(昭和43年6月14日受理)

種々のハロゲンアルカンの遊離基的還元[†]

永井 洋一郎*・塩 島 勲*
西山 幸三郎*・松 本 英 之*

Homolytic Reduction of Various Haloalkanes.
The Hydrosilane Reduction II.

Yoichiro NAGAI*, Isao SHIOJIMA*
Kōsaburo NISHIYAMA*, Hideyuki MATSUMOTO*

Reduction of a variety of haloalkanes with organosilicon hydrides was carried out under homolytic conditions. While the fluorides and iodides employed were found to be quite inert, the bromides and chlorides could be readily reduced. The mode of the reduction is consistent with a radical chain mechanism previously proposed. The apparent reactivities ($\text{Br} > \text{Cl} \gg \text{F}, \text{I}$) can be reasonably understood by applying the Hirschfelder rules to the halogen atom abstraction step in the presence of the organosilyl radicals. The vicinal dibromide underwent radical debromination rather than bromine-hydrogen exchange, presumably due to the reversible addition of bromine atoms to olefins. Simple alkyl bromides, however, are less reactive than carbon tetrachloride. This seems to imply that the polar factor is also important in determining the relative rates of the halogen atom abstraction.

概 要

前報に引き続き、種々のハロゲンアルカンを遊離基条件のもとで水素化有機ケイ素化合物により還元した。その結果臭素原子、塩素原子は容易に還元されるが、フッ素原子、ヨウ素原子は還元されないことがわかった。したがって R-X の還元反応は、 X が Br または Cl である場合、前報に提案した遊離基連鎖機構で進行することになる。反応性の順序は $\text{Br} > \text{Cl} \gg \text{F}, \text{I}$ であるが、これはシリル遊離基によるハロゲン原子引き抜き反応に対して Hirschfelder の規則を適用することにより理解される。*vic*-二臭化物の反応では中間に生ずる β -ブロムアルキル遊離基の β -開裂により遊離基的脱臭素反応が臭素-水素交換反応に優先する。単純臭化アルキルの反応性は四

塩化炭素よりも低い、この事実はハロゲン原子引き抜き反応における基質置換基の極性効果を暗示すると思われる。

I. 緒 言

著者らは前報¹⁾において、クロルアルカンの水素化有機ケイ素化合物による遊離基的還元について報告した。反応はとくに *gem*-ポリクロルアルカンの場合に円滑に進行し、過酸化ベンゾイル (BPO) 存在下でのトリエチルシランと四塩化炭素との反応を例にとれば、つぎの遊離基連鎖機構によりよく説明される。

[†] 水素化有機ケイ素化合物を用いる還元反応(第2報)
[* 群馬大学工学部応用化学科 ()]
* Department of Chemistry, Gumma University
()

全反応式 $\text{Et}_3\text{SiH} + \text{CCl}_4$

種々のハロゲン原子を有する化合物についても同様な還元反応が進行すると期待されるが、われわれはそれに関する結果の一部をさきに速報として報告²⁾した。本報ではさらに新しい知見をも加えてハロゲンアルカンの還元反応について詳述する。

II. 実験

1. 試料 還元試料としてはフェニルジメチルシランおよびトリエチルシランを用いたが、これらは前報¹⁾の方法にしたがって調整した。

還元基質として用いたハロゲンアルカンの中、四塩化炭素、クロロホルム、四臭化炭素、ブromoホルム、ジブロムメタン、1,5-ジブロムペンタン、1,6-ジブロムヘキサン、ヨードホルム、ジヨードメタン、ブロムトリクロルメタン、1-ブロム-2-クロロエタンは市販品として得たものを使用に供した。これらの試料は主としてガスクロマトグラフィーにより純度を調べ、必要のある場合には蒸留その他の手段により精製した。1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオルエタンは市販品を精留して用いた。1-ブロム-4-クロルブタン (bp 82°C/30 mmHg) は文献³⁾に従いテトラヒドロフランから 4,4'-ジクロルジブチルエーテルを経て合成した。1,4-ジブロムブタン⁴⁾ (bp 80°C/14 mmHg) はテトラヒドロフランに濃硫酸と臭化ナトリウムを作用させて得た。1,2-ジブロム-1,2-ジクロルエタン⁵⁾ (bp 117°C/50 mmHg) は 1,2-ジクロルエチレンに臭素を付加させて得た。 n_D^{20} 1.5675 (文献値⁵⁾ n_D^{20} 1.5669) ブロムシクロヘキサンおよび 2-ブロムオクタンは相当するアルコールに臭化水素を作用させて得た⁶⁾。

