液相空気酸化

増尾 富士雄*

Bolland¹⁾ らによって液相空気酸化(自動酸化)の反応機構が提案されてから、すでに15年の歳月が経ち、この間多くの著名な化学者によってこの問題が取り上げられ、反応速度論的ならびに有機化学的な立場から研究が進められ、おおよそ大系が打ち立てられた。またこの反応を利用したクメン法石炭酸合成法²⁾やアルコールの酸化による過酸化水素の製造法³⁾などが工業的に実施されるに至った。また液相空気酸化と密接な関係を持つ酸化防止剤の研究も、より精度の高い動力学的測定と有機化学的研究により、その作用機構が明らかにされ、より有効な酸化防止剤が追求されている。自動酸化はその名の通りに、自然に空気中の酸素によって起る反応であるから、ゴムの酸化ゼイ化⁴⁾はもちろんのこと、天然および合成高分子の酸化ゼイ化の機構を明らかにするとともに、高分子の酸化を第一段階とするグラフト重合⁵⁾の研究も活発に行なわれている。自動酸化反応は典型的なラジカル反応であるから、ラジカルの反応性を研究する手段として合目的であり、得られた知識は広く利用され、最近の放射線化学の一つの根拠となるものであると考えられる。

本稿においては、自動酸化を適当な開始剤を用いて、利用し得る速度とした液相空気酸化、とくに比較的低温(100°C前後)の空気酸化を取扱うものであるが、高温液相酸化も低温空気酸化と同じような経過をたどり行なわれるものと考えられている⁶⁾。ただ、高温液相酸化においては生成したヒドロペルオキシド(HP)の熱分解によって生成物が複雑となることと、高温では酸素の溶解度が減少するため反応型式が変わり、ラジカルダイマーが生成しやすい⁷⁾。液相酸化は被酸化物の濃度が高いこと、“Cage”効果のためラジカルの拡散がおそく器壁での連鎖停止が起り難いこと、生成したヒドロペルオキシドの熱分解および器壁での接触分解がすくないことなどの理由で、気相酸化より有利であり、反応の選択性も良好である。研究方法も気相法にくらべ簡単であり、連鎖開始も適当な開始剤、開始方法を選択して用いることができる。酸化反応の動力学的追跡は恒圧の酸素吸収量測定によって行なうのが便利であり、測定装置に関しては別に報告した⁸⁾。酸化方法に乳化重合法と同じように、被酸化物を水中に乳化分散させて酸化する方法があり、Armstrong, Hall, Quinの報告⁹⁾があり、特許にもなり、クメン法の重要な一方法となっている。乳化酸化法は、酸化表面を増大し、溶解酸素量を増し、反応速度を増大するとともに、反応熱を除去して反応速度を調節する。また水溶性分解生成物を反応系より除去し、反応の自己抑制作用を低減し、樹脂状酸化生成物の生成を抑制する。

とにかく、液相空気酸化は、空気中の酸素を酸化剤として有機化合物を酸化し、特定の酸化生成物を合成する方法であり、経済的にも興味をそえられる方法であって、石油化学工業の発達とともに今後ますます重要性を増すものと考えられる。次に、液相空気酸化の動力学的研究を概説しこれに関連して酸化抑制剤(禁止剤)

について述べ、最後にアルコールの液相空気酸化に触れることにする。アルデヒドの酸化は古くから研究があり、アセトアルデヒドの液相酸化は酢酸の製造法として現在も用いられている。最近アセトアルデヒドの低温液相酸化により酢酸生成の中間体過酢酸-アセトアルデヒドの付加化合物を分け、分解してアセトアルデヒドを除き過酢酸を製造する方法¹⁰⁾が発表され、過酢酸の利用とともに注目されている。

