強酸中での有機合成反応

戸倉 仁一郎*・野 島 正 朋*

Organic Synthesis in Strong Acids

Niichiro TOKURA* and Masatomo NOJIMA*

硫酸を代表とする強酸は最も古くから知られた化学試薬であり、酸触媒としてまた溶媒としても非常に多くの反応に用いられ、またその反応機構についても多数の研究の蓄積がある。しかもこの分野についてはすでに数多くの成書、総説があることから本総説では最近見出し出された強酸中での有機合成反応に焦点をしばり述べる。ここで強酸とは酸の解離定数が 1×10^{-3} 以上のものをいい、超強酸 (super acid) とは 100% 硫酸よりも強い酸をいう。なお超強酸については別に解説がなされるはずであるのではなるべく重複を避けた。

I. 強酸の性質および一般的な反応

表 1 に良く用いられる強酸の物理的性質を集めた。✓

表 1 強酸の無理的性質

強 酸	融 点 (°C)	沸 点 (°C)	誘 電 率 (°C)	比伝導度 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}(\text{°C})$	酸 度 関 数 $-H_0$
CF_3COOH	-15.3	71.8	8.55 (20)	4.8×10^{-8} (25)	2.39 (7.9 mol/kg)
HNO_3	-41.6	82.6	50 ± 10 (25)	3.7×10^{-2} (25)	6.3
HF	-83.6	19.5	80 (0)	1.6×10^{-6} (0)	10.8
HCl	-114.3	-85.1	11.3(-85)	3.5×10^{-9} (-85)	4.82 (13.0 mol/l)
HBr	-86.9	-66.8	7.3(-87)	1.4×10^{-10} (-84)	4.97 (14.73 mol/kg)
HI	-50.9	-35.4	3.6(-45)	8.5×10^{-10} (-45)	0.72 (5.5 mol/l)
H_2SO_4	10.4	270	101 (25)	1.0×10^{-2} (25)	11.10
ClSO_3H	-80	152		1.1×10^{-4} (25)	12.8
FSO_3H	-89.0	162.7		1.1×10^{-4} (25)	12.8
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$		162		55)	54)

✓酸度関数, H_0 は酸のプロトン供与性をあらわすものであって有機合成における酸の強さを表わすものと解釈でき、数値が負値で大きいものほど強い酸ということになる¹⁻³⁾。硫酸中での電気伝導度の測定により硫酸より強い酸の強さの比較がなされているが⁴⁾、現在最も強いプロトン酸は $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ であるとされている⁵⁾。さらにプロ

トン酸とルイス酸とを組み合わせた“超強酸”の酸度関数を求める試みも種々行なわれており、たとえば HF に 7 % の BF_3 を混ぜることにより H_0 は -16.8 にもなる⁶⁻⁸⁾。

強酸中での基本反応はプロトン化⁹⁾ とそれに続くイオン化反応に大別される。実際に起こる反応としては、a) 加水分解、b) 水和、脱水反応、c) 異性化反応、d) 脱一酸化炭素反応、脱炭酸反応、e) 求電子の芳香族プロトン化反応¹⁰⁾、f) 他の求電子試薬による芳香族置換反応¹¹⁾ などが良く知られている反応である。さらに水素アニオン移動、二量化および重合反応、アルキル化反応¹²⁾、Koch 反応、転位反応 (Wallach 転位 Beckmann 転位) なども強酸中でよく起こる反応である。

1. 強酸の挙動 強酸の溶液としての挙動は複雑で

ある。その酸度関数は強酸溶媒のプロトン供与性を端的に示すものであることはすでに述べた。 H_0 の個々の反応との対応、温度との関係¹³⁾、混在する水の活量との関係などについては、Bunnett, Yates らの研究でようやく緒についたばかりである^{1,2,14)}。

Kresge はトリチウムでラベルした 1,3-ジメトキシベンゼン-4 t を用いて 4 種の強酸の中でのトリチウム減少速度を調べた¹⁵⁾。それらの酸の H_0 と交換速度 k の対数とはよい直線関係を示すけれども、もしもこの一般酸触

* 大阪大学工学部応用化学教室 ()

* Department of Applied Chemistry, Osaka University ()

