(昭和 48 年 1 月 19 日受理)

塩化パラジウムを触媒とするトリエチル シランとケトンの反応

シリルエノールエーテルの合成

永井 洋一郎*・上 武 一 孝*
吉 川 敏 夫*・松 本 英 之*

The Reaction of Triethylsilane with Ketones in the Presence
of Palladium Chloride

The Preparation of Silyl Enol Ethers

Yoichiro NAGAI*, Kazutaka, UETAKE*
Toshio YOSHIKAWA* and Hideyuki MATSUMOTO*

With the aid of a catalytic amount of palladium chloride, triethylsilane reacted with ketones such as acetone, methyl ethyl ketone and cyclohexanone at room temperature to afford a mixture of triethylsilyl enol ether and triethylsilyl ether. When a small amount of thiophenol was added to the system, the reaction was completed within much shorter time and the formation of the enol ether became the predominant reaction path. These results showed that the method is a convenient method for synthesizing silyl enol ethers from a variety of aliphatic ketones.

概 要

触媒量の塩化パラジウム存在のもと室温で、トリエチルシランはアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンならびに他のケトンと反応し、トリエチルシリルエノールエーテルとトリエチルシリルエーテルの混合物を与えた。少量のチオフェノールを添加すると、反応は短時間のうちに完結し、しかも専らトリエチルシリルエノールエーテルを与えることがわかった。種々のケトンに対する本反応系の適用の結果より、表題の反応は脂肪

族ケトンからシリルエノールエーテルを合成する上で、簡便な方法として利用できることが明らかとなった。

I. 緒 言

シリルエノールエーテルは容易に加水分解され立体特異的なエノラートアニオンを生成するから、エノール体

と等価な物質と見做すことができ、合成化学上有用な中間物質として近年注目を集めている¹⁾。

現在までに確立されているシリルエノールエーテルの

* 群馬大学工学部応用化学科 ()

* Department of Chemistry, Gunma University ()

もう一方の生成物であるシリルエノールエーテル (2) の同定は次のようにして行なった。2-(トリエチルシロキシ) プロペン, 1-(トリエチルシロキシ) シクロヘキ

セン-1, 2-(トリエチルシロキシ) スチレンの構造は反応混合物より蒸留またはガスクロマトグラフィー分取で得た単品の核磁気共鳴スペクトルにより推定した。さらにこれらの屈折率の実測値が文献値と誤差範囲で一致していることを確かめた。メチルエチルケトンの反応で得られる 2-(トリエチルシロキシ) ブテン-2 は核磁気および赤外吸収スペクトルを測定したところ、シスおよびトランス異性体の混合物であることが判明した。ガスクロマトグラフィーにより各異性体の単品を分取することはできなかったが、混合物の沸点ならびに屈折率の実測値が文献値と誤差範囲で一致していることを確かめた。なおこのケトンからは上記生成物の他に 2-(トリエチルシロキシ) ブテン-1 も生成することが予期される。事実、小規模反応および通常規模反応で得られたシリルエノールエーテル (2) の核磁気共鳴スペクトルには 2-(トリエチルシロキシ) ブテン-2 からは期待し得ないシグナル ($\delta=3.94$ ppm, 一重線) が観測された。House ら⁶⁾ は 2-(トリメチルシロキシ) ブテン-1 のビニル型末端メチレンが $\delta=3.92$ ppm に一重線のシグナルを示すと報告しているから、上述のシグナルは 2-(トリエチルシロキシ) ブテン-1 の存在を示すものと考えられる。しかし、シグナルの積分強度から判断して、その量は少ないものと推定した。メチルイソプロピルケトンからも 2-(トリエチルシロキシ)-3-メチルブテン-2 の他に 2-(トリエ

チルシロキシ)-3-メチルブテン-1 が生成する可能性がある。しかしながら、核磁気共鳴スペクトル測定により 2-(トリエチルシロキシ)-3-メチルブテン-2 を構造上矛盾なく説明できるシグナルのみが観測された。

