報 文

金属キレートの利用に関する研究 (第 13 報)

ジエチレントリアミン五酢酸-モノアルキル
エステルキレートの合成とその界面活性

前田 滋・永山浩三・今吉盛男・竹下寿雄
鹿児島大学工学部応用化学科 (鹿児島市郡元 1 丁目 21-40)

Studies on the Utilization of Metal Chelates. XIII.

Synthesis and Surface Active Properties of Diethylenetriaminepentaacetic
Acid-Monoalkyl Ester Chelates

Shigeru MAEDA, Kozo NAGAYAMA, Morio IMAYOSHI,
and Toshio TAKESHITA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kagoshima University (1-21-40, Korimoto, Kagoshima)

Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) dianhydride was treated with four long chained alcohols (dodecyl, tetradecyl, hexadecyl, and octadecyl alcohols) to form four DTPA-monoalkyl esters (C_{12} -, C_{14} -, C_{16} -, and C_{18} -esters) being complexane-type surface active ligands. The equivalent reactions between the complexanes and several metal ions gave the corresponding (1:1) metal chelates in good yield (84% in average). All metal chelates prepared were easily soluble in water.

The surface and interfacial tensions of the aqueous chelate solutions increased with an increase in alkyl chain length of the chelates, ranging from 23 to 47 dyn/cm and from 0 to 8.6 dyn/cm, respectively. The emulsifying (water/kerosene) and dispersing [TiO_2 /toluene-butanol (1:1)] powers, however, increased with an increase in the alkyl chain length.

The emulsifying and dispersing powers of these chelates synthesized in this study were superior to those of the chelates which had been so far reported by authors.

1 緒 言

著者らはこの一連の研究において長鎖アルキル基と多座配位基を有する新規のキレート剤及びその金属キレートを合成し、それらが特異的な界面活性能を有することを明らかにしてきた^{1)~10)}。なかでもエチレンジアミン四酢酸に長鎖アルキル基を導入したタイプの金属キレート^{2), 4), 6)~10)}がすぐれた界面活性能を有しており、とくに有機溶媒中における無機顔料の分散能がすぐれていた。EDTA のエチレン部の炭素³⁾、あるいはカルボキシメチレン炭素^{2), 4)}に長鎖アルキル基を導入したもの に 比 べ て、EDTA のカルボキシル基にアミド結合^{7), 8), 10)}あるいはエステル結合⁹⁾でアルキル基を導入したものは、その導入アルキル基の数だけ配位座数が減少するため、金属によってはキレート結合性が低下すると考えられる。

また後者^{7)~10)}は二価及び三価の金属イオンに対して電荷を持たないか、または負電荷数の小さい金属キレートを形成するので、前者^{2), 4)}のキレートに比べて一般に水溶性が劣っていた。

ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) は EDTA と同様代表的コンプレキサンの一つであり、物理・化学的性質が EDTA と類似しているが、EDTA と比べて配位座数が 2 個多いため、一般により高い安定度定数を与える¹¹⁾。

この DTPA のカルボキシル基の 1 個に長鎖アルキル基をエステル結合で導入したものは、二及び三価の金属イオンに対してキレート配位力をそれほど低下させることなく適当な水溶性と油溶性を併せ持つキレートを形成することが期待される。

DTPA のアルキルエステルの合成例としては DTPA

ペンタエチルエステル¹²⁾がありこれは薬理的应用を目的とし合成されている。これ以外に DTPA に長鎖アルキル基を導入した例は報告されていない。

今回は DTPA を脱水して DTPA 二無水物を調製し、これに $C_{12}\sim C_{18}$ の 4 種の直鎖アルコールを反応させ、4 種の DTPA モノアルキルエステルを合成し(Scheme-1)、これらのアルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅キレート及びナトリウム塩を調製し、これらの水溶液の界面活性を調べたのでその結果を報告する。Scheme-1 において、用いたアルコールが、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、及びオクタデシルアルコールのとき、得られた DTPA モノアルキルエステルをそれぞれ C_{12} -エステル、 C_{14} -エステル、 C_{16} -エステル、 C_{18} -エステルと略称する。

Scheme-1 Synthesis of DTPA-monoalkyl ester.

