硫 化 カ ル ボ ニ ル

森 小五郎*・清水正道*・金沢定一*

Carbonyl Sulfide.

Kogorō MORI*, Masamichi SHIMIZU* and Teiichi KANAZAWA*

はじめに

硫化カルボニルは表1のごとき物性をもった常温常圧では気体の物質である。一般には比較的なじみの少ない化合物であるが、文献上は古くから知られており^{1,2)}、実際には意外に広範囲に存在していて、イオウと炭素が共存して燃焼する系には必ず存在する。

硫化カルボニルはその化学構造から類推されるように二酸化炭素と二硫化炭素の中間的な化学的性質をもっており、たとえばチオールカルバミン酸の生成とか芳香核への付加³⁾のごとき、二硫化炭素、二酸化炭素に類似した反応を行なうが、

近年 H.E. Gunning らによって行なわれている硫化カルボニルの光分解による S(¹D), S(³P) の生成、およびこれらを利用した化学反応の研究は、硫化カルボニル独特の性質を発見し、利用したものといえる。

硫化カルボニルに関しては、R.J. Ferm の総説があり、1955 年までの知見が簡潔にまとめられている⁴⁾。

ここでは、主として Ferm の総説以後に発表された硫化カルボニルの関与する反応について、次の順序にしたがって述べてみたい。

- I 存在、毒性および分析法
- II 合成法
- III 硫化カルボニルの炭素への求核反応
 - 1 加水分解
 - 2 アルコールとの反応
 - 3 アミンとの反応
- IV 複素三員環の環拡大反応
- V 炭化水素との反応
- VI 光化学反応
 - 1 飽和炭化水素との反応
 - i 気相での反応
 - ii 溶液での反応
 - 2 不飽和炭化水素との反応

表1 硫化カルボニルの物性

性 状	無色、無味、無臭の気体
分 子 量	60.077
沸 点	-50.2°C ^{5,6)} 融 点 -138.8°C ^{5,6)}
臨 界 圧	61 気圧 ⁷⁾ 臨界温度 105°C ⁷⁾
比 重 (液 体)	D ₄ ¹ 1.073, D ₄ ¹⁷ 1.028, D ₄ ³²⁻² 0.986 ⁸⁾
密 度 (気 体)	2.688 g/l (25°C 760 mmHg) ⁹⁾
分 子 構 造	直線分子 S=C=O
原 子 間 距 離	C-S: 1.56 Å ^{1,10)} C-O: 1.16 Å
双極子モーメントの方向	+S-C-O ⁻¹¹⁾

I. 存在、毒性および分析法

硫化カルボニルは天然ではある種の鉱泉や火山からの噴出ガス中に硫化水素とともに存在する。原油の精製中に発生し、また石炭ガス、水性ガス、鉱炉ガス、自動車の排気ガス等に含まれている。

硫化カルボニルの吸入毒性は、酸素必要量の多い恒温

* イハラケミカル工業株式会社研究開発部 ()

* Research and Development Department, Ihara Chemical Industry Co., Ltd. ()

動物に対する方が変温動物に対するより強い^{12~14)}。高濃度では速効的であるが、低濃度、たとえば0.5%程度では比較的遅効的で、肺水腫による貧血性変化が脳および腎組織などで生ずる¹⁴⁾。中毒症状が発生した場合、酸素吸入が効果的であると考えられるが、硫化カルボニルの吸入毒性はかなり強く、一酸化炭素よりも若干強いので、先に述べたごとく硫化カルボニルが比較的広範囲に存在することから、十分注意を払う必要があると思われる。

