10 ml と THF 100 ml の混合溶液を加え、生成した沈殿を口過、THF で洗浄し、これを口液と合せ、無水硫酸マグネシウムで乾燥後蒸留して 0.5 g, bp 78.5~81°C/11.5 mmHg の生成物を得た。この留分はなお不純であるが精製は困難であった。

3・4 トランス-1,2-ジアセチルシクロプロパンの合成の試み

3・4・1 トランス-1,2-シクロプロパンジカルボニトリルからの方法 マグネシウム 25 g (1 mol) とヨウ化メチル 142 g (1 mol) とから調製したグリニャール試薬エーテル溶液に、1,2-シクロプロパンジカルボニトリル 15.0 g (0.16 mol) のエーテル溶液を氷冷下滴下し、さらに1時間かきまぜたのち一夜放置。その後反応混合物を 2 N 塩酸で分解し、エーテル抽出してエーテル相を塩化カルシウムで乾燥し蒸留して bp 99°C/16 mmHg の生成物 2.8 g を得た。収率 16%。2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン, mp 145~148°C。

元素分析値 ($C_{12}H_{11}N_5O_4$ としての計算値) C 49.73 (49.83), H 4.10 (3.83), N 24.03 (24.21)。

3・4・2 トランス-*N,N,N'*-テトラエチル-1,2-シクロプロパンジカルボン酸アミドからの方法 (1) 酸アミドの合成 1,

2-シクロプロパンジカルボン酸塩化物 20 g (0.12 mol) を 50 ml の乾燥石油エーテルに溶かし、これを乾燥ジエチルアミン 70.2 g (0.94 mol) の 150 ml 石油エーテル溶液へ 0~5°C で加えた。滴下終了後 0~5°C で3時間かきまぜ、その後生成したアミン塩酸塩を口別し、口液を石油を留去したのち分留した。収量 13.7 g (47.5%), bp 136~137/5 mmHg, mp 68~69°C。

元素分析値 ($C_{13}H_{24}O_2N_2$ としての計算値) C 64.87 (64.96), H 10.36 (10.07), N 11.65 (11.66)。

(2) 酸アミドのグリニャール反応 常法に従いマグネシウム 12 g (0.5 mol) とヨウ化メチル 71 g (0.5 mol) よりグリニャール試薬を調製し、これに酸アミド 15 g (0.06 mol) をエーテル 50 ml にとした溶液を滴下した。滴下終了後エーテルの還流下 24 時間反応させ、その後反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液に加えて分解させ、エーテル抽出し、エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後エーテルを留去し蒸留した。収量 3.5 g (33.7%), bp 110~113°C/6 mmHg。

元素分析値 ($C_{10}H_7O_2N$ としての計算値) C 65.63 (65.54), H 9.60 (9.38), N 7.71 (7.61)。

6,6,6-トリクロルヘキサノニトリルとベンゼンのフリーデル-クラフツ反応

(昭和 41 年 4 月 23 日 受理)

藤 本 勉・平 尾 一 郎^{*1}

6,6,6-トリクロルヘキサノニトリルとベンゼンのフリーデル-クラフツ反応を無水塩化アルミニウムの存在下に行ない生成物について検討した結果、6,6-ジフェニル-5-ヘキセノニトリルと 2-ベンズヒドリリデンシクロペンタノンの生成を確かめた。2-ベンズヒドリリデンシクロペンタノンはフリーデル-クラフツ反応中に 6,6-ジフェニル-5-ヘキセノニトリルより生成することを確認した。また 6,6-ジフェニル-5-ヘキセノニトリルを濃硫酸と処理しても 2-ベンズヒドリリデンシクロペンタノンが収率よく生成した。6,6-ジクロル-5-ヘキセノニトリルとベンゼンのフリーデル-クラフツ反応においても 6,6-ジフェニル-5-ヘキセノニトリルと 2-ベンズヒドリリデンシクロペンタノンが生成した。6,6-ジフェニル-5-ヘキセノニトリルと 2-ベンズヒドリリデンシクロペンタノンの収率におよぼす塩化アルミニウム量、ベンゼン量、反応温度および時間の影響を検討した。

