接 触 水 素 添 加 分 解

三 井 生 喜 雄*

Catalytic Hydrogenolysis

Sekio MITSUI

有機化合物に水素を触媒の存在の下に作用するとき、水素が不飽和結合に添加するのみではなく C-C, C-O, C-N, C-S, C-X, N-N, N-O などの結合が切断されることがあり、この反応を接触水素添加分解または水素化分解あるいは加水素分解という。この反応はすでにタールの水素化分解による軽質油の製造や¹⁾石油原油および留分または熱分解軽油の水添分解脱硫による精製工業²⁾あるいは高級脂肪酸エステルから的高级アルコール合成工業³⁾などにおいて工業的に実施されており石炭の液化も⁴⁾これに属している。さらにトルエンなどの水素による脱アルキルによりベンゼンを製造する反応も工業化されようとしている⁵⁾。

工業的には相当の高温高压で行われているが常温常圧でも容易にこの反応が行われるものがあり種々の合成反応に利用されている⁶⁾。分子中にアリル基やビニル基が存在するときは、この反応は起りやすいが水素添加と水素添加反応は競争反応となり、水素添加が先に起ると水素化分解は起りにくくなるが、水素化分解が先に起ればついで水素添加が行われ通常は飽和した化合物を生成するがまれには水素添加が起らないで水素化分解のみが起ることもある。どんな理由でこのような異常接触還元反応が起るか興味のあることである。筆者は天然物 *Caucalol-diacetate* の化学構造の研究を行っているうちに⁷⁾この異常反応に遭遇し約 20 年前からこの反応の研究を行ってきた。

どんな化学構造を有する化合物がこの水素添加分解反応を起しやすいかを明らかにすることができれば石炭のような複雑な化合物を高温高压で水素化したときにも、どんな結合が順次に切断されて行くかを推定することができるし、またその機構がわかればこれから接触水素添加反応の機構を明らかにすることができ、また触媒の根本作用を明瞭にすることができると考え、いろいろの化

学構造をもった化合物をいろいろの触媒で水素化し、さらに光学的に活性化化合物の水素化分解を行ってきたが最近になって触媒および化学構造のみでなくその立体構造により水素化分解の難易に大きな差のあることがわかり、さらに生成物の立体配置は原料の化学構造、立体構造によるのみではなく触媒の表面の立体構造にもよることがわかり触媒によっては高度の立体特性反応を起すことがわかった。筆者はすでにこの反応に関する集報を発表し⁸⁾その機構についても述べた⁹⁾。また接触還元の異常反応としての紹介もなされているので¹⁰⁾今回は各種触媒による差やその特性およびこの反応の立体化学などに主眼をおいてのべることにする。

I. ベンジル型化合物の水素化分解

ベンジルアルコール、ベンジルーエテル、ベンジルアミン、ベンジルエステルなどは水素添加分解を起すことはよく知られておりこの型の化合物についてはまとめた報文がある¹⁰⁾。ベンジルアルコール、ベンジルアルキルーエテルおよびその誘導体はパラジウム触媒によっては常温で容易に水素化分解が行われるがラネーニッケルによっては比較的起りにくくアルカリを十分に除去した多量の触媒を用うるか温度を高くして行わないとなかなか反応しない¹¹⁾。パラジウム炭でもアルカリを加えるとほとんど反応しなくなり、塩酸を微量加えるときわめて速かに反応し¹²⁾、過塩酸、硫酸、塩酸などの添加は水素化分解にはきわめて有効である^{12~15)}。しかしベンジルフエニルーエテルでは触媒量のラネーニッケルによっても容易に反応しトルエンとフェノールとを生成する¹⁶⁾。この関係はベンジルアミン誘導体でも全く同様であって¹⁶⁾化学吸着基であるフェニル基の導入は反応を容易にする。これは二つのベンゼン環の触媒への吸着によりベンジル基の炭素と酸素または窒素との間の電子密度がアルキル基の場合よりも一層減少するためである。

* 東北大学工学部 (宮城県仙台市片平丁)

接触還元による脱ベンジル反応にはパラジウムの方がラネー・ニッケルよりも有効であり、この二つの触媒間に物性の差が相当にあることは次の例でもよくわかる。4-ベンジルオキシピリジン N-オキソド (1) は Pd-炭を触媒としてメタノール中常温常圧で接触還元するときには脱ベンジルが行われ 4-オキシピリジン N-オキソドになり¹⁷⁾、この N-オキソドはこの触媒によっては還元分解されにくい¹⁸⁾。ところが (1) はラネー・ニッケルを触媒とするとときは 4-ベンジルオキシピリジンを生成し N-オキソドのみが水素化分解される¹⁹⁾。同様のことはキノリン誘導体においても報告されており²⁰⁾、ピリミジン誘導体²¹⁾、キナゾリン誘導体²²⁾でも認められている。

ラネー・ニッケルは選択的に N-オキソドを水素化分解し Pd-炭はベンジルーテルを切断し N-オキソドは相当にこの触媒に抵抗することは興味がある。

ベンゾヒドリルベンジルーテル (2)、トリチルベンジルーテル (3) を多量のラネー・ニッケルを触媒として常温で接触還元するときにはジフェニルメタンまたはトリフェニルメタンとベンジルアルコールを生成しトルオールはほとんど得られない。したがって分子内においてもベンジル基よりもベンゾヒドリルまたはトリチル基の方が切断されやすい²³⁾。この関係はベンジルーテルよりもベンゾヒドリルーテルが開裂しやすく、さらにトリチルーテルの方が容易であったこと¹⁸⁾と同様である。(2) または (3) を Pd-炭を触媒とするとジフェニルメタンまたはトリフェニルメタンとトルオールを生成し水素の吸収を 1 mol で中止してもベンジルアルコールは得られず原料を回収する。Pd-炭でも (2) または (3) の開裂の位置はラネー・ニッケルと同様であると思われるが生成したベンジル

アルコールは Pd-炭では容易に水素化分解を受けるためにベンジルアルコールを捕捉し得なかったものと考えられる。しかしはっきりしたことは解からない。したがって (2) または (3) の開裂の位置を明らかにするにはラネー・ニッケルの方が都合がよい。

ベンジルフエニルーテルのフェニル基にいろいろの置換基を入れ置換基の影響をしらべたが、置換基がカルベトキシやアセチル基のように電子吸引基であり、また化学吸着基であるものを置換するとベンジル基の開裂が容易になる²⁴⁾。このとき特に興味があるのはアセチル基であって o-または p-アセチル誘導体をラネー・ニッケルを触媒として常温で行うと先ずベンジル基の開裂が起り水素の吸収 1 mol で中止するときは定量的収率で o-または p-オキシアセトフェノンを生成しさらに水素を吸収させると o-または p-オキシフェニルメチルカルビノールになる²⁴⁾。ところが銅クロマイトを触媒として 100~110°C で接触還元するときには、先にケトン基が水素添加され p-ベンジルオキシフェニルメチルカルビノールになる^{25,26)}。しかし反応温度を高め 150°C 以上にするベンジル基も離脱する²⁶⁾。

