アミノイミダゾールからのアゾ染料^{*1,*2}

(昭和 44 年 12 月 20 日 受理)

小松紀陸^{*3}・改森道信^{*4}・小西謙三^{*3}・黒木宣彦^{*3}

2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-アミノイミダゾールは亜硝酸ナトリウムと塩酸によりジアゾ化され、フェノール類とカップリングをおこなった。 β -ナフトール、2-オキシ-3-ナフトエ酸、ナフトール AS, 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、レゾルシンとカップリングをおこなってジメチルイミダゾール環を持ったモノアゾ染料を合成した。

アミノイミダゾール類をジアゾ成分とするアゾ染料は今日まで合成されておらず、5-アミノ-4-メチルイミダゾールがジアゾ化され、 β -ナフトールとカップリングをおこなうことが 1935 年に報告されているだけである。

イミダゾール類は遷移金属と錯塩を形成し、また塩基性素原子を持っているので、著者らはこれらの染料を金属塩改質ポリプロピレン繊維およびカシミロン F に適用した。

これらの染料の染色性、染色物の色調、堅ろう度を検討した。その結果、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンからの染料はニッケル塩改質ポリプロピレン繊維およびカシミロン F に濃色に染まり、また堅ろう度も非常にすぐれていた。

2-*p*-アミノフェニルイミダゾールをジアゾ成分とする染料を合成した。これらの染料はアゾ結合が直接イミダゾール環についていないために金属塩改質ポリプロピレン繊維にはよい結果を与えなかった。

1 緒 言

イミダゾール類がジアゾ化合物とアゾカップリングをおこなうことは古くから知られていた¹⁾が、それらのアゾ化合物は染料として用いられていない。著者らはさきに 2-メチルイミダゾール、2,4 (または 2,5)-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールをカップリング成分とするアゾ染料の合成、および金属塩改質ポリプロピレン繊維、カシミロン F に染色した結果、濃色で堅ろうな染色物を与えたことを報告した²⁾。

本報告ではさらに 2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-アミノイミダゾールおよび 2-*p*-アミノフェニルイミダゾールをジアゾ成分とするアゾ染料を合成し、金属塩改質ポリプロピレン繊維、およびカシミロン F に染色し、染色性、色調、堅ろう度を検討した。

アミノイミダゾール類の安定性、ジアゾ化については Hoffman³⁾ が 2-アミノイミダゾールは亜硝酸ではジアゾ化されず、4-アミノイミダゾールは非常に不安定で単離できず、塩酸塩水溶液を室温で放置しておくで分解すると報告している。また Weidenhagen⁴⁾ は 4 (または 5)-メチル-5 (または 4)-アミノイミダゾールは安定であり、亜硝酸によりジアゾ化され、 β -ナフトールおよびレゾルシンとカップリングすることを見出したが、これらのアゾ化合物を単離していない。それ以後今日までアミノイミダゾールからのアゾ化合物の合成および染料としての染色試験もおこなわれていない。

著者らは 2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-アミノイ

ミダゾールが亜硝酸でジアゾ化され、種々のカップリング成分とカップリングすることを見出した。2,4 (または 2,5)-ジメチルイミダゾールは簡単にニトロ化され、2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-ニトロイミダゾールを与える⁵⁾ので、このニトロ化合物を接触還元して 2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 または -4)-アミノイミダゾールをえた。そして β -ナフトール、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、ナフトール AS, 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、レゾルシンとカップリングをおこなって新しいアゾ化合物を合成した。イミダゾール類は遷移金属と錯塩を形成するし、またその環イミノ基はかなり強い塩基性を有するので、これらの染料を金属塩改質ポリプロピレン繊維および強酸性座席を有するアクリル繊維 (たとえばカシミロン F) に適用し、染色性、色調、堅ろう度を検討した。

2-メチルイミダゾールから 2-メチル-4 (または 5)-アミノイミダゾールを合成しようと試みたが成功しなかった。また 2-メチル-4 (または 5)-ブロム-5 (または 4)-ニトロイミダゾールを合成⁶⁾し、接触還元をおこなったがアミノ体はえられなかった。

