

アルキルベンゼン類の親電子置換反応に関する考察

嶋 尾 一 郎

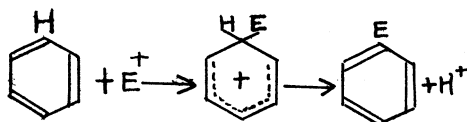
Some Considerations on the Electrophilic Substitution of Alkylbenzenes

Ichiro SHIMAO

The base of Brown's selectivity relationship has been criticized. The substrate selectivity depends on the electron deficiency of the reaction-center atom of electrophile. The isomer distribution is not always determined at the rate-determining step. The Nakane's interpretation on the alkylation has been also discussed.

ベンゼン誘導体の親電子置換反応はいうまでもなく合成的にきわめて重要であり、その機構的検討も数多くなされて¹⁾いる。しかしその機構的説明はまだ充分ではなく、なお不明の点が少ない。ここではアルキルベンゼン類の親電子置換反応について、とくにアルキル化を中心として若干の機構的考察を行った。

1. 反応中間体と選択則。芳香核親電子置換反応について約40年前に付加的陽イオン中間体を経る機構が提案された²⁾。その後、同素体効果の研究よりこの二段階機構が確認され³⁾、今日 S_E2 機構と呼ばれている⁴⁾。Brown らは反応速度と錯体の安定性との比較(表-1 参照)から、σ 錯体が反応中間体であろうと推察した⁵⁾。その後二・三の σ 錯体が単離確認されそれが置換生成物に変わることが見いだされ⁶⁾、この機構(次式)が広く受け入れられることとなった。



Brown らはさらに一置換ベンゼン類の反応について有名な選択則を発表し、Hammett 則を拡張適用した⁷⁾。反応性の強い親電子試薬ほどの置換ベンゼンに対しても差別なく攻撃するから、それらの相対反応速度の差は小さくなり、また反応生成物の異性体組成は統計値(オルト40%、メタ40%、パラ20%)に近づく。一方反応性の弱い試薬はより反応の起こりやすい位置を攻撃するから、相対反応速度および異性体組成は置換基によって大きく影響される、すなわち高い選

択性を示すものと考えられる。親電子試薬の強さと選択性の関係はトルエンを対象として、オルト位置はそ

表-1 アルキルベンゼン類の錯体の相対安定性と親電子置換反応の相対速度

	ベンゼン	トルエン	o-キシレン	m-キシレン	p-キシレン	メシチレン
錯体相対安定						
HCl ⁵⁾	0.61	0.92	1.13	1.26	1.0	1.59
I ₂ ⁸⁾	0.46	0.52	0.84	1.0	1.0	2.65
HF-BF ₃ ⁹⁾		0.01	2	20	1.0	2,800
HF ¹⁰⁾	0.09	0.63	1.1	26	1.0	13,000
相対反応速度						
ニトロ化 ¹¹⁾						
(NO ₂ ⁺ , BF ₄ ⁻)	0.51	0.85	0.89	0.84	1.0	1.33
ベンジル化 ¹²⁾	0.14	0.57	1.15	1.3	1.0	2.2
水銀化 ¹³⁾	0.11	0.61	1.2	4.2	1.0	25
重水素化 ¹⁴⁾	0.0012	0.18	2	35	1.0	11,000
臭素化 ¹⁵⁾	0.0004	0.24	2	204	1.0	76,000

の特殊な立体的影響のため対象外として、メタおよびパラ位置の部分速度比 (mf, pf) を用いて次式で示された。またそれぞれの置換反応について置換基との

$$\log p f = C \log p f / m f = C S f$$

間に Hammett 則が適用された。若干の部分速度比と ρ 値の例を表-2 に示す。トルエンとの反応でそのベンゼンに対する相対速度 (k_{トルエン}/k_{ベンゼン}) の大きい反応ではその生成物のメタ体の割合は小さい。

表一 親電子置換反応の ρ 値, およびトルエンとの反応の部分速度比⁷⁾

	$-\rho$	of	mf	pf
エチル化	2.4	2.84	1.56	6.02
水銀化	4.0	5.77	2.26	23.2
ニトロ化	6.0	42	2.5	58
臭素化 (イオン)	6.2	76	2.5	59
アセチル化	9.1	4.5	4.8	749
臭素化 (分子)	12.1	600	5.5	2420

