有機酸化反応機構

— 最近の研究から —

小 方 芳 郎*

Mechanisms of Organic Oxidation Reactions.

— From the Recent Studies —

Yoshiro OGATA*

The oxidation of organic compounds is not only a main source of available energy, but includes very important reactions for us concerning industrial chemistry, biology, medical science, and also environmental conservation, so that the studies on the oxidation reactions have been widely carried out from the early date of chemistry and still many active chemists are centering their interest on this reaction.

The present article reviews valuable and interesting studies reported in recent years on the organic oxidation with chemical oxidants beside molecular oxygen including studies carried out in our laboratory. The oxidation with molecular oxygen would be described by other authors in this symposium. Because of the limited pages we excluded electrolytic and biological oxidations and oxidations by organic compounds.

The present review is classified according to the oxidants as follows: heavy metal salts (Cr, Mn, Os, Xe, Co, Pd, Tl, Ru, and U salts), halogens and hypohalites (dark and photochemical reactions), hydrogen peroxide (under irradiation, base-catalyzed and heavy metal-catalyzed reactions), and miscellaneous peroxides (perphosphoric acid, peroxidiphosphate, alkyl hydroperoxides, and oxaziridines).

有機化合物の酸化は現在エネルギーの主要源であるばかりでなく、工業化学、生物学、医学、さらには環境保全の上できわめてわれわれに重要なものである。したがって酸化の研究は古くから幅広く行われてきたし、現在でも多数の化学者の大きな関心を集めている。

本稿では酸素以外の化学酸化剤による有機化合物の酸化の機構に関して、この数年間に著者研究室の分を含めて発表された研究のうち、価値ある目ぼしい研究をまとめて解説する。酸素による酸化については本特集の他の著者にゆずり、また紙数の関係で、電解酸化、生化学的酸化などは省略した。

本総説は酸化試薬によって以下のように分類して述べる。重金属 (Cr, Mn, Os, Xe, Co, Pd, Tl, Ru, U) 塩、ハロゲンと次亜ハロゲン酸塩 (暗所と光照射下の反応)、過酸化水素 (光照射下、塩基触媒、重金属触媒反応)、他の過酸化物 (過リン酸、過カルボン酸、ペルオキシジリン酸、アルキルヒドロ過酸化物、オキサジリジン)。

1. 重金属塩による酸化

1.1. クロム酸 アルコール $RR'CHOH$ をクロム酸 H_2CrO_4 , CrO_3 で酸化するとき、プロトン化クロム酸エステル $RR'CHOCrOH_2^+$ を通ってカルボニル化合物 $RR'C=O$ に変わるという Westheimer らの機構は¹⁾、多少補足はされたが今でも用いられ、また *ab initio* 理論で中間体構造が推定されている²⁾。水に溶解度の少ないアルコールに相間移動触媒 Bu_4N^+ を用いると、上記クロム酸エステルが界面で生じ、反応速度と収率を高め

* 名古屋大学名誉教授 ()

* Emeritus Professor of Nagoya University ()

** 報告番号 2108

る³⁾。過マンガン酸塩酸化と異なり、不飽和結合自体への作用は遅く、 α -位を侵して α, β -不飽和化合物を作り易く、とくに三重結合に対して適当な試薬、たとえば $\text{CrO}_3 \cdot \text{ピリジン}$ (Sarett 試薬) を使うと好収率でこの反応が起こる⁴⁾。

この際ピリジンは α -プロトンを引き抜いて酸化容易な炭素陰イオンに変えるが、自身は酸化され難いのが収率を高める原因であろう。

クロム酸銀とヨウ素の混合物をオレフィンに作用させると、 α -ヨードケトンを得る。(例、シクロヘキセンから2-ヨードシクロヘキサノン, 60%)。これは(式2)のように、ヨウ素陽イオンがオレフィンへ付加する機構を通るのであろう⁵⁾。

