非ベンゼノイド芳香族化合物

Non-benzenoid Aromatic Compounds

大 田 正 樹*

Masaki OHTA

I. ま え が き

芳香族性 (aromatic character, aromaticity) という言葉は元来ベンゼンを母体とするいわゆる芳香族化合物の特性に対して用いられたものである。ベンゼンの芳香族性については古くから Kekulé, Armstrong, Baeyer, Bamberger, Thiele らによって古典原子価標による理論が呈出されたが、いずれも満足すべきものではなかった。その後電子説の発展に伴って芳香族性と電子構造の関連から Robinson らの “aromatic sextet” なる概念が生れさらに芳香族性に関する共鳴理論、あるいは Hückel らの量子論的理論が提出された。かように芳香族性の本性が明らかになるにしたがってその適用範囲が単にベンゼン系の化合物のみに止らず、複素環化合物全般にもおよび、さらに以下に述べるような非ベンゼン系の化合物にも適用されるようになり、非ベンゼノイド芳香族化合物という語が生れた。かような化合物の代表的なものとしてはトロポロン、アズレン、フェロセンあるいはメソイオン化合物があげられ、これらの化学についてはすでにしばしば総説として紹介されているが現在なお活発な研究が行われ、新しい化合物が相ついで報告されている。筆者はさきに本誌にその一端を紹介したが¹⁾ 以下少しく全般的な問題と最近文献に現われているものについて述べて見たい。

II. 芳香族性と構造的特性

まず芳香族性²⁾とはいかなる性質か、またどんな構造のものが芳香族性を示すかについて歴史的の経緯をたどって見る。芳香族性という語は特殊な構造を有する環状

系を母核とする一群の化合物について用いられるもので、一般に不飽和度がいちじるしく大であるにも拘らず不飽和の性質が少なく、また種々の化学変化にさいしてこの母核を維持する傾向の大きいのが特性である。ベンゼン系の芳香族化合物ではベンゼン核はきわめて安定で強い試剤の作用によってもこわれることがない。しかし芳香環はどれもベンゼン環のように安定であるとは限らず、酸やアルカリなどで容易に環が開裂するようなものもあり、芳香環の安定度に対するはっきりした限界を定めることはできない。ベンゼン核がなぜ安定であるかという理論について古くから議論され、現在の量子力学的の共鳴理論に到達しているが詳細については敬遠することとし、つぎに芳香族化合物とはどんな構造のものかについて二三の人の定義をあげて見ると

i) 環内に少なくとも二つの共役二重結合を有し、これらが多少なりと相互に作用するような環状不飽和化合物 (W. Baker)³⁾

ii) 大きい共鳴エネルギーを有する環状化合物で環のすべての原子が唯一つの共役系に関与している (Dewar)⁴⁾

iii) 完全に共役した、平面構造の単環オレフィンにおいては $(4n+2)\pi$ 電子を有するものが大きい共鳴エネルギーを有し、芳香族性を示す。(Hückel)⁵⁾

これらの中現在 Hückel の定義が広く引用されてベンゼン系化合物のみならず、複素環状化合物をはじめ他の芳香族化合物にも適用し得るので最も適切な定義と考える。要するに芳香族性を示すためには環が平面構造を有することと環を構成する各原子に關係する $(4n+2)$ 個の π 電子が環全体に非局在化していることが必要である。ここで Hückel の $(4n+2)\pi$ 電子則について少しく述べて見たいと思う。これは分子軌道法の理論か

* 東京工業大学有機化学教室 (東京都目黒区大岡山 1)

ら生れたもので $n=1$ の場合はベンゼンの芳香族性に関する Robinson の “aromatic sextet” の概念に相当し、三つの環状共役二重結合の6個の π 電子がベンゼンの平面の上下に新しい軌道を作っていると考える。別ないい方をすればベンゼン核の6個の炭素原子の持つ P_z 電子が非局在化 (delocalization) しているのである。この非局在化の程度 (非局在化エネルギーの大小) が環の安定度すなわち芳香族性の大小の尺度と考えることができる。 $n=0$ すなわち 2π 電子によって芳香族性を示すかどうかについても最近報告があり、これについては後にのべる。単環の場合 $n=2$ あるいはそれ以上の場合の芳香族化合物については未だ実例を見ない。