2 実 験

2.1 DTPA 二無水物の調製

Geigy の方法¹³⁾により DTPA (東京化成, 特級) から DTPA 二無水物を得た: 収率 92%; mp 168~169°C (文献¹³⁾ 172°C); 窒素分析 11.9% (計算 11.8%); IR 3350 (ν_{N+H}), 1820, 1775 ($\nu_{C=O}$, 無水環), 1640 ($\nu_{C=O}$, $-COO-$). IR スペクトルから DTPA 二無水物の中央の $>N-CH_2COOH$ 基は Zwitter ion $>N^+CH_2COO^-$ を形成していると思われる。

2.2 DTPA-モノアルキルエステルの合成

気密かきまぜ機, 乾燥管付き還流器, 滴下漏斗, 温度計をとりつけた 500 ml 四つ口フラスコに DTPA 二無水物 0.1 mol と脱水 N,N -ジメチルホルムアミド (DMF) 240 ml を加え, 加熱 (85°C) 溶解後, 長鎖アルコール 0.1 mol の脱水 DMF 溶液 80 ml を 1 h で滴下したのち, さらに 85°C で 8 h かきまぜた。

ドデシルアルコール及びテトラデシルアルコールを用いた場合は, この反応液に水 10 g を加え 65°C で 30 min かきまぜて, 残存 DTPA 無水環を開環した。反応液を減圧蒸発乾固し, それぞれ熱エタノール及び熱シクロヘキサノール不溶物を除去したのち, エタノールから再結晶

して精製した。

ヘキサデシルアルコール及びオクタデシルアルコールを用いた場合は, この反応液をその 1/3 の液量まで減圧濃縮し, 25°C まで冷却したとき析出する結晶をろ取し, DMF-メタノール (2:1) から再結晶した。これを再び DMF に加熱溶解後, 85°C で水 20 ml を加えて, 残存 DTPA 無水環を開環した。この反応液を 70°C まで冷却したとき析出するものをろ去して, 母液の蒸発乾固物を水-DMF 混合溶媒から再結晶して精製した。

2.3 DTPA-モノアルキルエステルキレートの調製

アルミニウム, 鉄, コバルト, ニッケル, 銅の硝酸塩をそれぞれ水に溶解して, キレート滴定法により金属イオン濃度を測定し, 5×10^{-2} M 濃度に調整したのち使用した。

DTPA-モノアルキルエステル (以下単に配位子と略称することがある) 5×10^{-4} mol をエタノール 20 ml, 水 20 ml と最少量の $N/10$ 水酸化ナトリウムを用いて溶解した。この溶液に 5×10^{-2} M 金属塩水溶液 10 ml を滴下した。この際溶液の pH が 7 を越えない程度に $N/10$ 水酸化ナトリウムを交互に滴下した。反応液の最終 pH を 7 に調整した。

この溶液の蒸発乾固物に Table-1 に示す混合溶媒 40 ml を加え, 生成金属キレートを溶解し, 不溶の無機塩をろ去した。母液を蒸発乾固後少量の水を加えて再び蒸発乾固・真空乾燥して精製金属キレートを得た。

金属キレートを湿式分解¹⁴⁾したのちキレート滴定法で金属含量を定量した。

Table-1 Mixed solvent for purification of chelates.

Metal chelates		Volume ratio of mixed solvent		
Metal	Ligand	Toluene	Butanol	Ethanol
Al	$C_{12}\sim C_{18}$ -ester	1	7	0
Fe	$C_{12}\sim C_{18}$ -ester	2	3	0
Co	$C_{12}\sim C_{18}$ -ester	1	1	0
Ni	$C_{12}\sim C_{18}$ -ester	1	1	0
Cu	C_{12} -ester	1	1	0
	$C_{14}\sim C_{18}$ -ester	10	0	1

2.4 界面活性の測定

前報^{8),9)}と同じ方法を用いた。ただし分散能試験において金属キレートの溶解性の違いのためトルエン・ブタノール (1:1, vol/vol) を用いた。

3 結果と考察

3.1 DTPA-モノアルキルエステルの合成

得られた $C_{12}\sim C_{18}$ -エステルの収率, mp, 元素分析値を Table-2 に示す。

EDTA 二無水物と直鎖アルコールと 1:1 の反応では EDTA-ジアルキルエステルが主生成物でモノエステ

Table-2 Yield, mp and elementary analysis of DTPA-monoalkyl esters.

