ヒドロベンズアミドの溶媒依存性光化学反応

(昭和45年7月22日受理)

杉山 邦夫・吉村 寿次^{*1}

ヒドロベンズアミドは、ベンゾフェノンの存在下に紫外線照射すると、溶媒によって相異なる生成物を与えることをみいだした。すなわち、アルコール類のうちメタノール中では *N,N*-ジベンジリデン-1,2-ジフェニルエチレンジアミン(II)を、エタノールや2-プロパノール中では2,3,5,6-テトラフェニルピペラジンを与える。シクロヘキサノールやエチルエーテル中ではIIに溶媒の付加したアルキル化物、非水素供与性のベンゼンやアセトニトリル中ではロフィンを与える。これらの反応機構について討論した。

1 緒 言

シッフ塩基の光化学反応についてはいまだあまり研究されていないが、最近、いくつかの型の反応が報告されている。多くの場合、何らかの形で溶媒が反応に関与しており、溶媒としては低級アルコールが使用されている。第一の型は芳香族カルボニル化合物のシッフ塩基の光還元反応で、ベンゾフェノンのような増感剤が光励起されて溶媒の水素を引き抜き、それをシッフ塩基に移すことにより還元反応が進行すると考えられている^{1,2)}。その際、アルデヒド型のシッフ塩基であるかケトン型のそれであるかにより生成物が異なり、中間に生成するアミノメチルラジカルのF-張力のために、前者はジヒドロ二量体を、後者は単量体をあたえる。第二の型は一種のアルキル化で、一級アルコールの光酸化生成物であるアルデヒドとベンジリデンメチルイミンの還元二量体との縮合³⁾、 β -ナフチルアミンなどのシッフ塩基へのアルデヒドの付加⁴⁾、環状イミンに対するメタノールの付加⁵⁾などが報告されている。第三の型は酸素存在下におけるアルコールの加溶媒分解反応である⁶⁾。その他、硫酸を溶媒として、ベンジリデンアニリンをフェナンスリジンに光環化させたという報告もある⁶⁾。異節環状化合物以外で、分子内に2個のアゾメチン基をもつ化合物としては、ベンズアルデヒドアジンがベンゾフェノン共存下光開裂してベンゾニトリルを与えることが知られている⁷⁾。

他方、光化学反応の理解に必要な電子状態に関し、シッフ塩基では詳しく研究されていないが、Heilbronnerら⁸⁾により、ベンジリデンアニリン型のシッフ塩基ではアニリン残基の平面がベンジリデンイミン部分の平面に対して大きくねじれ、窒素原子の孤立電子対が *N*-フェニル基と共役しうる状態にあると結論されている。このことは、アミン残基に π 軌道をもたないアルキルアミ

ンのシッフ塩基の光還元率のベンジリデンアニリンやベンジリデン- β -ナフチルアミンの場合に較べて遙かに大きいことと密接な関係にあると考えられる。

著者らは、分子内に2個のアゾメチン基をもち、しかも、光還元環化に有利であると考えられるベンジリデンアルキルアミン型のシッフ塩基としてヒドロベンズアミド(I)について検討した。Iは金属ナトリウム還元によりトリフェニルイミダゾリジンに変化すると報告されているように⁹⁾、光還元により分子内環化して同一生成物を与えることが期待されたが、エタノールあるいは2-プロパノール溶液を紫外線照射したところ還元は殆んどおこらず、*N,N'*-ジベンジリデン-1,2-ジフェニルエチレンジアミン(II)が得られた。さらに、増感剤の存在下では、溶媒の水素供与性の差異、水酸基の有無によって異なる生成物を与えることをみいだした。これらの生成物の構造および反応の機構について得られた知見を報告する。

2 実 験

記載の融点はすべて未補正である。NMR スペクトルの測定は日本電子 JNM-4 H 100 型スペクトロメーターを使用し、TMSを内部標準として用いた。IR スペクトルは日立 EPI-G₂ 型回折格子赤外分光光度計、UV スペクトルは日立 EPS-3 T 型自記分光光度計、マススペクトルは日立 RMU-6 E 型質量分析計を使用した。

