. Syntheses* **26**, 60
- 120) D. R. P. 522, 892
- 121) Doak, Freedman: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5656 (1951)
- 122) Voigt: *Chem. Abst.* **42**, 1236 (1948)
- 123) Doak, Freedman: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5658 (1951); Freedman, Doak: *ibid.* **75**, 4905 (1953); Kosolapoff: "*Org. Reactions*" **6**, p. 273
- 124) Nesmeyanov: *Ber.* **62**, 1010 (1929); Nesmeyanov, Kahn: *ibid.* **62**, 1018 (1929); Brit. P. 638,565, *Chem. Abst.* **44**, 9478 (1950)
- 125) Nesmeyanov, Kozeschkov, Klimova: *Ber.* **68**, 1877 (1935); Kocheskov, Nesmeyanov, Klimova: *Chem. Abst.* **30**, 4834 (1936)
- 126) Kocheskov, Nesmeyanov, Gipp: *Chem. Abst.* **30**, 4834 (1936)
- 127) Gilman, Yablunky: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 949 (1941)
- 128) Nesmeyanov, Makarova: *Chem. Abst.* **48**, 622 (1954)
- 129) Sokolisky, Nikolenko: *Chem. Abst.* **47**, 2723 (1953)
- 130) Knoevenagel: *Ber.* **23**, 1226 (1890)
- 131) Niementowski: *Ber.* **34**, 3325 (1901)
- 132) Atkinson, Lawlor: *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1704 (1940); Atkinson, Lawlor, Heath, Kimball, Read: *ibid.* **63**, 730 (1941); Atkinson, Holmhansen, Nevers, Marino: *ibid.* **65**, 476 (1943)
- 133) Macrae, Tucker: *J. Chem. Soc.* **1933**, 1520
- 134) 邦訳 *Org. Syntheses* 合冊 I, p. 235
- 135) *Org. Syntheses* **31**, 96
- 136) Gomberg, Bachmann: *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 2339 (1924); Gomberg, Pernert: *ibid.* **48**, 1372 (1926); Bachmann, Hoffman: "*Org. Reactions*" **2**, p. 224
- 137) Elbs, Haworth, Hey: *J. Chem. Soc.* **1940**, 1284
- 138) Hey, Stirling, Williams: *J. Chem. Soc.* **1955**, 3953
- 139) 古家, 小田: 工化 **59**, 485 (1956)
- 140) Price, Durham: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2508 (1942)
- 141) Blomquist, Johanson, Sykes: *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 2446 (1943)
- 142) Dannley, Sternfeld: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4543 (1954)
- 143) De Tar, Kazimi: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3842 (1955)
- 144) Haworth, Heilbron, Hey: *J. Chem. Soc.* **1940**, 349
- 145) Vorländer, Meyer: *Ann.* **320**, 122 (1901)
- 146) Atkinson, Reynolds, Murphy: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1397 (1950)
- 147) Holt, Hopson: *J. Chem. Soc.* **1952**, 4251
- 148) *Org. Syntheses* **29**, 54
- 149) たとえば Saunders: "*The Aromatic Diazo Compds. and their Tech. Applications*" p. 241 (1949)
- 150) a) De Tar, Sagmanli: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 965 (1950) b) Hey, et. al: *J. Chem. Soc.* **1953**, 3
- 151) Hey, Mulley: *J. Chem. Soc.* **1952**, 2276
- 152) De Tar, Relyea: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1680 (1954)
- 153) Augood, Hey, Williams: *J. Chem. Soc.* **1952**, 2094; **1953**, 44
- 154) Brown, Nelson: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6292 (1953)
- 155) Fischer, Schmidt: *Ber.* **27**, 2784 (1894)
- 156) Graebe, Ullmann: *Ber.* **29**, 1876 (1896)
- 157) Mascarelli, Gatti: *Chem. Abst.* **29**, 4351 (1935)
- 158) Mascarelli, Longo: *Chem. Abst.* **32**, 4564 (1938)
- 159) Täuber: *Ber.* **26**, 1703 (1893)
- 160) Graebe, Ullmann: *Ann.* **291**, 16 (1896)
- 161) Pschorr: *Ber.* **29**, 496 (1896); Leake: *Chem. Revs.* **56**, 27 (1956)
- 162) De Tar, Chu: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1686 (1954)
- 163) Taylor, Hobson: *J. Chem. Soc.* **1936**, 181
- 164) Hey, Osbond: *J. Chem. Soc.* **1949**, 3164
- 165) Müller: *Angew. Chem.* **61**, 179 (1949); Coyner, Ropp: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2283 (1948); Braude, Fawcett: *J. Chem. Soc.* **1951**, 3113
- 166) *Org. Syntheses* **31**, 80
- 167) *Org. Syntheses* **34**, 1
- 168) Dickerman, Weiss, Ingberman: *J. Org. Chem.* **21**, 380 (1956)
- 169) Kochi: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5090 (1955); **78**, 1228 (1956)
- 170) 小方: "有機反応論" p.544, 丸善 (1955)
- 171) Repp, Raaen: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4484 (1954)
- 172) Urry: *Reports of the Org. Div. of Am. Chem. Soc. Sympos.* Denver, Colo., June. 1951, p. 30
- 173) 小田, 中野: 京大化研報 **19**, 91 (1949)
- 174) Borsche: *Ber.* **40**, 737 (1907)
- 175) Beech: *J. Chem. Soc.* **1954**, 1297
- 176) Saunders, Waters: *J. Chem. Soc.* **1946**, 1154
- 177) Ford, Waters, Young: *J. Chem. Soc.* **1950**, 833
- 178) Bolto, Miller: *Chem. & Ind.* 640 (1953)
- 179) Meldola, Eyre: *J. Chem. Soc.* **81**, 988 (1902)
- 180) Finger, Oesterling: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2593 (1956)