還元生成物の同定に必要な物質の中、フェニルジメチルクロルシラン、およびトリエチルクロルシランは前報¹⁾と同様にして合成した。1-ブロムヘキサン、1-ブロムペンタン、1-ブロムブタン、1-クロルブタン、臭化メチルは市販品として得られるものを用いた。過酸化ベンゾイルは市販品をそのまま使用した。

生成物の同定は各成分をガスクロマトグラフィーで分取し、得られた純品の赤外吸収スペクトルを測定し、それらを標準試料と比較して行なった。既知試料を容易に得られないものについては反応の部で述べる。

2. トリオルガノヒドロシランとハロゲンアルカンの反応 反応系の調製法、反応施行法および分析方法は前報と同様である。この際生成したブロムシランのガ

スクロマトグラフィーによる分析はクロルシランの場合に比較して困難であることが認められた。ハロゲンシランのガスクロマトグラフィーによる定量では分析カラムを前もってジメチルジクロシランなどの揮発性クロルシランで十分に conditioning することにより信頼度の高い結果を得る⁷⁾ことができた。ただし後述するようにフッ素原子およびヨウ素原子はヒドロシランの水素原子で置換されないでフルオルシランおよびヨードシランの定量は行なう必要がなかった。

1,2-ジブロム-1,2-ジクロルエタンの反応では、ガスクロマトグラムに三本のピークが生じた。その中の二つのピークの保持時間は *cis* および *trans*-ジクロルエチレンの保持時間に一致した。また分取した試料の赤外吸収スペクトルも既知試料のそれと一致した。残る一つのピークに相当する物質を分取して純品をうる試みは生成量が少ないために不成功に終わった。しかしこの物質の保持時間は 1-ブロム-1,2-ジクロルエタンに期待される時間と矛盾しないこと、および考えられる他の生成物の保持時間とは異なることから、その構造を 1-ブロム-1,2-ジクロルエタンであると推定した。1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオルエタンの反応混合物のガスクロマトグラムにはただ一本の生成物ピークが現われた。分取により得られた純品の pmr スペクトルは 5.37 および 6.20 ppm に 2本の三重線シグナルを与えた。結合定数は, $J_{\alpha-FH}=50$ cps, $J_{\beta-FH}=6$ cps であり、これらからその物質が 1,2-ジクロル-1,1,2-トリフルオルエタンであることがわかった。ブロムトリクロルメタンの場合には、2本の生成物ピークが認められた。その中の一つはクロロホルムのピークに相当する保持時間を示し、分取した試料の赤外吸収スペクトルもクロロホルムのそれと一致した。残りのピークについて分取操作を行なって得た純品の元素分析値から、この物質はブロムジクロルメタンであることを確認した。

分析値 C 6.98%, H 0.27%

CHBrCl_2 としての計算値 C 7.33%, H 0.61%

III. 結果および考察

1. 一種類のハロゲン原子をもつポリハロメタンの還元 これらのポリハロメタンとヒドロシランとの反応を BPO 存在下に 80°C で 10 hr 加熱して行なった。結果を表 1 に示す。

表から明らかなようにポリクロルメタンは BPO の存在のもとで一段還元生成物を高収率で与える。ポリブロムメタンの場合も同様であるが、テトラブロムメタンの反応は遊離基開始剤を添加しなくても 20~30% 程度の

表 1 ポリハロメタンの還元 (80°C, 10hr)

