(昭和42年4月21日受理)

塩化ラウリルと水硫化ナトリウムの反応における溶媒効果

浅原 照三*・妹尾 学*・新井 健**

The Solvent Effects on the Reaction of Lauryl Chloride with Sodium Hydrosulfide.

Teruzo ASAHARA* Manabu SENŌ* and Takeshi ARAI**

The solvent effects on the reaction of lauryl chloride with sodium hydrosulfide were investigated. The yield of lauryl mercaptan (RSH) was high in dipolar aprotic solvents such as dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF), and the reaction rate somewhat decreased in the presence of a small amount of water. In protic solvents such as ethanol and methanol, the formation of di-*n*-dodecyl sulfide was accelerated, although the yield of RSH became lower only to a very slight extent than that observed in DMSO.

The results were discussed based on the extent of solvations of hydrosulfide ions, sodium ions, and the activated complex. The nucleophilicity of the hydrosulfide ions in the initial state of reaction was also estimated by means of ultraviolet and visible spectroscopy.

概 要

塩化ラウリルと水硫化ナトリウムの反応における溶媒効果について検討した。極性非プロトン溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF) はラウリルメルカプタン (RSH) の生成を促進した。少量の水が存在しても反応速度は著しい低下を示さなかった。プロトン溶媒であるエタノール、メタノールはジ-*n*-ドデシルスルフィド (RSR) の副生を促進したが、RSH の生成速度は DMF、DMSO 中に比べてそ

れほど悪くなかった。

HS⁻、Na⁺ および遷移状態に対する溶媒和がそれぞれ溶媒によって異なることから結果を説明した。なお、水硫化ナトリウム溶液の可視紫外吸収スペクトルを測定し、原系における HS⁻ の求核性を推定した。

I. 緒 言

アルキルメルカプタンの合成法には数例があるが、収率および操作の点から表題の方法によるのが最も有利と考えられる。従来この方法による場合溶媒としてエタノール、ブタノールなどのアルコール類が用いられ、副反応生成物であるジアルキルスルフィドが多量に生成するため反応系に硫化水素を吹き込むなどして副反応をおさえる方法がとられてきた。著者らは塩化ラウリルと水硫化ナトリウムの反応において数種の水に可溶な溶媒の効果を検討して、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) を用いると副反応を著しく抑

* 東京大学生産技術研究所 (東京都港区六本木 7-22-1)

* The Institute of Industrial Science, The University of Tokyo (No. 22-1, 7-Chome, Roppongi, Minato-ku, Tokyo)

** 日本油脂株式会社 (東京都千代田区有楽町 1-5)

** Nippon Oils & Fats Co., Ltd. (No. 5, 1-Chome, Yurakucho, Chiyoda-ku, Tokyo)

制できることを見出した。反応速度および副反応に影響する因子としてアニオン、カチオン、および遷移状態錯体に対する溶媒の特異的(選択的)溶媒和、反応温度にあることを明らかにした。また、水硫化ナトリウムと溶媒とがある種のコンプレックスを形成することが反応に影響していることをスペクトルの測定結果から推定した。

II. 実 験

1. 試薬 水硫化ナトリウム; 合成には主に市販の40%水溶液, 2水塩を用いた。スペクトル測定には2水塩をエタノールより再結晶し硫酸デシケーター中で減圧処理した無水の水硫化ナトリウム(純度は吉田の方法¹⁾により99.4%以上)を用いた。

塩化ラウリル; 市販品を濃硫酸で数回洗い, 水洗のち硫酸ナトリウムで脱水し, 減圧精留したものを用いた。

溶媒; 合成には市販1級品をそのまま用いた。スペクトル測定には文献の方法²⁾により精製して用いた。

2. 合成方法 かきまぜ器, 還流冷却管, ガス導入管, 温度計を備えた1l四口フラスコに水硫化ナトリウムと溶媒を仕込み, フラスコを90°Cに加熱した油浴に浸し, 窒素を導入しながらかきまぜ, 約80°Cになったら塩化ラウリルを仕込んで反応を開始した。反応終了後, 反応液を分液ロウ斗に移し下層を同容のエーテルで2回抽出し, 上層と合わせて同容のエーテルを加えてから水洗を3~5回おこない, 溶媒および過剰の水硫化ナトリウムを除去した。エーテル層を硫酸ナトリウムで脱水してから, 窒素気流中で生成物および未反応塩化ラウリルを同一の受器に減圧蒸留(100~120°C/2~6mmHg)して得た。