最近 Olah らは基質選択性が低いにもかかわらず位置選択性の高い反応があることを見だし¹⁶⁾, これは π 錯体中間体の生成段階が律速のためであるとした (π 錯体の役割について以前に Dewar の指摘がある¹⁷⁾)。その後も選択則に従わない反応が報告されている^{11,12)}。

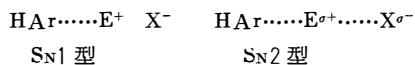
ベンゼン核の置換基の影響の大きさはその状況によって著しく変化する。例としてメチル基に関してベンゼンとトルエンなどを比較する。メチル基は σ 錯体の安定性に対して π 錯体の安定性に対してよりもより大きく寄与している (表一1)。 σ 錯体は核内のある特定の炭素原子と試薬原子との σ 結合を持つアレノニウムイオン構造であり, ベンゼン環上の π 電子は π 錯体の場合より大きく変化している¹⁸⁾。メチル基の超共役効果はイオン型の σ 錯体においてより大きいと考えられる。メチル基効果の類似の変化として, Hammett 則の σ 値において, ベンジル型陽イオンの関与する σ^+ (0.311)¹⁹⁾ はそうでない σ^+ (0.17)²⁰⁾ より大である。置換ベンゼンのベンゼンに対する相対反応速度と錯体の相対安定性との関連が親電子置換反応の中間体を推定する一つの根拠とされている^{5,16)}。

親電子置換反応における相対反応速度に対する置換基の影響は反応によってかなり異なる。すなわち ρ 値はかなり変化している。攻撃試薬によってその遷移状態におけるベンゼン核上の π 電子の状況はかなり変化すると考えられている²¹⁾。 ρ 値の低いアルキル化などでは遷移状態は π 錯体に近く, ρ 値の高いハロゲン化などでは σ 錯体に近いものであろう。また Melander は水素交換反応において親電子試薬が強く芳香核の電子供与性が大きい場合には π 錯体の生成が律速段階となるであろうと指摘した²²⁾。このように遷移状態は親電子試薬によって変化するが, 原理的には芳香核の反応性, すなわち置換基にも依存するはずである。反応性の小さい芳香核における遷移状態は反応性の大きな芳香核におけるものよりも σ 錯体に近いであろう²³⁾。遷移状態が攻撃試薬のみならず芳香核の反応

性によっても変化するならば, 当然置換基の影響の仕方が Hammett 則の基準反応の場合とは異なるであろう。そこでは厳密な意味において Hammett 則成立の根拠²⁴⁾ が無くなる。しかし近似的にはなお多くの反応についてそれは十分な価値を有するものと考えられる。

2. アルキル化における基質選択性と親電子試薬の強さ。Friedel-Crafts アルキル化反応における攻撃試薬は初期にはカルボニウムイオンであると考えられていたが²⁵⁾, Brown らは第一級ハロゲン化アルキルによるアルキル化はハロゲン化アルキル-触媒錯体の α 炭素原子に対する芳香核による S_N2 型求核置換反応として考えられることを指摘した²⁶⁾。また臭化アルミニウムあるいは臭化ガリウム触媒の存在における臭化アルキルによるアルキル化において^{22, 28)}, 反応速度はアルキル基によってメチル化<エチル化<イソプロピル化<tert-ブチル化の順に増大する。これは第二級, 第三級アルキル基の場合には容易に生成するカルボニウムイオンを経て反応が進むためであると説明された²⁸⁾。一方これらの反応における $k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}$ はメチル化>エチル化>イソプロピル化<tert-ブチル化の順である。親電子試薬の強さは第一級アルキル基の場合のような分極性錯体ではより分極した方が, またそれがカルボニウムイオンならばさらに大となる。 α 炭素原子のイオン性の増大する順に大きくなる。一方カルボニウムイオンはアルキル基の枝分れの増加について安定化し, その安定化につれて反応性は小さくなる。この二つの理由でさきの基質選択性 ($k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}$) の順序となったものとされた²⁸⁾。ここで親電子試薬の強さはその反応の速さとは直接の関係が無いということが注意されるべきであろう。