Pd-炭を触媒とし常温で接触還元するときにはベンジル基の水素化分解とカルボニル基の水素添加が同時に起り、前の二つの触媒と異なる。しかし少量のキノリンを添加して行うと水素を 1 mol しか吸収せずトルオールと o-または p-オキシアセトフェノンを定量的に生成しラネー・ニッケルの結果と同様になる。ただしこれ以上の水素添加は起らない²⁶⁾。このように触媒により反応する位置が異なり、あるいは毒物の添加により触媒の性質を調整し、一方の反応を抑制し他方の反応のみを起させることもできる。

ベンジル型化合物の接触還元で白金を触媒として使用すると常温でも核の水素添加が起り、水素添加と水素化分解は競争反応となり、水素添加が先に起ると水素化分解は起りにくい。フラバン (4) をアルコール溶液中ラネーニッケルで接触還元するときは *o*-オキシジフェニルプロパン (5) を生成するが白金を触媒として酢酸中で行うと主として水素添加され、ドデカヒドロフラバン (6) を生成し (6) をさらに接触還元しても変化しない²⁷⁾。フラバノン (7) をラネーニッケルや Pd-炭を触媒として接触還元するときは 95% 以上の収率で β -4-オキシフラバン (8) を生ずる。白金では主として (6) を生ずる。(8) をさらに水素化しても水素化分解を受けない²⁸⁾。ところが (7) を Al-イソプロピレートで還元すると、(8) の異性体である α -4-オキシフラバン (8') を生成するが、このものは容易に水素化分解が起り (9) を生ずる²⁹⁾。この事実は化学構造が同一であっても立体構造により、水素化分解を受けるものと受けないものがあることを示している。この関係は他のフラバノン誘導体でも同様であった²⁹⁾。

以上の結果は分子の化学構造のみから接触水素添加分解の難易は論ぜられず、その立体構造がいかに重要な影響を与えるかを示している。有機化合物が立体構造をもっている以上立体構造の影響は当然考えられることであり近年均質溶液中の反応においてはその影響は相当に明らかになってきたが固体触媒上の反応では吸着が根本になるために立体構造はさらに重要な因子となる。(8) は水素化分解されず (8') および (4) は容易に酸素環の開裂することについて考察してみるに、フラバノン (7) の立体構造は 2-位置の炭素のみが平面からはずれた位置にありここにフェニル基は equatorial に、水素が axial に存在する conformation をもっていると思われる (a)。この分子が触媒に吸着するときこの図で上側で吸着するときは立体障害はきわめて少ないので触媒に密着することができるが下面では 2-位置の axial の水素により接近が妨害される。したがって下側で吸着す

るときは反応速度は遅い。95% 以上の好収率で (8) を生成することはおそらく下側での吸着ではほとんど反応は起らず上側で吸着したときのみ反応するものと考えられる。したがって生じた (8) はトランス化合物であり (b), (8') はシスと考えられる (c)³⁰⁾。フラバンもこれらと同一の conformation であるがただ 4-位置の水酸基はなく水素のみである。フラバン (4) では上側でも下側でも触媒への接近はほとんど変りないが下側で吸着したときには 2-位の炭素は触媒に近よりフェニル基の吸着もよく行われるが、上側では遠ざかるからこれの水素化分解は下側で吸着したときに起りやすい。(4) が水素化分解するのにその 4-オキシ誘導体である (8) が水素化分解しない化学的理由がないので水酸基の水素とエーテル酸素、または 2-位置の水素と水酸基の酸素との間に水素結合をつくり特別な籠型の分子構造をとっているのではないかと考えたが³¹⁾、赤外スペクトル、核磁気共鳴スペクトルの結果は (8) と (8') 間にほとんど差はなかったので水素結合も考えられない。したがって (8) は quasi axial の水酸基が (8) が下側で吸着するとき立体妨害を与えるために反応しにくい (8') では水酸基は妨害しないため (4) と同様に水素化分解を容易に受けるものと考えた²⁹⁾。

このように触媒に吸着するさいのわずかばかりの立体障害が接触水素化分解反応のみならず水素添加反応でも水素交換反応でも、また触媒上の異性化反応でも最も大切なことであり、これがまた不斉接触還元の本根になる³²⁾。

テトラヒドロフラン誘導体は水素化分解を受けにくいことは知られているが 2-位にアリール基が置換すると一種のベンジルーテルとなるために比較的容易に水素化分解を起す。2-フェニルテトラヒドロフランは 4-フェニルブタノールを、2-トリルテトラヒドロフランは 4-トリルブタノールを生成した³³⁾。また一種のベンジルーテルである γ -アリール γ -ブチロラクトンまたは γ -アリール γ -バレロラクトンはきわめて容易に水素化分解され γ -アリールラク酸または γ -アリールバレリアン酸を生じた³⁴⁾。

接触還元によるベンジル基の開裂反応はベンゾヒドリル、トリチル、ベンザルなどの芳香族の基のみならず、芳香複素環式環にメチレン基の結合している場合も同様に行われるがベンゼン環に比べ Pd やラネーニッケルでも環が常温で水素添加されるものもあるから、このときは水素添加と水素化分解が競争反応となる。一般にベンジル型化合物などの水素添加分解はアルコールやアルキルエーテルよりもアリールエーテル¹⁶⁾エステル^{34, 36, 37)}ウレタン³⁸⁾などの化学吸着基が入った方が起りやすく同じエステルでも酢酸エステルよりは吸着力の強い安息香酸エステルの方が容易であり収率もよい。またカルボキシベンジルは水素化分解しやすく、この基で水酸基やアミノ基を保護しておく方法はポリペプチドなどの合成法として有名であるが⁹⁾アミノ糖の合成にも利用された³⁵⁾。

II. アリル型化合物の水素化分解

アリル基はベンジル基と非常によく似た化学的の性質をもっているが接触還元でもベンジル基と同様に水素添加分解が起りやすい⁴⁾。ただアリル基はエチレン結合をもっているためにベンゼン環に比較しては水素添加を受けやすく、常温ではベンゼン環の水素添加を起しにくい

