炭酸ガスの有機化学工業における利用

—Kolbe-Schmitt 反応における炭酸ガスの挙動—

平 尾 一 郎*

Use of Carbon Dioxide in Industrial Organic Chemistry

—The Behavior of Carbon Dioxide in the Kolbe-Schmitt Reaction—

Ichiro HIRAO*

There are many studies on the reaction and chemical property of carbon dioxide, and carbon dioxide is practically used in various fields. In this paper, the carboxylation of alkali phenoxides with carbon dioxide is reviewed and the chemical behavior of carbon dioxide in the reaction is discussed from the viewpoint of the use of carbon dioxide in industrial organic chemistry. The production of hydroxybenzoic acids from alkali phenoxides and carbon dioxide is one of some examples in which carbon dioxide is used as raw materials in industrial organic chemistry. A large portion of salicylic acid and *p*-hydroxybenzoic acid prepared by the process have been used for preparation of pharmaceuticals. Recently, bifunctional *p*-hydroxybenzoic acid was polymerized and the characteristic properties of the polymer have stimulated investigation of polymerization using *p*-hydroxybenzoic acid. The carboxylation of alkali phenoxides with carbon dioxide is carried out in a heterogeneous system which consists of the solid phenoxide and carbon dioxide under a pressure. The mechanism of the carboxylation of sodium and potassium phenoxides in the heterogeneous system and the chemical behavior of carbon dioxide in the system are reviewed. The improvements of the procedure and method of the carboxylation are also described.

Since the remarkable solubility of alkali phenoxides in polar and aprotic solvents such as DMF, DMSO and HMPA was found, it has become feasible to undergo the carboxylation at a homogeneous system. The carboxylation of alkali phenoxides with carbon dioxide in the solutions undergoes at mild conditions. Furthermore, it is noteworthy that the predominant carboxylation at *p*-position of the phenoxide is observed even in the case that sodium phenoxide is used. The reaction of carbon dioxide and the alkali phenoxides in DMF is discussed in connection with an activation of carbon dioxide, and it is suggested that the remarkable feature of the carboxylation in the solution may be caused by the solvation of the alkali phenoxides with the solvent and the activation of carbon dioxide by the solvated alkali phenoxides. Alkali alkylcarbonates are regarded as reagents fixing carbon dioxide.

The usefulness of the alkali alkylcarbonates in the carboxylation of alkali phenoxides is described. Furthermore, a convenient preparation method of the alkali alkylcarbonates from alcohol, alkali phenoxide and carbon dioxide is also described.

* 九州工業大学工業化学科 ()

* Department of Industrial Chemistry, Kyushu Institute of Technology ()

1. はじめに

炭酸ガスは液化炭酸とかドライアイスの形で食品の冷蔵、溶接、鋳物工業の他、尿素、ソーダ灰、重炭酸アンモン等の無機系製品の原料としてもかなりの量が使用されている。それに反し、炭酸ガスの有機化学反応とか有機合成に関しては古くから多くの研究が行なわれているにもかかわらず、有機工業の原料としてはほとんど活用されていない。石炭酸アルカリ塩と炭酸ガスとの Kolbe-Schmitt 反応¹⁾ によるサリチル酸などのオキシ安息香酸類の製造は炭酸ガスを活用している数少ない例の一つである。このうちサリチル酸 (SA) はわが国において現在、年間 3,000 t 程度製造されているが、その多くはアスピリン、サリチル酸メチル等の医薬品の原料として使用され、その他香料、染料、殺菌剤、防腐剤などの原料にも利用されている。これに対しパラオキシ安息香酸 (POB) は、これまでそのアルキルエステルの形で安全な防腐剤として主に食品、医薬品、化粧品に添加されたり、感光色素の原料のアニス酸の合成に使用されていた程度であるが、構造的にフェノール性の水酸基とカルボキシル基の2つの官能基をパラの位置に有していることから、高分子原料として着目され、最近多くの特色を持つ高分子化合物等の製品化が期待されている。同時にこれを受け POB を連続的に安価に多量生産する技術が上野ら²⁾ の研究により開発された。現在この技術をもとにして年産 10,000 t の設備が世界に先がけてわが国で完成、稼働中である。現在工業化され、また工業化の期待されている POB を原料とする製品のいくつかを紹介しよう。高分子関係ではジメチルテレフタレートおよび POB のメチルエステルとエチレングリコールとの縮重合物³⁾、4-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸メチルエステルの縮重合物⁴⁾などを母体とする合成繊維、パラアセトキシ安息香酸の縮重合物⁵⁾、エチレンジオキシ・ビス安息香酸ジメチルエステルとエチレングリコールとの縮重合物⁶⁾、パラアセトキシ安息香酸とポリエチレンテレフタレートとの縮重合物⁷⁾、パラオキシ安息香酸とエピクロロヒドリンとの縮重合物⁸⁾などを母体とする合成樹脂があり、また可塑剤としてのパラオキシ安息香酸 2-エチルヘキシルエステル、殺虫剤、除草剤原料のパラオキシベンズニトリル等^{9,10)}があげられる。これらの開発は POB の安価にして多量生産を可能にした技術の開発に負うものであろう。さて、石油や石炭などの化石燃料の消費が激増するにともない大気中の炭酸ガス量も増加しつつある。この膨大な炭素源である炭酸ガスを放置することなく工業的に利用することは、新しい未利用資源の開発