分析値 C 65.68%, H 12.07%

$C_{11}H_{24}OSi$ としての計算値 C 65.95%, H 12.07%

3-(トリエチルシロキシ) ペンテン-2 ではシスおよびトランス異性体が存在するはずである。実際、反応で得られた生成物の核磁気共鳴スペクトルおよび赤外吸収スペクトルはこのものが両異性体の混合物であるとして矛盾なく説明できるものである。このものはスペクトル測定ならびに、混合物の屈折率の実測値が文献値と誤差範囲で一致することから同定した。2-(トリエチルシロキシ)-3,3-ジメチルブテン-1 の構造は核磁気共鳴および赤外吸収スペクトルにより推定し、元素分析値が計算値と誤差範囲で一致していることを確かめた。

分析値 C 66.80%, H 12.4%

$C_{12}H_{26}OSi$ としての計算値 C 67.16%, H 12.22%

1-(トリエチルシロキシ) シクロペンテン-1 も同様の方法で同定した。

分析値 C 66.40%, H 10.88%

$C_{11}H_{22}OSi$ としての計算値 C 66.60%, H 11.18%

表 1 に各種ケトンとトリエチルシランの反応で得られたトリエチルシリルエーテルならびにトリエチルシリル

表 1 トリエチルシリルエノールエーテルならびにトリエチルシリルエーテルの物理定数

生 成 物	核磁気共鳴スペクトル(δ , CCl_4 溶媒, TMS基準)	n_D^{20} [bp(mmHg)]
$Et_3SiOCH(\overset{1}{CH_3})(\overset{2}{CH_3})_2$ ^{a)}	H^2 , 1.03 (二重線, 6H) H^1 , 3.97 (七重線, 1H)	1.4132 [162.5°C(760)]
$Et_3SiOC(\overset{1}{CH_3})=\overset{2}{CH_2}$ ^{b)}	H^1 , 1.74 (一重線, 3H) H^2 , 3.93 (一重線, 2H)	1.4293
$Et_3SiOCH(\overset{1}{CH_3})(\overset{2}{CH_3})\overset{3}{CH_2}\overset{4}{CH_3}$ ^{c)}	H^{4*} H^2 , 1.01 (二重線, 3H) H^3 , 1.32 (五重線, 2H) H^1 , 3.72 (六重線, 1H)	1.4192 [185.6°C (760)]
$Et_3SiO(C\overset{1}{H_3})=C(\overset{2}{H})(\overset{3}{CH_3})$ ^{a)}	H^3 , 1.49 (おのおのが四重線に分裂している二重線, 3H, $J=1.4, 6.6$ cps) H^1 , 1.73 (overlapping 四重線, 3H) H^2 , 4.32 (Me と Me はトランス配置, 四重線, 1H) H^2 , 4.46 (Me と Me はシス配置, 四重線, 1H)	1.4386
$Et_3SiOCH(\overset{1}{CH_3})(\overset{2}{CH_3})\overset{3}{CH}(\overset{4}{CH_3})_2$ ^{c)}	H^{4*} H^2 , 1.05 (二重線, 3H) H^3 , 1.56 (多重線, 1H) H^1 , 3.61 (五重線, 1H)	1.4250
$Et_3SiO(C\overset{1}{H_3})=C(\overset{2}{CH_3})\overset{3}{CH_3}$	H^2 , 1.54 (一重線, 3H) H^3 , 1.58 (一重線, 3H) H^1 , 1.76 (一重線, 3H)	1.4426

