特徴的な電解反応の有機合成への応用

野 中 勉*・瀧 上 寿 雄*

Application of Characteristic Electroreactions to Organic Syntheses

Tsutomu NONAKA* and Toshio FUCHIGAMI*

This review is organized under the following headings with 440 references.

1. Generation and reactions of reactive intermediates.
 - 1.1. Carbon species. 1.2. Nitrogen species. 1.3. Oxygen species. 1.4. Others.
2. Reactions of organic hetero atoms.
 - 2.1. Nitrogen. 2.2. Sulfur. 2.3. Phosphorus and others.
3. Formation and reactions of organometallic compounds.
 - 3.1. Formation of metallic compounds employing electrodes as a metal source.
 - 3.2. Conversion of metallic compounds to other metallic compounds. 3.3. Formation of nonmetallic compounds from metallic compounds.
4. Bimolecular reactions.
 - 4.1. Dimerization. 4.2. Cyclization. 4.3. Ring expansion and contraction.
5. Stereochemistry.
 - 5.1. Stereoselective and stereospecific reactions. 5.2. Asymmetric reactions and asymmetric syntheses.
6. New type reactions.

はじめに

近年有機合成の手段としての電解反応への関心が高まりつつある。これは省資源、低公害性などの要請にもよるが、電解反応独自の特徴に対する認識に基づくものと考えられる。一方、有機電極反応の機構解析手法の最近の進歩もめざましく、複雑な機構が続々と解明されるようになり、この面でも有機化学者の興味の対象となりつつある。

本稿では電解反応の特徴と有機合成反応という2つの観点からいくつかの話題をとりあげて近年の研究を中心に概説する。したがって、少なくとも生成物が確認された反応に限ることとし、電気化学的手段によってのみ中間体や生成物を合理的に推定している研究は有機化学的

興味を惹起するものであっても一応割愛した。

1. 活性中間種の発生と反応

化学反応における中間体の重要性は反応機構上はもちろん合成的観点に立っても言をまつまでもない。電解反応における中間体はイオン種、ラジカル種のほかさまざまであるが、その発生法、挙動、反応性はきわめて特徴に富んでいる。電解反応の中間体はボルタンメトリーなどの電気化学的手法を用いて研究される場合が多いが、生成物の精査や中間体のトラップなどにより有機化学的に発生が検証されることも少なくない。

電解反応の特徴について解説するにあたり、まずその中間体に触れることにする。

1.1. 炭素種 カルボン酸の酸化 (Kolbe 電解) によりアルキルラジカルが生成する反応は余りにも有名で

ある。また、カルボン酸の構造や電解条件によってアルキルカチオンも生成するが、その生成機構については不

* 東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻 ()

* Department of Electronic Chemistry, Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology ()

明の点も多く、上式のようなラジカルの再酸化に必ずしも限定できない。電解生成したこれらの中間体は二量化、付加、脱離、置換、異性化、不均化、水素引き抜きなど非電解法による同種の中間体と同様にきわめて多岐にわたる反応性を示すが、電解反応の特徴—とくに陽極との相互作用(吸着)—を反映する挙動がしばしばみとめられる。たとえば、トリフロロ酢酸から発生したトリフロロメチルラジカルは共存するアセチレンに効率よく付加する¹⁾が、この反応はともに吸着したラジカルとアセチレン分子との反応とみるべきかも知れない。また、シクロプロピル酢酸、シクロブタンカルボン酸およびアリル酢酸はそれぞれ相応するカチオンを生成する²⁾が、これらは陽極に吸着しているため溶媒和されず不安定で容易に異性化するので、いずれのカルボン酸から出発しても、下記3種のカチオンの混合物に由来する生成物を与える。

Kolbe 電解によるアリアルおよびビニルラジカル³⁾の発生についてはこれまで明白な例証は報告されていない。なお、後者の発生はビニルエーテルの酸化⁴⁾では確認されている。

ハロゲン化合物の電解反応もまた活性中間種の発生手段として興味ある。すなわち、還元においてはラジカルおよびアニオンが、また酸化においてはカチオンが生成

する。また、とくに酸化中間体の挙動は合成的にも興味深く、最近の進展については6章にゆずる。

陰極生成ラジカルの反応は種々の経路をたどるが、 σ -ラジカルの分子内芳香環によるトラップ⁵⁻⁷⁾やアリアルラジカルの連鎖的チオフェニル化⁸⁾などは注目すべき反応である。

不飽和化合物のように π 電子をもつ化合物は一般に1または2電子酸化・還元によりラジカルカチオン、ジカチオン、ラジカルアニオン、ジアニオンなどの中間種を発生することが電気化学的に認められている。しかし、たとえば合成化学的に応用されている芳香族化合物やオレフィン類⁹⁻¹³⁾の陽極置換反応(アルコキシ、アセトキシ、シアノ化など)の全てが必ずしも上記中間種を経由するとは限らず、アルコキシラジカルやアセトキシラジカルによる反応である場合も多いことに注意を要する。また、電解生成した芳香族アニオンラジカルから共存するアルキルハライドに電荷移動が起り、芳香環がアルキル化さ

れると考えられる反応¹⁴⁾もある。

活性水素化合物の電解反応もまた各種のイオン種やラジカル種の発生反応として有用である¹⁵⁻²³⁾。

カルボニル化合物の還元によってケチルラジカルやアニオンが発生することはポーラログラフィーを中心とする電気化学的手法²⁴⁻²⁶⁾によりよく研究されているが、これらの中間種を合成的反応(主として付加反応)²⁷⁻³¹⁾に利用した例も多い。イミノ化合物についても同様の反応が考えられるが実例はきわめて少ない。

脂肪族ケトンの酸化は一般に困難で通常+2V(vs. SCE)以上の高い陽極電位を要するが、最近カチオンラジカルを経る α -開裂³²⁾や位置選択的なカルボニウムイオン化³³⁾など興味ある反応がみだされている。

飽和炭化水素の酸化はさらに困難であるが、シクロプロパンのように歪のある化合物は酸化されカチオンラジカルを経て開環が起る^{34,35)}。

以上、炭素のイオン種およびラジカル種について概説したが、これらの中間種以外にも興味ある不安定中間種の発生反応がある。たとえば、gem-ジハロ化合物を還元すると相応するカルベン³⁶⁻⁴⁰⁾が、またo,m-ジハロベンゼンの還元ではベンザイン⁴¹⁾が発生することがこれらの中間体の付加反応などによって確められている。また、最近ジアゾ化合物の還元によりカルベンのアニオンラジカルの発生を示唆している研究報告⁴²⁾もある。

1.2. 酸素種 アルコキシやアセテートアニオンを電解酸化すると相応するラジカルが生成し、アルコキシ化やアセトキシ化反応にしばしば利用されるが、とくにヘテロ原子に隣接した炭素上に置換する場合⁴³⁻⁴⁵⁾もあり合成的に有用な中間種である。

フェノール類は容易に酸化されてラジカルまたはフェノキソニウムイオンを生成するが、生体内反応や天然フェノール性化合物への興味から、これらの中間体の分子内および分子間カップリング反応が盛んに研究されている⁴⁶⁾。

エーテルの1電子酸化によりいったん酸素原子上にカチオンラジカルが生じるが、直ちに脱プロトンと後続の電子移動(酸化)が起り α 炭素上にカチオンを生じる。一般にはこのカチオンは種々の求核試薬の攻撃を受けるが、ベンジルエーテルでは α 開裂が起る^{47,48)}のでO-ベンジル保護基の除去反応としても利用できる⁴⁹⁾。

ナフタリンの電解酸化により生成したビラジカル1は

単離状態で 100℃ 以上の熱安定性を示す青色固体であり、最近その構造が確認された⁵⁰⁾。

1.3. 窒素種 アミンの電解酸化ではエーテルの場合と同様に孤立電子対からの電子移動によるカチオンラジカルの生成がまず起る。芳香族アミンやエナミンのように共役系のある場合にはカチオンラジカルは共鳴安定化され、カップリングや置換反応を起す。これに対して、脂肪族の場合は酸化電位が高く、また生成したカチオンラジカルも不安定で、 α -プロトンの脱離を経て α 開裂あるいは置換反応を起す。

第4級アンモニウムイオンは電解酸化されないが、還元はされ、中性ラジカルを経て C-N 結合の切断が起る⁵¹⁻⁵³⁾。

アンモニアを電解酸化するとアミニルラジカルを経て窒素となる。アミニルラジカルは Ti^{4+} を含む溶液中でヒドロキシルアミンを還元 (Ti^{3+} による間接還元) しても生成し、不飽和化合物が共存すれば付加する。たとえば、ブタジエン⁵⁴⁾ およびマレイン酸⁵⁵⁾ の共存によりそれぞれジアミンおよびアスパラギン酸が生成する。

また、置換ヒドロキシルアミンの酸化ではヒドロキシルアミノラジカルを経てオキシムを生成する⁵⁷⁾。 NO_2^- の Ag^+ による間接電解酸化では NO_2^+ が発生する⁵⁷⁾。さらに最近、ジアゾ化合物の酸化によりジアゾニウムカチオンラジカル⁵⁸⁾ の生成が示唆されるなど窒素のイオン種およびラジカル種の電解による発生は実に多岐にわたっている。

上記以外ではジアゼニウムカチオンの発生が興味深い。この中間種はヒドラジン類の酸化によって生じる⁵⁹⁾が、芳香族では比較的安定でオレフィンが共存すれば高収率で環化付加する⁶⁰⁻⁶²⁾。

1.1. における gem-ジハロ化合物の還元によるカルベンの生成と同様に、N,N-ジハロ化合物からはナイトレンが生成する⁶³⁻⁶⁶⁾。他にヒドラジン誘導体やスルフェン