という点からもまた今後生物圏や気象に対し炭酸ガスの及ぼす悪影響の原因を除くという面からも重要なことである。最近、わが国においても高分子学会内に「炭酸ガスの化学的利用に関する研究会」が発足し活動しているが、この度有機合成化学協会においても「有機合成における炭酸ガスの利用」と題して特集号が発刊されるに至ったことは誠に喜ばしいことである。

前述のように、炭酸ガスの有機反応とか炭酸ガスを用いた有機合成に関しては多くの興味深い研究が続出している。筆者は炭酸ガスを用いた有機化学工業という点より著明な Kolbe-Schmitt 反応によるオキシ安息香酸類の合成 (この反応機構は極めて複雑である) を取上げ、この反応を通して炭酸ガスの反応性や有機合成への取込み方の一端を紹介する。

2. 不均一系におけるオキシ安息香酸類の合成

石炭酸のナトリウム塩に炭酸ガスを作用させると高収率で SA が生成する。この場合 SA はモノナトリウム塩とジナトリウム塩の形の混合物であろう。

この反応は古く 1859 年に Kolbe が石炭酸と金属ナトリウムの混合物を炭酸ガスの雰囲気下に加熱して SA の生成を認めたことにその研究の端を発しているが、約 15 年後の 1874 年には石炭酸と金属ナトリウムの混合物の代りに石炭酸ナトリウム塩を使用し常圧下に炭酸ガスと反応させる方法に改良されている。この方法は興味深い一つの改良法であるが、SA の収率も低く、遊離の形で石炭酸が回収されている。さらに 1885 年に Schmitt¹¹⁾ はこの Kolbe の方法を検討して反応操作を次のように変更した。すなわち石炭酸ナトリウム塩に炭酸ガスをオートクレーブ内において十分に吸収させた後、炭酸ガス加圧下で加熱して反応を行うという二段の過程を経る方法である。その結果、SA の収率を著しく向上することに成功した。この改良法について Schmitt はまず石炭酸ナトリウム塩に室温で炭酸ガスが反応して石炭酸の炭酸エステルが生成、次いで炭酸ガス加圧下に加熱されて転移し SA が得られるという炭酸エステル中間体説を唱えている。

しかし実際にはこの改良法も期待した程の好結果をあげ

られないことがある。その原因として、彼は、使用する石炭酸ナトリウム塩は充分乾燥されていない場合には、残存するわずかな水によって分解を受け、石炭酸に変化することをあげている。

また、石炭酸ナトリウム塩が充分炭酸エステルになっていない状態で反応温度を上昇すると、一部生成した SA のモノナトリウム塩が未反応の石炭酸ナトリウム塩と反応して石炭酸を遊離するとともに SA のジナトリウム塩を生成する副反応がおこる。この副反応も SA の収率を低下させる一因と彼は考えている。

また、炭酸エステルの SA モノナトリウム塩への転移温度は 120°C 付近が最適であるけれども、徐々に反応温度を上げると炭酸エステルは炭酸ガスを放ち石炭酸ナトリウム塩に戻るが、急激に昇温加熱すると炭酸ガスの発生をおさえることができるともいっている。

