報 文

シクロアルカノンよりケトンペルオキシドを経由する
各種二塩基酸の合成

木田 吉重*・三好 徳享*・太田 正徳*

村井 真二**・園田 昇**

* 岡村製油株式会社(〒582 柏原市河原町 4-5)

** 大阪大学工学部応用精密化学科(〒565 吹田市山田丘 2-1)

Synthesis of Dibasic Acids *via* Ketone Peroxides
from Cycloalkanones

Yoshishige KIDA*, Noritaka MIYOSHI*, Masanori OHTA*,

Shinji MURAI**, and Noboru SONODA**

* Okamura Oil Mills Co. Ltd.

(4-5 Kawahara-cho, Kashiwara-shi, 〒582)

** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University
(2-1 Yamada-oka, Suita-shi, 〒565)

Preparation of dimethyl dodecanedioate in two steps was studied. The first step is the formation of methoxycyclohexyl peroxide by reaction of cyclohexanone with hydrogen peroxide and methanol in the presence of acid catalyst.

The second is the dimerization of the resulting methoxycyclohexyl peroxide through the action of iron(II) sulfate to obtain the dimethyl dodecanedioate. In the first step, sulfonic acid in 0.010~0.015 mol per mol of cyclohexanone is used as the catalyst. In the second step, the resulting methoxycyclohexyl peroxide can be used for the dimerization without purification. Various iron(II) salts, such as iron(II) sulfate, iron(II) ammoniumsulfate and ferrous chloride, are effective as the reducing reagents. The reaction can be conducted at a temperature below 10°C. Water should be used in excess in the redox reaction, if it is desired to obtain branched dibasic acid dimethyl esters. Cyclopentanone, cycloheptanone and 2-methylcyclohexanone gave the corresponding dibasic acid dimethyl esters, respectively.

1 緒 言

脂肪族二塩基酸は、合成樹脂・ポリアミド・ポリエステル・合成繊維・耐寒性可塑剤・潤滑油・水溶性切削油等の化学工業の原料として用いられる。その合成方法は古くから種々の方法が報告されている。シクロヘキサノンから硝酸酸化によるアジピン酸、トール脂肪酸や米ぬか脂肪酸の酸化的切断によるアゼライン酸¹⁾、なたね油中のエルカ酸からトリデカン二酸(ブラシリック酸)²⁾、ひまし油中のリシノール酸のアルカリ溶融によるセバシン酸³⁾、アジピン酸のコルベ電解によるセバシン酸⁴⁾、発酵法による脂肪酸や直鎖炭化水素を炭素源とするブラシリック酸とヘキサデカン二酸(タブシン酸)⁵⁾等の脂

肪族二塩基酸の合成方法が開発され、工業的製法の一つになっている。また、ブタジエンからシクロドデカトリエンの合成法がWilke⁶⁾らによって確立されると同時に、そのシクロドデカトリエンよりドデカン二酸を合成する方法について多くの特許が公開、公告された。たとえば、シクロドデカトリエンを水添して得られるシクロドデカンを経て、その酸素酸化による方法⁷⁾、部分水添法により得られるシクロドデセンを経て、オゾンまたは硝酸による酸化方法⁸⁾、さらにはそのモノエポキシドを硝酸酸化する方法⁹⁾、シクロドデカノンオキシムまたはシクロドデカンを二酸化窒素で酸化する方法¹⁰⁾等である。なかでもシクロドデカノンの硝酸酸化によるドデカン二酸の合成法が一般的である¹¹⁾。そのほか、シク

ロヘキサノンを出発物質として、11-シアノウンデカン酸を得る方法が宇部興産(株)により開発されている¹²⁾。この方法は Hawkins¹³⁾が見いだしたシクロヘキサノン-過酸化水素-アンモニア系より合成される中間物質を経る手法を採用している。近年、多機能性材料を求めるすう(趨)勢の中で、脂肪族長鎖二塩基酸こそ、その多様性を十分に満足させるものと期待が寄せられている。著者らは、ケトンペルオキシドのレドックス反応による開環二量化に着目し、爆発、危険性に富むケトンペルオキシドの温和な合成条件を精査し、より安全で、経済的な脂肪族長鎖二塩基酸の工業的合成法を確立することを目的とした。

2 実 験

2.1 試 薬

硫酸鉄(Ⅱ)(7水塩)及び他の試薬は市販品特級をそのまま用いた。基質シクロアルカノンは窒素気流下で減圧蒸留したものを使用した。溶媒メタノールは常法に従って精製したものを使用した。30%過酸化水素水は市販品(和光純薬製特級)をそのまま用いた。

