マジック酸および関連する超強酸

小林 四郎*

Magic Acid and Related Superacid Systems

Shiro KOBAYASHI*

I. はじめに

最近約 20 年間にカルボカチオンの化学は急速な進展をみた。加溶媒分解反応および中間体の直接観測の二方法が、その大きな推進力となった。後者の直接観測法においては、極度に酸性の強い、したがって求核性の低い溶媒の開発が重要な課題であった。1960 年代に入り NMR の進歩とともに、このような溶媒系が Olah らにより開発、有機化学へ応用され、これまでにさまざまなカチオン種が直接観測された¹⁾。この中には従来不安定な中間体として単に仮定にすぎなかったものが、安定な長寿命の化学種として観測された例が多い。本稿では、マジック酸に代表されるこのような超強酸系について紹介する。

II. 超強酸の定義

筆者らは、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 FSO_3H 、 ClSO_3H 、や HClO_4 およびこれら単純プロトン酸の誘導体を扱ううち、繁雑さを避けるためにこれらの酸を一括して呼ぶ必要にせまられた。そこで Gillespie の“100% 硫酸より強い酸のことを超強酸”とする見解²⁾にしたがい、それを超強酸の定義とした^{3,4)}。したがって、これらの酸の誘導体に対しては、超強酸エステル^{3,4)}、超強酸無水物⁵⁾、超強酸塩のようにいうことができる。酸度関数からいえば 100% 硫酸の $H_0 = -11.93$ が目安となり、 $H_0 \leq -12$ のものを超強酸といい、いわゆる強酸 (Strong acid) ($H_0 \geq -12$) と区別したい。なお、“Superacid”という名称は、Conant⁶⁾ によりはじめて用いられ、筆者は「超強酸」なる邦訳語をあてた³⁾。

* 京都大学工学部合成化学教室 ()

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ()

超強酸としては、上記の単純プロトン酸のほかに、プロトン酸-ルイス酸混合系に多くの例を見出せる。田代はこれらを便宜上二つのグループに分けている⁷⁾。

III. マジック酸および関連する超強酸

精製した SbF_5 は室温で非常に粘稠な液体、一方 FSO_3H はずっと粘度の低い、やはり無色の液体である。両者は自由に混じり合い、モル比によって粘度は異なるが比較的さらさらした無色の液体を与える。この混合液は、ほとんどすべての有機化合物に対して強力な酸として作用し、従来考えられなかった異常な反応をするところから、Olah らは“マジック酸” (“Magic Acid”)⁸⁾ なる通称を与えた^{9,10)}。狭義にマジック酸といえは 1:1 のものをさすことがある¹⁰⁾ (比重 2.56)。マジック酸を構成する FSO_3H と SbF_5 の物理定数を表 1 に示す。

表 1 FSO_3H 、 SbF_5 および H_2SO_4 の諸性質

	FSO_3H	SbF_5	H_2SO_4
沸点 (°C/760mmHg)	162.7 ²⁾	149.5 ¹²⁾	290~317 ¹¹⁾
融点 (°C)	-88.98 ²⁾	7 ¹²⁾	10.37 ¹¹⁾
比重	1.726 (25°C) ²⁾	2.993 (23°C) ¹²⁾	1.8267 (25°C) ¹¹⁾
粘度 (c poise)	1.56 (25°C) ²⁾	—	24.54 (25°C) ¹¹⁾
比電導度 (ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹)	1.085×10 ⁻⁴ (25°C) ²⁾	1.2×10 ⁻⁸ (25°C) ¹²⁾	1.43×10 ⁻² (25°C) ²⁾
誘電率	~150 ¹¹⁾	—	100 (25°C) ¹¹⁾

比較のため硫酸についても併記した。 FSO_3H は硫酸にくらべて、融点、粘度がずっと低いことがわかる。

プロトン酸をルイス酸と混合すると、系の酸強度が飛躍的に増大することが古くから知られていた¹³⁾。マジック酸はこの種の組合せの最も典型的な例である。広い温度範囲において安定で、かつ低温においても固化し難く均一系溶液を与えるので、特に NMR による不安定化学種の低温における直接観測に好都合に用いられてき