1 液相空気酸化反応

液相空気酸化が連鎖反応があり、次のBolland-Geeの反応形式¹⁾にしたがうことは一般に認められている。

連鎖開始

連鎖環

連鎖停止

連鎖開始反応の速度を R_i として、 $k_5^2 = k_4 k_6$ を仮定して定常状態法により、 $d[R \cdot]/dt = 0$, $d[ROO \cdot]/dt = 0$ よりこれらの式を解き、微小頂の省略を行なって、酸素の吸収速度は(1)式で表わされる。

$$R = R_i^{1/2} \frac{k_2 k_3 [O_2] [RH]}{k_2 k_6^{1/2} [O_2] + k_3 k_4^{1/2} [RH]} \quad (1)$$

酸素圧の高い場合

$$R_H = R_i^{1/2} \frac{k_3 [RH]}{k_6^{1/2}} \quad (2)$$

酸素圧の低い場合は、

$$R_L = R_i^{1/2} \frac{k_2 [O_2]}{k_4^{1/2}} \quad (3)$$

(2), (3) 式はまたそれぞれ(1-1)(1-2)(1-3)(1-6), (1-1)(1-2)(1-3)(1-4)の組合わせにより定常状態法によって簡単に求められる。Bateman ら¹²⁾は(1-1)~(1-6)式から、連鎖長が十分に長いという仮定と $d[R \cdot]/dt + d[ROO \cdot]/dt = 0$ とから、次の両式を得、

$$k_2 [R \cdot] [O_2] = k_3 [ROO \cdot] [RH]$$

$$R_i - k_4 [R \cdot]^2 - 2 k_5 [R \cdot] [ROO \cdot] - k_6 [ROO \cdot]^2 = 0$$

この両式から $[R \cdot]$ または $[ROO \cdot]$ を消去して次の式に代入して酸化速度として(4)式を得た。

$$R = k_2 [R \cdot] [O_2] = k_3 [ROO \cdot] [RH] \\ = R_H \{1 + 2 \phi A^{-1} B [RH] [O_2]^{-1} + A^{-2} B^2 [RH]^2 [O_2]^{-2}\}^{-1/2} \quad (4)$$

* 京都工芸繊維大学：京都市左京区松ヶ崎。

ここで

$$\left. \begin{aligned} A &= k_2 k_4^{1/2} \\ B &= k_3 k_6^{-1/2} \\ \phi &= k_4^{-1/2} k_5 k_6^{1/2} \\ R_{II} &= B[RH] R_i^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

である。酸素圧の高い場合は、 $R=R_{II}$ となり、(2)式と一致する。 $\phi=1$ のときは、

$$R=R_{II}\{1+A^{-1}B[RH][O_2]^{-1}\}^{-1} \quad (6)$$

となり、(1)式となる。

(6)式から $1/R$ と $1/[O_2]$ は直線関係にあり、傾斜と切片から $A^{-1}B$ が求められ、 $R_{II}=B[RH]R_i^{1/2}$ から B を求めて、 A 、 B を求めることができる。

ϕ は反応性の大きい化合物ほど大きく、反応性の小なるものは小さいので、 $\phi=1(k_5^2=k_4k_6)$ の仮定は厳密にはあてはまらない。

(4)式から

$$[(R_{II}/R)^2-1][O_2]=2\phi A^{-1}B[RH]+A^{-2}B^2[RH]^2[O_2]^{-1} \quad (7)$$

が得られるから、 $[(R_{II}/R)^2-1][O_2]$ と $1/[O_2]$ をグラフに描き、 $\phi A^{-1}B$ 、 $A^{-2}B^2$ が求められ、 R_{II} 、 B を求めることにより ϕ 、 A 、 B を $k_5^2=k_4k_6$ の仮定なしに求めることができる。