2.1 原 料

ヒドロベンズアミドはベンズアルデヒドとアンモニア水から常法により合成し¹⁰⁾、ベンゼン-エタノールから2回再結晶して、mp 103°C のものを使用した。溶媒は市販のものを精製して用いた。

2.2 紫外線照射法

光源には、ウシオ 100 W 高圧水銀燈にパイレックスジャケットを付けて使用し、窒素雰囲気下で水冷しながら、Iの0.02 mol/l 溶液 300 ml に紫外線を24時間照射した。増感剤添加の場合には、ベンゾフェノンを0.0035 mol/l になるように加えた。反応の追跡には UV および NMR を使用した。

2.3.1 アルコール溶液中での直接照射 Iの溶解を助けるために、等容積のアセトニトリルを加えたエタノールまたは2-プロパノールを溶媒とし、上述のように照射をおこなった。UVの吸光度の減少は僅かであったが、反応液を濃縮して得られた残渣

*1 Kunio SUGIYAMA, Juji YOSHIMURA 東京工業大学理学部天然物化学研究施設：東京都目黒区大岡山。

- 1) M. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 5273.
- 2) A. Padwa, W. Bergmark, D. Pashayan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 2653 (1969).
- 3) P. Cerutti, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 47, 203 (1964).
- 4) P. J. Collin, J. S. Shannon, H. Silberman, S. Sternhell, G. Sugowdz, *Tetrahedron*, 24, 3069 (1968).
- 5) R. L. Furey, R. O. Kan, *ibid.*, 24, 3085 (1968).
- 6) G. M. Badger, C. P. Joshua, G. E. Lewis, *Tetrahedron Lett.*, 1964, 3711.
- 7) J. E. Hodgkins, J. A. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 2679 (1963).
- 8) E. Haselbach, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 51, 16 (1968).

9) W. Schlenk, E. Bergmann, *Ann. Chem.*, 463, 1 (1928).

10) 小方芳郎, “有機合成実験法”, 朝倉書店 (1967) p. 30.

をエタノール-ベンゼンから再結晶して, mp 167°C の柱状晶 II を得た¹¹⁾。収率 (重量%) は前者では 51%, 後者では 47% であった。IR (cm^{-1} , KBr): 1642 ($\text{C}=\text{N}$); 3030, 1602, 1581, 1494, 760, 701 (モノ置換ベンゼン), NMR (τ , CDCl_3): 2.09 (2 H, s), 2.09~3.00 (20 H, m), 5.29 (2 H, s), MS (m/e): 283 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{N}$), 194 ($\text{M}/2$, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}$, ベースピーク), UV ($m\mu$, EtOH): 252 (ϵ , 3.5×10^4)。

分析値 C 86.78%, H 6.51%, N 6.98%
 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$ としての計算値 C 86.56%, H 6.28%, N 7.21%

2・3・2 ベンゾフェノン共存下, アルコール溶液中での反応

2・3・1 の溶液にベンゾフェノンを加えた場合には, 一定の誘導期を経て急激な UV の減少がみられ, 反応生成物をエタノール-エーテルから再結晶して, mp 147~148°C の白色粉末 (III) をエタノール溶液の場合には 84% (重量), 2-プロパノール溶媒では 90% の収率で得た。IR (cm^{-1} , KBr): 3320 (NH); 3020, 1600, 1490, 760, 700 (モノ置換ベンゼン), NMR (τ , CDCl_3): 3.06 (20 H, 広幅ピーク), 6.87 (4 H, 広幅ピーク), 8.10 (2 H, 広幅ピーク), MS (m/e): 390 (M^+ , $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2$), 389 ($\text{M}^+ - 1$), 194 ($\text{M}/2 - 1$, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}$), 184 ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$), 104 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}$), 91 (C_7H_7)。

分析値 C 86.27%, H 6.55%, N 6.87%
 $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2$ としての計算値 C 86.11%, H 6.71%, N 7.17%
 メタノール-アセトニトリル (1:1 容積) を溶媒として同様な実験をおこなった場合には, UV の吸光度の減少は少なく, ベンズアルデヒドの副生とともに, II が 31% の収率で得られた。

