(昭和40年10月21日受理)

溶液中におけるクロルエチル遊離基の反応

右田俊彦*・小杉正紀*

河野宏道*・永井洋一郎*

Behaviors of Chloroethyl Radicals in Solution.

Toshihiko MIGITA*, Masanori KOSUGI*

Hiromichi KONO*, and Yōichirō NAGAI*

Benzoyl peroxide was decomposed in 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, and 1,1,2,2-tetrachloroethane, and the reaction products were analyzed. In all cases, carbon dioxide and benzoic acid were identified and no chlorobenzene was detected. This indicates that the phenyl radical produced upon decomposition of the benzoyl peroxide can abstract the hydrogen atom from chloroalkanes, but not the chlorine atom. The evolution of hydrogen chloride was always noted. The products identified were 1,2,3,4-tetrachlorobutane, vinyl chloride, and 1,1,2-trichloroethane from 1,2-dichloroethane; 1,2,2,3,3,4-hexachlorobutane and 1,2-dichloroethylene from 1,1,2-trichloroethane; 1,1,2,2,3,3,4,4-octachlorobutane and pentachloroethane from 1,1,2,2-tetrachloroethane. Probable reaction paths have been proposed for the β -chloroalkyl radicals formed upon hydrogen abstraction from chloroalkanes. They are β -scission, dimerization, and disproportionation involving the transfer of chlorine atom.

Disproportionation involving the transfer of hydrogen atom does not play a major role.

Barton および Howlett¹⁾ は 1,2-ジクロルエタンの熱分解がつぎに示すように 1,2-ジクロルエチル遊離基が塩素原子を放出する吸熱段階を含む連鎖反応で進行することを明かにした。

* 群馬大学工学部応用化学科 (群馬県桐生市天神町 1 221)

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Technology Gumma University (1-221, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma-ken)

その速度論的鎖長 (477°C において 10^5) が示すように少なくとも熱分解の条件では β -クロルアルキル遊離基はかなり容易に塩素原子を放出する (β -分裂と呼ぶ) と考えられる。一方 Kharasch および Büchi²⁾ の研究によれば過酸化アセチルを 1,2-ジクロルエタン中で煮沸して分解すると、1,2,3,4-テトラクロルブタンを生ずる。このことは 1,2-ジクロルエタンが過酸化物から生ずる遊離基によって水素を引きぬかれ 1,2-ジクロルエチル遊離基が中間に生じていることを示すが、この遊離基が β -分裂を行ったという証拠はえられていない。cis-1,2-ジクロルエチレンを過酸化ベンゾイルを開始剤

として二量化させる³⁾とき, 反応時間 5 hr にして未反応のジクロルエチレンは, すでに *cis* 異性体と比肩する量の *trans* 異性体を含んでいた⁴⁾。二量化の過程で β -クロルアルキル遊離基が放出した塩素原子がオレフィンに可逆的に付加したと考えられる。すなわち 1, 2-トリクロルエチル遊離基はジクロルエチレンの還流下において β -分裂をおこしうることを示す。

このようにして β -クロルアルキル遊離基の β -分裂の難易は反応温度, 反応溶媒の種類, および遊離基の構造によって支配されると考えられる。われわれは主として遊離基の構造による β -分裂の難易の程度を調べる目的で, 過酸化ベンゾイルを種々のクロルエタン類の中で分解させ, 遊離基によって誘発される脱塩化水素の可能性を検討した。

過酸化ベンゾイルを 10~15 倍モルのクロルエタン類中で窒素気流のもとに分解して, その生成物を調べた。Barton は市販の 1, 2-ジクロルエタンに含まれるこん跡の不純物が熱分解反応に影響を与えるので, あらかじめ硫酸と処理して精製したものを用いている⁴⁾。われわれの実験においても市販のジクロルエタンをそのまま精留した場合とあらかじめ硫酸処理を行った場合とでは, 明らかに異なる結果を与える (表 1 参照)。一般的な論議は硫酸による精製を行ったクロルエタンについて行う。

I. 過酸化ベンゾイルに由来する生成物

安息香酸と二酸化炭素の生成量の和は過酸化物のモルあたり 1.8~2.0 mol となり BzO 基の 90% 以上説明しうる (表 1, 2, 3 参照)。表記した生成物のほかに少量の