普通の自動酸化反応では、酸素圧の高い場合に相当し、(2)式が広く適用される。

(2)式は酸化の速度が、開始反応速度の $1/2$ 乗、被酸化物の濃度の 1 乗に比例し、酸素圧に無関係であることを示し、酸化反応がこの式に適合するかどうかは、これらを確かめることによって判定することができる。普通 $100\sim 200$ mmHg 以上の酸素圧で適用できるが、この範囲の圧力でも (2)式が適合せず、(1)式を用いねばならない場合がある¹³⁾。(2)式の比例定数 $k_3/k_6^{1/2}$ の k_3 はペルオキシラジカルによる被酸化物の水素引き抜き反応(1-3)の速度定数であって、酸化速度を大きく支配し、被酸化物の構造によって変化する。また酸化反応速度の温度勾配から $E_3-1/2E_6$ が求められ、 E_6 はラジカルどうしの反応の活性化エネルギーであり、零と考えると(1-3)反応の活性化エネルギーが求められる。 E_3 と被酸化物の反応性に関しては、高橋¹⁴⁾、筆者¹⁵⁾らの総説がある。

酸化反応の鎖長はまた酸化速度を支配するものであるが、鎖長は酸化速度を連鎖開始速度 R_i で割ることによって(8)式であてえられる。

$$l = \frac{R_{II}}{R_i} = \frac{1}{R_i^{1/2}} \cdot \frac{k_3}{k_6^{1/2}} [RH] \quad (8)$$

クメンは酸化速度が大きく工業的に実施されているが、 k_3 は大きくないが k_6 が小さく、鎖長が長いことになる(表1参照)。連鎖の寿命(life time)を τ とすれば、 τ は生成した $ROO\cdot$ ラジカルが連鎖をくり返して消失するまでの時間であるから、定常状態では

$$\tau = \frac{ROO\cdot \text{ラジカルの濃度}}{ROO\cdot \text{ラジカルの消失速度}} = \frac{[ROO\cdot]}{k_6[ROO\cdot]^2} = \frac{1}{k_6[ROO\cdot]} \quad (9)$$

となる。また定常状態では $R_i=k_6[ROO\cdot]$ であるから、 $[ROO\cdot]=R_i^{1/2}/k_6^{1/2}$ となり、これを(9)式に代入して $\tau=1/R_i^{1/2}k_6^{1/2}$ となる。これを(8)式に代入して

$$k_3 = \frac{R_{II}}{\tau R_i [RH]} \quad \text{または} \quad k_3 = \frac{l}{\tau [R_{II}]} \quad (10)$$

となる。間欠照射法で τ を求め、 R_i を酸化抑制剤の存在で酸化

反応を行ない求めるか¹⁶⁾、 R_i のわかった反応開始剤を用いることにより(10)式より k_3 が、したがって k_6 が求められる。 k_3 、 k_6 はこのほか、反応途中光を遮断または照射して起る Batemann, Gee¹⁷⁾ の光化学的前効果または後効果(photochemical pre- or after effect)を利用して k_3/k_6 を求め、 $k_3k_6^{1/2}$ とから k_3 、 k_6 を求める方法がある。下村はこの方法を用いて *n*-ブチルアルデヒド酸化の k_3 、 k_6 を求めた¹⁸⁾。

各種の連鎖開始反応その他についてはすでに総説した⁷⁾。

最近高分子溶液の空気酸化は、グラフト重合と関係して注目を浴びているが、原則的に一般の液相酸化の反応式が適用できる。しかし高分子の特性にしたがって反応性は異なり、たとえば粘度の上昇とともに、連鎖長が短くなっていく。高分子の空気酸化は、現在までに得られた低分子での実験をモデルとして進めるべき重要な研究課題である。

2 酸化抑制剤(酸化防止剤)

何らかの方法で連鎖開始反応を行なった液相空気酸化反応では、開始反応の速度と k_3 、 k_6 の大きさによって、酸化速度が支配される。いいかえると開始反応速度と連鎖生長反応における水素引き抜きの速度と連鎖長とが酸化反応速度を支配するものである。