DTPA-monoalkyl esters	Yield (%)	mp (°C)	Elementary analysis (%)					
			C		H		N	
			Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.
C ₁₂ -ester	4.4	113~115	56.95	55.60	8.90	8.44	7.21	7.48
C ₁₄ -ester	8.0	121~125	56.61	57.03	8.75	8.72	7.43	7.13
C ₁₆ -ester	13.6	122~125	59.52	58.33	9.45	8.97	6.56	6.80
C ₁₈ -ester	15.7	121~124	60.10	59.51	9.61	9.21	6.43	6.51

ルの収率は悪く (≈13%)⁹⁾, また EDTA 二無水物とアルキルアミンとの 1:1 反応でも, EDTA モノアミドの収率は悪かったが, このとき EDTA 二無水物を EDTA 一無水物にかえてアルキルアミンと 1:1 反応させた場合は 53~84% という高収率で EDTA モノアミドが得られている¹⁰⁾. 今回の合成実験では **Table-2** からわかるように DTPA-モノアルキルエステルが低収率でしか得られなかったのは, 前回の実験結果⁹⁾ から推定されるように, DTPA-ジアルキルエステルが主に生成していたためであり, モノアルキルエステルの収率を上げるためには DTPA 一無水物から出発する必要があると考えられる。

生成物の IR スペクトル (KBr) から, 3350 (ν_{N+H} , プロトン化アミノ基), 1730 ($\nu_{as C=O}$, エステル及び遊離のカルボキシル基), 1635 ($\nu_{as C=O}$, Zwitter ion 化カルボキシラート基), 1400 ($\nu_s C=O$, Zwitter ion 化カルボキシラート基), 1200 ($\nu_{as C-O-C}$, エステル), 1090 ($\nu_s C-O-C$, エステル) cm^{-1} が認められた。

3.2 金属キレート調製の調製

有色金属イオンの場合, DTPA モノアルキルエステルと反応する際の色の変化が認められたが, この色の変化は EDTA 金属キレート生成の際の色の変化と同様であった。すべての金属キレートの収率の平均は 84% であった。

Table-3 に C₁₆-エステルを用いた場合の典型的合成結果を示す。

Table-3 の第 2 欄は金属キレート調製の際に, 配位子 1 mol 当りに消費された水酸化ナトリウムの mol 数である。アルミニウムと鉄キレートの場合その mol 比が 3.8 で 4 に近く, 他のキレートの場合は 3.2~3.4 で 3 に近かった。配位子は 1 分子当たりカルボキシル基 4 個を有し, 配位座数は 7 であるので配位数 6 以下の金属イオンに対しては配位座数がうまわるので, 未配位基が存在することになる。**Table-3** の水酸化ナトリウム消費量からすると, アルミニウム, 鉄キレートの場合は 4 番目のカルボキシル基はほとんど中和され, カルボキシラート基になっているが, その他の金属キレートの場合は, 最後のカルボキシルプロトンは中和されず, 未配位カルボキシル基として存在していることが推定される。

Fig.-1 に, 一例として C₁₆-エステルの三ナトリウム塩と, 鉄及び銅キレートの IR スペクトルの一部($\nu_{C=O}$)を示す。

Fig.-1 において $\nu_{C=O}$ (エステル) 吸収は三者とも 1737 cm^{-1} に現れているが, 一方三ナトリウム塩の二つの $\nu_{C=O}$ (カルボキシラート) 吸収は, 金属キレートのそれと大きく異なっていることがわかる。すなわち鉄キレートの場合, $\nu_{as C=O}$ は 1640 cm^{-1} に高波数シフトして 1600 cm^{-1} 付近に肩を有し, $\nu_s C=O$ は 1360 cm^{-1} に低波数シフトしている。1640 cm^{-1} の主吸収帯は鉄イオンに配位したカルボキシラート基であり 1600 cm^{-1} 付近の肩吸収帯は未配位カルボキシラート基を示すものである。このことと金属イオンの配位数及び **Table-3** の

Table-3 Metal chelates and sodium salts of DTPA-monohehexadecyl ester.