生 成 物	核磁気共鳴スペクトル(δ , CCl ₄ 溶媒, TMS 基準)	n_D^{20} [bp(mmHg)]
$\text{Et}_3\text{SiOCH}(\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3)\overset{3}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	H^3 , * H^2 , 1.04 (二重線, 3H) H^1 , 3.46 (四重線, 1H)	1.4297
$\text{Et}_3\text{SiOC}[\overset{1}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2]_2\text{C}(\overset{2}{\text{H}})\overset{3}{\text{H}}$	H^1 , 1.00 (一重線, 9H) H^2 , 3.83 (二重線, 1H) H^3 , 3.96 (二重線, 1H)	1.4332
$\text{Et}_3\text{SiOCH}(\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\overset{3}{\text{C}}\text{H}_3)_2$ f)	H^{3*} , H^2 , 1.40 (五重線, 4H) H^1 , 3.54 (五重線, 1H)	1.4295
$\text{Et}_3\text{SiOC}(\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3)=\overset{3}{\text{C}}(\text{H})\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3$ e)	H^{2*} , H^4 , 1.50 (おのおのが二重線に分裂した二重線, 3H, $J=1.3, 6, 8$ cps) H^1 , 2.02 (四重線, 2H) H^3 , 4.37 (Et と Me はトランス配置, 四重線, 1H) H^3 , 4.48 (Et と Me はシス配置, 四重線, 1H)	1.4429
$\text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^5$, 1.58 (多重線, 8H) H^1 , 4.22 (多重線, 1H)	1.4433
H^3 , 1.87 (多重線, 2H) H^4 , 2.20 (多重線, 4H) H^1 , 4.50 (多重線, 1H)	1.4576
b)	$\text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^5, \text{H}^6$, 1.50 (多重線, 10H) H^1 , 3.59 (多重線, 1H)	1.4478
i)	H^3, H^4 , 1.56 (多重線, 4H) H^4, H^6 , 1.96 (多重線, 4H) H^1 , 4.74 (多重線, 1H)	1.4618 [110°C(25°)]
$\text{Et}_3\text{SiOCH}(\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2\overset{3}{\text{C}}\text{H}_3)_2$ j)	H^3 , 1.39 (二重線, 3H) H^1 , 4.82 (四重線, 1H) H^2 , 7.20 (多重線, 5H)	1.4763
$\text{Et}_3\text{SiOC}(\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\text{H}_5)=\overset{2}{\text{C}}(\text{H})\overset{3}{\text{H}}$ k)	H^2 , 4.37 (二重線, 1H) H^3 , 4.82 (二重線, 1H) H^1 , 7.40 (多重線, 5H)	1.5085

* Et-Si(0.25~0.95, δ 値) と重複。

(注) a) 文献値¹²⁾ bp. 166.5~167°C/769.2 mmHg; n_D^{20} 1.4133 b) 文献値¹³⁾ n_D^{20} 1.4295; NMR (δ 値) H^2 , 3.92(2H): H^1 , 1.8(3H)。c) 文献値¹²⁾

bp. 187°C/760 mmHg; n_D^{20} 1.4203。d) 文献値¹⁴⁾ bp. 90.5°C~91.5°C/1 mmHg; n_D^{20} 1.4393。e) 文献値¹⁵⁾ n_D^{20} 1.4250。f) 文献値¹⁶⁾ n_D^{20} 1.4288。

g) 文献値¹⁷⁾ n_D^{20} 1.4432。h) 文献値¹⁸⁾ n_D^{20} 1.4481。i) 文献値¹⁹⁾ bp. 129°C/28 mmHg; n_D^{20} 1.4621。j) 文献値¹³⁾ n_D^{20} 1.4750; NMR (δ 値) H^1 ,

4.83: H^2 , 7.3。k) 文献値¹³⁾ n_D^{20} 1.5077; NMR (δ 値) H^3 , 4.8: H^2 , 4.4。

エノールエーテルの核磁気共鳴スペクトルおよび沸点、屈折率の実測値をあげた。

反応混合物の分析ならびに定量はガスクロマトグラフィを用いて行ない、その際分析対象に応じて Apiezon L, DC 710, KF-96, SF-96, DEGS, DOS, SE-30 等のカラム充てん剤を用いた。

3. 反応

i. 小規模反応 反応に際してケトンとトリエチルシランはほぼ等量用いたが、反応操作は次のようにした。すなわち、塩化カルシウム管付ジムロート冷却器および上部に窒素ガス導入管を付けた側管付滴下漏斗を備えた 20 ml ニッロフラスコに塩化パラジウム(添加物を用いる場合には各添加物をマイクロシリンジで所定量注入した)とケトンを入れ、十分に窒素置換してからトリエチ

