前述のように、トルエン溶媒の場合は (11) 式の PBA 2 分子分解反応を考える。また O_2 の発生は主として (12), (13) 式のようにベンゾイルペルオキシラジカルの分解による生成を考えた。

他方、(1) 式によって生成したオキシラジカルより (14) 式による O_2 の発生も考えられる。一方、CO の生成は (15) 式の機構を考えた。

また、ベンズアルデヒドの生成はベンジルラジカルおよびベンゾイルラジカルよりの次の (16)~(20) 式のような生成機構が考えられる。

以上、PBA の分解を調べて各種有機物（主にトルエン）の酸化が誘発されることを確かめた。このことは液相酸化の初期反応機構究明の見地からも興味あるデータを提供しているものと考ええる。とくに遷移金属イオン触媒存在下の有機ペルオキシドの分解機構はこれら触媒の作用機能を明らかにすることと関連しており、この点 $\text{Co}^{2+} \longrightarrow \text{Co}^{3+} + e$ の原子価変化など今後検討すべき問題であろう。

本研究の発表を許可された会社当局、終始御指導御鞭撻を賜った当社中央研究所所長 松波泰造博士、山田慶照博士および実験に協力された河野節夫氏に深く感謝致します。

高圧炭酸ガス中における酢酸塩と炭酸塩よりマロン酸塩の合成

(昭和 42 年 5 月 13 日 受理)

工 藤 清・竹 崎 嘉 真^{*1}

主に酢酸カリウムと炭酸カリウム混合物を原料として、これを高圧炭酸ガスと反応させマロン酸カリウムの合成を行なった。その最高収率は、反応温度 250°C 、圧力 850 kg/cm^2 、2.5 時間で約 60% (酢酸カリウム基準) であり、酢酸ナトリウムを用いてもほぼ同収率を得られるが、他の炭酸塩ではほとんど得られなかった。水の存在はこの反応に非常に不利であり、また効果ある触媒は見いだせなかった。

本反応は反応初期には気固相反応であるが、マロン酸塩が一部生成してくると、これが酢酸塩と共融し溶液反応となるので、炭酸ガス、原料濃度、および炭酸水素カリウムの添加の影響について検討し、本反応に化学平衡が存在することを見だし、見かけの平衡定数として、 250°C で $7.92 \times 10^{-4} (\text{atm}^{-1})$ を得た。

1 緒 言

マロン酸の製法としては、マレイン酸の次亜塩素酸カリウムの酸化法¹⁾、バルビツル酸のアルカリ加水分解法²⁾、モノクロル酢酸をシアノ酢酸に変える加水分解法³⁾、さらにケテンの二量体のオゾン酸化法⁴⁾などが一般に知られているが、最近酢酸カリウムと炭酸カリウム混合物に直接炭酸ガスを付加させ、マロン酸カリウ

ムを与える方法が Raecke らにより報告されている⁵⁾。この反応は (1) 式で示され、収率は 300°C 、500 atm、3 時間、鉄触媒下で 75 % を得たという。

この報告は特許公告であるために詳細な点は不明である。著者らは酢酸塩、炭酸塩、触媒の効果および最適条件について検討を行ない、主に平衡論の立場から考察を行なった結果を報告する。

2 実 験 法

2.1 試 薬

酢酸カリウム、炭酸カリウム：市販品特級、純度 99.5% 以上

5) B. Raecke, *Angew. Chem.*, **76**, 892 (1964); D. P., 1185602 (1965).

^{*1} Kiyoshi KUDO, Yoshimasa TAKEZAKI 京都大学化学研究所：京都市左京区吉田本町。

1) L. F. Fieser, M. Fieser, "Text Book Organic Chemistry", Maruzen C. L. (1952) p. 289.

2) Baeyer, *Ann. Chem.*, **130**, 143 (1864).

3) C. D. Hurd, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1461 (1950).

4) Weiner, "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, 376 (1943).