別の観点に立てば芳香核親電子置換反応はその親電子試薬の反応中心原子に対する芳香核を求核試薬とする求核的置換反応と見ることができる。飽和炭素原子における求核置換反応にはそのイオンの性質に関連して二つの対照的な S_N1 型と S_N2 型, および中間的な型が存在する²⁹⁾。これと同様の考えは芳香核親電子置換反応全般に対しても適応されるであろう。親電子試薬に関して S_N1 型の反応ではイオンあるいはイオン対であり, S_N2 型の反応では分極した原子であろう。さきのtert-ブチル化は前者であり, メチル化は後者である。



遷移状態における芳香核 π 電子の関与の割合は S_N2 型反応において S_N1 型反応におけるより大であろうと考えられる。E-X結合(たとえば α 炭素-ハロゲン結合)の切断に芳香核 π 電子のより多くの関与が必要である。遷移状態は S_N1 型の場合には π 錯体に近く、 S_N2 型の場合には σ 錯体に近いものであろう。これは $k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}$ におけるトルエンのメチル基の影響が S_N2 型反応の場合により大であることなどによって了解される。

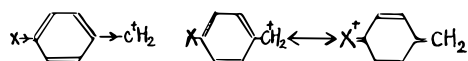
親電子試薬の強弱についてより基本的には、親電子試薬の芳香核と直接作用する反応中心原子上の電子の密度が小さい、すなわちその原子の電子不足性(electron deficiency)が大である(より大の陽電荷が局在している)ほど親電子性が強く基質選択性が小さい。逆にその電子不足性が小ならば基質選択性は大となる。遷移状態での芳香核 π 電子の共鳴安定化への寄与は電子不足性の小さい(試薬が弱い)場合により大となると考えられる。

この説明は一般的であり、さきのBrownらのアルキル化の結果とよく一致する。これは著者の行なった置換ベンジルアルコールによるスルホン酸触媒でのベンジル化反応の結果^{30,31)}によって支持される。その結果を表-3に要約する。この反応はベンジル陽イオン

表-3 $RC_6H_4CH_2OH$ によるベンジル化における相対速度と $k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}$

R	m-Cl	p-Cl	H	m-CH ₃	p-CH ₃	p-CH ₃ O
相対速度	0.015	0.53	1.0	7.5	55	
k_T/k_B	3.3	3.8	4.2	6.0	14.2	52

ン(あるいはイオン対)を経るものと考えられ、その置換基のI効果およびM効果によりベンジル陽イオンが安定でよりすみやかに生成しうるものほど反応速度が大である。基質選択性も同じ順に大となる。この際反応中心の立体的状況はほとんど同じとみなされるから、この影響はもっぱら反応中心原子上の電子状態によるものと考えられる。ベンジル陽イオンが置換基によって安定化されるということはその α 炭素上の陽電荷が分散されて電子不足性が減少することである。



この電子不足性の減少につれて $k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}$ は増大する。

この説明は硬い酸・軟かい酸の概念³²⁾とある類似

性を持ち、芳香核親電子置換反応について広く一般的に適用されるものとする。もちろんそれぞれの電子不足性の大小は実情に応じて種々の要因についてより深く考慮されるべきである。次に若干の例をあげる。

ニトロ化反応における基質選択性は反応条件によって変わる。硝酸-無水酢酸による場合は高く($k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}=27$)³³⁾、ニトロニウム塩による場合は低い($k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}=1.67$)¹¹⁾。硝酸による場合の攻撃試薬は $H_2ONO_2^+$ あるいは $CH_3COHONO_2^+$ であり、ニトロ基-酸素の結合は分極した段階でありイオン型では無い。一方ニトロニウム塩による場合は溶媒和したイオン対 $NO_2^+BF_4^-$ である³⁴⁾。この関係もさきのアルキル化反応の場合と同様に説明される。

ハロゲン化においても同じことが見られる。不触媒の分子状ハロゲンによる反応では基質選択性は高く(含水酢酸中の臭素化の $k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}=605$)³⁵⁾、Lewis酸触媒による場合は低い($FeCl_3$ 触媒ニトロメタン中の臭素化 $k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}=3.6$)³⁶⁾。芳香核攻撃原子上の電子不足性のより大きい臭素陽イオンによる場合は基質選択性が低くなる。