媒反応が OH_3^+ によって接触されるものであるなら、この直線は4つとも一致するはずであるが4つの直線はいずれも違った傾斜である。ただし H_2SO_4 と H_3PO_4 および HClO_4 と HNO_3 はそれぞれ全く同じ傾向であることはアズレンのプロトン化平衡をそれぞれの酸の中で測定した値 $\log \text{C}_{\text{HArH}^+}/\text{C}_{\text{HAr}}$ を上の $\log k$ とプロットすると、 H_2SO_4 と H_3PO_4 および HClO_4 と HNO_3 の場合それぞれ一致した直線関係となる。(図1) このように H_2SO_4 とか H_3PO_4 というような H_2 とか H_3 の

図1 1,3-ジメトキシベンゼン4 μ -トリチウム減少速度とアズレンのプロトン化平衡, 25°C

酸では解離しない酸の接触作用が考えられるのである。

このように強酸の中では、いわゆるプロトンの存在 (H^+ , OH_3^+) はもちろんであるが基質および溶媒酸の共役酸の存在も考慮に入れる必要があり、硫酸の項でもこれについて述べる。

Djerassi らは種々の強酸溶媒を用いてトリフェニルカルベニウムイオン (トリチルカチオン) の磁気円二色性 (M.C.D.) の研究を行なった¹⁶⁾。用いた強酸は1) 100% 硫酸, 2) FSO_3H , 3) 20% 発煙硫酸, 4) $\text{FSO}_3\text{H} + \text{SbF}_5$ (1:1) の4種である。それぞれの UV スペクトルおよび MCD スペクトルは、2種に分けられ、1) と2) または3) と4) とは相似である。その理由として a) スルホン化の進行, b) 溶媒介入イオン対の生成, c) 接触イオン対の生成などが考えられるが、結論として3) と4) ではc) の接触イオン対 ($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{Y}^-$) が生成しているものと結論する。その理由としては3), 4) 両溶媒中の UV スペクトルでは温度による変化があること, MCD スペクトルでは二つの Min, Max の山は小さいが60°C に加熱すると山の高さ, 谷の深さが増すことをあげている。このように強酸中のイオンの姿も検討されるように

なった。このことから強酸、超強酸といっても、その中の、基質と試薬の姿は様々ではないことをよく知っておく必要がある。

II. 強酸中での有機合成反応

1. フッ化水素 無水フッ化水素は酸触媒としてのみではなく多くの有機フッ素化合物の合成に用いられてきたが、その性質および反応例については、すぐれた幾つかの成書があるので参考にしていただきたい^{17,18)}。

ここでは最近開発されたピリジン (第三級アミン)-HF 試薬について述べる。フッ化水素をピリジン (第三級アミン) と混合することにより70重量%までフッ化水素を含む安定な溶液を作ることができる。この試薬の特長は a) 反応温度を -70°C から 50°C までで行なえること, b) フッ化水素とピリジンの比を変えることにより溶液の酸性度を自由に変えることができること, c) 出発物質 (たとえばアルコール, アミン, 芳香族化合物) は良く溶けるがフッ化アルキルはこの系より分離し、その結果副反応がおさえられ生成物の分離が容易であることなどがあげられる。

次にこの系で行なわれたフッ素化反応の例をあげると a) アルケン, アルキンへの HF の付加¹⁹⁾, b) アルケンおよびアルキンへのハロフルオロ化反応 (式〔1〕)²⁰⁾, c) アルケンへのニトロフルオロ化反応²¹⁾, d) 第二および三級アルコールのフッ素化反応²²⁾, e) α -フルオロカルボン酸の合成 (式〔2〕)²³⁾, f) フルオロ酸アルキルの合成 (式〔3〕)²⁴⁾ などがある。

この系で反応が非常に容易に進行するのはピリジンなどの第三級アミンによりプロトンが取り囲まれており、水素結合により会合したフッ化水素のフッ素アニオンが外側の絶えず反応し易い位置に存在していて、生成するカーベニウムイオンと素早く反応し重合などの副反応をおさえるものと思われる。

Siskin はフッ化水素とフッ化タンタルの混合系は Pt とか Ni というような金属触媒を用いなくても芳香環の変換や、その水素添加ができることを示した^{25,26)}。