2.2 反 応

ケトンペルオキシド(PO)の調製: 内容積 200 mL のかくはん機つき四つ口フラスコにメタノール 40 mL を入れ、シクロアルカノン(50 mmol)と98%濃硫酸 0.25 g (2.5 mmol)を加えて、反応温度 10~15℃に保持する。次に30%過酸化水素水 5.67 g (50 mmol)を添加して、所定時間放置する。

レドックス反応: 別に内容積 500 mL のかくはん機つきの四つ口フラスコにメタノール 175 mL を入れ、窒素ガス気流中で硫酸鉄(Ⅱ) 20.86 g (75 mmol)を溶解して、所定の温度を保つ。次に上記別途調製したケトンペルオキシドのアルコール溶液を一度に硫酸鉄(Ⅱ)アルコール溶液に添加する。かくはんを 10 min 行い、50%硫酸水溶液 10 mL を添加して反応を完結した。反応混合液にエーテル 100 mL を加え、3 回反応物を抽出した。エーテル層を水洗、乾燥〔硫酸ナトリウム(無水物)〕後、エーテルを留去し、さらに減圧下(120℃/5 mmHg)で未反応シクロアルカノンを留去後、生成物を得た。

2.3 分 析

反応物をジアゾメタン-エーテル溶液でエステル化後、ガスクロマト分析法で成分組成を測定した。反応生成物の分析は島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-4 CM (FID) を用い、充填剤は Chromsorb (AW-DMCS) SE-30 5% 1 m, キャリヤガス(窒素)流速 40 mL/min, カラム温度 120~250℃(昇温速度 10℃/min)で昇温分析した。¹H-NMR は日本電子(株) JEOL JNM-PS-100 スペクトロメーター(100 MHz)

を用い、TMS を基準として測定した。MS は日立製作所製 RM-60 マススペクトロメーターを使用して測定した。IR スペクトルは日本分光工業(株) IR-700 を用いて測定した。

2.4 副生成物 2, 3-ジブチルコハク酸(SB₁)と2-ブチルオクタン二酸(SB₂)の単離と同定

2-ブチルオクタン二酸の単離: シクロヘキサノンペルオキシドのレドックス反応生成物 50 g をメタノール 500 mL に溶解し、尿素 200 g を加えて煮沸還流を 30 min 行った。室温まで冷却後汙別し、結晶(尿素付加物) 200 g を得た。この結晶尿素付加物を熱水分解し、エーテルで抽出してドデカン二酸ジメチル 45 g (pure) を得た。次にその汙液をエーテル抽出して、油状物 5 g を得た。これに 10% 水酸化ナトリウム水溶液 100 g を加え、2 h けん化し、希硫酸で酸分解後、トルエン 50 mL で抽出した。そのトルエン溶液を濃縮し、結晶化した。さらに、再結法(トルエン溶媒)により精製を行った。(SB₂) 収量, 2.3 g; mp 64℃。白色結晶 2.3 g を常法によりジメチルエステルとした。収量, 1.72 g。

MS (*m/e*): 258 (MH⁺)。¹H-NMR (CCl₄, δ): 0.91 (t, 3 H), 1.20~1.55 (br, 12 H), 1.45 (quint, 1 H), 2.30 (t, 2 H), 3.67 (s, 6 H)。IR (neat, cm⁻¹): 2950, 2850, 1740, 1430, 1380, 1170。分析値: C, 64.92%; H, 10.35%。C₁₄H₂₆O₄ としての計算値: C, 65.08%; H, 10.14%。上記スペクトルより 2-ブチルオクタン二酸(SB₂)と同定した。

2, 3-ジブチルコハク酸の単離: 2-ブチルオクタン二酸単離後の汙液(トルエン溶液)をトルエン留去すると油状物(2 g)を得た。これを 10% KOH 水溶液 50 g に溶解して、オートクレーブ中で、120℃, 2 h けん化を行った。この反応精製物を硫酸分解し、トルエン(50 mL)で抽出した。この溶液を冷却し白色固体を得た。(SB₁) 収量, 0.23 g; mp 155℃。白色固体 0.23 g を常法によりジメチルエステルとした。収量, 0.20 g。MS (*m/e*): 258 (MH⁺)。¹H-NMR (CCl₄, δ): 0.89 (t, 6 H), 1.15~1.80 (br, 12 H), 2.60~2.65 (c, 2 H), 3.69 (s, 6 H)。IR (neat, cm⁻¹): 2945, 2855, 1735, 1425, 1340, 1160。分析値: C, 65.13%; H, 9.91%。C₁₄H₂₆O₄ としての計算値: C, 65.08%; H, 10.14%。上記のスペクトルより 2, 3-ジブチルコハク酸(SB₁)と同定した。