ルシランを滴下した。室温にて所定時間放置後、傾斜法によりパラジウムを除去し、内部標準物質を加え、ガスクロマトグラフィー分析に付した。

ii. 合成反応

a. 2-(トリエチルシロキシ)ブテン-2の合成 反応 **i** と同様の付属装置を備えた 50 ml ニッロフラスコに塩化パラジウム 0.22 g (1.2 mmol) を入れ、これにチオフェノール 50 μ l を注入した。メチルエチルケトン 4.50 g (62.4 mmol) を加えてから窒素置換を行ない、トリエチルシラン 5.72 g (49.3 mmol) を滴下し反応させた。室温にて約 15 分間放置後、反応混合物をガスクロマトグラフィー (DC 710, 2.8 m, 140°C) で分析したところ、出発原料はほぼ全量消費されていることが判明したので、反応混合物からパラジウムを傾斜法により除去した。次いで分別蒸留を行ない、2-(トリエチルシロキシ)ブテン-2 (bp. 104°C/3 mm Hg) を 6.5 g (収率 71%) 得た。

b. 1-(トリエチルシロキシ)シクロヘキセン-1の合成 **a** と同様の操作により塩化パラジウム 0.19 g (1.1 mmol), チオフェノール 50 μ l を用い、シクロヘキサノン 5.38 g (54.9 mmol) とトリエチルシラン 6.80 g (58.5 mmol) を室温にて 15 分間反応させて、目的生成物を 6.3 g (bp. 109~110°C/25 mmHg, 収率 51%) の収量で得た。

III. 結果および考察

a. 塩化パラジウムのみを触媒とする反応 各種ケトンとトリエチルシランの反応に対する塩化パラジウムの効果を調べ、得られた結果を表 2 に示した。なおシリルエーテル (1) およびシリルエノールエーテル (2) の収率ならびに反応の変換率はトリエチルシランの消費量に基づいて算出した。

表から明らかなように、脂肪族ケトンは触媒量の塩化パラジウム存在のもと、室温付近でトリエチルシランと容易に反応し、相当する 2 種の生成物を与える。

両生成物の合計収率はトリエチルシランの消費量を基準とした場合 50~90% であるが、塩化パラジウムを基準とすると 1000~2000% となることから、本触媒はこれら基質の反応においてきわめて効果的な触媒であることが示される。

アセトフェノンの場合には (1) と (2) の合計収率が低いことがわかった。Frainnet ら⁸⁾ はニッケル触媒を用い

表 2 塩化パラジウム存在下でのトリエチルシランとケトンの反応。室温 6 時間, PdCl₂ 4mol%

実験	反 応 物 (mmol)	生成物の収率 (%)		変換率 (%)	
		シリルエーテル (1)	シリルエノール (2)		
1	CH_3COCH_3 Et_3SiH	14.13 10.18	48	38	100
2	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ Et_3SiH	12.15 10.29	19	66	82
3	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ Et_3SiH	12.34 10.26	37	52	100
4	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{OH})_3$ Et_3SiH	10.21 10.32	20	29	66
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ Et_3SiH	10.14 10.20	12	42	51
6	Et_3SiH	12.84 9.63	42	34	91
7	Et_3SiH	10.43 10.34	40	35	100
8	PhCOCH_3 Et_3SiH	10.29 10.20	12	15	72

てアセトフェノンとトリエチルシランを反応させると、主生成物として還元的二量体 (1) が得られると報告して

いる。したがって、著者らのパラジウム触媒系においても同様の生成物が生成しているとして、実験 8 での物質収支の低下を説明することは可能であるが、現在のところ生成物を単離するに至っていない。

表 2 に示したほか、生成物として少量のトリエチルシランとヘキサエチルジシロキサンが得られる。しかしながら、両副生成物は目的とするシリルエノールエーテル (2) と蒸留で分離可能であるから、合成上あまり妨げとはならない。

以上の結果より塩化パラジウムは他の金属触媒、たとえば塩化亜鉛¹⁹⁾や Wilkinson 錯体²⁰⁾とは異なり、シリルエノールエーテル (2) の合成に対して有効な触媒であることが明らかとなった。しかし、シリルエノールエーテル (2) に沸点が近接しているシリルエーテル (1) が相当量副生することはシリルエノールエーテル (2) の合成に対する本反応系の有用性を減ずるものであるから、次にこの点に対する改善策を試みた。

b. シリルエーテルの抑制に対する添加物の効果 Frainnet ら⁸⁾ はイオウ被毒ニッケル触媒を用いることにより、シリルエーテルの生成を抑制することに成功して

