ジチオカルバメート化

高分子合成化学は、これまで有機反応から多大の恩恵を受けてきた。しかし、これはあくまでも一方的であったと思う。われわれは、ここ数年来、高分子の「ジチオカルバメート化」というきわめて特殊なテーマから出発して、ジチオカルバメート類、ザンテート類の光分解反応とそのビニル光重合触媒作用、これらジチオエステル構造を含む感光性ポリマーの合成とその感光性、ジチオカルバメート基の隣接基関与効果、N, S, S に囲まれた安定カルボニウムイオンの興味ある求電子的反応性などに発展させてきたが、ここではこれらの概要を述べるとともに、これら、一見何のつながりもない分野がどのような経過で生まれてきたかを述べ、有機反応の高分子への応用という従来からの方法とともに、高分子合成の発想から生まれた新しい有機反応研究、すなわち高分子合成から有機反応へのフィードバックについて述べてみたい。

中 井 武*・大 河 原 信**

1. は じ め に

「ジチオカルバメート化」という言葉は一般的でないが、ここでは要するに、ジチオカルバメート基 ($-S-CS-NR_2$) を導入する一連の反応をいう。われわれの研究室では、ここ数年来、高分子のジチオカルバメート化の研究から出発して、ジチオエステル類 ($R-S-CS-R'$; $R' = NR_2''$, OR'') の光分解反応、ジチオエステル類によるビニル光重合、新しい感光性ポリマーの合成、ジチオカルバメート基の隣接基関与効果、ヘテロ原子に囲まれた安定カルボニウムイオンの ambident 性など、一見何のつながりもないような研究に発展させてきた。従来の高分子反応研究が、生成ポリマーの物性的長所にとらわれすぎたためか、有機反応の高分子化という単なる有機反応の応用にとどまるものが多かったように思う。われわれは高分子合成途上に見出された異常現象をもう一度基礎となる有機反応 (モデル反応) のレベルにもどし、そこに新しい有機化学領域を発展させるとともに、その結果をもう一度高分子反応に応用することを試みたわけである。図示すると次のようになる。

この中間の有機化学領域は、いわゆるオーソドックスな有機化学的発想からは見出しにくい新しい領域となり

* Takeshi NAKAI 東京工業大学資源化学研究所 (東京都目黒区大岡山 2-12-1)・工博

** Makoto OKAWARA 東京工業大学 (東京都目黒区大岡山 2-12-1) 教授・工博

Dithiocarbamates

うる可能性がある。以下、順にわれわれの研究の経過を述べることによって、高分子合成から有機化学へのフィードバックがいかに重要であるかを述べてみたい。

2. ジチオカルバメート類の光分解反応

さきに大津ら¹⁾は、テトラエチルチウラムジスルフィド (TETD) を開始剤として、スチレンを重合させて得たポリマーを MMA 中光照射することによって、ブロック共重合体を得たことや、ポリスチレンと TETD をベンゼン中加熱することによって得たポリマーも MMA 中光照射することによってグラフト共重合体を得たことなどを報告している。

これらの結果からは $-SCSNEt_2$ 基が光によってどのように開裂するか、すなわち二つのポリマー鎖がどのような結合 (X) でつながっているかはわからないが、ジチオカルバメート基がなんらかの光反応を行なうことがわかる。

そこでわれわれは、もしこの基をもっと多くポリマーに導入できれば新しい感光性樹脂となりうるのではないかと考えたわけである。ところが、ジチオカルバメート類やそれと類似構造をもつザンテート類 ($R-S-CS-OR'$) の光化学そのものが全く未知の分野であったので、まずこれらジチオエステル類の光分解反応を有機化学的に研

