反応試薬としての有機アルミニウム化合物

馬 場 義 雄*

Organoaluminum Compounds as a Reagent for Synthesis

Yoshio BABA

I. 緒 言

K. Ziegler によって開発された有機アルミニウム化合物, 特にトリエチルアルミニウムはこれが, オレフィンの重合触媒となることおよび, 工業的規模で生産し得ることの二つの特長を持つため, その後多くの人々によってその利用面が研究され, これに伴ってこのような方面の文献の紹介を目的とする綜説も多数発表されているが, 有機アルミニウム化合物を反応試薬として取り扱った研究の紹介は, 今まで余り見られなかったので, 還元剤としての有機アルミニウム化合物, および, 有機アルミニウム化合物とカルボニル化合物, 酸素, 炭酸ガス, 酸塩化物, イオウ化合物, 窒素化合物等との反応に関する報告をとりまとめて紹介する。

II. 有機アルミニウム化合物の構造と反応性に関する一般則¹⁾

有機アルミニウム化合物の反応性については, 次のような一般則が知られている。

(1) Al の三つの共有結合が, 炭素, もしくは炭素および水素のみで満たされているもの, たとえば AlEt_3 , Et_2AlH のごときものが最も反応性が強い。Al の 1 個または 2 個の共有結合が, 炭素, 水素以外の原子と結合すると, たとえば Et_2AlCl , EtAlCl_2 のごときものは, 反応性がいちじるしく低下する。したがって, 穏和な反応条件でも AlR_3 とは反応するが, R_2AlX , RAlX_2 (X は C, H 以外の原子) とは反応しないものがある。

しかし, Al の共有結合の二つまでが al-C 結合 (al = $\frac{1}{3}\text{Al}$) を持ち, 1 ケのみが, C, H 以外のものと結合している $\text{R}_2'\text{AlX}$ 型の化合物 (X = $-\text{NR}_2$ は例外) は, 触媒として AlR_3 を加えると, $\text{R}_2'\text{AlX}$ の al-R' も反応に与るようになる。この場合, 反応に与るものは AlR_3 , R' であり, このものは AlR_3 と $\text{R}_2'\text{AlX}$ との会合にも

とずくアルキル基交換反応によって供給される。

Al の三つの共有結合のうち, ニツまでが, C, H 以外の原子と結合した $\text{R}'_2\text{AlX}$ では AlR_3 を加えてもこのような反応性の増加をはかることはできない。その理由は, 触媒として AlR_3 を加えると, AlR_3 は次式のごとく AlR_2X になってしまうためである。

(2) 反応は先づ Al の電子欠損にもとずいて, いわゆる N-S 反応によって開始する。したがって etherate, trialkyl aminate とか, MAlR_4 , MAlR_3X (M = metal) 型の複化合物のごとく, 電子欠損の満たされた化合物ではいちじるしく反応性が低下する。

(3) al-C 結合と, al-H 結合との間には, 次式のごとき平衡が存在する。

(4) al-C, al-H 結合のいずれも, 炭素-炭素二重結合および三重結合に付加し得る。また al-C の $\text{C}=\text{C}$ に対する付加反応はある程度可逆的である。

III. 還元剤としての有機アルミニウム化合物

1. 炭素-炭素二重結合, および三重結合の還元

$\text{C}=\text{C}$, および $\text{C}\equiv\text{C}$ の還元には, dialkylaluminumhydride (R_2AlH) または triisobutylaluminum のごとく容易にオレフィンを放って R_2AlH を生ずるような trialkylaluminum が用いられる。

* 資源技術試験所 (埼玉県川口市寿町 188)

$$\longrightarrow \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \quad (77\%)$$

その他

α -amylcinnamic aldehyde, $\text{PrCH}=\overset{\text{Et}}{\text{C}}\text{-CHO}$, PhCOPh fluorenone, camphor, $\text{AcC}_6\text{H}_{11}$, PhCH_2COMe , および capric-, sebacic-, benzoic-, terephthalic-Me ester, $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Me}$ 等を還元して, 対応するアルコールを得た¹⁰⁾.

iii. $(\text{PrCHMeCH}_2)_2\text{AlH}$ を用いた還元例⁸⁾

iv. $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ による還元例⁸⁾

alcohol (87%)

3. ニトリル, 酸アミド, エーテル等の還元

i. ニトリルの還元 ニトリルの $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合は, dialkylaluminum hydride, triisobutylaluminum, または $(i\text{-Bu})_2\text{AlNaH}_2$ 等によって還元することができる。