ベンゼンをオートクレーブ中で HF-TaF₅ と共に水素ガスを入れ 200°C に加熱すると、トルエンやエチルベン

ゼンができる。ところがもっと温度を下げ、50°Cでこれを行なうと、シクロヘキサンやメチルシクロペンタンができる。HF-SbF₅も同様な還元をすることができる。

2. ハロゲン化水素 フッ化水素を除くハロゲン水素は、その沸点が低いので通常ガス状態あるいは水溶液 (35% 塩酸, 48% 臭化水素酸, 57% ヨウ化水素酸の形で市販されている) として用いられる。最近興味をもたれている反応をとりあげると、酸素と種々触媒の存在下オレフィンと塩化水素を反応させることによりオキシシクロル化反応が起こる^{27,28)}。また過酸化水素の存在下、

塩酸あるいは臭化水素酸をアルケンと反応させることにより高収率でハロヒドリンが生成する²⁹⁾。

塩化水素ガスあるいは塩酸によるアルケンあるいはアルコールが塩素化されることは良く知られているが³⁰⁾、相間移動触媒を用いると容易に塩素化が起こることは興味深い³¹⁾。さらにトリメチルアルミニウム存在下で塩化水素ガスとシクロヘキセンとの反応では塩素化物が、またメチルシクロヘキセンとの反応ではジメチルシクロヘキサンが生成することは重合機構とも関連して注目に値する³²⁾。

塩化水素とニトリルの錯体の生成を利用した興味ある合成反応は柳田、小森らにより精力的に研究されている。脂肪酸ニトリルは塩酸と反応して塩 (4) を形成するが³³⁾、この塩はホスゲンと反応して高収率でピリミジン誘導体 (5) を与える³⁴⁾。一方芳香族ニトリルは種々のル

イス酸存在下三量化して 2,4,6-トリフェニル-s-トリアジン誘導体を与える³⁵⁾。

液体塩化水素中での有機化合物の反応については、いまだ詳細に検討されていないが³⁶⁾、二三の興味ある反応が見い出されている。たとえば塩化トリチルおよびトリフェニルメチルカルビノールは容易に反応して安定なトリチルカチオンを生成する。また多重結合をもつ化合物へのプロトン付加は容易におこり、興味あるイオンを生成する³⁷⁾。

さらにヘキサフルオロブタノンには容易に液体ハロゲン化水素の付加が起こる³⁸⁾。

3. フッ化スルホン酸 フッ化スルホン酸はプロトン酸の中でも最も強い酸の一つである³⁾。しかも蒸溜することによって簡単に精製でき融点も -89°C と低いこと、さらにフッ化水素と異なってガラス容器をおかさないなどの特色をもつ取り扱い易い強酸である。このことからこの酸の中で多数の化合物から安定なカーボニウムイオンを合成することができる。たとえばモノおよびジシクロプロピルカーボニウムイオン³⁹⁾、ホモトロピリウムイオン^{40,41)}、テトラメトキシアリルイオン⁴²⁾、アセチリウムイオン^{43,44)}などが安定なカチオンとして得られている。しかし最近 Larsen ら⁴⁵⁾はシクロヘプタトリエンからトロピリウムイオンがフッ化スルホン酸による酸化反応で生成すると報告しており、この系での酸化反応の可能性について注意を払う必要がある。

合成反応における利用例としては脱カルベトキシ反応⁴⁶⁾、スルホン化^{47,48)}、ψ-イオン環化⁴⁹⁾、ロンギホレン環化反応⁵⁰⁾などが行なわれている。さらにフッ化スルホン酸はアルケンやシクロプロパンと反応し、興味ある合成中間体であるアルキルフルオロサルフェイトを高収率で与える⁵¹⁾。この酸の中でアルキンはニトロアルカンと容易に反応し、α-(アルキリデンイミノキシ) ケトン (6) を与える⁵²⁾。

4. トリフルオロメタンスルホン酸 トリフルオロメタンスルホン酸 (以下 TFSA) は Haszeldine および Kidd⁵³⁾ によって初めて合成された 空气中で吸湿性かつ発煙性の液体状の強酸である。その物理的性質はあまり明らかにされていないようであるが、酢酸中での酸度関数の測定⁵⁴⁾および硫酸中での電気伝導度の測定⁵⁵⁾より過塩素酸よりも強い酸であることがわかっている。このことはトリフェニルビニル誘導体 (7) の 150°C での加酢酸分解の速度定数, $k \text{ sec}^{-1}$ がトリシラートの場合 5.18×10^{-5} , フルオロスルホナートでは 0.699, トリフルオロ