開始反応に過酸化ベンゾイル(BPO)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、クメンヒドロペルオキシド(CHP)を用いた場合は、それぞれの自己分解速度(k_1)の $1/2$ 乗に比例する速さで連鎖が開始される。

$$BPO: k_1 = 3.0 \times 10^{13} e^{-29,860/RT} \quad (19)$$

$$AIBN: k_1 = 1.0 \times 10^{16} e^{-30,700/RT} \quad (19)$$

$$CHP: k_1 = 2.7 \times 10^{12} e^{-30,400/RT} \quad (20)$$

光増感反応が開始反応として用いられる場合は、連鎖開始速度は光量の $1/2$ 乗に比例し、他の要素に支配されることなく、時間に無関係に一定である。

k_3 、 k_6 、対応する活性化エネルギー E_3 、 E_6 を表1に示した。

表 1

化合物	温度 (°C)	k_3 (l/mol·sec)	$k_6 \times 10^{-6}$ (l/mol·sec)	E_3 (kcal/mol)	E_6 (kcal/mol)
テトラリン	25	13.3	21.5	4.5	0.4
"	45	20.87	22.4	"	"
クメン	50	0.31	0.028	6.7	—
"	65	0.56	0.033	"	—
シクロヘキセン	15	0.65	0.95	9.5	2
1-メチルシクロヘキセン	"	1.1	0.5	8.5	2
リノール酸エチル	15	5.7	0.5	7.0	2
"	20	50	20	"	"
オクタ-2-エン	25	0.03	0.3	7.3	—
<i>n</i> -ブタナール	-10	450	1.8	—	—
"	-20	350	2.3	—	—
<i>n</i> -オクタナール	5	720	7.5	4.2	1
ベンズアルデヒド	5	1910	210	1.8	1

表1の値を(8)式に代入して鎖長を概算すれば、テトラリン、クメンでは数百の値となる。

有効な開始反応を含む液相酸化反応は、直ちに反応を開始し、初期においては直線的に進行するから初速度解析法によって容易に動力学的な測定を行なうことができる。反応は時間の経過とともに低下する。開始剤濃度の低下、被酸化物の濃度低下による反応速度の低下のほか、反応生成物による連鎖停止により鎖長が短くなることが大きく影響する。この自己酸化抑制作用は、反応

生成物によって異なってくるので、この問題は不純物の影響、とくに酸化抑制剤(酸化防止剤)の方面から別個に進められている。

連続移動を起しやすいフェノール類、アミン類、アルコール類などが研究の中心となっており、抑制酸化は、酸化反応の動力学的研究の手段としても、また実用的な面でも重要な問題である。

まず Bolland, ten Have²¹⁾ は、フェノールを抑制剤(Retarder)として用い、抑制酸化速度 R_r と抑制剤を加えない酸化速度 R (1式)とを組合せて酸化抑制剤の効率を求めた。抑制剤(PH)は連鎖担体ラジカルと反応して連鎖を停止する。酸素圧の高い場合は、

(1-1), (1-2), (1-3), (1-7) から定常状態法により、式を解き、(11)式を得、抑制剤の濃度を適当に選ぶことにより連鎖はなお十分に長いと考えて、(11)式が得られる。

$$R_r = R_i \left(1 + \frac{k_3[\text{RH}]}{k_7[\text{PH}]} \right) \quad (11)$$

$$R_r = R_i \frac{k_3[\text{RH}]}{k_7[\text{PH}]} \quad (11)'$$

(2)式と組合せて、

$$R_r = \frac{k_6}{k_3 k_7} \frac{R_H^2}{[\text{RH}][\text{PH}]} \quad (12)$$

k_7 は酸化抑制剤と連鎖担体ラジカルとの反応性を示す定数であり、 k_3 , k_6 は被酸化物によって一定であるから、各種の酸化抑制剤について $k_6/k_3 k_7$ を求め、この逆数を抑制剤の比効率と考えることができる。また $k_3[\text{RH}]/k_7[\text{PH}]$ は抑制酸化の連鎖長をあたえる。ヒドロキノンでは k_7/k_3 は 1200~1800 の値が得られている²²⁾。

Cooper, Melville¹⁶⁾ は、ヒドロキノン (H_2q) を抑制剤として次式から、1分子の H_2q が2個の $\text{ROO}\cdot$ を消費すると考えると、