表 3 1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン中の過酸化ベンゾイルの分解

	反 応 物		条 件		生成物 (過酸化ベンゾイル 1 mol 当りのモル数)			
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ mol	BPO mol	温度	反応時間	CO_2	BzOH	PhH	HCl
1*	2.5	0.17	80~85	48	1.05	—	1.18	0.07
2	1.5	0.1	85~87	36	1.25	0.22	0.67	0.30
3	1.5	0.1	85~87	36	1.59	0.33	0.59	0.36
4	1.5	0.1	85~87	36	1.59	—	—	0.39

* は市販一級をそのまま用いた。その他は硫酸精製

ビフェニルがガスクロマトグラフィーによって検出されるが反応混合物中にクロルベンゼンはほとんどなく, 1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン中の反応においてもこん跡しか生成していない。このことは二酸化炭素を発生して生じたフェニル遊離基の大部分は溶媒分子から水素を引きぬいてベンゼンになり, 溶媒分子からの塩素引きぬきはほとんど起っていないことを示す。

II. 反応溶媒に由来する生成物

1. 1, 2-ジクロルエタン中の反応 過酸化アセチルを用いた Kharasch および Büchi の実験で生成が認められている 1, 2, 3, 4-テトラクロルプタンのほかに 1, 1, 2-トリクロルエタン, 塩化ビニル, 塩化水素の生成が確認された。後三者の生成量は表 1 に示す通りである。

1, 1, 2-トリクロルエタンの生成経路については, 二つの可能性が考えられる。一つは溶媒から水素原子が引きぬかれて生じた 1, 2-ジクロルエチル遊離基が溶媒分子から塩素を引きぬく反応であり, 他の一つは 1, 2-ジクロルエチル遊離基の塩素原子に関する不均化反応であ

表 1 1, 2-ジクロルエタン中の過酸化ベンゾイルの分解

	反 応 物		条 件		生成物 (過酸化ベンゾイル 1 mol 当りのモル数)					
	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ mol	B.P.O mol	温 度 °C	反応時間 hr	CO_2	PhCOOH	PhH	HCl	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
1*	1.5	0.1	83	28	1.16	0.95	0.76	0.16	0.08	0.20
2	1.5	0.1	83	28	1.30	0.54	1.11	0.24	0.16	0.12
3	1	0.1	83	28	—	—	0.63	0.20	0.13	0.10
4	1	0.1	83	28	—	—	0.78	0.26	0.15	0.09

* は市販一級をそのまま用いた。その他は硫酸精製

表 2 1, 1, 2-トリクロルエタン中の過酸化ベンゾイルの分解

	反 応 物		条 件		生成物 (過酸化ベンゾイル 1 mol 当りのモル数)							
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ mol	B.P.O mol	温 度 °C	反応時間 hr	CO_2	BzOH	PhH	HCl	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$		CCl_3CHCl
										<i>cis</i>	<i>trans</i>	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$
1*	2	0.13	85	25	1.12	0.94	0.97	0.18	trace	0.12		trace
2	1.5	0.1	86	24	1.48	0.67	1.51	0.38	trace	0.02	0.07	trace
3	1.5	0.1	100~105	4	1.61	0.34	1.65	0.64	trace	0.07	0.18	trace

* は市販一級をそのまま用いた。その他は硫酸精製

る。前者はつぎの理由によって妥当とは思われない。すでに述べたようにフェニル遊離基は溶媒分子から塩素引きぬきを行わない。1,2-ジクロロエチル遊離基がフェニル遊離基より特に塩素を引きぬきやすいとは考えられない。四塩化炭素等のペルハロアルカンはこのような条件で塩素化剤として働きうることは知られているが、その速度論的鎖長は短かく、水素原子を含むクロロアルカンについては鎖長はさらに短いので⁵⁾、ジクロロエタンが自らを塩素化する可能性はきわめて少ない。

1,2-ジクロロエチル遊離基の塩素原子に関する不均化において同時に生ずべき塩化ビニルの生成も確認されている。生成する塩化ビニルの若干の部分はこれに遊離基が付加することによって消滅すると考えられるが、それにもかかわらず塩化ビニルの生成量は1,1,2-トリクロロエタンの量より多い。このことは塩化ビニルはまた別の反応によっても生成していることを示す。塩化水素の発生を考えあわせると1,2-ジクロロエチル遊離基がこの条件で、 β -分裂を行ったと考えられる。(過酸化ベンゾイルが存在しなければ1,2-ジクロロエタンを長時間窒素気流のもとで煮沸しても塩化水素は生じない。)