た。

マジック酸に関連するプロトン酸-ルイス酸混合系超強酸でよく用いられるものに、 HF-SbF_5 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H-SbF}_5$, HF-BF_3 , HF-TaF_5 , $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$ などがあげられる。このような超強酸系の開発, その諸性質に関する基礎的な研究は主として Gillespie ら^{2,14)} により行なわれた。

IV. マジック酸の酸強度ならびに構造

それではマジック酸はどの程度の酸強度をもつのだろうか? 超強酸のように極度に強い酸の領域になると, 通常 H_0 を決定するのに用いられる電導度測定や指示薬法で得られた結果は, 研究者によって若干のばらつきが認められる。Gillespie らによってごく最近報告された種々の超強酸の H_0 値を表 2 に示す^{15,16)}。

表 2 超強酸類の H_0 値^{15,16)}

超 強 酸	H_0
HF^*	-10.2 ^{1b)}
H_2SO_4^*	-11.93
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$ (1:0.2)	-13.41
ClSO_3H	-13.80
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$ (1:1)	-14.44
FSO_3H	-15.07
$\text{FSO}_3\text{H-SO}_3$ (1:0.1)	-15.52
$\text{FSO}_3\text{H-AsF}_5$ (1:0.05)	-16.61
$\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ (1:0.1)	-18.94
$\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\cdot 3\text{SO}_3$ (1:0.07)	-19.35

* 強酸に属するが比較のためにあげた。

プロトン酸に SO_3 や SbF_5 のようなルイス酸を添加すると酸強度が極度に大きくなっている。4 種類のルイス酸について酸強度を高める効果は $\text{SbF}_5\cdot 3\text{SO}_3 > \text{SbF}_5 > \text{AsF}_5 > \text{SO}_3$ の順であった¹⁶⁾。マジック酸 (1:1) のものについての H_0 は求められていないが, $H_0 < -20$ ¹⁷⁾ あるいは $H_0 = -17.5 \sim -18$ ^{1b)} といった推定がなされている。Brouwer によれば, カチオン異性化反応の速度 (活性) から HF-SbF_5 は今まで知られている最強の酸で, HF-SbF_5 (1:1) の $H_0 < -20$ と見積っている¹⁸⁾。したがって, マジック酸や HF-SbF_5 (1:1 をフルオロアンチモン酸という) のような超強酸は, 100% 硫酸より約 10^8 倍強い酸であるということができる。

なお, プロトン酸単独の酸強度の相対値 (硝酸を基準) については次のような報告がある¹⁹⁾; $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 427, HClO_4 397, HBr 164, H_2SO_4 30, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 17, HCl 9, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1, HNO_3 1。 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ の H_0 がまだ明らかではないが, プロトン酸単独では表 2 より $H_0 = \sim -15$ (FSO_3H) が酸強度の限界のようである。

マジック酸自身の溶液中の挙動を Gillespie ら²⁰⁾ および Olah ら¹⁰⁾ は, ^{19}F NMR によって調べた。 $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ 溶液の構造は複雑で, [1]~[6] 式で示される平衡混合物と考えられている¹⁰⁾。室温ではこれら化学種間の

変換速度が大きくて区別できないが, 低温 (-50°C) では各々の濃度が定量された (表 3)¹⁰⁾。なお (1) と (3) は区別できない。

表 3 マジック酸の各化学種の組成

	(2)	(4)	(6)	(5)	(7)+(8)	(1)
$\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ (1:0.5)	0.37	0.05	0.01	0.005	0.015	0.55
$\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ (1:0.8)	0.62	0.05	0.03	0.01	0.04	0.29

マジック酸では反応 [1]~[3] が主として起っており, SbF_5 の濃度が低いとき反応 [4]~[6] は重要でない。実際, $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ (1:0.17, -67°C) では反応 [1]~[3] のみが認められ (2):(4) の割合は 80:20 であった²⁰⁾。モノマー (2) およびダイマー (4) に対してそれぞれ (9) および (10) の構造が考えられている^{10,20)}。マジ

ック酸における FSO_3 基の極度に低い求核性は (9) や (10) によりアニオンとして安定化されているからである。ラマンスペクトルによっても (2) および (4) の存在が支持された。

HF-SbF_5 についても ^{19}F NMR による研究があり, 式 [7] および [8] が重要であるとされた²¹⁾。 SbF_5 の濃度

が高くなる程, $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ の SbF_6^- に対する割合が多くなる。 $\text{Sb}_n\text{F}_{5n+1}^-$ のような重合体の存在も示唆された。