留出物中のメルカプタン量は硝酸銀法³⁾で定量した。蒸留残渣(白色-黄色結晶性固体)中のメルカプタンと

ジアルキルスルフィドは文献の方法⁴⁾で定量した。分析の結果ジスルフィドの生成は認められなかった。

3. スペクトル測定 可視紫外スペクトルは島津マルチパーパス自記分光光度計 MPS-50 型を用いて, 次の条件で測定した。石英セル: 1 cm, 対照セル(溶媒): 1 cm, 室温(18~23°C)。

III. 実験結果および考察

1. 溶媒の種類と収率 表1に種々の溶媒を用いたときのメルカプタン, スルフィドの収率を, それぞれの溶媒特性と併せて示した。この結果からメルカプタン収率と溶媒の誘電率, イオン化能力, 双極子能率とは単純な相関関係がないことが明らかである。また, 水硫化ナトリウムおよび塩化ラウリルに対する溶媒の溶解力とも関係していない。反応中の溶液の状態はアセトニトリル(MeCN), エチレングリコール(EG), ジオキサソ(DOX)は2層であり, 他の場合は乳化状態であった。また, 未反応塩化ラウリルの回収されたこと, 塩化ナトリウムの析出が認められなかったことから EG, DOX, 無溶媒の場合は反応はほとんど進行していないと思われる。

メルカプタン生成反応は2分子求核置換反応と考えられる⁷⁻¹¹⁾から, 反応が進むために有利な条件として基質塩化ラウリルの分極を有利にすること, 求核試薬 HS⁻は裸の状態であることが考えられる。極性非プロトン溶媒である DMF, DMSO, MeCN でこのことが期待され, 事実, 2層反応である MeCN を除くと DMF と DMSO がよい結果を与えている。しかし, プロトン溶媒であるエタノール(EtOH)の場合のメルカプタン収率がかなりよいことから, 極性非プロトン溶媒であることは一つの条件にすぎず, 脱離基への溶媒和も同時に考慮しなければならない。

さて, HS⁻の求核性と遷移状態に対する溶媒和が反応

表1 溶媒の性質と結果*

溶 媒	溶 媒 の 特 性					メルカプタン 収率 (%)**	スルフィド収量 (g)
	誘電率 ⁵⁾	E _T (kcal/mol) ⁶⁾	双極子能率 ⁶⁾	NaSH溶解性	RCI溶解性		
ジメチルスルホキシド	48.9	45.0	3.9(D)	○	少々分散	91.2	8.5
アセトニトリル	38.8	46.0	3.93	×	×	35.3	19.6
エチレングリコール	38.7	56.3	2.20	○	×	~2	~2
ジメチルホルムアミド	36.7	43.8	3.82	○	かなり安定	96.8	4.5
メタノール	31.8	55.5	1.706	○	分散	33.5	19.1
エタノール	25.8	51.9	1.69	○	少々分散	78.0	28.1
1,4-ジオキサソ	2.3	36.0	0.0	×	○	~0	~0

* 実験条件: 溶媒300ml, 40%水硫化ナトリウム水溶液 1mol (ただし DMSO の場合は 0.75mol), 塩化ラウリル 0.5mol, 温度 75~83°C, 4時間反応

** 対理論収率(エタノール, DMF, DMSO 以外の留出物は Beilstein 反応陽性で未反応塩化ラウリルが存在)

速度に影響するとの考えから主反応式で示すと〔1〕のようになる (S_0 は溶媒分子を示す)。

Miller ら⁸⁾のアニオンに対する溶媒和の説明およびその他の知見¹²⁻¹⁴⁾からプロトン溶媒の溶媒和エネルギーは $\text{Cl}^- < \text{HS}^-$ であり、極性非プロトン溶媒の場合はこの逆でプロトン溶媒にくらべて小さいが $\text{HS}^- > \text{Cl}^-$ であることが推定される。すなわち、EtOH は HS^- にも溶媒和するが Cl^- により強く溶媒和し、一方 DMF などは HS^- に対する溶媒和は小さく Cl^- に対してはさらに小さいと考えられる。したがって、メルカプタン収率が DMF などの場合によいのは原系における HS^- の求核性がこれらの溶媒中で大きいことを反映し、一方 EtOH は原系における HS^- の求核性を低下させてはいるが遷移状態において脱離基 Cl^- によく溶媒和し、反応を有利にしていると考えられる^{15,16)}。〔1〕において EtOH は DMF, DMSO にくらべて k_1 は小さいが k_2 が大きいと推定される。