1.2. マンガン酸塩、四酸化オスmium、三酸化キセノン クロム酸と異なり、過マンガン酸塩は二重結合に作用して、*cis*-ジオール、ジカルボニル化合物、さらにカルボン酸を順次生ずるが、途中で環状の5価のマンガン酸エステルを通ると思われる(式3)。

OsO_4 による酸化でも同様な環状エステルを通して *cis*-ジオールを生じ(式4)、速度も基質と試薬の各一次

に比例する。

このように似た反応であるのに、置換基効果は異なる。 OsO_4 のとき電子供給基は速度を増し、吸引基は減ずるため、ハメットの ρ 値は -0.55 と負であるのに、 MnO_4^- のときは電子供給基も吸引基も速度を増す。これは MnO_4^- が電子供給基からは電子を奪い、電子吸引基には電子を与え得るからであろう⁶⁾。

モノおよびジハロゲンマレイン酸の過マンガン酸塩酸化での置換基効果が調べられた結果、置換基が $\text{H} > \text{Me} > \text{Cl} > \text{Br}$ の順に、 $\text{H} > \text{モノハロ} > \text{ジハロ}$ の順に、またモノ陰イオン $>$ 酸 $>$ ジ陰イオンの順に反応性が低下する。これからみて、電子吸引性と立体障害が反応性を低め、特に平面構造をとりにくいジ陰イオンではその立体障害が反応性を低めている^{7,8)}。

三酸化キセノン XeO_3 をオレフィンとアルカリ性で反応させると、ジオールでなくエポキシドを生ずる。生成物は立体特異性を失っているから、 $\text{C}-\text{O}$ の σ 結合を作ると同時に $\text{C}-\text{C}$ 結合を軸とする回転を受けたのち、エポキシドへ環化すると思われる⁹⁾。

1.3. 第二コバルト塩 強酸の存在しないとき、窒素下でエチルベンゼンを $\text{Co}(\text{III})$ で酸化すると α -アセトキシエチルベンゼンを、酸素下ではアセトフェノンを生じ、これは次式の機構で説明されていた^{10,11)}。

しかしこの機構では速度が $[\text{Co}(\text{III})]$ に比例すべきであるのに、(a) 酸のないとき $\text{Co}(\text{III})-\text{Co}(\text{III})$ という会合二量体の濃度の二乗に比例し、(b) 強酸の存在では $[\text{Co}(\text{III})]^2$ に比例するという意外な事実が見出され、(b) の場合は式(6)のように改められた¹¹⁾。

このように強酸存在下では $\text{Co}(\text{III})$ によるラジカルからの電子引き抜きが速度を決める。一方、酸のないとき

は Co(III) に代わって二量体 Co(III)-Co(III) が電子を引き抜くと考え¹¹⁾。Co(III) による *p*-エチルトルエンなどの酸化生成物から、第二級：第一級水素引き抜きの速度比が 1.71 と求められたが、これは他の酸化剤の比(例, Mn(III) で 15, NBS で 23)と大きく異なっている¹²⁾。

オレフィンは Co(OAc)₃ によって π -電子が奪われ陽イオンラジカルを生じ、陰イオン種 (OAc⁻ など) と反応して主にグリコールモノアセテートを生じる。これはさらに酢酸との反応でジアセテート、二次酸化で C-C 開裂体を副生する^{13a)}。

cis-グリコールは *trans* 体よりも速かに Co(III) により C-C 開裂され、ケトン 2 分子を生ずるが、これは Co 2 原子を含む環状中間体を通るためであろう^{13b)}。

興味あることに、Co ニトロ複合物は、Tl(III) を触媒として NO₂→NO 還元と同時にオレフィンをエポキシ化できる¹⁴⁾。¹⁸O を用いて N¹⁸O₂ からエポキシドへの ¹⁸O 移動が確められる。