Pd や Ni によっても水素添加が起るために、かかる触媒でも水素添加と水素化分解とは競争反応となり、先に水素添加が起ると水素化分解は起りにくくなる。この関係は白金触媒によるベンジル型化合物の場合と同様である。立体的理由などで水素添加が比較的起りにくいものは先ず水素化分解を起し、一般にはその後に水素添加が行われ飽和の分解生成物が得られるが、触媒毒の存在などにより二次的水素添加反応をおさえれば不飽和の水素化分解生成物を得ることもできる。アリル型化合物が水素化分解を起すことは天然物の化学構造の研究により知られてきた。すなわちプソイドコデインやデスオキシコデイン C などアリル型エーテルを分子内に含むモルフィン族アルカロイドが接触還元により環状エーテルが開裂し、フェノール性水酸基を生ずることが知られ⁸⁾、その機構として Schöpf の水素の 1, 4 添加説がある^{39, 40)}。そのほかテトラヒドロファルネソールなど多くの天然物で水素添加分解が起るものが知られ、筆者の研究したイソコウカロールもこれに属している⁷⁾。アリル型化合物の天然物で最も興味のあるものはロテノン (10) であって (10) をいろいろの触媒で中性または酸性で接触還元すると側鎖のイソプロペニル基が水素添加されただけのジヒドロロテノン (11) と酸素環が開裂したイソジヒドロロテノン (12) およびその水素化されたテトラヒドロロテノン (13) を生成し、その割合は触媒や条件で異なる⁴⁰⁾。ところが (10) をピリジン中 Pd-BaSO₄ で接触還元すると (12) が高収率で得られる⁴¹⁾。

さらに (10) の分解生成物であるチュバ酸 (14) を酢酸エチルを溶媒として PtO₂ を用いて加圧下に接触還元すると酸素環の開いたテトラヒドロチュバ酸 (17) を生じ、ジヒドロチュバ酸 (15) を副生する⁴²⁾。また (14) を中性または酸性で接触還元すると (15), (17) が生成するがアルカリ性で接触還元するときはイソジヒドロチュバ酸 (16) を高収率で得ることができた⁴²⁾。

(11) および (15) をさらに接触還元しても変化しないから水素添加分解はイソプロペニル基が存在しているうちに起ることは明瞭である。ピリジンやアルカリはイソプロペニル基の二重結合の水素添加を抑制し、水素添加分解が起ることを促進している。これらの興味ある事実に対し筆者は次のように説明した^{33, 43)}。(11), (14) はジヒドロベンゾフラン環をもっているが、このジヒドロフラン環の 2, 3 位置の置換基の方向は脂環五員環であるため、固定され斜め上下にでている。したがってイソプロペニル基はこの環を含む大きな環の面で、立体障害の少ないように触媒に吸着するときは斜め上にとびだした形となり、触媒には吸着されていない。かかる吸着状態ではイソプロペニル基は強い電子弛緩基として作用し、触媒上でカルボニウムイオンとオキシドアニオンとに開裂することが考えられる。これが後にのべる筆者らの触媒上の S_N1 反応であって、このような吸着状態をとれば水素添加は起り得ず、水素化分解のみが先ず起る。ピリジンは触媒毒であって比較的強く触媒に吸着するために、イソプロペニル基で吸着することを抑制し、ロテノン環で吸着させるように働き水素化分解の起るのを助けている。

生成した (12) は、もはやこのような特別の立体構造をもたないから、イソプロペニル基も触媒に近接し得るが、触媒毒ピリジンはこれの水素化を妨害するため (12) で止まり好収率でこれを得たものと考えられる。次に (14) の場合アルカリ性では、この物はフェノラートおよびカルボキシラートイオンとして存在するために環の電子密度が大であるので、主としてこの環で触媒に吸着し、イソプロペニル基で吸着することは少ない。かくて (10) の場合と全く同様な吸着状態となるために S_N1 イオン反応が起り、水素化分解され (12) を主として生成する。アルカリも二重結合の水素添加に対しては、幾分毒性を示すからイソプロペニルの水素化は比較的妨害され、1 mol の水素吸収で止めることにより (12) を高

収率で得たものと考えられる。ピリジンやアルカリが存在しないときは、イソプロペニル基での吸着も起り、ジヒドロ体 (11) および (15) を生成し、同時にロテノン環やジヒドロベンゾフラン環で吸着も起り、水素添加分解物 (12), (16) も生成し、これらはさらに水素添加され、テトラヒドロ化合物 (13), (17) になる。これら化合物は脂環五員環(三員, 四員環も同様) という析線型の特別の立体構造をもっているために、析線のいずれの部分で吸着するかにより水素添加か水素添加分解かいずれかが起ることになる。すなわち吸着状態が異なることにより反応の種類が異なってきたのであって、まことに興味ある例であり、このことはまたいかに立体構造が接触還元のような固体触媒上の反応では重大な影響を与えるかを示すものである。

アリルアルコールを微量のアルカリを加えた Pd-炭またはラネーニッケルを触媒として接触還元するときは、1 mol の水素を吸収しプロピルアルコールを生成するが、濃塩酸 1 滴を加えて Pd-炭で接触還元するときは水素の吸収は約 0.8 mol であってプロピレンを発生したことがわかる¹¹⁾。すなわち微量の鉍酸の存在はアリルアルコール自身でさえ約 20% の水素化分解を起すことを示している。アリルアルコール硫酸エステルカリの水溶液を大過剰のラネーニッケルのアルカリ性水懸濁液に滴下するときははげしくガスを発生し、このガスはその 80% 以上がプロピレンであり、プロパンを少量含んでいることがガスクロマトグラフィーにより示され、またそのガスの発生量は 0.93 mol% であった¹¹⁾。このことはアリルアルコールに強い電子吸引基であり、触媒への吸着基である硫酸基を導入するとアルカリ性でも 90% 以上が水素添加分解を起すことを示している。

硫酸イオンは立体構造をもっているからここに結合したアリル基は触媒に吸着されないような吸着状態 (d) も、アリル基も硫酸イオンもともに吸着した状態 (e, f) も考えられる。(d) の状態で反応すれば筆者らの触媒上の S_N1 イオン反応が起り、(e) の状態では S_{Ni} 型、(f) の状態では S_N2 型反応が起ることになる。

ケイ皮アルコールを Pd で接触還元するときは 3-フェニルプロパノールを生成するほかにフェニルプロパンを伴うことが報告されているが⁴⁴⁾、この物が水素化分解を起すにはコン跡の鉍酸が必要である¹⁵⁾。筆者らも¹¹⁾アルカリを添加した Pd-炭またはラネーニッケルは 1 mol の水素を吸収しフェニルプロピルアルコールを高収率で得られるが、微量の塩酸を加えると水素の吸収は 1.2 mol 程度となり、水素添加分解が 20% くらい起ることを確めた。さらに硫酸エステルでは水素化分解が多くなるが、加水分解も同時に起るために水素添加と水素化分解の割合を明瞭にすることはできなかった。