3 結果と考察

3.1 シクロヘキサノンペルオキシド調製時における硫酸量の影響

反応基質にシクロヘキサノンを選び、ドデカン二酸を高収率で得る最適条件を見いだすことを目的として種々検討を行った。反応過程を Scheme-1 に示す。

Scheme-1

Table-1 Effect of concentration of sulfuric acid on the formation of cyclohexanone peroxide.

Run.	Sulfuric acid (mmol)	Yield (mol%) ^{a)}
1	0.00	21.3 ^{b)}
2	1.00	57.2
3	1.50	61.5
4	2.00	57.9
5	3.00	55.4
6	6.50	51.9

Reaction condition : cyclohexanone 50 mmol, 30 % hydrogen peroxide 50 mmol, FeSO₄ 75 mmol in methanol at 10°C

a) Total yield of dibasic acid dimethyl ester.

b) Dodecanedioic acid (free acid) was obtained.

Scheme-2

Table-1 にはシクロヘキサノンペルオキシド調製時における硫酸の濃度について検討した結果を示す。シクロヘキサノンペルオキシドの調製について、Cooper¹⁴⁾ 及び Story¹⁵⁾ らは、酸触媒存在下、シクロヘキサノンと過酸化水素との反応の際、系中で数種のペルオキシド類が生成する事を記述している。

しかしメタノール溶媒系を用いた本系では、Scheme-2 に示すようにメトキシシクロヘキサノンペルオキシドDが生成していると考えられる。そのため硫酸の存在

しない系 (Run 1) では、生成物はジメチルエステルではなく二塩基酸 (Free acid) で得られた。硫酸触媒量が多くなるにつれて、収率の低下する傾向がみられた (Run 4~6)。か酷な条件になるにつれて、系中での中間体 D の選択的生成が阻害され、他のペルオキシド類^{14), 15)} の生成が生じたと考えられる。

3.2 シクロヘキサノンペルオキシド調製時の最適反応時間の検討

Table-2 にシクロヘキサノンペルオキシド調製時の反応時間が収率に及ぼす影響について検討した結果を示す。メタノール中、酸触媒共存下、シクロヘキサノンと過酸化水素との反応には、少なくとも 7~10 min (Run 10, 11) の反応時間を必要とする。

3.3 金属塩の添加効果

Table-3 にレドックス反応における還元剤の影響について検討した結果を示す。硫酸塩系 (Run 15, 17, 19) の還元剤は、比較的良好な収率で二塩基酸ジメチルをあたえた。一方、塩酸塩を用いた系 (Run 16, 18) では反応生成物の収率の低下が見られた。Run 16 及び 18 で用いた還元剤系について、Minisci¹⁶⁾ らは若干の検討を行っており、その生成物の 1 つに 6-クロロヘキサノ酸メチルの生成を報告している。これはラジカル種 F (Scheme-2) と Cl⁻ との反応によるものである。

ちなみに、レドックス反応での窒素雰囲気下と空気雰囲気下について比較検討した結果、前者が収率向上の最適条件の一つであると確認した。

3.4 ペルオキシドと硫酸鉄 (II) の反応比の検討

Table-4 にシクロヘキサノンペルオキシド (PO) と硫酸鉄 (II) (Fe) の反応比による二塩基酸ジメチル (DA) の収率と生成物組成についての結果を示す。反応比が 1 : 1 (PO : Fe) (Run 20) では収率の若干の低下は認められるものの、硫酸鉄 (II) 過剰の系 (Run 21, 22) では極だった収率向上は認められなかった。しかしドデカン二酸ジメチル (Linear 型 : SL-12 M) の選択的生成の向上が認められた (Run 25)。これは大過剰に共存する硫酸鉄 (II) とシクロヘキサノンペルオキシドとの

Table-2 Effect of reaction time on the formation of cycloalkanone peroxide.

Run.	Reaction time (min)	Yield (mol%)
7	1	54.4
8	3	54.6
9	5	56.7
10	7	61.5
11	10	60.7
12	20	53.6
13	40	49.3
14	60	49.3

Table-3 Effect of reducing reagent on the redox reaction.