1 緒 言

エチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションではテロマーとして $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロルアルカンが得られ、これらの末端基の反応性を利用して種々の誘導体が合成されている¹⁾。本報では、エチレンと四塩化炭素とのテロマーの誘導体合成研究の一環としてテロマーよりシアノ化を経て得られる 6,6,6-トリクロルヘキサノニトリル (I) とベンゼンのフリーデル-クラフツ反応を行ない、生成物について検討した。

エチレンと四塩化炭素とのテロマーの誘導体は ω 位の塩素の置換反応とともにトリクロルメチル基の脱塩化水素反応、加水分解によるカルボキシル基への変化などが主として検討され^{1,2)}、テロマーより種々のカルボン酸誘導体が合成されているが、芳香族化

合物との縮合反応によるものは少ない。フリーデル-クラフツ反応によるトリクロルメチル化合物と芳香族化合物との縮合反応に関してはクロロホルム³⁾、四塩化炭素⁴⁾、トリクロルメチルベンゼン⁵⁾ との反応によってジアリール、トリアリール化合物あるいはケトンが生成することが知られている。1,1,1-トリクロルプロペン⁶⁾ や γ, γ, γ -トリクロルクロトン酸⁷⁾ の場合には、いずれも不飽和炭素と芳香環との反応によると考えられる 3-アリール-1,1-ジ

3) C. C. Price, "Organic Reactions", Vol. III, p. 1 (1946).

4) C. R. Hauser, R. E. Hudson, Jr., "Organic Syntheses", Coll. Vol. III, 842 (1955); J. F. Norris, "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, 548 (1948); N. S. Newman, A. G. Pinkus, *J. Org. Chem.*, 19, 978 (1954).

5) M. S. Newman, A. G. Pinkus, *J. Org. Chem.*, 19, 996 (1954).

6) A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina, N. A. Semenov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 1955, 993; *Chem. Abstr.*, 50, 11278 (1956).

7) A. N. Nesmeyanov, L. I. Zakharkin, R. Kh. Freidlina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 111, 114 (1956); *Chem. Abstr.*, 51, 8694 (1957).

*1 Tutomu FUJIMOTO, Ichiro HIRAO 九州工業大学工業化学科：北九州市戸畑区中原。

1) たとえば総説、高木行雄、浅原照三、有機合成化学協会誌, 19, 172 (1961)。

2) 平尾一郎、藤本 勉、鬼塚朋孝、丸山 実、工化、65, 1004 (1962)。

クロル-1-プロペンや 2-フェニル-4,4-ジクロル-3-ブテン酸がそれぞれ生成している。また 2,2,2-トリクロルエタノール⁸⁾の場合には 1,1,2,2-テトラフェニルエタンやフェニルベンジルケトンが生成しているが、水酸基やビニル基などと隣接していないトリクロルメチル基を有する化合物とのフリーデル-クラフツ反応におけるトリクロルメチル基の挙動は明らかでない。

2 実験および結果

2.1 フリーデル-クラフツ反応

2.1.1 6,6-トリクロルヘキサノニトリル (I) の合成 I は次式に従って合成した²⁾。

アゾビスイソブチロニトリルを開始剤としてエチレン初圧 45 kg/cm², 80°C でエチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションを行ない、反応混合物を分留して 1,1,1,5-テトラクロルペンタン (沸点 112~113°C/24 mmHg) を得た。ついで水と 2-メトキシエタノールの混合溶媒中でシアノ化を行ない、I (沸点 112~113°C/2 mmHg) を得た。

2.1.2 フリーデル-クラフツ反応 塩化カルシウム管をつけた還流冷却器、温度計、滴下漏斗およびカキマゼ機をとりつけた四つ口フラスコにベンゼン 15.6 g と砕いた無水塩化アルミニウム 13.4 g を入れ、冷却下にかきまぜながら I 10.0 g を滴下して加えたのち、反応温度を 20°C に保って 4 時間かきまぜた。反応混合物の処理は表 1 のように行なった。すなわち反応混合物を碎氷約 150 ml 中へ注加したのちエーテル 100 ml を用いて 3 回抽出した。エーテル抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、エーテルおよび未反応のベンゼンを留去した。残留物を減圧蒸留して未反応の I の留分 (沸点 96~108°C/1 mmHg) と沸点 167~168°C/1 mmHg の留分 6.7 g を得た。この留分を冷却固化させ、メタノールで再結晶して熔点 43~44°C の白色結晶 (A) となった。一方、水層を放置して析出物 1.6 g を得た。このものはメタノールで再結晶して熔点 117~118°C の黄色結晶 (B) であった。