アリル型窒素化合物は酸素化合物に比較しては起りにくいことは次の例⁴⁵⁾でよくわかるがアリル基に吸着基がつけば起りやすくなる^{46, 47)}。

これはアリル基に結合しているカルボニル基や窒素原子の吸着により、アリル基の炭素と窒素原子の間の電子密度がより減少し、おそらくラジカル開裂反応または S_N1 型反応を起しやすくしているためと考えられる。

III. ビニル化合物の水素添加分解

ビニルエーテルのビニル基にカルボニル基がつくと亜鉛と塩酸で還元しても開裂が起るが⁴⁸⁾接触還元でも起り特に R' がカルベトキシ基のような吸着基であると起りやすい⁴⁹⁾。

この反応もビニル基が水素添加される前に起るものであって水素添加が先に起れば起りにくい⁴⁸⁾。このことはフラボンをラネーニッケルで接触還元すると (18) を生成するが、フラバノンからは β -4-オキシフラバンを得るのみで水素添加分解が起らないことから明らかである²⁸⁾。

ベンゾフラン誘導体ではビニル基にカルボニル基がなくとも 2-位置にカルベトキシ、ベンズイル基がつけば水素添加分解も起るがアセチル基ではほとんど水素添加のみである。これは触媒への吸着力の差によるものと考えられる⁵⁰⁾。この場合もジヒドロ体は水素添加分解を受けない。

ところが 2-位置にフェニル基がついたものは定量的に水素化分解生成物を生ずる。これは 2-フェニルジヒドロベンゾフランは他のジヒドロ体と異なり、ロテノンと同様に主として S_N1 反応で水素添加分解を受けるがためと考えられる^{50, 11)}。

フラン誘導体では2-位置にカルボキシ基がついてもPdやラネーニッケルで100°C以下の温度では水素化分解は起らず水素添加のみ行われ、テトラヒドロ誘導体を生成する⁵¹⁾。しかし2-フェニルフランではPd-炭などでも常温で水素添加分解のみが起り4-フェニルブタノールを定量的に生成し、2-フェニルフラン5-カルボン酸(19)からも δ -フェニル α -オキシバレリアン酸を生ずる⁵¹⁾。このことはこれら化合物も他のフラン誘導体と同様にテトラヒドロフラン誘導体を生成するが、これが生成されると、ただちに斜め上にとびだしたフェニルの強い電子弛緩作用によりカルボニウムとオキサイドアニオンに開裂し S_N1 反応が起るためと考えられる⁵³⁾。

このことは次の事実からも確かめられた。すなわちフラン誘導体は PtO_2 触媒を用い酢酸中で水素化すると水素化分解が起ることが知られているが⁵⁵⁾、(19)をこの条件で接触還元するときは δ -シクロヘキシル δ -バレロラクトンが好収率で得られPd触媒のときと開裂の位置が異なる。これは PtO_2 ではフラン環が先に開裂し1,5間で切断されるがPdでは水素添加してから水素化分解されるがためである⁵²⁾。

このようにフラン誘導体では触媒により常温では水素添加のみを行うものと水素添加分解を主として行うものがあるが、その根本は触媒への吸着によるフランの共鳴の破壊の程度によるものと考えられる⁵²⁾。 PtO_2 はこれが大であるためにフランでは水素化分解を起し、ベンゼン環では常温でも水素化を起すことができる。次に酢酸中 PtO_2 によるフラン誘導体の水素添加分解の位置を調べると次のようであって、平面構造をもつ化学吸着基が置換すると必ず1,2間で切断されるが、立体構造を有する置換基のときはこれが電子吸引基であり、吸着基であっても、また電子弛緩基でも1,5間であり、触媒に吸着するさいの立体的状態によってのみ説明できる。すなわち2または3に立体構造を有する基が置換するとき、2の位置は触媒からはなれるが、5位置は触媒に接近するので触媒からの電子の攻撃は5位置に行われるた

めと考えられる。このように触媒からの距離は最も重要な因子であって、筆者は触媒上の S_{Ni} 型または S_N2 型反応ではその反応速度は反応点の炭素の δ^+ に比例し触媒からの距離の n 乗(n は5~6以上と考えられる)に逆比例するものと考えている⁴³⁾。このことは水素添加の場合も同様である。

3-アセトキシベンゾフランを接触還元するとアセトキシ基が離脱しベンゾフランを生成する⁵³⁾。このことはビニルエーテルであるフラン環よりは、ビニルエステルの方が開裂しやすいことを示している。分子内ビニルエステルであるエノールラクトンは接触還元によりカルボン酸になることはよく知られている。たとえば次のようであり¹⁾、多くの例がある⁵⁶⁾。さらにジエノールラクトンで

あるビフランジオンは水酢中 PtO_2 によっては両方の環が開いてスベリン酸になるが⁵⁷⁾, Pd や Ru, Ni では水素添加のみされたものと一方のラクトン環のみ水素添加分解されたものを生成し, その割合は触媒によっても異なり, また条件によってはアルコールにまでなる⁵⁸⁾。

一種のビニルアルコールと考えられるフェノールおよびその誘導体も水素化分解されるが, エーテルではアルキルエーテルよりはアリールエーテルの方がされやすく⁶⁾, エステルでは触媒に吸着して強い電子吸引作用を示すスルホン酸や硫酸エステルは容易に水素化分解を起し脱ヒドロキシ反応を行うことができる。

これらエステルの中ではトシレート, メシレート, 硫酸エステルの順に反応しにくくなり, 硫酸エステルカリではカルバクロール, チモールなどは常温では水素化分解を起さない。トシレート, メシレートでもこれらのものはフェノールやクレゾールに比較しては反応しにくい, 電子吸引力の比較的弱い硫酸エステルでは, ベンゼン環が触媒に吸着するさい二つのアルキル基による立体障害が明らかに現われたのであって, このように平面構造をもつフェノール誘導体においても置換基の立体妨害により異なる結果を示し, 触媒に吸着するさいの立体障害はきわめて重要な因子であることを示している。

IV. 脱ハロゲン, 脱硫反応その他

芳香環^{62, 63)}や芳香複素環⁶⁾のハロゲンは水素化分解されやすいが臭化イソプロピル, 臭化 α -ブチルなどのハロ

ゲンアルキルのハロゲンは離脱されにくい⁶³⁾。しかし脂肪族ハロゲン化合物でもハロゲンの結合している炭素またはとなりの炭素にカルボニル, カルベトキシなどの化学吸着基が付着するか, あるいは多ハロゲン化合物のハロゲンは離脱しやすくなる⁶³⁾。この事実および bridge head のハロゲンも比較的強い条件では水素化分解されること⁶⁴⁾から接触還元による脱ハロゲン反応はカルボニウムイオン生成反応 ($\text{S}_\text{N}1$ イオン反応) ではなく芳香環やカルボニルなどとハロゲンが触媒に化学吸着し触媒上でラジカルに開裂するか, あるいは δ^+ になった炭素に触媒から電子の移行する S_Ni 型 (特別の立体構造の場合には $\text{S}_\text{N}2$ 型) 反応であるものと考えられる。さらにハロゲンが離脱するとき二分子結合する場合のあることが報告されており^{65, 66)}, 水素添加分解と Wurtz 型反応とは競争反応であって水素を多量に含む触媒では前者が主として起り, 塩素よりも臭素の方が後者の反応が起りやすい⁶⁶⁾。また異性化を起すこともあるから⁶⁷⁾主としてラジカル開裂反応であろう。しかし