表3 シリルエーテル抑制に対する添加物の効果, 室温, PdCl₂ 4mol%

実験	反応物 (mmol)	時間 (h)	生成物 (mmol)	回収物 (mmol)	変化率 (%)
9	$\text{H}=\text{O}$	10.17	シリルエーテル 3.16	$\text{H}=\text{O}$ 2.54	>99
	Et ₃ SiH	10.67	シリルエノールエーテル 6.70	Et ₃ SiH こん跡	
	PhOH	50 μl			
10	$\text{H}=\text{O}$	2.54	シリルエーテル こん跡	$\text{H}=\text{O}$ 10.11	24
	Et ₃ SiH	10.53	シリルエノールエーテル 1.52	Et ₃ SiH 8.00	
	Et ₂ S	30 μl			
11	$\text{H}=\text{O}$	12.53	シリルエーテル こん跡	$\text{H}=\text{O}$ 3.86	>99
	Et ₃ SiH	10.12	シリルエノールエーテル 8.17	Et ₃ SiH こん跡	
	PhSH	25 μl			

いる。そこで著者らは、本反応系において選択的にシリルエノールエーテル (2) を得るに有効な添加物を見出すために、添加物として、フェノール、チオフェノール、ジエチルスルフィドを選び、メチルエチルケトンとトリエチルシランの反応の選択性に及ぼす、これらの効果を検討した。得られた結果を表3に示す。

表から明らかなように、これら3種の添加物はシリルエーテルの生成を抑制するが、ジエチルスルフィド、チオフェノールの効果は顕著である。また後者を添加した場合、反応は短時間のうちに完結する。したがって、チオフェノールは著者らの目的にかなった添加物であるといえる。したがって、チオフェノールは著者らの目的にかなった添加物であるといえる。

なお今回の実験データのみからでは、反応 (6) の機構について、明確なモデルを提出することは困難である。しかし、経路Aが遷移金属触媒によるオレフィンへのヒドロシリル化²¹⁾と類似の機構で進行するであろうことは容易に類推できる。一方、本研究の主題反応である経路BはPdへのヒドロシランの酸化付加体 (4) を通ること

は確実と思われるが、(4) とケトンとの反応がカルボニル二重結合またはエノール体の炭素炭素二重結合の金属への配位を含むかあるいはエノールアルコール酸素のケイ素上への求核攻撃を含むかについては、現状では判定の基準がない。またチオフェノールの効果に関連して、次の式のサイクルが一応考えられるが、反応 (9) は、こ

表4 塩化パラジウム-チオフェノール系触媒存在下でのトリエチルシランとケトンの反応 室温, 1時間

実験	反 応 物 (mmol)		生成物の収率(%)		変化率 (%)
			シリルエー テル (1)	シリルエノ ールエーテ ル (2)	
12	CH_3COCH_3 Et_3SiH	10.20 10.01	5	79	98
13	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ Et_3SiH	10.15 10.38	1	81	99
14	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ Et_3SiH	9.93 10.02	5	86	100
15	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2$ Et_3SiH	10.23 9.96	こん跡	83	99
16	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ Et_3SiH	10.29 10.07	こん跡	89	100
17	=O Et_3SiH	10.15 10.13	5	76	99
18	=O Et_3SiH	12.53 10.12	こん跡	82	99

注 (1) PdCl₂ 4 mol%, PhSH 25 μl 使用

(2) 反応の変化率ならびに各生成物の収率はトリエチルシランの消費量に基づき算出した。

の研究で用いられた温度条件下では遅いことがわかって²³⁾いる。したがって、チオフェノールの役割についても不明の点が多く、全般的な機構の解明については今後の研究にまたねばならないものと思われる。

d. 塩化パラジウムチオフェノール系触媒反応 メチルエチルケトンの反応において、チオフェノールのシリルエーテル生成抑制効果ならびにシリルエノールエーテル生成促進効果が著しかったので、次に表2の実験で用いた脂肪族ケトンに対する適用を試みた。表4にその結果を示す。これらケトン (実験 12~18) では、反応はかなりの発熱、発泡を伴って進行し、良好な収率でケトン、シクロヘキサノンから相当するシリルエノールエー