アミドの酸化によるアミノナイトレン⁶⁷⁾やアリアルナイトレン⁶⁸⁾の発生も報告もある。

ナイトレンと同じく電子欠損状態の窒素種として、ジフェニルアミン⁶⁹⁾や小中員環イミン^{70,71)}の酸化によるニトレニウムイオンの発生がある。

1.4. その他 炭素、酸素および窒素種以外では $[\text{R}_3\text{P}-\text{PR}_3]^+ \cdot$ ^{72,73)} や R_4SiF^+ ⁷⁴⁾ などの特異な中間体あるいは中間種の電解による発生が報告されている。

また、無機中間体ではあるがスーパーオキシドイオン⁷⁵⁻⁸⁰⁾はじめ $(\text{FSO}_3)_2$ ⁸¹⁾ や $\text{Mg}^{+82-84)}$ など用途の広い活性中間体が電解反応で発生することを付記しておく。

2. ヘテロ原子の関与する反応

ヘテロ原子の関与する電解反応ではヘテロ原子上に発生した活性種そのものが反応に与える例は少なく、活性種がヘテロ原子の α 炭素上あるいは芳香族化合物であれば芳香環の炭素上に移り、炭素上で反応が起ることが多い。このような例はエーテル類やアミン類など酸素や窒素を含む化合物によくみられるが、むしろ転位して生成した炭素上の活性種を積極的に利用した合成反応が開発されている。また近年有機硫黄およびリン化合物を用いる合成研究が隆盛をきわめているが、有機電解においても硫黄原子の特異性に着目し電極反応機構、合成両面からの研究が活発になりつつある。なお有機リン化合物を対象とした研究例は未だ少ないようである。ここでは窒素、硫黄、リンその他のヘテロ原子の関与する電解反応について紹介する。

2.1. 窒素原子の関与する反応 4級アンモニウム塩の電解還元による C-N 結合切断を利用する合成の例として式(6)に示すようなアラアルキルアミン類の合成がある⁸⁵⁾。反応は選択的に進行し収率も高い。

通常のアルコールの電解還元によるアルカン生成は知られていないが、ピリジルカルビノール類を水銀陰極を用いて酸性中で電解還元すると水酸基の選択的還元が起りアルキルピリジン類が高収率かつ高電流効率で生成する⁸⁶⁾。この反応は2位および4位置換体でのみ起りピリジニウム塩への電子移動により間接的に水酸基が脱離するものと思われる。

有機硫黄化合物は硫黄原子の特異性から容易に還元され次のような結合の切断が起る。

X=電子求引基; M=Hg, Pb, Sn, Bi⁷³⁾

起るが、これも収率(10数%)の点に問題がある。

収率の点では問題の少ない反応としてオニウム塩の還元[式(21)]があるが、オニウム化合物が比較的高価

A=S, P, I, Sb, N; M=Hg, Pb

なことや対象金属の種類が少ない欠点がある。収率は数%の場合もあるが、通常50~100%である。

最も合成的に有用と思われる反応はハロゲン化物の還元[式(22)]であり、対象金属の種類も多く、収率も

M=Hg, Pb, Sn¹⁷⁴⁻¹⁷⁸⁾, Tl, Bi, Sb, Si¹⁷⁹⁾, Zn, Cd^{180,181)}

高く100%に達する場合もまれではない。また、この反応をジハライドを用いて行ない有機金属ポリマーを合成した研究もある¹⁸²⁾。

陽極反応を利用した例は少ないが、Ni陽極によりシクロオクタテトラエン(COT)を電解しNi(COT)₂を58%の収率で得たという報告¹⁸³⁾がある。また、種々の金属アルコキシドを高収率で生成する[式(23)]の反応¹⁸⁴⁾は合成的にも興味深い。

M=Co, Ni, Fe

3.2. 有機金属化合物から他の有機金属化合物への反応 有機金属錯体の場合を別にしてもこの範疇に入る反応は極めて多く、しかもほとんどが極めて高収率な反応で実用化を志向する研究も少なくない。

RHgXおよびRThX₂(X=ハロゲン, AcOなど)をHg陰極で還元するとHgあるいはThが遊離し、高収率でR₂Hgが生成する。

これに対して同型の出発物から還元二量体を生成する下記のような反応が多数知られている。一般的にこの反

応が高収率に進行するのはM=Snのときであり、Pb, Ge, Siの場合はRが脱離したりXがHで単に置換される反応が主となる。また、As, Sb, Biでも二量化するがm=2, n=1の場合であり、m=3, n=2の場合はR₃M型の生成物となる。

陽極反応ではグリニヤ試薬の酸化[式(25)]が著名

な反応である。

この反応は通常Pb陽極で行なわれ収率は定量的であるがAl, B(懸濁), P(懸濁)を用いるとR₃M型の生成物が得られる。

合成的には上記反応以上に有用と考えられるのが式(26)の有機アルミニウムおよびホウ素化合物の酸化である。この反応の適用範囲は広く、収率は80%以上と高い。

M¹=アルカリ金属; M²=Al, B; M³=電極金属

以上はいずれもある程度一般化された反応であるが、ここで極めて特殊ではあるが簡単な有機金属から環内に金属を含む複雑な環状化合物の興味ある生成反応を2例紹介する。CSe₂を電解還元したのち化学的にメチル化するとCS₂の場合と類似の生成物(第2章参照)、5が55%の収率で得られる¹⁸⁵⁾。また、R₃Bとアセトンの混合物を無隔膜電解すると80~99%の収率で6が生成する¹⁸⁶⁾。

有機金属錯体の電気化学的挙動に関する研究は近年極めて活発化し枚挙にいとまな程である。本稿では最近の研究の中からとくに合成的意義のあるものをいくつか選んで、やや断片的にはなるが簡単に紹介する。

陽極反応では金属(Mn, Co, Cr, Fe, W)カルボニルから新しいカルボニル錯体を生成する反応¹⁸⁷⁻¹⁹⁰⁾の研究が最近目立つ。

一方、陰極反応ではPtやIrのハロゲン化錯体からのヒドリド錯体の生成^{191,192)}、溶媒が関与する金属(Co(III))—炭素結合をもつ錯体の生成¹⁹³⁾などが特筆される。

また、錯体自体の構造変化を伴う反応ではないが、メタロセンをアルキルハライド¹⁹⁴⁾、炭酸ガス¹⁹⁴⁾カルボン酸^{195,196)}などの存在下に電解して、配位子にアルキル、カルボキシル、エステル基などを導入する反応が報告されている。さらに配位子自体の反応ではないが式(27)の還元二量化¹⁹⁷⁾がある。

3.3. 有機金属化合物から非金属化合物の生成 従来からよく知られた反応として式(28)のR-R型二量

体生成(収率, 10~50%)があるが, この反応の中間体R・はオレフィンが共存すれば付加し $R-\dot{C}-\dot{C}-R$ を与える(収率, 40%以下)。Ptなどの不溶性陽極を用いるとグリニヤ試薬からもR-Rを得ることができる(収率, 30~70%)。

上記反応以外にも本節の範疇に入る反応は多数あるが, 有機ホウ素化合物の反応における最近の発展はとくに注目される。この分野の本格的研究は $Ar_4BX^{198-200)}$ や $RB(OH)_2^{201)}$ などの酸化反応に始まると思われるが, 鈴木および徳田らによる最近の一連の研究は合成的に極めて興味ある反応であるのでその一部を以下に紹介する。

トリアルキルボランをアルカリ存在下に酸化[式(30)]

するとR-R型二量体が23~69%の収率で生成する²⁰²⁾。また, アルコキシドあるいはアセトイオン存在下では相応するエーテルあるいはエステルをかなりの収率で与える²⁰³⁾。

$R' = CH_3, ACO$

活性水素化合物存在下の電解では水素がアルキル置換された生成物が良好な収率で生成する。この反応は無隔膜電解によって行なわれ, 陰陽両極が関与するものと考えられるが機構については明らかではない面もある。

本章で引用した文献は極く最近の特殊なものに限ったので, 一般的反応については最近の総説²⁰⁸⁾を参照されたい。

4. 二分子の反応

電解反応において発生する種々の中間種はすでに述べてきたように多岐にわたる特徴ある反応を行なう。とく

にこれらの中間種のカップリング, 付加, 置換反応などは分子間では二量化反応として, また分子内では環化反応として有用である。

4.1. 二量化反応 モンサント法によるアクリロニトリルの電解二量化を引例するまでもなく, 独自の特徴に富む電解酸化あるいは還元的二量化反応が多数知られている。これらについてはすでに本誌^{209, 210)}に反応型別に分類整理して解説したので参照されたい。

4.2. 環化反応 環化反応もまた二量化反応と同様に有機化合物の骨格デザイン上重要な反応である。この場合にも電解反応の特徴が大いに発揮される例が多く, 本節ではそのいくつかについて, とくに環生成が直接電解反応によって起るものに重点をおいて解説する。

4.2.1. 炭素環化合物の生成反応 ジケトンを経電解すると環化が起り環状ピナールを与える²¹¹⁻²¹⁶⁾。R'が

2,2'-ビフェニレンや1,8-ナフチレンでは収率が良いが鎖状のものは悪い。1,3-ジケトンからはシクロプロパンジオール生成の他に分子間反応によりトリシクロトリオキサノンが生成することもある²¹⁷⁾。

活性ジエンは電解により環状化合物を与える²¹⁸⁻²²⁰⁾。式(33)で $n=1\sim4$ では収率も良好であるが $n>5$ では収率が極端に悪くなる²²¹⁾。

非共役ジエン²²²⁾やエノールエステル²²³⁾は電解酸化により環化が起るが収率はいずれも40%以下である。

不活性オレフィンとケトンとの交差二量化は収率が低く合成的意義が少ないが分子内での反応は高収率を示ししかも位置および立体選択的に閉環が進行する^{224, 225)}。ただし本反応では5および6員環以外の環化生成物は得られないが, 橋頭位に水酸基を有する双環状化合物の合成にも適用できる利点がある。