第1表 ジチオエステル類の光分解反応

化 合 物	初 期 分 解 過 程	分 解 速 度
Ph(CH ₂) _n -S-CS-NEt ₂ (PC 系)	$n=0, 2 \cdots \text{Ph}(\text{CH}_2)_n \cdot \text{S} \cdot + \cdot \text{CS-NEt}_2$ $n=1 \cdots \cdots \text{PhCH}_2 \cdot + \cdot \text{S-CS-NEt}_2$	$n=0 > 1 > 2$
EtO-CO(CH ₂) _n -S-CS-NEt ₂ (CC 系)	$n=0, 2 \cdots \text{EtOCO}(\text{CH}_2)_n \cdot \text{S} \cdot + \cdot \text{CS-NEt}_2$ $n=1 \cdots \cdots \text{EtOCOCH}_2 \cdot + \cdot \text{S-CS-NEt}_2$	$n=1 \approx 0 > 2$
Ph(CH ₂) _n -S-CS-OEt (PX 系)	$n=0, 1, 2 \cdots$ $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n \cdot \text{S} \cdot + \cdot \text{CS-OEt} (\rightarrow \text{COS} + \cdot \text{Et})$	$n=1 > 0 > 2$
EtO-CO(CH ₂) _n -S-CS-OEt	$n=0, 1, 2 \cdots$ $\text{EtO-CO}(\text{CH}_2)_n \cdot \text{S} \cdot + \cdot \text{CS-OEt} (\rightarrow \text{COS} + \cdot \text{Et})$	$n=1 > 0 > 2$
<i>p</i> -XC ₆ H ₄ -CO-S-CS-NMe ₂ *	$\begin{cases} \text{XC}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{S} \cdot + \cdot \text{CS-NMe}_2 \\ \text{XC}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot + \cdot \text{S-CS-NMe}_2 \end{cases}$	$\text{X} = \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{OCH}_3$

* モデル化合物ではないが、熱反応では4員環遷移状態機構で XC₆H₄CO-NMe₂ と CS₂ に分解する²⁾。

○: PC 系, □: CC 系, ●: 無触媒
(数字は第1表の n を示す)

第1図 ジチオカルバメート類による光重合速度 (R_p) と光分解速度との関係

究することにした。それは光分解がどのような機構で進むのか、これらジチオエステル類の構造と光分解のしやすさとの関係はどのようなかを知るためである。

一般にこれらジチオエステル類はそれぞれハロゲン化アルキルと NaSCSNR₂, NaSCSOR の反応で合成されるが、われわれはベースポリマーとしてポリスチレン、ポリビニルアルコールを設定し、高分子反応によるジチオカルバメート化、ザンテート化を考えた。そこで第1表のようなジチオエステル類をそれぞれのモデル化合物として合成し、それを紫外線照射して得た生成物の分離・確認、紫外・赤外吸収スペクトル変化の解析などから、初期光分解過程および構造と光分解速度との関係を明らかにした(第1表)。

したがって、これらジチオエステル化合物はビニルモノマーの光重合開始剤として有効なはずである。実際に、スチレン、MMA の光重合ではすべて重合促進効果を示した(第1図)。この場合、いわゆる“平方根則”に

従うこと、一連の化合物において重合速度が光分解速度に関係すること、および PX-1 の場合には ¹⁴C のトレーサー実験より、重合開始は励起分子からモノマーへのエネルギー移動によるのではなく、ラジカル機構であると結論できた。

さらに、これらの光重合において、ジチオエステル類は熱重合では考えられないほど異常に大きな連鎖移動定数を示すことがわかった(第2表)。これは連鎖移動反応に光励起されたジチオエステル分子が関与しているこ

第2表 MMA の光重合における連鎖移動定数 (25℃)

化 合 物	連鎖移動定数 (Mayo 式より)
PhCH ₂ -S-CS-NEt ₂	4.8
EtO-COCH ₂ -S-CS-NEt ₂	10.7
PhCH ₂ -S-CS-OEt	2.5 (7.5~10.7*)
PhCO-S-CS-NMe ₂	5.5(熱重合(60℃):0.08)

* Ph¹⁴CH₂-SCSOEt をつかって Walling 式³⁾より。

大河原 信氏(左) 昭和20年東京工業大学応用化学科卒業、山口大学工学部、大阪府立大学工学部を経て現在に至る。専門は反応性高分子、高分子反応、有機合成化学など、何でも高分子にしたがる。趣味は推理小説、スポーツ。

中井 武氏(右) 昭和38年大阪府立大学応用化学科卒業、昭和40年同大学大学院修士課程修了、43年東京工業大学大学院博士課程修了、後、同学資源化学研究所助手となり現在に至る。専門は高分子反応、有機化学(有機イオウ化合物)。趣味は野球、油絵、音楽。