Run.	Reducing reagent	Yield (mol%)	Composition (%)		
			SB ₁ ^{a)}	SB ₂ ^{b)}	SL-12 ^{c)}
15	FeSO ₄ ·7 H ₂ O	61.0	Tr.	6.8	93.2
16	FeCl ₂ ·4H ₂ O	37.2	Tr.	8.9	91.1
17	Fe (NH ₃) ₂ (SO ₄) ₂ ·6 H ₂ O	52.3	Tr.	6.3	93.7
18	Cu ₂ Cl ₂	27.3 ^{d)}	Tr.	5.4	94.6
19	Cu+FeSO ₄ ·7 H ₂ O	56.3	—	Tr.	99.1

Reaction condition : Reducing reagent was used in 75 mmol scale

a) SB₁ : Dimethyl 2,3-dibutylsuccinate.

b) SB₂ : Dimethyl 2-butyl octanedioate.

c) SL-12 : Dimethyl dodecanedioate.

d) Methyl 6-chlorohexanoate was obtained as by-product in 17.3% yield.

Table-4 Effect of ratio of iron(II) sulfate to cyclohexanone peroxide.

Run.	Peroxide : FeSO ₄	Yield (mol%)	Composition (%)		
			SB ₁	SB ₂	SL-12
20	1 : 1	56.1	Tr.	8.1	91.1
21	1 : 1.3	61.2	Tr.	6.8	93.2
22	1 : 1.5	61.8	Tr.	5.9	94.1
23	1 : 2.0	61.0	Tr.	4.3	95.7
24	1 : 3.0	61.2	—	2.1	97.9
25	1 : 10.0	60.0	—	Tr.	99.1

反応により、形成されるラジカル種Fの濃度が増大するためラジカル種Fのカップリングが優先したと考えられる。

ドデカン二酸ジメチルの他に、2成分が検出された。反応生成混合物より尿素分別法及び再結法により、それぞれを単離し、元素分析、NMR法、IR法、質量スペクトル法により、2,3-ジブチルコハク酸(SB₁)、2-ブチルオクタン二酸(SB₂)をそれぞれ同定した。2-ブチルオクタン二酸ジメチルと2,3-ジブチルコハク酸ジメチルはラジカル種Fがラジカル種Gへの転位にともない副生するものであり、前者はラジカル種FとG、後者は2つのラジカル種Gのカップリングにより生成したと考えら

れる。

3.5 レドックス反応の初期温度の影響

Table-5にはシクロアルカノンペルオキシド溶液と硫酸鉄(II)溶液を反応させるレドックス反応の初期温度の影響を検討した結果を示す。この本反応系は極めて大きな発熱をとめない、初期設定温度から20℃以上の温度上昇が認められた。初期設定温度10~20℃(Run 27, 28)で最高の収率を示した。初期設定温度を低くした系(Run 26)では、硫酸鉄(II)のメタノールへの溶解度が低いために、反応効率が低下したものと考えられる。一方、30℃以上の反応温度(Run 29, 30)では不安定活性種オキシラジカルE (Scheme-2)の水素引き抜

Table-5 Effect of initial temperature on the redox reaction.

Run.	Initial temperature	Yield (mol%)	Composition (%)		
			SB ₁	SB ₂	SL-12
26	5℃	45.9	Tr.	6.0	94.0
27	10℃	61.8	Tr.	5.9	94.1
28	20℃	57.8	Tr.	5.5	94.5
29	35℃	45.9	Tr.	3.9	96.1
30	50℃	19.5	—	4.0	96.0

きにより、原系への逆反応、もしくはアルキルラジカルF又はGのヘキサン酸メチルへの副反応が優先したと考えられる。事実、Run 30の条件下、ヘキサン酸メチルの副生が38.8 mol%あった事を確認した。

3・6 硫酸鉄(Ⅱ)のメタノール溶媒中の水濃度が及ぼす影響

Table-6に硫酸鉄(Ⅱ)のメタノール溶媒中の水濃度が及ぼす影響について検討した結果を示す。メタノールの含水量が増加するにつれて収率が低下したが、生成物の二塩基酸組成においてドデカン二酸ジメチル(Linear型)と2-ブチルオクタン二酸ジメチル(Branch型)の生成比に変化がみられ、水の増加と共にbranch型が増大する新しい実験事実を見いだした(Run 33, 34, 35)。