フェニルイミダゾール類はニトロ化によりベンゼン環にニトロ基が導入される。たとえば 2-フェニルイミダゾールは主にパラニトロ体⁷⁾が、4-フェニルイミダゾールでは 69% のパラ体、25% のオルト体がえられる⁸⁾。著者らはこの 2-*p*-ニトロフェニルイミダゾールを還元してアミノ体をえた。この化合物は亜硝酸によりジアゾ化され、ナフトール類とカップリングをおこなうので、アゾ基と直接連結していないイミダゾール環を持った染料を合成し、その染色性の検討もおこなった。

2 実験方法

2.1 2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-アミノイミダゾールの合成

イミダゾール類は混酸またはイミダゾールの硝酸塩を熱硫酸で処理することにより 4 位または 5 位がモノニトロ化される⁹⁾。2,

5) A. Windaus, *Ber.*, 42, 758 (1909).

6) I. E. Balaban, F. L. Pyman, *J. Chem. Soc.*, 121, 947 (1922); L. Light, F. L. Pyman, *ibid.*, 121, 2626 (1922).

7) F. L. Pyman, E. Stanley, *ibid.*, 125, 2484 (1924).

8) R. L. Grant, F. L. Pyman, *ibid.*, 119, 1893 (1921).

*1 この報文を「イミダゾール環を含むアゾ染料に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 前報 (第 3 報), 小松紀陸, 安藤虎彦, 小西謙三, 黒木宣彦, 工化, 73, 995 (1970).

*3 Kiroku KOMATSU, Kenzo KONISHI, Nobuhiko KUROKI 大阪府立大学工学部応用化学教室: 堺市百舌鳥梅町.

*4 Michinobu KAIMORI 鐘ヶ淵紡績株式会社: 大垣市室村町. 1) H. Pauly, *Z. Physiol. Chem.*, 42, 508 (1904).

2) 小松紀陸, 安藤虎彦, 小西謙三, 黒木宣彦, 工化, 73, 995 (1970).

3) K. Hoffman, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Imidazole and its derivatives, Part 1", p.141.

4) R. Weidenhagen, *Ber.*, 68, 2205 (1935).

4- (または 2,5)-ジメチルイミダゾールを濃硝酸にとかし、ついで濃硫酸を滴下して 120°C で 1 時間加熱することにより 2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-ニトロイミダゾールを収率 90% でえた。

このニトロイミダゾールをエタノール中ラネーニッケルを用いて高圧水素還元した後口過し、塩化水素ガスを通じて二塩酸塩として単離した。しかし潮解性が大きく、空气中に放置しておくくと分解した。

2.2 2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-アミノイミダゾールからのアゾ染料の合成

常法にしたがって 2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-アミノイミダゾール塩酸塩をジアゾ化し、カップリング成分のアルカリ水溶液に滴下した。生成したアゾ化合物 [A] をメタノール、酢酸、ジメチルホルムアミド (DMF) などから再結晶をおこなった。合成した [A] は表 1 のごとくである。

β -ナフトールでは 92% のよい収率を示したが、他のカップリングの収率は悪く、また p -クレゾールとはカップリングしなかった。このことは 2,4 (または 2,5)-ジメチルイミダゾール-5 (または 4)-ジアゾニウム塩のカップリング能力が弱いことを示している。2,4 (または 2,5)-ジメチルイミダゾールとはカップリングをおこなうが、収率が悪く単離できなかった。

表 1 アゾ化合物 (A), (B) の収率, 性質, 分析値

No.	収率 (%)	融点 (未補正)	吸収スペクトル (メタノール)		元素分析値 (%)		精製溶媒
			$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\epsilon \times 10^{-4}$	測定値	計算値	
A	I	92	228~229 (分解)	522	1.83	21.55	メタノール
	II	45	310 以上	470 (酢酸)	1.32 (酢酸)	17.95	酢酸
	III	23	247~248 (分解)	—	—	18.19	DMF-エタノール
	IV	43	213~213.5 (分解)	436	2.13	28.29	メタノール
	V	41	239~240	489	2.18	23.68	メタノール
B	VI	100	276~277.5	500 (DMF)	2.35 (DMF)	17.93	DMF-エタノール
	VII	95	310 以上	—	—	—	—
	VIII	97	284~285	—	—	15.87	エタノール