マジック酸やフルオロアンチモン酸自身の構造と、これら超強酸中での反応における活性種はどのように結びつけられるのか重要な問題である。Olah によれば、いかなる溶液中でも裸のプロトン H^+ は存在せず、溶媒和した形ないしは H_3O^+ のような形で存在する。そしてマジック酸の活性種は $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ 、フルオロアンチモン酸のそれは H_2F^+ と考えている²²⁾。もちろん $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ も H_2F^+ も溶媒和されているが、サイズも溶媒和の程度も異なっており、それらの要因が反応性や選択性を大きく支配する。

両超強酸の酸強度の目安として ^1H NMR の化学シフトを 図 1 に示す。HF 単独では FSO_3H より弱酸であるが、HF- SbF_5 では SbF_5 添加による酸強度増大(化

図 1 HF- SbF_5 と FSO_3H - SbF_5 のモル比とプロトン化学シフト (δ 値: TMS 外部基準) の関係 (SO_2ClF 中)

学シフト変化)の効果が FSO_3H - SbF_5 のそれにくらべてはるかに大きいことがわかる。

V. 有機化学への応用

——カルボカチオン化学の進歩——

上述のように Olah らは 1962 年 t -ブチルカチオンの直接観測に成功して以来、主としてマジック酸中 (SO_2 または SO_2ClF 溶媒) 従来不安定中間体としか考えられていなかった幾多のカチオン種の姿をわれわれに呈示した。この手法は、加溶媒分解反応とともにカルボカチオン研究法の二大支柱となっている。マジック酸は、直接観測用試薬のほかに各種の有機、無機化合物のプロトン化剤、およびカチオン反応触媒として広範に用いられるようになった。ここでは最近の研究を中心に要点だけを述べる。

一連の研究結果から、Olah は炭素が 5 配位構造をと

るというカルボカチオンの新しい概念を提出した²³⁾。カルボカチオンは次のように分類される。

カルベニウムイオンは CH_3^+ (methenium ion) のように平面 3 価、従来カルボニウムイオンと呼ばれてきた。カルボニウムイオンは「2 電子 3 中心結合」をもち、最も簡単な形は CH_5^+ (methonium ion) で、その構造は 5 配位型 (11) で示される。(11) を簡略化して (12) のよう

にあらわす。陽電荷は 3 原子に非局在化している。同様に 4 配位あるいは 3 配位も考えられ、それぞれエチレンのプロトン化体 (13) (ethenonium ion) およびアセチレンのプロトン化体 (14) (ethynonium ion) で例示される。この新しい概念に基づいてカルボカチオンの構造を区別する命名法が提案されている²³⁾。

また、Olah は親電子反応 (Friedel-Crafts 反応) を電子供与性反応試剤の性質によって次の三つに分類して考えている¹⁵⁾。一般的にいうて反応性は n -ドナー $>$ π -ドナー $>$ σ -ドナーの順である。

1. π -ドナー: 芳香族, アルケン, アルキン。
2. σ -ドナー: アルカン (C-C, C-H 結合), 他の一重結合 (H-H など)。
3. n -ドナー: ヘテロ原子を含む化合物 (O.S.N. ハロゲンなど), カルバニオン。

1. 炭化水素のカルボカチオン Olah ら²⁴⁾ および Hogeveen ら²⁵⁾ により勢力的に研究されている。

i. アルカン類および水素 メタンがマジック酸中、 80°C で重縮合して第 3 級カルベニウムイオンと高級アルカンを与えることが見出された⁹⁾。D 化メタンまたは FSO_3D を用いれば H-D スクランプリングが起る^{24b)}。これまで親電子反応では n -ドナーと π -ドナーのみが研

究対象であった。不活性とされていた σ -ドナーのパラフィン (語源 “parum affinis” は反応性に乏しいという意味)⁹⁾ さえも、マジック酸の高い超強酸性によって反応が可能になったのは注目に値する。