III. ベンゼノイド芳香族化合物と

非ベンゼノイド芳香族化合物

ベンゼン系化合物の芳香族性の理論における aromatic sextet の 6π 電子はベンゼン環の6個の炭素原子によって供給されたものであるが複素環の場合でもピリジンのように環状に共役する三つの二重結合を有する6員環も aromatic sextet を形成して芳香族性を示す。さらに 6π 電子の中 2π 電子が環原子の有する lone pair である場合すなわちチオフェンのように二つの二重結合を有し、かつ lone pair を有するイオウ原子をふくむ五員環もやはり芳香族性を示す。

$X = O, S, NH$

かような考えのもとにはほとんどすべての複素環の芳香族性がベンゼン環の場合と全く同じ立場から検討され、体系づけられている。かように環原子の π 電子が非局在化する以前にすでに6個存在するような化合物をベンゼノイド芳香族性化合物 (古典芳香族性化合物ともいう)。これに対して環原子の π 電子の数が6よりも少ないかまたは多く、非局在化すると6になって芳香族性を示すような化合物があり、かようなものは非ベンゼノイド芳香族化合物 (または非古典芳香族化合物) と呼ばれている。

筆者は非ベンゼノイド芳香族化合物を π 電子 sextet 形成の型式からつぎの三つの型に分類している。

A. $(5+1)\pi$ 型: この型に属するものは非局在化前に5個の π 電子が存在し、非局在化に当って核外から1個の π 電子が加わって sextet を形成するものでシクロペンタジェニルアニオン (3.1), フルベン (3.2), ジアゾシクロペンタジェン (3.3), フェロセン (3.4) などがこれに属する。

B. $(7-1)\pi$ 型: この型に属するものは非局在化前に7個の π 電子が存在し、非局在化に当って核外に1個の π 電子が出て sextet を形成するものでシクロヘプタトリエニウムカチオン (トロピリウムカチオン) (3.5), トロポロン (3.6), シドノン (3.7) などがこれに属する。

C. $(5.7)\pi$ 型: 双環性化合物でケクレ式で表した場合におのおのの環がそれぞれ5個および7個の π 電子を持ち (両環に共通の炭素の π 電子は両方の環の π 電子系に属すると考えるから分子内の π 電子総数は10個である) 後者から前者に1個の π 電子が移って両環が sextet を形成して芳香族性を示すものでアズレン (3.8) がその代表的なものである。

以上の非ベンゼノイド芳香族化合物において aromatic sextet に π 電子1個を供給する $-\text{CH}-$ を $=\text{N}-$, $=\text{NR}-$, $=\text{O}-$ などで置換えるか、または π 電子2個を供給する $-\text{CH}=\text{CH}-$ を $-\text{NH}-$, $-\text{NR}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ などで置換えてもやはり aromatic sextet を形成するために芳香族性が予想され、理論的に可能な非ベンゼノイド芳香族化合物の数はきわめて多数になる。かような複素環系の非ベンゼノイド芳香族化合物は現在多くの人によって合成が企てられ、芳香族性が検討されている。さらに多環性化合物の芳香族性についても検討されている。

非ベンゼノイド芳香族化合物についてはすでに多くの人による総説^{3,6)}があるのでなるべく重複を避け、以下比較的最近の研究成果についてのべることにする。

IV. $(5+1)\pi$ 型化合物

この型の化合物としては cyclopentadienyl anion, ferrocene, fulvene などをおげることができる。シクロペンタジェンの共鳴エネルギーは 3 kcal/mole にすぎないがそのアニオンの共鳴エネルギーは 42 kcal/mole と計算されている。ジアゾシクロペンタジェン (4.1) は Doering によってシクロペンタジェニルリチウムと α -トルエンスルホン酸から合成された安定な

赤色の液体であるがこれはつぎに示す共鳴によって安定化している⁷⁾。

フルベンについては Bergmann の総説⁸⁾があり、シクロペンタジエン鉄すなわちフェロセンおよび関連化合物については Pauson をはじめ数多くの総説⁹⁾があるのでここでは省略することとする。なお以上のシクロペンタジエン系化合物の hetero-analogue については現在まだ知られていない。