また γ -エチルケトンからも同様にして 2-メチレンシクロペンタノール類が 85~95% の高収率で合成されている²²⁶⁾。

ハロアセチレンやハロジエンからの 4~6 員環化合物の生成例も報告されている²²⁷⁾。

ジアリールアルカン類^{228~232)} やメタシクロファン類^{233~235)} からの電解酸化による縮合環の生成反応は収率の良好なものが多い。また同様の縮合環生成はフェノール類においても数多く見られるが環状エーテルの生成例も多い^{46, 236)}。

ジハロ化合物の電解還元による分子内環化は収率も良好で小員環、特に三員環化合物の合成に有用である^{237~244)}。最近、エステル基²⁴⁵⁾ やニトロ基²⁴⁶⁾ で活性化されたジハロ化合物の電解環化の例が報告されているがいずれも好収率を示している。

環状ジカルボン酸の電解酸化からも小員環化合物が得られているが、いずれも収率の低い点が難点である^{247, 248)}。

4.2.2. 複素環化合物の生成反応 アリールカルボン酸^{249, 250)} や不飽和カルボン酸の酸化によりラクトン誘導体が得られる。

飽和カルボン酸からもフルオロ硫酸中での電解により γ および σ -ラクトンが生成することがみだされているが収率はあまり良好とはいえない²⁵³⁾。直接電解による環化反応ではないが、脂肪族ケトンと活性オレフィンとの交差二量化反応は γ -ラクトンの簡便な合成法といえる^{254~256)}。本反応で活性オレフィンの代りにアミノニトリル類を用いるとオキサゾリジン誘導体が得られる^{259~265)}。

イミンとアルキルハライドが還元的に交差二量化することがみだされている(第6章参照)が、極く最近、インモニウム塩を用いてイソキノリンやインドールアルカロイドが 30~70% の収率で合成されている²⁶⁶⁾。アゾ化合物と α, ω -ジハロ化合物からも同様の反応が起り環状ヒドラゾ化合物が得られる²⁶⁷⁾。

三級アミンの窒素原子とベンゼン核とが電解酸化により分子内で結合する珍しい環生成反応もある²⁶⁸⁾。

電解によるヘテロ原子どうしの結合生成により環化する例は少ないが、芳香族ジニトロ化合物の電解還元による N-N 結合生成に基づく環化は古くからよく知られており複素環化合物(インダゾール類、シンノリン誘導体など)の合成法としてすぐれている^{269~273)}。

芳香族アミンに較べ脂肪族アミンの電解酸化による N-N 結合の生成は比較的困難であり報告例^{274, 275)} も少ないが、最近シアナミド²⁷⁶⁾、ジアミン類^{277, 278)}、ホルマザン²⁷⁹⁾ からは N-N 結合を有する新規複素環化合物が得られている。

S-S結合生成に基づく環生成反応としては *p*-ジェチルアミノジチオ安息香酸の電解酸化によるテトラチアン環化合物の生成がみだされているが生成物が不安定なため純品として単離するには至っていない²⁸⁰⁾。

4.2.3. 環拡大および縮小 α -位に環を有するカルボン酸の電解では異常 Kolbe 反応が起り、カチオンを経由して環拡大生成物を与えることがよくある²⁸¹⁾。選択性に富み比較的収率も良好なため合成上の利用価値の大きい反応であり、たとえば式(44)のように置換ジオキサンの合成も可能である²⁸²⁾。

ビシクロ環からの環拡大反応の例も知られている。 α -アミノケトンの電解還元から中員環イミンが得られ^{283,284)}、式(45)に示すような反応からは環状ケトエステルが約40~100%の収率で得られている²⁸⁵⁾。

ピロール誘導体をニトロメタン中で電解酸化するとピリジン誘導体への環拡大反応が起ることが報告されている²⁸⁶⁾がフラン環では拡大反応は起らない。

環縮少反応としては複素環において数多く見受けられ

るが^{287~294)}、最近、テトラチアビシクロ環の環縮少²⁹⁵⁾ [式(46)] や中員環イミンからのビシクロ環生成⁷¹⁾ などが報告されている。なお炭素環化合物の環縮少反応についてはここでは省略した。

5. 立体化学

電極界面は強い電場が存在する不均一界面であり、このため電解反応は極性因子と立体因子の寄与を複雑に受けることになる。

5.1. 立体選択的および立体特異的反応 電気化学者が立体化学的な問題に着目したのは約50年前、マレイン酸とフマル酸の還元電位がわずかに異なることの発見に始まるかも知れない。その後カルボニル化合物の還元二量体(vic-ジオール)の立体化学への関心の高まりなどを経て今日では立体化学は有機電解反応の分野に根を降したようである。

カルボニル化合物の主要な還元生成物は前述のジオールとアルコールであるが、前者においては *dl/meso* 異性が検討対象となる。*dl/meso* 比は電解条件に強く依存するが、一般的に酸性中で小さく、アルカリ性中で大きい^{296~306)} が、*dl* 体および *meso* 体の極めて高い選択率を与える条件^{300,304,305)} もみだされている。また出発ケトンの構造上生成ジオールの立体化学を *dl/meso* 異性のみによって一意的に決することのできないような複雑な場合についての研究例^{307,308)} もある。ジケトンの還元環化によって生成する環状ジオールの立体化学(*cis/trans* 異性)も近年詳しく研究され^{211~214)}、高い選択率で一方の異性体を生成する条件がみだされている。

ケトンの還元によって生成するアルコールの立体化学については大別して二つの方法により検討されている。その一つは環状ケトンを用い生成アルコールの OH 基の配座(ax/eq)を調べるものであり^{309~315)}、一般的には eq アルコールの生成が優勢ではあるがケトンの構造や電解条件によっては不安定な ax 型の生成が優勢な場合もある。もう一つの方法は α あるいは β 位に不斉中心をも

つラセミ体ケトンの還元におけるジアステレオ面区別性を調べるものであり、例は少ないが合成化学的にも興味ある報告がある³¹²⁻³¹⁸。

オキシム^{319,320}やシッフ塩基³²¹もカルボニル類似の還元挙動を示し、生成物の立体化学が同様の方法で検討されている。

アセチレン誘導体の還元によって生成するオレフィンの立体化学は電解の条件や方法に依存し *cis* 体の生成が優勢な場合^{322,323}と *trans* 体が優勢に生成する場合^{324,325}があるが一般に立体選択率が高いのが特徴である。

オレフィンの還元における立体化学的問題はつぎの三つの場合に分けて取り扱うことができる。すなわち、第一は環状オレフィンの場合であり、生成物としてきわめて高い選択率で *cis* 体³²⁶あるいは *trans* 体³²⁷⁻³³¹を与える場合のほか、やや選択率が低い場合^{326,332}もある。第二は鎖状オレフィンの場合であるが、研究例^{312,333}が少ない未開拓の分野である。第三は活性オレフィンの還元二量化³³⁴⁻³³⁸および還元環化^{218,221,339}でありモンサント社のアジボニトリルの電解合成法以来立体化学的側面への検討が行なわれてきた。

炭素-炭素多重結合への還元的付加反応における立体化学もまた興味ある分野である。たとえば、アセチレン³⁴⁰、オレフィン³⁴¹、芳香環化合物³⁴⁰などを炭酸ガス存在下に還元すると相応する α, β -ジカルボン酸を生成するが、二酸化炭素の付加は *trans* 付加である。一方、カルボニル化合物と活性オレフィンとの還元付加生成物[式(48)]の立体化学は基質の分子構造に影響され複雑である^{342,343}。

ハロゲン化合物の還元反応もまた立体化学的研究の対象として興味ある。双環化合物の *gem*-ジハライドを還元すると式(49)のように *endo* 型モノハライドをかなりの選択率で与える^{344,345}。同様の反応は2,2-ジハロノルボルナンを用いても詳しく検討され中間体カルバニオンの配座安定性に関する興味ある知見が得られてい

(49)

る^{346,347}。*vic*-ジハライドを還元すると相応するオレフィンを与える[式(50)]が、この反応は極めて立体特

異であり *dl* および *meso* ジハライドはそれぞれほぼ定量的に *cis*-および *trans*-オレフィンを生成する³⁴⁸。

しかし、ハロゲンと同一炭素にカルボキシル基、エステル基などをもつ場合には生成オレフィンの立体化学は pH により複雑に影響され単純ではない³⁴⁹。モノハライドの還元については大部分を次節にゆずるが、ハロオレフィンの還元によって生成するオレフィンは出発原料の立体構造 (*cis/trans*) によらず *trans* 体である³⁵⁰ことを付記しておく。

陽極酸化反応についても多くの立体化学的研究例がある。

Kolbe 電解は極めて特徴的な電解反応の一つであるがその立体化学的側面については次節の光学活性なカルボン酸を用いるもののほか、脂環カルボン酸を用いるいくつかの興味ある研究がある³⁵¹⁻³⁵⁶。たとえば、式(51)

(51)

の反応では明瞭な立体特異性がみとめられ³⁵²、また大環状カルボン酸から生成する環状オレフィンは7-9員環では *cis* 体が、10員環以上では *trans* 体が優勢に生成する³⁵³。さらに最近の研究³⁵⁴では置換シクロヘキサンカルボン酸をメタノールあるいは酢酸中で酸化したとき生成する下の三つの化合物7, 8, 9の立体化学が詳しく

調べられている³⁵⁴。

酢酸のボルベ電解で発生したアセトキシラジカルによるアセトキシ化合物の立体化学がスチルベンの付加について研究され、式(52)のように溶媒により生成物の立体化学が異なることがみだされている³⁵⁷。また式

(52)