1,2-ジクロロエチル遊離基が水素原子に関する不均化を行うと1,2-ジクロロエタン(溶媒)と1,2-ジクロロエチレンを生ずるが、後者は生成物中に全く認められなかった。生じた1,2-ジクロロエチレンに遊離基が付加して、その幾分かは消滅するとしても、1,2-ジクロロエチル遊離基間の水素原子に関する不均化は重要でないと考える。Kharasch および Büchi²⁾ は種々のハロアルカン中で過酸化アセチルの分解を行い、アルキル遊離基が水素原子に関する不均化を行ったと考えられる生成物をいくつかの例に見出している。しかしこれらの例を検討すると β -位にハロゲンを持たない遊離基の場合に限られている。一方彼らはたとえば塩化プロピレン中の反応では、 α, β -ジクロロイソプロピル遊離基が塩素原子に関する不均化を行ったと思われる生成物を得ている。

反応の過程についての結論をまとめるとつぎのようになる。

この反応過程によれば塩化ビニルの生成量はトリクロロエタンと塩化水素のその和となるべきである。生成物として確認した塩化ビニルはその30~50%である。残りのオレフィンは生成後遊離基付加によって消滅したと考えられる。高沸点生成物には1,2,3,4-テトラクロロブタンの他に2~3種の類似化合物があることがガスクロマトグラフィーによって認められる。おそらく生じたオレフィンがさらに反応して生じたものと考えられるが構造の確認には至っていない。

2. 1,1,2-トリクロロエタン中の反応 トリクロロエタンの水素が引きぬかれて生ずる遊離基はつぎの二種が考えられる。

得られた生成物は遊離基(1)(2)について、上述の[3]~[7]に相当する過程で説明できる。過程[3]に相当する生成物としては遊離基(1)同志の二量体1,2,2,3,3,4-ヘキサクロロブタンのみが単離確認された。過程[4]に相当する反応で生成の期待されるオレフィンのうちトリクレンは全く得られていない。やはり一たん生成したのちに付加によって消滅した可能性がある。(トリクレンの遊離基付加に対する反応性は1,2-ジクロロエチレンのそれよりは大きい⁶⁾) [5]に相当する過程で生ずべきテトラクロロエタンについては、1,1,1,2-テトラクロロエタンはかなり生成しているが1,1,2,2-異性体はこん跡しか生成していない。このことは塩素受容体として働いた遊離基はほとんど(1)のみであることを示している。また遊離基(1)および(2)が塩素供与体として働くか β -分裂を行って生ずべきオレフィンそれぞれ塩化ビニリデンおよび1,2-ジクロロエチレンであるが、前者はこん跡しか生成物中に見出されなかった。しかし塩化ビニリデンに対する遊離基付加はいちじるしく速いので⁶⁾、遊離基(2)だけが塩素を失う反応に関与したと結論することはできない。

塩化水素の発生は明白に認められ、反応温度を高くすると発生量は1,2-ジクロロエチレンの生成量と共にいちじるしくふえる。このことは若干吸熱である β -分裂がおこっていることの証拠にもなりうる。

3. 1,1,2,2-テトラクロロエタン中の反応 水素原子が引きぬかれて生ずる遊離基の二量体1,1,2,2,3,3,4,4-オクタクロロブタンが単離確認された。ペンタクロロエタン、塩化水素の発生は認められたがトリクレンおよびテトラクロロエチレンはほとんど検出できなかった。トリクレンは、1,2-ジクロロエチレンよりも遊離基付加をしやすく⁶⁾、しかも沸点が高くて反応系外に揮発

しにくいので生成しても付加によって消滅すると考えてよい。

III. β -クロルアルキル遊離基の反応

以上の諸結果から一般に β -クロルアルキル遊離基は、遊離基1個の反応として β -分裂を、遊離基2個の間では会合のほかに塩素に関する不均化を行うが、水素原子に関する不均化は重要でないことが結論しうる。

フェニル遊離基がここに用いられたクロルエタン類から塩素原子を引きぬかずに水素原子を引きぬいている事実とくらべて、 β -クロルアルキル遊離基間の不均化が塩素原子に関して行われ、水素原子に関して行われない事実は興味深く、つぎのように解釈することができよう。