また細菌に対して殺菌効果をもつことが知られているが^{15,16)}、ジチオカーバメート系農薬の殺菌効果は硫化カルボニルによるものであるといわれている¹⁷⁾。

分析法としては大別して、ガスクロマトグラフ法、ポーラログラフ法、比色法および滴定法がある。ガスクロマトグラフ法は硫化カルボニルを還元してメタンとしFIDで検出するもの^{18,19)}、また混入している硫化水素、二硫化炭素を同時に分析するものがあり、普通二種のカラムを組合せて用いる^{20~26)}。ポーラログラフ法^{27~29)}、および比色法^{30~32)}はアミン溶液に吸収させチオカルバミン酸にしてから行なう方法が多く、また滴定法ではチオカルバミン酸またはチオ炭酸エステルのアルカリ塩としヨード滴定を行なう方法がある^{33~35)}。

II. 合 成 法

合成法としては、一酸化炭素をイオウで酸化する方法^{36~41)}が原料も安価に得られ、収率も良いので工業的に最も有利であり、すでに工業化されている。

この反応の触媒としては、ギ酸あるいは酢酸のアルカリ金属塩^{42,43)}、テトラメチルグアニジン⁴²⁾、アルカリ金属アルコラート⁴²⁾、酸化コバルト、酸化モリブデン⁴⁴⁾等が知られている。

その他の合成法としては、一酸化炭素を原料とする方法、

二硫化炭素を原料とする方法

キサンテート、チオカルバミン酸塩の分解反応を利用して得る方法等がある。

実験室的には、チオシアン酸アンモニウムまたはアルカリを濃硫酸で処理する方法が便利である^{49~51)}。

III. 硫化カルボニル炭素への求核反応

1. 加水分解 硫化カルボニルは加水分解されて、二酸化炭素と硫化水素になる⁵²⁾。

水溶液では反応は1次であり、アルコール水溶液および気相での反応は2次である⁵³⁾。中性溶液では反応は遅いが、アルカリ性では速い^{53~55)}。アルコール水溶液での反応機構は次のようである。

律速段階は[3]である。したがって水酸イオン濃度が増すと反応[1]が進行してモノチオ炭酸イオンとなって安定化するため、反応は遅くなる⁵⁶⁾。

液相反応での触媒としてはアルミン酸ナトリウム-水酸化ナトリウム⁵⁷⁾、第三アミン、また気相反応では酸化カドミウム⁵⁸⁾、ボーキサイト^{59,60)}、硫化ニッケル⁶¹⁾、酸化アルミニウム-酸化モリブデン、硫化銅(II)-リン酸カリウム-炭酸カリウムおよび酸化鉄が用いられている⁶⁰⁾。

2. アルコールとの反応 硫化カルボニルはアルカリ性アルコールと速やかに反応して、アルキルモノチオ炭酸塩を生じる⁶²⁾。これは Bender's salt ともいわれ、酸型では不安定で直ちに分解して硫化カルボニルとアルコールになる。

反応は二硫化炭素よりキサントゲン酸を得る場合と同様に進行するが、反応速度は硫化カルボニルの方が速い⁶³⁾。

これは二硫化炭素のイオウの一つを電気陰性度の強い酸素に置き換えた硫化カルボニルの方が、求核反応を受ける炭素が陽電荷を強く帯びているからである。

無水アルコールに第三アミンの存在下で硫化カルボニルを吹き込めば収率良くアルキルモノチオ炭酸アンモニウムを生成する⁶⁴⁾。

これらアルキルチオ炭酸塩はハロゲン化アルキルと反応して、O,S-ジアルキルチオ炭酸エステル類が生ずる。これをアルカリで処理すれば、チオール化合物を得ることができる⁶⁵⁾。

また、このアルキルチオ炭酸塩を適当な触媒の存在下で分解すれば、ジアルキル炭酸エステルが得られる⁶³⁾。

触媒には硫酸カルシウム、硫酸カルシウム-塩化コバルト、塩化コバルト、硫酸銅、臭化ニッケル等が用いられ、アンモニウム塩の場合 75% の収率であると報告されている⁶³⁾。