1.4. バラジウム塩、タリウム塩、ルテニウム塩

PdCl₂-CuCl₂ と酸素によるオレフィンからカルボニルへの酸化はワッカー法としてよく知られ^{15,16)}、これは Pd(II)→Pd(0) を利用する酸化であるから、Pd(0)→Pd(II) への再酸化を行う Cu(II)-O₂ がなければ、Pd(0) が触媒となる基質の脱水素が起こることもある。少量の硝酸を酸化剤として、シクロヘキセンは Pd(II) によって酢酸中でアリルとホモアリルアセテートを生ずる¹⁷⁾。

生成物の立体配置から、その機構は、(a) AcO⁻+Pd(OAc)⁺ に分かれた試薬が二重結合へシス付加したのち、

PdOAc 基が逐次隣のトランス位へ移動するか、(b) トランス付加後、HPdOAc のシス脱離、シス再付加によって逐次移動すると思われる¹⁷⁾。 α -メチルスチレンはこれと異なり、アリルアセテートのほか酢酸ビニル類や酸化二量体も生じ (式 10)、生成物組成は原料比などで大きく左右され、Pd の π -アリル複合物または Ph-CMe=CH-PdOAc を通って進むと思われる¹⁸⁾。

Tl(III) も高い酸化電位を持つので、Pd(II) と同じく水中でオレフィンを酸化して、カルボニル化合物、*vic*-ジオール、エポキシドなどを生ずる^{19,20)}。この反応はオレフィン・Tl(III) の π 複合物の生成、 π から σ 複合物への変換 (速度決定段階) と同時に水の OH の付加によるタリウム有機物の生成、それに続く分解が逐次起こると思われる²⁰⁻²²⁾。

同じく高原子価の Ru 塩も水から水素を引き抜いて酸素を発生できるほど強力な酸化剤であり、その例が

はアルコールからアルコキシラジカルを作って ($\text{RCHOH} \xrightarrow{\text{AcOI}} \text{RCHOI} \xrightarrow{h\nu} \text{RCHO}\cdot + \cdot\text{I}$, アルデヒド $\text{RCHO} \xrightarrow{\text{AcOI}} \text{RCHOI} \xrightarrow{h\nu} \text{RCHO}\cdot + \cdot\text{I}$)、アルデヒド RCHO とアルコール RCHOH に不均化するか、フラン誘導体へ環化するか、ケトンとヨウ化アルキルに変わる⁴⁰⁾。

3. 過酸化水素による酸化

過酸化水素は反応性が弱いので、有機酸化には照射光や触媒 (重金属, 塩基) によって反応性を高めるのがよい。

3.1. 光照射下での過酸化水素酸化⁴¹⁾ 過酸化水素は紫外光を吸収して (ϵ は 250 nm で 23, 300 nm で 0.94) 次式のようにヒドロキシルラジカルへ分解し、強力な酸化剤となり、大過剰の場合、有機物を完全に酸化できる⁴¹⁻⁴⁵⁾。なお $\text{HO}\cdot$ は $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{II})$ や $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ の反

Fig. 1 Yields of products in solution against the photodecomn. % of propionic acid with aq. H_2O_2 at 20 °C. Curve (a), $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$; (b), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; (c), $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; (d), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; (e), $\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; (f), HCO_2H .

応⁴²⁾や NaClO 水溶液の光分解 (§2.2.) などでも生じ得る。

254 nm の紫外照射下で脂肪酸と H_2O_2 と反応させた場合、ギ酸は CO_2 と水に、酢酸は CO_2 、メタン、ギ酸、グリコール酸、酒石酸に、プロピオン酸は CO_2 、メタン、エタン、酢酸、 β -ヒドロキシプロピオン酸、マロン酸、グリコール酸に分解される⁴³⁾。たとえばプロピオン酸の分解生成物の時間的変化は図1のようである。酢酸の分解の場合は自身の光分解でメタンと CO_2 を生じるほか、 $\text{HO}\cdot$ によって水素を引き抜かれて $\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ と $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ を生じ、これらはつぎのように酸化分解されるのであろう⁴³⁾。