触媒により⁷⁹⁾, またハロゲンの種類によっても差がある⁶⁶⁾。

不対電子をもつイオウ原子を含む有機化合物は大過剰のラネーニッケルと酒精中煮沸すると容易に脱硫が行われる⁶⁸⁾。この反応は化学構造の決定, 有機物の精製のみならず種々の合成反応にも利用されている。この反応も水素化分解と Wurtz 型反応との競争反応であり⁶⁹⁾, ラジカル開裂反応と考えられている⁷⁰⁾。また bridge head のイオウも離脱されるから⁷¹⁾カルボニウムイオン生成機構は適当でないように思われるが, 脂肪族のイオウ化合物も脱硫反応が起りハロゲンよりも反応しやすい。これはイオウの方がハロゲンよりも触媒に強く化学吸着するためであり, この場合には $\text{S}_\text{N}1$ イオン反応の可能性がある⁸⁾。カルボニル基をチオアセタールまたはケタールとしてから本反応を行うとアルデヒドをメチル基にケトンをメチレン基に変えることができ⁷²⁾, チオエステルからアルデヒドが合成され⁷³⁾, またチオフェン誘導体の脱硫により種々の脂肪族化合物が得られる⁷⁴⁾。さらに本反応は石油留分の脱硫精製にも応用され⁷⁵⁾, ラネーニッケルのみならずモリブデン酸コバルトなども触媒として用

いられているが⁷⁶⁾、イオウ化合物の中で最も反応しやすいのはメルカプト基であり、二硫化物、硫化物、チオフェンの順に安定となる。⁷⁶⁾

以上のほか N-O, N-N 結合のように不対電子をもった原子間の結合は水素化分解を受けやすい。これは不対電子が触媒の d-軌道のあき間に入り、化学吸着されこれら原子間がより分極するからラジカルに開裂するためと考えられる⁸¹⁾。

C-C 間の結合は比較的切断されにくい、シクロプロパンやシクロブタンのように歪のかった環は比較的容易に水素化分解される。またベンジル基にアルデヒド基の結合したものは脱一酸化炭素の反応が起りやすい。これらについては文献 6, 8, 9 を参照されたい。

V. 水素添加分解の立体化学と立体特性反応

すでに述べたようにシスとトランスの化合物で、一方は水素添加分解されるが他方はされず、また平面構造のフェノール誘導体でさえ、核に置換したアルキル基は反応を妨害することなどは化学構造のみならず、立体構造がきわめて重大な影響を与えることを示し、この反応の立体化学を明らかにすることは重要なことであり、またこれからこの反応の機構がわかれば水素添加、水素交換反応さらに一般固体触媒上の反機構を明らかにすることができ、さらに反応分子と触媒表面の立体構造との関係を明らかにすることができれば、これから立体特性重合反応の機構や酵素の作用に対しても推論を下すことができるものと思われる。このような目的で筆者らは光学活性アトロラクチン酸エチル誘導体 (20) の水素化分解の研究を行ってきた。すでに Ott は⁷⁷⁾ α-クロル、α-フェニルプロピオン酸 (20, X=Cl) の光学活性体を Pd-炭

を触媒として接触還元して得られた α-フェニルプロピオン酸 (21) と亜鉛と酢酸で還元して得られたものと、その立体配置が異なることをのべているが当時は (20) と (21) の絶対配置が不明であったので、いずれがワルデン反転であるかはわからなかった。Bonner らは⁷⁸⁾ (20) を酒精中大過剰のラネーニッケルと煮沸する方法で、水素化分解して得られた (21) の立体配置は (20) の化学構造により異なることを報告している。筆者の研究室の今泉も⁷⁹⁾多くの誘導体 (20) につきラネーニッケルで室温で接触還元し得られた (21) の光学的性質を調べた。その結果を表 1 に示す。

(20) の X が不対電子をもつイオウまたは塩素のときはほとんど完全にラセミ化した (21) が得られるが SO₂Ar, OH, OR, OAr のときは約 90% も光学活性を保持し、しかも OH, OR のときは同一の立体配置であるが OAr, SO₂Ar のときは必ずワルデン反転したものが得られた。これらの結果から筆者らは⁸⁰⁾接触水素添加分解の機構を提出した。すなわち X が強い化学吸着基であるチオエーテル、スルフォオキシドおよび塩素 (これらは触媒毒である) の場合にはこれらの基で触媒に強く吸着し、フェニルおよびカルベトキシも化学吸着するために電子を引き合い C-X 間がラジカルに開裂し生成した炭素ラジカルはフェニルとカルベトキシ基の吸着により、触媒上に直立するためにここに水素が結合するときラセミ化を起す (ラジカル開裂反応)。もしも不斉炭素に化学吸着基が存在せず X が強い化学吸着基の場合 (脂肪族チオアルコール、チオエーテルなど)、または X の吸着力は弱くとも強い電子弛緩基が触媒に吸着されないで存在する場合 (ロテノンなど) には C-X 間の電子は X に強くかたよることになるから、カルボニ

表 1

(20) の X	(21) の光学 活性保持率 (%)	(21) の 立体配置	(20) の X	(21) の光学 活性保持率 (%)	(21) の 立体配置
OH	90	保 持	OCOCH ₃	67	反 転
OCH ₃	83	"	OCOC ₂ H ₅	82	"
OC ₂ H ₅	90	"	OCOC ₆ H ₅	34	"
OCH ₂ C ₆ H ₅	87	"	SC ₂ H ₅	0	—
OC ₆ H ₅	90	反 転	SC ₆ H ₅	0	—
OC ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	92	"	SC ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	0	—
OC ₆ H ₄ CH ₃ (o)	96	"	SO ₂ C ₆ H ₅	81	反 転
OC ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	92	"	SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	75	"
OC ₆ H ₄ OCH ₃ (o)	94	"	Cl	0	—
OC ₁₀ H ₇ (β)	91	"	Cl (Pd-炭)	19	保 持

ウムイオンと X アニオンになるであろう。この場合もラジカルの場合と同様に光学活性体ではラセミ化を起す (S_N1 イオン反応)。水素分子は触媒上でその電子を触媒の d-軌道のあき間に挿入し H⁺ と電子とになっており、ラジカルには触媒から e⁻ + H⁺ が、カルボニウムには 2e⁻ + H⁺ として移行するものと考えられる (これらを生成したときはこのほかに水素分子自身との反応も起るかも知れない)。次にスルホンや酸素化合物は通常は触媒毒でなく、