フェニル遊離基によるクロロホルムからの水素引きぬき反応は 13 Kcal 発熱であるが、四塩化炭素からの塩素引きぬきは 18 Kcal 発熱である⁷⁾のに、前者は後者の約 15 倍速い⁸⁾ (引きぬかれる原子 1 個あたり) このことはフェニル遊離基による安定分子からの引きぬき反応では、遊離基と引きぬかれる原子との結合生成が反応の速さを支配する重要な因子であることを示唆する。すなわち、引きぬきによって生成する結合 Ph-H と Ph-Cl の結合エネルギーは前者の方が約 16 Kcal 大きいことが水素引きぬきのエネルギー障壁をより低める要因となっていると考えられる。さらに加えて、ここで問題としているクロルエタン類からの引きぬきにおいては、水素引きぬきによって生ずる遊離基は、塩素引きぬきによって生ずる遊離基よりも塩素置換基による付加的共鳴エネルギーだけ安定である。これらの理由で水素引きぬきが塩素引きぬきより圧倒的に優勢になると考えられる。

これに反して β -クロルアルキル遊離基の不均化の起こりやすさを支配する重要な因子は、不均化に関与する原子と炭素との結合の解裂のしやすさであると推測される。実験結果から明かなように β -クロルアルキル遊離基はそれ自身、 β -位の塩素原子を放ち (β -分裂)、オレフィンになりうる。この反応は約数 Kcal 吸熱であり、したがってその逆反応 (付加) の方が速い。ここに報告した実験で、塩化水素の収率が大きくないのは、放出された塩素原子は他の分子の水素原子をひきぬくよりもすぐ近傍に生じたオレフィンと付加しやすいためであ

ると考えられる。しかし適当な塩素原子受容体があれば、

すなわちこの逆反応と同等かあるいはより速い塩素原子捕獲の反応がこれにつづけば、結果としてオレフィン生成は促進されるであろう。

塩素原子に関する不均化は 1 個の遊離基が塩素原子受容体として働く反応であると解釈できる。この場合塩素原子捕獲の反応はきわめて速いので、 β -分裂は円滑に

すすみ結果として不均化生成物を与える。また不均化のおこりやすさは遅い β -分裂の段階によって支配され、不均化に関与する原子と炭素原子の結合の切れやすさに依存することになる。この過程を水素原子に関する不均化に適用して考えると β -位の水素原子を放出する段階が、塩素原子を放出する段階より約 18 Kcal 吸熱でありきわめて起こりにくい。したがって β -位に水素と塩素

とを共に持つ遊離基の不均化は塩素原子に関して圧倒的に起こることになる。

島村および稲本⁹⁾ はトリクレンの二量化の機構において、 β -クロルアルキル遊離基とオレフィンの間における塩素原子授受の段階を提示している。

この段階は β -分裂によって放出された塩素の受容体として、多量に存在する他のオレフィン分子が働いたものと解釈できる。この受容体が存在するために β -クロルアルキル遊離基は円滑に β -分裂を行うことができる。

1,2-ジクロルエチレンの過酸化ベンゾイルによる二量化において、二量化の速度に比し未反応のオレフィンがいちじるしく速く異性化した事実¹⁰⁾ もこれによって説明しうる。

IV. β -分裂のおこりやすさ

段階 [6], [7] を連鎖成長過程とする連鎖反応の速度論的鎖長は β -分裂の段階が約数 Kcal 吸熱であるためにいちじるしく短いと考えられる。連鎖開始段階 [1] に関与する遊離基 $\text{R}\cdot$ をフェニルおよびベンジキシル遊離基として、また塩化水素はすべてこの連鎖機構によって生ずるものとして鎖長を見積ると、1,2-ジクロルエタンの反応においては 0.15, 1, 1, 2, 2-テトラクロルエタンの反応においては 0.3~0.4 となる。両者の比は β -分裂を

行う遊離基が持っている放出すべき塩素原子の数の比に等しくなっている。1, 1, 2-トリクロルエタンの反応の場合にも β -位に塩素原子一個を持つ遊離基 (1) を経る脱塩化水素の鎖長は 0.15, 二個の β -塩素原子を持つ (2) を経る場合は 0.3 として 85°C における塩化水素の発生量から水素引きぬきに対する 1, 1, 2-トリクロルエタンの 1 位の C-H 結合の 2 位の C-H 結合に対する相対的反応性を見積ると 3:1 となる。1, 1, 2-トリクロルエタンを塩化スルフルで塩素化すると 1, 1, 2, 2-テトラクロルエタンが 48%, 1, 1, 1, 2-テトラクロルエタンが 52% の割合で生ずる。このことはクロルスルホニル遊離基あるいは塩素原子による水素引きぬきに対する 1 位および 2 位の水素原子の反応性は 2:1 となる。フェニル遊離基はこれらの引きぬき試剤より求電子性は乏しいことを考え合わせると上述の値 3:1 は不合理ではない。