カル重合性モノマーとして S-ビニルジチオカルバメートを取りあげた。前者の化合物を合成するために、エピクロルヒドリンと NaSCSNR₂ の反応を検討中、たまたまジチオカルバミン酸ナトリウムが均一系（極性非プロトン溶媒中）、室温でエポキシドの開環低重合の触媒となる事実が見つかり、その触媒性、重合機構を解明した。

一方、S-ビニルジチオカルバメートはすでに CH≡CH, CS₂, HNR₂ の加圧反応より得られているが⁴⁾、われわれは実験室的に、より簡便な合成法を開発する目的で、ClCH₂CH₂-SCSNR₂ の脱塩酸法を考え、1,2-ジクロルエタンと NaSCSNMe₂ との等モル反応を行なった結果、後述する異常現象が見出され、結局一置換体は単離できなかった。この際全くの偶然から、二置換体(9)を真空中熱分解 (220~270°C/2 mm Hg) すると収率良く (80~90%), S-ビニル体 (10) を与えるというビニル化反応を見出したので、それらの重合・共重合性を検討することができた。

たとえば、CH₂=CH-SCSNMe₂(M₁) はラジカル重合では高重合体を与えないが、スチレン (M₂) との共重合 (60°C) で、r₁=0.143, r₂=4.05 となる。これより Q, e 値を求め、文献の酸素ホモログのそれと比較すると (第5表), SCSNMe₂ 基は大きな共鳴効果と強い電子供

第5表 Q, e 値

モノマー	Q	e
CH ₂ =CH-S-CS-NEt ₂	0.45	-1.54
CH ₂ =CH-S-CO-N-Et ₂ ⁵⁾	0.35	-1.49
CH ₂ =CH-O-CO-NEt ₂ ⁵⁾	0.02	-1.10

与性を示すことがわかる。

さて、前述した1,2-ジクロルエタン(11)とNaSCSNMe₂ (12) との等モル反応であるが、種々の溶媒中で検討した結果、次のような事実を得た。

i) 置換体 (13) は全く得られず、主生成物は 2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニリウム塩 (14) と二置換体 (15) であった。

ii) (14) と (15) の生成比が、用いた溶媒によって大きく変化し、特にジオキサン, THF 中では等モル反応にもかかわらず、二置換体 (15) の収率は約 60% であった (第6表)。

iii) エタノール中では、副生成物として Me₂N-CS-OEt (16) を得た。

ここで生成したカルボニウム塩 (14) は、その過塩素酸塩 (17), Ph₄B⁻ 塩 (18) (いずれも水に難溶) として分離確認し、この (17) は、NaSCSNMe₂ と反応して、定量的に二置換体 (15) を与えることがわかった (5. 参照)。したがって、(11) と (12) から (15) を与える反応は次のスキームで表わされ、(13) の (14) への環化反応はきわめて速いといえる。

上述した生成物比に及ぼす溶媒効果を解明するために上のスキーム中、生成物比を決定する段階の反応速度、k_a, k_b を求めた。ただし、ここで (11) の 1 個の Cl とほぼ同一の反応性をもつと考えられる n-BuCl と (12) との二次反応速度定数を k_a, (17) と (12) との二次反応速度定数を k_b とみなした。結果は第6表にまとめた。

これより二置換体 (15) は主に (14) を経て生成していること、特に THF, ジオキサン中ではジチオカルバメート基の隣接基関与効果 (anchimeric assistance) —一つの SCSNMe₂ 基が置換すると、それがすばやく分子内反応してカルボニウム塩 (14) を生成し、これがさらに SCSNMe₂ とより速く反応して二置換体 (15) を与える——が著しく大きいことがわかる。DMF のような極性非プロトン溶媒中では、k_a, k_b とともに非常に大きいのが特徴である。

一方、先に PVC が DMF 中、SCSNR₂ ときわめて容易に反応することを述べたが、PVC のこのような反応性の原因として、(i) アルキルハライドでみられる⁶⁾ DMF による PVC の求電子性の増大と (ii) SCSNR₂ 自体の大きな求核性とその DMF による増大が考えられる。しかしこれだけでは同条件で同程度の求核性をもつチオ尿素が PVC とそれほど反応しないという事実は説