このように Kolbe によって発見され Schmitt によって改良された SA の合成法は、Kolbe-Schmitt 反応として広く親しまれているけれども、固体と気体の不均一系反応であるために反応自体も Schmitt のようにそう簡単なものではなく、炭酸化反応とともに脱炭酸反応や転位反応をおりませた複雑なものであろう。したがって、SA の収率を向上させたり工業化を安易にするために多くの開発研究が進められている次第である。たとえば石炭酸アルカリ塩を溶解する溶媒を発見して均一系で反応させようとする試みや、適当な溶媒中にけん濁させて反応させる方法、また Schmitt のいう二段方式をとらずに高温で炭酸ガス加圧下に炭酸ガスを導入しつつ反応を行なう方法など多くの改良法が提出されている。それらの結果を列記することは紙面の都合上省略し、興味ある一つの例¹²⁾を述べることにとどめる。すなわち、SA の収率の向上を阻止する原因の一つとして、生成した SA のモノナトリウム塩が未反応の石炭酸ナトリウム塩と反応し SA のジナトリウム塩と遊離の石炭酸を生成する前述の副反応があげられる。この副反応は可逆反応であるから、反応系にあらかじめ過剰の遊離の石炭酸を共存させておけば生成した SA のジナトリウム塩は石炭酸と反応して SA のモノナトリウム塩と石炭酸のナトリウム塩を生成する。したがって、この石炭酸ナトリウム塩の再カルボキシ化が可能となる。一方、石炭酸の共存は上記

の副反応を抑制することにも役立つであろう。実験結果もこの仮定を裏付け収率の向上を認めているが、かかる場合の SA はモノナトリウム塩の形が大半を占めることになるであろう。さて、Kolbe-Schmitt 反応による SA の合成は固相における不均一系の反応であるが故に、その反応機構を解明することは極めて困難である。Schmitt は前述のような炭酸エステル中間体説を唱えている。Johnson¹³⁾ は石炭酸ナトリウム塩に炭酸ガスが弱い配位結合をおこない次にキレート環を形成、安定な遷移状態を経てオルト位に置換するといっている。

Hales ら¹⁴⁾ はこれによく似た説を唱えている。すなわち、石炭酸ナトリウム塩に炭酸ガスが配位した後、次式で示すようにベンゼン核と炭酸ガスの炭素間の π コンプレックスを形成して反応が進むと述べている。

石炭酸ナトリウム塩と炭酸ガスから初期に形成される複合体の構造については前述の炭酸エステルや π コンプレックスの構造の他に、Shilov ら¹⁵⁾ のフェノキシドの酸素と炭酸ガスの炭素の間の相互作用を考慮した構造なども提案されている。

その他¹⁶⁾、種々の意見が述べられているが未だ充分な解明は得られていない。いずれにせよ石炭酸ナトリウム塩に炭酸ガスが固定化され構造

は未定であるが複合体を生成し、その結果、活性化された炭酸ガスが分子内で転移して SA のモノナトリウム塩を生成するものと思われる。

石炭酸ナトリウムの代りにカリウム塩を用いて炭酸ガスとの Kolbe-Schmitt 反応を行うと、パラ位がカルボ

キシル化された POB が生成する。この説明として、 Na^+ よりも K^+ の方がイオン半径が大きいことによる立体的な問題、またベンゼン核のオルト位の陰電荷が特におおわれていることなどがあげられているが疑問が残る。次に石炭酸カリウム塩と炭酸ガスの Kolbe-Schmitt 反応をながめてみよう。この反応では POB が 55% 程度の収率で生成し、同時に遊離の石炭酸が多量に回収される。反応操作はナトリウム塩の場合と同様で、低温で石炭酸カリウム塩に炭酸ガスを十分に吸収させた後、炭酸ガス加圧下で加熱する方法がこれまで一般に採用されている。反応温度は SA 合成に比べて約 220°C と高温である。この反応操作を昇温途中 170°C 付近で反応を停止させると約 60~65% の収率で SA と POB の混合物が得られる。SA と POB の生成比率は約 10 : 7 で、いずれもモノカリウム塩である。反応終了後のオキシ安息香酸は POB のみであり、モノおよびジカリウム塩の混合物 (3 : 7) として得られる。この様な条件下での反応の過程は次のように理解されている¹⁷⁾。すなわち低温において石炭酸カリウム塩は炭酸ガスを吸収してナトリウム塩の場合と同様の複合物を形成し、ついで昇温過程で複合物は SA のモノカリウム塩および POB のモノカリウム塩が生成する。パラ位でのカルボキシ化反応は前述のナトリウム塩の特異性による。SA のモノカリウム塩は未反応の石炭酸カリウム塩とのナトリウム交換反応やその他の反応により SA ジカリウム塩となり石炭酸を遊離する。さらに、生成した SA ジカリウム塩は約 220°C の反応温度でカルボキシ基の転位により、POB のジカリウム塩に定量的に変化する。カルボキシ基の転位反応の例はフタル酸ジカリウム塩がテレフタル酸に転位する第一ヘンケル法にもみられている。

