ベンゼノイド化合物の求電子反応における *ipso* 問題

鈴木 仁 美*

Ips Problems in Electrophilic Reaction of Benzenoid Compounds

Hitomi Suzuki*

This article is intended to provide a survey of non-conventional reactions of benzenoid compounds which occur as a consequence of "*ipso*" attack of electrophiles. Included are substitution reactions accompanied by rearrangement, addition reactions followed by various transformations of addition products, reactions on lateral substituent groups, nuclear oxidation to unsaturated cyclic ketones, aryl coupling, and several other related reactions. Some efforts have been made to collect and systematize a wide variety of the "unusual" results which scatter in recent literature.

はじめに

求電子試薬 X^+ が置換ベンゼン 1 と反応すると、まず 4 種のベンゼニウムイオン 2~5 が生成する。イオン 2~4 がプロトンを失なうと、それぞれ対応する *ortho*, *meta*, および *para* 置換化合物が得られる。では、置換基 R をもつ環炭素 (この位置を *ipso* 位という。 *ipso* はラテン語で *itself* の意) を X^+ が攻撃して生じたベンゼニウムイオン 5 はどうなるであろうか? 近年、芳香族化合物の求電子反応の分野において広く関心をもたれている *ipso* 問題とは、イオン 5 を経由して起こる各種の異常過程のことである¹⁾。

イオン 5 において、R が $t\text{-C}_4\text{H}_9$, Br, I, SO_3H , CO_2H などのようにカチオン種として脱離しやすい置換基の場合には、これらの基が X で置換されて通常の S_E2 反応となる。しかし、R の脱離性が小さい場合には、基質の構造や反応条件に応じて次の諸反応がみられる。

a) *ipso* 置換基の転位によるイオン 6 や 7 への異性化をへる置換反応。

b) 求核試薬 Y^- との反応による付加物 8 や 9 の生成。

* 広島大学理学部化学学科 ()

現在、愛媛大学理学部化学学科 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science,
Hiroshima University ()

c) アルキル側鎖からプロトンが脱離して生じたメレンシクロヘキサジエン中間体 10 を経由する、側鎖上の置換反応。

d) エーテル結合やエステル結合の開裂によるアルキルまたはアシル基の脱離や、付加-脱離機構をへる芳香環の酸化。

e) *ipso* イオン 5 が求電子試薬として働くことによる、ビアリール化合物の生成。

ipso イオンの生成によって引き起こされるこれらの過程を予測することは、現在のところあまり容易でない²⁾。幾つかの過程が競走的に起こるため、これが反応生成物の組成を複雑にする原因となっているが、単一操作で特殊な構造の化合物が得られるという利点をもっているので、反応機構的な立場からだけでなく、合成化学上から眺めても興味深い点が多い。*ipso* イオンの生成とその挙動について適切な認識をもつことは、実験結果を正しく評価するうえに欠かせないだけでなく、合成過程における予期しない反応のために貴重な試料を失うという不運を避けるのにも必要なことである。本稿では、最近報告された反応例を中心に求電子試薬の *ipso* 攻撃によって起こる異常過程の特色を紹介し、合成化学におけるその意義と応用の可能性について考えてみたい。紙面を節約するため反応例は数を絞り、ごく代表的なものを表にまとめて示すようにした。

1. *ipso* 位置の反応性

求電子試薬の *ipso* 攻撃で引き起こされる異常反応は、*ipso* 位置の相対反応性に大きく支配される。芳香族化合物の反応性におよぼす置換基効果を定量的に取り扱うには、通常、部分速度比が用いられる。これは置換基 R をもつ置換ベンゼン 1 の各位置、つまり *ortho*, *meta* および *para* の各位置がベンゼン分子内の各位置に対してどれだけの相対反応性をもつかを示すめやすになるもので、それぞれ f_o^R , f_m^R および f_p^R で表される。*ipso* 位置に対しても部分速度比 f_i^R が式 (7) で定義されているが³⁾、求電子試薬の *ipso* 攻撃で容易に脱離する置換基の種類が限られているため、測定例の報告はあまり多くない (表 1)。

$$f_i^R = \frac{(\text{ArR における } ipso \text{ 攻撃の比率})}{(\text{ArH における対応した位置の求電子攻撃の比率})}$$

× (ArH に対する ArR の相対反応速度) …… (7)

アルキル基のように脱離性の低い置換基の場合には、付加物の生成量にもとづいた f_i^R の間接的な推定がなされており、無水酢酸中におけるトルエンのニトロ化について得られた f_o^{Me} , f_m^{Me} , f_p^{Me} および f_i^{Me} は、それぞれ 44~77, 2.1~3.7, 54~95, および 4.7~8.2 である⁴⁾。これらの値と従来報告されていた値との間にはかなりの開きがみられるが、それは従来法による測定で *ipso* 攻撃が考慮されていなかったためである。 f_o^{Me} , f_m^{Me} , f_p^{Me} , f_i^{Me} をそれぞれ 44, 2.1, 54, 4.7 として計算したポリメチルベンゼンのニトロ化における生成物分布の予想値と、若干の実測値を表 2 に示した。実測値との一致がよくな