第6表 (11) と (12) との等モル反応

溶媒	(15)(%) [*]	(18)(%) [*]	(15)/(14) ^{**}	k _a × 10 ³	k _b × 10 ³	k _b /k _a
ジオキサン	57	29	1.32	0.3	34.0	113
THF	67	21	2.90	—	—	—
DMF	23	57	0.30	70.8	40.9	0.58
エタノール	8.4	61	1.32	0.4	7.34	18.4

* (11) に基づく収率, ** (14) は (18) として完全に単離できないので、(15)/(100-(15)) とし計算。

第2図 ポリマーと NaSCSNET₂ との反応
(DMF 中, 45°C)

明できない。そこで第3の原因として (iii) 前述したジチオカルバメート基の隣接基関与効果による PVC の活性化が起こっているのではないかと考えた。これは PVC のモデル化合物である 1,3-ジクロロプロパンでは、その効果が (11) の場合よりも大きい(後述)ことから十分期待できるわけである。

そこで、この隣接基関与による反応促進が実際に働いていることを証明するために、SCSNET₂ 基含量の等しいポリマーを PVC と SCSNET₂ との反応および先に合成法を述べた CH₂=CH-SCSNET₂ と CH₂=CH-Cl との共重合の2法より合成し、この両方のポリマーと SCSNET₂ との同一条件での反応速度を比べてみた(第2図)。

この図は次のことを示している。すなわち、(i) SCSNET₂ 基含量の等しい二つのポリマーを比べると、この基がランダムに入っている共重合体の方が、ジチオカルバメート化 PVC よりも速度が大きい。(ii) 共重合体の反応速度増大は、共重合体中の SCSNET₂ 基含量の多いほど、大きい。この2点から、本反応においても、SCSNET₂ 基の隣接基関与効果が確かに働いていることがわかる。すなわち、下に示すスキームのように、PVC のある箇所に SCSNET₂ 基が導入されると、それに隣接する -CHCl- はその基の関与を受けて活性化され、置換反応が主鎖に沿って順々に進行し、ブロック状ポリマーを与えるわけである。

これは高分子反応において、高分子の主鎖が直接隣接基関与を受けていることを証明した最初の例であり、またこのようなジチオカルバメート基の関与による PVC の活性化法は、PVC 自身とは反応しにくい他の多くの求

核剤との反応にも応用でき、現在問題となっている PVC の化学的改質への新しい方法となることが期待される。

以上は N, N 二置換 ジチオカルバメート基の隣接基関与について述べたが、(11) との同様の等モル反応を NaSCSNHMe と行なうと、S-5型閉環生成物 (19) と N-5型閉環生成物 (20) などが生成し、これは SCSNHMe が ambident な隣接基として作用することを示している。

このようにして得られる 2-置換イミノ-1,3-ジチオラン類の反応は、その酸素ホモログが熱による環異性化反応⁷⁾や、ルイス酸による 1,4 付加型閉環重合⁸⁾などおもしろい反応が報告されているのに対し、ほとんど研究されていない。そこでわれわれはこれらの反応を種々検討した。たとえば、(19) が 200°C 以上で環異性化はするが、閉環重合はしないことを見出し、その酸素ホモログとの反応の相違を議論した。

5. ヘテロ原子に囲まれた安定カルボニウムイオンの ambident 性

さきに 1,2-ジクロロエタンと NaSCSNMe₂ との等モル反応から塩として安定に取り出された 2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラニリウムイオンは、これまでその反応性について研究がなされていない S, S, N に囲まれたカルボニウムイオンの一つである点に興味をもち、「ヘテロ原子に囲まれた安定カルボニウムイオンの反応性」について系統的に調べてみることにした。

まず、このカルボニウムイオンの反応の方向に及ぼす

求核剤の影響を知るために、(17)と種々の求核剤との反応を行なった。それぞれの生成物は前式のとおりである。

以上の反応生成物の構造からみて、カチオン(17)は求核剤に対して二つの反応点(a)と(b)をもついわゆる ambident カチオンとして挙動し、その反応は次の二つの mode に大別できる。

mode A は異符号イオンどうしの association によって、kinetically controlled product (21) を与えるものであり、mode B は $\text{S}_\text{N}2$ 的に Nu^- が反応点(b)を攻撃して、thermodynamically stable product (22) を与えるものである。

求核剤を mode に従って分類すると次のようになり、おおむね、より basic な求核剤は mode A より polarizable な求核剤は mode B の反応を行なうといえる。