つぎに生成物 A, B について検討した。

表 1 反応混合物の処理法

2.2 生成物 A について

沸点 167~168°C/1 mmHg, 熔点 43~44°C の A の分子量はベンゼンの氷点降下法で測定して 244 であった。A にはナトリウム融解法, バイルシュタイン法いずれによっても塩素を認めなかったが、過マンガン酸カリウムを退色させた。赤外吸収スペクトルに 2200 cm⁻¹ の吸収が認められたことからシアノ基を、また 700, 770, 1700~2000 cm⁻¹ の吸収よりフェニル基の存在を認めた。元素分析値は C₁₈H₁₇N の計算値と一致した。

分析値 C 87.36%, H 6.58%, N 5.38%

C₁₈H₁₇N としての計算値

C 87.46%, H 6.88%, N 5.66%

2.2.1 生成物 A の加水分解 水酸化ナトリウム 11.2 g, エタノール 50 ml, 水 50 ml の溶液に A を 5.3 g 加えて加熱溶解し、還流下に 12 時間加熱した。エタノールを留去したのち、塩酸性にして析出した白色結晶 5.1 g をアセトンで再結晶して熔点 112~113°C となり、6,6-ジフェニル-5-ヘキセン酸(III)の熔点⁹⁾ 113°C と一致し、元素分析値も一致した。

分析値 C 81.16%, H 6.78%

C₁₈H₁₈O₂ としての計算値 C 81.20%, H 6.77%

2.2.2 生成物 A の酸化 精製したアセトン 50 ml に A を 12.4 g 溶解し、30°C でかきまぜながら過マンガン酸カリウム 23.5 g を少量ずつ添加しながら 5 時間かきまぜて酸化した。反応終了後、沈殿をろ別し、アセトンを留去したのちエーテル抽出し、エーテル抽出液を 5% 水酸化カリウム溶液で洗ったのち水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去し、残留物を減圧蒸留して沸点 142~143°C/5 mmHg の留分 5.8 g を得た。この留分を

8) L. F. Golovyashkina, I. P. Tsukervanik, *Dokl. Akad. Nauk Uz. SSR.*, 1959, 23; *Chem. Abst.*, 54, 6645 (1960).

9) C. Cauquil, J. Rouzaud, R. E. Lyle, H. L. Fielding, G. G. Lyle, *Bull. Soc. Chim. France*, 513 (1955).

冷却固化させ、メタノールで再結晶して融点 48~49°C となり、ベンゾフェノンと混融しても融点降下を示さなかった（混融融点 48~49°C）。

以上の結果より A は 6,6-ジフェニル-5-ヘキセノニトリル (II)¹⁰⁾ と考えられる。したがって I の 2 塩素原子はフェニル基と置換し、残存塩素原子もフリーデル-クラフツ反応の条件下に脱塩化水素して II を生成したものと考えられる。

2.3 生成物 B について

反応混合物を水中に注加し、エーテル抽出したのちに水層より析出した B（融点 117~118°C）はもはやエーテルに可溶であり、この間にエーテル不溶性のものが酸性水溶液中で変化して生じたものと考えられる。ベンゼンの氷点降下法によって測定した B の分子量は 243 であった。B はバイルシュタイン法およびナトリウム融解法によって塩素を含まないことを確かめた。また窒素もナトリウム融解法によって含まれていないことを確かめた。B は過マンガン酸カリウムを退色させ、赤外吸収スペクトルで 1680 cm⁻¹ にカルボニル基の吸収が認められ、また 700, 775 および 1700~2000 cm⁻¹ の吸収よりフェニル基の存在を確かめた。元素分析値は C₁₈H₁₆O の計算値と一致した。