Scheme-2に示すラジカル種Fがより安定な第二級ラジカル種Gに転位をしてbranch型二塩基酸ジメチル(SB₁, SB₂)の生成が増大したと考えられる。また、Run 35では、副生物としてヘキサン酸メチル及び5-ヘキセン酸メチルの生成の増加が認められた。

3・7 シクロアルカノン類より種々の二塩基酸ジメチルの合成

Table-7に種々のシクロアルカノンを用いて各種二塩基酸メチルの合成を行った結果を示す。

シクロヘキサノン(Run 37)と2-メチルシクロヘキサノン(Run 39)を除いて、他のシクロアルカノンは全般に収率が低く、シクロペンタノン(Run 36)とシクロヘプタノン(Run 38)は、いずれも直鎖型二塩基酸を与えた。シクロオクタノン、シクロドデカノン、2,5-*t*-ジブチルシクロヘキサノン及びイソホロンを基質に用いて、同様の反応を行ったが、対応する二塩基酸メチルの生成は全く認められなかった。ことに、2,5-*t*-ジブチルシクロヘキサノンとイソホロンについては立体障害のために、対応するペルオキシドが生成せずに、原料が回収された。

4 総 括

シクロヘキサノンと過酸化水素をメタノール中で反応

Table-7 Syntheses of dibasic acid dimethyl ester.

Run.	Substrate	Yield (%)
36	Cyclopentanone	34.2 ^{a)}
37	Cyclohexanone	61.8
38	Cycloheptanone	16.8 ^{b)}
39	2-Methylcyclohexanone	54.3 ^{c)}

a) Dimethyl decanedioate.

b) Dimethyl tetradecanedioate.

c) Dimethyl 2, 11-dimethyldodecanedioate.

して、系中でメトキシシクロヘキサノンペルオキシドを生成させる最適条件について検討した。ペルオキシドの調製は、メタノール中にシクロヘキサノン1.0~2.0 Mの濃度で加えて、濃硫酸を1.5 mMを用いて8℃前後を保持しながら過酸化水素を加え、7~8 min 反応させた条件が最適であることを見いだした。レドックス反応においては、還元剤に硫酸鉄(Ⅱ)を使用し、メタノール中10℃下窒素気流中で反応するのが最適であった。使用するメタノールは無水状態が望ましいが、branch型(SB₁, SB₂)を多く副生させる場合は多量の水の存在が有効であった。また、PO:Feの比は1:1.2~1.5 molが経済的であると思われる。鉄塩を大過剰に使用するか、もしくは金属銅の共存は直鎖型生成物を選択的に得る条件の一つであることも判明した。これらの実験データをもとに工業的規模の合成実験を行い、その再現性を確認した。著者らは¹⁷⁾、新技術開発事業団より資金援助を受けて、脂肪酸長鎖二塩基酸の工業化プラントを建設した。このプラントで合成実験を行った結果は次の通りであった。メタノール中でシクロヘキサノン(工業薬品)0.8 kmolと35%過酸化水素0.8 kmolと反応してシクロヘキサノンペルオキシドを調製し、続いて硫酸鉄(Ⅱ)メタノール溶液と反応させた生成物の平均収量は0.49 kmol (60.8 mol%)であった。その生成物の組成は、2, 3-ジブチルコハク酸ジメチル(SB₁) 0.5%、2-ブチルオクタン二酸ジメチル(SB₂) 8.6%とドデカン二酸ジメチル(SL-12) 90.9%であった。

Table-6 Effect of additive water.

Run.	Concentration of water (%)	Yield (mol%)	Composition (%)		
			SB ₁	SB ₂	SL-12
31	0	61.8	Tr.	6.9	93.1
32	20	54.3	3.0	15.8	82.2
33	40	51.0	4.7	26.1	69.2
34	60	48.0	7.9	32.0	59.1
35	100	27.8	8.2	35.0	56.8

a) Water was added into the reaction mixture in the second step.