炭酸ガス：市販品，純度 95% 以上

2.2 装置

回転磁石付かきまぜ方式のステンレス製オートクレーブ（内容積 100 ml および 330 ml）

2.3 操作

乾燥酢酸カリウム，炭酸カリウムの所定量を 100 メッシュ程度に粉碎混合し，上記オートクレーブ中に充てんしたのち，オートクレーブ中で 100~200°C，5~10 mmHg，1 時間の減圧乾燥を行なう。この原料充てんオートクレーブを -40~-60°C に冷却し所定量の液体炭酸を充てんしたのち，所定温度に昇温保持し反応を行なう。反応終了時に室温まで急冷しガスを排出し，生成物は水に溶解させ採取する。

2.4 分析法

2.4.1 マロン酸 反応生成物の水溶液中一部を用い，20% 硝酸水溶液で酸性とし炭酸塩を分解，室温で減圧吸引を行ない完全に炭酸を除去する。次にこれに 20% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 4.5~5 に戻して約 20% 酢酸鉛水溶液を過剰に加えてマロン酸鉛を析出させ（室温で 10~15 時間熟成），ろ過，乾燥，秤量を行なう。

2.4.2 酢酸カリウム 反応生成物の水溶液中一部を直接に陽イオン交換樹脂（アンバーライト 120）を通し，マロン酸カリウム，酢酸カリウムを遊離酸に戻し，室温で減圧吸引を行ない脱炭酸したのちアルカリ滴定で全酸を求め，これより前項で求めたマロン酸量を差し引き，残酸量を酢酸カリウムに相当する酢酸量とする。

2.4.3 炭酸カリウム 酢酸カリウム，マロン酸カリウム，炭酸水素カリウムはフェノールフタレイン指示薬に対し陰性を示し，炭酸カリウムのみ陽性を示すため，反応生成物の水溶液中一部を直接にフェノールフタレイン指示薬を用い中和滴定を行ない，その消費量を炭酸カリウムの量とする。

2.4.4 炭酸水素カリウム 反応生成物の水溶液の一部に約 20% 酢酸鉛水溶液を加えて炭酸カリウム，炭酸水素カリウム，マロン酸カリウムを鉛塩として析出させ，この全鉛塩量より前項によるマロン酸カリウム，炭酸カリウムの鉛塩量を差し引いた残量を炭酸水素カリウムの鉛塩として算出する。

2.4.5 マロン酸の確認と同定 反応生成物の水溶液を酸性とし脱炭酸したのち，*n*-ヘキサンにて酢酸を抽出，残水溶液にあるマロン酸をエーテルで連続抽出し，エーテル除去，減圧乾燥を行ない，得られた白色結晶体について融点測定，2-*p*-トルイダイドの融点測定，酸価，および鉛塩中の鉛の定量を行ない表 1 の結果を得た。

3 予備実験

3.1 原料酢酸塩および炭酸塩の種類

酢酸塩，炭酸塩のアルカリ類を変えてマロン酸塩の生成率をしらべ比較検討した。反応条件は充てんモル比（炭酸塩/酢酸塩）2~2.8，CO₂ 500~600 kg/cm²，

6) Heintzel, *Ann. Chem.*, 139, 132 (1873).

7) 杉山 登，“有機化合物の微量確認法”，培風館（1957）p. 247.

表 1 マロン酸の同定

	実 測 値	文献および理論値
マロン酸の融点 (°C)	136~137	133.9~135 ⁶⁾
2- <i>p</i> -トルイダイドの融点 (°C)	245~246	252 ⁷⁾
酸 価 ^{a)}	0.966	
マロン酸鉛塩中の鉛含有率 ^{b)}	32.9	34.4

a) 酸価 = 1/2(消費アルカリモル数)/(試料グラム数/マロン酸の分子量)
b) wt%

表 2 原料酢酸塩および炭酸塩の種類

酢酸塩 炭酸塩	K	Na	NH ₄	Kおよび Na 1:1 混合物
K	50.3	51.0	35.1	51.6 ^{a)}
Na	4.8 ^{b)}	0.7 ^{b)}	—	26.5 ^{a)}
NH ₄	0	—	0	—
Zn	5.2 ^{a)}	—	—	—

収率：充てん酢酸基準 (mol%)

a) 炭酸塩基準 (mol%)

b) 反応温度 280°C

250°C，2.5 時間。その結果（表 2）よりカリウム塩が最もよく，酢酸塩に関してはナトリウム塩でもカリウム塩同様の結果が得られた。

3.2 原料層の厚さ，粒子の大きさ，かきまぜの影響

本反応の様相，最適方法をしらべるために酢酸カリウム，炭酸カリウムを原料として，充てんモル比 2.8，CO₂ 450 kg/cm²，2.5 時間の条件下で，かきまぜる，かきまぜない，薄層式反応法，原料粒子の大きさ，などについて検討を行なった結果（表 3），いずれの場合においても顕著な効果は認められなかった。