3. アミンとの反応 硫化カルボニルはアンモニアあるいは第一アミンと反応して尿素を生じる^{66~68)}。

反応はまずモノチオカルバミン酸アンモニウムを生じ^{69,70)}、これが分解して尿素を生成するのである⁶⁹⁾。

またモノチオカルバミン酸を無水の状態で加熱すれば硫化水素およびイオウを遊離して非対称置換尿素を生成する⁶⁹⁾。

N-置換チオカルバミン酸アンモニウムの置換基が脂肪族の場合には収率よく対称な尿素を得ることができるが、アミンの塩基性の弱い芳香族アミンの場合は置換尿素を得ることは比較的困難である。興味ある例としては、このような反応系に過酸化物を加えることにより収率が上がるという報告がある⁷¹⁾。

ヒドラジンもアンモニア同様、ナトリウムエチラートの存在下で硫化カルボニルと反応してヒドラジンモノチオカルボン酸ナトリウムを、多量のナトリウムエチラートの存在下ではヒドラジン N,N'-ビス(モノチオカルボン酸ナトリウム)を与える⁷²⁾。

これらのチオカルバミン酸塩はチオール型であって、ハロゲン化アルキルと反応してチオールエステルを与える^{73~77)}。

チオンエステルを与える硫化カルボニルの反応としては、N,N-ジメチルシリルアミンとの反応がある⁷⁸⁾。

エチレンジアミンと反応して尿素化合物 2-イミダゾリドンを与える^{71,79)}。

エタノールアミンと反応して 1-(2-ヒドロキシエチル)イミダゾロンを与える^{80~82)}。

α -アミノニトリルと反応し 2-ヒドロキシ-5-イミノ-2-チアゾリンあるいは 5-アミノチアゾールを与える。

またグリシノニトリルと反応させれば N-シアノメチルカルバミン酸アンモニウムを生ずるが、これを濃塩酸と加熱放置すればヒダントイン誘導体が得られる⁸⁴⁾。

IV. 複素三員環の環拡大反応

エチレンオキシドは硫化カルボニルと反応してオキシチオラン-2-オンを与える⁸⁵⁻⁸⁸⁾。

この反応は塩類が触媒となり、水を含んだ塩化リチウム、硫化水素、ヨウ化トリメチルスルホニウム、グリコールキサンチン酸カリウム等が用いられる⁸⁵⁾。またテトラヒドロフランを溶媒としてトリエチルアミンおよびN,N-ジメチルベンジルアミンを触媒として反応させても得られる⁸⁶⁾。

また、四級アミン塩も触媒として働き、エチレンオキシドと 90~100°C に加熱すればジオキソラン-2-オンとジチオラン-2-オンを与える⁸⁷⁾。同じ条件でプロピレンオキシド、およびエピクロルヒドリンと反応し収率よくオキシソラン-2-オンが得られる。しかし 1,2-ジクロル-2,3-エポキシブタンと 2,3-エポキシブタンでは反応は起きない⁸⁸⁾。

エチレンスルフィドも同様に反応して、ジチオラン-2-オンを生成するが、エピクロルチオヒドリンは反応しない⁸⁹⁾。

以上述べたチオキソラン-2-オン誘導体はエチレンス

ルフィドの合成の中間体として有用である。また 5-クロルメチルチオキソラン-2-オンはハロゲン系ポリマーの溶媒として適しているといわれている。

エチレンオキシドのホルムアミド溶液に硫化カルボニルを吹き込めばポリエチレンモノチオ炭素エステルが得られるが、塩基触媒を加えれば、著しく収率を上げることができる。これを高温で分解すればエチレンスルフィドが得られる⁸⁹⁾。

N-フェニルエチレンイミンは硫化カルボニルと臭化テトラエチルアンモニウムの存在下で反応して二種の重合物を与える。これらを減圧下加熱すれば 3-フェニル-2-チアゾリジノンと 3-フェニル-2-チアゾリノチオンが得られる⁹⁰⁾。