ニトリルの, Et_2O , heptane, C_6H_6 等の溶液に R_2AlH を加え ($0\sim 50^\circ\text{C}$), 生成した aldimine を氷冷した希硫酸または希酢酸で分解すれば, 対応するアルデヒドを得ることができる。

この場合, 還元に与るものは al-H のみで, al-($i\text{-Bu}$) は反応に関与しない。たとえば, PhCN を還元する場合, $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ を 1, 2, 4 mol 用いた場合の PhCHO の収率は, それぞれ 90%, 82%, 68% であり, 副生成物は PhCH_2NH_2 である。また, ニトリルの還元でアルデヒドを得るのが目的の場合には, $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ の方が, LiAlH_4 よりも選択性のあることが知られている⁹⁾。

(a) $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ 還元によるアルデヒドの合成例^{13), 14)}

(b) $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ (1), $(i\text{-Bu})_2\text{AlNaH}_2$ (2), $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ (3) 還元によるアミンの合成

ニトリルの還元によってアミンを得るためには, (1) をニトリルに加えて生成した $\text{RCH}=\text{NAl}(i\text{-Bu})_2$ を, 高温 ($180\sim 300^\circ\text{C}$) に加熱すると, 激しく分解してイソブチレンを放出して, 対応するアミンが生成する¹⁵⁾。

ii. 酸アミドの還元による、アルデヒドまたはアミンの合成 酸アミドのエーテル溶液に、低温で $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ のエーテル溶液を加えた後、希硫酸で分解すれば対応するアルデヒドを得ることができる。

たとえば、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONMePh}$ (6.75 g) $-\text{Et}_2\text{O}$ 溶液を 0°C に冷却しつつ $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ (6.1 g) $-\text{Et}_2\text{O}$ 溶液を 0.5 hr. のうちに加え、15 min 後、希硫酸で分解すると、caprylaldehyde を 56% の収率で得ることができる。このさい、少量の $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NMePh}$ が副生する¹⁷⁾。

同様な方法で、 $\text{PhCH}_2\text{CONMePh}$, PrCONEtPh , $i\text{-BuCONMe}_2$, $i\text{-BuCONEtPh}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CONMe}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CONEtPh}$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONMe}_2$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONEtPh}$, PhCONMe_2 , PhCONEtPh , PhCONMePh , nicotinic acid diethylamide, azelaic acid diethylamide, phthalic acid methylanilide, oleic acid ethylanilide, $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CONEtPh}$, $p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{CONEtPh}$, $\text{PhCH}_2\text{CONMePh}$ などから、25~70% の収率で対応するアルデヒドを得ることができる¹⁷⁾。

酸アミドの還元によって、対応するアルデヒドを得るためには、上述のごとく、アミド 1 mol に対し約 1.5 mol の $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ を用いるが、アミンを得るためには、 $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ の使用量を増加 (約 2.5 mol まで) する必要がある。また、反応温度は、アルデヒドを目的とする場合には、 0°C 以下に保つ必要があるが、アミンを目的とするさいには反応温度を高くする (Et_2O の沸点)。

たとえば、 PhCONEt_2 (4.4 g) $-\text{Et}_2\text{O}$ 溶液に $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ (10.6 g) $-\text{Et}_2\text{O}$ 溶液を加え、1 hr. reflux した後、加水分解すると 91% の収率で $\text{PhCH}_2\text{NEt}_2$ が得られる¹⁷⁾。

同様な方法で、 PhCONMe_2 , nicotinic acid diethylamide, $i\text{-BuCONMe}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CONMe}_2$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONMe}_2$, caprolactam, isobornylbenzamide などの還元によって、対応するアミンを得ることができる¹⁷⁾。

酸アミドを、 $(i\text{-Bu})_2\text{AlNaH}_2$ で還元してもアミンを得ることができる¹³⁾。

iii. R_2AlH による azomethine の還元^{18,19)} R_2AlH は azomethine の $\text{C}=\text{N}$ 結合に直接付加する。たとえば quinoline (1), iso-quinoline (2), 型化合物を還元して、di-または tetrahydro 化合物を生ずる。す