テルを良好な純度のもとに、収率 71%, 51% で合成し得たことは本触媒系反応が、脂肪族ケトンのシリルエノールエーテル合成の上で支障なく適用できることを裏付ける。

文 献

- 1) YU.L. Baukov, I.F. Lutsenko, *Organometal. Chem. Revs. A* **6** 355 (1970)
- 2) C.R. Krügar, E.G. Rochow, *J. Organometal. Chem.* **1** 476 (1964)
- 3) C.R. Hance, C.R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.* **75** 995 (1953)
- 4) L. Birkofer, Dickopp, *Ber.* **102** 3094 (1969)
- 5) R.A. Benkeser, W.E. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 5307 (1968)
- 6) H.O. House, L.J. Cruba, M.Gall, H.D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **34** 2324 (1969)
- 7) S. Murai, Y. Kuroki, T. Aya, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *J.C.S. Chem. Comm.* **1972** 741; S. Murai, Y. Kuroki, K. Hasagawa, S. Tsutsumi, *ibid.* **1972** 946
- 8) E. Frainnet, *Pure. Appl. Chem.* **19** 489 (1965)
- 9) 永井洋一郎, 西山 幸三郎, 松本 英之, 有合化 **27** 1101 (1969) とその中の引用文献
- 10) F.C. Whitmore, E.W. Pietreesza, L.H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.* **69** 2108 (1947)
- 11) J.A. Riddick, E.E. Toops, Jr., "Organic Solvents" 2nd Ed., p. 379 (1955); Interscience Publishers,
- 12) B.N. Dolgov, N.P. Kharitonov, M.G. Voronkov, *Zhur. Obshchei Khim.* **24** 1178 (1954)
- 13) I.F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, O.V. Dudukina, E.N. Kramarova, *J. Organometal. Chem.* **11** 35 (1968)
- 14) N.P. Kharitonov, B.N. Dolgov, Yu. I. Khuelobin, *Khim. i Prakt. Primenenie Kremncorg Soedinenii Trudy Konf. Leningrad*, **1958** 217; C.A. **53** 11199 (1959)
- 15) N.P. Kharitonov, B.N. Dolgov, M.G. Voronkov, *Zhur. Obshchei Khim.* **28** 1178 (1958)
- 16) R. Calas, N. Duffault, *Compt. rend.* **245** 90 (1957)
- 17) A.N. Nesmeyanov, I.F. Lutsenko, V.A. Baratshev, *Doklady. Akad. Nauk. S.S.S.R.* **128** 551 (1959)
- 18) R. Bourhis, E. Frainnet, *Bull. Soc. Chim. France* 3352 (1967)
- 19) I.I. Lapkin, T.N. Povarnitsyna, L.A. Kostareva, *Zhur. Obshchei Khim.* **38** 1578 (1967)
- 20) I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *J.C.S. Chem. Comm.* **1972** 938
- 21) A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.* **87** 16 (1965)
- 22) I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, Unpublished work
- 23) 松本英之, 永井洋一郎, 未発表
- 24) E. Frainnet, R. Calas, J. Dunogues, W. Bolchest, *Fr. Addn.* **1966** 87507; C.A. **66** 95181 (1967)

「有機合成化学協会誌」合本ファイル

「有機合成化学協会誌」合本ファイル1部に1ヵ年分(12冊)がとじられるようになっています。

合本ファイル **1部 300 円** (送料実費下表参照) の上前金にてお申込み下さい。

小包料金表

(単位円)

地帯別	地帯内都道府県名	1～4部 1 Kgまで	5～9部 2 Kgまで	10～15部 4 Kgまで	16～24部 6 Kgまで
第1地帯	東京都23区内	150	180	240	300
	東京都下, 山形, 宮城, 福島, 栃木, 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重	200	250	350	450
第2地帯	青森, 岩手, 秋田, 福井, 京都, 奈良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島根, 岡山, 広島, 四国4県	300	350	450	550
第3地帯	山口, 北海道, 九州7県, 沖縄県	400	450	550	650