最近Olahらの MX_3 触媒によるハロゲン化における低基質選択性は反応物の拡散支配が含まれるので一般的ではない、従って π 錯体生成を律速とする機構は否定されるべきであるという批判がなされた³⁷⁾。しかしこの場合でも $k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}$ の値($AlCl_3$; ニトロメタン中、臭素化21)は分子状ハロゲンによる場合よりはるかに小さい。

3. 位置選択性。一置換ベンゼンの親電子置換反応生成物の異性体組成は既存の基が全く影響しないならば統計的な値(オルト40%, メタ40%, パラ20%)となるはずである。メチル基について見れば、トルエンではオルト・パラ配向性と言われているように、メタ体は統計値より小さく、パラ体では大である。オルト位置は立体的に様々の作用を受けるためにその比率は複雑に変化する。トルエンの反応の若干の例を表-4に示す。さきに述べたようにBrownの選択則に従う反応においては $k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}$ と、メタ体とパラ体との比率との間に相関関係があり、この場合には反応速度決定段階と異性体組成決定段階とが同じであるためとされている。多くの反応においてはこの推定の正当であると思われる。しかし基質選択性の低い特にFriedel-Craftsアルキル化はメタ体の比率は比較的大であるが、これらの反応条件下では生成物の異性化などが起こりやすい、その異性化の平衡生成物のメタ体

表一4 トルエンの親電子置換反応生成物の異性体組成

反 応	k_T/k_B	異 性 体 組 成 (%)			
		オルト	メタ	パラ	文 献
ニトロ化, $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$, TMS, 25°	1.67	65.4	2.8	31.8	(11)
ニトロ化, HNO_3 , Ac_2O , 0°	27	61.4	1.6	37	(33)
塩素化, $\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{COOH}$, 25°	344	59.8	0.5	39.7	(38)
塩素化, $\text{Cl}_2\text{-FeCl}_3$, 25°	14.8	63.0	2.2	34.8	(39)
臭素化, $\text{Br}_2\text{-FeCl}_3$, CH_3NO_2 , 25°	3.6	68.7	1.8	29.5	(36)
臭素化, $\text{Br}_2\text{-85\%AcOH}$, 25°	605	32.9	0.3	66.8	(15)
臭素化, $\text{Br}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$, 25°	2580	17.6	—	82.4	(40)
スルホン化, $83\%\text{H}_2\text{SO}_4$, 25°	66.1	32.0	2.9	65.1	(41)
水銀化, Hg(OAc)_2 , CH_3COOH , 50°	5.0	30.7	13.2	56.1	(13)
アセチル化, AcCl-AlCl_3 ,	128	1.17	1.25	97.6	(42)
メチル化, MeBr-GaCl_3 , 25°	5.7	55.7	9.9	34.4	(28)
エチル化, EtBr-GaCl_3 , 25°	2.47	38.4	21.0	40.6	(28)
イソプロピル化, isoPrBr-GaCl_3 , 25°	1.82	26.2	26.6	47.2	(28)
イソプロピル化, isoPrBr-AlCl_3 , CH_3NO_2 , 25°	2.03	46.7	14.7	38.6	(43)
t-ブチル化, $\text{Me}_3\text{CBr-SnCl}_4$, CH_3NO_2 , 25°	16.6	—	7.0	93.0	(44)
ベンジル化, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH-酸}$	4.2	42.0	6.5	51.5	(12)

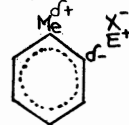
の比率は一般により大である⁴⁵⁾。ニトロメタン溶媒中でのアルキル化反応におけるメタ体の比率は一般により小さく、Olahらは π 錯体中間体の生成段階が律速となり、ついで σ 錯体中間体の生成段階で異性体組成が決定されると考えた⁴⁸⁾。さらにその σ 錯体から脱プロトンがおわる以前にも異性化が起こる可能性も否定できない。この際 σ 錯体ではオルトおよびパラ体がより安定であろうからメタ体の増加があるとすれば速度論的支配よりは熱力学的支配によるものと考えられた。このような律速過程と異性体組成決定過程とが異なる場合には選択則は当然その成立の根拠を失うことになる。