この POB の合成反応は SA のそれよりも反応操作、条件、機構などにおいて極めて複雑である。たとえば 220°C という高温に昇温するまでには既に生成されている多くの中間生成物間の反応、脱炭酸を含む熱分解、再

カルボキシ化などの副反応を伴うことは当然であり、POB の収率低下の原因ともなっている。このあたりに POB を工業的に安価に生産するために解決すべき難問があるようだ。前述の SA の場合と同じく実に多くの改良法が検討され、その結果、収率の向上、温和な条件下での反応促進、連続法の確立などの成果が実っている。さてこの石炭酸誘導体のカルボキシ化の方法として多くの興味ある方法があるが、その一つにアルキル炭酸アルカリ塩を用いる方法¹⁸⁾がある。前述のような石炭酸カリウム塩と炭酸ガスとの一般的なコルベ・シュミット反応における POB の収率は低く、50% をわずかに越す程度で相当量の石炭酸が回収されている。その理由の主な一つとして、生成した SA のモノカリウム塩は次式にしたがいジカリウム塩となり、同時に等モルの石炭酸が生成するものと解釈している。

したがって収率を向上させる方法として生成した石炭酸にナトリウムを供給し、再び炭酸ガスとの反応を行なわせるのも一つの方法であろう。この考えにもとづくと、アルキル炭酸アルカリ塩はカルボキシ化剤としてのみでなく、ナトリウム源を与える試薬としても興味深い結果を与えている。たとえば¹⁹⁾窒素ガス中での石炭酸カリウム塩と等モルのアルキル炭酸カリウム塩との反応では、 220°C 以上の反応温度で POB を主成分とするオキシ酸が高収率 ($\text{R}=\text{CH}_3$ のとき 70~80%, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ のとき 80% 以上) で得られる。

また、炭酸ガス中における反応ではほとんど定量的に反応が進んでいる。特に石炭酸カリウム塩に対してアルキル炭酸カリウム塩を 3 倍モル程度使用すると、4-オキシイソフタル酸やオキシトリメシン酸などの生成が認められる。またこの反応を炭酸ガス加圧下に行なうとオキシトリメシン酸が定量的に生成する²⁰⁾。

このアルキル炭酸アルカリ塩によるカルボキシ化反応機構の詳細

については未だ明らかでないが、炭酸ガスを固定化したアルキル炭酸アルカリ塩は「転移しうる炭酸ガス」の源として極めて有効であることは事実である。アルキル炭酸アルカリ塩は核カルボキシ化剤として有効なばかり

でなく、アルコールのカルボキシル化剤としても用いられる。とくにブタンジオールとの反応でブチレングリコール-2,3-ビスナトリウムカーボネート²¹⁾が生成しているが、この反応は、アルキル炭酸アルカリ塩とハロゲン化アルキルから炭酸ジアルキルの合成反応とともにジカーボネートの合成法としても興味深い。

最近、有機遷移金属化合物が炭酸ガスを取りこむ興味深い研究が数多く行なわれている。このとりこみには挿入と配位の2つの型式があるが、この錯体中の炭酸ガスは不安定であるために活性化された型で第二の基質と反応し、有機合成化学的に活用しうる可能性を秘めている。例えば、これらの錯体を用いて炭酸化反応を試みるのもその可能性を評価する上で興味がある。