エタン、プロパン、*i*-ブタンなどのアルカンは、メタンより容易に反応する^{24,25)}。たとえば、エタンの反応は次のように示される。

すなわち、C-C および C-H 結合へのプロトン化で反応がスタートし、プロトン化分解反応 (protolysis)²²⁾ 続いてアルキルカルベニウム (CH_3^+ , C_2H_5^+ など) が生成し、それによるアルキル化分解反応 (alkylolysis)^{24d)} を伴って重縮合が進行する。

エタンではプロトン化は C-H より C-C 上に起り易い。第3級炭素-水素結合が最も反応性大である。 $(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$ では C-H は C-C の50倍 (-78°C) および9倍 (25°C) プロトン化開裂し易い²²⁾。マジック酸によるネオペンタンの反応速度定数を表4に示す。

表4 $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ (1:1) 中ネオペンタンのプロトン化開裂の擬一次速度定数^{24b)}

$^\circ\text{C}$	$k \times 10^5, \text{sec}^{-1}$
-16	2.9
-5	7.8
6	25
23	139
$\Delta H^* = 14 \text{ kcal/mol}$	$\Delta S^* = -19 \text{ eu}$

イソブタンをマジック酸で処理すると、ヘキサメチルエタン (16) の生成 (1~2%) が認められた^{24d)}。(16)

の生成は、(15) の中間体を考える以外に説明がつかない。すなわち、プロトン化やアルキル化は前面攻撃で起る (炭素の立体配座保持)。反応式 [9] と [10] で、 $k_H/k_D \sim 5$, つまり一次同位体効果が認められた。

Olahによれば、酸触媒による直接 H^- 引き抜きによるカルベニウムイオンの生成反応というプロセスは存在せず、それはプロトン化が起り、カルボニウムイオン中間体の脱水素によって起るのだという²²⁾。したがって

H^- 引き抜きというより、単に水素移動 (hydrogen-transfer) といった方が妥当であるとしている。

シクロアルカン類の反応が知られている。式 [14] は

アダマンタン合成の改良法である。

また、第3級アルキルカルベニウムイオン(17)~(19)がはじめて単離された^{24g)}。

さらに興味あることに、 σ -ドナーとして水素ガスが反応する。H-D交換によって証明された。いずれも 25°C, $\text{H}_2 + \text{FSO}_3\text{D-SbF}_5$, $\text{D}_2 + \text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$,

水素ガス 14 気圧で行なった。HD 生成量から推定すると、酸強度は $\text{HF-SbF}_5 > \text{FSO}_3\text{H-SbF}_5 > \text{H}_2\text{SO}_4\text{-SbF}_5$ の順になる。中間体として 2 電子 3 中心 H_3^+ (20) を考えている^{24c)}。

5 配位カルボニウムイオンは、上述のような反応の結果を説明するために生れた概念である。これまでメタンから CH_5^+ あるいは水素から H_3^+ の生成はマスペクトルや放射線照射の条件下でのみ認められていた化学種である²⁶⁾が、溶液化学で提案された意義はきわめて大き

い。 CH_5^+ の構造 (C_5 対称) と BH_5 および AlH_5 の構造の類似性が指摘されている²⁷⁾。

それでは 5 配位カルボニウムイオンは本当に存在するのであろうか。Olah らは 2-ノルボルニルカチオン (21) で 5 配位カルボニウムイオンの実在を ^1H および ^{13}C NMR²⁸⁾, ラマンスペクトル²⁸⁾, さらに ESCA²⁹⁾ を用いて証明した。7-ノルボルニル (22) および 7-ノルボルナジエニルカチオン

(23) においても C-7 炭素は 5 配位構造である。

カルベニウムイオンとは従来からいわれている古典イオンであり、カルボニウムイオンこそは長い間論争され、結合様式の明らかでなかった非古典イオンの正体である、と Olah は結論した。2-ノルボルニルカチオンの構造については、古典-非古典イオン論争の中心テーマであり、Winstein³⁰⁾ と Brown³¹⁾ の論争以来、現在もなお Olah と Brown の間で活ばつた論争が続いている。Olah のいう対称な橋かけ構造 (21) ではなく、非対称カチオン (古典イオン) の速い平衡混合物 (24) と (25) であると Brown の反論がある³¹⁾。Olah は 5 配位