なお Olahらはこの低基質選択性・高位置選択性の反応の律速段階は π 錯体生成であると考えたが、これはむしろ律速過程の遷移状態が π 錯体に近似するとみなすべきであろう。一般的に言って速度論的研究は原則として律速段階以前の過程に関してはより多くの知見を与える。しかし律速段階の後に重要な変化が存在する可能性を否定することはできないであろう。

オルト位置に対するアルキル基の影響としてはまず立体障害があげられる。アルキルベンゼンの置換生成物のo/p比は多くの場合2以下であり、この影響はメチル<エチル<イソプロピル<t-ブチル基の順に

大きくなることは良く知られている¹⁾。その程度は反応の種類によって異なるが、トルエンのアシル化⁴²⁾などは顕著な例である。

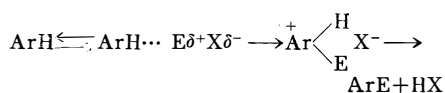
トルエンのイオニックニトロ化、塩素化および臭素化などにおいてo/p比は2より大である(表一4)。これは攻撃試薬が小さく立体障害が無い場合はトルエンのメチル基の影響は本来そのI効果によってオルト位置のほうがパラ位置より大である⁴⁶⁾ためとも考えられるが、立体障害が皆無であるとも、またメチル基のI効果がそれほど大であるとも考えられられない。それ故メチル基と攻撃試薬のイオン対との間に相互吸引的な特殊な作用が働きオルト位置換が優勢となると考えられる。



o/p比が2以下となるもう一つの理由は σ 錯体中間体においてメチル基の超共役による安定化効果はパラ位置のほうが大である。一般にpキノイド構造はoキノイド構造より安定である⁴⁷⁾。概して基質選択性の大きい反応では遷移状態がより σ 錯体型に近づくためにo/p比はより小さくなっている。しかしo/p比決定の各要因をそれぞれ分けて評価することはできない。

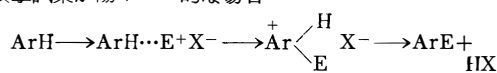
4. 中根氏の説について。最近中根らはアルキルベンゼンのフッ化アルキル-フッ化ホウ素によるアルキル化について、低温で中間体として三分子系の配向型 π 錯体を確認し⁴⁸⁾、常温のアルキル化においても同様の π 錯体が中間体として生成すると推定した⁴⁹⁾。なおその律速段階はこの可逆的に生成する π 錯体より σ 錯体が生成する過程であるとした。さらに無極性溶媒中のエチル化において $k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}$ は異常に低い値 0.61 をとることを見いだした⁵⁰⁾。そしてこれまでの親電子置換反応の機構について特にその中間体の一つとして配向型 π 錯体の重要性を指摘した、一般的は次のように示される機構を提案した⁵¹⁾。

攻撃試薬が分極的な場合



三分子系配向型 π 錯体 π 錯体

攻撃試薬が陽イオンの場合



配向型 π 錯体 σ 錯体

しかし彼らの議論の中には疑義があると思われる点がいくつかみられるので若干の検討を行なう。

親電子攻撃試薬として無極性溶媒中の反応において第一級カルボニウムイオンが生成しているとの説は妥当であるが、塩基性溶媒中では分極性錯体であるとし、イソプロピル基においても Olah らの溶媒和カルボニウムイオン対をも否定しているのは問題であると思われる。触媒が塩基性溶媒との作用によって活性が低下し、分極性錯体の生成にとどまるとも考えられるが、むしろ溶媒によってイオン化が助けられるとも考えられるのではないであろうか。塩基性溶媒中の溶媒和イオン対では無極性溶媒中の裸のイオンより中心原子上の陽電荷の分散が考えられその電子不足性はより小さくなり選択性は大きくなったと考えられるであろう。

次に $k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}}$ が 5/6 以下であることから、強い親電子試薬は極限としてトルエンのオルトまたはパラ位置の炭素原子とベンゼンの一つの炭素原子とを差別しない、 $k_{\text{トルエン}}/k_{\text{ベンゼン}} = 0.5$ 、 of および pf は 1、 mf は 0 となるべきであるとした。そして Brown らの選択則の基本的考え (of 、 mf 、 pf はすべて 1 となる) を否定した。たしかにいかなる場合でも σ 錯体生成の段階ではメタ位置はオルトあるいはパラ位置より反応し難いことは了解できるが、メタ位置が全く関与しないとの仮定には根拠はない。とくに基質選択