メタンスルホナートでは 2.16 であることから⁵⁶⁾, TFSA はフッ化スルホン酸と同程度かそれよりも強い酸と考えられる。

TFSA も安定なイオンを作るのに有用であり、この溶液中でアセチリウムイオンは安定に存在する⁵⁷⁾。さらにこの酸は硝酸と反応して白色結晶のニトロニウム塩 ($\text{NO}_2^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$) を生成し、この塩を用いて温和な条件下で芳香族化合物のニトロ化反応を達成することができ、しかも非常に高い位置選択性を示すことに特徴がある⁵⁸⁾。またハロゲン化アシルを用いる芳香族化合物のアシル化反応もこの酸の存在下で容易に起こり、また別途に合成されたカルボン酸との無水物は触媒なしでアシル化反応を引き起こす⁵⁹⁾。

TFSA は *m*-キシレンを *p*-キシレンに異性化するとともに、*m*-キシレンのみを選択的に抽出することも報告されている⁶⁰⁾。さらにベンゼンスルホン酸の脱三酸化イオウにも有効である⁶¹⁾。この酸の特長として酸化力がないため極性ポリマーの溶媒としても適している⁶²⁾。TFSA に関連してこの酸のエチルエステルは室温でベンゼンと反応してエチルベンゼンを与える⁶³⁾のみならず、2, 2, 2-トリフルオロエチルエステルでさえもピリジンやアルコキシドをアルキル化する⁶³⁾。また最近 TFSA から簡単に導かれるアルキルトリフロン, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{R}$ を利用して種々の合成が行なわれている。一般的には $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ と RCH_2Br の反応によってトリフロン (Triflones) は合成される⁶⁴⁾。

5. トリフルオロ酢酸 トリフルオロ酢酸はイオン

化能力が大きくしかも求核性の少ない溶媒である。たとえば 2-ノルボルニルトシラートのソルボリシスでも、いわゆる溶媒関与の少ないことで知られている⁶⁵⁾。

エキソおよびエンド-2-ノルボルニルトシラートをトリフルオロアセトリシスすると、どちらからもエキソ-2-ノルボルニルトリフルオロアセレートができる。しかしその速度比は $\text{exo/endo}=1120$ とエキソ型のはるかに大きい。しかし酢酸による反応つまりアセトリシスでは $\text{exo/endo}=281$ と小さく、溶媒による反応促進がトリフルオロ酢酸では大へん少ないことがわかる。またエンド型ノルボルニルトシラートのアセトリシスではトリフルオロ酢酸に比べ求核的溶媒援助が 30 倍になるといふ。このことはエンド型では比較的溶媒援助を受け易いのかかわらずトリフルオロ酢酸がほとんど求核性を示さないことに基づく。

トリフルオロ酢酸中でフェロセニウムアルキリウム陽イオンの生成やその転位反応も報告されている⁶⁶⁾。

6. 硫酸 強酸の中の基質、試薬および酸溶媒の姿が複雑であることはすでに述べた。硫酸は試薬や溶媒として工業的にも重要であり、重合、転位などでは工業的の生産が行なわれている。また有機化学における炭素陽イオンの生成には古くから使用された溶媒である。そのようなわけで硫酸は有機化学にとっても第一に使用される酸性溶媒である。炭素陽イオンの生成は次のようにハロゲン化アルキルかアルコールを原料とする。そしてその例は多数である。たとえば最近特に安定な陽イオンとし

て α -フェロセニル炭素陽イオンが問題となっており、該当するアルコールを 96.1% H_2SO_4 に溶解して得られる⁶⁷⁾。また種々の濃度の硫酸、発煙硫酸に対応する酸

図 2 硫酸の強さと加水分解速度定数, k_f , 25°C

度関数, H_R^+ , はアルコールから R^+ の生成し易さの尺度となる。

ところで種々のアセテートを水- H_2SO_4 混合系で加水分解するとき, H_2SO_4 の濃度が増すと共に反応速度は変化する⁶⁸⁾。(図 2) そして速度と硫酸の強さとの関係は, I) メチル, II) *sec*-ブチルアセテートのように極大値をもつ場合とほぼ酸濃度に比例して速度が増す場合—III) フェニル, IV) *t*-ブチルアセテートの二種類がある。すなわちアセテートは種類により反応のメカニズムを異にしている。I), II) の場合では 60% H_2SO_4 以上では律速段階での水の活量の減少のため $A_{AC}2$ 機構, そして最後に 90% H_2SO_4 で速度がきわめて増大するのは