Table 1 Ipso partial rate factors for some electrophilic reactions^{1a)}

Reaction	ipso Rate factor
$\text{ArSiMe}_3 + \text{X}^+ \rightarrow \text{ArX} + \text{Me}_3\text{Si}^+$	$\text{X}=\text{H}$ ca. 10^5 Br ca. 10^8 $\text{ArN}_2^+ < 1$
$\text{ArB(OH)}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{ArH} + \text{B}^+(\text{OH})_2$	ca. 4
$\text{ArR} + \text{Br}^+ \rightarrow \text{ArBr} + \text{R}^+$	$\text{R}=\text{Me}$ 0.29 Me_3C 0.25 $< 2 \times 10^{-7}$
$\text{ArBr} + \text{Br}^+ \rightarrow \text{ArBr} + \text{Br}^+$	$< 2 \times 10^{-7}$
$\text{ArCO}_2\text{H} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ArH} + \text{H}^+ + \text{CO}_2$	2×10^{-3}
$\text{ArX} + \text{NO}_2^+ \rightarrow \text{ArNO}_2 + \text{X}^+$	$\text{X}=\text{I}$ 0.18 Br 0.079 Cl 0.061
$\text{ArX} + \text{Ar}'\text{N}_2^+ \rightarrow \text{ArN}_2\text{Ar}' + \text{X}^+$	$\text{X}=\text{I}$ 0.149 Br 0.0089 Cl 0.0070

Table 2 Predicted product distribution (%) for nitration of polyalkylbenzenes in nitric acid-acetic anhydride*.

* Observed values in Parentheses⁴⁾.

るように補正すると各部分速度比はそれぞれ 15.5, 1.1, 25.6, 3.4 となり, メチル基の *ipso* 位は *meta* 位にくらべて約 3 倍活性化されていることがわかる⁴⁾。

ipso イオン 5 の挙動は, 置換基 R の相対的な脱離の容易さにも支配される。水素同位体効果から求めた R の求電子試薬としての脱離性は, $\text{Cl}^+ \sim \text{NO}_2^+ \sim \text{R}^+ < \text{Br}^+ < \text{D}^+ \sim \text{ArN}_2^+ \sim \text{SO}_3^+ \sim \text{RCO}^+ < \text{NO}^+ \sim \text{H}^+ \sim \text{I}^+ < \text{Hg}^{2+} < \text{Me}_3\text{Si}^+$ の順に増加する⁵⁾。酢酸-無水酢酸中における 1-X-1-

Y-1,2-ジヒドロ-2-オキソナフタリンの 1-X-6-Y-2-ナフトールへの転位反応から得られた傾向は $\text{Me}^+ < \text{Cl}^+ < \text{NO}_2^+ < \text{Br}^+$ ⁶⁾, また 1-X-2-ナフトール-6-スルホン酸と π -メチロベンゼンジアゾニウムイオンのアゾカップリングから求めた脱離性の順序は $\text{Cl}^+ < \text{Br}^+ \ll \text{I}^+ < \text{H}^+$ である⁷⁾。脱離性の小さい置換基をもつ基質に対して求電子試薬が *ipso* 攻撃してイオン 5 を生じる場合が, 芳香族求電子反応にみられる異常過程 a)~e) のもっとも一般的な原因である。

2. 置換基の転位をともなう *ipso* 求電子反応

ipso 攻撃で生じたイオン 5 において, R が比較的稳定なカチオン種をつくるが, その脱離性が小さい場合には, しばしば R の 1,2-転位によるベンゼニウムイオンの異性化が起こる [式(2)]。この種の転位は *ipso* イオンが障害構造をもつ場合によくみられる。X が転位した場合にはイオン 6 が生成し, R の *ortho* 位を直接に試薬 X^+ が攻撃した場合との区別ができない [式(1)]。後者の経路をたどる間接的な置換反応も生成物の異性体分布を決定するうえで大きな意味をもっており, しばしば置換基効果や特定位置の相対反応性の正しい評価を誤らせる原因となっている。

2.1. アルキル基やハロゲン原子の転位をともなう置換反応⁸⁾ ポリアルキルベンゼンやそのハロゲン誘導体に求電子試薬を作用させると, しばしばアルキル基やハロゲン原子の転位をともなった置換反応がみられる。*ipso* イオンの異性化を経由するこれらの反応は, 基本骨格が発物質とことなる化合物を単一操作で得ることができるので, 合成法として有用なものが多い。置換基の 1,2 転位の容易さは, $\text{Br} > \text{H} > \text{NO}_2 > \text{SO}_3\text{H} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}$ ⁹⁾; $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 \gg \text{CH}_3\text{O}$ の順に減少する¹⁰⁾。

メチレンシクロヘキサジエン (セミベンゼン) やシクロヘキサジエノンをプロトン化すると得られる *ipso* イオンは、ジェノン-フェノール転位、ジェノール-ベンゼン転位、ポリアルキルアレーンの縮退転位などの反応中間体である。

アルキル基の転位は環内だけでなく、環から側鎖上へや、逆に側鎖から環内に向っても起こることがある。

臭素やヨウ素のように脱離性の大きいハロゲン原子をもつ化合物の反応では、*ipso* 攻撃によって脱離したハロゲンが生成物を再ハロゲン化するという機構で見かけ上の分子内転位を行なうことが多く、ニトロ化やスルホン

化の際にしばしばみられる。アルキルベンゼン、ハロゲンベンゼン、ニトロアニリン、ハロゲンフェノール、アルキルベンゼンスルホン酸などの酸触媒による異性化、不均化、および脱離反応にみられるハロゲン原子やアルキル、ニトロ、スルホン基などの転移も、*ipso* イオンの生成をへる一般的な過程である。若干の代表例を表3に示した。

2.2. *ipso* イオンの異性化を経る見かけ上は正常な核置換反応 同じ基質と試薬を用いた反応でも、反応条件を少しかえるとその生成物分布が著しく変化する場合がある。たとえば、*o*-キシレンを濃度 50 ~ 70 % の硫酸中でニトロ化すると、3-および 4-ニトロ-*o*-キシレンの生成比が 0.45 から 1.5 へと大きく変化する³⁰⁾。これは、

Table 3 Substitution Reactions with Rearrangement of Polyalkylbenzenes and Related Compounds.