なわち、1 mol の $\text{RCH}=\text{NR}'$ に 1 mol の $\text{R}_2'\text{AlH}$ を付加させると、まず dialkylaluminum amide, $\text{RCH}_2\text{N}(\text{AlR}_2')_2$ (3), を生じ、これは加水分解すれば、 $\text{R}'\text{H}$ を放って $\text{RCH}_2\text{NHR}'$ を与える。また、付加物 (3) を 100°C 以上に加熱すると、N のところで開裂し、(1) はオルト置換アニリン誘導体を、また (3) はフェネチルアミン誘導体を生ずる。

なお (3) は、第二アミン R_2NH と AlR_3 または $\text{R}_2'\text{AlH}$ との反応によっても生成するが、この反応は、同時に生成する $\text{R}'\text{H}$ または H_2 のガス量測定による、 AlR_3 または $\text{R}_2'\text{AlH}$ の分析に利用される²⁰⁾。

また、 R_2AlH 2 mol と、1 mol の azomethine 類とが作る着色複化合物は、滴定および可視部吸収スペクトル分析に利用される^{20,21)}。

$(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ または Et_2AlH による azomethine の還元例¹⁸⁾

iv. AlR_3 , R_2AlH によるオルトエステル、アセタール、エーテル類の還元的開裂

(a) AlR_3 は allyl 基に結合する C-O, C-N, C-S

結合を還元的に開裂する²³⁾。

(b) $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ は、オルトエステル、アセタール、エーテル等の C-O 結合を還元的に開裂する²²⁾。

cyclohexane ethylene ketal

acetophenone ethylene ketal

IV. 有機アルミニウム化合物と、カルボニル化合物との反応

1. アルデヒドとの反応 H. Meerwein などは、 $\text{AlEt}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ と種々のアルデヒド類との反応を行い、多くの場合、カルボニル基の還元と al-Et 基の付加との双方が起り、その結果、第一、二アルコールの混合物の得られることを報告した⁴⁾。

なお、このさい反応に与るものは、 AlEt_3 の3ケの al-Et の内の1ケのみであるとし、また、H. Gilman らも²⁵⁾、 AlR_3 の反応性は RMgX のそれよりもいじりくしく低いことを報告している。

馬場、肥沼は²⁶⁾、アルデヒド過剰の条件で AlEt_3 と各種アルデヒドとの反応、および N -メチルアニリンの存在下における、アルデヒドと AlEt_3 との反応に検討を加えた結果、

1) アルデヒドと AlEt_3 との反応では、カルボニル基の還元および al-Et の付加によって、第一、二アルコールが生成する他に、ケトンおよびエステルが副生す

る。

2) 第一アルコールの生成は、 $\text{al-C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{al-H} + \text{C}_2\text{H}_4$ のとき反応から供給される al-H 基が直接カルボニル基に付加するのではなく、グリニヤ反応の場合と同様な還元機構をとるものである。

3) エステルの生成は、アルデヒドが過剰となるにつれて増加し、 AlEt_3 を触媒量用いた場合には、これが主反応となる。また、このような反応条件では、 AlEt_3 の al-Et 基は三ケとも反応に与る。

4) エステルが生成するさい、触媒となるものは al-H 結合であり、グリニヤ試薬またはアルコラートを触媒とした場合にも、真に循環使用される触媒は、金属水素結合である。

ことを明らかにした。

Chemische Werke Hüls A.-G. は²⁷⁾、aluminum haloalkyl および aluminum alkoxide の存在、もしくは不存の下に、脂肪族アルデヒドを AlR_3 によって二量化し、対応する脂肪酸エステルを製造する方法を発表している。

Léone Groizeleau は²⁸⁾、alkylaluminum sesquihalide とアルデヒドとの反応を行い、対応する二級アルコールを低収率で得ている。

2. ケトンとの反応 trialkyl-aluminum とケトン類との反応に関する報告はほとんど発表されていないが、馬場、肥沼は²⁹⁾、各種ケトンと AlEt_3 との反応に検討を加えた結果、

1) カルボニル基に隣接したメチレン基を有するケトンでは、エノル化反応が優先的 (60~80%) に起る。

2) カルボニル基に対する al-Et の付加反応、および還元反応は、エノル化し得ない PhCOPh のときケトンを除き、ほとんど起らない。すなわち、還元は純脂肪族ケトンでは 2~3%、脂肪-芳香族ケトンでは、9~15%、また付加反応は、純脂肪族ケトンでは 1~15%、脂肪-芳香族ケトンでは 5~25% である。 PhCOPh のとき、エノル化し得ないケトンでは、還元 47%、付加 52% が起る。