反応物 (m mol)	生成物 (m mol)	回 収 (m mol)
Et ₃ SiH 4.0 CCl ₄ 10.0 BPO none	Et ₃ SiCl こん跡 CHCl ₃ こん跡	Et ₃ SiH 3.9 CCl ₄ 9.6
Et ₃ SiH 20.8 CCl ₄ 41.3 BPO 0.11	Et ₃ SiCl 15.2 CHCl ₃ 15.1	Et ₃ SiH 5.0 CCl ₄ 25.3
PhMe ₂ SiH 6.0 CCl ₄ 12.3 BPO none	PhMe ₂ SiCl こん跡 CHCl ₃ 0	PhMe ₂ SiH 5.6 CCl ₄ 12.1
PhMe ₂ SiH 20.1 CCl ₄ 40.1 BPO 0.12	PhMe ₂ SiCl 15.4 CHCl ₃ 16.5	PhMe ₂ SiH 2.1 CCl ₄ 24.3
PhMe ₂ SiH 5.85 CHCl ₃ 11.74 BPO 0.07	PhMe ₂ SiCl 2.58 CH ₂ Cl ₂ 2.46	PhMe ₂ SiH 2.68 CHCl ₃ 7.70
PhMe ₂ SiH 4.37 CHCl ₃ 11.80 BPO 0.06	PhMe ₂ SiCl 2.10 CH ₂ Cl ₂ 2.10	PhMe ₂ SiH 1.75 CHCl ₃ 8.28
Et ₃ SiH 3.99 CBr ₄ 6.00 BPO 0.05	Et ₃ SiBr 2.97 CHBr ₃ 2.71 CH ₂ Br ₂ 0.13	Et ₃ SiH 1.32 CBr ₄ 3.44
Et ₃ SiH 1.99 CBr ₄ 2.00 BPO none	Et ₃ SiBr 0.64 CHBr ₃ 0.45 CH ₂ Br ₂ こん跡	Et ₃ SiH 1.14 CBr ₄ 1.36
Et ₃ SiH 3.99 CHBr ₃ 6.20 BPO 0.05	Et ₃ SiBr 2.97 CH ₂ Br ₂ 2.43 CH ₃ Br 0.27	Et ₃ SiH 0.75 CHBr ₃ 3.38
Et ₃ SiH 1.99 CHBr ₃ 2.58 BPO none	Et ₃ SiBr こん跡 CH ₂ Br ₂ こん跡 CH ₃ Br 0	Et ₃ SiH 2.07 CHBr ₃ 2.43
Et ₃ SiH 3.99 CH ₂ Br ₂ 6.81 BPO 0.05	Et ₃ SiBr 0.75 CH ₃ Br 0.81	Et ₃ SiH 3.09 CH ₂ Br ₂ 6.06
Et ₃ SiH 1.99 CH ₂ Br ₂ 2.29 BPO none	Et ₃ SiBr 0 CH ₃ Br 0	Et ₃ SiH 2.01 CH ₂ Br ₂ 2.13
Et ₃ SiH 3.07 CHI ₃ 2.99 BPO 0.64	Et ₃ SiI 測定せず CH ₂ I ₂ こん跡	Et ₃ SiH 2.50 CHI ₃ 2.90
Et ₃ SiH 5.13 CH ₂ I ₂ 5.04 BPO 1.00	Et ₃ SiI 測定せず CH ₃ I こん跡	Et ₃ SiH 4.52 CH ₂ I ₂ 5.52

反応率で生起している。少量の BPO の添加により反応率は著るしく増大するから、無触媒での反応も多分遊離基反応であると思われる。これに対しプロモホルム、ジ

ブロムメタンの反応は BPO を必要とし通常の遊離基反応とみなされる。一方ヨードホルム、ジヨードメタンの反応ではポリヨードメタンはほぼ定量的に回収されていて、用いた条件のもとではこれらヨード化合物は全く還元されないことが示される。したがって生じたトリエチルシリル遊離基は C-I 結合からヨウ素原子を引き抜くことができないと結論される。

前報で述べたように還元反応は〔6〕、〔7〕を連鎖成長段階とする遊離基連鎖機構で進行すると考えられるが、こ

こで式〔7〕はハロゲン原子の関与を含まないからハロゲン原子の反応性はシリル遊離基によるハロゲン原子引き抜き過程〔6〕によって支配されなければならない。この過程の起り易さを決定する要因の一つは反応の発熱性の程度であり、種々のハロゲン原子の関与する反応についてその値を Pauling の表⁹⁾ から算出するとつぎのようになる。

反応は塩素原子、臭素原子の場合は発熱的であり、ヨウ素原子の場合は吸熱的であるから、この点はクロルメタン、ブロムメタンは容易に還元され、ヨードメタンは還元されない事実と一致する。ただしケイ素原子の関与する結合エネルギーの値は報告者により異なる場合が多いから、式〔8〕、〔11〕の値をそのまま信用することは危険である。たとえば Cottrell⁸⁾ の表を用いると〔11〕式で反応熱は $\Delta H = -5 \text{ kcal/mol}$ となり、発熱反応となる。したがって表 1 の結果は Pauling の表で見い出される $D(\text{Si-I})$ と $D(\text{C-I})$ の対応関係が妥当であることを示すにすぎない。