Compound	Reagent	Product
MeCOCl AlCl_3	18)
AlCl_3	19)
$\text{CCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$	20)
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{BF}_3$	21)
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCOCl}$ AlCl_3	22)
$\text{HCl} \cdot \text{AlCl}_3$	23)
AlCl_3	24)
$\text{HBr} \cdot \text{CHCl}_3$	25)
$\text{HNO}_3 \cdot \text{AcOH}$	26)
H_2SO_4	27)
ZnCl_2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	28)
H_3PO_4	29)

酸濃度が高くなると *ipso* イオン 11 のニトロ基が 1,2 転位を行なって 12 へ異性化する傾向が増加し、反応全体に対する 12 の寄与が大きくなるためである³¹⁾。したがって、基質内の各位置の相対反応性を生成物分布から推定する場合には、*ipso* イオンの寄与に対して適切な考慮を払わないと実験結果の判断を誤めることになるし、また *ipso* イオンの役割が正しく評価できるならば、反応条件を適当に選ぶことにより、生成物の組成をかなり広い範囲で自由に制御できることになる。

3. 求核試薬による *ipso* イオンの捕捉

アントラセンやフェナントレンをハロゲン化すると、しばしばハロゲン付加物が得られる。この付加反応がラジカル機構で起こることが Price によって明らかにされてからは、かなりの長期間にわたって、芳香族化合物の反応で生じる付加物はすべてラジカル機構で生成したものと信じられてきた。しかし、*ipso* 攻撃で生じたイオン 5 の安定性が高い場合には、しばしば 5 が反応系内の求核試薬 Y^- によって捕えられて、付加物 8 や 9 が生成する〔式(3)〕。これらの付加物は一般に不安定なものが多く、通常の反応条件下では速やかに分解して置換生成物や酸化生成物に変わるため、芳香族求電子反応における異常過程の主要な原因となっている。

3.1. 1,2-および 1,4-付加物の生成 低温の酢酸やアルコール中で芳香族炭化水素に硝酸やハロゲンを作用させると、付加反応によりしばしばシクロヘキサジェン誘導体が得られる。一般に 1,4-付加物が生成しやす

Table 4 Addition Reactions of Polyalkylbenzenes and Related Compounds.

Compound	Reagent	Product
	$\text{HNO}_3 \cdot \text{Ac}_2\text{O}$	
	$\text{HNO}_3 \cdot \text{Ac}_2\text{O}$	
	KNO_3 H_2SO_4	
	Cl_2	
	$\text{Cl}_2 \cdot \text{AcOH}$	
	CF_3OF $\text{CFCl}_3 \cdot \text{EtOH}$	
	$\text{HNO}_3 \cdot \text{HF}$	
	$\text{HNO}_3 \cdot \text{Ac}_2\text{O}$	
	$\text{HNO}_3 \cdot \text{AcOH}$	
	$\text{HNO}_3 \cdot \text{AcOH}$	

く、1,2-付加物の生成はまれである。縮合多環系炭化水素は安定なアレニウムイオンを生成するため、付加物を与える傾向が著しい。ベンゼニウムイオンが分子内的に捕捉されると、スピロ構造をもつ化合物が得られる。代表的な付加物の生成例を表4に示した。

これらの付加物は一般に反応性にとみ、酸性条件下でソルボリシスしたり、求核試薬で処理をすると容易に芳香族化して特殊な置換パターンをもったベンゼン誘導体を与えるから、常法では合成ににくい化合物を位置特異的に得る方法として利用できる。

3.2. 芳香環のアシルオキシ化やアルコキシ化
カルボン酸やアルコールの共在下で芳香族炭化水素にハロゲンや硝酸を作用させると、予想したハロゲンまたはニトロ化合物とともに、しばしば多量のアリールエステルやアリールエーテルが得られる。これらの反応は当初 $\text{YO}^+(\text{X})\text{H}$ ($\text{Y}=\text{RCO}$, R) による求電子反応と考えられていたが、現在では *ipso* イオンを経由する付加-脱離機構で起こることが確かめられている。

アニソールのニトロ化ではニトロフェノールが生成しやすいが、この脱メチルも、従来考えられていた酸素原子上の S_E2 反応ではなく、*ipso* イオンを経由する付加-脱離機構で起こることが明らかになっている⁴⁸⁾。

3.3. 付加物を経由する芳香環の酸化 ハロゲンベンゼンやハロゲンアルキルベンゼンをニトロ化すると、シクロヘキサジエノンやキノン誘導体が得られることがある。この酸化反応は *ipso* イオンを経由する付加-脱離機構によって起こると考えられ、ハロゲンポリアルキルベンゼンの場合には、後述するアルキル側鎖上の置換反応 [式(4)]と競走関係にある。互が *para* 位の関係にある一対のメチル基をもつ化合物では一般に側鎖上の置換反応が優先するが、そのような構造をもたない化合物では環状ケトンへの酸化が起こりやすい。したがって、トリクロロブソイドクメンをニトロ化すると2種の硝酸エステルと1種のケトンが得られるが、トリクロロヘミメリテンの同様な反応ではケトンのみが得られる⁴⁹⁾。

ある種のポリアルキルベンゼンやその誘導体を穏やかな条件下でニトロ化やヒドロキシル化すると、アルキル基の転移をともなった付加-脱離反応が起こり、芳香環が酸化されてシクロヘキサノンやシクロヘキサジエノン誘導体が得られる⁵⁰⁻⁵⁴⁾。

ipso 求電子反応によって得られる環状ケトンは、アルキル化、脱ハロゲン、還元、転位などにより各種の化合物へ誘導できるので、合成中間体として有用である。代

Table 5 Cyclohexenones, Cyclohexadienones, and Quinones Obtained from Polyalkylbenzenes and Related Compounds.