3) Al-Et が未反応のケトンと縮合する反応は、20~30% である。

4) ケトンが過剰に存在しても、 AlEt_3 の1ケの al-Et 以上は反応に与らず、アルデヒドの反応の場合のごとく、第二、第三の al-Et が反応に与ったり、 al-H が触媒となる縮合反応のごときものは起らず、単に AlEt_3 の1ケの al-Et が主にエノル化に消費され、これに対応する量の縮合体が得られるのみである。

ことを明らかにした。

AlPh_3 とケトンとの反応については, R.H. Kirby, N.O. Calloway, H. Gilman, G. Wittig, A. Lüttrich-ghaus などの報告がある。

すなわち, AlPh_3 は α, β -不飽和ケトンに対しては, 1,4-付加をする³⁰⁾。たとえば,

PhCOCH_3 と AlPh_3 との反応では, カルボニル基に対する付加反応は起らず, エノル化—縮合によって, $\text{dypnone}(\text{Ph}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}\cdot\text{COPh})$ を生ずる³¹⁾。

alkylaluminum sesquihalide とケトンとの反応については, P. Leone³⁵⁾, Léone Groizeleau²⁸⁾ らの報告がある。

すなわち, acetone と $[\text{AlEt}_2\text{I} + \text{AlEtI}]_2$ または $[\text{Al}(i\text{-Am})_2\text{I} + \text{Al}(i\text{-Am})\text{I}_2]$ との反応では, mesityl oxide が得られ, また ethylaluminum sesquibromide は, PhCOPh と反応して $\text{PH}_3\text{C}=\text{CHCH}_3$ (30%) を生ずる。

3. エステルとの反応 有機アルミニウム化合物とエステルとの反応についてはほとんど報告されていないが, G. Wittig は³³⁾, AlPh_3 を CH_3COOEt と共に, 100°C で 20 hr 加熱することにより $\text{PhCOCH}_2\text{COOEt}$ を得ている。

V. 有機アルミニウム化合物と, 酸素, イオウ, セレン等との反応

1. 酸素との反応³⁸⁾ trialkylaluminum は, 酸素と容易に反応してアルコラートとなる^{7, 37, 38)}。このさい, AlR_3 の 2 ケの al-R はすみやかに酸化されるが, 最後の 1 ケの al-R の酸化速度は遅い。なお, AlR_3 の酸化は次の如き peroxide を経るものと考えられている³⁶⁾。

この酸化反応を, $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ と α -オレフィンとから高級アルキル・アルミニウム化合物を得る反応と組合せれば, α -オレフィンから良好な収率 (70~90%) で対応するアルコールを得ることができる。ここに得られるアルコールは, aniti-Markownikoff 的加水に基いた第一アルコールである。

また AlEt_3 (または AlPr_3) から出発して, エチレンによる生長反応を行った後, 酸化, 加水分解するか, または wax-cracking のオレフィンを原料として Al -化合物

を作り, これを酸化, 加水分解すれば, 高級脂肪族アルコールを製造することができる。後者の方法が, オキシ法よりも有利な点は, 夾雑パラフィン分が障害とならず, 反応後蒸留によってアルコラートから容易に分離除去できることである。

i. 生長反応を利用した高級脂肪族アルコールの合成例³⁹⁾

$(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 45g に対し, 1000 16/p.s.i. のエチレンを圧入し, 100°C で 3.5 hr. 反応を行った後, 空気によって酸化する (80°C)。0.2% HCl で加水分解し, 水蒸気蒸留によって得たアルコールの組成は, C_4 (14%), C_6 (10%), C_8 (8%), C_{10} (18%), C_{14} およびそれ以上 (32%) である。

同様な反応を, AlEt_3 を用いて行くと, 得られるアルコールの組成は, C_4 (6%), C_6 (15%), C_8 (27%), C_{10} (23%), C_{12} (6%), C_{14} およびそれ以上 (23%) となる。

また TiCl_3 助触媒を用いて, Et_2AlCl に生長反応を行わせた後, これを酸化, 加水分解してアルコールを得る方法も知られている⁴²⁾。

ii. α -オレフィンを Al -化合物にかえた後, これを酸化, 加水分解して対応するアルコールを合成する例。

* Fischer-Troosch 油の熱分解で得た bp 145—226°C 溜分で組成 (vol.%) は C_9 (5.4%), C_{10} (26.5%), C_{11} (27.2%), C_{12} (23.7%), C_{13} (8.2%), C_{14} (9.0%)