(53) の反応 (置換) はアセトキシラジカルが中間体と

は限らないが, R が *t*-Bu 基の場合にはほとんど定量的選択率で *trans* 体を与える³⁵⁸⁻³⁶⁰⁾。

オレフィンをアルコール中で酸化すると 1,2-ジアルコキシ化されるが, この付加は *cis* 付加が優勢である³⁶¹⁻³⁶³⁾。また, フランに対する 1,4-付加も *cis* 付加が優勢である^{364,365)}。芳香環に対する 1,4-ジヒドロキシ化では *trans* 付加が起るとの報告がある³⁶⁶⁾。

Kolbe 電解以外の陽極二量化反応の立体化学的研究は少なく, 活性メチレン化合物の酸化二量体の立体化学^{367,368)}の詳細があきらかにされたのは最近のことである。また, ベンゼン誘導体の二量化によって生成するビフェニル誘導体について回転異性に着目した研究が報告されている³⁷⁰⁾。

5.2. 不斉反応および不斉合成 不斉電解反応に関する研究例は多くはないが, 反応機構解析という観点から相応の成果があがっているものにキラルなアルキルハライドの還元がある³⁷¹⁻³⁷⁵⁾。生成アルカンの配置は原料ハライドの α -置換基の種類に強く依存し, 63% 保持³⁷⁴⁾から 96% 反転³⁷³⁾まで大きく変動する。また, 式 (54) の 2,4-ジハライドの還元環化において (+)-2S, 4S-

体から (-)-1R, 2R-1,2-ジメチルシクロプロパンが化学収率 45%, 光学収率 100% で得られる³⁷⁶⁾ことは特筆に値する。

C*-O 結合の還元開裂反応 (C*-H 生成) についてもモノアルキルハライドの場合と同様の研究例^{377,378)}が若干ある。

光学活性な第 4 級アルソニウム塩^{379,380)}およびホスホニウム塩³⁸¹⁾はほとんど完全に配置を保持した 3 級アルシンおよびホスフィン還元される。この場合脱離基はベンジル, アリール基などであり, 合成化学的用途の期待できる反応である。

陽極における不斉反応は極めて少なく, α -炭素がキラルなカルボン酸のコルベ二量体がほとんど完全なラセミ体である³⁸²⁻³⁸⁵⁾ことから二量化過程で中間体ラジカル

は電極にほとんど吸着していないものと考えられている。

電解不斉合成はこの 10 年余りのきわめて若い分野であり, 近年長足の進歩をとげつつある化学的不斉合成に比肩すべき成果はほとんどないかも知れない。しかし, 電解反応がきわめて特徴的な酸化還元反応であるとの観点に立てば, 今後の進展によっては不斉合成の分野に独自の地歩を築きうる可能性もまた大きいと言えよう。

電解不斉合成には従来つぎの五方式が試みられている。

第一は基質分子内のキラルな部位によるプロキラルな部位の不斉誘導であり, C=O^{316-318,386)}や C=C³⁸⁷⁾の不斉還元例があり 70% 程度の不斉収率に達する場合もあるが, 本質的に電解反応の特徴を活かした方法とはいえない。第二はキラルな溶媒を用いる方式³⁸⁸⁾であり, ケトンの還元二量化においても 6% の不斉収率で光学活性なジオールを得ている。電解反応では溶媒の寄与に特徴があるとはいえ, 原理的に電解反応独自の方式ではない。第三はキラルな電解質を支持塩として用いるものであり, 多量の光学活性物質を必要とする欠点はあるが, 電解反応独自のものであり, C=O³⁸⁹⁻³⁹⁴⁾, C=N³⁹⁵⁻³⁹⁷⁾の不斉還元およびケトンの不斉還元二量化³⁹⁸⁾などに適用され, それぞれ最高 28%, 12% および 20% 程度の不斉収率が得られている。第四は電極に強く特異的に吸着する物質の光学活性体を添加する方法である。この方式は第三の方法につづいて開発されたものであり光学活性物質の使用は微量でよく, C=O³⁹⁹⁻⁴⁰³⁾, C=N⁴⁰⁴⁾, C=C^{397,405,406)}の不斉還元にも広く用いられ, それぞれ最高 48%, 17%, 19% の不斉収率が得られている。第五の方式は光学活性物質で化学修飾した電極をもちいるものであり, C=O の不斉還元^{407,410)}に用いられ最高 10% 程度の不斉収率であったが, この方式は陽極不斉酸化^{408,409)}にも適用可能という特徴がある。

6. 新しい型の電解合成反応

冒頭に述べたように近年における有機電解反応の進歩は目ざましいものがある。本章ではとくに最近開発された新しい型の反応ないし合成的観点から進展の著しい反応について概説する。

すでに述べたようにハロゲン化合物の電解反応は多岐に及んでいるが, この分野は最近極めて興味ある進歩をとげつつある。

アルキルハライドをアセトニトリル中で酸化すると相当するアミドを収率よく生成する [式 (55)] が, かな

り複雑なハライドについても成功している⁴¹¹⁻⁴¹³⁾。また

-N=CH-化合物共存下の還元では良好な収率でアル

キル化 [式 (56)] が起り^{366,414,415)}, α -置換 α -アミノ酸の合成などに応用されている⁴¹⁶⁾. 同様の付加反応^{417,418)}

アセチレン基に対しては置換反応⁴¹⁹⁾ [式 (58)] となる。

さらにハライドの反応で興味あるものとしては式 (59) のアセトキシ化^{242,420)} があるが, 収率もよく非対称ハライドを用いた詳しい研究もなされている。

陰極反応では上記のほか非常に多岐におよぶ還元的アシル化が応用範囲の広い新しい反応としてあげられる⁴²¹⁻⁴²⁸⁾.

陽極反応についても多数の新しい反応が見いだされているが, 共役エノンおよび α -アセトキシカルボニル化合物を主生成物とするエノールアセテートの酸化^{429,430)}

[式 (60)] およびグリコール類の酸化によるケトン類の生成反応⁴³¹⁾ [式 (61)] などは適用範囲の広い反応として注目される。

還元あるいは酸化的脱離反応もまた収率が高く応用の広い最近開発された反応である。以下にその反応式を略記する。

最後に新しい電解反応の方式として相間移動試薬の観点からエマルジョン電解^{439,440)} が注目されていることを付記する。

おわりに

電解反応の特徴という観点から最近の成果を中心に概説したが, 電極触媒, 修飾電極, 光電極反応, 生体反応の電気化学的側面, 電解重合, 電解工学などの有機電解合成と密接に関連する諸分野には全く論及できなかった。これらについては他の総説や成書で補っていただければ幸である。

本稿は極めて不完全なものであり, 読者諸賢のご批判, ご教示を賜れば無上の喜びである。

(昭和54年2月21日受理)

文 献

- 1) C. J. Brookes, P. L. Coe, A. E. Pedler, J. C. John, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1978, 202

- 2) E. Laurent, M. Thomalla, *Electrochim. Acta*, **22**, 531 (1977)
- 3) J. Knolle, H. J. Schafer, *ibid.*, **23**, 5 (1977)
- 4) G. Mabon, G. L. Guillanton, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **282**, 319 (1976)
- 5) J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 993
- 6) W. J. Begley, J. Grimshaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 2324
- 7) J. Grimshaw, R. J. Haslett, J. Trocha-Grimshaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 2448
- 8) W. V. Tilborg, C. J. Smit, J. J. Scheele, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2117
- 9) T. Shono, A. Ikeda, *Chem. Lett.*, **1976**, 311
- 10) T. Shono, A. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7892 (1972)
- 11) M. A. Michel, D. Martigny, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3143
- 12) T. Shono, Y. Matsumura, H. Hamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2179 (1978)
- 13) T. Shono, I. Nishiguchi, M. Nitta, *Chem. Lett.*, **1976**, 1319
- 14) C. Degrand, H. Lund, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **31**, 593 (1977)
- 15) S. Kato, G. Dryhurst, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **79**, 391 (1977)
- 16) H. G. Thomas, M. Streukens, R. Peek, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 45
- 17) H. W. Vandenberg, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4296 (1974)
- 18) A. Stasko, P. H. Plesh, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **256**, 418 (1975)
- 19) B. F. Becker, H. P. Fritz, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem.* **31b**, 175 (1976)
- 20) D. A. White, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1177 (1977)
- 21) Dr. H. Schäfer, *Chem. - Ing. - Tech.*, **41**, 179 (1969)
- 22) R. Brettell, J. G. Parkin, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 1352
- 23) R. Brettell, D. Seddon, *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 1153
- 24) P. Zuman, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 2548 (1968)
- 25) P. Zuman, D. Barns, A. P. Kejharova, *Discuss. Faraday Soc.*, **45**, 204 (1968)
- 26) J. H. Stocker, R. M. Jenerien, *J. Org. Chem.*, **33**, 394, 2145 (1968)
- 27) T. Nonaka, K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 616 (1969)
- 28) 野中 勉, 杉野喜一郎, 日化, **90**, 686 (1969)
- 29) Idem., 電化, **38**, 105 (1970)
- 30) 野中 勉, 宮地 進, 大戸敬二郎, *ibid.*, **41**, 142 (1973)
- 31) E. M. Abbot, A. J. Bellamy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 254
- 32) L. L. Miller, T. M. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 849 (1975)
- 33) J. Y. Becken, L. R. Byrd, L. L. Miller, Y-H So, *ibid.*, **97**, 853 (1975)
- 34) T. Shono, Y. Matsumura, Y. Nakagawa, *J. Org. Chem.*, **36**, 1771 (1971)
- 35) M. Klehr, H. J. Schaefer, *Angew. Chem.*, **87**, 173 (1975)
- 36) S. Wawzonek, R. C. Duty, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 1135 (1961)
- 37) A. J. Fry, R. G. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 553 (1971)
- 38) Idem., *ibid.*, **94**, 8475 (1972)
- 39) R. Didtz, M. E. Peover, *J. Appl. Electrochem.*, **3**, 143 (1973)
- 40) N. S. Stepamora, M. M. Gol'din, L. G. Feoktitor, *Elektrokhimiya*, **12**, 1166 (1976)
- 41) S. Wawzonek, J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 420 (1963)
- 42) R. N. McDonald, J. R. Jannary, K. J. Borhani, M. D. Hawley, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1268 (1977)
- 43) T. Shono, Y. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2803 (1969)
- 44) J. W. Scheeren, H. J. M. Goossens, A. W. H. Top, *Synthesis*, **1978**, 283
- 45) Ger. Offen, 2,653,089 (1978)
- 46) たとえば, 飛永精照, 小谷栄一, 有合化, **35**, 642 (1977)
- 47) R. Lines, J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 803
- 48) R. F. Garwood, Naser-ud-Din, B. C. L. Weedn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **40**, 1356 (1975)
- 49) S. M. Weinreb, G. A. Epling, R. Comi, M. Reitano, *J. Org. Chem.*, **40**, 1356 (1975)
- 50) F. Barba, A. Soln, J. Varea, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 557
- 51) S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1582 (1960)
- 52) M. Finkelstein, R. C. Petersen, S. D. Ross, *ibid.*, **81**, 2361 (1959)
- 53) Idem., *ibid.*, **92**, 6003 (1970)
- 54) J. Chiba, Y. Takata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1418 (1978)
- 55) G. Farnia, G. Sandona, E. Vianello, *J. Electroanal. Chem.*, **88**, 147 (1978)
- 56) H. Sayo, S. Ogaki, M. Masui, *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 1702 (1975)
- 57) C. M. Wright, D. R. Levering, *Tetrahedron*, **1963**, 3
- 58) L. L. Rodina, F. Pragst, W. Jugelt, *J. Prakt. Chem.*, **316**, 286 (1974)
- 59) G. Cauquis, M. Genies, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 2903

