ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンを触媒とする ハイドロパーオキサイドによるオレフィンの不均一系エポキシ化反応*

伊香輪恒男*, 若倉正英**, 山瀬利博**, 尾崎庄一郎***

Heterogeneous Epoxidation of Olefins with Hydroperoxide in the Presence of Molybdenum Dialkylthiocarbamate*

by Tsuneo Ikawa**, Masahide Wakakura**, Toshihiro Yamase** and Shōichirō Ozaki***

Summary: Olefins have been epoxidized with hydroperoxide in the presence of several molybdenum dialkylthiocarbamate catalysts. Bis(dimethylthiocarbamate) molybdenum (VI) oxide ($\text{Mo}_2\text{O}_5\text{DDC}$), a heterogeneous catalyst, was found to give a high selectivity of 90 mol% of the converted cumene hydroperoxide to propylene oxide for the epoxidation of propylene at the temperature of 105°C in ethylbenzene. The epoxidation rate of cyclohexene was expressed in the first order in the concentrations of cyclohexene, *tert*-butyl hydroperoxide and $\text{Mo}_2\text{O}_5\text{DDC}$. The order of reactivity in the epoxidation of several olefins in the presence of $\text{Mo}_2\text{O}_5\text{DDC}$ with *tert*-butyl hydroperoxide well corresponded to that in the epoxidation by peracetic acid. This correspondence suggests that the epoxidation with $\text{Mo}_2\text{O}_5\text{DDC}$ is an electrophilic reaction of hydroperoxide to olefin. The reaction rate was influenced by the stereochemical configuration of 4-methyl-2-pentene isomer. The kinetic behavior mentioned above is similar to that in the epoxidation with the catalyst of soluble molybdenum compounds reported by other investigators. The heterogeneous epoxidation seems to proceed in the same scheme as that in the homogeneous epoxidation.

1 緒 言

近年遷移金属を触媒とし、ハイドロパーオキサイドによりオレフィンをエポキシ化する方法が注目を集めており、一部で工業化されている。また、機構の検討と触媒の開発の両面から多くの研究がなされており、プロピレンのエポキシ化に可溶性有機モリブデン化合物が使用され、高収率でエポキシドが生成している^{1)~3)}。最近の速度論的な反応機構解析を主とする報告では、Sheng ら⁴⁾が *t*-ブチルハイドロパーオキサイドおよびキュメンハイドロパーオキサイドを用い $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を触媒として 1-オクテンのエポキシ化反応を試み、生成するアルコールの反応阻害の問題を主として検討し、触媒に対してアルコールとハイドロパーオキサイドがコンプレックスを競争的に生成するとしている。Gould ら⁵⁾は各種 VO^{2+} のキレート化合物および $\text{Mo}_2(\text{acac})_2$ を触媒としてシクロヘキセンとシクロオクテンの *t*-ブチルハイドロパーオキサイドによるエポキシ化を行い、生成するアルコールの阻害作用ならびに反応機構を解析し、従来のモリブデンとハイドロパーオキサイドがコンプレックスを生成してオレフィンをエポキシ化する機構以外にオレフィン

も直接モリブデンに配位してエポキシ化が進行するという機構を提出している。Sheldon⁶⁾は *t*-ブチルハイドロパーオキサイドによるオレフィン類のエポキシ化を各種モリブデン化合物を触媒として行い、エポキシ化速度はモリブデン化合物の構造によらず反応初期にモリブデンは全て同じ構造の中間体となって作用すると考えている。さらに Sheldon ら^{7), 8)}は Mo, W, Ti, V などの化合物を触媒として主に *t*-ブチルハイドロパーオキサイドによるシクロヘキセンおよび 1-オクテンのエポキシ化反応を行い、とくにシリカに担持した酸化チタンを不溶性触媒とする場合にはモリブデン触媒について高収率でオレフィンオキサイドが得られることを見いだしている。エポキシ化触媒としては弱い酸化剤でルイス酸点を有するものが良いとしている。さらにほう素化合物を触媒としたエポキシ化反応も行い⁹⁾、モリブデン触媒の場合と比較検討している。後者のエポキシ化速度が前者に比し 10^3 倍早いことはモリブデン化合物のルイス酸点によるとしている。以上、主に反応機構の解析についての報告を紹介した。この他、Sharpless ら¹⁰⁾はバナジウム系触媒がアリルアルコールの末端ビニル基を選択的にエポキシ化することを見いだしている。また、オレフィンの酸素酸化によりオレフィンハイドロパーオキサイドを生成させながらオレフィンをエポキシ化し、アルコールとエポキシドを同量生成させようとする試みが行われている^{11), 12)}。ハイドロパーオキサイド生成の触媒とエポキシ化触媒との探索が主として行われている。