2. セレン等との反応 酸素との反応と同様であるが、一般に3ケの al-R が完全に反応するには到らない。

$\text{AlEt}_3 + \text{Se} \longrightarrow \text{Et}_2\text{AlSeEt} + \text{EtAl}(\text{SeEt})_2$ 主生成物を加水分解すれば、それぞれ thioalcohol, selenoalcohol が得られる⁴³⁾。

この場合、S を2倍用いると、 $i\text{-BuSH}$, $(i\text{-Bu})_2\text{S}$, $(i\text{-Bu})_2\text{S}_2$ の混合物が得られ、また3倍用いると、反応生成物は粘稠な油状物となり、これを塩酸で分解すると、 H_2S , $i\text{-ブタン}$, $(i\text{-BuS})_2$, $(i\text{-BuS})_2\text{S}$, $(i\text{-Bu})_2\text{S}_3$ を生ずる⁴⁴⁾。

この場合にも、Se を2倍用いると、主生成物は H_2Se となる。

VI. 有機アルミニウム化合物と炭酸ガス、亜硫酸、室素酸化物との反応

1. 炭酸ガスとの反応⁴⁷⁻⁴⁹⁾ trialkylaluminum, たとえば AlEt_3 と CO_2 との反応は、次式に示す二つのものが知られている。

反応〔2〕を目的とする場合には、 AlEt_3 過剰の状態では CO_2 を反応させればよい。すなわち、 AlEt_3 に室温下に CO_2 を通ずると発熱しつつ吸収が起る。冷却して反応温度を $30\sim 40^\circ\text{C}$ に保ちつつ反応させ、後希硫酸を用いて加水分解すると高収率で triethylcarbinol が得られる⁴⁵⁾。

一方、反応〔1〕を目的とする場合の反応条件として、K. Ziegler は⁴⁵⁾、a) 炭化水素溶媒に溶解した過剰の CO_2 の中に AlR_3 を滴下する。b) AlR_3 の代りに、 $\text{AR}_3\cdot\text{OR}_2$ を用いる。または、c) LiAlH_4 を用いることを挙げているが、肥沼、馬場は⁴⁶⁾、反応条件 b) の如く AlR_3 のエーテル付加物の立体障害によって、〔2〕反応を完全に阻止し得るか否かを検討する目的で、 AlEt_3 の Et_2O $i\text{-Pr}_2\text{O}$, $n\text{-Bu}_2\text{O}$, $i\text{-Am}_2\text{O}$ 付加物を用いて反応を

行ったところ、いずれのエーテル付加物を用いても、反応〔1〕のみを進めさせることはできず、常に反応〔2〕も併発することから、 AlR_3 に付加するエーテルの立体障害のみでは、反応経路を一方に定めることはできないこと、および反応〔2〕で得られるアルコールは triethylcarbinol 単独のものではなく、これと diethylcarbinol との混合物であることを明かにした。

◎反応例

2. SO_2 との反応^{45,50)} SO_2 はアルキルアルミニウム化合物と非常に反応しやすく、 AlR_3 の3ケの al-C と反応して、対応するスルフィン酸の Al-塩を生ずる。

この反応は非常に激しく、 AlR_3 中に SO_2 を通ずると、一たん生成したスルフィン酸アルミがさらに未反応の AlR_3 と反応するため、スルフィン酸の収率が非常に低下する。

したがって、a) AlR_3 を用いずに、あらかじめ AlCl_3 を加えて AlR_2Cl または AlRCl_2 としてから SO_2 と反応させる。b) $\text{AlR}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ を用いる。c) AlR_3 を大過剰の SO_2 の中に加える。などの方法をとる必要がある⁴⁵⁾ また、 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 型の Al-化合物の場合には、 SO_2 の還元が起る。

3. N_2O_4 および NO との反応 N_2O_4 および NO は $\text{AlEt}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 付加して、それぞれ Et_2NOH または $\text{EtN}(\text{NO})\text{OH}$ を生ずる⁵¹⁾。

VII. 有機アルミニウム化合物とカルボ ン酸塩化物との反応

AlR_3 と $\text{R}'\text{COCl}$ との反応では、ケトンと R_2AlCl と R_2AlCl が生成すべきであるが、

ここに生成した R_2AlCl はさらにケトンと反応して、複雑な反応生成物を生ずるので、酸塩化物からケトンを得る目的の場合には、 AlR_3 は使用できず、 R_2AlCl または RAlCl_2 を用いなければならない。