V. (7-1) π 型化合物

1. トロポノイドおよびそのヘテロ類似体 七員環化合物であるトロポン (5.1) およびトロポロン (5.2) は非ベンゼン系芳香族化合物の代表的なものでこの系統の化合物の化学は外国においてはステピタチン酸、コルヒチン、日本においてはヒノキチオールという天然物の研究からはじまったものであるが研究はこの七員環のトロポノイド化合物の芳香族性の問題に発展し、特に野副博士一派のアニオノイドおよびカチオノイド置換反応に関する広汎な研究は有機化学にトロポノイドの化学という新しい分野を開拓した。トロポノイドの化学についてはすでに多くの総説¹⁰⁾があるのでここでは割愛することとし、本稿ではトロポノイドのヘテロ類似体について述べる。トロポンのカルボニル酸素および1つの $-\text{CH}=\text{CH}-$ をヘテロ原子で置きかえたものはトロポンと isoelectronic でつぎの一般式 (5.3), (5.4) で表わされる。

これらの化合物はピロン、チオピロン、ピリドン、ピリドンイミンをはじめとしてほとんどが既知のものでその芳香族性は古くから認められているが現在なお多くの研究が報告されている。最近これらのタイプの化合物の合成に関する研究が発表されているが、たとえば Schönberg ら¹¹⁾は 2,6-ジフェニル-4-ピロン (5.5) に塩化チオニルを作用させた後チオ酢酸で処理して 2,6-ジフェ

ニル-4-チオピロン (5.6) を得ている。

また Mayer¹²⁾ は tetrahydrothiapyran (5.7) をイオウと熱して thiapyran-2 H, 2-thione (5.8) を得、これをアルカリで加水分解して thiapyran-2 H, 2-one (5.9) を得ている。

この環外 C-S 結合の加水分解は一度塩化第2水銀と錯化合物を作らせたのち、炭酸ナトリウム溶液で処理することによっても好結果が得られている¹³⁾。4-ピロンの環内の酸素原子をイオウで置換させて thiapyran-4 H, 4-one (5.10) を得るには 4-ピロンを水硫化アルカリで処理することによって目的を達することができる¹⁴⁾。また 4-ピロンはアミンと処理すると対応するピリドン誘導体 (5.11) が得られる。

3-オキシ-4-ピロン (5.12) および 3-オキシ-2-ピロン (5.13) が対応するピロンの酸化によって得られることが古くから知られているがこれらの化合物は pseudo-

tropolone (heterotropolone) と考えることができ、この見地から Mayer¹²⁾ はこれらの化合物を合成し、トロポンと物理的ならびに化学的性質を比較している。その一部を 表 1 に示す。

表 1

	α -トロポロン	3-オキシ-4-ピロン	3-オキシ-2-ピロン
mp		49°C	118°C
溶解性	良	良	良
塩化鉄反応	赤色	赤青色	緑褐色
ジアゾメタン	$2-\text{CH}_3\text{O}$	$3-\text{CH}_3\text{O}$	$3-\text{CH}_3\text{O}$
ブロム化	3-Br	2-Br	4-Br
ニトロ化	3-NO ₂	2-NO ₂	4(5)-NO ₂
ニトロソ化	5-NO	2-NO	—

なおこれら化合物の反応性に関しても、たとえば 2,6-ジメチル-4-ピロンの光照射によって (5.14) に示すカ

ゴ型化合物の得られること¹⁵⁾,あるいはのちにのべるように4-チオピロンから数種の構造的に興味ある化合物の得られることは注目値する。

(7-1) π 型化合物の特殊なものとして通常の共有結合構造式では表わすことのできないメソイオン化合物と呼ばれる一群の化合物がある。これについては筆者はさきに総説を「化学と工業」に載せたのでここでは最近の研究を二三紹介することとする。

新しいメソイオン化合物として Hoegerle¹⁶⁾ は N-アミノ-2-ピリドンにホスゲンを用いて (5.15) のような化合物を合成している。5.15 はアルコール中で3日間煮沸するとウレタン化合物 (5.16) になる。

Lawson¹⁷⁾ らは 2-ピリドン-N-酢酸に無水酢酸を用いてメソイオン化合物 (5.17) を得ている。

筆者らはさきにシドノンの芳香族性を検討する目的で種々の置換反応を試みたがシドノンを無酢と臭素で臭素化するさい酢酸ナトリウムを加えないと mp 94°C の構造不明の物質が得られることを認めたが最近 Stanfield¹⁸⁾ はこの物質はオキサジアゾロン誘導体 (5.18) であることを報告しているが生成機構は分らない。