2・4 シクロヘキサンあるいはエーテル中での光増感反応

水酸基をもたない水素供与性溶媒としてシクロヘキサンを用い, ベンゾフェノン共存下で照射した場合には, UV の吸光度の急激な減少がみられた。経時的に反応液の一部を濃縮して NMR でしらべると, I の減少とともに II に相当する τ 2.09 のアゾメチンプロトンのシグナルの出現が反応初期にみられ, シクロヘキシル基に対応する高磁場の幅広シグナルの増加が観察された。反応液を濃縮後, 残渣をシクロヘキサンから再結晶して mp 62~65°C の黄色粉末 (IV) を約 90% の収率で得た。

分析値 C 86.33%, H 7.76%, N 5.93%
 $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_2$ としての計算値 C 86.28%, H 8.69%, N 5.03%
 より精製するために, アルミナカラムにかけ, ベンゼンで最初に溶出される部分から mp 47~48°C の無色結晶を 12% の収率で得た (分析値 C 86.13%, H 8.35%, N 5.56%)。

IR (cm^{-1} , KBr): 3320 (NH), 3010, 1600, 1580, 1490, 726, 688 (モノ置換ベンゼン), MS (m/e): 460 ($\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_2$), 378 ($\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2$), 296 ($\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$, ベースピーク), 277 ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}$), 193 ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$), NMR (τ , CDCl_3): 2.8 (フェニル水素, 広幅一重線), 7.5~9.2 (シクロヘキシル水素, 広幅二重ピーク), 強度は略 1:1, 他の分画も略同様のスペクトルデータを与えた。

エチルエーテル-アセトニトリル (1:1 容量) を溶媒として照射した場合にも, UV の吸光度は急激に減少した。反応液を濃縮すると淡黄色のシラップが得られた。このシラップは塩酸塩にすれば結晶化するが, 精製が困難で予期した分子式 ($\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2$ ・

2 HCl) に一致した分析値を示さなかった。もとのシラップをアルミナカラムにかけ n -ヘキサンで溶出し, 最初に溶出するガラス様の固いシラップ (17%) (V) について検討した。IR (cm^{-1} , KBr): 3320 (NH), 1600, 1580, 1490, 760, 700 (モノ置換ベンゼン), MS (m/e): 464 ($\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{ON}_2$), 371 ($\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{ON}_2$), 268 ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ON}$, $\text{M}^+ / 2$, ベースピーク), 196 ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}$), 194 ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}$), NMR (τ , CDCl_3): 2.6~3.2 (20 H, フェニル水素), 6.47 (8 H, 広幅ピーク), 7.56 (2 H, NH), 8.5~9.3 (14 H, m, $\text{C}-\text{CH}_3$ その他)。

2・5 ベンゼンあるいはアセトニトリル中での光増感反応

非水素供与性溶媒としてベンゼンあるいはアセトニトリルを用いて紫外線照射した場合には, 反応生成物には UV の吸光度の減少はみられず, クロロホルムから再結晶することにより, mp 274°C のロフィン (VI) の無色結晶が, それぞれ 13 および 20% の収率で得られた¹²⁾。NMR (τ , CF_3COOH): 1.8~2.6 (m), UV ($m\mu$, EtOH): 229 (ϵ 2.3×10^4), 304 (ϵ 2.7×10^4)。

3 結果および考察

3・1 光反応生成物の構造

溶媒としてエタノールあるいは 2-プロパノールを用いて紫外線照射した場合には, mp 167°C の II が結晶として約 50% (重量%) の収率で得られ, 他にベンズアルデヒドの生成が確認された。II のマスマスペクトルには分子イオンピークがみられなかったが, m/e 194 に非常に強いベースピーク ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}$, $\text{M}/2$) があらわれ, これは α, β -ジアミン類に特徴的なものである¹³⁾。IR では NH は存在せずモノ置換ベンゼンおよびアゾメチン基の存在が認められた。NMR スペクトルでは τ 2.09 のアゾメチンプロトン (2 H, s) τ 2.35~3.00 のフェニルプロトン (20 H, m) の存在からベンジリデンイミノ基があることが推定され, τ 5.29 (2 H, s) のシグナルはイミノ基に結合したベンジルメチンプロトンに対応していると考えられる。以上の結果より II が N, N' -ジベンジリデン-1, 2-ジフェニルエチルジアミンであると結論される。