性の小さな反応で、トルエンのメチル基がほとんど影響しない場合にそのメタ位置だけが極度に反応性が抑制されて mf が 0 となることは納得できない。反応の律速段階と異性体組成決定段階は異なっていると考えらるべきであろう。

実際に mf は 0 に近いとされているが、 mf は pf (あるいは of) の $1/2 \sim 1/3$ 以上であり、メタ置換体の生成をすべて二次的異性化に帰することは妥当ではない。第一の σ 錯体中にも相当量のメタ体が存在すると考えるべきであろう。トルエンの反応性の小さい点に関しては溶媒の溶解性その他触媒抑制などの因子、またプロトン脱離過程の変化なども考慮されるのでないかと思われる。

また σ 錯体中間体は一種類の反応においてはみな同一であるとしているが、必ずしもそうであるとは言えない。それはともかくそれへの過程における遷移状態は反応条件によって変化するものと考えらるべきである。

また最近 Brown らは塩化メチル-塩化ガリウム触媒によるメチル化について配位型 π 錯体中間体を経る機構を提示している⁵²⁾。

5. 総括。基質選択性はそれぞれの律速段階の遷移状態がどんなものであるかによって決定される。すなわちその活性化エネルギーに対して置換基がどのように影響するかが遷移状態の形によって左右されるからである。芳香核の π 電子の関与の程度によって置換基の影響は異なる。遷移状態において、親電子試薬が強い (反応中心原子上の電子不足性が大) 場合には芳香核 π 電子は原系に近い π 錯体に近似したものとなり、逆に攻撃試薬が弱い (反応中心原子上の電子不足性が小) 場合には芳香核 π 電子の変形が大きい σ 錯体により近似したものとなる。芳香核反応性と試薬の強さによって π 錯体に似たものから σ 錯体に近いものまで中間的ないろいろのものが存在すると考えられる。

異性体組成が決定される過程として、一度できた生成物のその後の異性化などについては除外して、次のような場合が考えられる。

(1) 律速段階の遷移状態によって決定する。遷移状態、 σ 錯体中間体および生成物の異性体組成が同一である (もちろん現在のところ遷移状態はいうまでもなく中間体の異性体組成も測定できない)。

(2) 律速段階の遷移状態が過ぎた後、 σ 錯体中間体が生成する間に決まる。 σ 錯体中間体と生成物とは異性体組成が同じである。

(3) σ 錯体中間体より生成物ができる過程で最終的に決定する。中間体と生成物との異性体組成は異なる。

選択則に適合する遷移状態が σ 錯体に近似するとみられる反応はおおむね(1)であろう。遷移状態が π 錯体に近似するとみられる反応には(2)が期待される。(3)の可能性もある。Olahの説はこれに近い。プロトン脱離過程が律速に関与する場合は(3)が考えられる。しかし σ 錯体中間体より生成物への過程が律速段階でなくても(3)の可能性は確かに存在すると考えられる。最近ポリアルキルベンゼンのニトロ化においても水素同位元素効果が見いだされた⁵³⁾。今後一般にプロトン脱離過程についてより重視する必要がある。塩基性溶媒中では反応生成物のメタ体の割合の小さい一因もこの脱プロトン過程の容易さによるものでないかとも考えられる。