4-ブロム-3-フェニルシドノン (5.19) のグリニャール化はできないと報告されていたが筆者らはそのグリニャール化に成功し、これから無水酢酸との反応によって4-アセチル誘導体 (5.20) を得た¹⁹⁾。また 5.19 とブチルリチウムから得られる4-リチウムシドノン (5.21) と炭酸ガスから3-フェニルシドノン-4-カルボン酸 (5.22) を得た²⁰⁾。

2. トロピリウム塩およびヘテロトロピリウム塩

1891 年に G. Merling はシクロヘプタトリエン (トロピリデン) (5.23) に臭素を作用させて得られる二臭化物を熱すると臭化水素を放って C₇H₇Br の組成の黄色結晶の得られることを報告したがそれから 63 年後 Doering ら²¹⁾ はこの実験を追試し、この化合物が Hückel によって量子力学的に存在を予想されていたトロピリウム塩 (5.24) であることを明らかにした。トロピリウム塩の合成法としてはつぎに示す四つの方法がある。

以上の外シクロヘプタトリエンカルボン酸を種々の酸化剤で処理してもトロピリウム塩が得られるが収率は 20~40% である²⁵⁾。

トロピリウム塩の構造は主として赤外線吸収スペクトルおよびラマンスペクトルの解析ならびに化学的性質から証明されているが最近 Volpin ら²⁶⁾ は ¹⁴CH₃N₂ を用いて ¹⁴C でラベルしたトロピリウム塩を合成し、これに臭化フェニルマグネシウムを作用させて生じるフェニルシクロヘプタトリエンを酸化して得た安息香酸の ¹⁴C の割合からトロピリウム塩の炭素の equivalency を証明している。また D をラベルしたトルエンを electron impact して得た fission products の mass spectra の検索から、このさい中間に生成するものは従来考えられたベンジルイオンではなく、トロピリウムイオンであると考えられるようになったことも興味がある²⁷⁾。

トロピリウム塩の heteroanalogues としては古くからピリリウム塩 (5.25) が知られているが、この fluoro-borate (5.25: X=BF₄) にアミンあるいは硫化ナトリウムを作用させるとそれぞれ対応するピリジニウム塩 (5.26) およびチアピリリウム塩 (5.27) が得られる²⁸⁾。

また Luttringhaus ら²⁹⁾はつぎに示す経路で 1-thia-naphthalinium perchlorate (5.28) を合成している。

VI. (5.7) π 型化合物

この型に属する代表的化合物はアズレンを母体とするアズレノイドおよびその heteroanalogue である。アズレンはその顕著な青緑色から 1864 年 Piesse によって名付けられたものであるが 1936 年に至って Pfau ら³⁰⁾によってはじめて純粋に単離され、構造が確定した。アズレンの式としては二つのケクレ式 (6.1) のほかに dipolar 式 (6.2, 6.3) が提出されている。(6.3) 式はアズレンの置換反応が 1-および 3 位にのみ起こること、およびアズレニウムカチオンが (6.4) の構造を有することから提唱されたものである。

アズレノイドの化学については現在までに多くの紹介があり、合成に関する総説³¹⁾もあるのでここでは省略することとするが最近 Hafner³²⁾ はピリリウム塩にシクロペンタジエンナトリウムを作用させて好収率でアズレン誘導体 (6.5) を得ている。

アズレンの heteroanalogue (ヘテロアズレン heteroazulene またはプソイドアズレン Pseudoazulene といわれる) については最近非常に多くの報告がある。Armit & Robinson³³⁾ は彼らの提出した aromatic sextet の仮説を実証する目的で indenoquinoline 誘導体 (6.6) をメチル化して (6.7) を得ているがこれはヘテロアズレンの最初のものといえる。

ついで Anderson ら³⁴⁾はつぎに示す経路で azabenzazulene (6.8) を合成し、Treibs ら³⁵⁾は同じく (6.9) を合成している。