- 60) Idem., *ibid.*, **1970**, 3403
61) Idem., *ibid.*, **1971**, 3959
62) G. Cauquis, B. Chabaud, Y. Gohee, *ibid.*, **1977**, 2583
63) T. Fuchigami, T. Nonaka, K. Iwata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 951
64) T. Fuchigami, T. Nonaka, *Chem. Lett.*, **1977**, 1087
65) T. Fuchigami, K. Iwata, T. Nonaka, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 投稿中
66) 淵上寿雄, 野中 勉, 電化, '78 秋季大会, 要旨集, p.115 (1978)
67) 西山幸三郎, 野中建彦, 佐藤武雄, *ibid.*, p.111 (1978)
68) H. Sayo, K. Mori, A. Ueda, T. Michida, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 1682 (1978)
69) D. Serve, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 432 (1975)
70) P. G. Gassman, I. Nishiguchi, H. Yamamoto, *ibid.*, **97**, 1600 (1975)
71) 淵上寿雄, 土岐 毅, 岩岡友保, 野中 勉, 電化, 投稿中
72) W. B. Gara, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 949
73) Idem., *J. Chem. Soc., Parkin Trans. 2*, **1978**, 150
74) I. Y. Alyev, I. N. Rozhkov, I. L. Knunyants, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2469
75) D. L. Maricle, W. G. Hodgson, *Anal. Chem.*, **37**, 1562 (1965)
76) E. L. Johnson, K. H. Pool, R. E. Hamm, *ibid.*, **38**, 183 (1966)
77) D. J. Sawyer, J. L. Roberts, *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 90 (1966)
78) M. E. Peover, B. S. White, *Electrochimica Acta*, **11**, 1061 (1966)
79) H. Sagae, M. Fujihira, T. Osa, H. Lunt, *Chem. Lett.*, **1977**, 793
80) F. Mango, R. Seegar, S. Valcher, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **83**, 131 (1977)
81) A. Germain, A. Commeyras, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 118
82) W. D. Hoffman, W. E. McEwen, J. Kleinberg, *Tetrahedron*, **15**, 293 (1959)
83) W. E. McEwen, J. Kleinberg, D. L. Burdick, W. D. Hoffman, Y. John, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4587 (1957)
84) J. Y. Yang, W. E. McEwen, J. Kleinberg, *ibid.*, **80**, 4300 (1958)
85) L. Horner, H. Löder, *Chem. Ber.*, **101**, 4179 (1968)
86) 野中 勉, 天川東作, 大戸敬二郎, 電化, **40**, 100 (1972)
87) D. K. Root, R. O. Pendarvis, W. H. Smith, *J. Org. Chem.*, **43**, 778 (1978)
88) J. Pinson, J. M'Packo, N. Vinot, *Can. J. Chem.*, **50**, 1581 (1972)
89) H. J. Hamann, F. Pragst, W. Jugelt, *J. Prakt. Chem.*, **318**, 369 (1976)
90) J. Armand, K. Chekir, J. Pinson, *C. R. Hebd., Seances Acad. Sci., Ser. C*, **284**, 391 (1977); *CA.*, **87**, 53213 z (1977)
91) R. N. Zolotar, V. B. Aivilov, *Zh. Anal. Khim.*, **32**, 1895 (1977); *CA.*, **88**, 56442 e (1977)
92) D. Serve, *Electrochim. Acta.*, **21**, 1171 (1976)
93) K. K. Barnes, C. K. Mann, *J. Org. Chem.*, **32**, 1474 (1967)
94) P. J. Smith, C. K. Mann, *ibid.*, **34**, 1821 (1969)
95) L. C. Portis, V. V. Bhat, C. K. Mann, *ibid.*, **35**, 2175 (1970)
96) J. R. L. Smith, D. Masheder, *J. Chem. Soc., Parkin Trans. 2*, **1976**, 47
97) S. Wawzonek, S. M. Heilmann, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 378 (1974)
98) T. M. Sushitskaya, N. V. Tsiru'nikova, V. V. Tsodikov, S. V. Rykov, V. Ya. Temkina, *Zn. Vses. Khim. O-va.*, **23**, 341 (1978); *CA.*, **89**, 90041 d (1978)
99) N. A. Hampson, J. B. Lee, J. R. Morley, K. I. MacDonald, B. Scanlon, *Tetrahedron*, **26**, 1109 (1970)
100) N. A. Hampson, J. B. Lee, J. R. Morley, B. Scanlon, *Can. J. Chem.*, **47**, 3729 (1969)
101) M. Fleischman, K. Korinek, D. Pletcher, *J. Chem. Soc., Parkin Trans. 2*, **1972**, 1396
102) N. L. Weinberg, E. A. Brown, *J. Org. Chem.*, **31**, 4058 (1966)
103) M. Finkelstein, K. Nyberg, S. D. Ross, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **32**, 182 (1978)
104) T. Shono, H. Hamaguchi, Y. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4264 (1975)
105) H. Lunt, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 249 (1959)
106) 武藤泰明, 市川英一, 大戸敬二郎, 電化, **36**, 363 (1968)
107) 大戸敬二郎, 市川英一, 森田清隆, *ibid.*, **33**, 491 (1965)
108) E. A. Jeffrey, O. Johansen, A. Meisters, *Aust. J. Chem.*, **31**, 79 (1978)
109) R. A. Fulton, F. W. Bergstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 167 (1934)
110) 大戸敬二郎, 市川英一, 電化, **30**, 559 (1962)
111) 八田美夫, 由比祝生, 野中 勉, 大戸敬二郎, 日化, **1974**, 2277
112) H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 990 (1957)
113) E. Lariron, P. Fournari, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 518
114) P. E. Iversen, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 2337 (1971)
115) 淵上寿雄, 野中 勉, 尾村 章, 大戸敬二郎, 電化, **45**, 334 (1977)
116) 淵上寿雄, 岡本富士夫, 野中 勉, 大戸敬二郎,