Compound	Reagent	Product	Compound	Reagent	Product
$\text{HNO}_3 \cdot \text{Ac}_2\text{O}$	53)		$\text{Cl}_2 \cdot \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	60)
$\text{HNO}_3 \cdot \text{FSO}_3\text{H}$	55)		$\text{HNO}_3 \cdot \text{Ac}_2\text{O}$	61)
$\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{BF}_3$	56)		CF_3OF	62)
$\text{HNO}_3 \cdot \text{FSO}_3\text{H}$	57)		$\text{CCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$	63)
HNO_3	58)		HNO_3	64)
$\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$	59)		$\text{Cl}_2 \cdot \text{AcOH}$	65)

表的なケトンの生成例を表5に示した。

4. *ipso* イオンが関与した置換基上の反応

4.1. アルキルベンゼンの側鎖上の置換反応 *ipso* イオン 13 において *para* 位のメチル基から α -プロトンが脱離するとメチレンシクロヘキサジエン誘導体 14 が生成する。14 のアリル位の C-X 結合が開裂して生成したイオン対 15 がベンジル位で再結合すると、側鎖上に置換反応が起こったことになる[式(8)]。この機構はアルキルベンゼンのハロゲン化やニトロ化の際にみられる側鎖上の置換反応を説明するのに都合がよい⁶⁶⁻⁶⁸⁾。側鎖アルキル化に対しては、アリル転位が提案されている¹⁵⁾。アルキル化の場合にはメチレン化合物 14 が安定に得られることもある⁶⁹⁾。

アルキル側鎖上の置換反応に対しては、14 の *exo*-メチレン炭素に対する求電子試薬⁷⁰⁾または求核試薬⁷¹⁾の攻撃、14 の C-X 結合のラジカル開裂で生じたラジカル対の再結合⁷²⁾、一電子移動によるカチオンラジカル⁷³⁾の生成⁷³⁾、アルキル基の C-H 結合への求電子試薬のそう入

反応⁷⁴⁾などによる説明も試みられている。

ベンジル化合物は反応性にとみ、簡単な操作で各種の化合物へ容易に変換できるから、有機合成における重要な中間体である。*ipso* イオンを経由するこの種の側鎖置換反応は、ラジカル反応とことなり選択性が高いので、芳香族炭化水素のアルキル側鎖へ官能基を位置特異的に導入する方法として利用することができる。

4.1.1. 側鎖ニトロオキシ化^{1c)} 低温でポリアルキ

Table 6 Side-chain Substitution Reactions of Polyalkylbenzenes and Related Compounds.

Compound	Reagent	Product	Compound	Reagent	Product
$\text{HNO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	(100)			(105)
$\text{fum} - \text{H}_2\text{SO}_4$	(96)		$\text{HNO}_3 \cdot \text{CHCl}_3$

$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$	(101)		SO_2Cl_2 SiO_2	(106)
$\text{Cl}_2 \cdot \text{AcOH}$	(102)		$\text{fum} - \text{H}_2\text{SO}_4$	(107)
$\text{HNO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	(103)		$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$	(108)
$\text{Br}_2 \cdot \text{AcOH}$	(104)		$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	(109)

ルベンゼンに濃硝酸を作用させると、しばしば多量の硝酸ベンジルが得られる。側鎖上の置換反応はメチルおよびエチル基のみにみられ、その容易さは $\text{Et} \ll \text{Me}$ である。あいた位置に隣りあったアルキル基が優先的に攻撃される傾向があり、イソプロピル基や *t*-ブチル基をもつ化合物では、これらのアルキル基の脱離をともなったニトロ化のみが認められる。

カチオンラジカルを経由するニトロオキシ化⁷⁷⁾となり、これらの反応では高い位置特異性がみられる。ニトロ、シアノ、アシル、カルボキシルなどの電子吸引基は側鎖置換反応に対して *ortho* 配向性、ハロゲン原子は *ortho* および *meta* 配向性⁷⁸⁾、アシルアミノおよびアルコキシル基⁷⁸⁾などの電子供与基は *meta* 配向性を示す(表6)。アルキル側鎖上の置換反応が円滑に起こるためには、一対のアルキル基を互いに *para* 位にもつことが必要で、一般に障害位置のアルキル基が優先的に攻撃される傾向がみられる。

シクロプロピルベンゼン誘導体にみられる開環をともなった側鎖のビスニトロオキシ化⁸¹⁾やイソオキサゾリン誘導体の生成⁸²⁾も、それぞれメチレンシクロヘキサエン中間体 16 と 17 を経由する機構で説明されている。

4.1.2. 側鎖ニトロ化^{1c)} ナフタリン⁸³⁾, アントラセン⁶⁶⁾, フェナントレン⁶⁶⁾などの縮合多環炭化水素のポリメチル誘導体をニトロ化すると、しばしばアルキル側鎖上にニトロ化が起こり、対応するアリールニトロメタンが得られる。ポリメチルベンゼンの場合とことなり、硝酸エステルはほとんど生成しない。スチレン誘導体のニトロ化では、ビニル側鎖上の置換が起こりやすい。

4.1.3. 側鎖ハロゲン化 脂肪族飽和炭化水素がラジカル連鎖機構でハロゲン化されることが Kharasch らによって明らかにされてからは、アルキルベンゼンの側鎖ハロゲン化も同様な機構で進むものと長い間信じられてきた。しかし、ヘキサメチルベンゼンのハロゲン化がイオン機構でも起こりうることが指摘されて以来^{86, 87)}, イオン反応の条件下におけるアルキル側鎖上の置換反応が広く関心をよぶようになり、現在までに数多くの反応例が報告されている。アルキルベンゼンは一電子移動によるカチオンラジカルの生成を経る機構でもハロゲン化されやすいので、報告された反応例のなかには必ずしもイオン機構で進むと断定しにくいものもあるが、通常のラジカル反応とことなり位置選択性が高いので、特殊な構造の化合物を一段階で合成する方法として興味をもたれる。イオン反応条件下における側鎖上のハロゲン化は、臭素化よりも塩素化の方が起こりやすい。