ベンゾフェノンの共存下同様に紫外線照射し, I の吸収極大 252 $m\mu$ の吸収で反応を追跡すると, 一定の誘導期を経て急激な吸光度の減少がみられ数時間で最低に達した。このことより, アゾメチン基が還元されたことが示唆され, NMR からも I が完全に消失したことが判明した。高収率で得られた III のマスマスペクトルには, m/e 390 ($\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2$) に分子イオンピークがみられ, かなり強い $\text{M}-1$ ピークが現われることは III が環状アミンであることを¹³⁾, また m/e 194 ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}$, $\text{M}/2-1$) の強いピークは α, β -ジアミンに対応していることを示している。NMR スペクトルではフェニル水素, ベンジルメチン水素に相当する幅広いシグナルが τ 3.06 および 6.87 にみられ, τ 8.10 の幅広いシグナルは重水素で容易に置換されるのでアミン水素であることが判明した。以上により, III は 2, 3, 5, 6-テトラフェニルピペラジンであると結論されるが, シグナルが幅広くなる原因としては, III には光学異性体をふくめて 8 種の立体異性体¹⁴⁾が考えられるので, それらの

12) H. H. Strain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1558 (1927).

13) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, "Interpretation of mass spectra of organic compounds", Holden-Day Inc., San Francisco, California (1964) p. 63.

14) 林 太郎, お茶の水女子大学自然科学報告, 1, 64 (1951).

11) ラセミ体は mp 152°C (F. Feist, H. Arnstein, *Chem. Ber.*, 28, 3167 (1895)), メソ体は mp 164°C (O. Fischer, G. Prause, *J. Prakt. Chem.*, 77, 125 (1908)) と報告されている。

混合物の可能性、環の反転による影響、窒素原子の核四極子の影響などがあげられる。Ⅲの立体配置については、より詳細な検討が必要である。

水素供与性ではあるが水酸基のない溶媒としてエーテルやシクロヘキサンを使用した場合にも、UVの吸光度は急激に減少しアゾメチン基の消失が示唆された。生成物のIRとともに、NHおよびモノ置換フェニル基の存在を示し、NMRスペクトルではフェニル基のほか高磁場側に、前者はエーテル残基、後者はシクロヘキシル基に相当するシグナルがみられ、それぞれフェニル基2個に対し1個のエーテルまたはシクロヘキサンが付加していると考えられる。マスペクトルでも、シクロヘキサンの場合には、 m/e 378 および 296 のピークは 460 のそれからシクロヘキセンが一分子宛順次脱離したとみられ、エーテルの場合には分子イオンからビニルエチルエーテルが脱離すれば m/e 464 となり、さらにベンジル基が脱離した m/e 371 のピークがみられ、 m/e 268 ($M/2$) の非常に強いピークは α, β -ジアミン構造を示唆している。

以上の事実より、生成物の構造は図1に示したⅣおよびⅤの付加生成物と考えるのが最も妥当であるが、これらの精製が困難であり、粗成物のTLCでは二、三の付加生成物が混在しているともみられるので、*N*-ベンジリデンベンジルアミンのような簡単なシッフ塩基をもちいて光アルキル化反応の検討をおこなっている。

さらに、水素供与性のないベンゼンやアセトニトリルを用いた場合には、Ⅱの生成はみられず、Ⅰの熱反応で容易に得られるロフィン(Ⅵ)が約 20% の収率で得られた。Ⅵの物理的諸性質は文献値とよく一致している。

3.2 溶媒依存性生成物の生成機構

アルコール溶液中Ⅲが生成する際にUVの吸光度の経時変化には一定の誘導期を経て急激な減少があり、吸光度の大きいかなり安定な中間体が反応初期に生成することが示唆された。NMRスペクトルで検討したところ、 τ 2.09 と 5.29 の一重線の存在からⅡの生成が確認された。したがってⅡを経由して反応が進むと考えられる。Ⅱの生成はエーテルやシクロヘキサンの場合にも認められたので水素供与性の溶媒であれば、その極性に無関係にⅡが生成するとみられ、従ってⅡの生成には水素引き抜き反応が前提となっていると推定される。すなわち、増感剤を経るかあるいは直接Ⅰに水素原子が付加するとラジカル(Ⅶ)が生成する。一