安息香酸を H_2O_2 水中で光分解すると、 $\text{HO}\cdot$ の環付加に続いて環の C-C 結合が開裂する。 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{PhCO}_2\text{H}]_0 = 24$ の比のとき、初期生成物はヒドロキ安息香酸、フェノール、ベンゼン、 CO_2 であり、時間とともに CO_2 以外の生成物収量は減少し、代わってマレイン酸、マロン酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸、グリコール酸、フェニル安息香酸、ジヒドロキベンゼン、ムコン酸が増す。反応機構は式 (18) のように考えられる⁴⁴⁾。

$[H_2O]$ と $[H_2O_2]$ の効果からみて, VO_5-Ph_2S -会合 H_2O_2 の複合物と Ph_2S の反応が速度を決めると思われる⁵⁶⁾。

攻撃試薬の活性は $[H_2O_2]$, $[H_2O]$ の増加とともに低下するが, これは触媒への溶媒和によるものであろう⁵⁶⁾。ホウ酸触媒を用いるときも水は反応を妨げるので, 酸化で生ずる水も含めて共沸混合物の形で完全に脱水すると, 含水 H_2O_2 でもオレフィンのエポキシ化を行いうる⁵⁷⁾。

酢酸パラジウムと 30% H_2O_2 を *t*-ブタノール中で酢酸に加えると直ちに酸素を発生するが, 系内に 1-オレフィンが存在すると, 2-ケトンを生ずる。

溶媒は *t*-BuOH のほか, CH_2Cl_2 , $AcOEt$ でもよいが, 塩基性溶媒 (DMF) は反応を禁止する。機構は Pd のヒドロ過酸化化物での Pd-O 結合の所にワッカー法と同じくエチレンが挿入されると考えられる⁵⁷⁾。

H_2O_2 の代わりに *t*-BuOOH を用いることもできるが, このときは溶媒を脱水し, かつ AcO の代わりにもっと陽性の CF_3CO を用いるのがよく, AcO ではビニルエステルを副生する⁵⁸⁾。

ヒ酸基をポリスチレン環に付けた触媒は, エポキシ化や Baeyer-Villiger 反応に適し, 不均一系で, 使用後分離再利用し易い⁵⁹⁾。

4. 他の過酸化化物による酸化

4.1. 過リン酸⁶⁰⁾ H_2O_2 の H に電子吸引基を置換

するほどその酸化力は強くなるが, エポキシ環の開裂を促進する傾向も強まる。リン酸は安息香酸よりも強酸であるから, 過リン酸 H_3PO_5 は安息香酸よりも酸化力が大きく, たとえばアセトフェノンから酢酸フェニルを生ずる Baeyer-Villiger 反応の相対速度定数は, 過安息香酸 1; トリフルオロ過酢酸 183; 過リン酸 197 である。 H_3PO_5 を用いるこの反応の機構は式 (27) で示される⁶¹⁾。

その強い酸化力によって過リン酸は普通の過酸では困難なテトラヒドロフランから γ -ブチロラクトンの合成も可能であり, 開環・閉環を経る式 (28) の機構によって反応する⁶²⁾。

フェニルアセチレン $PhC \equiv CR$ からはジケトン $PhCO-COR$, 転位酸 $PhRCHCO_2H$, 安息香酸を生ずるが, その機構はオキシレンを経て, その転位や酸化によるもので, 従来考えられていたケトカルベン ($PhCO-\dot{C}R \rightleftharpoons Ph\dot{C}-COR$) は通らないことが, 別途合成ケトカルベンを用いて確認された⁶³⁾。

アニリンの過リン酸酸化ではフェニルヒドロキシラミン $PhNHOH$ を通ってニトロソ, ニトロ, アゾキシ化合物を生ずるが, その機構が速度論から推定されている⁶⁴⁾。

過リン酸によるオレフィン (例, スチルベン) のエポキシ化も可能で, その速度も大きい, 生じたリン酸によるエポキシ開環も (特に H_3PO_4 初濃度の大きいとき) 著しい⁶⁵⁾。