機構が $A_{AC}1$ 型に移るからだとされている。これに反してⅢに対しては $A_{AC}2$ は少なく $A_{AC}1$ 型が提案されている。また *t*-ブチルアセテートでは $A_{AC}1$ 型が考えられている。その根拠の一つには r 値の測定からきている。

このような硫酸接触エステル加水分解の際の水の活量の寄与は

$$\log k_\phi + mH_0 = r \log a_{H_2O} + \text{constant}$$

で示される。ここで k_ϕ は速度定数, H_0 は酸度関数, m は反応に関する定数でアセテートの加水分解では $m=0.62$, a_{H_2O} は水の活量であり, r 値は水和係数で遷移状態における水分子の関与の程度を示す反応機構を知る上に重要な数値である。上式は基質(エステル)のプロトン化物の存在が多いときには次のようにあらわせるから, r 値は $\left(\log k_\phi - \log \frac{k_0^m}{h_0^m + K_{SH}^m} \right)$ 対 $\log a_{H_2O}$

$$\log k_\phi - \log \frac{h_0^m}{K_{SH}^m + h_0^m} = r \log a_{H_2O} + \text{const.}$$

のプロットから得られる。ただし $-\log h_0 = H_0$, K_{SH}^+ は基質のプロトン化平衡の定数である。 r 値は, I, II, III エステルの最初の部分では $r \approx 2$, すなわち $A_{AC}2$ 型である。ついで I では $r \approx -0.2$, II では $r \approx -0.6$ に変じている。これは $A_{AC}1$ 機構への変換を示している。IV では上の三者と全く異なり常に負であり, $A_{AC}1$ 型が支持される。

i. 硫酸中で起こる興味ある反応の機構は次第に明らかにされつつあるが⁶⁹⁾, 次に N-塩素化アミンの硫酸によるアミンカチオンラジカルの生成と反応について若干述べる^{70,71)}。N-塩素化アミンを硫酸中光照射するか酸化還元触媒を用いて反応させることにより, アミンカチオンラジカルを経由すると思われる種々の興味ある合成反応が見い出されてきた。まずこの系でアミンカチオンラジカル(8)が生成することは, Danen および Rickard によって ESR スペクトルを用いて確かめられている⁷²⁾。

N-アルキルハロアミンの反応では分子内に反応して N-ピロリジン誘導体(9)が得られることは良く知られているが⁷³⁾, この系で生成する(8)が長鎖のアルコー

ル, エーテル, カルボン酸, アミドなどの $\omega-1$ の位置を選択的にしかもモノクロル化することは合成的に非常に重要と思われる⁷⁴⁾。さらに飽和炭化水素も容易に塩素化されるが, 塩素による塩素化反応などとは非常に異なった結果を与える^{75,76)}。さらに(8)は容易に芳香族化合物やアルケン⁷⁷⁾を攻撃し良い収率で興味あるアミン化合物を与える。

ii. Wallach 転位反応 強酸中の一般酸接触反応と弱酸あるいは酸水溶液系の一般酸接触反応とはメカニズム的にもかなり違ってくることはすでに述べた。

Buncel ら^{69,78,79)}は 100% 硫酸中で Wallach 転位のメカニズムを研究したが,

酸水溶液中のこの種の転位反応—すなわち A1 型の反応と少し違って, プロトンの一次付加の他に第二次のプロトン移行によって下図のように $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^+=\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ というようなダブルカチオンの中間体生成が律速だとした。全体のスキームは次の通りである。

Cox も最近このメカニズムを支持し、 H_2SO_4 中では H_2SO_4 , H_3SO_4^+ により接触反応が進むが、 H_3O^+ では反応が行なわれないことを実証している^{80,81)}。

カプロラクタムの工業生産が行なわれて久しい Beckmann 転位もこの Wallach 反応のメカニズムと同様に複雑であることは想像に難くない。

(昭和50年7月23日受理)