V. 炭化水素との反応

硫化カルボニルは炭化水素と高温で反応し、オレフィンを生じる⁹¹⁾。

また触媒にマグネシア、アルミナ等を用いて、スチレンモノマーの合成に利用し得る⁹²⁾。

VI. 光化学反応

硫化カルボニルは原子状イオウ源として最も優れた化合物である。Price と Simpson らによれば気相硫化カルボニルの紫外吸収は 2080 Å と 2550 Å に $\pi \rightarrow \pi^*$ に相

当するなだらかな二つの極大を示し、1550Å に $n \rightarrow \pi^*$ に相当する吸収をもつと報告されている⁹³⁾が、最近 Strausz および Gunning らにより純粋な硫化カルボニルは 2550 Å から 2000 Å まで続き 2225 Å になだらかな極大を示すと報告された⁹⁴⁾。硫化カルボニルにこの吸収帯 (2290 ~ 2550 Å) の波長の光を照射すれば原子状のイオウを生成させることができる^{95, 96)}。

これら 1 重項状態イオウ ($\text{S} (^1\text{D})$) および 三重項状態イオウ ($\text{S} (^3\text{P})$) はさらに COS と反応しイオウを遊離する⁹⁵⁾。

1. 飽和炭化水素との反応

i. 気相での反応 上記の光照射により生成する $\text{S} (^1\text{D})$ は、気相 25°C で炭化水素と反応し、メルカプタンを生成する^{97, 98)}。

プロパンの場合、(1) と (2) は 1 : 3 で生成し、ブタンの場合、(3) と (4) は 1 : 9 の割合で生成する。イオウの入る位置には、全く選択性は示されない。この反応は次のように進むとされている⁹⁹⁾。

メルカプタン生成について提出されている遷移状態は

である。またメタンとの反応ではおもにメチルメルカプタンが生成し、さらにジメチルスルフィド、エタン、ジメチルジスルフィド、二硫化炭素等が副生する⁹⁹⁾。

ii. 溶液での反応 硫化カルボニルの炭化水素溶液に 25°C で 2537 Å の波長の光をあてるとメルカプタンを生じる。この場合、メタノール、エタノールおよびアセトニトリルが存在するとイオウのみが生じる。しかし炭化水素中では量子収率 0.9 で C-H 結合へのイオウの挿入反応が起こる。気相同様 $\text{S} (^1\text{D})$ が反応するわけであるが、イオウの挿入位置は選択的であり、気相反応とは大きな違いをみせている。挿入速度は、一級、二級、三級の順で増加する。 $\text{S} (^1\text{D})$ は C-H 結合を攻撃するよりも水素原子を攻撃するもので気相反応での三中心型の反応とは異なる。そして SH が離れ去るより速く、C-S 結合が形成される。これは水素のフロンティア電子密度と平衡関係が成立することからも支持される^{100 ~ 102)}。

また不飽和炭化水素が存在しても (0.3 モル以下) メルカプタンのみを生じる^{100, 101)}。

しかし長時間照射するとメルカプタンはスルフィドとジスルフィドを与える¹⁰⁰⁾。不飽和炭化水素と反応してエピスルフィドも生ずるが溶液中では収率は低い¹⁰⁰⁾。

2. 不飽和炭化水素との反応

硫化カルボニルの光照射 ($\lambda = 2290 \sim 2550 \text{ Å}$) により生成した $\text{S} (^1\text{D})$ のみならず $\text{S} (^3\text{P})$ もオレフィンに付加して環状スルフィドとビニルメルカプタンを与える。収率は両者合わせて、60 ~ 100% である¹⁰³⁾。

ブタジエンでは 1,4 付加物は得られない。

エピスルフィドを長時間照射すればエチレンを生ずる¹⁰⁴⁾。

お わ り に

以上、最近の研究について簡単に述べてきたが、特に H.E. Gunning らの光分解反応についての研究は、硫化カルボニルの独特な性質の発見であり、今後の興味深い発展が期待される。