4.2. 過カルボン酸 トリフルオロ過酢酸も強い酸化力を持っているが, 反応の立体化学が STO-3G と MINDO/3 法で計算され, 過酢酸よりも高反応性であることが裏付けられ⁶⁶⁾, またこれら過酸によるエポキシ化の遷移状態が非対称である可能性が高いことが置換効果⁶⁷⁾と MO 理論から示されている⁶⁸⁾。

過酢酸の光吸収は 330 nm から短波長へ強まり, 紫外光で次式のようにメチルとヒドロキシラジカルを放出し, 共存する芳香族の環と側鎖のメチル化, ヒドロキシル化のほか二次反応による多数の生成物を生ずる⁶⁹⁻⁷¹⁾。

254 nm 照射下で, ベンゼンにまず光が吸収されたのち, 過酢酸にエネルギーが移動して分解させ, つぎの生成物 (過酸基準収率 %) を生ずる。CO₂ (98), O₂ (8), H₂O (28), CH₄ (18), C₂H₆ (40), MeOH (9), AcOMe (9)

(2.6), PhMe (16), C₆H₄Me₂ (2.5), PhOH (5), PhPh (0.3), 明らかに環のヒドロキシル化よりもメチル化が多く, Me $\cdot$ 同志や Me $\cdot$ と HO $\cdot$ の結合が相当する⁶⁹⁾。トルエンの場合も, 環に対する Me $\cdot$ や HO $\cdot$ の付加以上に側鎖へのラジカル攻撃がみられ, 254 nm 光での生成物と収率% はつぎのようである。CH₄ (45), C₂H₆ (33), MeOH (1.8), AcOMe (0.8), PhEt (9), C₆H₄Me₂ (11), PhCH₂OH (2.2), PhCHO (微量), MeC₆H₄OH (6), PhCH₂CH₂Ph (15)⁷⁰⁾。

4.3. ペルオキシジリン酸塩 ペルオキシジリン酸カリ K₄P₂O₈ は K₂S₂O₈ と同様に, Fe(II)-Cu(II) のようなレドックス触媒によって芳香族のヒドロキシル化や二量体化 (ビアリール, ビベンジル類の生成) を行い得る。Cu(II) がないときは二量体化が主になる⁷²⁾。たとえばベンゼンから Fe(II)-Cu(II) でフェノール (50%), ビフェニル (微量) が生ずるのに, Fe(II) のみならフェノール (7%), ビフェニル (50%) になる。(S₂O₈²⁻ のときフェノール収率 64%)⁷²⁻⁷⁴⁾。反応は H₄P₂O₈ の開裂で生ずるラジカル H₂PO₄ $\cdot$ による環からの電子引き抜きと側鎖からの水素引き抜きで開始される (式 31)。

4.4. アルキルヒドロ過酸化物 ヒドロ過酸化物自

体の酸化力は弱いから, エポキシ化やヒドロキシル化には何らかの活性化が必要で, Mo 触媒を用いたエポキシ化 (Halcon 法) は有名である。ただし OOH と環状水素結合を作り得る位置に N, O の原子が存在するヒドロ過酸化物 1~4 では, 過酸と同様に⁷⁵⁾, 無触媒で有機酸化を行う場合があり, たとえば 1 は 1,2-ジメチルシクロヘキセンを収率 85% でエポキシ化できるし^{76,77)}, 2 によるベンゼンからフェノール, ビアリールへの酸化 (R=Ph, R'=H, Ar=p-BrC₆H₄ での収率 PhOH, 12%; Ph-C₆H₄-Br, 67%) も可能である⁷⁸⁾。

注目すべきは触媒量の二酸化セレンを用いるオレフィンの立体特異的なアリル位酸化で, 途中に [2,3] シグマ

トロピーでセレン酸エステルを作り, その加アルコール分解後生じる還元性の HOSeOR をヒドロ過酸化物 t-BuOOH で酸化して SeO₂ に戻す方法である⁷⁹⁻⁸¹⁾。再酸化に H₂O₂ を用いると, ジオールやエポキシドのみを生