以上の結果から見ると β -クロルエチル遊離基の α -位あるいは β -位に塩素が置換されていても、 β -位の塩素原子 1 個あたりの放出しやすさはいじむしくは変化しないように思われるが、 β -クロルアルキル遊離基の β -分裂のしやすさとその構造との関係についての立ち入った論議にはさらに実験データが必要である。

V. 実験の部

1. 試料 1, 2-ジクロルエタン (市販品), 1, 1, 2-トリクロルエタン (関東電化および呉羽化学兩株式会社より提供) 1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン (市販品) をそのまま Vigreux 管を用いて精留したものと、あらかじめ硫酸で色がつかなくなるまでかきまぜたのち水洗し、無水塩化カルシウムで乾燥したのち同様に精留したものにつきガスクロマトグラフィーでその純度を確めた。沸点 1, 2-ジクロルエタン 81~82°C, 1, 1, 2-トリクロルエタン 112~3°C, 1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン 146°C (表 1, 2, 3 参照)。過酸化ベンゾイルは市販のものを用いた。ガスクロマトグラフィーによる同定に用いた 1, 2-ジクロルエチレンは 1, 1, 2-トリクロルエタンを塩化アルミニウムと共に熱して合成し、赤外吸収スペクトル¹⁰⁾からその構造を確認した。(b.p. *trans*; 37.5°C, *cis* 60°C) トリクレン (市販品), ペンタクロルエタン (市販品) は蒸留して用いた。

2. 1, 2-ジクロルエタン中の反応 過酸化ベンゾイルと 1, 2-ジクロルエタンを表 1 に示す割合で混じ、窒素 (Fieser 溶液で精製) を通しながら徐々に温めて過酸化物を完全に溶解させたのち、おだやかに還流させる。還流冷却器の先端はガラス管によって、ドライアイス-アセトンで冷やしたトラップに導き、さらに塩化水素を

吸収させるため約 50 cc の蒸留水を入れた容器を通過させ、塩化カルシウム管を経て、30% 水酸化カリウム溶液を含むカリ球に導く。28 hr 還流させたのち、加熱を止め、窒素を充分通じて反応器内の気体をトラップからカリ球へ送りこむ。カリ球の増量から発生した二酸化炭素の量を知る。塩化水素を吸収した水溶液はこれを蒸留水で 1 l にうすめ、一定量を取り 1/100 N 水酸化ナトリウム水溶液によって滴定し、他の一定量を取り硝酸酸性硝酸銀溶液を加えて生ずる塩化銀の量を測った。この二つの値から水にとけた酸は全部塩化水素であることを確認しその量を求めた。トラップに捕集された液は再蒸留し封管におさめる。この液体は常圧常温では気化し、その赤外線スペクトルから塩化ビニル¹¹⁾であることを確認し封管中の液の重さからその量を求めた。別に同様な反応条件でトラップを用いずに塩化水素を水に吸収させたのち、気体を臭素の四塩化炭素溶液に通じ反応終了後、この四塩化炭素溶液中の臭素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗って除去したのち、四塩化炭素を留去した残留物を 1-クロル-1, 2-ジブromエタンとして、その量から反応で生じた塩化ビニルの量を求めたが、この二つの方法で求めた塩化ビニルの生成量にわりはなかった。

全重量を測った反応溶液から一定量とり、これに内部標準として四塩化炭素を加えガスクロマトグラフィー (カラム: T.C.P. 1 m 85°C He 0.1 kg/cm²) によってベンゼン、また別の一定量を取り内部標準としてクロルベンゼンを加え 1, 1, 2-トリクロルエタンの量を求めた (カラム: T.C.P. 1 m 120°C He 0.4 kg/cm²)。クロルベンゼン、1, 2-ジクロルエチレンについて検出を試みたが反応液にはほとんど含まれていないことを確認した。残りの反応溶液をエーテルにとかし炭酸水素ナトリウム溶液で安息香酸を抽出した。水層を塩酸性として得られる結晶を再結晶し、安息香酸であることを混融によって確めた。その量は塩酸性とした水層をエーテル抽出しエーテル溶液を乾燥後、エーテルを除去し残量を安息香酸の量として求めた。これらの生成量はすべて表 1 に示したとおりである。