Central metal of chelate	Consumption of alkali (NaOH/Ligand)	Yield (%)	Content of central metal (%)		Presumed formula*	IR band ($\nu_{C=O}$)		
			Found	Calcd		ν_{as}	ν_s	$\Delta(\nu_{as}-\nu_s)$
Al	3.8	88	3.58	3.83	Na[AlL(OH ₂)](Oh)	1660	1380	280
Fe	3.8	86	7.33	7.62	Na[FeL(OH ₂)](Oh)	1640	1360	280
Co	3.4	100	7.87	8.04	Na[CoLH(OH ₂) ₂](Oh)	1620	1380	240
Ni	3.2	78	7.76	7.92	Na[NiLH(OH ₂) ₂](Oh)	1605	1380	225
Cu	3.2	57	6.83	8.83	Na[CuLH(OH ₂)](SqPl)	1610	1380	230
Na	3.0	—	—	—	Na ₃ LH	1590	1410	180

* LH₄: DTPA-monohehexadecyl ester

Oh: Octahedral

SqPl: Square Planar

Fig-1 Infrared spectra of iron (Fe, broken line) and copper (Cu, solid line) chelates, and trisodium salt (Na, dotted line) of DTPA-monoheptadecyl ester.

NaOH/Ligand 比から鉄キレートの場合3個のカルボキシラート基は鉄イオンに配位し、残り1個のカルボキシラート基は遊離の状態であると考えられる。銅キレートの場合 $\nu_{as} C=O$ のピークは 1610 cm^{-1} にあるが 1600 cm^{-1} 以下にもブロードな吸収があり遊離のカルボキシラート基の存在をうかがわせる。銅キレートの NaOH/Ligand 比及び銅の配位数4であることを考え併せて、2個のカルボキシラート基は銅イオンに配位し3番目のカルボキシラートは遊離の状態で存在し、4番目のカルボキシル基は (1710 cm^{-1} 付近に吸収が現れていないことから遊離のカルボキシル基は存在せず) 未配位のアミノ窒素原子と Zwitterion を形成しているものと考えられる。

Table-3 第4欄には第5欄に示した推定構造に対する計算値と実測値を示している。金属と配位子とのみで1:1キレートを形成したとすると、実測金属含量がかなり低いことから、水分子が配位した構造を推定した。すなわちアルミニウム・鉄キレートの場合1分子の水、コバルト・ニッケルキレートの場合は2分子の水の配位を考えると実測金属含量が計算値にほぼ一致した。水が配位するとその数だけキレート配位子の配位基が余分となり、中心金属に配位できない配位基が存在することになる。これら金属キレートの IR スペクトル ($\nu_{C=O}$) をみると配位カルボキシラート ($\nu_{as} C=O$: $1610\sim 1640\text{ cm}^{-1}$; $\nu_s C=O$: $1360\sim 1380\text{ cm}^{-1}$) のほかに、未配位のカルボキシラート ($\nu_{as} C=O$: $1600\sim 1590\text{ cm}^{-1}$; $\nu_s C=O$: $1400\sim 1410\text{ cm}^{-1}$) も存在することがわかり、水分子の配位に起因することを暗示している。

銅キレートについては銅の配位数が通常4であること、及びアルカリ消費量 (NaOH/Ligand) が 3.2 であることを考えあわせると、2分子以上の水分子の配位は考えにくい。銅キレートの示差熱・熱てんびん分析は、 125°C 付近に吸熱ピークを、 180°C 以上で発熱ピークを示した。前者の吸熱ピークは、硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)¹⁵⁾、¹⁶⁾ やマロン酸銅 [$\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]¹⁷⁾ の熱分析の研究を参考にすると、銅イオンに配位した水分子の脱離に起因すると思われる。この温度での重量減は0.9分子の水に相当した。このことから銅キレートは1分子の配位水を有すると推定した。別に測定した窒素分析値 5.41% (計算値 5.84%) もこれを支持しているが、**Table-3** の実測銅含量が計算値よりかなり低い理由は不明である。

Table-3 の最後の欄は IR 図におけるカルボキシラート基の $\nu_{as} C=O$, $\nu_s C=O$ 及びその波数差 Δ ($\nu_{as} C=O - \nu_s C=O$) を示した。