2.3 2- p -アミノフェニルイミダゾールからのアゾ染料の合成

2-フェニルイミダゾールはその硝酸塩を濃硫酸中 100°C に加熱することによりベンゼン環がニトロ化され、2- p -ニトロフェニルイミダゾールが 50%, 2- o -ニトロフェニル-1.5%, 2- m -ニトロフェニルイミダゾールが 0.2% の収率でえられる⁷⁾。この 2- p -ニトロフェニルイミダゾールを接触水素還元することにより 2- p -アミノフェニルイミダゾールをえた。

そして常法によりジアゾ化して β -ナフトール、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、ナフトール AS とカップリングをおこない、イミダゾール環に直接アゾ基のつかないアゾ染料を合成した。

R=H (VI), R=COOH (VII), R=CONH- (VIII)

えられたアゾ化合物 [B] は表 1 中に示した。

(VII) の精製を試みたが元素分析値が計算値に合致しなかった。

また (VIII) は溶剤に不溶であったので、不純物をエタノールで抽出することにより精製した。

2.4 染色法, 染色試験法

前報²⁾ と同様の方法によりおこなった。

3 染色結果

ポリプロピレン繊維に対し 4% の染料を用い、浴比 50:1, 100°C で 90 分染色をおこない、1% セッケン液で浴比 50:1, 80°C で 30 分ソーピングし、水洗、乾燥して染色性、堅ろう度を調べた。またカシミロン F には 4% 染めて、1% 酢酸中浴比 50:1 で 95°C, 60 分染色し、ポリプロピレン繊維と同様に後処理をおこなった。染色結果を表 2 に示した。

ニッケル塩改質繊維および亜鉛塩改質繊維にはよい染色性を示したが、大部分の染料は未改質繊維、スズ塩およびアルミニウム塩改質繊維には染色性を示さなかった。

ニッケル塩改質繊維にはドライクリーニングの汚染堅ろう度は少し劣るが他の堅ろう度はすぐれていた。特に染料 (IV), (V) はすべての堅ろう度にすぐれていた。2- p -アミノフェニルイミダゾールからの染料はアゾ基と離れてイミダゾール環があるために金属とのキレート生成能力が弱く、洗たくおよびドライクリーニング堅ろう度は劣っていた。

亜鉛塩改質繊維にはニッケル塩改質繊維とくらべて鮮明な染色物を与えたが耐光堅ろう度は劣っていた。しかし他の堅ろう度は同程度であった。

カシミロン F にはすべての染料がよく架着した。特に染料 (IV) は濃色に染まり、すべての堅ろう度にすぐれていた。

2,4 (または 2,5)-ジメチルイミダゾールをカップリング成分とし、 o -アミノフェノール類 (o -アミノフェノール, 5-ニトロ- o -アミノフェノール, 5-メチル- o -アミノフェノール) をジアゾ化、カップリングした染料⁹⁾ と染料 (I) による染色結果を比較すると、