また表 1 の結果は、ヒドロシランによる遊離基的還元がポリクロルメタン、ポリブロムメタンの段階還元に適用的であることを示すものである。このためヒドロシランとポリハロゲンメタンの 1:2 混合物を 80°C で 10 時間反応させ、還元生成物の収率を求めると表 2 の結果が得られた。

表2 ポリハロメタンの段階還元 (80°C, 10hr)

ポリハロメタン	ヒドロシラン	生成物 (%) ^a
CCl ₄	Et ₃ SiH	CHCl ₃ (98), CH ₂ Cl ₂ (2)
CHCl ₃	PhMe ₂ SiH	CH ₂ Cl ₂ (94), CH ₃ Cl(—) ^b
CBr ₄	Et ₃ SiH	CHBr ₃ (94), CH ₂ Br ₂ (6)
CHBr ₃	Et ₃ SiH	CH ₂ Br ₂ (100), CH ₃ Br(—) ^c
CH ₂ Br ₂	Et ₃ SiH	CH ₃ Br(92), CH ₄ (—) ^b

a) 収率は還元生成物の総和を基準にして算出した。ただしクロロホルム、ジブロムメタンの反応では出発物の消費量に基づいて算出した。

b) 測定していない。

c) 検出されない。

このように段階還元が可能となるのは前報でも述べたようにヒドロシランによる還元が高度の選択性を有することに基づくものであることはいうまでもない。Lorenz, Becker ら⁹⁾, Seyferth, Yamazaki, Alleston ら¹⁰⁾ および Kuivila, Menapace ら¹¹⁾ は *gem*-ポリハロゲン化物のヒドロスタナンによる段階還元を報告し、これが現在のところ最良の方法であると述べている。彼らの結果と著者らの結果を詳細に比較することはできないが、ヒドロシランによる段階還元もヒドロスタナンを用いる方法に劣らない利点があると考えられる。

2. 異なるハロゲン原子をもつ化合物の反応 同一分子内に2種以上の異種ハロゲン原子を有するハロゲンアルカンの生成物を検索することにより、F, Cl, Br 原子間の反応性の順序を見い出すことができる。表3はこれらのハロゲン化合物をフェニルジメチルシランまたはトリエチルシランと BPO を触媒として反応させて得た結果を示す。

表3

ハロゲン化合物	ヒドロシラン	生成物 (%)
CHBrClCHBrCl	PhMe ₂ SiH	CHCl=CHCl (74) CHBrClCH ₂ Cl (26)
CFCl ₂ CF ₂ Cl	PhMe ₂ SiH	CHFClCF ₂ Cl (100) CFCl ₂ CHF ₂ (—) CHCl ₂ CF ₂ Cl (—) CFCl ₂ CHFCI (—)
Cl(CH ₂) ₄ Br	PhMe ₂ SiH	<i>n</i> -BuCl (98) <i>n</i> -BuBr (2)
ClCH ₂ CH ₂ Br	PhMe ₂ SiH	CH ₃ CH ₂ Cl (100) CH ₃ CH ₂ Br (—)
BrCCl ₃	PhMe ₂ SiH	CHCl ₃ (75) CHBrCl ₂ (25)

表3の生成物分布からハロゲン原子の反応性は F < Cl < Br の順に増大することがわかる。表1の結果をもあわせると反応性の順序は F, I < Cl < Br となる。フッ素原子およびヨウ素原子の間の反応性の差は、著者らの実験条件ではこれらの原子の置換例がないので求められていない。

式 [8], [11] で示された反応熱の値から予想するとフッ素化合物の反応は容易に起ってもよさそうに思えるが、実際は予想とは逆である。ケイ素遊離基によるハロゲン原子引き抜き反応 (12) の活性化エネルギーを

$$\geq \text{Si} \cdot + \geq \text{C}-\text{X} \longrightarrow \geq \text{SiX} + \geq \text{C} \cdot \dots\dots\dots [12]$$

Pauling の結合解離エネルギーの表⁹⁾を用いて、Hirschfelder の規則²²⁾にしたがって求めてみると表4の値が得られるが、この表の値を調べることでフッ素原子の反応性が乏しいのは C-F 結合エネルギーが大きいた