紙面の都合で、相当部分を割愛しなければならなかったが、最近、硫化カルボニルの工業原料としての重要性がましつとあり、農薬等の製造に用いられてるようになってきた折から、本資料が何らかのご参考になればまことに幸いである。

(昭和46年3月31日受理)

文 献

- 1) C. Than, *Ann. Suppl.* **5** 237 (1867)
- 2) A. Fleischer, W. Hanke, *Chem. Ber.* **10** 1295 (1877)
- 3) Monsanto Chemical Co., *USP* 3,076,017 (1963)
- 4) R.J. Ferm, *Chem. Revs.* **57** 621 (1957)
- 5) J.D. Kemp, W.G. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 79 (1937)
- 6) A. Stock, E. Kuss, *Chem. Ber.* **50** 159 (1917)
- 7) K.A. Kobe, *J. Chem. Education* **8** 867 (1931)
- 8) T.G. Pearson, P.L. Robinson, J. Trotter, *J. Chem. Soc.* **1932** 660
- 9) W.A. Kemper, E.W. Guersey, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 80 (1937)
- 10) F.R. Burden, J.D. Millen, *J. Chem. Soc. (A)* **1967** 1212
- 11) W.H. Flygare, W. Huettner, R.L. Shoemaker, P.D. Foster, *J. Chem. Phys.* **50** 1714 (1969)
- 12) R. Fischer, *Biochem. Z.* **125** 12 (1921)
- 13) A. Klemenc, *Chem. Ber.* **76 B** 299 (1943)
- 14) 林栄一, 国友勝, 林正康, 松井貞良, 清水正道, 応用薬理投稿中
- 15) R. Fuerst, M.M. Landry, *Develop. Ind. Microbiol.* **8** 305 (1966); *C.A.* **67** 71297 w
- 16) W. Moje, D.E. Munnecke, L.T. Richardson, *Nature* **202 (4934)** 831 (1964)
- 17) A.J. Clarke, A.M. Shephard, *Ann. Appl. Biol.* **57** 241 (1966); *C.A.* **65** 7937
- 18) K. Tesarik, *Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin, K.l. Chem. Geol. Biol.* **1966** 497; *C.A.* **67** 67361 v
- 19) 青沼孝正, 二宮龍児, 斯波忠夫, 分析化学 **13** 46 (1964)
- 20) 松井貞良, 斎藤博吉, 日本化学会第23年会予稿集 II 20319 (1970)
- 21) 渡辺最昭, 磯村勝利, 泊康雄, 分析化学 **16** 942 (1967)
- 22) L.G. Berenzkina, S.V. Mel'nikova, N.A. Elefterova, *Kim. Prom.* **42** 619 (1966); *C.A.* **65** 16044 h
- 23) C.T. Hodges, R.F. Matson, *Anal. Chem.* **37** 1065 (1965)
- 24) R. Staszewski, *Chem. Anal. (Warsow)* **7** 1073 (1962)
- 25) H. Hall, *Anal. Chem.* **34** 61 (1962)
- 26) J.A. Schols, *Anal. Chem.* **33** 359 (1961)