ヒドロキノンの減少速度は(13)式で示される。

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{q}]}{dt} = \frac{R_i}{2} \quad (13)$$

$t=0$ のとき $[\text{H}_2\text{q}] = [\text{H}_2\text{q}]_0$ という条件を入れて積分すると

$$[\text{H}_2\text{q}] = [\text{H}_2\text{q}]_0 - \frac{1}{2} R_i t \quad (14)$$

(14)式を(11)'式に代入して

$$R_r = \frac{k_3[\text{RH}]}{k_7[\text{H}_2\text{q}]_0 - 1/2 k_7 R_i t} R_i \quad (15)$$

(15)式を書き換えて、

$$\frac{1}{R_r} = \frac{k_7[\text{H}_2\text{q}]_0}{k_3[\text{RH}]} \cdot \frac{1}{R_i} - \frac{k_7}{2 k_3[\text{RH}]} \cdot t \quad (16)$$

$1/R_r$ と時間 t とをプロットすれば直線となり、その傾斜と $1/R_i$ 軸との交点の比から、(17)式で R_i を求めた。

$$\frac{\text{傾斜}}{\text{交点}} = \frac{k_7}{k_3[\text{RH}]} \cdot \frac{k_7[\text{H}_2\text{q}]_0}{2 k_3[\text{RH}]} = \frac{R_i}{2[\text{H}_2\text{q}]_0} \quad (17)$$

Hammond²³⁾ らは、多くの酸化抑制剤が2個の連鎖担体ラジカルを安定化し、POORに相当する化合物を生成することから(1-7)式の代わりに(1-8)式を立て、

$R_i = R_t$ (停止速度) から、ラジカル開始剤を用いた場合

$$2 a k_1 [\text{Initiator}] = 2 k_8 [\text{ROO}\cdot]^2 [\text{PH}] \quad (a = \text{連鎖開始効率})$$

となり、(18)式を得た。

$$R_r = k_3 [\text{RH}] [\text{ROO}\cdot] = k_3 [\text{RH}] \left\{ \frac{a k_1 [\text{Initiator}]}{k_8 [\text{PH}]} \right\}^{1/2} \quad (18)$$

同一の開始剤を用い、抑制剤を変化して R_r を求め、(19)式に

$$\frac{k_8}{k_{80}} = \left(\frac{R_{r0}}{R_r} \right)^2 \quad (19)$$

よって比効率を求めた。

強力な酸化防止剤(たとえば 2,6-tert-ブチル-*p*-クレゾール(I))では 10^{-4} mol/l 程度の添加量でも反応は完全に停止し、禁止剤(Inhibitor, InH)として働く。この場合は酸素の吸収が全然起らないか、起っても極くわずかであるから前述のような抑制酸化法によって比効率を求めることはできない。禁止期が終ると直ちに酸化を開始し正常な速度で進行するから、この場合は禁止期の長さで酸化防止効果を判定する。禁止期(t)は、次の(20)式で表わされる。

$$t = n [\text{InH}] / 2 a k_1 [\text{Initiator}] \quad (20)$$

n は InH 1 分子が消費するラジカルの数

筆者らは²⁴⁾、AIBNを開始剤としてクメンに I, II, III を 10^{-4} mol/l 程度加えた実験において、禁止期から n を求め、I = 2, II = 4, III = 6 に近い値を得た。

クメンに対して(I)は禁止剤であり、明瞭な禁止期を示して、酸化防止剤が消費するまで酸化反応は進行しない。フェノールは抑制剤として働き、禁止期を示さず、反応は徐々であるが次第に