安息香酸を抽出した残りの有機層を乾燥後、蒸留によって濃縮し残留物をガスクロマトグラフィーで分析したところ少量のビフェニルのほかに三つの主なピークを観察した。分取することによって、このうち一つは生成物 1, 2, 3, 4-テトラクロルブタン²⁾であることを確認した。

3. 1, 1, 2-トリクロルエタン中の反応 上述と同様に反応混合物を 85~86°C に 25 hr あるいは 104~5°C で 4 hr 保ち反応させた。トラップに捕集された液および反応液について内部標準としてトルエンを用い

1, 2-ジクロロエチレンおよび 1, 1, 1, 2-テトラクロロエタンをガスクロマトグラフィーによって分析した。(カラム: シリコン D.C. 550 2.5 m 84°C He 0.4 kg/cm²) 後者は 1, 1, 1-トリクロロエタンの塩素化して得られる生成物とガスクロマトグラフィーを保持時間が一致することから同定し, その量を推定した。その他の点については, 1, 2-ジクロロエタン中の場合と同様に行った。反応液の濃縮残留物から m.p. 105~6°C の結晶を得た。このものの構造は 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘキサクロロブタンであることを N.M.R. スペクトルで確認した。分析値 C: 18.48%, H: 1.59%, C₄H₂Cl₆ としての計算値 C: 18.14%, H: 1.52%。

4. 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン中の反応 実験操作は前二者と同様である。反応前溶液をガスクロマトグラフィーによってその純度を調べるとトリクレンと思われる不純物が微量混入していることを認めた。この溶液を用いて反応を行ったところ, ガスクロマトグラフィーにおいてトリクレンと思われる物質の量はむしろわずかに減っていた。したがってトリクレンの生成は確認できなかった。ベンゼンのほかにペンタクロロエタン, ビフェニルが検出されクロロベンゼンの生成もきわめてわずかなこともガスクロマトグラフィーによって確認した。濃縮した反応溶液から融点 76~8°C の結晶を得て,

これを 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタクロロブタンであることを確認した。分析値, C: 14.75%, H: 0.64%, C₄H₂Cl₈ としての計算値, C: 14.40%, H: 0.60%。

文 献

- 1) D.H.R. Barton, K.E. Howlett, *J. Chem. Soc.* 155 (1949)
- 2) M.S. Kharasch, G. Büchi, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 632 (1951)
- 3) C.E. Frank, A.U. Blackham, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 3283 (1950)
- 4) 河野, 町田, 未発表
- 5) J.P. West, L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 3525 (1950)
- 6) C. Walling, "Free Radical in Solution" p 127 New York John Wiley & Sons, Inc. (1957)
- 7) 文献 6) p. 50
- 8) R.F. Bridger, G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3754 (1963)
- 9) O. Simamura, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **27** 152 (1954)
- 10) G. Herzberg "Molecular Spectra and Molecular Structure" "II. Infraed and Raman Spectra of Polyatomic Molecules" p. 330 D. Van Nostrand Company, Inc. (1949)
- 11) R.H. Pierson, A.N. Fletcher, E. St. Clair, Gantz, *Anal. Chem.* **28** 1218 (1956)

「報文執筆に当って特に注意して頂きたいこと」

報文執筆に当っては本会の報文投稿規定をよく読んで頂きたい。

特に下記の点には十分注意されたい。

1. 印刷物として未発表(内外誌を問わず)であること。
2. 有機合成化学, 有機合成化学工業およびそれらに関連する化学ないし技術に関する研究であること。
3. 独創的な内容, 価値ある結論または新しい事実を含んでいること。
4. 論理, 数式, 実験記述および図表などに誤りがないこと。
5. 簡潔明瞭でありかつ機械的に分割されていないものであること。(機械的分割とはたとえば研究の対象, 方法など大部分が共通の内容を別個の論文とすることである)。
6. 報文は総説のような緒言を省き, 冗長にしないこと。
7. 和文要旨(でき得れば英文要旨も添えること)は得られた新しい知見だけを簡潔明瞭に表わしたものであること。
8. 本文と実験, 図表の記述などが重複してないこと。

以 上