3. 均一系におけるオキシ安息香酸類の合成

Kolbe-Schmitt 反応は石炭酸アルカリ塩の固相を含む不均一系の反応である。この反応を均一系で行なうことができれば反応に影響をおよぼす因子も変り、カルボキシル化の速度や SA と POB の生成比も変化し、不均一系での反応とは異なった反応機構でカルボキシル化が進行することも期待されよう。一般の有機溶媒には石炭酸アルカリ塩は難溶であるが、たまたま筆者の研究室で²²⁾ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミドなどの特殊な溶媒に石炭酸アルカリ塩が室温においても容易に溶解することを見出し、そ

の結果、均一系でのカルボキシル化反応を可能にした。すなわち、これらの極性非プロトン溶媒に溶解した石炭酸アルカリ塩は炭酸ガス加圧下で速やかにカルボキシル化される。また常圧下で炭酸ガスを導入してもカルボキシル化反応がおこり、過激な反応条件を必要とする Kolbe-Schmitt 反応を温和な条件下で進行させることを可能にした。さらに注目すべきことは、均一系の反応ではパラ位のカルボキシル化が非常に優勢になることである。不均一系での石炭酸ナトリウム塩のカルボキシル化反応においてはオルト位のみがカルボキシル化されるが、極性非プロトン溶媒中での均一系では石炭酸ナトリウム塩から SA とともに POB も生成し、しかもパラ位のカルボキシル化がオルト位のそれよりも優勢であった。特に、石炭酸カリウム塩の場合にはパラ位の選択性はさらに顕著である。表1に極性非プロトン溶媒中でのカルボキシル化反応の結果の一部を示した。これらの極性非プロトン溶媒中でのカルボキシル化反応は主として分子間反応で進行し、オキシ安息香酸類はジアルカリ塩として生成していると推察している。

そこでジメチルホルムアミド (DMF) などの極性非プロトン溶媒中での特異なカルボキシル化反応について考察してみよう。石炭酸アルカリ塩は DMF によく溶解し、均一系において反応がおこるために、見かけ上カルボキシル化反応は円滑に進行し、温和な反応条件下でもカル

Table 1 Carboxylation of alkali phenoxide in aprotic solvents.

PhOM	Solvent	Conditions ^{a)}		Hydroxybenzoic Acid ^{b)}			
		CO ₂ Press, (kg/cm ²)	Temp. (°C)	Yield (%)	Composition (%)		
					POB	SA	4-OIP
M=K	DMF	bub.	100	24.2	88	12	0
K	DMF	bub.	150	30.8	83	16	1
K	DMSO	bub.	100	22.0	94	2	4
K	DMF	5	140	33.5	88	9	3
K	DMF	5	180	41.1	83	13	4
K	DMSO	5	100	23.9	94	2	4
Na	DMF	bub.	100	10.0	66	32	2
Na	DMF	bub.	140	22.0	63	36	1
Na	DMSO	bub.	100	18.5	83	11	6
Na	DMF	5	140	36.1	70	27	3
Na	DMF	5	180	45.4	53	35	12
Na	DMSO	5	140	31.1	81	13	6

a) Reaction times are 30 min.. Bud. represents that carbon dioxide was bubbled into the solution.

b) POB, SA and 4-OIP represent *p*-hydroxybenzoic acid, salicylic acid and 4-hydroxyisophthalic acid respectively.

ボキシル化が可能になったとも考えられる。しかしながら、石炭酸ナトリウム塩をカルボキシル化するとき不均一系では不可能であったパラ位のカルボキシル化が DMF 溶媒中では顕著にみられたことから、不均一系での反応を均一系の反応に単に移行させたことだけでは、均一系でのカルボキシル化反応の特徴を説明できない。DMF 中では石炭酸アルカリ塩は溶媒和されていると考えることができよう。このような反応の雰囲気の変化が石炭酸アルカリ塩の求核的な反応性を高めるとともに、不均一系の場合とは異なった炭酸ガスの活性化状態を形成して均一系でのカルボキシル化反応の特徴をもたらしたと解釈した方が妥当であろう。均一系でのカルボキシル化反応で炭酸ガスの活性化された状態が問題となるが、これについては明らかでない。次に炭酸ガスの活性化に関連して DMF 中での炭酸ガスおよび石炭酸アルカリ塩の状態について考察してみよう。さて炭酸ガスの活性化を経て反応が進行すると思われる次のような反応がある。G. Bottaccio ら²³⁾は石炭酸やヒドロオキシチアゾールのアルカリ塩の存在下に、春木ら²⁴⁾はジシクロヘキシルカルボジイミドとベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドの反応によって得られる複合塩基の存在下で、また菅ら²⁵⁾はピロリドンのカリウム塩などの存在下に DMF 中でシクロヘキサノンなどの活性メチレン基をもつ化合物が炭酸ガスにより温和な条件下でカルボキシル化されることを報告している。