カルボニウムイオンの確立によってこの論争は決着がついたとしている³²⁾。

高分子合成の立場から、マジック酸を用いたアルカン類の重縮合の研究がある³³⁾。FSO₃H-SbF₅-アルカン (1:1:2) 室温 24 時間の反応で、アルカンの変化量 (%) は、メタン (0.2), エタン (2.5), プロパン (8), *n*-ブタン (15.5), *i*-ブタン (18) であった。いずれの場合も分子量 700 以下枝分れの多いオリゴマーを得た。メタンとオレフィン類の共重合では、分子量 100~700 のオイル状オリゴマーが得られ、メタンが多く取り込まれる。

以上のように C-H, C-C あるいは H-H 結合のような σ -ドナーが、強力な親電子剤に対し高い反応性を示

すところから, Olah らはマジック酸によるプロトン化のほかに, アルキル化^{24,25)}, ニトロ化³⁴⁾クロル化³⁵⁾などの親電子反応を行なっている。ここで注目すべきことは, アセチル化 (CH_3CO^+) やニトロ化 ($\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$) において, C-H 結合に対し超強酸中ではじめて反応性を示すことがあり, その場合の活性種として溶媒によりプロトン化した不安定, 高反応性ジカチオン種 (26) や (27) を考えていることである³⁴⁾。

ii. 芳香族 ベンゼンは $\text{HF}-\text{SbF}_5$ (1:1) SO_2ClF 中プロトン化され, ベンゼニウムイオン (28) を与える³⁶⁾。

置換ベンゼンではずっと安定化され, イオンの発生は容易になる³⁷⁾。

σ -, π -, および n -ドナー能が, 分子内競争プロトン化反応により比較された。たとえば, イソプロピルベンゼンでは π -ドナー (29) としての能力が σ -ドナー (30) より大きい³⁸⁾。

$\text{HF}-\text{TaF}_5$ を用いて芳香族の新しい反応が見出された³⁹⁾。温和な条件 (50°C) ではベンゼンの水添が起る [19] 式。反応は [20] のように進むと考えられている

る^{39b)}。より厳しい条件 (200°C) では, さらにベンゼンのアルキル化が起った。この反応におけるアルキル基は式 [19] で生成したアルカン類のプロトン化分解反応に

より生成したカルベニウムイオン (CH_3^+ , C_2H_5^+) に由来する。 $\text{HF}-\text{NbF}_5$ も有効であった^{39a)}。

2. ヘテロ原子を含むカルボカチオン マジック酸によりヘテロ原子 (O, S, N, ハロゲン, P など) を含む化合物は, 容易にプロトン化され安定なカチオンを与える。

これらの反応の大部分は 1960 年代に研究されており, すでに成書や総説で紹介されている^{1b, 1c, 1e, 7)}ので, それらを参考にしていただきたい。

一般式 [21] において, 条件によっては $\text{R}_1\text{Y}^+\text{H}$ から脱離が起って別のカチオン R_2^+ を与える。したがって, アルコール, エステル, あるいはハロゲン化合物はカルボカチオン発生の良い前駆体として用いられる。

(31) および (32) はともに 2π 系のホモ芳香族および擬芳香族のカチオンで特異な電子構造が注目される。

新しい型のハロニウムイオンが報告された。⁴²⁾ (33)

は知られておりアルキル化剤として有効である。(34)の $\text{CH}_3\text{I}^+\text{H}$ および $\text{CH}_3\text{Br}^+\text{H}$ は新しい型のイオンである。(33) を D_2SO_4 で処理すると H-D 交換が起る。中間体としてハロゲンのイリド, メチレンメチルヨードニウム (プロモニウム) (35) が提案された⁴²⁾。

3. その他 金属カチオン種 (36) が観測された⁴³⁾。

HF-SbF₅ 中で, Cl₂H⁺, Br₂H⁺, CO₂H⁺, XeH⁺⁴⁴⁾, マジック酸中で XeF⁺, Xe₂F₃⁺⁴⁵⁾ が確認された。

単純プロトン酸の超強酸 (CF₃SO₃H, FSO₃H など) については, 数年前 CF₃SO₃H が市販され出して以来それらを用いる研究が急増した。Effenberger らの Friedel-Crafts 反応触媒および超強酸塩 (NO₂⁺CF₃SO₃⁻) の単離⁴⁶⁾, 筆者らの環状エーテル類のカチオン重合触媒^{3, 4, 47)}, ペプチド合成⁴⁸⁾, 光化学反応⁴⁹⁾あるいはシクロアルカンの骨核転移反応触媒⁵⁰⁾への応用などがあることをつげ加えておく。