一方，反応後の混合物が溶融固化した形態を示していることから，反応中反応系はかきまぜ困難な半融状態となるためにかきまぜの効果はみられないものと考えられる。層の厚みまたは粒子の相違も反応の大部分が進行する半融状態では，その差がなくなるため収率に影響がないものと考えられる。

3.3 触媒効果

鉄，酸化鉄(III)（和光純薬工業（株）製特級品を乾燥してそのまま用いる），鉄：酸化鉄(III)混合（これは特許⁵⁾記載），酸化カドミウム，ヨウ化カドミウム，ヨウ化カリウム（ヘンケル法の触媒）などについて，250°C，CO₂ 450 kg/cm²，2.5 時間の同一条件下で触媒効果の検討を行ない表 4 の結果をえた。また器壁効果を検討するために，酢酸カリウム-酢酸ナトリウム混合酢酸塩を原料としてガラスおよびステンレス鋼器壁について検討を行ない表 5 の結果がえられた。これらの結果から特に顕著な触媒効果はみられず，また器壁効果も 5% 程度であることが知られた。

3.4 マロン酸カリウムと酢酸カリウム混合物の融点測定

原料酢酸カリウムと本反応の生成物であるマロン酸カリウム(MK)との混合物の融点を測定すると図 1 に示す結果が得られ，融点降下度は組成比 6:4 の領域で最大を示している。この結果から原料の融点以下，250°C なる温度において，反応系は反応初

表 3 原料層の厚さ，粒子の大きさ，かきまぜの影響

	かきまぜ		薄 層 法			粒子の大きさ (メッシュ)			
	かきまぜる		原料層の厚 (mm)						
	かきまぜる	かきまぜない	0.5~1	2~2.5	25	ACOK K ₂ CO ₃	100<	35~65	100<
充てん量 (mol)	ACOK 0.071	0.061	0.010	0.020	0.071	0.051	0.051	0.071	
	K ₂ CO ₃ 0.203	0.173	0.029	0.058	0.203	0.145	0.145	0.203	
マロン酸カリウム収率 (mol%) ^{a)}	0.036	0.031	0.005	0.011	0.036	0.029	0.024	0.036	
	51.0	50.3	52.7	51.9	51.0	56.1	47.7	51.0	

a) 収率：充てん酢酸カリウム基準

表 4 触媒の検討

触媒	添加量 (g)	原料充てん量 (mol)		マロン酸塩収率 ^{a)}	
		ACOK	K ₂ CO ₃	(mol)	(mol%)
Fe ₂ O ₃	0.38	0.0710	0.2010	0.0357	50.3
Fe	0.38	0.0710	0.2010	0.0380	53.6
Fe:Fe ₂ O ₃	0.38:0.38	0.0704	0.1993	0.0359	51.0
"	0.78:0.26	0.0693	0.1964	0.0355	51.2
"	0.25:2.12	0.0665	0.1887	0.0190	28.4
CdO	0.20	0.0506	0.1436	0.0265	52.4
CdI	0.40	0.0400	0.1132	0.0168	42.3
KI	2.0	0.0509	0.1447	0.0265	52.2
—	—	0.0714	0.2025	0.0364	51.0

a) 収率：充てん酢酸カリウム基準，器壁：ステンレス鋼

表 5 器壁効果

器壁	触媒	添加量 (g)	原料充てん量 (mol)			マロン酸塩収率 ^{a)}	
			ACOK	ACONa	K ₂ CO ₃	(mol)	(mol%)
ガラス	Fe	0.5	0.1020	0.1220	0.0724	0.0313	43.3
ガラス	—	—	0.1020	0.1220	0.0724	0.0273	37.7
ステンレス鋼	—	—	0.1020	0.1220	0.0724	0.0315	43.5