分析値 C 86.91%, H 6.77%

C₁₈H₁₆O としての計算値

C 87.10%, H 6.45%

2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの融点 217~218°C。

分析値 C 67.34%, H 4.68%, N 13.14%

C₂₄H₂₀N₄O₄ としての計算値

C 67.40%, H 4.45%, N 13.10%

2.3.1 生成物 B の酸化 精製したアセトン 60 ml に B 2.5 g を溶解し、20°C に保ってかきまぜながら過マンガン酸カリウムを少量ずつ添加し、過マンガン酸カリウムの色が消えなくなるまで加えた。反応後、沈殿を口別し、口液よりアセトンを留去したのちエーテル抽出した。エーテル抽出液を 5% 水酸化ナトリウム水溶液で洗ったのち、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテルを留去して残留物 0.6 g を得た。このものを冷却固化させ、メタノールで再結晶して融点 48~49°C の白色結晶となり、ベンゾフェノン (IV) と混融しても融点降下を示さなかった（混融融点 48~49°C）。

以上のことから生成物 B は 2-ベンズヒドリデンシクロペンタノン (V)¹⁰⁾ と考えられる。

2.4 6,6-ジフェニル-5-ヘキセノニトリル (II) より 2-ベンズヒドリデンシクロペンタノン (V) の生成

ベンゼンと I の反応で V が生成する経路として II を經由する過程が考えられるので II より V への変化について検討した。

2.4.1 フリーデル-クラフツ反応条件下における生成 二硫化炭素 50 ml に無水塩化アルミニウム 8.0 g を加えてかきまぜながら II を 5.0 g 加え、乾燥した塩化水素を導入しながら 20°C で 2 時間反応させた。反応後、反応混合物を碎氷約 100 ml 中へ注加し、未反応の II をエーテル抽出して除き、水層を放置して得た析出物をメタノールで再結晶して融点 116~117°C の黄色結晶 0.8 g を得た。このものを V と混融しても融点降下を示さず、赤

外吸収スペクトルも一致した。

2.4.2 濃硫酸処理による生成 濃硫酸 8 ml に冷却しながら II 5.0 g を溶解させ、20°C で 70 分間かきまぜたのち、水 70 ml 中へ注加して一夜放置し、析出した黄色結晶をメタノールで再結晶して融点 117~118°C の黄色結晶 4.5 g を得た。V と混融しても融点降下を示さず、赤外吸収スペクトルも一致した。

以上のことから V はフリーデル-クラフツ反応中に生成した II が 2 次的に変化して生成したものと考えられる。すなわち II のシアノ基が親電子的に 5 位の炭素を攻撃してシクロペンタノンイミンを生成し、さらに加水分解してシクロペンタノン V に変化したものと考えられる。

Conley ら¹⁰⁾ は II をポリリン酸で処理して V を得ているが、以上のように著者らは II を塩化アルミニウムと塩化水素で処理して V を得、とくに硫酸で処理すれば好収率で V を得ることができた。

2.5 6,6-ジクロル-5-ヘキセノニトリル (VII) とベンゼンとのフリーデル-クラフツ反応

ベンゼンと I とのフリーデル-クラフツ反応において回収された未反応の I の留分より低沸点留分として沸点 97~99°C/3mmHg の留分を得たが、この留分は沸点¹¹⁾ および赤外吸収スペクトルより 6,6-ジクロル-5-ヘキセノニトリル (VII) と考えられた。1,1,1,5-テトラクロルペンタンが塩化鉄の存在下に脱塩化水素して 1,1,5-トリクロルペンテン-1 を生じることが報告¹²⁾ されており、I も塩化アルミニウムの存在下で脱塩化水素したのものと考えられる。フリーデル-クラフツ反応中に生成した VII とベンゼンとの反応生成物を検討するために VII を次の反応で合成し無水塩化アルミニウム存在下にベンゼンとのフリーデル-クラフツ反応を行なった。

2.5.1 1,1,5-トリクロルペンテン-1 の合成¹²⁾ 1,1,1,5-テトラクロルペンタン 32.3 g に碎いた無水塩化アルミニウム 2.1 g を加え、かきまぜながら 45°C に 2 時間保って沸点 69~70°C/7 mmHg の 1,1,5-トリクロルペンテン-1 を 13.1 g 得た。

分析値 C 34.26%, H 4.09%

C₅H₇Cl₃ としての計算値

C 34.60%, H 4.06%

2.5.2 6,6-ジクロル-5-ヘキセノニトリル (VII) の合成¹¹⁾ エタノール 55 ml に 18.6 g の 1,1,5-トリクロルペンテン-1 を溶

11) A. N. Nesmeyanov, L. I. Zakharkin, R. Kh. Freidlina, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.*, 1954, 34; *Chem. Abst.*, 49, 6085 (1952).