* 昭和49年11月1日受理

** 東京工業大学 (152 東京都目黒区大岡山2) Tokyo Institute of Technology (2, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

*** 三井東圧化学工業株式会社 Mitsui-Toatsu Chemicals, Inc.

本研究ではジメチルジチオカルバミン酸モリブデン(以下 $\text{MoO}_2(\text{DDC})$ と略記する)がエポキシ化に有効な可溶性触媒であることを見いだした。ついで、現在まで報告が少ない触媒の不溶化を試み配位子の交換, 高分化を行った。これらの処理では有効な不溶性エポキシ化触媒は得られなかった。しかし $\text{MoO}_2(\text{DDC})$ を熱処理することにより得られた化合物は難溶性であって、高収率でオレフィンをエポキシ化することを見いだした。この化合物の構造を推定し、ついでシクロヘキセンを用いて速度論的な検討をした。又、加圧下でプロピレンのエポキシ化反応を行い、実用触媒としての可能性を検討した。

2 実験方法

2.1 実験装置及び実験方法

プロピレン以外のオレフィン類のエポキシ化反応はガラス製閉鎖式装置を用い、窒素 1 atm 下で行った。50 ml 内容積のナス形フラスコに、所定量のオレフィン, 溶媒, *t*-ブチルハイドロパーオキサイド(以下 *t*-BuOOH と略記する), 触媒をとりドライアイス-メタノール冷媒で -78°C に冷却し、真空脱気してから、窒素で 1 atm とし、所定温度に設定した恒温槽に浸し、電磁かくはんにより反応を開始した。反応液量は 17 ml とした。反応終了後は直ちに冷却して反応を停止させ、ハイドロパーオキサイド, エポキシド量の定量を行った。

プロピレンのエポキシ化反応は電磁かくはんつきステンレス製オートクレーブを用い、プロピレン, キュメンハイドロパーオキサイド, エチルベンゼンを合計 28 ml とり、触媒を加え、窒素で 30 kg/cm^2 に加圧して反応を行った。ろ過をともなうプロピレンのエポキシ化反応では反応途中で焼結金属ろ過装置を反応器に取り付け、ドライアイス-メタノール冷媒で冷却したオートクレーブに反応液を移し不溶触媒を除去して反応を継続させた。

生成エポキシドの選択率および収率はそれぞれ反応したハイドロパーオキサイドおよび使用したハイドロパーオキサイドを基準として計算した。

2.2 試薬

シクロヘキセンは市販品を塩化カルシウムで脱水乾燥後窒素気流中で蒸留して使用した。他のオレフィン類は市販品をそのまま使用した。*t*-BuOOH (純度 80%) は市販品を塩化カルシウムで脱水乾燥して使用した。キュメンハイドロパーオキサイド (純度 75%) は市販品をそのまま使用した。ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンはモリブデン酸とジアルキルジチオカルバミン酸ナトリウムとの水溶液に塩酸を滴下することにより合成した¹³⁾。ジメチルジチオカルバミン酸モリブデンの熱処理物は、上記の方法により合成した $\text{MoO}_2(\text{DDC})$ を、 240°C に熱処理することにより得た。ジチオカルバミン酸モリブデンポリマーはエチレンジアミンと二硫化炭素の混合溶液に、水に溶解させたモリブデン酸ナトリウムを滴下し、大過剰のアセトンを加え析出合成した。熱処理物およびポリマーの粒径は 150 メッシュ以下である。

2.3 分析方法

ハイドロパーオキサイドの定量はワグナー法¹⁴⁾により、ヨード滴定で行った。エポキシドの定量はオキシラン環定量法¹⁵⁾により行った。赤外線吸収スペクトルは臭化カリウム錠剤法を