a) 収率：充てん炭酸塩基準

図 1 マロン酸カリウムと酢酸カリウム混合物の融点

期では粉末状態であってもマロン酸カリウムが一部生成してくると、それが熔融状態になると推定される。

3.5 酢酸カリウムへの炭酸カリウム，炭酸水素カリウムの溶解度測定

原料としては，酢酸カリウムと過剰の炭酸カリウムとの混合物および酢酸カリウムと過剰の炭酸水素カリウムとの混合物を約 100 メッシュ程度に粉碎混合し，十分に乾燥したものを用いた。まず酢酸カリウム：炭酸カリウムの場合，内容積約 10 ml のガラスフィルター（3 号）付きガラス容器〔図 2 (a)〕の A 部に充てんして加熱炉中で所定温度に保ち溶解させ，充分にかきまぜたのちに B 部を下にして C 部より減圧を行ない，溶液部をフィルターを通して A 部より B 部にうつす。冷却後 B 部中の酢酸カリウム，炭酸カリウムを分離定量を行なった。また酢酸カリウム：炭酸水素カリウムの場合は，炭酸水素カリウムの分解をおさえるために耐圧容器〔図 2 (b)〕を用い，炭酸ガスの加圧下（約 14 kg/cm²）で上同様に所定温度に保ったのち，B 部を下にして C 部より炭酸ガスを加圧（約 100 kg/cm²）しつつ溶液部をフィルターを通して B 部にうつしおのおのの定量を行なった。表 6 に示すように炭酸カリウムの溶解度は小さいが，炭酸水素カリウムは相当よく溶け

図 2 溶解度測定装置

表 6 酢酸カリウムへの炭酸カリウム，炭酸水素カリウムの溶解量

測定温度 (°C)	溶液中の組成 (mol)		K ₂ CO ₃ / ACOK (mol 比)
	ACOK	K ₂ CO ₃	
310	0.0391	4.73 × 10 ⁻⁴	0.0121
350	0.0312	4.49 × 10 ⁻⁴	0.0144

測定温度 (°C)	溶液中の組成 (mol)		KHCO ₃ / ACOK (mol 比)
	ACOK	KHCO ₃	
310	4.77 × 10 ⁻³	5.37 × 10 ⁻³	0.890
310	4.22 × 10 ⁻³	4.04 × 10 ⁻³	0.957

ることがわかる。

4 実験結果

4.1 反応温度

酢酸カリウム過剰 (ACOK/K₂CO₃=3.5 モル比)，および炭酸カリウム過剰 (K₂CO₃/ACOK=2.8 モル比) の原料比において，炭酸ガス圧力 450~500 kg/cm²，2.5 時間，鉄：酸化鉄(Ⅲ)混合触媒の同一条件下で反応温度 220~350°C にわたって検討を行なった結果（図 3），いずれの場合でも 250°C 付近が最適反応温度を示し，温度の上昇とともに収率は下っている。これは 250°C 付近以下の温度では反応速度がおそく，本実験における反応時間 2.5 時間内では平衡に達しえないため収率が低く，一方，250°C 付近以上の温度では温度の上昇とともに平衡定数が低くなるため反応式 (11)，(12) の平衡が左行に有利となるためである。

4.2 原料充てんモル比

反応温度 250°C，炭酸ガス圧力 450 kg/cm²，2.5 時間，鉄：酸化

図 3 反応温度の影響

—△—：充てんモル比 K₂CO₃/ACOK=2.84，収率：充てん ACOK 基準
—○—：充てんモル比 ACOK/K₂CO₃=3.5，収率：充てん K₂CO₃ 基準

図 4 原料充てん mol 比の影響

250°C, 450 kg/cm², 2.5 hr, Fe:FeO 触媒

—▲—: 充てん mol 比 ACOK/K₂CO₃, 収率: 充てん K₂CO₃ 基準
 —○—: 充てん mol 比 K₂CO₃/ACOK, 収率: 充てん ACOK 基準

鉄(Ⅲ)混合触媒存在下で充てんモル比 (K₂CO₃/ACOK) を 0~6 にわたってその影響を検討した結果(図4), 酢酸カリウム基準では酢酸カリウムに対する炭酸カリウムの比が1までは直線に収率が上がるが, 1以上では炭酸カリウムの量に関係なく一定収率を示している。炭酸カリウム基準では, 炭酸カリウムに対する酢酸カリウムの比が5程度で一定値に近づくようにみえる。