12) A. N. Nesmeyanov, L. I. Zakharkin, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.*, 1953, 988; *Chem. Abst.*, 49, 2298 (1952).

10) R. T. Conley, B. E. Nowak, *J. Org. Chem.*, 27, 1965 (1962).

解し、水 15 ml にシアン化カリウム 9.6 g、ヨウ化ナトリウム 1 g を溶解した溶液を加え、かきまぜながら還流下に 10 時間加熱し、沸点 97~98°C/3 mmHg の VII を 7.4 g 得た。

分析値 C 43.94%, H 4.07%, N 8.36%

C_6H_7NCl としての計算値

C 43.93%, H 4.30%, N 8.54%

2・5・3 フリーデル-クラフツ反応 2・1・2 と同様にしてベンゼン 15.6 g と無水塩化アルミニウム 13.4 g の混合物に VII を 8.3 g 加え、かきまぜながら 20°C に保って 3 時間反応させて未反応 VII 0.7 g を回収するとともに沸点 167~168°C/1 mmHg の留分を 7.6 g 得た。これを冷却固化させ、メタノールで再結晶して融点 43~44°C の白色結晶を得た。このものは II と混融しても融点降下を示さず、また元素分析値、赤外吸収スペクトルも II と一致した。

分析値 C 87.12%, H 6.87%, N 5.55%

$C_{18}H_{17}N$ としての計算値

C 87.46%, H 6.88%, N 5.66%

一方、エーテル抽出後の水層を放置して析出した黄色結晶をメタノールで再結晶して融点 117~118°C の黄色結晶 0.3 g を得た。このものは V と混融しても融点降下を示さず、赤外吸収スペクトルも一致した。

VII とベンゼンとのフリーデル-クラフツ反応の生成物は I とベンゼンとの反応生成物と同一で、トリクロルエチレンとベンゼンのフリーデル-クラフツ反応でみられる 1,1,2-テトラフェニルエタンを生成するような反応¹³⁾はみられなかった。したがって、フリーデル-クラフツ反応中に VII と I の間に次のような平衡が速やかに成立して反応が進行するものと考えられる¹⁴⁾。

2・6 反応条件と収率

I とベンゼンとのフリーデル-クラフツ反応について種々の反応条件について検討したが II と V 以外の生成物を確認できなかった。無水塩化アルミニウム量、ベンゼン量、反応温度および時間と収率の関係を図 1, 2, 3, 4 に示した。無水塩化アルミニウムと I のモル比が 1 以下では反応が遅いことから、I と塩化アルミニウムの複合物が生成しているものと考えられる。ベンゼンと I のモル比が 1 以上の場合はほとんど収率におよぼす影響はみられなかった。反応温度が 50°C をこえると樹脂化をともない収率は低下した。II は 20°C で 30 分のうちに 40% の収率で得られ、10 時間反応を続けて 62.5% の収率に達した。V の収率は十数% で、反応条件との関係は II の収率との関係と同様な傾向を示した。

図1 収率とベンゼン量

○: II, ●: V, ◐: 回収 I
 $AlCl_3/I = 2/1$ (mol/mol), 反応温度 20°C, 反応時間 3 hr

図2 収率と塩化アルミニウム量

○: II, ●: V, ◐: 回収 I
 $C_6H_6 : I = 4 : 1$ (mol), 反応温度 20°C, 反応時間 3 hr

図3 収率と温度

○: II, ●: V, ◐: 回収 I
 $C_6H_6 : AlCl_3 : I = 4 : 2 : 1$ (mol), 反応時間 3 hr

13) I. Schmerling, J. P. West, R. W. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 576 (1958).

14) 小方芳郎, “有機イオン反応機構”, 誠文堂新光社 (1961) p. 77.