さて副反応は次のように考えられる。 Na^+ を裸にす

ること、すなわちプロトン溶媒を用いると〔2〕の平衡は右にずれスルフィドの生成は大きくなると考えられ、表1の結果もこのことを支持している。MeCN の場合スルフィドの生成がかなりあるのは MeCN 自身がかなりプロトン供与性であり¹⁷⁾、誘電率の大きいことおよびカチオンへの溶媒和力が小さい⁷⁾ことを反映するものと思われる*。ところで、Wallace ら¹⁸⁾はスルフィドが生成するのは2分子求核置換反応と考え¹⁹⁾、〔3〕において Na^+ をよく溶媒和して RCH_2S^- を生成することが必要であると報告している。しかし、本実験結果はプロトン溶媒中の方がスルフィドの生成が大で、 Na^+ に強く溶媒和する DMF などではメルカプチドの生成が抑制されていることから、本反応におけるスルフィドの生成については〔2〕のメルカプチドの生成が律速であると考えられる。

また表1から明らかなように、EtOH に比し MeOH の場合の方がメルカプタン生成に対するスルフィドの生成量が大きい。これは Na^+ に対する溶媒和の強さが $\text{MeOH} < \text{EtOH}$ である¹⁸⁾ことを反映し、MeCN 中と Me

OH 中での生成量のほぼ等しいことはカチオンに対する溶媒和の強さの順 $\text{DMSO} > \text{DMF} > \text{H}_2\text{O} > \text{MeOH} \gg \text{MeCN}$ ⁷⁾ および溶媒の特性からきていると思われる。なお DMF などの極性非プロトン溶媒はメルカプタンと付加物をつくると考えられている^{20,21)}が、この種の溶媒和が〔2〕の進行を抑制するため DMF などでスルフィドの生成が少ないことに寄与している可能性が考えられる。

2. 水の影響と DMF 添加効果 以上のように、原系と遷移状態に対する溶媒和によって表1の結果を説明することができたが、反応系には誘電率および水素結合力の強い水が存在していることから、水の影響を検討した。

表2 水の影響*

塩化ラウリル (mol)	水酸化ナトリウム (mol)	DMF (ml)	メルカプ タン収率 (%)	スルフィ ド収量 (g)
0.25	無水物 0.325	150	91.4	3.9
0.50	2 水塩 0.75	300	74.5	9.7
0.50	40%水溶液 1.00	300	82.0	6.0

* 80℃, 1時間反応

表2に無水の水酸化ナトリウム、2水塩および40%水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合の結果を示す。2水塩の場合は結晶水が影響していると思われ、無水の場合と40%水溶液とでメルカプタン生成速度に大きな差が認められない。このことは反応における原系および遷移状態における溶媒の特異的溶媒和作用が反応促進の支配的因子になっていることを示している。すなわち表3の結果からも明らかなように、DMF, DMSO は電子供与体として水分子と水素結合を形成する能力がある²²⁾ため水和 HS^- からの脱水和作用が考えられ、したがって DMF などが存在する場合水和による攻撃試薬 HS^- の求核性の低下は著しくないと考えられる。

表3 溶媒と水の混合による温度変化*

溶媒	溶媒の温度(℃)	混合後の温度(℃)
DMF	14.2	28.5
DMSO	21.5	34.6
MeOH	13.6	23.0
EtOH	13.0	21.7
EG	13.6	21.8
DOX	14.0	20.0
MeCN	13.0	12.2

* 溶媒 5ml を試験管にとり、13.5℃の水 5ml を加えてすばやく上下に5回振トウ後に混合溶液の温度を測定した。

表4は DMF 添加量と生成量との関係を示したものであるが、反応系に水が 3.04 mol 存在しても DMF 量の増加によって反応速度は著しく大となり、DMF の反応促進効果が明らかである。メルカプタンとスルフィドの

生成比から DMF はスルフィドの生成を抑制していることがわかる。これは DMF が水和 HS^- および Na^+ からの脱水と作用と Na^+ への溶媒和の強いことを反映している。

表 4 DMF 量と収量の関係*

DMF ml(mol)	メルカプタン収量 (g)	スルフィド収量 (g)
86 (1.24)	13.7	3.7
186 (2.65)	87.5	6.9
300 (3.88)	93.5	6.5