野副氏³⁶⁾はトロポロンメチルエーテル (6.10) にグアニジンまたはチオ尿素を作用させてアザアズレン誘導体 (6.11, 6.12) を合成している。

Maitlis³⁷⁾ はインドール誘導体 (6.13) にアセチルアセトン作用させて (6.14) を合成し、これはヘテロアズレンとしているがこのものの電子状態が果してアズレンと isoelectronic であるか否かについて疑問の余地がある。また Abramovitch³⁸⁾ は 2-(*o*-ニトロフェニル)-ピリジン (6.15) をシュウ酸第一鉄と加熱して化合物 (6.16) を得、このものをメソイオン化合物と考えているが筆者はむしろヘテロアズレンと考える。

類似の化合物として Buu-Hoi³⁹⁾ らは 2-アミノピリジンと α -ブロムケトンから化合物 (6.17) を合成している。

Los ら⁴⁰⁾は化合物 (6.18) から出発して多数のヘテロアズレンを合成している。たとえばジアゾメタンの作用によっても化合物 (6.19) を得ている。

定化はトロポンと同じ原理によるものといえる。

さらに Breslow ら⁴⁸⁾はジフェニルアセチレンとジアゾ酢酸エステルから得られるジフェニルシクロプロペニルカルボン酸エステルを第三ブチルエステル (7.5) となし、これをカリウムブチラートと deuterio *t*-BuOH 中で還流すると D-H 交換の起ることから中間に生じるシクロプロペニルアニオン (7.6) もまた安定であるといっている。

VIII. その他の芳香族化合物

以上のべてきたものはいずれも Hückel の $(4n+2)$ π 電子則にあてはまるものであるが最近この法則ではあてはまらない芳香族化合物の一群が報告されている。

Dimroth ら⁴⁹⁾は下の一般式で示す反応によって一つの環内に 8 ケの π 電子を有する一連の化合物 (8.1) を合成し、これがかなり安定で二重結合試薬とも反応しないことを報告しているがこれに関して Schönberg ら⁵⁰⁾は (8.1) (X=S) は実際は (8.2) の構造であろうと報告している。

その他アニリンとフェニルアジドを熱して得られる安定な化合物 (8.3)⁵¹⁾ や dithiadene (8.4)⁵²⁾ はいずれも 8 π 電子を有する化合物で (8.4) の共鳴エネルギーは 28 kcal/mol と計算されている。興味ある化合物としてジアセチルアセトンと五硫化リンの反応で得られる化合物に対して従来 (8.5) 式が与えられていたが X 線解析の結果、これは平面構造を有し、且 non-bonded resonance で安定化した (8.6) の構造であることが明らかにされた⁵³⁾。

フルベンの vinylog であるヘプタフルベン (8.7) は Doering ら⁵⁴⁾によりノルカラジエンカルボン酸アミドからつぎのようにして合成された赤色の物質であるが非常に不安定であると報告されているがこれは (8.8) の

構造を取り得ないためであろう。ヘプタフルベンの heteroanalogue と考えられるものにつぎの (8.9)⁵⁵⁾ あるいは (8.10)⁵⁶⁾ がある。

フルバレン (8.11) は Brown によって芳香族性が予想されている化合物であるがその合成は未だ成功していない。最近 Kosower⁵⁷⁾はシクロペンタジエンとピリジンを臭素で処理して得られる ylid 化合物 (8.12) の光分解のさいに得られる不安定な化合物が (8.11) ではないかと報告している。

ヘプタフルバレン (8.13) は Doering らによってトロピウム塩から合成され、分子軌道法による計算の結果では不安定であると予言されていたが実際は酸の存在では重合するがヘプタフルベンよりはるかに安定であることが分った。また水素化熱の測定からもかなりの共鳴エネルギーを有することが認められている。ヘプタフルバレンの heteroanalogue と考えられるものにつぎの (8.14) および (8.15) があげられる。後者は piezochromic 性を有すると報告されている。

最後に未だにその芳香族性が問題となっている化合物としてシクロブタジエン (8・16), ペンタレン (pentalene) (8・17), ヘプタレン (heptalene) (8・18) 等があげられる。

(8-16)

(8-17)

(8-18)