用いて測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 各種触媒によるエポキシ化

本研究において合成した $\text{MoO}_2(\text{DDC})$ は Table 1 に示すように、オレフィンを高収率でエポキシ化する。触媒の回収面から工業的には不溶性塩の要求があるので、本研究においては触媒の不溶化を試み、まず $\text{MoO}_2(\text{DDC})$ のメチル基をより炭素数の多いアルキル基に置換することにより溶解度の減少を試みた。ジブチルジチオカルバミン酸モリブデンを合成し、反応を試みたが溶解度の減少はみられず Table 2 に示すように活性が低下した。

また、ジチオカルバミン酸モリブデンのポリマーを合成して実験を試みたところ、反応系において不均一ではあったが、Table 2 に示すようにエポキシ化活性はかなり低い値を示した。つぎに $\text{MoO}_2(\text{DDC})$ を 240°C で加熱処理した(以下 $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{DDC})$ と略記する)ところ反応系において不均一であり、Table 2 に示すように良好なエポキシ化活性を有するモリブデン化合物が得られた。

この触媒を用い 2-ヘキセン, シクロヘキセンをエポキシ化したときの結果を Table 3 に示した。なおこの触媒のオレフィンへの溶出物の活性を検討するために、これをヘキセン中で

Table 1 Activity of $\text{MoO}_2(\text{DDC})$ in the Epoxidation of Cyclohexene

Concentration of Catalyst (10^{-3}M)	HPO Conversion (mol%)	Epoxide Selectivity (mol%)
0.32	45.0	100
0.80	67.8	90.9
1.60	68.0	98.4

60°C , 10 min, Cyclohexene : 10 ml, *t*-BuOOH : 17 ml, CCl_4 : 5 ml

Table 2 Activity of Mo-Carbamates in the Epoxidation of Cyclohexene

Catalyst	HPO Conversion (mol%)	Epoxide Selectivity (mol%)
$\text{MoO}_2((n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{NCS}_2)_2$	51.3	85.0
$(\text{MoO}_2((\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5)_2)_n$	12.3	77.3
$(\text{MoO}_2((\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5)_2)_n$	5.4	72.9
$\text{Mo}_2\text{O}_5((\text{CH}_2)_2\text{NCS}_2)_2$	85.2	96.7

60°C , 30 min, Cyclohexene : 10 ml, *t*-BuOOH : 2 ml, Catalyst weight : 10 mg, Solvent : Benzene

Table 3 Epoxidation of Hexenes with $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{DDC})$

No.	Olefin	HPO Conversion (%)	Epoxide Selectivity (%)
1	2-Hexene	52.0	93.7
2	2-Hexene*	trace	trace
3	Cyclohexene	62.7	95.0
4	Cyclohexene*	trace	trace

60°C , 30 min, 2-Hexene : 5 ml, Cyclohexene : 5 ml, *t*-BuOOH : 2 ml, Catalyst weight : 4.3 mg, Solvent : Benzene, * Hexene was refluxed with $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{DDC})$, and the insoluble matter in hexene was filtered off. Reaction was carried out without the addition of $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{DDC})$.

1時間リフラックスし、そのろ液に *t*-BuOOH を加えて反応を試みたところ Table 3 に示すようにエポキシ化は進行しなかった。直接には溶解度を測定していないが(脚注1)、この結果から MoO₂(DDC) の熱処理物は不均一系としての触媒作用の役割が大きいと考えられる。

3.2 MoO₂(DDC) の熱処理物 (Mo₂O₅(DDC)) の構造

MoO₂(DDC) を熱処理して得られた触媒の活性、選択性が良好であったので、その構造の推定を試みた。

MoO₂(DDC) を 240°C で熱処理すると、T.G.A. により 28% の重量減少が見られた (Fig. 1)。また Fig. 2 に示したように赤外線吸収スペクトルは熱処理前 (MoO₂(DDC)) と熱処理後の試料 (Mo₂O₅(DDC)) ではほぼ同一ピークを有しており、各ピークの強度は Table 4 に示した MoO₂(DDC) と Mo₂O₅(DDC) の構造に対応している。さらに元素分析の結果を Table 5 に示した。その値は Table 4 に示した Mo₂O₅(DDC) の構造より算出した各元素の重量比と一致している。Mo₂O₅(DDC) の分子量は測定できなかったが、その構造は Table 4 に示したビスジメチルジチオカルバメートモリブデ