* 40% 水硫化ナトリウム水溶液 91.1g, 塩化ラウリル 0.5mol, $\text{NaSH}/\text{RCl}=1.3(\text{mol}/\text{mol})$, $79\sim 81^\circ\text{C}$, 2時間反応

表 5 は EtOH-DMF 混合溶媒系の結果を示したものである。DMF 添加量が 1 mol から 2 mol になってもメルカプタン収量に大した影響もなく DMF の効果として飽和状態に達している。これは EtOH と DMF との混合熱はほとんどないことから, DMF の HS^- から脱 EtOH する能力が弱いためであろう。

一方, スルフィドの生成量は DMF 添加量の増大ともなって直線的に減少している。このことから DMF が Na^+ に強く溶媒和する結果 [2] が抑制されていることが明らかである。

表 5 EtOH-DMF 混合溶媒と収量*

EtOH mol	DMF mol	メルカプタン収量 (g)	スルフィド収量 (g)
5.2	0	59.7	34.2
"	0.5	65.1	21.0
"	1.0	73.9	18.6
"	2.0	75.1	15.3

* 表 4 と同じ実験条件

以上のことは Kingsbury²²⁾ にならって次の平衡を考えることによって説明される。[4] において ROH が水 $\text{ROH}\cdots\text{HS}^- + \text{DMF}$

分子の場合 DMF が過剰に存在すれば平衡は右にずれ, 求核性の大きい HS^- の濃度は増す。他方, ROH が EtOH の場合は水の場合に比して平衡の右へのずれは小さく, 主に EtOH で溶媒和された HS^- が反応に関与する。[5] については ROH はほとんど水分子と考えられるから, DMF 量に比例して平衡は右にずれ, Na^+ の求電子性を低下させている。

3. 塩化ラウリルの変化率とメルカプタン収率

図 1 および 図 2 から明らかなように塩化ラウリルの消失速度は EtOH の場合 DMSO より大であり, スルフィドの生成量も大きい。これはプロトン溶媒である EtOH

が [2] を促進しているためである。DMF, DMSO は Na^+ を強く溶媒和して [2] を抑制しているためスルフィドの生成が少ない。

図 1 塩化ラウリルの変化率

図 2 メルカプタンおよびスルフィドの生成速度
(実験条件は図 1 と同じ)

4. 反応温度の影響 結果を図 3 に示す。温度の上昇につれてスルフィドの生成量の増加が認められ, 特

図3 反応温度の影響

(solvent 300ml, 40% NaSH 0.65mol, RCl 0.5mol, 2hrs)

に EtOH の場合温度依存性が大である。これは EtOH が Na^+ と弱く溶媒和しているため温度上昇によって脱溶媒和されやすく、裸の Na^+ が多くなるためと思われる。

5. 水硫化ナトリウム/塩化ラウリル mol 比の影響

結果を 図 4 に示す。メルカプタン収率は mol 比増加と共に EtOH では増大の傾向を示し、DMF ではほぼ一定値に達し、DMSO の場合には減少の傾向を与えている。このような結果はイオン対 $\text{Na}^+ \text{SH}^-$ の求核性の低いことおよび水硫化ナトリウム濃度の増加による解離イオン HS^- の濃度が溶媒によって異なることを反映していると思われる。EtOH の場合スルフィドの生成に減少の傾向がみられる。これは相対的に水の量の増加にともない反応性のとぼしい水和した Na^+ の増加していることを反映しているものと思われる。

6. Na_2S の影響

反応中に水硫化ナトリウムが硫化ナトリウムと硫化水素に分解し、硫化ナトリウムと塩化ラウリルからスルフィドの生成する可能性があるので硫化ナトリウムの影響を検討した。表 6 の結果から、硫化ナトリウムはスルフィドの生成に関係していないことが明らかである。 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ は室温で DMF に溶解せ

図4 NaSH/RCl mol 比の影響

(solvent 300ml, RCl 0.5mol, 80±1°C, 2hrs)

表 6 硫化ナトリウムの影響*

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{NaSH}$ mol 比	メルカプタン収量 (g) (収率%)	スルフィド収量 (g)
0	93.5 (92.4)	6.5
0.1	92.0 (90.8)	6.9
0.2	94.1 (92.9)	6.6