Sawyer らは $\nu_{as} C=O$ と $\nu_s C=O$ の差の大小はカルボキシラート基酸素と金属イオンとの共有-イオン結合性の寄与の程度を示すものであり、この差が 225 cm^{-1} より大きい場合は本質的に共有結合 (配位結合) であると結論している¹⁸⁾⁻²⁰⁾。**Table-3** の測定値はすべて 225 cm^{-1} より大きく、とくにアルミニウム、鉄、コバルト、銅キレートは共有結合性が強いことを示している。

C_{16} -エステル以外の金属キレートの場合も **Table-3** とほぼ同じ結果が得られた。

3.3 界面活性能

3.3.1 表面張力・界面張力 水溶液の表面張力・界面張力の測定結果を **Table-4**, **Table-5** に示す。

金属キレートの構造に関する考察から生成したキレー

Table-4 Surface tension of aqueous chelate solution (dyn/cm).

($1 \times 10^{-3}\text{ M}$, $20 \pm 1^\circ\text{C}$)

Ligand	Central metal of chelate					
	Al	Fe	Co	Ni	Cu	3 Na*
C_{12} -ester	27.6	23.0	39.2	27.6	27.5	27.9
C_{14} -ester	31.0	23.8	40.0	40.5	39.2	37.4
C_{16} -ester	39.8	28.3	42.3	46.9	38.9	39.8
C_{18} -ester	41.0	35.9	44.5	47.0	34.9	43.1

* 3 Na : trisodium salt of ligands

Table-5 Interfacial tension (for kerosene) of aqueous chelate solution (dyn/cm).

($1 \times 10^{-3}\text{ M}$, $20 \pm 1^\circ\text{C}$)

Ligand	Central metal of chelate					
	Al	Fe	Co	Ni	Cu	3 Na*
C_{12} -ester	2.8	2.4	≈ 0	1.6	≈ 0	8.6
C_{14} -ester	3.1	5.3	5.6	6.4	3.2	14.2
C_{16} -ester	4.2	7.7	6.0	7.3	4.2	18.0
C_{18} -ester	8.6	7.8	6.6	7.4	2.2	19.3

* 3 Na : trisodium salt of ligands

トはすべて負の電荷を持っており、配位子の配位基は金属の配位数を満たしてなお余りがありそれが親水性の増加に寄与している。しかも金属が配位子によって完全に満たされているのではなく 1 分子あるいは 2 分子の水が配位していることなどのため今回得られた金属キレートは、同じアルキル鎖長を有する EDTA アルキル誘導体キレート^{2),4)-10)}に比べて大きな親水性を有していた。

表面張力・界面張力とも鎖長の短い方が小さい値を示し C_{12} -エステルキレートが最も大きな活性を示した。表面張力と中心金属イオンとの関係では、鉄キレートが最も大きな活性を示した。三ナトリウム塩は他の金属キレートと同様な活性を示した。

界面張力と中心金属イオンとの関係では C_{12} -エステルの銅、コバルトキレートがこの方法（垂直板法）では測定できないほどの小さい界面張力を示し、長鎖長キレートでも比較的よい界面活性を示した。4 種の三ナトリウム塩はすべて金属キレートに比べて界面張力の低下が小さい。これらは水溶性カルボキシラート基の寄与が強すぎることを示唆している。

3.3.2 乳化力 等容量の燈油と水 ($3 \times 10^{-3} M$ の界面活性剤を含む) をふり混ぜて常温で静置し油層の分離するまでの時間を測定すると、100 h 以内に油層が分離したのは C_{12} -エステルの三ナトリウム塩 (4 h) 及びニッケルキレート (0 h) と C_{14} -エステルのアルミニウムキレート (0 h) のみであり、その他の金属キレート及び三ナトリウム塩では 100 h にわたり油層の分離は認められず、鎖長の長いキレートほど安定な乳化層を形成した。今回合成した化合物のうち乳化力のよかったものは、著者らが合成した一連のコンプレキサン型キレート界面活性剤⁹⁾⁻¹⁰⁾の中では最もすぐれた乳化力を示すものであった。