VI. おわりに

超強酸のうち, マジック酸を主とするプロトン酸-ルイス酸混合系について述べた。マジック酸の有機化学への応用を論ずることは, ひいてはカチオン化学全体につながることになるが, 紙面の都合上要点だけを紹介するにとどまった。文献はできるだけあげるよう努めたので, 説明不十分な場合は参照していただきたい。なお, プロトン酸単独の超強酸に関しては, 本特集号で戸倉教授がふれられると思うので二, 三の研究について言及したにすぎない。今後, 超強酸領域におけるカチオン化学の一層の進展が期待されるが, 特異性をもった新しい超強酸の開発, 有機合成への巧みな利用などが残された課題であろう。

(昭和50年7月31日受理)

文 献

- 1a) G.A. Olah, *Science* **168** 1298 (1970)
- b) G.A. Olah, A.M. White, D.H. O'Brien, *Chem. Rev.* **70** 561 (1970)
- c) G.A. Olah, 小林四郎, “反応性中間体”(上) 化学増刊 **46** 第3章 (1971) 化学同人
- d) G.A. Olah, *Angew. Chem.* **85** 183 (1973)
- e) G.A. Olah, “Carbocations and Electrophilic Reactions” (1974) Verlag Chemie, John Wiley & Sons.
- f) G.A. Olah, “Friedel-Crafts Chemistry”(1973) Wiley-Interscience.
- 2) R.J. Gillespie, *Accounts Chem. Res.* **1** 202 (1968)
- 3) 小林四郎, 有合化 **31** 935 (1973)
- 4) S. Kobayashi, H. Danda, T. Saegusa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 3214 (1973)
- 5) S. Kobayashi, T. Saegusa, Y. Tanaka, *Bull.*

- Chem. Soc. Japan* **46** 3220 (1973)
- 6) N.F. Hull, J.B. Conant, *J. Amer. Chem. Soc.* **49** 3047 (1927)
- 7) 田代昌士, 化学 **29** 513 (1974)
- 8) Cationics. Inc. Catalog (Cleveland, Ohio). 現在同社の商品名にもなっており FSO₃H-SbF₅ (1:1) を 100% Magic Acid, FSO₃H-SbF₅ (4:1) を 25% Magic Acid として市販している。
- 9) G.A. Olah, R.H. Schlosberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 2726 (1968)
- 10) A. Commeyras, G.A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 2929 (1969)
- 11) J. Barr, R.J. Gillespie, R.C. Thompson, *Inorg. Chem.* **3** 1149 (1964)
- 12) The Merck Index (8th Ed.) p. 90, Merck & Co., Inc. (1968)
- 13) A.A. Woolf, N.N. Greenwood, *J. Chem. Soc.* **1950** 2200
- 14) R.J. Gillespie, T.E. Peel, *Adv. Phys. Org. Chem.* **9** 1 (1971)
- 15) R.J. Gillespie, T.E. Peel, E.A. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 5083 (1971)
- 16) R.J. Gillespie, T.E. Peel, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 5173 (1973)
- 17) J.B. Hendrickson, D.J. Cram, G.S. Hammond, “Organic Chemistry” 3rd Ed., p. 299, McGraw-Hill, Kogakusha (1970)
- 18) D.M. Brouwer, J.A. v. Doorn, *Rec. Trav. Chim.* **91** 895 (1972)
- 19) 3M Company, Technical Information, Oct. 1970
- 20) R.J. Gillespie et al., *Inorg. Chem.* **4** 1641 (1965)
- 21) R.J. Gillespie, K.C. Moss, *J. Chem. Soc. (A)* **1966** 1170.
- 22) G.A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y.K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 4960 (1973)
- 23) G.A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 808 (1972)
- 24a) G.A. Olah, J. Lukas, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** 2227, 4739 (1967)
- b) G.A. Olah, G. Klopman, R.H. Schlosberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 3261 (1969)
- c) G.A. Olah, J. Shen, R.H. Schlosberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 4957 (1973)
- d) G.A. Olah, Y.K. Mo, J.A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 4939 (1973)
- e) G.A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y.K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 1251 (1971)
- f) G.A. Olah, J.A. Olah, *Synthesis* 488 (1973)
- g) G.A. Olah, J.J. Svoboda, A.T. Ku, *Synthesis* 492 (1973)
- 25) D.M. Brouwer, H. Hogeveen, *Prog. Phys. Org. Chem.* **9** 179 (1972) およびその引用文献
- 26) F.H. Field, *Accounts Chem. Res.* **1** 42 (1968)
- 27) G.A. Olah, P.W. Westerman, Y.K. Mo, G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 7859 (1972)