表4 活性化エネルギー (Ea, kcal/mol) の計算値

X	D(Si-X)	D(C-X)	ΔH(kcal/mol)	Ea
F	129	105	-24	5.8
Cl	86	79	-7	4.3
Br	69	66	-3	3.6
I	51	58	+7	10.2

めであり、一方ヨウ素原子引き抜き反応の吸熱性に起因することがよく理解される。Hirschfelder の規則は発熱反応に対しては置換される原子の関与する結合解離エネルギーが主要な役割を占めることを示すものであるが、1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオルエタンの還元の結果もそれを支持している。すなわち、この物質からは形式的には4種の還元生成物が可能であり、仮りに塩素原子のみが還元されるとしてもなお2種類の生成物が考えられるが、実際にはジクロルフルオルメチル基の塩素原子のみが還元され1,2-ジクロル-1,1,2-トリフルオルエタンが唯一の生成物であった。C-X 結合におよぼす炭素上のフッ素原子の影響については未確定の部分が多いが、Walling¹²⁾ によれば D(CH₃-H)-D(CF₃-H)=0, D(CH₃-Cl)-D(CF₃-Cl)=-2.4kcal/mol, D(CH₃-Br)-D(CF₃-Br)=2.7kcal/mol 程度でありこれらの値からみる限りフッ素原子の影響は水素原子のそれと同程度とすることができる。この仮定に基づく D(-CF₂-Cl) > D(-CFCl-Cl) となり、上に得られた選択性と矛盾しない。

表3の実験で用いた vic-二臭化物, 1,2-ジブロム-1,2-ジクロルエタンはハロゲン-水素交換反応に優先して脱臭素反応を行なうことが示される。すなわち反応混合物の中約 3/4 が脱臭素反応生成物, 残り 1/4 が還元反応生成物であった。しかし生じた 1,2-ジクロルエチレンは BPO の存在のもとで加熱すると容易に二量化あるいは多量化することが知られている¹³⁾ から、上の相対比はそのまま反応の選択性を示すものではないだろう。おそらく表から得られる脱離還元比 4:1 は最小値を示すに過ぎないと思われる。同様な遊離基的脱臭素反応は水

素化有機スズ化合物による還元でも見い出されており, Kuivila および Menapace¹¹⁾ によれば *meso*-スチルベン二臭化物とトリ-*n*-ブチルスタナンとの反応で *trans*-スチルベンを得ている。したがって反応の立体化学的道筋は一応トランス脱離のように見える。著者らの用いた 1,2-ジブロム-1,2-ジクロルエタンは 1,2-ジクロルエチレンの *cis-trans* 混合物の臭素付加により得たものであるし, また生じたオレフィンの幾何異性体は反応条件下で異性化または二量化等の反応を行なうことから著者らの系は遊離基脱離反応の立体化学を明らかにする目的には直接は役立たない。この点は更に検討中である。いずれにせよこのような遊離基的脱臭素反応は臭素原子の二重結合への付加が可逆的である¹²⁾ことから容易に予想されるところである。

3. Non-Geminal ハロゲン化合物の還元 *gem*-ポリハロゲン化合物の還元にくらべて, *non-gem*-ハロゲン化合物の還元は著るしく困難となる。表5の結果は

表5 non-geminal ブロムアルカンの還元 (80°C, 10hr)