3.3.3 分散能試験 すべての金属キレート及び配位子の三ナトリウム塩の分散能は市販分散剤及びブランク（無添加）のそれにまさっていた。金属キレートの分散能はアルキル鎖長が長いほど大であった。分散能が最も大きかった C_{18} -エステル金属キレートの分散能試験の結果を Fig.-2 に示す。

鉄、銅、アルミニウムのキレートは特にすぐれており、溶媒に対して約 0.02% の添加で酸化チタンの沈降を 500 h 以上遅延させた。その他の金属キレートについても沈降時間が 300 h 以上要した。分散媒組成が異なるため厳密な比較はできないが、著者らが合成した一連のキレート界面活性剤⁹⁾⁻¹⁰⁾のうち C-デシル-C'-ドデシル EDTA のアルミニウムキレート (700 h 以上)⁴⁾には及ばなかったものの、その他の中では最もすぐれた分散能を示した。これは EDTA モノアルキルエステルの場合と同様⁹⁾、キレート陰イオンが Na^+ を介して、負電荷を有する酸化チタン固体表面と、特に強い親和性を持っ

Pigment: TiO_2 (without surface treatment, rutile type) 0.3 g; surfactants 6 mg; solvent: toluene-butanol (1:1) 30 ml. *Commercial dispersant

Fig.-2 Dispersing power of DTPA-mono-octadecyl ester chelates.

ており、そのために有機溶媒中における酸化チタンの分散剤として卓越した効果を持つものと思われる。また DTPA のモノアルキルエステルは 7 座配位子であり、EDTA と同等以上のキレート化力を有すると考えられ、しかも有機溶媒中への溶解性をも併せ持つので、種々の有機溶媒中での金属封鎖剤としての応用や、また配位子自身及びその金属キレート両者の起泡性が大であることから山田らが研究²¹⁾したようなイオン浮選などへの応用も考えられる。

この論文は昭和 56 年 3 月日本化学会第 43 春季年会で発表されたものである。
(昭和 56 年 7 月 29 日受理)

文 献

- 1) a) 竹下寿雄, 前田 滋, 油化学, **17**, 354 (1968)
b) T. Takeshita, S. Maeda, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **46**, 344 (1969)
- 2) 竹下寿雄, 前田 滋, 油化学, **19**, 984 (1970)
- 3) 三宅征夫, 竹下寿雄, 油化学, **20**, 587 (1971)
- 4) 中島弘之, 三宅征夫, 竹下寿雄, 油化学, **21**, 416 (1972)
- 5) 中島 功, 竹下寿雄, 油化学, **22**, 660 (1973)
- 6) 竹下寿雄, 宮内徳之, 前田 滋, 仏田 隆, 油化学, **25**, 354 (1976)
- 7) 竹光公司, 宮内徳之, 前田 滋, 竹下寿雄, 油化学, **26**, 362 (1977)
- 8) 山下健一, 宮内徳之, 前田 滋, 竹下寿雄, 油化学, **28**, 552 (1979)
- 9) T. Takeshita, I. Wakebe, S. Maeda, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **57**, 430 (1980)
- 10) T. Takeshita, T. Shimohara, S. Maeda, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 投稿中
- 11) 上野景平, “EDTA-コンプレキサン”の化学, 南江堂 (1977) p. 57
- 12) W.H. Mueller, *Arch. Pharm.*, **1974**, 307; *Chem. Abstr.*, **81**, 77423 (1974)
- 13) J.R. Geigy, A.-G., *Fr.* 1,548,888, (1968); *Chem. Abstr.*, **71**, 81380 (1969)
- 14) Y. Tsuchitani, Y. Tomita, K. Ueno, *Talanta*, **9**, 1023 (1962)
- 15) W.W. Wendlandt, *Thermochimica Acta*, **1**, 419 (1970)
- 16) Z. Halmos, L.W. Collins, W.W. Wendlandt, *Thermochimica Acta*, **8**, 381 (1974)
- 17) F. Charbonnier, *Thermochimica Acta*, **10**, 269 (1974)
- 18) D.T. Sawyer, P.J. Paulsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1597 (1958)
- 19) D.T. Sawyer, P.J. Pausen, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 816 (1959)
- 20) D.T. Sawyer, J.M. McKinnie, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4191 (1960)
- 21) 小出善文, 和泉謙三, 奥園一彦, 山田仁穂, 日化, **1980**, 742