それらの吸着はサルファイドのように強くないから、(20)が触媒に吸着しても C-X 間の開裂は起らず、電子密度を減少し不斉炭素は $\delta+$ になり、ここに触媒から $e + H^+$ または $2e + H^+$ が移行して初めて C-X が開裂するために光学活性を保った (21) が生成される。このさい三つの化学吸着基が触媒の同一面に吸着しているならば (g), 同一触媒面から電子が移行するから (21) の立体配置は (20) と同一であるはずであり、事実 X が OH, OR のときは三つの吸着基が同一触媒面に無理なく吸着されるためにかかる吸着状態をとりやすく、主として同一の立体配置をもった (21) が得られている (触媒上の S_Ni 型反応)。

ところが X が OAr のときは、これは平面構造であり、この面全体で触媒の面に化学吸着するとカルベトキシとフェニル基がこれと同一触媒面に吸着するには、立体障害があり、したがって分子の触媒への吸着は不充分であり、不斉炭素の触媒からの距離は立体障害のないものに比べては遠ざかり、またその $\delta+$ も小であるから反応しにくい。しかし触媒表面がきわめて凹凸の多いものであるなら (h) のように OAr で触媒の一つの面に吸着し、カルベトキシとフェニル基が他の触媒面に吸着することはその立体構造上起りやすく、この場合には吸着基間の立体障害はないので吸着は十分に行われ、不斉炭素はカルベトキシなどの吸着した面に接近するから、この面から電子が移行し OAr を他の面に追い出しワルデン反転が起る (触媒上の $S_N 2$ 型反応)。アリアルスルホン誘導体も酸素原子とアリアル基で吸着すれば、このような吸着状態をとることはその立体構造上アリアルエーテルの場合よりさらに起りやすい。これらの化合物が約 90% も光学活性を保っていることはラネーニッケルではこのような吸着状態を非常にとりやすく、しかも一面吸着の状態では相当に反応しにくいためと考えられる。ところが酢酸エステルや安息香酸エステルでは反転であるが、その光学活性の保持率が悪く特に後者は小さい。このことはエステルでも立体障害はあるが、エステルは OAr に比べその吸着力が強いために、一面吸着状態でも相当に反応し立体配置を保持したものも生成されるためと考えられる。このほかに二面吸着して一部はラジカル開裂反応が起る可能性もある。このことは $X = NHAr$ のときも同様である。酢酸エステルよりも安

息香酸エステルの方が水素化分解を起しやすいことは前にも述べた。以上の結果から水素添加分解の機構は次のようであって化学構造、立体構造、触媒の種類、および反応条件によっても異なり、またこれらの機構が同時に起り、典型的の場合に一つの機構で進行する。

最近 Tamelen らは⁷¹⁾シクロヘキサン誘導体の硫化物およびスルフォンのシスおよびトランス化合物の脱硫反応を行い、いずれからシス、トランスの混合した反応生成物が得られること、および bridge head のイオウもラネーニッケルと煮沸することにより、脱硫できることから脱硫反応の機構として、従来考えられているラジカル反応のほか、カルボニウムイオン生成機構および S_Ni 機構も考慮されることを報告している。

さらに Weitkamp は⁸¹⁾ 1,8-*p*-menthylene sulfide (22) は容易に脱硫反応を起しシスおよびトランスの *p*-メンタンを生成するゆえに硫化物の脱硫反応は主としてラジカルを生成してから進行すると考えられるが 1,8-*p*-menthylene sulfone (23) はプロピルアルコール中ラネーニッケルと煮沸することにより脱硫され、生成する *p*-メンタンはシスのみであることから立体構造の反

転が起ったことは明らかであり, S_N2 機構で進行することを主張している。しかしその理由については述べて

いないが, これらの事実は筆者らの機構を裏づけるものであって化学構造により, また立体構造により機構が異なることを示している。(23)は触媒毒でなく次のような立体構造を有するためスルホン基で触媒に吸着したときスルホン基の大なることと C_1 のメチル基の立体障害によりこの触媒面からは遠ざかるが, 下側の触媒面には接近するから, この面から電子が移行することになり反転したシス化合物が得られるものと考えられ筆者らの二面吸着の考えによりきわめて明解に説明できる。

ラネーニッケルは Ni-Al 合

金を溶解して製造した触媒であるからその表面が凹凸のきわめて多いものであることは考えられ, したがって二面吸着のできる可能性もきわめて多く立体構

造の反転が起りやすいものと思われる。しかし触媒によってはいくら一面に吸着したのでは立体障害があったり, 反応点の距離がはなれるからといって二面吸着のできる場所の少ない触媒では二面吸着の起る可能性は小である。このような触媒では立体構造を保接したものの生成割合が大であるか, あるいは触媒作用はきわめて弱く長時間かかり二面吸着できる場所で初めて反応するような触媒もあるであろう。これらのことを確めるために Pd-炭, Pd- Al_2O_3 , 安定化ニッケルなど触媒を変えての研究を行った。その結果を表 2⁽²²⁾, 表 3⁽²³⁾ に示す。

以上の結果は同じ光学活性の (21) を使用しラネーニッケルでは前と同様に 90% の保持率で反転したものを得るのに Pd-炭では Pd の担体に対する濃度がうすい 1% では (21) の立体配置は保持であり, 活性の保持率は 5% Pd-炭では減少するが 10% になると反転し, 濃くなるにしたがいその割合大となり, 担体のない Pd ではかえって減少している。この関係は Pd- Al_2O_3 でも同一であるが 2% から反転を始めている。このことは担体に対し Pd の濃度がうすいと比較的担体の表面に近い状態に Pd が沈着するが濃くなるにしたがい Pd の上に Pd が沈着して結晶が成長し山をつくり, したがって谷

表 2

L 体 $[\alpha]_D^{25} + 6.17^\circ\text{C}$ (アルコール)
(光学純度 44.6%)

触媒	生成した (21) の $[\alpha]_D$	(21) の光学純度	(21) の光学活性保持率	立体配置
1% Pd-炭	-20.79	28.8	65	保持
5% Pd-炭	-15.07	20.9	47	"
10% Pd-炭	+ 2.00	2.8	6	反転
25% Pd-炭	+ 5.92	8.2	18	"
50% Pd-炭	+ 9.53	13.2	30	"
75% Pd-炭	+ 15.88	22.0	49	"
90% Pd-炭	+ 24.80	34.3	77	"
100% Pd	+ 13.92	19.4	44	"
5% Pd-BaSO ₄	+ 14.19	19.7	44	"
Raney Ni	+ 29.03	40.2	90	"
強力安定化 Ni*	+ 31.12	43.1	97	"
安定化 Ni(K)*	+ 31.91	44.2	99	"
安定化 Ni(R)*	+ 31.61	43.8	98	"
U-Ni-B	+ 32.10	44.4	99	"