シクロブタジエン核を有する化合物としてはジフェニレン誘導体が古くから知られているがその他の誘導体を得る多くの試みはいずれも不成功に終わっている⁵⁸⁾。(8・16)に関する理論的取り扱いの結果からこの化合物が安定に存在する可能性は小さいが最近 Nenitzescu⁵⁹⁾はつぎの反応では中間にベンゾシクロブタジエンが中間に生成するものと考えている。

また 1,2-diiodobenzocyclobutene (8・19) にエタノール中ヨウ化ナトリウムを作用させると *cis-trans* 転換が起るがこの場合も中間にベンゾシクロブタジエンの生成が考えられている⁶⁰⁾。また最近化合物 (8・20) をニッケルカルボニルと処理して得られる $C_8H_{12}NiCl_2$ なる化合物が N. M. R. スペクトルの解析などからテトラメチルシクロブタジエンのニッケル錯塩であると報告されていることも注目すべきことであろう⁶¹⁾。

(8-19)

(8-20)

ペンタレンに関しても多くの理論的取扱いがなされており、その安定性についての推論もまちまちであるが、実際にこれを合成しようとする試みは全て失敗している。ジベンゾペンタレン (8・21) は Blood ら⁶²⁾および Chuen ら⁶³⁾によって合成されているがかなり不安定で重合し易いと報告されている。

(8-21)

(8-22)

ヘプタレン誘導体もごく最近まで合成できなかったが Hafner ら⁶⁴⁾によって (8・22) の構造のものが合成され、これはかなり安定であると報告されている。

文 献

- 1) 本誌 16 185 (1958)
- 2) W. Baker, *Perspective in Organic Chemistry* (Editor, A. R. Todd) (1956); Interscience Publ. N. Y.

- 3) W. Baker, "Non-benzenoid aromatic hydrocarbons", *J. Chem. Soc.* **1945** 258
- 4) M. J. S. Dewar, "The Electronic Theory of Organic Chemistry" 1949
- 5) E. Hückel, *Z. Physik.* **70** 204 (1930)
- 6) 中川, 化学 **11** 7 (1954)
- 7) W. von E. Doering, C. H. De Puy, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5955 (1953)
- 8) E. D. Bergmann, *Progress in Organic Chemistry* **3** 81 (1955)
- 9) (a) P. L. Pauson, *Quart. Rev.* **9** 391 (1955), (b) 化学 **14** 2 17 (1959)
- 10) 野副, 化学と工業 **11** 737 (1958)
- 11) A. Schönberg et al., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 6312 (1958)
- 12) R. Mayer, *Chem. Ber.* **90** 2362, 2369 (1957)
- 13) G. Travesso, *Chem. Ber.* **91** 1224 (1958)
- 14) R. Mayer, *Chem. Tech.* **90** 418 (1958); cf *Angew. Chem.* **70** 635 (1958); G. Travesso, *Chem. Ber.* **91** 1224 (1958)
- 15) P. Yates et al., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 6150 (1958)
- 16) K. H. Hoegerle, *Helv. Chim. Acta.* **41** 548 (1958)
- 17) A. Lawson, D. H. Miles, *Chem. & Ind.* **1958** 461
- 18) F. S. Stansfield, *J. Chem. Soc.* **1958** 4781
- 19) 大田, 加藤, **78** 1653 (1957)
- 20) 橋本, 加藤, 大田, **79** 172 (1958); 加藤, 大田, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32** 282 (1959)
- 21) W. von Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 3203 (1954)
- 22) M. J. S. Dewar et al., *J. Chem. Soc.* **1956** 2026
- 23) M. J. S. Dewar et al., *ibid.* **1956** 2021
- 24) J. J. Dauben et al., *J. Am. Chem. Soc.* **79** 4557 (1957)
- 25) M. J. S. Dewar et al., *J. Chem. Soc.* **1958** 55
- 26) M. E. Volpin et al., *Chem. & Ind.* **1958** 1261
- 27) P. Rylander et al., *J. Am. Chem. Soc.* **79** 842 (1957)
- 28) K. Dimroth et al., *Chem. Ber.* **90** 1668 (1957)
- 29) A. Luttringhaus et al., *Naturwiss.* **44** 587 (1957)
- 30) A. St. Pfau, Pl. Plattner, *Helv. Chim. Acta.* **19** 858 (1936)
- 31) M. Gordon, *Chem. Revs.* **50** 140 (1952)
- 32) K. Hafner, H. Kaiser, *Ann.* **618** 140 (1958)
- 33) J. W. Armit, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1925** 1604
- 34) A. G. Anderson, J. Tazuma, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3455 (1952)
- 35) W. Treibs et al., *Ann.* **581**, 54 (1953)
- 36) T. Nozoe, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **76** 3352 (1954)
- 37) P. M. Maitlis, *Proc. Chem. Soc.* **1957** 354
- 38) R. A. Abramovitch, *Chem. & Ind.* **1957** 422