じ, また還元性 Se 化合物の分離にも難点が起こる。シクロオレフィン類からはアリル位でのアルコールと t-ブチル過酸化物のほかに t-ブチルエーテルを副生するが, これは式 (33) の解離再結合によるものであろう⁸¹⁾。

オレフィンの代わりにアセチレン類を用いるとき, 三重結合の両側に >CH と -CH₂- を持つものからは主と

して α -ケト体を(式 34 a), 両方とも $-\text{CH}_2-$ であれば α, α -ジオールを生ずる⁸²⁾(式 34 b)。

これらでのセレン酸エステル中間体 5 では、オレフィンとちがって 1,2-結合は二重結合になっており、自由回転できないので、生成物の立体配置は最初のエン反応で決まる。

SeO_2 の代りにジアリールジセレニド ArSeSeAr と t -BuOOH を用いて、アルコール ROH をカルボニル化合物に酸化できるが、この反応は ArSeOSeAr (または ArSeOOH), ついで ArSeOR (または ArSeOOR) を通り、その分解によってカルボニル化合物を生ずるのである⁸³⁾。

4.5. オキサジリジン 光学活性基 R^* を持つ不整の 2-スルホニルオキサジリジンによってスルフィドをスルホキシドへ酸化するとき光学活性過酸の 5~8 倍もの不整酸化を行い得る⁸⁴⁾。

(昭和 57 年 12 月 6 日受理)

文 献

- 1) F. H. Westheimer, A. Novick, *J. Chem., Phys.*, **11**, 506 (1943)
- 2) A. K. Rappe, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3287 (1982)
- 3) D. Pletcher, S. J. D. Tait, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 788
- 4) W. B. Sheats, L. K. Olli, R. Stout, J. T. Lundeen, R. Justus, W. G. Nigh, *J. Org. Chem.*, **44**, 4075 (1979)
- 5) G. Cardillo, M. Shimizu, *ibid.*, **42**, 4268 (1977)
- 6) K. Toyoshima, T. Okuyama, T. Fueno, *ibid.*, **45**, 1600 (1980)
- 7) L. I. Simándi, M. Jáky, N. T. Son, J. Gegendü-Vajas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 1794
- 8) Simándi, M. Jáky, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1995 (1976)
- 9) S. A. Shackelford, G. U. Yuen, *J. Org. Chem.*, **40**, 1869 (1978)
- 10) E. I. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Koehl, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6830 (1969)
- 11) J. Hanotier, M. Hanotier-Bridoux, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1973**, 1035
- 12) E. Baciocchi, L. Mandolini, C. Rol, *J. Org. Chem.*, **45**, 3906 (1980)
- 13a) M. Hirano, E. Kitamura, T. Morimoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1980**, 569
- b) T. Morimoto, M. Hirano, *ibid.*, **1982**, 1087
- 14) S. E. Diamond, F. Mares, A. Szalkiewicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4266 (1982)
- 15) J. Smidt, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959); 小方芳郎, 化学の領域, **31**, 971 (1977)
- 16) P. M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3246 (1964); **88**, 1595 (1966); **94**, 4437 (1972)
- 17) S. Wolfe, P. G. C. Campbell, *ibid.*, **93**, 1497 (1971)
- 18) R. O. C. Norman, C. B. Thomas, G. Watson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1980**, 1099
- 19) 市川克彦, 植村 栄, 化学の領域, **29**, 400 (1971)
- 20) 小方芳郎, *ibid.*, **31**, 966 (1976)
- 21) P. M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 990 (1965); **88**, 1597 (1966)
- 22) M. Strašák, J. Majer, *J. Org. Chem.*, **45**, 3580 (1980)
- 23) S. W. Gesten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4029 (1982)
- 24a) M. S. Thompson, T. J. Meyer, *ibid.*, **104**, 4106 (1982)
- b) M. S. Thompson, T. J. Meyer, *ibid.*, **104**, 5070 (1982)