[1] 式で生成したケトンが、さらに R_2AlCl と反応しない理由は、 RCOR' と、同時に生成する RAlCl_2 とが、 R_2AlCl とは反応しない安定な複化合物を作るためである。また、しからばなぜ反応 [2] が可能であるかという、この場合には、生成した RCOR' が、未反応の $\text{R}-\text{AlCl}_2$ と作る複化合物よりもさらに安定な $\text{RCOR}'-\text{Al}-\text{Cl}_3$ complex が生成し、未反応の RAlCl_2 と complex を作り得るようなケトンが存在させないためであると説明されている¹⁾。

MeAlCl_2 および EtAlCl_2 は簡単な RCOCl との反応によって 65~90% の収率で対応するケトンを与える⁵²⁾。またこのように、 AlR_3 よりも反応性を低下させる目的で、alkylaluminum-sesquihalide とか³⁵⁾、 $(\text{Ph}_4\text{Al})\text{Li}$ ³³⁾ 等を用いた例もある。

VIII. 有機アルミニウム化合物とハロ ゲンとの反応⁷⁾

trialkylaluminum の al-C 結合を、ハロゲンで切断する反応、

を起し得るものは沃度だけである^{53,54)}。しかし、沃度を

用いても、第三の al-C 結合を開裂させることは困難である。 Cl_2 , Br_2 などは、第一段で生成した AlR_2Cl (または AlR_2Br) が反応性に富み、これがさらに二次反応を引き起すために、 RCl (または RBr) を得ることはできない。

低級のアルキルアルミニウム化合物、たとえば Et_2AlCl では次のような反応が可能であり、sesquichloride から ethylaluminum-dichloride を作る方法として利用した報告もあるが⁵⁵⁾、一般には、生成した RAlX_2

$\text{Et}_2\text{AlCl} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{EtCl} + \text{EtAlCl}_2$ complex と結合して安定な物を作るような物質、たとえばピリジン、を加える必要がある⁵⁶⁾。

(昭和 37 年 11 月 29 日受理)

文 献

- 1) H. Zeiss, *Organometallic Chemistry* (1960)
- 2) L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* **1959** 1507; C. A. **54** 1367 (1960)
- 3) G. Wilke, H. Müller, *Ann.* **618** 267 (1958)
- 4) L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, et al. *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* **1960** 1518; C. A. **55** 410 (1961)
- 5) G. Wilke, H. Müller, *Ber.* **89** 444 (1956)
- 6) J. A. Ridgway, Jr., *Ind. Eng. Chem.* **50** 1139 (1958)
- 7) K. Ziegler, K. Schneider, *Angew. Chem.* **67** 425 (1955)
- 8) K. Ziegler, *BP.* 803,178 (Oct. 22, 1958); C. A. **53** 6985 (1959)
- 9) A. E. Miller, J. W. Biss, et al., *J. Org. Chem.* **24** 627 (1959)
- 10) K. Ziegler, K. Schneider, *Ann.* **623** 9 (1959)
- 11) L. I. Zakharkin, J. M. Khorlina, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* **1961** 1144; C. A. **55** 27135 (1961)
- 12) K. Ziegler, K. Schneider, *Ann.* **623** 9 (1959)
- 13) L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* **1960** 2245; C. A. **55** 14352 (1961)
- 14) L. I. Zakharkin, I. M. Khorlina, *Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.* **116** 422 (1957); C. A. **52** 8040 (1958)
- 15)
- 16) L. I. Zakharkin, I. M. Khorlina, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, **1959** 550; C. A. **53** 21734 (1959)
- 17) L. I. Zakharkin, I. M. Khorlina, *ibid.* **1959** 2146; C. A. **54** 10932 (1960)
- 18) W. P. Neumann, *Ann.* **618** 90 (1958); *Angew. Chem.* **70** 401 (1958)
- 19) W. P. Neumann, *Angew. Chem.* **69** 730 (1957)
- 20) W. P. Neumann, *Ann.* **629** 23 (1960)