反応物 (m mol)	生成物 (m mol)	回収 (m mol)
cyclo-C ₆ H ₁₁ Br 6.24	cyclo-C ₆ H ₁₂ 0.0	cyclo-C ₆ H ₁₁ Br 5.50
Et ₃ SiH 3.99	Et ₃ SiBr 0.0	Et ₃ SiH 4.00
BPO 0.05		
CH ₃ CHBr- <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ 2.08	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ 0.0	CH ₃ CHBr- <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ 1.92
Et ₃ SiH 2.00	Et ₃ SiBr 0.0	Et ₃ SiH 2.06
BPO none		
CH ₃ CHBr- <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ 6.07	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ 0.29	CH ₃ CHBr- <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ 4.80
Et ₃ SiH 3.99	Et ₃ SiBr 0.20	Et ₃ SiH 3.79
BPO 0.05		
Br(CH ₂) ₅ Br 2.11	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ Br 0.0	Br(CH ₂) ₅ Br 2.08
Et ₃ SiH 2.00	Et ₃ SiBr 0.0	Et ₃ SiH 2.14
BPO none		
Br(CH ₂) ₅ Br 6.07	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ Br 0.78	Br(CH ₂) ₅ Br 4.98
Et ₃ SiH 3.99	Et ₃ SiBr 0.57	Et ₃ SiH 3.42
BPO 0.05		
Br(CH ₂) ₆ Br 2.04	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ Br 0.0	Br(CH ₂) ₆ Br 定量せず
Et ₃ SiH 2.00	Et ₃ SiBr 0.0	Et ₃ SiH 2.18
BPO none		
Br(CH ₂) ₆ Br 6.02	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ Br 0.83	Br(CH ₂) ₆ Br 定量せず
Et ₃ SiH 3.99	Et ₃ SiBr 0.51	Et ₃ SiH 3.48
BPO 0.05		

表1~3の実験条件と同じ条件で求めたものであるが, 多くの場合反応は非常に低い変化率を与えるに過ぎない。このことはC-X結合エネルギーが $\text{CX}_2 \longrightarrow \text{CHX}_2$

$\longrightarrow \text{CH}_2\text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{X}$ の順に増大することから予想されることかも知れないが, 結合エネルギーだけでは RCH_2Br の低い反応性を説明できない。たとえば四塩化炭素と2-ブロムオクタンのトリエチルシランによる還元反応の起り易さを比較するため, 80°C, 10時間の反応条件での速度論的鎖長の概算値を求めると, 四塩化炭素の反応では約69, 2-ブロムオクタンの反応では約3となり明らかに四塩化炭素の方がより反応性に富むことになる。Wallingの表¹²⁾によれば $\text{D}(\text{CCl}_3\text{-Cl})=68 \text{ kcal/mol}$, $\text{D}(\text{i-Pr-Br})=59 \text{ kcal/mol}$ であり結合エネルギーに対する考察では測定値の誤差を考察に入れても2-ブロムオクタンの反応性の方が高くなくてはならないが, 事実はこれと逆である。しかしながら, ここに引用された事実はシリル遊離基によるハロゲン原子引き抜き反応における極性効果を考えることにより説明されるように思われる。すなわちケイ素原子の低い電気陰性度のためシリル遊離基は被攻撃陰性原子に対して電子供与的に行動するであろう。それゆえシリル遊離基のハロゲン原子への攻撃は攻撃される分子上の電子吸引性置換基により促進され, 電子供与性置換基により抑制される。四塩化炭素と2-ブロムオクタンの反応性の差はこのような極性置換基効果の方向とよく一致するが, シリル遊離基によるハロゲン原子引き抜き反応における極性効果に関するより定量的な検討は第3報で取り扱うことにする。

文 献

- 1) 永井洋一郎, 山崎和夫, 塩島勲, 松本英之, 中井戸節子, 有合化投稿中
- 2) Y. Nagai, K. Yamazaki, I. Shiojima, *J. Organometal. Chem.* **9** 25 (1967)
- 3) 国近三伍, 榊原保正, 日化 **81** 140 (1960)
- 4) R.F. Brown, G.H. Schmid, *J. Org. Chem.* **27** 1288 (1962)
- 5) "Handbook of Chemistry and Physics 48th Edition" p. C-306 (1968) The Chemical Rubber Co.
- 6) E.E. Reid, J.R. Ruhoff, R.E. Burnett, "Organic Syntheses" Coll. Vol. II, 246 (1950)
- 7) R.A. Benkeser, Y. Nagai, R.F. Cunico, J.L. Noe, P.H. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 2446 (1964)
- 8) L.H. Sommer, "Stereochemistry Mechanism and Silicon" p. 25 (1965) Mc Graw-Hill
- 9) D.H. Lorenz, E.I. Becker, *J. Org. Chem.* **27** 3370 (1962)
- 10) D. Seyferth, H. Yamazaki, D.L. Alleston, *ibid.* **28** 703 (1963)
- 11) H.G. Kuivila, L.W. Menapace, *ibid.* **28** 2165 (1963)
- 12) C. Walling, "Free Radicals in Solution" p. 40, 50 (1957) Wiley
- 13) C.E. Frank, A.U. Blackham, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 3283 (1950)
- 14) 文献 12, p. 302