- 28) G.A. Olah, A.M. White, J.R. DeMember, A. Commeyras, C.Y. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 4627 (1970)
- 29) G.A. Olah, G. Liang, Gh.D. Mateescu, J.L. Riemenschneider, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 8698 (1973) およびその引用文献
- 30) たとえば S. Winstein, *Quart. Rev.* **23** 141 (1969)
- 31) H.C. Brown, *Accounts Chem. Res.* **6** 377 (1973); H.C. Brown, K.T. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 600 (1975)
- 32) G.A. Olah, *Accounts Chem. Res.* 印刷中
- 33) D.T. Roberts, Jr., L.E. Calihan, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A7** 1629, 1641 (1973)
- 34) G.A. Olah, A. Germain, H.C. Lin, D.A. Forsyth, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 2928 (1975)
- 35) G.A. Olah, R. Renner, P. Schilling, Y.K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 7686 (1973)
- 36) G.A. Olah, R.H. Schlosberg, D.P. Kelly, Gh.D. Mateescu, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 2546 (1970)
- 37) D.M. Brouwer, E.L. Mackor, C. MacLean, "Carbonium Ions" Ed. G.A. Olah and P.v.R. Schleyer, Vol. II p. 837 (1970) Wiley-Interscience; G.A. Olah, R.H. Schlosberg, R.D. Porter, Y.K. Mo, D.P. Kelly, Gh.D. Mateescu, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 2034 (1972)
- 38) G.A. Olah, Y.K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 6827 (1973)
- 39a) M. Siskin, J. Porcelli, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 3640 (1974)
- b) M. Siskin, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 3641 (1974)
- 40) G.A. Olah, J.S. Staral, G. Liang, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 6233 (1974)
- 41) G.A. Olah, G. Liang, P.v.R. Schleyer, E.M. Engler, M.J.S. Dewar, R.C. Bingham, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 6830 (1973)
- 42) G.A. Olah, Y. Yamada, R.J. Spear, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 680 (1975)
- 43) G.A. Olah, P.R. Clifford, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 6067 (1973)
- 44) G.A. Olah, J. Shen, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 3582 (1973)
- 45) R.J. Gillespie, A. Netzer, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **13** 1455 (1974)
- 46) F. Effenberger et al., *Angew. Chem.* **84** 294, 295 (1972); **86** 409 (1974); *Synthesis* 40 (1975)
- 47) S. Kobayashi, H. Danda, T. Saegusa, *Macromolecules* **7** 415 (1974)
- 48) 矢島治明, 有合化 **32** 826 (1974)
- 49) H. Hogeveen, C.J. Gaasbeek, *Rec. Trav. Chim.* **89** 1079 (1970)
- 50) N. Takaishi, Y. Inamoto, K. Aigami, *J. Org. Chem.* **40** 276 1483 (1975)

次 号 予 定

総 説

- ペリ環状反応による分子設計.....佐々木 正
イミド類の有機光化学.....金 岡 祐 一

報 文

- α -アミノ酸 N-カルボン酸無水物の新合成法.....小 岩 洋 一ら

ノ ー ト

- 環状の α, β -不飽和 β -アミノケトンとジチオシアンとの反応.....徳 光 隆 雄
林 隆 之

資 料

- 明年度から実施される化学物質の特許について.....中 村 寿 夫

新しい試薬

- 脱ハロゲン化試剤— NaBH_3CN , LiEt_3BH , 銅アート錯体, 9-BBNアート錯体山 本 嘉 則

技術発達史

- アクリロニトリル合成触媒の変遷.....佐々木 富
斎 藤 茂

業界情勢

- 過酸化水素工業界の展望について.....内 藤 彰

新しい反応, 他