* 理化学研究所山中龍雄博士から寄贈されたものを使用した。

表 3

(20) → (21)

D 体 $[\alpha]_D^{25} - 6.99^\circ\text{C}$ (アルコール)
(光学純度 49.5%)

触媒	生成した (21) の $[\alpha]_D$	(21) の光学純度	(21) の光学活性保持率	立体配置
0.2% Pd- Al_2O_3	+ 11.18	15.5	31	保持
0.5% Pd- Al_2O_3	+ 5.23	7.3	15	"
1% Pd- Al_2O_3	+ 1.08	1.5	3	"
2% Pd- Al_2O_3	- 5.86	8.1	16	反転
5% Pd- Al_2O_3	- 25.35	35.1	71	"
10% Pd- Al_2O_3	- 27.06	37.5	76	"

ができ触媒表面の凹凸が増加し二面吸着できる場所が増加してくるためと考えられる。また Pd-炭よりも Pd- Al_2O_3 の方が小さい濃度で反転することは, 活性炭の方が Al_2O_3 よりも表面積が大であるためであろう。安定化ニッケル, 漆原ニッケルなどではほとんど 100% 近い反転生成物が得られている。これらの触媒の方が新しく製造したラネーニッケルの表面より細孔が多いとは考えられないから, これら触媒は新しいラネーニッケルに比べ, その作用が幾分弱く一面吸着のような不充分的吸着状態ではもはや反応しないためにきわめて高度の立体特性反応を起したものであると思われる。このことは 5% Pd-炭をキノリンで被毒してから使用すると約 70% の活性の保持率で反転したものが得られること⁽²⁴⁾からも支持され

る。これらのことは現在研究中であるが、一定の吸着(または結合)状態のみで反応する触媒を用いれば高度の立体特性反応を行うことができることを示し、典型的な酵素の立体特性触媒作用の機構とも考えられ、また立体特性重合反応の根本機構であろう。また *p*-アニシルエーテル (20, $X=O-C_6H_4-OCH_3$ (*p*)) では 1% Pd-炭でも 53% の光学活性の保持率で反転した (21) を得た²³⁾。このことはフェニルエーテルより、アニシルエーテルの方が反転生成物が得られやすいことを示している。これは *p*-に置換したメトキシ基も化学吸着するため、アニシル基が触媒の一つの面に平行に吸着するため自ら不斉炭素は上にあがり二面吸着されやすく、また一面吸着では大きな立体障害があるためと考えられ、分子の化学構造のわずかの差も吸着状態に大きな影響を与えることを示している。また脂環五員環などのように特別の立体構造をもったものは、吸着状態により反応機構を異にし、ビニルやイソプロペニル基などがここに存在するときは吸着状態により水素添加が起るか、水素添加分解が起ることはすでにのべた。

このように固体触媒上の反応は触媒に吸着されることが根本であるために、触媒にどのように吸着されるかということが最も大切なことであって、これにより反応機構が異なったり生成物の立体配置も変化してくる。固体触媒でなく溶解している触媒でも、触媒が立体構造をもっているならば同様のことが起り、触媒の立体構造が一定であるならば同じ化学構造の分子でも、その立体構造により触媒に配位し得るものと配位し得ないものがあることになり、触媒の高度の選択性が現われ、高度の立体特性反応を起すことになる。これが生体触媒であろう。また一定の立体構造をもつ触媒ではこれにプロピレンのような非対称構造の分子が配位するとき、配位のしかたに選択性が現われることが考えられる。一定の立体構造の細孔のみをもつ金属触媒を製造することは困難であるが、金属錯化合物では可能であって、立体特性重合反応触媒はこれに属するものと思われる。さらに光学活性金属錯化合物の触媒が製られるならば、不斉重合反応も可能になるものと考えられ metal complex 触媒の研究の発展が期待される。

文 献

- 1) 日比野ら, コールタール **8** 4 (1956); **10** 472 (1958)
安東ら, コールタール **10** 269, 467 (1958)
- 2) 安井, 昭石技報 **2** 1 (1958); 長田, 同誌 **2** 95 (1958); 石丸, 日石技報 **7** 481 (1958); 斯波, 触媒 **1** 49 (1959); 石油学会誌 **2** 441 (1959); 谷水, コールタール **11** 561 (1959)
- 3) H. Adkins "Reaction of Hydrogen" p. 97
- 4) 村田, 化学工業 **10** 808 (1959)
- 5) T. F. Dovman *Ind. Eng. Chem.* **50** 1677 (1958)
H. Matsui, A. Amano, H. Tokuhisa, *Bull. Japan Petelo. Inst.* **1** 64 (1959)
H. Tsutiya, A. Hashimoto, H. Tominaga, S. Masamune, *ibid.* **1** 73 (1959)
- 6) 三井, 有機化学の進歩 **13** 集 57 (1959)
- 7) 三井, 理研集報 **20** 529, 533, 540, 549, 695, 708 (1941)
- 8) 三井, 有機反応機構の進歩 2 集 (印刷中)
- 9) 服部, 化学の領域 **13** 704 (1959)
- 10) U. H. Hartung, R. Simonoff, *Organic Reaction* **7** 263 (1953)
- 11) 三井, 斎藤, 日本化学会東北地方大会講演 (1959)
- 12) K. Kindler, *Ber.* **74** 315 (1941)
- 13) K. M. Rosenmund, E. Karg, *ibid.* **75** 1850 (1942)
- 14) R. H. Baker, K. H. Cornell, M. J. Cron, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1490 (1948)
- 15) S. Nishimura, K. Mori, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32** 103 (1959); S. Nishimura, *ibid.* **32** 1158 (1959)
- 16) 三井, 笠原, 遠藤, 日化 **75** 234 (1954)
- 17) 落合, 勅使原, 薬学雑誌 **65** A 1 (1945)
- 18) 落合, 林, 同誌 **67** 15 (1947)
- 19) E. Hayashi, H. Yamanaka, K. Shimizu, *Chem. Pharm. Bull.* **7** 141 (1959)
- 20) E. Hayashi, H. Yamanaka, K. Shimizu, *ibid.* **6** 325 (1958)
- 21) H. Yamanaka *ibid.* **7** 158 (1959)
- 22) 東野, 薬学雑誌 **79** 831 (1959)
- 23) 三井, 彦坂, 斎藤, 日本化学会 第 13 年会講演 (1960)
- 24) 三井, 今泉, 楠目, 日化 **75** 1065 (1954)
- 25) R. Simonoff, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2073 (1947)
- 26) 三井, 竹内, 日本化学会第 13 年会講演 (1960)
- 27) 三井, 幾石, 日化 **71** 203 (1950)
- 28) 三井, 井上, 笠原, 日化 **72** 339 (1951)
- 29) 三井, 笠原, 日化 投稿中
- 30) 三井, 笠原, 日化 **79** 1332 (1958)
- 31) 三井, 今泉, 日化 **75** 974 (1954)
- 32) 三井, 有合化 **17** 640 (1959)
- 33) 三井, 斎藤, 日化 **81** 289 (1960)
- 34) 三井, 斎藤, 真室, 日化 **81** 292 (1960)
- 35) M. L. Wolfrom, R. A. Gibbons, A. J. Hagand, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5043 (1957)
- 36) F. Zymalkowski, *Arch. Pharm.* **287** 505 (1954); *C.A.* **52** 5407 (1958)
- 37) 内藤, 上野, 薬学雑誌 **79** 1277 (1959)
T. Sakuragi, *J. Org. Chem.* **23** 129 (1958)
- 38) 亀谷, 福本, 野村, *Chem. Pharm. Bull.* **6** 467 (1958)
- 39) C. Schöpf, *Ann.* **452** 237 (1927)
- 40) A. Butenandt, *ibid.* **464** 267 (1928); F. B. La Forge, L. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **51** 2574 (1929); 武居, 小出, 宮島, *Ber.* **63** 508 (1930);