- mode A: $\text{Nu}^- = \text{OH}^-, \text{OEt}^-, \text{CN}^-, \text{ArNH}_2$
- mode B: $\text{Nu}^- = \text{SEt}^-, \text{SAr}^-, \text{SCSNR}_2, [\text{NEt}_3]$

次に、ambident な反応性に及ぼすカルボニウムイオンの構造因子を検討するために、(17) (5員環)の環同族体である(23) (6員環)、(24) (7員環)および(25) (非環状体)を合成し、各々の mode A と B との反応性を比較した。そのとき、これらカルボニウム塩と、mode A の反応を行なう OH^- との反応、mode B の反応を行なう SCSNMe_2 との反応のそれぞれの二次速度定数 k_a, k_b を求め、各々のカチオンの両反応点での反応性を評価した(第7表)。

第7表 カルボニウムイオンの反応性 (30°C)

カチオン	環の大きさ (n)	H_2O λ_{max} (m μ)	mode A の	mode B の
			反応性 k_a (相対値)	反応性 k_b (相対値)
(17)	5	249	1	1.0
(23)	6	262	150	6.5
(24)	7	275	325	23.8
(25)	∞	276	1.06×10^5	$\sim 0^*$

* mode A の反応をする。

表より、これらのカルボニウムイオンでは、mode A の反応性も、mode B の反応性もともに環の大きさの増大とともに大きくなっている。また表中の UV データから、その λ_{max} の位置が環の大きさの増大とともに長波長側にシフトしていることは、NMR データやヘテロ原子の共役効果などを考慮すると、環の大きさの増大とともに共役の程度は大きくなり、exo-インモニウム構造(26)の寄与もそれにつれて大きくなることを示す。そして(17)では、その立体的要請のために NMe_2 が共役にはほとんど関与せずスルホニウム構造(27)の寄与が優先するといえる。

したがって exo-インモニウム構造の寄与が大きいカチオンほど、mode A, mode B の反応性とも大きいといえる。mode A の反応は kinetically controlled であるから、その反応性カチオンの相対的安定性に関係するから、これら4種のカチオンの安定性は $n=5>6>7>\infty$ の順であり、(17)が最も安定である。一方、mode B の反応性も $n=7>6>5$ の順であるのは、同様に(26)の寄与の増大によると考えられる。すなわち、不安定な $\text{exo} > \text{C}=\text{N}^+ <$ 結合が環開裂の driving force になるといえる。要するに、(23), (24)は(17)よりも energy-rich なカルボニウムイオンであるといえる。

さらに、上で得た非環状体(25)は、別に合成反応の中間体としての興味もある。われわれは(25)を用いるいくつかの新しい合成反応を見出した。たとえば、(25)を o-フェニレンジアミン、o-アミノフェノールと反応させると、それぞれ 2-置換アミノベンツイミダゾール(28)、同オキサゾール(29)が収率良く得られ、これらの合成は(30)のアルキル化ではうまくいかないので合成的意味がある。

さらにわれわれは現在、種々のヘテロ置換安定カルボニウムイオンを合成し、その構造と反応性について検討を続けている。

初めは光化学的興味から取り上げたジチオカルバメートも、いろいろじっくり調べたりしていると応用的にも実におもしろい化合物であると思われてきた。 $(\text{R}_2\text{N-CS-S})_2\text{M}$ という形のキレート試薬として分析化学では重要な地位を占めている⁹⁾。金属表面をキレート化して防サビに使う応用もある。 R_2NCSS^- の強い求核性はゴムの加硫促進剤として卓越した効果を示し、この化合物

の工業生産の基礎となっている。同時に最近ではゴムやポリオレフィン系のすぐれた酸化防止剤として重要性が急増しつつある一方、その酸化還元性あるいはキレート化能が因となり、生理的な作用が発現し、農薬用殺菌剤として水銀、銅剤を駆逐しつつあることも見逃せない¹⁰⁾。有機合成の分野でもイソシアナートの安定化に有効であるといわれるし、ポリペプチド合成では、