文 献

- 1) C.H. Rochester, "Acidity Functions" (1970) Academic Press
- 2) H. Liler, "Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid" (1971) Academic Press
- 3) L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry" Second ed. (1971) McGraw-Hill
- 4) M. Liller, *J. Chem. Soc.* **1962** 4272
- 5) R.J. Gillespie, *Accounts. Chem. Res.* **1** 202 (1968)
- 6) E.L. Macker, H. Hofstra, J.H. Uander, *Trans. Faraday Soc.* **54** 66, 86 (1958)
- 7) H.H. Hyman, L.A. Quartman, M. Kilpatrick, J.J. Katz, *J. Phys. Chem.* **65** 123 (1961)
- 8) R.J. Gillespie, T.E. Peel, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 5173 (1973)
- 9) G.A. Olah, A.M. White, D.H. O'Brien, "Carbonium Ions" Vol. IV, G.A. Olah, P. von R. Schleyer, Ed., Wiley-Interscience (1973), p. 1697
- 10) G.A. Olah, C.U. Pittman, Jr., M.C.R. Symons, "Carbonium Ions" Vol. I, G.A. Olah, P. von R. Schleyer, Ed., Wiley-Interscience, (1968), p. 476
- 11) G.A. Olah, "Friedel-Crafts Chemistry" Wiley-Interscience (1973), p. 476
- 12) G.A. Olah, *Chem. Brit.* **8** 281 (1972)
- 13) M.J. Cook, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 760 (1975)
- 14) K. Yates, *Accounts, Chem. Res.* **4** 136 (1971)
- 15) A.J. Kresge, S.G. Mylonakis, L.E. Hakka, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 4197 (1972)
- 16) Y.K. Mo, R.E. Linder, G. Barth, C. Djerassi, *ibid.* **96** 3309 (1974)
- 17) C.M. Sharts, W.A. Sheppard, "Organic Reactions" Vol. 21, W.G. Dauben, Ed., John Wiley & Sons, (1974)
- 18) M. Kilpatrick, J.G. Jones, "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents" Vol. II, J.J. Lagowski, Ed., Academic Press (1967), p. 1
- 19) G.A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, *Synthesis* **1973** 779
- 20) G.A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, *ibid.* **1973** 780
- 21) G.A. Olah, M. Nojima, *ibid.* **1973** 785
- 22) G.A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, *ibid.* **1973** 786
- 23) G.A. Olah, J. Welch, *ibid.* **1974** 652
- 24) G.A. Olah, J. Welch, *ibid.* **1974** 654
- 25) M. Siskin, J. Porcelli, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 2640 (1974)
- 26) M. Siskin, *ibid.* **96** 3641 (1974)
- 27) F. Wolf, S. Kreissl, O. Sonntag, *Chem. Tech. (Leipzig)* **25** 156 (1973)
- 28) K. Yasuda, T. Somura, *Japan* **7**, 407, 129; *Chem. Abstr.* **80** 132776u (1973)
- 29) W. Weigest et al., *Ger. Offen* 2160613; *Chem. Abstr.* **79** 65781f (1973)
- 30) H.C. Brown, M-H. Rei, *J. Org. Chem.* **30** 1091 (1966)
- 31) D. Landini, F. Montanari, F. Roll, *Synthesis* **1974** 37
- 32) J.P. Kennedy, S. Sirarum, *J. Org. Chem.* **38** 2262 (1973)
- 33) S. Yanagida, T. Fujita, M. Ohoka, I. Katagiri, S. Komori, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 292 (1973)
- 34) S. Yanagida, T. Fujita, M. Ohoka, R. Kumagai, S. Komori, *ibid.* **46** 299 (1973)
- 35) S. Yanagida, M. Yokoe, I. Katagiri, M. Ohoka, S. Komori, *ibid.* **46** 306 (1973)
- 36) F. Klanberg, "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents" Vol. II, J.J. Lagowski, Ed., Academic Press, (1967), p. 1
- 37) M.E. Peach, T.C. Waddington, *J. Chem. Soc.* **1962** 600
- 38) S. Andreades, D.C. England, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** 4670 (1961)
- 39) N.C. Deno et al., *ibid.* **87** 3700 (1965)
- 40) J. Gasteiger, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1972** 3665
- 41) J. P-Katalinic, J. Zsineley, H. Schmidt, *Helv. Chim. Acta.* **56** 2796 (1973)
- 42) R.W. Hoffmann, W. Schaefer, U. Bressel, *Chem. Ber.* **105** 2111 (1972)
- 43) A. German, A. Commeyras, *Bull. Soc. Chim. France* **1973** 2532
- 44) A. Casadevall, *ibid.* **1973** 2537
- 45) J.W. Larsen, P.A. Bouis, C.R. Watson, Jr., R.M. Pagni, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 2284 (1974)
- 46) J.L. Williams, D.S. Sgoutas, *J. Org. Chem.* **36** 3064 (1971)