- ibid.*, **44**, 803 (1976)
- 117) F. Fichter, F. Braun, *Chem. Ber.*, **47**, 1526 (1914)
- 118) F. Fichter, P. Sjostedt, *ibid.*, **43**, 3422 (1910)
- 119) F. Fichter, W. Wenk, *ibid.*, **45**, 1373 (1912)
- 120) J. A. Pursley, U.S. Pat., 3200054 (1965); CA, **63**, 11023 (1965)
- 121) R. S. Glass, J. R. Duchek, J. T. Klug, G. S. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7349 (1977)
- 122) Y. Hirabayashi, T. Mazume, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 7971 (1966)
- 123) S. Torii, H. Tanaka, K. Misima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1575 (1978)
- 124) S. Torii, H. Tanaka, M. Ukida, *J. Org. Chem.*, **43**, 3223 (1978)
- 125) N. L. Weinberg, H. R. Weinberg, *Chem. Rev.*, **68**, 449 (1968)
- 126) O. V. Belyi, N. E. Karlovskaya, L. M. Belaya, *Elektrokhimiya*, **13**, 453 (1977); CA, **87**, 13439 w (1977)
- 127) G. Farnia, M. G. Severin, G. Capobianco, E. Vianello, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 1
- 128) H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1927 (1960)
- 129) K. Schwabe, J. Voigt, *Z. Electrochem.*, **56**, 44 (1952)
- 130) P. Zuman, S. Tang, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 829 (1963)
- 131) B. Lamm and B. Samuelsson, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 691 (1969)
- 132) B. Lamm, K. Ankner, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **31**, 375 (1977)
- 133) O. Manousek, O. Exner, P. Zuman, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 4000 (1968)
- 134) L. Nucci, C. F. Del, M. Cavazza, F. Pietra, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3099
- 135) C. Santelices, M. D. Hawley, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **84**, 387 (1977)
- 136) R. Kossai, G. Jeminet, A. Simonet, *Electrochim. Acta.*, **22**, 1395 (1977)
- 137) L. Horner, H. Neumann, *Chem. Ber.*, **98**, 3462 (1965)
- 138) J. Simonet, H. Lund, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **31**, 909 (1977)
- 139) K. Ankner, B. Lamm, J. Simonet, *ibid.*, **31**, 742 (1977)
- 140) J. H. Wagenknecht, M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1095 (1967)
- 141) J. M. Saveant, *Compt. Rend.*, **258**, 585 (1964)
- 142) T. Shono, M. Mitani, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 687
- 143) S. Torii, Y. Matsuyama, K. Kawasaki, K. Uneyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2912 (1973)
- 144) P. Jerpschewski, *Z. Chem.*, **18**, 27 (1978)
- 145) S. Wawzonek, S. M. Heilmann, *J. Org. Chem.*, **39**, 511 (1974)
- 146) W. P. Krug, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 660
- 147) C. T. Pedersen, V. D. Parker, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 767
- 148) Idem., *ibid.*, **1972**, 771
- 149) K. Bechgaard, V. D. Parker, C. T. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4373 (1973)
- 150) C. T. Pedersen, V. D. Parker, O. Hammerich, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **30**, 478 (1976)
- 151) P. R. Moses, R. M. Harnden, J. Q. Chambers, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **84**, 187 (1977)
- 152) R. M. Harnden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 11
- 153) F. J. Goodman, J. Q. Chambers, *J. Org. Chem.*, **41**, 626 (1976)
- 154) P. R. Moses, J. Q. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 945 (1974)
- 155) P. R. Moses, J. Q. Chambers, J. O. Sutherland, D. R. Williams, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 608 (1975)
- 156) R. D. Braun, D. C. Green, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **79**, 381 (1977)
- 157) N. D. Canfield, J. Q. Chambers, D. L. Coffen, *J. Electroanal. Chem.*, **24**, App. 7 (1970)
- 158) Q. N. Porter, J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 255
- 159) L. M. Yagupolsky, V. N. Zavatsky, V. Y. Semeny, A. V. Kirsanov, M. I. Lyapunov, A. A. Goncharenko, *Brit.*, 1498593 (1978); CA, **89**, 43766 j (1978)
- 160) C. J. Woerner, W. M. Gulick, Jr., *Electrochim. Acta*, **22**, 445 (1977)
- 161) J. M. Saveant, S. K. Binh, *ibid.*, **20**, 21 (1975)
- 162) K. S. V. Santhanam, L. O. Wheeler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3386 (1967)
- 163) M. C. Pak, M. W. Gulick, Jr., *Taehan Hwahak Hoechi*, **18**, 341 (1974)
- 164) L. Horner, H. Neumann, *Chem. Ber.*, **102**, 3953 (1969)
- 165) L. Horner, A. Mentrup, *Ann. Chem.*, **646**, 65 (1961)
- 166) L. Horner, M. Ernst, *Chem. Ber.*, **103**, 318 (1970)
- 167) G. A. Saricheva, V. I. Gavrilov, V. N. Khlebnikov, V. N. Nikulin, B. D. Chernokal'skii, M. M. Gil'fanov, *Khim. Elementoorg. Soedin.*, **1976**, 226; CA, **86**, 10006 w (1977)
- 168) T. Shono, M. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2728 (1968)
- 169) P. E. Iversen, H. Lund, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 3523
- 170) J. M. Saveant, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, **9**, 3549 (1972)
- 171) J. M. Saveant, B. S. Khac, *J. Org. Chem.*, **42**,

- 1242 (1977)
- 172) G. Cauquis, G. Pierre, *Compt. Rend.*, **272**, C, 609 (1971)
- 173) I. N. Chernykh, A. P. Tomilov, *Elektrokhimiya*, **10**, 1424 (1974); *CA*, **82**, 91701m (1975)
- 174) H. E. Ulery, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1474 (1972)
- 175) Idem., U. S. 3823077 (1974)
- 176) G. Mengoli, F. Furlanetto, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **73**, 119 (1976)
- 177) G. Mengoli, S. Daolio, *Electrochim. Acta*, **21**, 889 (1976)
- 178) Idem., *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 521 (1976)
- 179) N. Urabe, F. Hori, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **23**, 81 (1973)
- 180) J. J. Habeeb, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.*, **146**, 213 (1978)
- 181) G. Mengoli, S. Daolio, *ibid.*, **131**, 409 (1977)
- 182) L. A. Araca, E. R. Gonzalez, N. R. Stradiotto, *Electrochim. Acta.*, **22**, 225 (1977)
- 183) H. Lehmkuhl, W. Leuchte, W. Eisenbach, *Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 692
- 184) H. Lehmkuhl, W. Eisenbach, *Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 672
- 185) E. M. Engler, D. C. Green, J. Q. Chambers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 148
- 186) Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, A. Suzuki, *Chem. Lett.*, **1978**, 669
- 187) C. Pickett, D. Plechter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 660
- 188) I. Ya. Levitin, A. L. Sigan, M. E. Vol'pin, *ibid.*, **1975**, 469
- 189) C. J. Pickett, D. Plechter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 636
- 190) W. Rogers, J. A. Page, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **156**, C 37 (1978)
- 191) I. V. Gavrilova, M. I. Gel'fman, V. M. Kiseleva, V. V. Razumovskii, *Z. Neorg. Khim.*, **19**, 3045 (1974); *CA*, **82**, 104832g (1975)
- 192) G. Schiavon, S. Zecchin, G. Pilloni, M. Martelli, *Inorg. Chim. Acta.*, **14**, 14 (1975); *CA*, **83**, 123149b (1975)
- 193) P. Boucly, J. Devynck, M. Perree-Fauvet, A. Gaudemer, *J. Organomet. Chem.*, **149**, 65 (1978)
- 194) N. El Murr, E. Laviron, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 875
- 195) N. V. Zakurin, L. I. Denisovich, S. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.*, **129**, 203 (1977)
- 196) L. I. Denisovich, M. G. Peterleitner, S. P. Gubin, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, **1978**, 465; *CA*, **88**, 191029r (1977)
- 197) A. J. Fry, R. L. Krieger, L. Richard, I. Agranat, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4803
- 198) D. H. Geske, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1962 (1959)
- 199) Idem., *ibid.*, **66**, 1743 (1962)
- 200) W. R. Turner, P. J. Elving, *Anal. Chem.*, **37**, 207 (1965)
- 201) A. A. Humffray, L. F. G. Williams, *Electrochim. Acta.*, **17**, 401 (1972)
- 202) T. Taguchi, M. Itoh, A. Suzuki, *Chem. Lett.*, **1973**, 719
- 203) T. Taguchi, Y. Takahashi, M. Itoh, A. Suzuki, *ibid.*, **1974**, 1021
- 204) Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, A. Siziki, *ibid.*, **1975**, 523
- 205) Idem., *Synthesis*, **1976**, 616
- 206) Idem., *Chem. Lett.*, **1977**, 999
- 207) Y. Takahashi, K. Yuasa, M. Tokuda, M. Itoh, A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 339 (1978)
- 208) G. A. Tedoradze, *J. Organomet. Chem.*, **88**, 1 (1975)
- 209) 野中 勉, 有合化, **35**, 842 (1977)
- 210) Idem., *ibid.*, 919 (1977)
- 211) T. Nonaka, M. Asai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2976 (1978)
- 212) T. Nonaka, A. Udagawa, K. Odo, *Chem. Lett.*, **1975**, 1261
- 213) T. J. Curphey, C. W. Amelottim, T. P. Layloff, R. L. McCartney, J. H. William, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2817 (1969)
- 214) R. N. Gourley, J. Grimshaw, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 2388
- 215) F. Ammar, C. P. Andrienx, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **53**, 407 (1974)
- 216) D. H. Evans, E. C. Woodbury, *J. Org. Chem.*, **32**, 2158 (1969)
- 217) A. J. Klein, D. H. Evans, *ibid.*, **42**, 2560 (1977)
- 218) J. D. Anderson, M. M. Baizer, J. P. Petrovich, *ibid.*, **31**, 3890 (1966)
- 219) C. P. Andrienx, D. J. Brown, J. M. Saveant, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 157 (1977); *CA*, **87**, 21823g (1977)
- 220) L. Mandell, R. F. Daley, R. A. Day, Jr., *J. Org. Chem.*, **41**, 4087 (1976)
- 221) J. P. Petrovich, J. D. Anderson, M. M. Baizer, *ibid.*, **31**, 3897 (1966)
- 222) T. Shono, A. Ikeda, J. Hayashi, S. Hakozaiki, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4261 (1975)
- 223) T. Shono, I. Nishiguchi, S. Kashimura, M. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2181 (1978)
- 224) T. Shono, M. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5283 (1971)
- 225) T. Shono, I. Nishiguchi, H. Omizu, M. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 545 (1978)
- 226) T. Shono, I. Nishiguchi, H. Omizu, *Chem. Lett.*, **1976**, 1233
- 227) W. M. Moore, A. Salajegheleh, D. G. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4954 (1975)