謝 辞

本研究にあたり、適切な助言をいただいた大阪大学工学部名誉教授 故 堤 繁先生に深謝いたします。本研究の一部は、新技術開発事業団によって助成されました。

[平成2年(1990年)1月22日受理]

文 献

- 1)a) 和泉 学, 工化, 61, 1475 (1958)
- b) 和泉 学, 工化, 62, 219 (1959)
- 2)a) J.H. Bruun, J.R. Matcheff, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 40, 1 (1963)
- b) 大原幸子, 篠崎侑一, 油化学, 5, 226 (1956)
- c) H.J. Nieschlag, I.A. Wolff, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 723 (1971)
- 3)a) 小林 勝, 安原 論, 科学と工業, 25, 245 (1951)
- b) 小林 勝, 望月悌二郎, 中出 章, 油化学, 7, 133 (1958)
- 4)a) G.N. Fraidrin *et al.*, 特許公告, 昭47-51327
- b) B.S.H. Nhoe *et al.*, 公開特許, 昭49-75518
- c) 推尾 勇, 内尾良輔, 特許公告, 昭51-6750
- d) 藤原 毅, 滑川俊雄, 特許公告, 昭52-21594
- e) 大野雅二, 成瀬紀男, 特許公告, 昭46-34407
- f) 湊 幸男, 見上洋一郎, 林 和夫, 特許公告, 昭48-26238
- g) 見上洋一郎, 公開特許, 昭48-33089
- h) 辰己忠次, 公開特許, 昭48-39690
- i) 山田浩一, 公開特許, 昭49-19085
- 5) 植村南海男, 化学工業, 38, 424 (1987)
- 6)a) G. Wilke, *Angew. Chem.*, 69, 397 (1959)
- b) G. Wilke, *J. Polymer Sci.*, 38, 45 (1959)
- 7)a) 田中久五, 特許公告, 昭48-25168
- b) 山本博明, 久野純一, 岡本俊明, 特許公告, 昭53-15051
- c) 四宮雅泰, 公開特許, 昭49-36611
- 8)a) 松原 隆, 加藤寿男, 岡田義彦, 特許公告, 昭47-50088
- b) E.K. Vileen *et al.*, 特許公告, 昭43-26487
- c) D.Y. Wadan, D. Williams, 特許公告, 昭46-21365
- d) 松原 隆, 加藤寿男, 岡田義彦, 特許公告, 昭48-3817, 昭48-21928
- e) K.D. Wilfoit, 特許公告, 昭44-27204
- 9) C.N. Whynik, 特許公告, 昭48-3816
- 10) 四宮雅泰, 原田禄郎, 特許公告, 昭48-23417
- 11)a) C.M. White, W.L. Fuse, W.E. Welmann, 特許公告, 昭39-23389, 昭42-1661
- b) G. Liegelpauwel, A. Wehgelrich, A. Qulzingel, E. Harrell, 特許公告, 昭43-19529
- c) D.D. Davis, 特許公告, 昭45-2884
- d) J.O. White, D.D. Davis, 特許公告, 昭47-6288
- e) O.A. Sampson Jr., 特許公告, 昭48-21088
- f) 田巻 弘, 特許公告, 昭48-3310
- g) 松原 隆, 岡田義彦, 特許公告, 昭48-43092
- h) H. Rale, W. Efelsman, B. Hergenwerck, E. Helemans, 特許公告, 昭48-34578
- i) 小野将八, 特許公告, 昭49-11370
- j) 小野将八, 溝口義行, 特許公告, 昭50-23011
- k) R. Zylar, 特許公告, 昭47-13887
- l) D.D. Davis, 特許公告, 昭47-43530
- m) 岡田義彦, 吉田照雄, 田中高雄, 松原 隆, 特許公告, 昭48-23418
- n) 岡田義彦, 松原 隆, 特許公告, 昭48-23422, 昭48-23419
- o) 石橋祐之, 岡田義彦, 松原 隆, 特許公告, 昭52-10849, 昭52-10850
- p) 山本博明, 梅村 仁, 久野純一, 特許公告, 昭53-15052
- q) E. Helemans, 公開特許, 昭49-18819
- r) 久保雅義, 公開特許, 昭50-129512
- s) 石橋祐之, 岡田義彦, 松原 隆, 公開特許, 昭49-26222, 昭49-75517
- t) 安田安太郎, 公開特許, 昭51-108015
- 12) B.P. Chemicals, *Brit. Pat.*, 1,198,421 (1970); 特許公告, 昭46-16745
- 13) E.G.E. Hawkins, *J. Chem. Soc., (C)*, 1969, 2663; 1953, 3463
- 14) W. Cooper, W. H. T. Davison, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1180
- 15) P.R. Story, B. Lee, C.E. Bishop, D.D. Denson, P. Busch, *J. Org. Chem.*, 35, 3059 (1970)
- 16) F. Minisci, J. Belbedele, L. Gali, A. Kilico, 特許公告, 昭39-19350
- 17) 堤 繁, 木田吉重, 特許公告, 昭53-20965