4.3 反応時間

実験操作: オートクレーブ (130 ml) に原料充てん後, 反応所定温度より 30~40°C 高い温度に昇温保持し (蓄圧器より炭酸ガスをオートクレーブに導入するさいに 30~40°C の温度降下がおこり, この回復に約5分を要するので, この温度降下を見積ってあらかじめ反応温度より高く保持する), 蓄圧器より 2~3 分で所定圧力に炭酸ガスを導入し, この時点を実験時間 0 として所定時間の反応を行なう。反応終了時はただちにオートクレーブに散水したのち水槽にて急冷する (約5分で室温に戻る)。なお反応時間 4, 8, 10 時間の長時間の実験では液体炭酸の所定量をあらかじめオートクレーブに充てんし, 所定反応温度に昇温したのち各時間の反応を行なう。

反応条件: K₂CO₃/ACOK=2.84 (モル比), 反応温度 250°C, 炭酸ガス圧力 400 kg/cm², 無触媒の同一条件下で行なった結果(図5)より, 反応時間約2時間以上では収率はほぼ一定値を示している。なお残存酢酸塩とマロン酸塩について10時間までの物質収支はいずれもほぼ100%を示している。

図 5 反応時間の影響

250°C, 400 kg/cm², 無触媒, K₂CO₃/ACOK=2.84 (mol 比)

—▲—: 酢酸根基準の物質収支 (mol%)

4.4 炭酸ガス圧力

原料充てんモル比 K₂CO₃/ACOK=2.84, 反応温度 250°C, 2.5 時間, 鉄:酸化鉄(Ⅲ)混合触媒の同一条件下で炭酸ガス圧力 850 kg/cm² までの範囲でその効果を検討した。その結果(図6)より圧力効果は圧力の上昇とともに漸減する。

図 6 CO₂ 圧力の影響250°C, 2.5 hr, Fe:Fe₂O₃ 触媒
K₂CO₃/ACOK=2.84 (mol 比)

4.5 水の添加

原料充てんモル比 K₂CO₃/ACOK=2.1~2.8, 反応温度 250°C, 2.5 時間, 炭酸ガス圧力 550 kg/cm², 無触媒の同一条件下で乾燥した原料とともにオートクレーブ中に所定量の水を加えその影響を検討した。この結果(図7)よりその影響は顕著に表われている。

図 7 水添加量の影響

250°C, 550 kg/cm², 2.5 hr, 無触媒

この影響については次の2点が考えられる。すなわち

ここで式(2)を確認するために, 酢酸カリウムに過熱水蒸気(250°C)を約2時間通し酢酸の生成量をしらべた結果, 原料酢酸カリウムに対してわずかに0.15% (mol%)にすぎなかったことから, 式(2)の反応はおこっていないと考えられる。したがって式(3)の反応で炭酸水素カリウムができて, これが収率に関与していると推察され, 炭酸カリウムに対して水が等モル以上の条件では, ほとんどマロン酸カリウムの生成がみられないという実験結果は, もし式(3)が完全に右行すると仮定すれば, 炭酸カリウムが存在しなくなり, したがって反応がおこり得なくなると説明ができる。

なお、本反応は次式のように進んでいると考えられる。すなわち、

ただし、この反応は液相可逆であり(4)式において反応系への炭酸カリウム、炭酸ガスおよび炭酸水素カリウムの溶解平衡または式(10)、(11)の解離平衡および式(13)の反応は式(12)に比べておそらくすみやかに起こり、式(12)の炭酸ガスの付加段階が律速段であると推察される。

本反応は原料融点以下の温度においても、マロン酸カリウムの生成に伴い溶液反応に移るため、化学平衡が表われ最適反応温度

250°C 付近においてマロン酸カリウムの収率は 50~60% にとどまってしまう。またこの反応初期は粉末状でかきまぜは円滑に行なわれるが、マロン酸カリウムが生成し共融を始めると炭酸カリウムが過剰にある系では半融状となり、普通のかきまぜ装置ではかきまぜが困難となる。しかし、約 220°C の共融点を有する酢酸カリウム：酢酸ナトリウムの 1:1 混合塩を用い終始溶液反応としてかきまぜ下で反応を行なっても、かきまぜの有無の効果は変わらなかったことと、原料層の厚さおよび原料粒子の大きさによる炭酸ガスの拡散の影響を検討した結果、その影響もみられないことを考えると、固液相いづれにおいても炭酸ガスの拡散が特に反応に大きな影響をもたないと考えられる。