図4 収率と時間

○: II, ●: V, ◐: 回収 I
 $C_6H_6 : AlCl_3 : I = 4 : 2 : 1 (mol)$, 反応温度 $20^\circ C$

3 総 括

無水塩化アルミニウム触媒による I とベンゼンとのフリーデル-クラフツ反応において, I は塩化アルミニウムと複合物を形成し過剰の塩化アルミニウムの存在下に反応は速やかに進行すると考えられる。反応中 I の一部は脱塩化水素して VII を生成するが, 両者の間には速やかな平衡が成立すると考えられる。I の塩素 2 原子は容易にフェニル基で置換され, 他の塩素原子も活性であり, 脱塩化水素して II を生成するが, これは立体障害によるものであろう。生成した II の一部は 2-ベンズヒドリリデンシクロペンタノイミンに変化し, 反応混合物の処理に際して加水分解されて V を生成すると考えられる。

(昭和 40 年 12 月 3 日, 日本化学会九州・中国四国支部合同常会講演)

マロン酸ジエステル誘導体とイソシアナートの反応^{*1,*2}

(昭和 41 年 4 月 30 日 受理)

阿河 利男・南 享・小森 三郎^{*3}

前報では種々のイソシアナート・マロン酸ジエステル付加体(I)の熱分解反応について報告した。本報ではフェニルイソシアナート・モノアルキル置換マロン酸ジエステル付加体の合成を次の二方法で試みた。1) フェニルイソシアナート・ナトリウムマロン酸ジエチルエステル付加体(II)を無水アルコール中で臭化エチルと加熱還流処理, 2) ナトリウム触媒下でフェニルイソシアナートとエチルマロン酸ジエチルエステルの無水エーテル中での反応, 1), 2) いずれの方法でも目的物は得られず, 次の結果を得た。前者の反応からフェニルエチルウレタン(III), エチルマロン酸ジエチルエステル, エチルマロン酸エチルエステルアニリド(IV), アセトアニリド, マロン酸ジアニリド, マロン酸ジエチルエステル, ジエチルマロン酸ジエチルエステル等の生成物を得, 後者の反応生成物はトリフェニルイソシアヌレート(V), フェニルエチルウレタン(III), 1,3-ジフェニル-5-エチルパルピツル酸(N)であることがわかった。

1 緒 言

イソシアナートは種々の活性水素を持つ物質と反応して, ポリアミド, ポリウレア, ポリウレタン等を生成し, 繊維, フォーム, 塗料等の原料として大きな用途を持っている。工業上重要なこのイソシアナートは水分との反応性が非常に大きいことから, 長時間の保存が困難である。この欠点を解消する一つの方法として, 簡単な分子でイソシアナートをブロックして, 使用時に式(1)に示すように熱, 触媒で分解を行ない, イソシアナートを再生することができれば好都合である。

この目的にそって, 各種活性水素化合物によるイソシアナートのブロック体の合成と分解温度の関係を報告¹⁾した。その際イソ

シアナートのマロン酸ジエステルブロック体は分解温度が低く, また遊離するマロン酸ジエステルの毒性のないこと等から, ブロック試薬としてマロン酸ジエステルは好適であると考えられたが, ブロック体をポリオールと共にガラス板上に塗布して熱分解したところ, アルコール類とは異なり, 高い硬度を与えなかった。その原因を追求した結果については前報²⁾に報告した。脂肪族イソシアナート・マロン酸ジエステル付加体ではイソシアナートとマロン酸ジエステルへの解離が認められたが, 芳香族イソシアナート・マロン酸ジエステル付加体では従来から報告されているイソシアナートとマロン酸ジエステルへの解離以外に, 式(2)に示すように副反応の起こることを示した。

*1 本報を「ウレタン塗料に関する研究(第6報)」とする。

*2 前報(第5報)阿河利男, 南 享, 小森三郎, 工化, 68, 2370 (1965)。

*3 Toshio AGAWA, Toru MINAMI, Saburo KOMORI 大阪大学工学部応用化学科: 大阪市都島区東野田。

1) 阿河, 服部, 園山, 小森, 色材協会誌, 38, 465 (1965)。

2) 阿河, 南, 小森, 工化, 68, 2370 (1965)。