Fig. 1 T.G.A. Plot of MoO₂(DDC)

(I) MoO₂(DDC) (II) Mo₂O₅(DDC)

Fig. 2 Infrared Spectra of Catalyst

脚注 1) メタノール中への溶解度 100 mg/l (室温) 以上の可溶性モリブデン化合物を触媒とする Halcon 法の特許¹⁰⁾の値と比較する意味で、Mo₂O₅(DDC) 100 mg をメタノール 300 ml 中で 22°C、1 時間かくはん後そのろ液および残さから重量により求めた溶解度は 46.8 mg/l (平均値) であった。

Table 4 Structure of Mo-Dithiocarbamate

Table 5 Analytical Result of Molybdenum Dimer

	C	H	N	S	Mo
Observed value (%)	14.21	2.81	5.48	25.08	36.6
Calculated value (%)	14.07	2.36	5.47	25.04	37.45

ン (VI) オキシaid と考えられる。

3.3 エポキシ化の速度論的検討

3.3.1 反応速度式

Mo₂O₅(DDC) を触媒とするエポキシ化の反応初期における反応速度に対するハイドロパーオキシaid、オレフィン濃度、触媒量の影響をハイドロパーオキシaidとして *t*-BuOOH、オ

Cyclohexene 2.90 mol/l, Solvent: Benzene, *t*-BuOOH 0.25 mol/l, Mo₂O₅(DDC) 4.94 × 10⁻⁴ mol/l

Fig. 3 First Order Plot of Epoxidation Rate of Cyclohexene at 60°C

Cyclohexene 2.90 mol/l, Solvent: Benzene, *t*-BuOOH 0.95 mol/l, Mo₂O₅(DDC) 4.94 × 10⁻⁴ mol/l *x*: Unreacted *t*-BuOOH

Fig. 4 Plot of Epoxidation Rate of Cyclohexene by Mo₂O₅(DDC) at 60°C

レフィンとしてシクロヘキセンを用いて検討した。ハイドロパーオキシド量に対して大過剰のオレフィンを加えた系で反応を行い、その結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3 で $[t\text{-BuOOH}]$ は $t\text{-BuOOH}$ の初濃度である。直線が得られたので、反応は $t\text{-BuOOH}$ 濃度に 1 次である。つぎに (反応したシクロヘキセン)/(反応した $t\text{-BuOOH}$) の対数と反応時間を目盛ると Fig. 4 が得られた。この場合、反応初期ではエポキシド選択率は 100% として計算した。すなわち反応シクロヘキセン量は生成したシクロヘキセンオキシド量に等しいとした。この結果から反応速度は、シクロヘキセンと $t\text{-BuOOH}$ の濃度についてそれぞれ 1 次となる。

さらに、 $t\text{-BuOOH}$ 濃度、シクロヘキセン濃度および Mo_2O_5 (DDC) 量を変化させて、それぞれに対応する初期速度を測定し、両対数グラフの横軸に各濃度を、縦軸に初期反応速度を目盛った。Fig. 5 に $t\text{-BuOOH}$ の濃度変化、Fig. 6 にシクロヘキセン濃度変化、Fig. 7 に触媒量変化の場合を示した。これらの図より傾き 1 の直線が得られ、これによっても反応速度は $t\text{-BuOOH}$ 濃度、シクロヘキセン濃度、触媒量にそれぞれ 1 次となりエポキシド生成反応速度は次式のように表わすことができる。

$$d[\text{Epoxide}]/dt = k[\text{C}_6\text{H}_{10}][t\text{-BuOOH}][\text{Cat}] \cdots (1)$$

Cyclohexene 2.90 mol/l, Solvent : Benzene
 $t\text{-BuOOH}$ 0.95 mol/l

Fig. 5 The Effect of $t\text{-BuOOH}$ Concentration on the Epoxidation of Cyclohexene at 60°C

Solvent : Benzene, $t\text{-BuOOH}$ 0.95 mol/l
 $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{DDC})$ 4.94×10^{-4} mol/l