$$R_r = R_i + R_i \frac{k_3[\text{RH}]}{k_7[\text{PH}]}$$

加速される。(11)式において、 $k_7[\text{PH}] > k_3[\text{RH}]$ では連鎖反応とならず、反応速度は $R_i \sim 2 R_i$ の速さで進行し、禁止期間に PH は消費して、急に立ち上り正常な酸化速度を示す。 $k_3[\text{RH}] > k_7[\text{PH}]$ の場合は、初期から何回かの連鎖反応をくり返して、連鎖長に相当した酸素を吸収し停止に至る。PH の消失にしたがって反応速度を増し、最後に PH が消費して定常状態に達する。 k_7 がラジカルによる抑制剤からの水素引き抜き反応により支配されるならば、酸化抑制剤の効率は被酸化物と酸化抑制剤との水素引き抜き反応性の問題となる。ところが Hammond らは、H の代わりに D を入れても同位元素効果を示さないこと、引き抜かれる H を有しない化合物も強い抑制効果を持つこと、効果が溶媒の種類によって変化し、双極子能率の大きい溶媒中で効果が大きくなること、効果はハメット則にしたがう、 $\rho = -3.7$ であることから、抑制剤と連鎖担体ラジカルとの π 電子結合分子錯化合物を考え、次式で抑制剤の反応を示した。

I のようなかさ高い基をオキシ基の両側に有する化合物が有効

な酸化防止剤となることをよく説明するものである。

Angert, Kuzminskii²⁵⁾ は、ゴムの酸化防止機構について研究したが、高分子中では酸化防止剤の拡散がおそいために、低分子の炭化水素にくらべ有効率が低く 50~100 倍の防止剤を添加する必要があると述べている。

3 アルコールの液相空気酸化

アルコールが気相接触脱水素 (酸化) 反応によって、アルデヒドまたはケトンと水素 (水) を生成することはよく知られている。最近アルコールを液相空気酸化することにより、アルデヒドまたはケトンと過酸化水素を生成する反応が実用されるようになってきたが、アルコール類の液相空気酸化に関する研究は比較的少ない。まず酸化の第1段階としてアルコールの水素引き抜きが起るが、どの水素がとれやすいかについては Kharasch の有名な研究があり、水酸基の α -炭素の水素が引き抜きを受けることが明らかにされた。C-H と O-H の平均結合エネルギーは、前者が 98.2 kcal/mol, 後者が 109.4 kcal/mol であり、 α C-H が切れ易

いことがわかる。アルコール類の水素引き抜き反応に関しては多くの研究があり¹⁵⁾、予想外に反応性の大きいものであることが示された。パラフィン、オレフィン、アルコール、エーテルなどについて水素引き抜き反応性を表2に示した。

表2 各級水素1個あたりの水素引き抜き速度定数

Hの種類	パラフィン	オレフィン	アルコール	エーテル
prim H	0.3	5.0	2	1.5
sec. H	2.1	17	10	—
tert. H	15	53	31	19

筆者ら²⁷⁾は、各種アルコール中での BPO の分解反応を研究し、次式にしたがうことを明らかにし、 k_2 , k_3 の相対値を求めた。

この系に常圧の酸素が存在する場合は、(3-3) 式で示される誘発分解は全く阻止され、連鎖反応で酸化反応が起り、当量のカルボニル化合物と過酸化水素を生成する。反応式は、次の諸式で示される。

定常状態法により、酸化速度 R_A を求めると、

$$R_A = R_i^{1/2} \frac{k_c}{k_d^{1/2}} [\text{RR}'\text{CHOH}] \quad (21)$$

となり、(2) 式と全く同じ形となる。実験式も酸素圧 100 mmHg 以上では

$$R_A = K[\text{BPO}]^{1/2}[\text{O}_2]^0[\text{RR}'\text{CHOH}]$$

となり、(21) 式と全く一致する。炭化水素の酸化と同じようにペルオキシラジカルによる水素引き抜きによる連鎖反応 (3-3') も考えられるが、構造の考察とアルコールハイドロペルオキシド

の分解反応性から、アルコールペルオキシラジカルは、(3-3') の方へ進まず (3-b) 式により自己分解し、連鎖担体ラジカルは $\text{HOO}\cdot$ であると考えられる。反応系にアルコールヒドロペルオキシドが存在するのは、(3-e) 式の平衡反応によって生成するものと解釈できる。