* 表4と同じ実験条件

ず、水を加え約 50°C に加熱すると溶解してアンモニア臭を発生し、溶液は白濁した。アンモニア臭の物質はガスクロマトグラフィーによりジエチルアミンであることを確認した。したがって、DMF はその合成²³⁾の逆反応の形で分解するため、スルフィドの生成に関与しない。

7. 水硫化ナトリウム溶液の可視紫外吸収スペクトル 米田ら²⁴⁾はハロゲン化アルキルと KSCN との極性非プロトン溶媒中での反応はハロゲン化アルキルと溶媒とがイオン性中間体を形成することが律速段階であると考えている。本反応においては塩化ラウリルは EtOH, DOX 以外の溶媒には溶解せず、水硫化ナトリウムは塩化ラウリルに溶解しない。また水硫化ナトリウムは DOX, THF, アセトンに不溶, MeCN に難溶, EtOH, MeOH, EG に溶解し、特に DMF, DMSO, 水には易溶

である。これらのうちアルコール類は淡黄色に、DMF、DMSO の場合は時間と共に黄緑色から青緑色に着色した。そして表 1 の水硫化ナトリウム溶解性と反応のおこりやすさとの間には他の溶媒の特性よりもよい相関性が認められる。このようなことから本反応の場合、溶媒と水硫化ナトリウムとの相互作用が原系における HS^- と Na^+ の反応性を支配していると考えられるので、この点についての知見を得るため水硫化ナトリウム溶液の可視紫外吸収スペクトルを測定した。その結果を表 7 に示す*²。

表 7 水硫化ナトリウム溶液の吸収帯***

溶 媒	紫外部* λ_{max}	可視部** λ_{max}
DMSO	260 $\text{m}\mu$	425, 620 $\text{m}\mu$
DMF	267	425, 620
MeCN	260	?
EtOH	<220 (293**)	(400)
MeOH	<220 (293**)	(380)
EG	<220	400
DOX	×	×
H ₂ O	231 (295**)	×

* $[\text{NaSH}] \approx 3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ** $[\text{NaSH}] \approx 3 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$

*** かつこ内は屈曲点を示す

さて、水溶液中で HS^- の紫外吸収は 227 $\text{m}\mu$ にあることが知られている²⁵⁾。これに対応するものは本実験では 231 $\text{m}\mu$ にみられるが、さらに 295 $\text{m}\mu$ に屈曲点がみられる。一般に 231 $\text{m}\mu$ の吸収は時間とともにその強度を増し、一方屈曲点の吸光度は時間とともに減少した。MeOH, EtOH についても同様の挙動がみられるが、水の場合の 231 $\text{m}\mu$ に対応すると思われる吸収のピークは 220 $\text{m}\mu$ よりさらに短波長にあり、その位置を知ることはできなかった。これらの吸収は、水の場合について推定されている²⁵⁾ように、 HS^- の溶媒和コンプレックス(2)によるものと思われ、したがって屈曲点を示す吸収は次式の(1)によるものと推定される。

図 5 は水硫化ナトリウムの DMSO, DMF, MeOH 溶液の可視吸収スペクトルである。図 6 に示すように、DMSO の場合の 425 $\text{m}\mu$ の吸光度は時間とともに小さくなり、一方 620 $\text{m}\mu$ の吸収は時間とともにその強度を増した。DMF についても同様の挙動がみられたが、MeOH についてはただ 380 $\text{m}\mu$ の屈曲点があるのみで、その強度は時間の経過とともに増大した。これらの吸収帯の帰属については現在のところ明らかでないが、電荷

図 5 水硫化ナトリウム溶液の吸収スペクトル
($[\text{NaSH}] \approx 3 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$) 図 6 吸光度の時間的变化
($[\text{NaSH}] \approx 3 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$)

移動力のような特殊な結合力による溶媒和コンプレックスによることが考えられる。このことは、DMSO が多くの遷移金属と安定な溶媒和分子を形成し、可視から赤外領域にわたる吸収を示すこと²⁶⁾、および DMF, PdCl_2 , H_2O から黄カッ色の結晶が生成すること²⁷⁾ などからも支持される。図 7 に示すように、これらの吸収の水に対する挙動は異なり、MeOH の場合吸収強度は水の添加により影響されないが、DMSO, DMF の場合、その強度は著るしく減少する。

図 7 吸光度に対する水の影響

((NaSH) $\approx 1.5 \times 10^{-1}$ mol/l)