9) 小松経陸, 長沢啓作, 小西謙三, 黒木宣彦, 工化, 73, 989 (1970)。

表 2

No.	織 維	色 調	染 着 性	堅 ろ う 度					
				耐 光	洗 た く		ドライクリーニング		まさつ
					変退色	汚 染	変退色	汚 染	
I	未改質ポリプロピレン	明るい黄味赤	2	2	2	5	1	4	2
	ニッケル改質	赤	5	5~6	5	5	5	2	5
	亜鉛	赤	4	2	5	5	5	3	5
	アルミニウム	明るい赤	3	1	5	5	5	3	5
	サズ	明るい赤	3	1	2	4	3	1	2
II	カシミロン F	赤味黄	4	4	5	2	5	4	5
	未改質ポリプロピレン	ピンク白	1>	—	—	—	—	—	—
	ニッケル改質	ピンク白	2	3	5	5	5	4	5
	亜鉛	ピンク白	1>	—	—	—	—	—	—
	カシミロン F	暗いだいだい	4	2	4	4	5	4	5
III	未改質ポリプロピレン	灰味紫	2	1	3	4	3	5	5
	ニッケル改質	明るい赤紫	3	3~4	5	4	5	2	4
	亜鉛	うす紫	2	—	5	5	4	2	4
	カシミロン F	灰味赤茶	3~4	2~3	2	2	4	2	3
	未改質ポリプロピレン	黄	3~4	—	5	5	4	2	3
IV	ニッケル改質	暗い黄	5	5	5	5	5	4	5
	亜鉛	黄	5	3~4	5	5	5	4	5
	カシミロン F	明るい赤味黄	4~5	6<	5	5	5	5	5
	未改質ポリプロピレン	—	—	—	—	—	—	—	—
	ニッケル改質	だいだい色	3	5	5	5	5	5	4
V	亜鉛	にぶだいだい	2	3	5	5	5	5	4
	カシミロン F	黄色	4~5	3	5	4	5	4	5
	未改質ポリプロピレン	うす黄だいだい	2	—	4	3	4	2	4
	ニッケル改質	にぶ赤	3	6	3	1	3	1	1
	亜鉛	うすだいだい	2	—	—	—	—	—	—
VI	カシミロン F	黄味赤	4~5	6<	5	2	5	3	4
	未改質ポリプロピレン	ピンク白	1>	—	—	—	—	—	—
	ニッケル改質	ピンク白	1>	—	—	—	—	—	—
	亜鉛	ピンク白	1>	—	—	—	—	—	—
	カシミロン F	こい赤	5	5	4	3	5	5	5
VII	未改質ポリプロピレン	灰味紫	2	5	3	2	3	2	2
	ニッケル改質	にぶ紫	4	6<	4	2	4	1	2
	亜鉛	明るい赤味紫	2	6<	5	3	4	2	1
	カシミロン F	暗い赤紫	5	4	5	3	5	3	2
	未改質ポリプロピレン	—	—	—	—	—	—	—	—

表 3

R	織 維	色 調	染 着 性	堅 ろ う 度					
				耐 光	洗 た く		ドライクリーニング		まさつ
					変退色	汚 染	変退色	汚 染	
H	ニッケル改質ポリプロピレン	黄味赤	4~5	6<	5	5	5	4	5
	亜鉛	黄味赤	4	4~5	5	5	5	5	5
NO ₂	ニッケル改質ポリプロピレン	こい赤紫	4~5	6<	5	5	5	5	5
	亜鉛	こい赤	3~4	3	5	5	5	5	5
CH ₃	ニッケル改質ポリプロピレン	こい赤	4~5	6<	5	5	5	4	4
	亜鉛	赤	4	5	5	5	5	5	5

ドライクリーニング堅ろう度および亜鉛塩改質繊維では耐光堅ろう度が 1~2 級劣っていた。これらの差はベンゼン環とナフタリン環の違いによるものである。それらの結果を表 3 に示した。

4 実 験

2,4(または 2,5)-ジメチル-5(または 4)-ニトロイミダゾールの合成

2,4(または 2,5)-ジメチルイミダゾール 22 g を硝酸 ($d=1.40$) 35 ml に 5°C 以下で溶かし、ついで濃硫酸 35 ml を 15°C 以下で滴下し、室温で 30 分かきまぜた。その後油浴上で 120°C に徐々に加熱し、この温度で 1 時間保った。水 100 ml 中に注ぎ、濃アンモニア水で中和して白色沈殿をロ別し、水洗、乾燥した。収量 29.3 g。エタノール-水から再結晶して 20 g (収率 62%) の無色針状結晶をえた。mp 249.5~250.5°C (252°C)⁵⁾。

2,4(または 2,5)-ジメチル-5(または 4)-アミノイミダゾールの合成

ジメチルイニトロイミダゾールをラネーニッケルを触媒としてエタノールを用いてオートクレープ中で接触水素還元した。水素添加後オートクレープから取り出し、ロ別し直ちに塩化水素ガスを通じた後、室素気流中減圧下で乾固させて塩酸塩として取り出した。メタノールにとりかして活性炭を加えてロ別し、エーテルを加えて放置しておく。10.7 g (収率 73%) の淡黄緑-淡赤茶色針状結晶が析出した。