4.1.4. その他の側鎖上の置換反応 酢酸中でヘキサメチルベンゼンに塩化チオシアンを作用させると、ベンジルチオシアナートとベンジルイソチオシアナートの

混合物が得られる⁹⁰⁾。カルボン酸やアルコールの共在下でポリアルキルベンゼンをハロゲンや硝酸と反応させると、しばしばこれらの求核試薬が取り込まれて対応するベンジルエステル⁶⁸⁾やベンジルーテル⁹¹⁾が生成する。

アセトニトリル中でポリメチルベンゼンをニトロ化すると、側鎖がアセトアミド化されて *N*-ベンジルアセトアミドが得られる^{92, 93)}。ポリメチルベンゼンニトリルと濃硝酸の反応ではイソベンゾフランイミンが生成し、これを加水分解するとフタリドが得られる⁹⁴⁾。

スルホン化におけるアリールメタンスルホン酸⁹⁵⁾やベンゾオキサチオール誘導体⁹⁶⁾の生成、Jacobsen 転位におけるジフェニルメタンの生成⁹⁷⁾、アゾカップリングにおけるフェニルヒドラゾンの生成⁹⁸⁾、アルキルアレーンの水素同位体交換⁹⁹⁾なども *ipso* イオンを経由する類似的な反応として説明することができる。

4.2. フェノールやアニリンから環状ケトンの生成

置換フェノールやアニリン誘導体に求電子試薬を作用させると、しばしば *ipso* 攻撃につづいてヒドロキシル基やアミノ基からのプロトン脱離が起こり、シクロヘキセノンやシクロヘキサジエノン誘導体が生成する。この反応は一般性を持ち、得られたケトンを経由して再芳香族化すると種々の置換型態のベンゼン誘導体を得ら

れるので、合成上の用途が広い。*ipso*攻撃した位置が活性化されたアリール位であるため、ニトロ化やハロゲン化の場合には生成物を処理する過程で加水分解が起こり、キノール誘導体が得られることも多い。フェノールのニトロ化やアリールアミンのハロゲン化はキノン類の合成に広く利用されている。求電子試薬の攻撃につづく酸化過程は穏やかな条件下でも速やかに進行し、通常、1,4-キノンが生成する。

4.3. アリールエステルやアリールエーテルの開裂反応 *ipso*イオンが *para* 位にアシルオキシルまたはアルコキシル基をもつ場合には、これらの置換基の C—O 結合が開裂して脱アシルまたは脱アルキルが起こりやすい [式(5)]¹¹³⁾。*ipso*位の置換基がハロゲン原子やアルコキシル基である場合には、キノンが得られる。2-および5位に電子供与基をもつヒドロキノンジエーテルは、求電子試薬の攻撃でアルキル-酸素結合がきわめて容易に開裂してキノンを生成するが、2,6位に置換基が存在すると脱アルキルによる酸化が抑制される。

なお、*ipso*イオンの生成とは直接の関係がないが、アリールアミンのニトロ化における異常過程として、脱アルキル¹¹⁶⁾、アジトフェノール¹¹⁷⁾やジアリールオキシドアンモニウム塩¹¹⁶⁾の生成なども報告されている。

5. カップリング反応によるビアリールやジアリールメタンの生成

アルキルベンゼン中へ硝酸を滴下する方法でニトロ化を行なうと、一たん生成したベンゼニウムイオンがさらに求電子試薬として他の炭化水素分子を攻撃してニトロビアリールを与える¹¹⁸⁾。特定の構造をもつビアリール異性体が優先的に生成し、2種の炭化水素の混合物をニトロ化した場合には、交叉型のビアリールが得られる¹¹⁹⁾。3.1.で述べた付加物を酸触媒の共存下にアルキルベンゼン中で分解させても、同様な機構でビアリールが生成する¹²⁰⁾。

ただし、フェノールエーテルのように酸化されやすい化合物の反応にみられるビアリールの生成は、カチオンラジカルを経由する二量化機構で説明されている。

硫酸触媒の共存下でポリアルキルベンゼンをニトロ化した場合には、しばしばジアリールメタンが得られる⁹²⁾。アルキルピロールのハロゲン化やニトロ化では、酸化的縮合によりピロロメタン誘導体が得られることがある¹²¹⁾。

Table 7 Coupling Reactions of Polyalkylbenzenes and Related Compounds.

Compound	Reagent	Product
HNO ₃	Nitrotetraethyl-biphenyls	118)
dil-HNO ₃		122)
N ₂ O ₄		123)
Br ₂ ·AcOH		124)
HNO ₃ ·AcOH		125)
CF ₃ CO ₂ H BF ₃		126)
92)

6. ipso置換を利用した置換基の配向性の修飾

基質 18 に求電子試薬 E₁⁺ を作用させると、置換基 R の配向性に従った比率で *ortho*, *meta*, *para* の各位置に置換反応が起こる (path a)。しかし、脱離性の高い求電子試薬 E₂⁺ をあらかじめ作用させたのち、E₂ を E₁⁺ で置換するならば (path b)、18 に直接 E₁⁺ を作用させた場合とは異なった異性体分布が得られる筈である。

このような ipso 置換を利用した置換基の配向効果の修飾には、タリウム (Ⅲ)、鉛 (Ⅳ)、水銀 (Ⅱ) などのカルボン酸塩によるメタル化がしばしば利用されており、分子内キレート生成や熱異性化を適当に組合わせると、同