(1966 年 10 月、日本化学会高圧討論会発表)

本研究の遂行にさいして、日本瓦斯化学工業(株)の御援助を得た。記して謝意を表わす。

オレフィン-塩化パラジウム錯体と求核試薬との反応^{*1}

(昭和 42 年 6 月 14 日受理)

岡田 博義・橋本 春吉^{*2}

スチレンおよびプロピレンの塩化パラジウム錯体とグリニャール試薬および $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ との反応を研究した。スチレン錯体では末端の水素がアルキルまたはアリール基で選択的に置換され、 β -置換スチレンが生成する。すなわち、 CH_3MgBr からはトランス型が主である β -メチルスチレンが得られ、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ または $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ からは *trans*-スチルベンが選択的に得られる。 β -メチルスチレン錯体は CH_3MgBr では置換されない。したがって、これらの反応は立体障害の影響を強く受けると思われる。これらの反応ではエチルベンゼンもかなり得られた。

プロピレン錯体と $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ との反応ではビニル基の両炭素原子が攻撃され、*trans*- β -メチルスチレンと α -メチルスチレンが生成するが、前者の割合が多い。この他アリルベンゼン、*n*-プロピルベンゼンおよびイソプロピルベンゼンも生成した。スチレン、プロピレンの反応に対する塩化ニッケルの作用を塩化パラジウムと比較した。どの場合にも、金属塩化物により接触され競争的に起こる求核試薬のカップリング反応のために置換オレフィン類の収率は低い。上述の金属塩化物によるスチレンのアセトキシル化についても簡単に述べた。

1 緒 言

従来、塩化パラジウムのオレフィン錯体と求核試薬との反応は多数知られており、 $\text{H}_2\text{O}^{1)}$ 、 $\text{RNH}_2^{2)}$ 、 $\text{R}_2\text{NH}^{3)}$ 、 $\text{ROH}^{3)}$ 、 $\text{CN}^{-4)}$ 、 $\text{RCOO}^{-5)}$ 、 $-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2^{6)}$ などを求核試薬として使用した例はすでに報告されている。塩化ニッケルの存在下、エチレンと臭化フェニルマグネシウムとの反応ではスチレンが生成することが知

られているが⁷⁾、オレフィン-塩化パラジウム錯体とグリニャール試薬との反応はほとんど知られていない。前報^{8,9)}においては、スチレンおよび置換スチレン類の塩化パラジウム錯体と水との反応を、テトラヒドロフラン (THF)-過塩素酸水溶液中で行ない、求核試薬の α -炭素および β -炭素への攻撃の選択性に影響をおよぼす種々の因子について速度論的に検討した。本研究では求核試薬として有機マグネシウム化合物および有機リチウム化合物を使用し、非対称オレフィンの不飽和炭素上の水素をアルキルまたはアリール置換する反応をしらべ、試薬の反応性、置換位置の選択性などを、主として生成物の面から検討した。比較のため塩化ニッケルとの反応も行なった。

2 実 験

2.1 試 料

無水塩化パラジウムは特級品をそのまま使用した。無水塩化ニ

*1 本報を「遷移金属のオレフィン錯体の反応(第2報)」とする。前報は文献 8)。

*2 Hiroyoshi OKADA, Harukichi HASHIMOTO 東京大学工学部合成化学科：東京都文京区本郷。

1) 例えば、J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, *Angew. Chem.*, 71, 176 (1959)。

2) E. W. Stern, M. L. Spector, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, 370。

3) 平井英史、沢井宏明、牧島象二、日本化学会第 20 年会講演要旨集 (1967) III-p. 562。

4) Y. Odaira, T. Oishi, T. Yukawa, S. Tsutsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4105 (1966)。

5) I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, Y. K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.*, 130, 820 (1960)。

6) J. Tsuji, H. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3275 (1965)。

7) A. Job, R. Reich, *Compt. Rend.*, 179, 330 (1924)。

8) 岡田博義、橋本春吉、工化、69, 2137 (1966)。

9) 野間 隆、勝山吉久、岡田博義、橋本春吉、日本化学会第 20 年会講演要旨集 (1967) III-p. 555。