これらの溶媒とコンプレックスが本反応で求核試薬として働き、かつ溶媒分子との結合力が吸収ピークの波長を決めると考えるならば、反応系における HS^- の求核性は、溶媒によって、 $\text{DMF} > \text{DMSO} \gg \text{MeCN} > \text{EtOH}$, MeOH , $\text{EG} > \text{H}_2\text{O} > \text{DOX}$ の順に小さくなることが推定され、この結果は前節までに示した合成実験の結果とよく一致することが示される。

*1 MeCN の場合、生成物を蒸留するとき少量の白色リン片状結晶の析出をみた。塩化ラウリルと MeCN とで縮合反応²⁸⁾が起っていることが推定される。したがって MeCN は他の溶媒とは異なった作用をしていると思われる。

*2 塩化ラウリルと溶媒とをよく混和、または混合溶液とした溶液は、可視・紫外領域に吸収を示さなかった。

付記 本研究の発表をご許可下された日本油脂 K.K. 佐藤純一郎社長、実験に際してご指導ご協力下さった油脂研究所吉田時行室長代理、菌田常樹氏に厚く感謝します。

(昭和 42 年 4 月 日本化学会第 20 年会発表)

文 献

- 1) 吉田精二郎, 分析化学 **5** 684 (1956)
- 2) E.M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 3253 (1958); 高橋玲爾 “ポーログラフィー 第3集” 化学の領域増刊 69 号 p. 159 (1965) 南江堂
- 3) S.D. Nogare, “*Organic Analysis*” vol. I, p. 332

(1953) Interscience Publishing Co.

- 4) B. Jaselskis, *Anal. Chem.* **31** 928 (1959); 化学実験学 (第1部) 第10巻 分析化学II p. 291, 303 (1942) 河出書房
- 5) C. Reichardt, *Angew. Chem.* **77** 30 (1965)
- 6) C.E. Meloan, R.W. Kiser, “*Problems and Experiments in Instrumental Analysis*” p. 302 (1965) Prentice-Hall, Asian Edition
- 7) A.J. Parker, *Quart. Rev.* **16** 163 (1962)
- 8) J. Miller, A.J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 117 (1961)
- 9) H.E. Zaugg, *ibid.* **83** 837 (1961)
- 10) N. Kornblum, R. Seltzer, P. Haberfield, *ibid.* **85** 1148 (1963)
- 11) W.M. Weaver, J.D. Hutchison, *ibid.* **86** 261 (1964)
- 12) A.J. Parker, *J. Chem. Soc. (A)* 220 (1966)
- 13) J. Hine, “*Physical Organic Chemistry*” 2nd Ed., p. 161 (1962) McGraw-Hill Kōgakusha
- 14) 日本化学会編, “化学便覧 基礎編II” p. 1264 (1966) 丸善
- 15) A.J. Parker, *J. Chem. Soc.* 1328 (1961)
- 16) B.O. Coniglio, D.E. Giles, W.R. McDonald, A.J. Parker, *ibid.* (B) 152 (1966)
- 17) S. Wawzonek, E.W. Blaha, R. Berkey, M.E. Runner, *J. Electrochem. Soc.* **102** 235 (1955)
- 18) T.J. Wallace, A. Schriesheim, *J. Org. Chem.* **27** 1514 (1962)
- 19) J.R. Campbell, *ibid.* **29** 1830 (1964)
- 20) T.J. Wallace, J.J. Mahon, *ibid.* **30** 1502 (1965)
- 21) T.J. Wallace, J.J. Mahon, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4099 (1964)
- 22) C.A. Kingsbury, *J. Org. Chem.* **29** 3262 (1964); *J. Am. Chem. Soc.* **87** 5409 (1965)
- 23) J.A. Mitchell, E.E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **53** 1879 (1931)
- 24) 米田, 森島, 福井, 吉田, 工化 **68** 1074 (1965)
- 25) E. Rabinowitch, *Rev. Mod. Phys.* **14** 112 (1942)
- 26) F.A. Cotton, R. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 2986 (1960); H.L. Schlafer, W. Schaffernicht, *Angew. Chem.* **72** 618 (1960); R.S. Drago, D. Meek, *J. Phys. Chem.* **65** 1446 (1961)
- 27) 北川, 新井, 未発表
- 28) G.S. Hammond, M.F. Hawthorne, J.H. Waters, B.M. Graybill, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 704 (1960)