じ試薬を用いて希望する異性体だけを優先的に生成させることも可能となる¹²⁷⁾。タリウム化を利用した4-ニトロ-*o*-キシレンの合成を反応例として示した。

おわりに

芳香族化合物の求電子置換反応は、反応機構的な立場からの体系化がもっとも進んだ分野の一つと考えられてきた。しかし、*ipso* イオンの役割に対する認識が開けるとともに、多くの求電子置換反応は今まで考えられていたように単純なものでなく、たがいに競走する幾つかの反応経路をもつ複雑な反応であることが明らかになっている。その結果、従来報告されてきた多くの定量的な数値の再検討が必要になるとともに、異常反応として片付けられていた多様な反応をうまく体系化することが可能となってきている。*ipso* 置換の問題はラジカル反応においても最近同様に関心をもたれており、ベンゼノイド化学の分野における新しい研究対象として、今後、さらに興味深い方向へ発展するものと予想される。

(昭和53年12月4日受理)

文 献

- 1) *ipso*問題を扱った最近の総説としては、
a) S.R. Hartshorn, *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 169 (1974)
b) R.B. Moodie, K. Shofield, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 287 (1976)
c) H. Suzuki, *Synthesis*, **1977**, 217
- 2) *ipso*構造をもつ安定なベンゼニウムイオンの分光法による観測は数多く報告されている。たとえば、G.A. Olah, H.C. Lin, Y.K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3667 (1972); **96**, 6908 (1974)
- 3) C.L. Perrin, G.A. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3389 (1971)
- 4) A. Fischer, G.J. Wright, *Aust. J. Chem.*, **27**, 217 (1974)
- 5) C.L. Perrin, *J. Org. Chem.*, **36**, 420 (1971)
- 6) K. Fries, K. Schimmelschmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **484**, 245 (1930)
- 7) P.B. Fischer, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2139 (1972)
- 8) V.A. Koptug, "Isomerization of Aromatic Compounds", Academy of Sciences of the USSR (1963); H.J. Shine, "Aromatic Rearrangements", Elsevier, London (1969)
- 9) V.G. Shubin, V.A. Koptug, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, **1976**, 131
- 10) J.N. Marx, J.C. Argyle, L.R. Norman, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2121 (1974)
- 11) H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 1642 (1963); 鈴木仁美, 後藤良造, 日化, **84**, 284 (1963)
- 12) L.A. Ostashevskaya, M.M. Schakirov, I.S. Isaev, V.A. Koptug, *Zh. Org. Khim.*, **13**, 2362 (1977)
- 13) K.H. Lai, B. Miller, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 3575
- 14) V.A. Koptug, V.G. Shubin, D.V. Korchagina, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 1535
- 15) E. Baciocchi, A. Cipiciani, S. Clementi, G.V. Sebastiani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1978**, 579
- 16) P.C. Myhre, M. Beug, K.S. Brown, B. Östman, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3452 (1966)
- 17) F. van de Griendt, H. Cerfontain, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 3263
- 18) G. Baddeley, G. Holt, W. Peckeles, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4162
- 19) G. Baddeley, A.G. Pendleton, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 807
- 20) H. Hart, J.F. Janssen, *J. Org. Chem.*, **35**, 3637 (1970)
- 21) A. P. Krysin, N.V. Bodoev, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **1977**, 151
- 22) L.I. Smith, W.W. Prichard, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 771 (1940)
- 23) L.A. Fury, D.E. Pearson, *J. Org. Chem.*, **30**,