- 25) G.A.Olah, J. Welch, *ibid.*, **100**, 5396 (1978)
- 26a) 小方芳郎, 化学の領域, **29**, 354 (1975)
- b) 小方芳郎, 木村 真, 有合化, **37**, 581 (1979)
- 27) J.W.Jaroszewski, *J. Org. Chem.*, **47**, 2013 (1982)
- 28) J. Yoshida, R. Nakai, N. Kawabata, *ibid.*, **45**, 5269 (1980)
- 29) Y. Ogata, K. Nagura, *ibid.*, **40**, 318 (1975)
- 30) Y. Ogata, K. Nagura, M. Kozuka, *ibid.*, **40**, 615 (1975)
- 31a) P. R. Young, M. Till, *ibid.*, **47**, 1416 (1982)
- b) P. R. Young, L.-S. Hsieh, *ibid.*, **47**, 1419 (1982);
- c) P. R. Young, L.-S. Hsieh, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1612 (1982)
- 32) C. Surinivasan, A. Chellamani, P. Kuthalingam, *J. Org. Chem.*, **47**, 428 (1982)
- 33) Y. Ogata, T. Suzuki, K. Takagi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1979**, 1715
- 34) M. Nakamura, Y. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2396 (1977)
- 35) M. Kimura, Y. Ogata, *ibid.*, **56**, 印刷中 (1983)
- 36) Y. Ogata, K. Takagi, T. Suzuki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 562
- 37) Y. Ogata, K. Nakajima, *Tetrahedron*, **20**, 43 2751 (1964)
- 38) Y. Ogata, K. Aoki, *J. Org. Chem.*, **31**, 1625, 4181 (1966); *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6187 (1968)
- 39) Y. Ogata, I. Urasaki, *J. Org. Chem.*, **36**, 2164 (1971)
- 40) T. R. Beebe, B. A. Barnes, K. A. Bender, A. D. Halbert, R. D. Miller, M. L. Ramsey, M. W. Ridenour, *ibid.*, **40**, 1992 (1975)
- 41) Y. Ogata, K. Tomizawa, K. Furuta, "The Chemistry of Peroxides" (S. Patai ed.), Chap. 21, in press, J. Wiley
- 42) K. Namba, S. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3339 (1982)
- 43) Y. Ogata, K. Tomizawa, K. Takagi, *Can. J. Chem.*, **59**, 14 (1981)
- 44) Y. Ogata, K. Tomizawa, Y. Yamashita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1980**, 616
- 45) Y. Ogata, K. Tomizawa, K. Fujii, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **51**, 2628 (1978)
- 46) H. Kropf, R. Schröder, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, **1976**, 2325
- 47) G. Speier, Z. Tyeklár, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1981**, 1176
- 48) C. R. Johnson, R. A. Kirchhoff, *J. Org. Chem.*, **44**, 2280 (1979)
- 49) M. A. Brook, L. Castle, J. R. L. Smith, R. Higgins, K. P. Morris, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, 687
- 50) C. Walling, K. Amarnath, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1185 (1982)
- 51) J.-P. Schirmann, S. Y. Delavarenne, "Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry" Edition et Documentation Ind., Paris (1979)
- 52) Y. Ogata, K. Tanaka, *Can. J. Chem.*, **59**, 718 (1981)
- 53) S. E. Jacobson, D. A. Muccigrosso, F. Mares, *J. Org. Chem.*, **44**, 921 (1979)
- 54) K. Kahr, C. Berther, *Chem. Ber.*, **93**, 132 (1960); O. L. Lebedev, S. N. Kazarnoski, *Zh. Obshch. Khim.*, **30**, 1631, 3051 (1960)
- 55) Y. Ogata, K. Tomizawa, H. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 285 (1980)
- 56) Y. Ogata, K. Tanaka, *Can. J. Chem.*, **60**, 848 (1982)
- 57) M. Roussel, H. Mimoun, *J. Org. Chem.*, **45**, 5387 (1980)
- 58) H. Mimoun, R. Charpentier, A. Mitschler, J. Fischer, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1047 (1980); パラジウム過酸化物の構造については, O. Bortolini, D. F. Furia, G. Modena, *ibid.*, **103**, 3924 (1981) 参照
- 59) S. E. Jacobson, F. Mares, P. M. Zambri, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6938, 6946 (1979)
- 60) 小方芳郎, 化学の領域, **33**, 223 (1978)
- 61) Y. Ogata, K. Tomizawa, T. Ikeda, *J. Org. Chem.*, **43**, 2417 (1978)
- 62) Y. Ogata, K. Tomizawa, T. Ikeda, *ibid.*, **45**, 1320 (1980)
- 63) Y. Ogata, Y. Sawaki, T. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 216 (1982)
- 64) A. K. Panda, S. N. Mahapatro, G. P. Panigrahi, *J. Org. Chem.*, **46**, 4000 (1981)
- 65) Y. Ogata, K. Tomizawa, T. Ikeda, *ibid.*, **44**, 2362 (1979)
- 66) L. M. Hjelmeland, G. Loew, *Tetrahedron*, **33**, 1029 (1977)
- 67) Y. Ogata, I. Tabushi, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3440, 3444 (1961)
- 68) B. Plesničar, M. Tasevski, A. Ažman, *ibid.*, **100**, 743 (1978)
- 69) Y. Ogata, K. Tomizawa, *J. Org. Chem.*, **43**, 1920 (1978)
- 70) Y. Ogata, K. Tomizawa, *ibid.*, **43**, 261 (1978)
- 71) Y. Ogata, K. Tomizawa, *ibid.*, **44**, 2770 (1979) (Ethylbenzene); Y. Ogata, K. Tomizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2419 (1980) (Isopropylbenzene)
- 72) K. Tomizawa, Y. Ogata, *J. Org. Chem.*, **46**, 2107 (1981)
- 73) C. Walling, D. M. Camaioni, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1603 (1975)
- 74) C. Walling, D. M. Camaioni, S. S. Kim, *ibid.*, **100**, 4814 (1978)
- 75) 例, R. P. Hanzlik, G. O. Shearer, *ibid.*, **97**,