- 228) J.R. Falck, L.L. Miller, F.R. Stermitz, *ibid.*, **96**, 2981 (1974)
- 229) A. Ronlan, O. Hammerich, V.D. Parker, *ibid.*, **95**, 7132 (1973)
- 230) J.D. Stuart, W.E. Ohnesorge, *ibid.*, **93**, 4531 (1971)
- 231) A. Ronlan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1567
- 232) V.D. Parker, A. Ronlan, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4714 (1975)
- 233) J. Bruhin, F. Gerson, H. Ohyanishiguchi, *Helv. Chem. Acta.*, **60**, 2471 (1977)
- 234) T. Sato, K. Torizuka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1978**, 1199
- 235) Idem., *ibid.*, **1977**, 384
- 236) Z. Grujic, I. Tabakovic, M. Trkonik, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4823
- 237) M.R. Rifi, *ibid.*, **1969**, 1043
- 238) Idem., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 932 (1971)
- 239) Idem., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4442 (1967)
- 240) T. Adachi, T. Iwasaki, M. Miyoshi, I. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 248
- 241) L. Rampazzo, A. Inesi, R.M. Bettolo, *J. Electroanal. Interfacial Electrochem.*, **83**, 341 (1977)
- 242) A.J. Fry, J.J. O'Dea, *J. Org. Chem.*, **40**, 3625 (1975)
- 243) *CA*, **81**, 119564z (1974)
- 244) K.B. Wiberg, G.A. Epling, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1119
- 245) S. Satoh, M. Itoh, M. Tokuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 481
- 246) V.N. Leibzon, A.S. Mendkovich, J.A. Klomova, M.M. Krayushkin, S.G. Mairanovskii, S.S. Novikov, V.V. Sevost'yanova, *Elektrokhimiya*, **11**, 349 (1975); *CA*, **83**, 105363n (1975)
- 247) A.F. Vellturo, G.W. Griffin, *J. Org. Chem.*, **31**, 2241 (1966)
- 248) T. Cambell, A. Vellturo, G.W. Griffin, *Chem. Ind. (London)*, 1235 (1969)
- 249) H. Iwasaki, L.A. Cohen, B. Wotkop, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3701 (1963)
- 250) A.I. Scott, P.A. Dodson, F. McCappa, M.B. Meyers, *ibid.*, **85**, 3702 (1963)
- 251) F.M. Bamda, R. Brett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, 1907
- 252) W.J. Koehl, Jr., *J. Org. Chem.*, **32**, 614 (1967)
- 253) D. Pletcher, C.Z. Smith, *ibid.*, **1975**, 948
- 254) K. Sugino, T. Nonaka, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1241 (1965)
- 255) 野中 勉, 杉野喜一郎, *電化*, **34**, 105 (1966)
- 256) K. Sugino, T. Nonaka, *Electrochim. Acta.*, **13**, 613 (1968)
- 257) A. Froeling, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **93**, 47 (1974); *CA*, **81**, 9078m (1974)
- 258) M. Itoh, T. Taguchi, V.V. Chung, A. Suzuki, *J. Org. Chem.*, **37**, 2357 (1972)
- 259) 野中 勉, 大戸敬二郎, *電化*, **40**, 66 (1972)
- 260) Idem., *ibid.*, 665 (1972)
- 261) Idem., *ibid.*, **41**, 662 (1973)
- 262) 野中 勉, 由比祝生, 大戸敬二郎, *ibid.*, **42**, 160 (1974)
- 263) T. Nonaka, T. Sekine, K. Odo, K. Sugino, *Electrochim. Acta.*, **22**, 271 (1977)
- 264) 野中 勉, 尾村 章, 洲上寿雄, 大戸敬二郎, *電化*, **45**, 111 (1977)
- 265) A. Omura, T. Nonaka, T. Fuchigami, E. Ichikawa, K. Odo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 914 (1977)
- 266) T. Shono, K. Yoshida, K. Ando, Y. Usui, H. Hamaguchi, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 4819
- 267) T. Troll, W. Elbe, *Electrochim. Acta.*, **22**, 615 (1977)
- 268) A. Najafi, M. Sainsbuty, *Heterocycles*, **6**, 459 (1977)
- 269) T. Wohlfahrt, *J. Prakt. Chem.*, **65**, 295 (1902)
- 270) H. Lund, N.H. Nilsson, *Acta. Chem. Scand. Ser. B*, **30**, 5 (1976)
- 271) D. Bernard, Y. Mognier, G. Tainturier, E. Laviro, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1975**, 2364
- 272) R. Hazard, A. Tallec, *ibid.*, **1975**, 679
- 273) Y. Mugnier, E. Laviro, *ibid.*, **1976**, 1496
- 274) A.U. Blackham, S. Kwak, J.L. Palmer, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1081 (1975)
- 275) R. Bauer, H. Wendt, *Angew. Chem.*, **90**, 214 (1978)
- 276) K. Kubo, T. Nonaka, K. Odo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1339 (1976)
- 277) T. Fuchigami, T. Iwaoka, T. Nonaka, T. Sekine, *Chem. Lett.*, **1978**, 1437
- 278) T. Fuchigami, T. Iwaoka, T. Nonaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 投稿中
- 279) M. Lacan, I. Tabakovic, Z. Cekovic, *Tetrahedron*, **30**, 2911 (1974)
- 280) G. Cauquis, A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 809
- 281) たとえば, 鳥居 滋, 有合化, **32**, 161 (1974)
- 282) D. Lelandais, C. Bacquet, J. Einhorn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 194
- 283) N.J. Leonard, S. Swann, Jr., J. Figueras, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4620 (1952)
- 284) N.J. Leonard, S. Swann, Jr., E.H. Mottus, *ibid.*, **74**, 6251 (1952)
- 285) S. Torii, T. Okamoto, N. Ueno, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 293
- 286) M. Libert, C. Caillet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1974**, 800
- 287) H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 563 (1964)

- 288) Idem., *ibid.*, **21**, 2525 (1967)
289) H. Lund, P. Lund, *ibid.*, **21**, 1067 (1967)
290) H. Lund, *Discuss. Faraday Soc.*, **45**, 193 (1967)
291) H. Lund, E. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1867 (1970)
292) H. Lund, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 4237 (1965)
293) H. Oelschläger, H. Hoffmann, *Arch. Pharm.*, **300**, 817 (1967)
294) N. J. Leonard, S. Swann, Jr., H. L. Dryden, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2871 (1952)
295) R. M. Hainden, P. R. Moses, J. Q. Chambers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 11
296) M. J. Allen, *J. Org. Chem.*, **15**, 435 (1950)
297) J. Grimshaw, J. S. Ramsey, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 653
298) J. H. Stocker, R. M. Jenevein, *J. Org. Chem.*, **33**, 249 (1968)
299) J. H. Stocker, R. M. Jenevein, *ibid.*, **33**, 2145 (1968)
300) Idem., *ibid.*, **34**, 2807 (1969)
301) J. H. Stocker, R. M. Jenevein, D. H. Kern, *ibid.*, **34**, 2810 (1969)
302) J. Armand, G. Dana, F. Valentini, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1968**, 4581
303) V. J. Puglisi, G. L. Clapper, D. H. Evans, *Anal. Chem.*, **41**, 279 (1969)
304) A. Bewick, H. P. Cleghorn, *J. Chem. Soc., Parkin Trans. 2*, **1973**, 1410
305) A. Bewick, D. J. Brown, *ibid.*, **1977**, 99
306) D. F. Tomkins, J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 372 (1978)
307) E. Touboul, G. Dana, *Tetrahedron*, **31**, 1925 (1975)
308) R. E. Juday, W. L. Waters, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4321
309) P. Kabasakalian, J. McGlotten, A. Basch, M. D. Yudis, *J. Org. Chem.*, **26**, 1738 (1961)
310) J. P. Coleman, R. J. Kobylecki, J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 104
311) T. Shono, M. Mitani, *Tetrahedron*, **28**, 4747 (1972)
312) R. J. Holman, J. H. P. Utrey, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1553
313) J. P. Coleman, R. J. Holman, J. H. P. Utrey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1976**, 879
314) R. J. Holman, J. H. P. Utrey, *ibid.*, **1976**, 884
315) T. Nonaka, S. Wachi, T. Fuchigami, *Chem. Lett.*, **1977**, 47
316) L. Mandell, R. M. Powers, R. A. Day, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5284 (1958)
317) 草柳賀一, 野中 勉, 淵上寿雄, 関根太郎, 電化, 45 回大会要旨集, p. 139 (1978)
318) Idem., 日化 38 秋年会予稿集 I, p. 121 (1978)
319) A. J. Fry, J. H. Newberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6374 (1967)
320) A. J. Fry, R. G. Reed, *ibid.*, **91**, 6448 (1969)
321) L. Horner, D. H. Skaletz, *Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 1210
322) K. N. Campbell, E. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 965 (1943)
323) J. B. Lee, P. Cashmore, *Chem. and Ind.*, **1966**, 1758
324) R. A. Benkeser, C. A. Tincher, *J. Org. Chem.*, **33**, 2727 (1968)
325) L. Horner, H. Röder, *Ann. Chem.*, **723**, 11 (1969)
326) J. Sarrazin, A. Tallec, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1579
327) 小野慎一, 日化, **75**, 1195 (1954)
328) P. C. Condit, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1252 (1956)
329) H. Suter, H. Nohe, F. Beck, W. Bruegel, H. Ashenbrenner, *U. S. Pat.*, 3542656 (1970)
330) F. Beck, *Electrochim. Acta.*, **20**, 361 (1975)
331) L. H. Klemm, D. R. Olson, D. V. White, *J. Org. Chem.*, **36**, 3740 (1971)
332) K. Junghans, *Chem. Ber.*, **109**, 395 (1976)
333) I. Rosenthal, J. R. Hayes, A. J. Martin, P. J. Elving, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3050 (1958)
334) M. M. Baizer, J. D. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 223 (1964)
335) J. P. Petrovich, M. M. Baizer, M. R. Ort, *ibid.*, **116**, 749 (1969)
336) J. H. Wagenknecht, M. M. Baizer, *J. Org. Chem.*, **31**, 3885 (1966)
337) K. W. Bowers, R. W. Giese, J. Grimshaw, H. O. House, N. H. Kolodny, K. Kronberger, D. K. Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2783 (1970)
338) L. H. Klemm, D. R. Olson, *J. Org. Chem.*, **38**, 3390 (1973)
339) J. D. Anderson, M. M. Baizer, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 511
340) S. Wawzonek, D. Wearing, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2067 (1959)
341) R. Dietz, M. E. Peover, B. E. Larcombe, *Discuss. Faraday Soc.*, **45**, 161 (1968)
342) 金網秀典, 野中 勉, 電化, **47**, (8) 印刷中
343) Idem., *ibid.*, 印刷中
344) A. J. Fry, R. H. Moore, *J. Org. Chem.*, **33**, 1283 (1968)
345) R. E. Erickson, R. Annino, M. D. Scanlon, G. Zon, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1767 (1969)
346) A. J. Fry, R. G. Reed, *ibid.*, **93**, 553 (1971)
347) Idem., *ibid.*, **94**, 8475 (1972)
348) J. Casanova, H. R. Rogers, *J. Org. Chem.*, **39**, 2408 (1974)
349) P. J. Elving, I. Rosenthal, A. J. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5218 (1955)
350) A. J. Fry, M. Mitnick, *ibid.*, **91**, 6207 (1969)
351) C. G. Overberger, P. Kabasakalian, *ibid.*, **79**,