- 2301 (1965)
- 24) G. Holt, B. Pagdin, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4514
- 25) E. J. O'Bara, R. B. Balsley, I. Starer, *J. Org. Chem.*, **35**, 16 (1970)
- 26) P. W. Robertson, H. V. A. Briscoe, *J. Chem. Soc.*, **101**, 1964 (1912)
- 27) 村本慶博, 朝倉英行, 鈴木仁美, 日化, 1978, 259
- 28) E. Piers, R. K. Brown, *Can. J. Chem.*, **41**, 329 (1963)
- 29) K. C. Frisch, M. Silverman, M. T. Bogert, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2432 (1943)
- 30) R. J. Coombes, L. W. Russell, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 2443
- 31) P. C. Myhre, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7921 (1972)
- 32) A. Fischer, R. Röderer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1975**, 798
- 33) E. J. Corey, S. Barcza, G. Klotmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4782 (1967)
- 34) Y. S. Shabarov, S. S. Mochalov, N. B. Matveeva, I. P. Stepanova, *Zh. Org. Khim.*, **11**, 568 (1975)
- 35) D. J. Blackstock, A. Fischer, K. E. Richards, G. J. Wright, *Aust. J. Chem.*, **26**, 775 (1973)
- 36) A. Fischer, D. R. A. Leonards, *Can. J. Chem.*, **54**, 1795 (1976)
- 37) M. Shinoda, H. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 479; 篠田 操, 鈴木仁美, 日化, **1977**, 837
- 38) P. W. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1883
- 39) G. Cum, P. B. D. de la Mare, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 1590
- 40) D. H. R. Barton, A. K. Ganguly, R. H. Hesse, S. N. Loo, M. M. Pechet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1968**, 806
- 41) V. D. Shteingarts, G. G. Yakobson, N. N. Vorozhtsov, Jr., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **170**, 1348 (1966)
- 42) A. Fischer, D. R. A. Leonard, *Can. J. Chem.*, **50**, 3367 (1972)
- 43) H. D. Christoffersen, M. P. Hartshorn, K. E. Richards, *Aust. J. Chem.*, **30**, 1865 (1977)
- 44) J. W. Barton, K. E. Whitaker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1965**, 516
- 45) A. Fischer, A. J. Read, J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3691; D. J. Blackstock, M. P. Hartshorn, A. J. Lewis, K. E. Richards, J. Vaughan, G. J. Wright, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 1212
- 46) M. E. Kurz, L. T. A. Yang, E. P. Zahora, R. C. Adams, *J. Org. Chem.*, **38**, 2271 (1973)
- 47) L. I. Smith, W. W. Prichard, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 780 (1940)
- 48) J. W. Barnett, R. B. Moodie, K. Schofield, J. B. Weston, R. G. Coombes, J. G. Golding, G. D. Tobin, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1977**, 248
- 49) H. Suzuki, S. Maruyama, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 876 (1974)
- 50) H. Suzuki, K. Nakamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 340; *Synthesis*, **1972**, 606; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 2534 (1972)
- 51) H. Hart, A. Oku, *J. Org. Chem.*, **37**, 4274 (1972)
- 52) H. Suzuki, A. Inoue, M. Koga, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1172 (1978)
- 53) A. J. M. Reuvers, F. F. van Leeuwen, A. Sinne-
ma, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 828
- 54) H. Suzuki, M. Sawaki, R. Sakimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 1509; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1834 (1972)
- 55) A. N. Detsina, V. I. Mamatyuk, V. A. Koptug, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1973**, 2163
- 56) P. M. Collins, H. Hart, *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 895
- 57) A. N. Detsina, V. A. Koptug, *Zh. Org. Khim.*, **8**, 2215 (1972)
- 58) H. Suzuki, K. Ishizaki, S. Maruyama, T. Hanafusa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1975**, 51; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2112 (1975)
- 59) B. I. Mokrouskov, P. Adomenas, V. A. Koptug, *Zh. Org. Khim.*, **3**, 2255 (1967)
- 60) G. Antinori, E. Baciocchi, G. Illuminati, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 373
- 61) B. A. Collins, K. E. Richards, G. J. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 1216
- 62) A. S. Kende, P. MacGregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4197 (1961)
- 63) M. S. Newman, D. Parellek, S. Ramachandran, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 995 (1962)
- 64) G. G. Yakobson, V. D. Shteingarts, N. N. Vorozhtsov, Jr., *J. Mendeleev Chem. Soc. USSR*, **9**, 702 (1964)
- 65) P. B. D. de la Mare, S. de la Mare, H. Suzuki, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 429
- 66) H. Suzuki, H. Yoneda, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 3106 (1974); *ibid.*, **48**, 2116 (1975)
- 67) H. Suzuki, T. Mishina, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 191 (1979)
- 68) E. Baciocchi, L. Mandolini, A. Patara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2268
- 69) たとえば, H. Wynberg, U. E. Wiersum, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3619
- 70) H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder, C. Ris, C. Schenk, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1975**, 966
- 71) A. Fischer, J. N. Ramsay, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1614 (1974); *Can. J. Chem.*, **52**, 3960 (1974)
- 72) P. C. Myhre, personal communication (1977)
- 73) J. K. Kochi, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 41
- 74) V. Mark, L. Zengierskii, V. A. Pattison, L. E.

- Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3539 (1971)
- 75) H. Suzuki, K. Nakamura, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1487 (1968); H. Suzuki, K. Nakamura, *ibid.*, **43**, 473 (1970)
- 76) H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 879 (1970)
- 77) E. Baciocchi, L. Mandolini, C. Rol, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3787; *J. Org. Chem.*, **42**, 3682 (1977)
- 78) アルコキシル基の場合には、脱アルキルによるシクロヘキサジエノンの生成が主反応である¹⁰⁰⁾。H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 481 (1970); H. Suzuki, K. Nakamura, M. Takeshima, *ibid.*, **44**, 2248 (1971)
- 79) H. Suzuki, M. Hashihama, T. Mishina, T. Hanafusa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1978**, 69
- 80) H. Suzuki, O. Yagiu, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2260 (1974)
- 81) Y. S. Shaharov, S. S. Mochalov, N. B. Matseeva, I. P. Stephanova, *Zh. Org. Khim.*, **11**, 568 (1975)
- 82) S. S. Mochalov, N. B. Matseeva, I. P. Stepanova, Y. S. Shabarov, *Zh. Org. Khim.*, **13**, 1639 (1977)
- 83) H. Suzuki, K. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 303 (1971)
- 84) F. G. Bordwell, T. W. Cutshall, *J. Org. Chem.*, **29**, 2020 (1964)
- 85) V. J. Traynelis, R. F. Love, *J. Org. Chem.*, **29**, 366 (1964)
- 86) L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4159 (1964)
- 87) E. Baciocchi, A. Ciana, G. Illuminati, C. Pasini, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3953 (1965)
- 88) P. B. D. de la Mare, N. S. Isaacs, P. D. McIntyre, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4835
- 89) E. Baciocchi, S. Clementi, G. V. Sebastiani, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1974**, 1882; *ibid* **1976**, 266
- 90) E. Baciocchi, P. Faggioni, G. Illuminati, *Gazz. Chim. Ital.*, **103**, 1311 (1973); H. Suzuki, M. Usuki, T. Mishina, T. Hanafusa, to be published.
- 91) A. N. Detsina, V. A. Koptug, *Zh. Org. Khim.*, **8**, 2215 (1972)
- 92) S. B. Hanna, E. Hunziker, T. Saito, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1537 (1969)
- 93) E. Hunziker, J. R. Penton, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 2043 (1971); H. Suzuki, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3607 (1973)
- 94) H. Suzuki, M. Koge, T. Hanafusa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 341; H. Suzuki, M. Koge, A. Inoue, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1168 (1978)
- 95) A. Koeberg-Telder, H. Cerfontain, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3535
- 96) H. Suzuki, K. Kawamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1945 (1972)
- 97) H. Suzuki, Y. Tamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1969**, 244; H. Suzuki, Y. Tamura, A. Sera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 851 (1969); H. Suzuki, *ibid.*, **42**, 2618 (1969)
- 98) S. T. Gore, R. K. Mackie, J. M. Tedder, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1976**, 1639. インドール化合物の同様な反応については, T. F. Spande, G. G. Glenner, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3400 (1973)
- 99) C. Eaborn, G. J. Wright, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 2262
- 100) H. Suzuki, K. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 227 (1971)
- 101) M. S. Raasch, *J. Org. Chem.*, **43**, 2500 (1978)
- 102) E. Baciocchi, G. Corrado, G. Illuminati, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 1279 79
- 103) H. Suzuki, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2625 (1974)
- 104) G. M. Coppinger, T. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 734 (1953)
- 105) 篠田 操, 浅岡忠知, 島崎一郎, 鈴木仁美, 日化, **1974**, 2375
- 106) H. Hart, J. L. Reilly, J. B. C. Jiang, *J. Org. Chem.*, **42**, 2684 (1977)
- 107) W. Meier, D. Meuche, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1929 (1963)
- 108) R. S. Alexander, A. R. Butler, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1977**, 1998
- 109) A. S. Bailey, J. M. Peach, M. H. Vandrevalla, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1978**, 845
- 110) P. B. D. de la Mare, H. Suzuki, *J. Chem. Soc. C*, **1968**, 648
- 111) A. N. Detsina, V. A. Koptug, *Zh. Org. Khim.*, **7**, 2575 (1971)
- 112) L. M. Mozulenko, A. I. Rezvukhin, V. A. Koptug, *Zh. Org. Khim.*, **8**, 2535 (1972)
- 113) 電子吸引性の強いアシル基で C-O 結合の開裂を妨げると, *ipso* イオンが捕捉されて付加物が得られる。たとえば, I. Rosen, J. P. Stallings, *J. Org. Chem.*, **24**, 1523 (1959)
- 114) P. B. D. de la Mare, B. N. B. Hannan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 156
- 115) W. F. Gum, M. R. W. Levy, M. M. Joullie, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2282
- 116) J. Glazer, E. D. Hughes, C. K. Ingold, A. T. James, G. T. Jones, E. Roberts, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2657
- 117) P. R. Mudge, D. A. Salter, N. F. Scilly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1975**, 569
- 118) I. Puskas, E. K. Fields, *J. Org. Chem.*, **31**, 3924 (1967)