- 5231 (1975)
- 76) A. L. Baumstark, R. S. Pilcher, *J. Org. Chem.*, **47**, 1141 (1982)
- 77) J. Rebek, Jr., R. McOready, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 100
- 78) T. Tezuka, N. Narita, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7413 (1979)
- 79) M. A. Umbreit, K. B. Sharpless, *ibid.*, **99**, 5526 (1977)
- 80) L. M. Stephenson, D. R. Speth, *J. Org. Chem.*, **44**, 4683 (1979)
- 81) M. A. Warpehoski, B. Chabaud, K. B. Sharpless, *ibid.*, **47**, 2897 (1982)
- 82) B. Chabaud, K. B. Sharpless, *ibid.*, **44**, 4202 (1979)
- 83) I. Kuwajima, M. Shimizu, H. Urabe, *ibid.*, **47**, 837 (1982)
- 84a) F. A. Davis, R. H. Jenkins, Jr., S. G. Yocklovich, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 5171
- b) F. A. Davis, R. Jenkins, Jr., S. Q. A. Rizvi, T. W. Panunto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 600
- c) F. A. Davis, R. H. Jenkins, Jr., S. B. Awad, O. D. Stringer, W. H. Watson, J. Galloy, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5412 (1982)

本誌広告料金

表紙	2	1頁	60,000円	後付	1頁	42,000円
表紙	3	1頁	50,000円	"	1/2頁	22,000円
表紙	4	1頁(2色)	80,000円	綴込(1枚)		80,000円現物持込
英文目次下	1/2頁		25,000円			

詳細は下記一手取り扱い社へご照会下さい。

(株) 共栄通信社

本社 104 東京都中央区銀座8-2-1 (新田ビル) Tel. 03-572-3381(代)

大阪支社 530 大阪市北区西天満3-6-8 (笹屋ビル) Tel. 06-362-6515(代)