- 理研報 9 1 (1930); 武居, 宮島, 大野, *ibid.* 66 479 (1933); *ibid.* 12 239 (1933)
- 41) H. L. Haller, P. S. Schaffer, *J. Am. Chem. Soc.* 55 3494 (1933)
- 42) H. L. Haller, F. B. LaForge, *ibid.* 54 1988 (1932); 武居, 宮島, 大野, *Ber.* 65 279 (1932); 理研報 11 24 (1932); 宮島, “デリス” 朝倉書店 (1944) p. 85~105 参照
- 43) 三井, 第7回触媒討論会講演集 p. 9 (1958)
- 44) R. Baltzly, J. B. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* 65 1988 (1943)
- 45) B. E. Bergmann, H. Heimhold, *J. Chem. Soc.* 1365 (1935)
- 46) P. S. Bailey, R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* 67 2232 (1945)
- 47) N. J. Leonard, F. P. Hauck, *ibid.* 79 5279 (1957)
- 48) A. Kötz, E. Schaeffer, *J. Prakt. Chem.* 88 604 (1913)
- 49) R. H. Baker, P. C. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 66 343 (1944)
- 50) 三井, 今泉, 熊谷, 山岸, 日化 79 1432 (1958)
- 51) 三井, 石川, 竹内, 日化 81 286 (1960)
- 52) 三井, 竹内, 日本化学会東北地方大会講演(1959)
- 53) R. L. Shriner, *J. Am. Chem. Soc.* 60 1418 (1938), 61 2705 (1939)
- 54) P. Z. Smyrniotis, H. T. Miles, E. R. Stadtman, *ibid.* 80 2541 (1958)
- 55) T. L. Jacobo, N. Takahashi, *ibid.* 80 4865 (1958)
- 56) M. S. Newman, C. A. Vanderwolf, *ibid.* 67 233 (1945); J. Meinwald, *ibid.* 76 4571 (1954)
- 57) J. C. Sauer, R. D. Cramer et al., *ibid.* 81 3679 (1959)
- 58) H. E. Holmquist, J. C. Sauer et al., *ibid.* 81 3681 (1959)
- 59) 三井, 今泉, 日化 79 1436 (1958)
- 60) 三井, 渡辺, 今泉, 日化 79 1442 (1958)
- 61) 三井, 斎藤, 山口, 日化 81 789 (1959)
- 62) H. Kämmerer, *Chem. Ber.* 91 1376 (1958)
- 63) R. Baltzly, A. P. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* 68 261 (1946)
- 64) H. Stetter, O. E. Bänder, W. Neumann, *Chem. Ber.* 89 1922 (1956)
- 65) F. R. Mayo, M. D. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.* 71 776 (1949)
- 66) 磯貝, 日化 80 1028 (1959)
- 67) H. Kwast, G. Null, *J. Am. Chem. Soc.* 80 248 (1958)
- 68) T. Bougault, E. Cattelain, P. Chafrier, *Compt. rend.* 208 657 (1939); R. Mozingo, du Vigneaud, *J. Biol. Chem.* 146 475 (1942)
- 69) R. Mozingo, D. E. Wolf et al., *J. Am. Chem. Soc.* 65 1013 (1943)
- 70) H. Hauptmann et al., *J. Am. Chem. Soc.* 72 702, 710 (1950), 80 5832 (1958); W. A. Bonner; *ibid.* 74 1034 (1952)
- 71) E. E. Van Tamelen, E. A. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* 81 2160 (1959); L. F. Fieser, H. Heymann, S. Rajagopalan, *ibid.* 72 2307 (1950)
- 72) M. L. Wolf from, J. V. Karabins, *J. Am. Chem. Soc.* 66 909 (1944); L. F. Fieser, *ibid.* 76 1945 (1954)
- 73) M. L. Wolf from, J. V. Karabins, *ibid.* 68 1455 (1946); H. J. Bestmann, H. Schulz, *Chem. Ber.* 92 530 (1959)
- 74) G. M. Badger et al., *J. Chem. Soc.* 4163 (1954); 616 (1956); 1652, 3862 (1957)
- 75) 赤井, 藤森, 石油協会誌 2 520 (1959)
- 76) 土屋, 橋本, 富永, *ibid.* 2 485 (1959)
- 77) E. Ott, K. Krämer, *Ber.* 68 1655 (1935)
- 78) W. A. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.* 74 1034, 5086 (1952); W. A. Bonner, J. A. Zderic, G. A. Casaletto, *ibid.* 74 5089 (1952); W. A. Bonner, J. A. Zderic, *ibid.* 78 3218 (1956)
- 79) 今泉, 日化 77 1511 (1956), 78 172 (1957), 80 336 (1959), 81 627, 631, 633 (1960), 日本化学会第13年会講演 (1960)
- 80) 三井, 今泉, 日化 77 1516 (1956)
- 81) A. W. Weitkamp, *J. Am. Chem. Soc.* 81 3434 (1959)
- 82) 三井, 今泉, 触媒討論会講演集 p. 73 (1959)
- 83) 三井, 今泉, 有機反応機構討論会 (1959); 三井, 今泉, 触媒討論会講演集 p. 59 (1960)
- 84) 三井, 今泉, 未発表
- 85) H. A. Smith, J. F. Fuzek, *J. Am. Chem. Soc.* 71 415 (1949); H. A. Smith, J. B. Couley, W. H. King, *ibid.* 73 4633 (1951)