- 3182 (1957)
- 352) P. G. Gassman, F. V. Zalar, *ibid.*, **88**, 2252 (1966)
- 353) J. G. Traynham, J. S. Dehn, *ibid.*, **89**, 2139 (1967)
- 354) G. E. Hawkes, J. H. P. Utley, G. B. Yates, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1976**, 1709
- 355) E. Laurent, M. Thomalla, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1977**, 834
- 356) J. H. P. Utley, G. B. Yates, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 395
- 357) F. D. Mango, W. A. Bonner, *J. Org. Chem.*, **29**, 1367 (1964)
- 358) L. Eberson, H. Sternerup, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1431 (1972)
- 359) J. P. Dirlam, L. Eberson, *ibid.*, **26**, 1454 (1972)
- 360) H. Sternerup, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **28**, 969 (1974)
- 361) S. Tsutsumi, K. Koyama, T. Inoue, 第17回国際電気化学会議要旨集, B 205 (1966)
- 362) T. Inoue, K. Koyama, T. Matsuoka, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1409
- 363) T. Inoue, K. Koyama, T. Matsuoka, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 162 (1967)
- 364) K. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 20
- 365) 日特公, **78**, 23, 925
- 366) R. E. Sioda, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2322 (1968)
- 367) L. Eberson, *J. Org. Chem.*, **27**, 2329 (1962)
- 368) T. Inoue, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 661 (1965)
- 369) 金綱秀典, 野中 勉, 電化, '78 秋季大会要旨集 p. 114 (1978)
- 370) J. M. Bobbitt, I. Noguchi, H. Yagi, K. H. Weisgaber, *J. Org. Chem.*, **41**, 845 (1976)
- 371) C. K. Mann, J. L. Webb, H. M. Walborsky, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 2249
- 372) R. Annino, R. E. Erickson, J. Michalovic, B. McKay, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4424 (1966)
- 373) B. Czochralska, *Chem. Phys. Lett.*, **1967**, 239
- 374) J. L. Webb, C. K. Mann, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2042 (1970)
- 375) T. Nonaka, T. Ota, K. Odo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 419 (1977)
- 376) A. J. Fry, W. E. Britton, *J. Org. Chem.*, **38**, 4016 (1973)
- 377) R. E. Erickson, C. M. Fischer, *ibid.*, **35**, 1604 (1970)
- 378) T. Nonaka, T. Ota, T. Fuchigami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2965 (1977)
- 379) L. Horner, H. Fuchs, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 203
- 380) Idem., *ibid.*, **1963**, 1573
- 381) L. Horner, H. Fuchs, H. Winkler, A. Rapp, *ibid.*, **1963**, 965
- 382) E. S. Wallis, F. H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3838 (1933)
- 383) L. Eberson, G. Ryde-Petterson, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 1159 (1973)
- 384) L. Eberson, K. Nyberg, R. Servin, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **30**, 906 (1976)
- 385) L. Eberson, K. Nyberg, R. Servin, I. Wennerbeck, *Acta Chem. Scand.*, **30**, 186 (1976)
- 386) M. Jubault, E. Raoult, D. Peltier, *Electrochim. Acta.*, **22**, 67 (1977)
- 387) 野中 勉, 伊藤 守, 未発表
- 388) D. Seehach, H. S. Oei, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, 634 (1975)
- 389) L. Horner, D. Degner, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 5889
- 390) Idem., *ibid.*, **1971**, 1245
- 391) L. Horner, D. Degner, D. Skaletz, *Chem. - Ing. - Tech.*, **44**, 209 (1972)
- 392) L. Horner, R. Schneider, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3133
- 393) D. Brown, L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 77
- 394) L. Horner, W. Brich, *ibid.*, **1978**, 710
- 395) L. Horner, D. H. Skaletz, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3679
- 396) Idem., *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 1365
- 397) 野中 勉, 熊井 裕, 伊藤 守, 洲上寿雄, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 印刷中
- 398) W. J. M. Tilborg, C. J. Smit, *J. Royal Netherlands Chem. Soc.*, **97**, 89 (1978)
- 399) E. Kariv, H. A. Terni, E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 639 (1973)
- 400) M. Jubault, E. Raoult, E. Peltier, *Electrochim. Acta.*, **19**, 865 (1974)
- 401) J. Hermolin, J. Kopilov, E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.*, **71**, 244 (1976)
- 402) M. Jubault, E. Raoult, D. Peltier, *Electrochim. Acta.*, **21**, 407 (1976)
- 403) J. Kopilov, E. Kariv, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3450 (1977)
- 404) M. Jibault, E. Raoult, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 250
- 405) R. N. Gourley, J. Grimshaw, P. G. Millar, *ibid.*, **1967**, 1278
- 406) Idem., *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 2318
- 407) B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3549 (1975)
- 408) B. E. Firth, L. L. Miller, M. Mitani, T. Rogers, *ibid.*, **98**, 8271 (1976)
- 409) B. E. Firth, L. L. Miller, *ibid.*, **98**, 8272 (1976)
- 410) L. Horner, W. Brich, *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 1354
- 411) A. Laurent, E. Laurent, R. Tardivel, *Tetrahedron*, **30**, 3423 (1974)
- 412) L. L. Miller, B. F. Watkins, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1354

- 1974, 4495
- 413) F. Vincent, R. Tardivel, P. Mison, *ibid.*, **1975**, 603
- 414) 庄野達哉, 浜口 洋, 日化 37 春年会予稿集 II, p.1012 (1978)
- 415) 庄野達哉, 青木 啓, 青山博一, 川上壮太, 浜口 洋, *ibid.*, p.1011 (1978)
- 416) T. Iwasaki, K. Harada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 338
- 417) 日特公, 77, 151, 122
- 418) 庄野達哉, 西口郁三, 大水 博, 日化 37 春年会予稿集 II, p.1010 (1978)
- 419) M. Tokuda, T. Taguchi, O. Nishino, M. Itoh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 606
- 420) A. J. Fry, J. P. Bujanauskas, *J. Org. Chem.*, **43**, 3157 (1978)
- 421) H. Lund, J. C. R. Simonet, *Acad. Sci.*, **277**, 1387 (1973)
- 422) T. J. Curphey, C. W. Amelotti, T. P. Layloff, R. L. McCartney, J. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2817 (1969)
- 423) T. J. Curphey, G. P. Trivedi, T. P. Layloff, *J. Org. Chem.*, **39**, 3831 (1974)
- 424) E. A. H. Hall, G. P. Moss, J. H. P. Utrey, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 586
- 425) L. H. Klemm, P. E. Iversen, H. Lund, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **28**, (1974)
- 426) P. E. Iversen, H. Lund, *ibid.*, **28**, 827 (1974)
- 427) H. Lund, *ibid.*, **31**, 424 (1977)
- 428) T. Shono, I. Nishiguchi, H. Ohmizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7396 (1977)
- 429) T. Shono, Y. Matsumura, Y. Nakagawa, *ibid.*, **96**, 3532 (1974)
- 430) T. Shono, M. Okawa, I. Nishiguchi, *ibid.*, **97**, 6144 (1975)
- 431) T. Shono, Y. Matsumura, T. Hashimoto, K. Hibino, H. Hamaguchi, T. Aoki, *ibid.*, **97**, 2546 (1975)
- 432) 野上潤造, 林 靖, 河田幹夫, 田中秀雄, 鳥居 滋, 日化 37 春年会予稿集 II, p.1016 (1978)
- 433) T. Shono, Y. Matsumura, S. Kashimura, H. Kyutoku, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 2807
- 434) T. Shono, Y. Matsumura, S. Kashimura, *Chem. Lett.*, **1978**, 69
- 435) P. Martigny, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **81**, 407 (1977)
- 436) S. Gambino, P. Martigny, G. Mousset, J. Simonet, *ibid.*, **90**, 105 (1978)
- 437) T. Shono, Y. Matsumura, S. Kashimura, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 1205
- 438) 庄野達哉, 松村功啓, 林 重衛, 小久保利雄, 日化 37 春年会予稿集 II, p.1009 (1978)
- 439) L. Eberson, B. Helgee, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **29**, 451 (1975)
- 440) L. Eberson, B. Helgee, *ibid.*, **32**, 313 (1975)

『有機合成化学協会誌』合本ファイル

「有機合成化学協会誌」合本ファイル 1 部に 1 カ年分 (12 冊) がとじられるようになっています。

合本ファイル 1 部 500 円 (送料実費下表参照) の上, 前金にてお申込み下さい。

小包料金表

(単位円)

地帯別	地帯別都道府県名	1～4部 1kgまで	5～9部 2kgまで	10～14部 3kgまで	15～19部 4kgまで
第1地帯	東京都23区内	250	300	350	400
	東京都下, 山形, 宮城, 福島, 栃木, 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重	350	420	490	560
第2地帯	青森, 岩手, 秋田, 福井, 京都, 奈良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島根, 岡山, 広島, 四国4県	450	520	590	660
第3地帯	北海道, 山口, 九州7県, 沖縄	550	620	690	760