連鎖長は炭化水素にくらべて短かいが、適当な開始反応を適用することによって有利な過酸化水素の製造法となる。Balland, Cooper²⁸⁾ は、水の共存する場合は連鎖反応とならないことを報告しているが、連鎖担体ラジカルヒドロペルオキシラジカルが次式のような解離平衡によって水素引き抜き反応性を減ずるためであると考えられる。

アルコールの空気酸化は、セルロース、PVA の酸化崩壊機構を研究するモデル実験となり、また染色物の退色機構などにも多くの暗示をあたえるものである。アルコールラジカルの還元性²⁹⁾ は特に興味深い問題であり、たとえばイソプロピルアルコールにニトロベンゼン、ジニトロベンゼンを加え、BPO を添加するとアルコールラジカルによる還元が起り、アニリン、フェニレンジアミンを生成する。またこの場合酸素の存在と同じように BPO の誘発分解は起らない。

一文 献

- 1) J. L. Bolland, *Proc. Royal Soc. A* 186, 218 (1946).
- 2) Destillers, B. P. 626, 095.
- 3) Shell, B. P. 708, 339; F. F. Rust et al, 日本特許出願公告 30-9317.
- 4) A. V. Tobolsky, D. J. Metz, R. B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1942 (1950); L. G. Angert, A. S. Kuzminskii, *J. Polymer Sci.* 32, 1 (1958).
- 5) 川松, 高分子 8, 643 (1959).
- 6) N. N. Semenov, "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity", Vol. 2, p. 257, Princeton Univ. Press (1959).
- 7) 増尾富士雄, "最近の化学とその応用" 9, 104 (1957).
- 8) 加藤, 増尾, 工化 63, 748 (1960).
- 9) G. P. Armstrong, R. H. Hall, D. C. Quin, *J. Chem. Soc.* 1950, 666 Desfiller, B. P. 629, 429.
- 10) B. Philips, F. C. Frostick, P. S. Stracher, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5982 (1957); U. C. C, 日本特許出願公告 33-4173.
- 11) C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, *Proc. Royal Soc.*

- A 198, 264 (1949).
- 12) L. Bateman, G. Gee, A. L. Morris, W. F. Watson, *Disc. Faraday Soc.* 10, 250 (1951).
- 13) 増尾富士雄, 加藤真市, 有機反応機構討論会 (1958).
- 14) 高橋, 油化協 7, 248 (1958).
- 15) 加藤, 増尾, 化学の領域 12, 31, 98, 177 (1958).
- 16) H. R. Cooper, H. W. Melville, *J. Chem. Soc.* 1951, 1984.
- 17) L. Bateman, G. Gee, *Trans. Faraday Soc.* 47, 155 (1951).
- 18) 下村, 日化 78, 1326 (1957).
- 19) C. E. H. Bawn, S. F. Mellish, *Trans. Faraday Soc.* 47, 1216 (1951).
- 20) J. W. L. Fordham, H. L. Williams, *Can. J. Research B* 27, 943 (1949).
- 21) J. L. Bolland, P. ten Have, *Disc. Faraday Soc.* No. 2, 252 (1947).
- 22) J. L. Bolland, P. ten Have, *Trans. Faraday Soc.* 43, 201 (1947).
- 23) G. S. Hammond, C. E. Boozer, C. E. Hamilton, J. N. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3238 (1955).
- 24) 増尾富士雄, 加藤真市, 宮坂宏保, 日化第 12 年会講演 (1959).
- 25) L. G. Angert, A. S. Kuzminskii, *J. Polymer Sci.* 32, 1 (1958).
- 26) M. S. Kharasch, J. L. Rowe, W. H. Urry, *J. Org. Chem.* 16, 905 (1951).
- 27) F. Mashio, S. Kato, *Mem. Kyoto Tech. Univ.* 5, 51 (1956); 6, 67 (1957).
- 28) J. L. Bolland, H. R. Cooper, *Proc. Roy. Soc. A* 225, 405 (1954).
- 29) 増尾富士雄, 有機反応機構討論会 (1959).
- ~~~~~