- 39) N. P. Buu-Hoi et al., *Compt. rend.* **243** 2090 (1956)
- 40) M. Los et al., *Proc. Chem. Soc.* **1957** 352
- 41) W. Treibs, W. Schroth, *Z. Angew. Chem.* **71** 71 (1959)
- 42) R. Mayer, V. Weise, *Naturwiss.* **45** 312 (1958)
- 43) G. V. Boyd, *Chem. & Ind.* **1957** 1244
- 44) G. V. Boyd, *J. Chem. Soc.* **1959** 55
- 45) J. D. Roberts et al., *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4579 (1952)
- 46) R. Breslow, *ibid.* **79** 5318 (1957)
- 47) R. Breslow et al., *J. Am. Chem. Soc.* **81** 247 (1959)
- 48) R. Breslow, M. Battiste, *Chem. & Ind.* **1958** 1143
- 49) K. Dimroth et al., *Z. Angew. Chem.* **69** 95 (1957); *Chem. Ber.* **89** 2602, 2608 (1956); **90** 1623 (1957)
- 50) A. Schönberg, M. B. E. Fayez, *J. Org. Chem.* **23** 104 (1958)
- 51) R. Huisgen et al., *Chem. Ber.* **91** 1 (1958)
- 52) M. M. Kneevoy et al., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 5543 (1958)
- 53) S. Bezzi et al., *Nature* **182** 247 (1958)
- 54) W. von Doering, *Z. Angew. Chem.* **68** 661 (1958)
- 55) W. Kirmse, *Ann* **614** 4 (1958)
- 56) A. Schönberg et al., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 6312 (1958)
- 57) E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 856 (1959)
- 58) cf. A. T. Blomquist et al., *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5316 (1957); **81** 667 (1959)
- 59) C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* **90** 2541 (1957)
- 60) F. R. Jensen; W. E. Coleman, *J. Org. Chem.* **23** 869 (1958)
- 61) R. Criegee, G. Schröder, *Z. Angew. Chem.* **71** 70 (1959)
- 62) C. T. Blood, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952** 2263
- 63) C. C. Chuen, S. W. Fenton, *J. Org. Chem.* **23** 1538 (1958)
- 64) K. Hafner, *Z. Angew. Chem.* **70** 702 (1958)
- 65) A. G. Anderson, JR. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1256 (1959)

「有機化合物合成法」

原稿募集についてのお知らせ

かねてから当協会が編集、発行いたしております「有機化合物合成法」の原稿を下記により広く募集いたします。有機化合物の合成についてのデータをお持ちのかたはこの際ふるつてご投稿ください。

はじめに化合物の名と、その合成方法の概要（反応式でもよい、収率を入れること）をハガキに書いて当協会内「有機化合物合成法」編集委員会あてお送りください。重複をしらべたうえ原稿用紙をお送りいたします。

執筆についてお願い

1. ある特定の有機化合物をとりあげ、これを1項目としてその合成法をくわしく記載すること（具体的な執筆要項は「合成法」第10集もしくは第11集の巻頭に記載されておりますからご参照ください）。

2. とりあげるべき合成方法としては、なんらかの意味で特長をもっていること（たとえば収率がよいこと、ひじょうに純粋なものが得られること、操作がかんたんであること、あるいは原料がきわめて入手しやすいこと）。実験室でまちがい

なく、そのまま操作できることが確実ならば、既刊の成書あるいは報告書にある方法をもとにして、あるいは少し改良して、それをくわしく述べてもさしつかえない。

3. 合成法にかぎらず、工業製品の実験室的な精製法（たとえば *m*-キシレンの精製法）、あるいは天然物の分離精製法でもさしつかえない。

4. すでに本書に採用されている項目は第11集巻末に記載されてあります。