- 47) V. Svanholm, V.D. Parker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1972** 962
- 48) A.N. Detsina, V.A. Koptug, *Zh. Org. Khim.* **8** 2158 (1972); *Chem. Abstr.* **78** 57931u (1973)
- 49) M. Kurfano, A.V. Semenovskii, V.A. Smith, *Izu. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973** 390; *Chem. Abstr.* **79** 42707x (1973)
- 50) D.G. Farnum, R.A. Mader, G. Mehta, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 8642 (1973)
- 51) G.A. Olah, J. Nishimura, Y.K. Mo, *Synthesis* **1973** 661
- 52) G.V. Roitburd et al., *Tetrahedron Lett.* **1972** 4935
- 53) R.N. Haszeldine, J.M. Kidd, *J. Chem. Soc.* **1954** 4228
- 54) T. Gramstad, Tidsskr. Kjemi. *Bergvessen Met.* **1962** (1959); *Chem. Abstr.* **54** 12739e (1960)
- 55) Y.Y. Fialkov, V.I. Ligus, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **197** 1353 (1971); *Chem. Abstr.* **75** 91807f (1971)
- 56) W.M. Jones, D.D. Maness, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 4314 (1969)
- 57) H. Paulsen, H. Meyborg, *Tetrahedron Lett.* **1972** 3973
- 58) C.L. Coon, W.G. Blucher, M.E. Hill, *J. Org. Chem.* **38** 4243 (1973)
- 59) Effenborger, G. Epple, *Angew. Chem. International Ed.* **11** 299 (1972)
- 60) Y. Suzuki, Y. Mura, H. Mori, T. Nakanome, Japan Kokai 7375533; *Chem. Abstr.* **80** 47622w (1973)
- 61) E.E. Gilbert, *Int. J. Sulfur Chem. Part A* **2** 147 (1972)
- 62) Anon. (Washington, D.C.), *Chem. Eng. News* **49** (3) 33 (1971)
- 63) J. Burdon, V.C.R. McLoughlin, *Tetrahedron* **21** 1 (1965)
- 64) J.B. Hendrickson, A. Gisa, J. Warerug, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 2275 (1974)
- 65) J.E. Nordlander, R.R. Grietzmachei, W.J. Kelly, S.P. Jindal, *ibid.* **96** 181 (1974)
- 66) T.D. Turbitt, W.E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1974** 177, 189
- 67) J.W. Larsen, P. Ashkenazi, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 2140 (1975)
- 68) K. Yates, R.A. McClelland, *ibid.* **89** 2686 (1967)
- 69) E. Buncel, *Accounts. Chem. Res.* **8** 132 (1975)
- 70) F. Minisci, *Synthesis* **1973** 1
- 71) S.F. Nelsen, "Free Radicals" Vol. II, J.K. Kochi, Ed., John Wiley Sons, (1973), p. 565
- 72) W.C. Danen, R.C. Rickard, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 3254 (1972)
- 73) E. Schmitz, D. Murauski, *Chem. Ber.* **99** 1493 (1966)
- 74) N.C. Deno et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 438 (1971)
- 75) N.C. Deno et al., *ibid.* **93** 2065 (1971)
- 76) C.V. Smith, W.E. Billups, *ibid.* **96** 4307 (1974)
- 77) R.S. Neale, *J. Org. Chem.* **32** 3263, 3273 (1967)
- 78) E. Buncel, B.T. Lawson, *Can. J. Chem.* **43** 862 (1965)
- 79) E. Buncel, W.M.J. Strachan, *ibid.* **48** 377 (1970)
- 80) R.A. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 1059 (1974)
- 81) R.A. Cox, E. Buncel, *ibid.* **97** 1875 (1975)