- 21) E. Bonitz, *Ber.* **88** 742 (1955)
- 22) L. I. Zakharkin, I. M. Khorlina, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* **1959** 2255; *C. A.* **54** 10837 (1960)
- 23) L. I. Zakharkin, L. A. Savina, *ibid.* **1959** 444; *C. A.* **53** 21626 (1959)
- 24) H. Meerwein, et al., *J. prakt. Chem.* (2) **147** 226 (1937)
- 25) H. Gilman, *Rec. trav. chim.* **55** 133 (1936)
- 26) 馬場, 肥沼, 有機金属化合物討論会 (昭37, 10)
- 27) Chemische Werke Hüls A.-G.; *Ger.* 958, 471 (Feb. 21, 1957); *C. A.* **53** 7017 (1959)
- 28) Léone Groizeleau, *Compt. rend.* **242** 1491 (1956); *C. A.* **51** 7326 (1957)
- 29) 馬場, 肥沼, 未発表
- 30) R. H. Kirby, *Iowa State Coll. J. Sci.* **12** 137 (1937); *C. A.* **32** 2902 (1938)
- 31) N. O. Calloway, L. D. Green; *J. Am. Chem. Soc.* **59** 809 (1937)
- 32) H. Gilman, R. H. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.* **63** 2046
- 33) G. Wittig, O. Bub, *Ann.* **566** 113 (1950)
- 34) A. Lüttringhaus, K. Scholtis, *Ann.* **557** 70 (1941)
- 35) P. Leone, A. Braicovic, *Gazz. chim. ital.* **55** 301 (1925); *C. A.* **19** 2929 (1925)
- 36) H. Hock, F. Ernst, *Ber.* **92** 2716 (1959)
- 37) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **68** 721 (1956)
- 38) K. Ziegler, F. Krupp et al., *Ann.* **629** 241 (1960)
- 39) Esso Research & Engineering Co., *BP* 808,055 (Jan. 28, 1956); *C. A.* **53** 12174 (1959)
- 40) A. M. Sladkov et al., *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, **119** 1159 (1958); *C. A.* **52** 19902 (1958)
- 41) I. Kirshenbaum et al., *USP* 2,863,895 (Dec. 9, 1958); *C. A.* **53** 7989 (1959)
- 42) M. E. Roha, *Belg. P.* 553,721
- 43) Kali-Chemie Akt.-Ges., *Ger. P.* 1,031,306 (June 4, 1958); *C. A.* **54** 17269 (1960)
- 44) L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk* **1960** 1391; *C. A.* **55** 361 (1961)
- 45) K. Ziegler, *Ann.* **629** 251 (1960)
- 46) 肥沼, 馬場, 有機金属化合物討論会 (昭37. 10)
- 47) L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, **118** 713 (1958); *C. A.* **52** 11738 (1958)
- 48) S. B. Mirviss, E. J. Inchalik, *USP* 2,827,458 (1958); *C. A.* **52** 13778 (1958)
- 49) L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko, *U. S. S. R.* 112,349 (June 25, 1958); *C. A.* **53** 2093 (1959)
- 50) K. Ziegler, *Ger. P.* 1,050,762 (Feb. 19, 1959); *C. A.* **55** 2483 (1961)
- 51) E. B. Baker, H. H. Sisler, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5193 (1953)
- 52) H. Adkins, C. Scanley, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 2854 (1951)
- 53) S. A. Bartkiewicz, J. W. Robinson, *Anal. Chim. Acta.* **20** 326 (1959); *C. A.* **53** 21434 (1959)
- 54) K. Ziegler et al., *Ann.* **589** 91 (1954)
- 55) G. E. Coates, et al., *USP* 2,712,546 (July 5, 1955); *BP* 718,198 (Nov. 10, 1954); *C. A.* **49** 14023 (1955)
- 56) L. I. Zakharkin, V. V. Gavrilenko; *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk* **1059** 166

次 号 予 定

総 説

触媒としての有機金属化合物.....	山田祥一郎
メラミン樹脂の進歩.....	小枝幾久雄
最近における接着剤の進歩.....	黄 慶 雲

報 文

トルイレンジイソシアナートの製造に関する研究 (第1報)	村上 和久
同 上 (第2報)	村上 和久
四塩化チタンを触媒とするフリース反応.....	好野 雄
	木島 一郎
芳香族カルボン酸とフェノール類の同時合成法 (第4報)	野口 昭雄
	門坂 俊二

資 料

最近の合成繊維用染料.....	黒木 宜彦
-----------------	-------

業界情勢

接着剤工業の展望.....	沖津 俊直
---------------	-------