2-*p*-ニトロフェニルイミダゾールの合成

2-フェニルイミダゾール 11.5 g をメタノール 20 ml にとかし、氷冷しながら硝酸 ($d=1.22$) 13.6 ml を徐々に滴下し、生じた硝酸塩を減圧下 60°C で乾燥して 16.2 g の無水硝酸塩をえた。この無水硝酸塩 16.2 g を 30°C 以下で濃硫酸 32.4 ml にとかし、湯浴 (沸とう状態) で 30 分加熱し、氷上に注ぎ水で希釈して炭酸ソーダで中和した。80°C に加熱してロ別し、温水で洗い乾燥した。mp 289~296°C の粗製物 9.2 g (収率 62%) をえ、エタノールから数回再結晶して 4 g の黄色針状結晶をえた。mp 300~301.5°C (未補正), 文献値⁷⁾ 310~315°C (補正)。

2-*p*-アミノフェニルイミダゾールの合成

2-*p*-ニトロフェニルイミダゾール 5.7 g をエタノールに溶解し、ラネーニッケルを触媒としてオートクレープ中で水素還元した。ロ別しエタノールをとばして乾固して水から再結晶した。mp 150~151.5°C の無色板状結晶で二塩酸塩は mp 300°C 以上。

2,4(または 2,5)-ジメチル-5(または 4)-2'-ヒドロキシナフタリン-1'-アゾイミダゾール (I) の合成

β -ナフトール 1.5 g を NaOH 2 g を含む水溶液 20 ml に加熱溶解し、水で冷し、5(または 4)-アミノ-2,4(または 2,5)-ジメチルイミダゾール塩酸塩 1.8 g を常法によりジアゾ化した液を滴下した。生じた赤色物質をロ別し、温水で洗い乾燥した。mp 194~198°C の粒製物 2.5 g (収率 92%) をメタノールで再結晶して 0.8 g の赤だいだい色の海綿状結晶をえた。

2,4(または 2,5)-ジメチル-5(または 4)-2'-オキシ-3'-カルボキシナフタリン-1'-アゾイミダゾール (II), 2,4(または 2,5)-ジメチル-2'-ヒドロキシ-3'-ナフトアニリド-1'-アゾイミダゾール (III), 2,4(または 2,5)-ジメチル-5(または 4)-1'-フェニル-3'-メチル-5'-ピラゾロン-4'-アゾイミダゾール (IV) はそれぞれ染料 (I) と同様に合成した。

2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-2',4'-ジヒドロオキシフェニル-1'-アゾイミダゾール (V) の合成

レゾルシン 2.2 g を NaOH 8 g を含む水溶液 50 ml にとかし、2,4 (または 2,5)-ジメチル-5 (または 4)-アミノイミダゾール塩酸塩 7.2 g を常法によりジアゾ化した液を滴下した。反応後中和して口別、水洗し、mp 53~57°C の粗製物 3.8 g をえた。メタノールで数回再結晶して mp 239~240°C の赤茶色の粒状結晶 1.0 g をえた。元素分析の結果モノアゾ体であることがわかった。測定値 C : 56.27%, H : 4.90%, N : 23.68%, 計算値 モノアゾ体 C : 56.90%, H : 4.74%, N : 24.14%, ジスアゾ体 C : 54.24%, H : 5.08%, N : 31.64%。

1-(*p*-2'-イミダゾイルフェニル)アゾ-2-ヒドロキシナフタリン (VI) の合成

β -ナフトール 1.5 g を NaOH 2 g を含む水溶液にとかし、氷で冷した液に 2-*p*-アミノフェニルイミダゾールを常法によりジアゾ化した液を滴下し、反応終了後口別、水洗、乾燥して mp 272~272.5°C の赤茶色の粗製物 3 g (収率 100%) をえた。DMF-エタノールの混合溶媒から再結晶して 1.0 g の緑色の金属光沢を持つプリズム状結晶をえた。2-オキシ-3-ナフトエ酸、ナフトール AS とのカップリングも同様にしておこなった。

(昭和 42 年 4 月, 日本化学会第 20 年会発表)

π -アリル型パラジウム錯体の一酸化炭素下における配位子カップリング反応

(昭和 44 年 11 月 14 日 受理)