の形でアミノ基の活性化に新して技術を提供している¹¹⁾。

われわれのやっている“反応”の仕事が、こうした“応用”の分野にどうつながるか——これもまた“頭のやわらかさ”にかかった問題であろう。

6. お わ り に

これまで述べてきた内容がジチオカルバメートというなじみの少ない化合物の反応についてであったため、読者諸兄にとって内容的にはあまり参考にならなかったのではないかと心配である。しかしながら、これらの中から、研究の経過をくもっていただければ、はじめにも述べたように、高分子合成研究から有機化学へのフィードバックがいかに新しい領域を開拓する突破口になるかをわかっていただけるのではないかと思う。最近曲角にきているといわれる高分子合成研究に携わる者は、結局有機合成化学というその苗床の栽培作業にもっと労力を払うべきではないだろうか。そして、そのために必要なものは、やはり基礎にもどるといふ柔軟な研究態度と発想の自由というきわめてあたりまえのものだけなのである。最後に、この小文がなんらかの意味で“考え方”のお役に立ち、読者諸兄が各自の高分子合成研究の中から、美しい有機化学の花を咲かせていただければ幸いである。

文 献

- 1) T. Otsue et al.: *J. Polymer Sci.*, **26**, 236 (1957); *工化*, **62**, 1462 (1959); **63**, 356, 360 (1960)
- 2) D. S. Tarbell, et al.: *J. Org. Chem.*, **26**, 2161 (1961); **21**, 1972 (1962)
- 3) C. Walling: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2561 (1948)
- 4) J. C. Sauer: *J. Org. Chem.*, **24**, 1592 (1959)
- 5) H. Ringsdorf, N. Weinhenker, C. G. Overberger: *Makromol. Chem.*, **64**, 126 (1963)
- 6) 米田茂夫, 森島 績, 福井謙一, 吉田善一: *工化*, **68**, 1074, 1077 (1965)
- 7) K. Gulbis, K. Hamann: *Angew. Chem.*, **73**, 434 (1961)
- 8) M. Mukoyam, et al.: *J. Org. Chem.*, **27**, 3337 (1962); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 793 (1964)
- 9) G. D. Thorn, R. A. Ludwig, “The Dithiocarbamates and Related Compounds”, Elsevier Publ. Co., 157 (1962)
- 10) 前掲書, 224
- 11) T. Higashimura, et al.: *Makromol. Chem.*, **90**, (1966); *高化*, **23**, 158 (1966)
その他の内容については、番号をつけなかったが、次の文献を参照されたい。
2, 3 については:
1) 大河原 信, 山科尙生, 石山邦夫, 井本英二: *工化*, **66**, 1383 (1963)
2) 大河原 信, 中井 武, 森下紘一, 井本英二: *工化*, **67**, 2108 (1964)
3) M. Okawara, T. Nakai, Y. Otsuji, E. Imoto: *J. Org. Chem.*, **30**, 2025 (1965)
4) 大河原 信, 中井 武, 井本英二: *工化*, **68**, 582 (1965)
5) 大河原 信, 森下紘一, 井本英二: *工化*, **69**, 761 (1966)
6) 大河原 信, 中井 武, 井本英二: *工化*, **69**, 766 (1966)
7) 大河原信, 織 勝, 中井 武, 井本英二: *工化*, **69**, 973 (1966)
8) M. Okawara, T. Nakai: *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, **78**, 1 (1967)
9) 仲川 勤, 谷口靖彦, 大河原 信: *工化*, **70**, 2382 (1967)
4 については
1) T. Nakai, K. Shioya, M. Okawara: *Makromol. Chem.*, **108**, 95 (1967)
2) T. Nakai, M. Okawara: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 707 (1968)
3) T. Nakai, Y. Ueno, M. Okawara: *Tetrahedron Letters*, No. 39, 3831 (1967)
4) 中井 武, 河岡日出夫, 大河原 信: 第17回高分子学会年次大学講演要旨集, 143 (1968); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 印刷中
5) 中井 武, 上野芳男, 大河原 信: 日化第21年会講演予稿集(3), 1579 (1968)
5 については
1) T. Nakai, M. Okawara: *Tetrahedron Letters*, No. 39, 3835 (1967)
2) 中井 武, 上野芳男, 大河原 信: 日化第20年会講演予稿集(Ⅲ) 27 (1967)
3) 中井 武, 上野芳男, 大河原 信: 第18回有機反応機構討論会講演要旨集, 77 (1967)
4) 中井 武, 大河原 信: 日化第21年会講演予稿集(3), 1580 (1968)