方、Ⅰのマスペクトルでは*N*-ベンジリデンベンジルアミンカチオンに相当する m/e 194 ($C_{14}H_{12}N$) が圧倒的に強いピークとして現われており、このことは分子イオンよりもこのカチオンが安定であり、ⅠのカチオンラジカルのC-N結合の開裂が容易であることを示唆している。したがって、Ⅶは速かに開裂して共鳴安定化されベンジリデンベンジルアミンラジカル(Ⅷ)およびベンジリデンイミン(Ⅸ)を与える。Ⅸは暗反応でもⅠに変化することが知られており、Ⅷは二量化してⅡを与えると考えられる。Ⅱはベンジリデンイミン型構造をもつので、光還元によって容易に分子内環化してⅢを与えると考えられる。

アルキル化反応については、未だ明確ではないが、おもにⅡにアルキルラジカルが付加して反応が進むと考えられる。同じ水素供与性の溶媒でも、水酸基をもつ溶媒ではアルキル化の起らない理由として、アルコールの水酸基に対して α 位の炭素から水素が引き抜かれたラジカルのp軌道が酸素の孤立電子対と重なり、不對電子の分布が広がって水素が抜けやすくなり、水素を与えて速やかに安定なカルボニル化合物を形成して、アルキルラジカルとしての付加はできなくなると考えられる。これに反して、水酸基のない溶媒ではそのような水素の脱離を助ける要因がなく、アルキルラジカルとしてアゾメチン基に付加し得る寿命を持つと考えられる。

他方、Ⅰの熱閉環反応では、微量に存在する塩基によってベンジリメチンプロトンが引き抜かれてカルバニオンとなってイミダゾリン環を生成すると報告されている¹⁵⁾。したがってベンゼンやアセトニトリルのような水素供与性のない溶媒を用いた場合には、ベンゾフェノンはⅠから水素を引き抜き、その結果共役ラジカルが生成し、ついで、不對電子密度の高いベンジリメチン基が分子内結合してイミダゾリンラジカルとなり、1,5-水素転位¹⁶⁾を伴ってⅥに異性化するものと考えられる。

以上述べてきたように、Ⅰの光反応では溶媒により大別して3種の型があることが判明した。増感剤として加えたベンゾフェノンの励起状態における水素引き抜き能力と、Ⅰの水素受容性あるいは供与性、および溶媒の水素供与性が反応を決定する要因になっていると考えられる。すなわち、溶媒に水素供与性がある場合には、ケチルラジカルによるⅠの還元が先行するが、アルコール性溶媒ではさらに還元反応が進行し、非アルコール性溶媒では溶媒ラジカルが付加する。溶媒に水素供与性がない場合には、ベンゾフェノンがⅠから水素を引抜いて生成物を与える。

3.3 還元反応の速さと溶媒の反応性指数

溶媒の水素供与性が反応を決定する重要な因子になっていることが判明したので、さらにくわしく検討するために、水素供与性溶媒中での還元反応の速さとラジカルの水素引き抜き反応に対する量子化学的反応指数との比較を試みた。還元反応の速さは、おもにⅠのアゾメチン基の消失に対応していると考えられるので、252 m μ の吸光度の減少を経時的にしらべ、福井ら¹⁷⁾によって計算された反応性指数 (D_r^R) と

15) D. H. Hunter, S. K. Sim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 6202 (1969).

16) R. B. Woodward, R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry", Academic Press (1970) p. 114.

図1 ヒドロベンズアミドの溶媒依存性光反応の機構

図 2 還元の色と溶媒の反応性指数

A: MeOH-MeCN (1:1), B: C_6H_{11} , C: Et_2O -MeCN (1:1),
D: EtOH-MeCN (1:1), E: *i*-PrOH-MeCN (1:1)

- 17) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治,
“量子化学入門(上)”, 化学同人 (1968) p. 222.