Fig. 6 The Effect of Cyclohexene Concentration on the Epoxidation of Cyclohexene at 60°C

Cyclohexene 2.90 mol/l, Solvent : Benzene,
 $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{DDC})$ 4.94 mol/l

Fig. 7 The Effect of Catalyst Amount on the Epoxidation of Cyclohexene at 60°C

Cyclohexene 2.95 mol/l, Solvent : Benzene,
 $t\text{-BuOOH}$ 0.95 mol/l, $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{DDC})$ 4.94×10^{-4} mol/l
Fig. 8 Arrhenius Plot

3.3.2 活性化エネルギー

エポキシ化反応速度の活性化エネルギーを求めるため、温度を変えてシクロヘキセンのエポキシ化反応を行った。アレニウスプロットを Fig. 8 に示した。傾きより計算した活性化エネルギーの値は 19.0 kcal/mol であった。

3.3.3 各種オレフィンのエポキシ化速度定数

$\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{DDC})$ を用いて各種オレフィンのエポキシ化反応を行い、反応速度式は式 (1) に従うとして速度定数 (k) を求め、この値とオレフィンのイオン化ポテンシャル (I.P.), 過酢酸によるオレフィンのエポキシ化速度定数¹⁷⁾ (k_{Epo}) との関係を表 6 に示した。

イオン化ポテンシャルの大きいオレフィンほど速度定数 (k)

Table 6 The Relation between the Epoxidation Rate Constant and k_{Epo} , or Ionization Potential of Olefin (I.P.)

Olefin	K (l ² /mol ² ·min)	k_{Epo}^*	I.P.
1-Hexene	3.0	0.005	9.59
1-Octene	3.3	0.004	9.52
2-Hexene	32.3	0.11	9.16
Cyclohexene	78.5	0.13	8.95
Cyclopentene	89.2	0.22	9.27

60°C, Olefin : 5 ml, $t\text{-BuOOH}$: 2 ml, $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{DDC})$: 4.3 mg, Benzene : 10 ml, * k_{Epo} : Relative rate constant for the reaction of peracetic acid and mono olefin.

Table 7 Epoxidation of *cis* and *trans* 4-Methyl-2-Pentene

Olefin	Rate of Formation of Epoxide (mol/min)
<i>cis</i> -4-Methyl-2-Pentene	0.131
<i>trans</i> -4-Methyl-2-Pentene	0.059

60°C, 4-Methyl-2-Pentene : 5 ml, *t*-BuOOH : 2 ml, Mo₂O₅(DDC) : 4.3 mg, Benzene : 10 ml.

は小さいが、シクロペンテンはイオン化ポテンシャルがシクロヘキセン、2-ヘキセンより大きいのに k の値が大きい。そこで親電子反応であると同時に *cis* 付加反応であることが知られている過酢酸によるオレフィンのエポキシ化の速度定数 (k_{Epo})¹⁷⁾ と k とを比較すると、かなりよい対応を示している。また立体障害の速度への影響も考えられるので *cis*-4-メチル-2-ペンテンと *trans*-4-メチル-2-ペンテンのエポキシ化反応速度を測定し、その結果を Table 7 に示した。*cis* 体が *trans* 体の2倍強の速度をもち、立体障害の影響がかなり強いことを示している。これらの結果は Mo₂O₅(DDC) を触媒とするエポキシ化反応が *t*-BuOOH のオレフィンに対する求電子的 *cis* 付加反応であることを示唆している。

モリブデンヘキサカルボニル、ナフテン酸モリブデン等の可溶性モリブデン塩を触媒とするエポキシ化反応での速度論的、機構的な報告が多数なされている²⁾。

それらによる均一系では、反応はオレフィン、パーオキサイド、触媒の各濃度に1次である¹⁸⁾。又電子供与性基のついたオレフィンではエポキシ化速度が大きくなることより、オレフィンに対する親電子反応であると考えられている¹⁹⁾。さらに均一系でも *cis*, *trans* による立体障害の存在が確かめられており²⁰⁾、均一系触媒の活性化エネルギーが Mo₂O₅(DDC) による場合と類似している (例えば 1-オクテンを用いたモリブデンヘキサカルボニルの場合で 19 kcal/mol⁴⁾) ことから Mo₂O₅(DDC) によるエポキシ化反応も可溶性触媒の場合と同様の機構で進むものと考えられる。