- 27) F. Wolf, H. Langen, *Chem.-Ing.-Tech.* **39** 945 (1967); *C.A.* **67** 120014 n
- 28) H. Koch, D. Paul, *Brennstoff-Chem.* **44** 231 (1963); *C.A.* **60** 332
- 29) V. Šedivec, V. Vašák, *Chem. Listy* **48** 19 (1954); *C.A.* **48** 29
- 30) Z. Vlckova, P. Ustava, *Prace Ustavu Vyzkum Paliv* **7** 257 (1964); *C.A.* **62** 1488
- 31) Z. Vlckova, *Pariva* **44** 265 (1964); *C.A.* **62** 2636
- 32) F.J. O'Hara, W.M. Keely, H.W. Fleming, *Anal. Chem.* **28** 466 (1956)
- 33) C.E. Doering, G. Mueller, *Chem. Tech. (Berlin)* **17** 607 (1965)
- 34) H. Gamsjäger, *Mikrochim. Acta* **1960** 758; *C.A.* **55** 23162 e
- 35) K.E. Perepelkin, Ya.Z. Sorokin, *Khim. Volokna* **1959** No. 5, 53; *C.A.* **54** 7422
- 36) イハラケミカル工業(株), (財)相模中央化学研究所, 日本特許出願中
- 37) G.M. Matlack, R.E. Ferguson, J.F. Haskin, G. Glockler, *Proc. Iowa Acad. Sci.* **59** 202-5 (1952)
- 38) G.N. Lewis, W.N. Lacey, *J. Am. Chem. Soc.* **37** 1976 (1915)
- 39) F.D. Richardson, C.J.B. Fincham, *J. Iron Steel Inst. (London)* **178** 4 (1954); *C.A.* **49** 131
- 40) Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke Ag., *Ger. P.* 1,222,024 (1961)
- 41) K.A. Ivanov, G.I. Balanchivadze, *Trudy Gruzin, Politehk. Inst.* **1956** No. 5, 117; *C.A.* **54** 7085
- 42) Standard Oil Co., *USP* 3,235,333 (1966)
- 43) V.P. Savin, P.V. Naumkin, G.E. Semenova, S. Ya. Kazakova, *Khim. Prom.* **44** 550 (1968); *C.A.* **69** 110198 c
- 44) Signal Oil and Gas Co., *USP* 3,416,893 (1968)
- 45) G. Phole, *Chem. Tech.* **13** 594 (1961)
- 46) Thiokol Chemical Corp., *Neth. Appl.* 6,503,449 (1965)
- 47) L. Ilosvay, N. Ilosvay, *Bull. Soc. chim.* [2] **37** 294 (1882)
- 48) F. Salomon, *J. Prakt. Chem.* [2] **5** 480 (1872)
- 49) A. Pinner, W. Schaumann, *Chem. Ber.* **14** 1082 (1881)
- 50) A. Stock, E. Kuss, *Chem. Ber.* **50** 159 (1917)
- 51) W. Klempt, *Glückauf* **79** 520 (1943); *C.A.* **38** 6075