アルキル化の立体化学やラジカル的な反応などについては別の機会に検討する予定である。

終りに日頃厚情を賜った広岡教授、長谷川助手に感謝の意を表します。

文 献

- 1) R.O.C. Norman, R. Taylor, *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds* (1965).
- 2) P. Pfeiffer, R. Wizinger, *Ann.*, **461**, 123 (1928).
- 3) L. Melander, *Arkiv. Kemi*, **2**, 213 (1950).
- 4) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* (1953), p. 279.
- 5) H. C. Brown, J. D. Brady, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3570 (1952).
- 6) G. A. Olah, S. J. Kuhn, *ibid.*, **80**, 6535, 6541 (1958).
- 7) L. M. Stock, H. O. Brown, *ibid.*, **81**, 3323 (1959); H. C. Brown, L. M. Stock, *ibid.*, **84**, 3298 (1962).
- 8) L. J. Andrews, R. M. Keeler, *ibid.*, **74**, 4500 (1952).
- 9) D. A. Mccauley, A. P. Lien, *ibid.*, **73**, 2015 (1951).
- 10) M. Kilpatrick, F. E. Luborsky, *ibid.*, **75**, 577 (1953).
- 11) G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, *ibid.*, **83**, 4571 (1961).
- 12) 嶋尾, 日化, **88**, 1311 (1967).
- 13) H. C. Brown, C. W. McGary, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2306, 2310 (1955).
- 14) W. M. Lauer, G. W. Matson, G. Stedman, *ibid.*, **80**, 6433 (1958).
- 15) H. C. Brown, L. M. Stock, *ibid.*, **79**, 1421 (1957).
- 16) G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, *ibid.*, **84**, 1638 (1962).
- 17) M. J. S. Dewar, *Electronic Theory of Organic Chemistry* (1949) p. 168.
- 18) 谷田, 芳香族とその反応 (1966) p. 131.
- 19) H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958).
- 20) L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry* (1940) p. 188.
- 21) M. J. S. Dewar, T. Mole, E. W. T. Warford, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3581.
- 22) L. Melander, *Arkiv. Kemi*, **17**, 291 (1961); 文献 **18**, p. 144.
- 23) G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
- 24) 井本, 化学反応における平衡と速度 (1967) p. 140.
- 25) C. C. Rrice, *Organic Reactions Vol. 3*, (1946) p. 1.
- 26) H. C. Brown, M. Grayson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6285 (1953).
- 27) H. C. Brown, H. Jungk, *ibid.*, **78**, 2182 (1956).
- 28) H. C. Brown, C. R. Smoot, *ibid.*, **78**, 6249, 6255 (1956).
- 29) C. A. Bunton, *Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom* (1963).
- 30) 嶋尾, 日化, **89**, 895 (1968).
- 31) 嶋尾, 日化, **89**, 1259 (1968).
- 32) R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1827 (1967).
- 33) J. R. Knowles, R. O. C. Norman, G. K. Radda, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4885.
- 34) G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, J. C. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3687 (1962).
- 35) H. C. Brown, L. M. Stock, *ibid.*, **79**, 1421, 5175 (1957).
- 36) G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, B. A. Hordie, *ibid.*, **86**, 1039 (1964).
- 37) S. Y. Caille, R. J. P. Corriu, *Chem. Comm.*, **1957**, 1251; *Tetrahedron*, **25**, 2005 (1969).
- 38) H. C. Brown, L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5175 (1957).
- 39) G. A. Olah, S. J. Kuhn, B. A. Hardie, *ibid.*, **86**, 1055 (1964).
- 40) H. C. Brown, R. A. Wirkkala, *ibid.*, **88**, 1447, 1453 (1966).
- 41) L. Vollbracht, H. Cerfontain, F. L. J. Sixma, *Rec. trav. chim.*, **80**, 11 (1961).
- 42) H. C. Brown, G. Marino, L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3310 (1959).
- 43) G. A. Olah, S. H. Flood, S. J. Kuhn, M. F. Moffatt, N. A. Overchuck, *ibid.*, **86**, 1046 (1964).
- 44) G. A. Olah, S. H. Flood, M. E. Maffatt, *ibid.*, **86**, 1060 (1964).
- 45) R. H. Allen, L. D. Yates, *ibid.*, **83**, 2799 (1961).
- 46) R. O. C. Norman, G. K. Radda, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3610.
- 47) E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry* (1959) p. 439.
- 48) R. Nakane, A. Natsubori, O. Kurihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3597 (1965).
- 49) R. Nakane, T. Oyama, A. Natsubori, *J. Org. Chem.*, **33**, 275 (1968).
- 50) R. Nakane, O. Kurihara, A. Natsubori, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4528 (1969).
- 51) 中根, 日化, **90**, 17 (1969).
- 52) F. P. DeHaan, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4844 (1969).
- 53) P. C. Myhre, M. Beuz, L. L. James, *ibid.*, **90**, 2105 (1968).

(日本化学会 第21年会1968年3月31日 一部発表)