3.4 プロピレンのエポキシ化

これまでの実験に用いたシクロヘキセン、ペンテンなどは比較的エポキシ化されやすいオレフィンであるが、現在工業的に重要なプロピレンはイオン化ポテンシャルが 9.96 eV と大きく、エポキシ化されにくい。そこで実用触媒としての可能性を検討するため Mo₂O₅(DDC) 触媒を用い、エチルベンゼン溶媒中で、キュメンハイドロパーオキサイドを添加して窒素加圧下でプロピレンのエポキシ化反応を行った。その結果を Table 8 に示したが、高収率でエポキシドが得られた。比較のために

Table 8 Epoxidation of Propylene with Mo₂O₅(DDC) and Mo-Naphthenate

Exp. No.	Reaction Time (hr)	HPO Conversion (mol%)	Epoxide Selectivity (mol%)	Epoxide Yield (%)
1	4	78.8	80.1	62.8
2	0.5	6.6	90	5.9
3	0.5+3.5	16.4	43.6	7.1
4	1.5	56.5	90.2	50.9
5	1.5+2.5	58.0	86.2	50.0
6*	4	74.5	71.0	52.9

105°C, N₂ : 30 kg/cm², Propylene : 20 ml, Cumene HPO : 3 ml, Solvent : Ethyl Benzene, Mo₂O₅(DDC) : 1.0 mg, * Mo-Naphthenate : 7.4 mg

エポキシ化触媒として知られているナフテン酸モリブデンによるエポキシ化を試みその結果を Table 8 に示した。

また、触媒が不均一系として作用していることを確かめるために反応の途中で反応液をろ過し、さらにろ液について反応を続けた結果 (Exp 3, 5) とろ過した時間で反応を停止させた結果 (Exp 2, 4) とを比較した。この結果からろ過により、エポキシドの生成がほとんど停止しており、均一相でのエポキシ化はほとんどないと考えられる。

引用文献

- 1) 北島道俊, 石油誌, 12, (11), 840 (1939).
- 2) 神谷佳男, 石油誌, 15, (3), 174 (1972).
- 3) 今村寿一, 石油誌, 17, (1), 68 (1974).
- 4) Baker, T.N.III, Mains, G.J., Sheng, M.N., Zajacek, J.G., *J. Org. Chem.*, 38, 1145 (1973).
- 5) Chengsu, C., Reed, J.W., Gould, E.S., *Inorg. Chem.*, 12, 33 (1973).
- 6) Sheldon, R.A., *Recueil*, 92, 253, 367 (1973).
- 7) Sheldon, R.A., VanDoorn, J.A., *J. Catalysis*, 31, 427 (1973).
- 8) Sheldon, R.A., VanDoorn, J.A. Dejong, A.J., Sheran, C. W.A., *ibid.*, 31, 438 (1973).
- 9) Sheldon, R.A., VanDoorn, J.A., *ibid.*, 34, 242 (1974).
- 10) Sharpless, K.B., Michaelson, R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6136 (1973).
- 11) Arazoumanian, H., Blanc, A., Hartig, U., Metzger, J., *Tetrahedron Letters*, 1011 (1974).
- 12) Fusi, A., Ugo, R., Zanderighi, G.M., *J. Catalysis*, 34, 175 (1974).
- 13) Moore, F.W., Larson, M.L., *Inorg. Chem.*, 6, 998 (1967).
- 14) Wagner, D., Smith, R.H., *Anal. Chem.*, 19, 976 (1947).
- 15) Bronsted, J.N., Kilpatrick, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 428 (1929).
- 16) 日特公 昭 40-26814; 昭 42-10483.
- 17) Swern, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1692 (1947).
- 18) Su, C.C., Reed, J.W., Gould, E.S., *Inorg. Chem.*, 12, 337, (1973).
- 19) Howe, G.R., Hiatt, R.R., *J. Org. Chem.*, 36, 2493 (1971).
- 20) 増尾富士雄, 加藤真市, 有合化誌, 28, 367 (1968).