- 52) A. Stock, W. Eiecke, E. Pohland, *Chem. Ber.* **57 B** 719 (1924)
- 53) H.W. Thompson, C.F. Kearton, S.A. Lamb, *J. Chem. Soc.* **1935** 1033
- 54) B. Barna, *Hidrol Közlöny* **37** 75-6 (1957); *C.A.* **54** 15071
- 55) D. Mojert, *Gas-u. Wasserfach* **91 No. 5** (Gas) 56 (1950)
- 56) B. Phillip, H. Dautzenberg, *Z. Physik. Chem.* **229** (314) 210 (1965)
- 57) G.E. Sample, W.B. Miller, *USP* 2,434,868 (1948)
- 58) W.A. Schulze, A.A. Ruoho, C.H. Short, *USP* 2,315,662~3 (1943); *C.A.* **37** 5853 (1931)
- 59) H. Heinemann, *USP* 2,537,756 (1951)
- 60) O.P. Korobeinichev, *Kinet. Katal.* **8** 471 (1967); *C.A.* **67** 76609 j
- 61) B. Crawley, R.H. Griffith, *J. Chem. Soc.* **1938** 2034
- 62) J.G. Weeldenberg, *Rec. Trav. Chim.* **47** 496 (1928)
- 63) B. Philipp, H. Dautzenberg, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **231** 270 (1966)
- 64) Signal Oil & Co. *Neth. Appl.* 6,506,759 (1965)
- 65) R. Otto, A. Rössing, *Chem. Ber.* **19** 1227 (1886)
- 66) Salzgitter A.-G. *BP* 957,102 (1964)
- 67) Norddeutsche Chemische Werke G, m, b, H, *Ger. P.* 1,158,494 (1963)
- 68) Sudddeutsche Kalkstickstoff-Werke A. G. *FP.* 1,361,768 (1964)
- 69) G. Hageloch, *Chem. Ber.* **83** 258 (1950)
- 70) E.J. Lust, *BP* 341,584 (1929)
- 71) F. Baiocchi, R.A. Franz, L. Horwitz, *J. Org. Chem.* **21** 1546 (1956)
- 72) Nachbauer, W. Gattardi, *Monatsh.* **95** 779 (1964)
- 73) クミアイ化学(株), イハラケミカル工業(株) 日本特許出願中
- 74) Monsanto Chemical Co., *BP* 956,460 (1964)
- 75) Monsanto Chemical Co., *BP* 882,110 (1961)
- 76) Monsanto Chemical Co., *FP* 1,328,112 (1963)
- 77) Stauffer Chemical Co., *BP* 862,250 (1961)
- 78) E.A.V. Ebsworth, G. Rocktaschel, J.C. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1967** 362
- 79) Mathieson Chemical Corp., *USP* 2,615,025 (1952)
- 80) R.L. Pearee, J.L. Arnold, C.K. Hall, *Hydrocarbon Process Petrol Refiner* **40** 121 (1961); *C.A.* **56** 628
- 81) L. Barboutev, *Rev. Inst. Frane. Pétrole et Ann. Combustibles. Liquides* **15** 801 (1960); *C.A.* **56** 628
- 82) J.L. Arnold, C.K. Hall, *Proc. Gas. Conditioning Conf.* **1960** 67; *C.A.* **55** 16965 f
- 83) J. Parrod, L. Van. Huyen, *Compt. Rend.* **236** 933 (1953)
- 84) A.H. Cook, I. Heibron, G.P. Hunter, *J. Chem. Soc.* **1949** 1443
- 85) Ethylene-Plastique S.A., *BP* 1,135,799 (1968)
- 86) G.A. Razuvaev, V.S. Etlis, L.N. Grobov, *Zh. Obshch. Khim.* **32** 994 (1962); *C.A.* **58** 2356
- 87) Thiokol Chemical Corp., *USP* 3,240,788 (1966)
- 88) H.V.S. Etlis, L.N. Grobov, G.A. Razovaev, *Zh. Obshch. Khim.* **32** 2940 (1960); *C.A.* **58** 7816
- 89) Thiokol Chemical Corp., *USP* 3,349,100 (1967)
- 90) A.P. Sincokov, F.N. Gladysheva, V.S. Etlis, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1968** 370; *C.A.* **69** 96259 c
- 91) A.E. Trevillyan, R.A. Sanford, *USP* 3,429,943 (1969)
- 92) Mobil Oil Corp., *USP* 3,399,243 (1968)
- 93) W.C. Price, D.M. Simpson, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 169** 501 (1939)
- 94) K.S. Sidher, I.G. Cizmadia, O.P. Strausz, H.E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 2412 (1966)
- 95) W. Lochte-Holtgreven, G.E.H. Bawn, E. Eastwood, *Nature* **129** 869 (1964)
- 96) A.R. Knight, O.P. Strausz, S. Malm, H.E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4243 (1964)
- 97) A.R. Knight, O.P. Strausz, H.E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2349 (1963)
- 98) A.R. Knight, O.P. Strausz, H.E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1207 (1963)
- 99) P. Fowbs, M. Desorto, A.J. Yarwood, O.P. Strausz, H.E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1352 (1967)
- 100) E. Leppin, K. Goldnick, *Chem. Ber.* **103** 2571 (1970)
- 101) E. Leppin, K. Goldnick, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 2217 (1970)
- 102) E. Leppin, K. Goldnick, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 2221 (1970)
- 103) K.S. Sidh, E.M. Lown, O.P. Strausz, H.E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 254 (1966)
- 104) H.A. Wiede, A.R. Knight, O.P. Strausz, H.E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1443 (1965)