- 119) I. Puskas, E.K. Fields, *J. Org. Chem.*, **32**, 3924 (1967)
120) A. Fischer, C.C. Greig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1974**, 50
121) M.M. King, R.H. Brown, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3995
122) H.H. Hodgson, G. Turner, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 584
123) L. Horner, F. Hübenett, *Chem. Ber.*, **85**, 804 (1952)
124) N.L. Allinger, B.J. Gorden, S.E. Hu, R. A. Ford, *J. Org. Chem.*, **32**, 2272 (1967)
125) R.W. Griffin, R.A. Coburn, *J. Org. Chem.*, **32**, 3956 (1967)
126) C.A. Buehler, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2177 (1968)
127) たとえば, E.C. Taylor, F. Kienzle, R.L. Robey, A. McKillop, J.D. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4845 (1971)
128) G.A. Olah, S.J. Kuhn, S.V. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4571 (1961)
129) B. Davis, C.B. Thomas, *J. Chem. Soc. C*, **1975**, 65

書 評

“The Chemistry of Gold”

L.J. Puddephatt 著

Elsevier Sci. Pub. Comp., Amsterdam (1978)

274 ページ; 16,600 円

われわれの日常生活において、あるいはまた歴史的にも、金は価値あるものの代表として、非常になじみ深いものであるが、その工業的な利用についてはあまり知られていないようである。金は比較的古くからメッキ液や陶器の絵付け用金液として使用されており、さらに近年ではマイクロエレクトロニクスの発展に伴い急激に使用量が多くなってきている。たとえば昭和52年度におけるわが国での金の年間消費量はおよそ74トン余りであり、その内訳は装飾用48.5%、電子工業用28.5%、歯科用14.2%、金張り、メッキ液、金液等の工業用7.4%、その他1.4%となっている。電子工業においては、導電回路、接点、リード、コネクタ、その他広く使用されており、最高の導電性と、雰囲気に対して非常に安定であることから高い信頼性を得ている。

これら工業的な利用における技術的背景には少なからず金の化学が重要な役割を演じているはずである。それにもかかわらず、これまで金に関する研究は比較的少なく、またその成果もあまりまとめられていなかった。そのような観点から見ても本書は大きな意義を持っているだろう。

この書においては、まず金の産出、精練から一般的性質および化学的反応性について始まり、次に金の無機化合物が紹介される。ハロゲン化物に代表される金の二元化合物、よく知られている一価および三価の金錯体化合物のほか、あまりなじみのない二価および五価の化合物についてもいくつかの事例が示されている。有機金化合物の化学については今後さらに発展が期待されるように思われるが、その構造に基づいて、一価あるいは三価の金の σ 結合化合物、カルベンとの錯体、不飽和 π 電子系との化合物などに分類され、それぞれの合成法と性質、それら化合物の反応について説明されている。最後に反応機構、分光学における成果および分析法等についてまとめられている。

以上、簡単に紹介したように、金の化学に関する事柄について最近の文献を中心に広く集められている。金の化学にかかわりのある、あるいはこれからかかわりを持つようとする技術者、研究者にとって、その全体を知るために非常に有意義な成書である。

(山田迪夫)