高橋康隆・稲垣毅夫・森 洋・榊原満彦・酒井鎮美・石井義郎^{*1}

π -アリル型アセチルアセトナート, アセトキシパラジウム錯体およびクロロ- π -アリル型アニリンパラジウム錯体は一酸化炭素下で分解し、相当する配位子カップリング生成物であるアリル置換アセチルアセトン, 酢酸アリルエステルおよび *N*-アリル置換アニリンが生成した。またシンナミル型パラジウム錯体のアルカリ-メタノール系での分解反応では、主としてプロベニルベンゼン類あるいはプロビルベンゼン類の生成が認められたが、さらに一酸化炭素の共存下では、主生成物はシンナミルメチルエーテル類およびジシンナミル類となり、一酸化炭素の顕著な効果が認められた。また、これらの反応は、極性溶媒中の方がより早く進行する。非対称置換 π -アリル型錯体の反応は一般に 2 種の異性体を生成するが、置換基に二重結合が存在すると、一方の異性体がほぼ選択的に生成し、隣接基の関与が認められた。

1 緒 言

著者らは、前報¹⁾において置換 π -シンナミルアセチルアセトナートパラジウム錯体について報告した。この錯体では、フェニル基の磁気異方性により、アセチルアセトナート基のメチル基による吸収は 2 重線として認められ、かつスチレンなどの添加によりその 2 重線の重なりが生じた。スペクトル測定の後、回収した錯体はまったく出発錯体と同一であることから、溶液中で弱い相互作用しか存在しないことがうかがえた。またその場合のスペクトルの変化から、その相互作用がアリル基とパラジウムとの結合変化 (いわゆる σ - π 相互作用) をひき起こすことがうかがえた。したがって、さらに強い配位子の存在における π -アリル型パラジウム錯体の反応は興味深い。ブタジエンなどの共役ジエンとの反応²⁾では、ジエンのアリル-パラジウム結合への挿入反応が起こる。また一酸化炭素雰囲気下では、 π -アリルアセチルアセトナートパラジウムは配位子間カップリング反応を起こして、アリルアセチルアセトンが生成した^{2b)}。この種の反応はすでに Wilke が³⁾

ビス π -アリルニッケル錯体で認めているが、著者らはさらにこの反応を一般化し、アリル誘導体の合成を試みた。本報では、その結果についてまとめた。

2 結 果

2.1 アセチルアセトナート- π -アリル型パラジウム錯体

アセチルアセトナート- π -アリルパラジウム錯体 (I_a) は、それ自体かなり不安定であるが、ベンゼン溶液中空気下、短時間では分解は認められない。しかし、この系に常圧で一酸化炭素 (以下 CO と略記) を導入すると、ただちに金属パラジウムが遊離した。生成物はアリルアセチルアセトンのみであった。生成物の構造は標品とのスペクトルの比較、あるいは銅キレート誘導体の融点、スペクトル、元素分析などにより決定した。この反応の一般性を確認するため、種々のアセチルアセトナート- π -アリル型錯体を合成し、ついでそれらの分解反応を行なった。反応に用いた錯体および生成物の収率、銅キレート錯体の融点などを表 1 にまとめた。対称アリル型錯体では生成物は 1 種であるが、非対称錯体では予期されるように 2 種類認められた。生成物 II (あるいは II + III) の収率は、対称アリル型の場合高い傾向がある。生成物に II および III が存在する系 (非対称 π -アリル型錯体を出発原料としたとき) から銅キレート錯体 (IV) を合成する場合、IV は選択的に II から由来するもののみであった。このことは、IV の塩酸分解生成物の分析により確認した。クロチル錯体 (I_b) についてさらに詳しく検討した。 I_b 分解生成物のガスクロマトグラフ分析

3) G. Wilke, *Angew. Chem.*, 75, 10 (1965).

^{*1} Yasutaka TAKAHASHI, Takeo INAGAKI, Hiroshi MORI, Mitsuhiro SAKAKIBARA, Shizuyoshi SAKAKI, Yoshio ISHII 名古屋大学工学部合成化学教室: 名古屋市千種区不老町。

1) 高橋康隆, 稲垣毅夫, 森 洋, 酒井鎮美, 石井義郎, 工化, 73, 760 (1970)。

2) a) Y. Takahashi, S. Sakaki, Y. Ishii, *Chem. Commun.*, 1967, 1092; b) *idem.*, *J. Organometal. Chem.*, 16, 177 (1969)。