もに図 2 に示した。両者の間には定性的な対応がみられる。したがって、メタノールを溶媒に用いると III ではなく II が得られたのは、他のアルコールにくらべ水素供与性が低く還元反応の速度がおそいためであると解釈される。またエーテルの場合に、 D_r^R 値がメタノールと略等しいのに還元反応の速さは遙かに速く、エタノールの場合に近いのは II の生成以後の反応機構が異なるためであると考えられる。さらに、アルコール類の場合には、アゾメチン基に水素を与えて生成したカルボニル化合物が再び還元されるため、アゾメチンの還元の量子収率を低め反応速度を小さくする可能性があるが、エーテルの場合には生じたラジカルがアゾメチン基に付加して被還元性物質を生じないことも一つの原因であろう。シクロヘキサンの D_r^R 値は *n*-ブタンのそれに似ていると考えられるが、還元の色はエーテルの場合に似た傾向がみられる。

現在、光アルキル化の生成物の構造に関するより詳細な検討および他のシッフ塩基への適用について研究中である。

(1970 年 4 月, 日本化学会第 23 年会講演)

終りに、NMR の測定をして頂いた当研究施設 福川清史氏、元素分析をして頂いた資源化学研究所分析室の方々に感謝致します。

ジメチルスルホニウムメチリドと塩化ベンジルとの反応ならびにその溶媒効果

(昭和 45 年 7 月 2 日 受理)

吉 田 善 一^{*1}・西 英 次 郎^{*2}

塩化ベンジル-ヨウ化トリメチルスルホニウム-(過剰の)カリウム-*t*-ブトキシド系の反応を研究した。典型的極性溶媒中では、本反応で主生成物としてスチレン (大部分はモノマー, 一部ポリマー) が、副生成物としてベンジル-*t*-ブチルエーテルおよび α -メチルスチレンが得られた。反応混合物のガスクロマトグラフィーから、上記生成物以外に未反応塩化ベンジルが存在することが見出された。これらの生成物を与える反応コースについて議論し、妥当な反応スキームを提案した。本反応に及ぼす溶媒効果の検討から、溶媒の誘電率が大きほどスチレン生成を高めることを見出したが、本反応には特殊溶媒和の重要なことが示唆された。

1 緒 言

S-イリド、とくにジメチルスルホニウムメチリドが非プロトン性極性溶媒中で、“メチレン移動試薬”としてアルデヒド、ケトン、エポキシ化合物に変え^{1,2)}、また塩化ベンジルをスチレンに変える²⁾ことが知られている。ジメチルスルホニウムメチリドと塩化ベンジルよりスチレンを合成する本反応は合成化学上注目すべきものであるが、Franzen らのスチレン生成に関する報告²⁾は極めて簡単な内容にすぎないので、著者は (1) この反応によるスチ

レン生成およびその収率の再現性の検討、(2) 本反応で生ずる副生成物の確認と物質収支ならびに (3) 本反応の収率に及ぼす溶媒効果について研究した結果について報告する。

2 実験および結果

2.1 ジメチルスルホキシド溶媒中でのジメチルスルホニウムメチリドと塩化ベンジルとの反応

2.1.1 使用試薬

(1) ヨウ化トリメチルスルホニウム: ヨウ化メチルとジメチルスルフィドとから合成し³⁾、メタノール-アセトン溶媒を用いて再結晶を繰返した。純度 99.92% (硝酸銀法による)。

(2) カリウム-*t*-ブトキシド: *t*-ブチルアルコール (常法により精製し、ガスクロマトグラフ (VPC) により単一のピークを示すことを確認) と金属カリウムより合成し、150~160°C, 10 mmHg 以下の減圧で 1.5 時間以上乾燥後、冷却してポリエチレ

Zen-ichi YOSHIDA 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田本町。

*2 Eijiro NISHI 田岡染料製造株式会社: 大阪市東淀川区十八条町。

1) E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3782 (1962).

2) V. Franzen, H. E. Driesen, *Chem. Ber.*, **96**, 1881 (1963).