さらに菅らは上記の石炭酸カリウム塩を溶解した DMF 溶液に炭酸ガスを導入した場合、石炭酸カリウム塩と炭酸ガスの 2:1 からなる複合体が形成され、この複合体によって活性メチレン基が攻撃を受け、カルボキシル化が進行するとの考えを述べている。このことは、不均一系で生成する炭酸ガスと石炭酸アルカリ塩の複合体とは異なった複合体が DMF 中で生成することを示している。また均一系での反応では、不均一系での炭酸ガスの活性化状態とは異なった状態を考慮する必要があることを示しており興味深い。筆者らも不均一系と均一系とでは炭酸ガスの活性化状態が異なることを示唆する事実を得ている。すなわち²⁶⁾、DMF に石炭酸アルカリ塩を加熱溶解させたのち冷却すると針状の結晶が得られるが、これは石炭酸アルカリ塩と DMF の 1:1 からなる複合体と推定している。この複合体は炭酸ガスを吸収して新たな複合体を形成する。現在まだ検討中であるが、こ

の複合体は石炭酸アルカリ塩、DMF および炭酸ガスの 1:1:1 からなる複合体と推定している。このことは石炭酸アルカリ塩と DMF の系における炭酸ガスの活性化の状態は単に石炭酸アルカリ塩と炭酸ガスの複合体としてではなく、DMF も関与した炭酸ガスの活性化の状態を考慮することが必要なことを示唆するものである。このような複合体が DMF 中での石炭酸ナトリウム塩のカルボキシル化反応でみられた配向性などの特徴とどのように結びつくかについては、現在のところ推論の域でないが、石炭酸アルカリ塩と DMF の溶媒和にもとづくフェノラートイオンの活性化やオルト位への試薬接近に対する反発、溶媒和した石炭酸アルカリ塩による炭酸ガスの活性化状態のかさ高さなどがカルボキシル化の速度やパラ位選択性の増大をもたらすであろうと推定している。

4. アルキル炭酸アルカリ塩の合成

金属と水素、炭素、窒素あるいは酸素との結合をもつ化合物と炭酸ガスとの反応においては金属の陽性の程度に応じてこれらの基が求核試薬として炭酸ガスを攻撃する。したがって金属とそれらの原子の結合に炭酸ガス分子が挿入される。たとえばエチルアルコラートの場合にはエチル炭酸カリウム塩が生成する。

アルコールと炭酸ガスだけでは反応はおこらないが、石炭酸アルカリ塩や弱酸のアルカリ塩が存在するとアルコールそのものが炭酸ガスによって効率よく *o*-カルボキシル化される²⁷⁾ことを筆者らは認めている。

2. 節に述べたアルキル炭酸アルカリ塩の反応性と結びつけて考えれば、この反応も炭酸ガスを有機合成化学に取込む方法の一つとして有用なものとなるであろう。

5. 終りに

紙面の都合で石炭酸のカルボキシル化反応に関連して炭酸ガスの反応性や有機合成化学への取込みについて簡単に述べるにとどまった。炭酸ガスは安定な化合物ではあるが、炭素が陽性を示すことから多くの求核試薬から求核的な攻撃を受け易い。今後の研究の方向としては、炭酸ガスをより一層活性化させると共に相手の有機基質の炭素などの電子密度を高めて反応させることが重要なことであろう。この小文が広く読者諸氏に炭酸ガスに対

する興味と関心を引き起こし、今後の炭酸ガスの有機合成化学の発展の一助となれば幸いである。

(昭和50年12月20日受理)

文 献

紙面の都合により文献をすべて記載することができなくなった。深謝すると共に主なものをあげるにとどめる

- 1) A.S. Lindsey et. al., *Chem. Rev.* **57** 583 (1957)
- 2) 上野製菓, 日特公 昭 45-9,529 その他
- 3) 日本レイヨン, 日特公 昭 38-7246
- 4) 興国人絹パルプ, 日特公 昭 34-9598
- 5) Carborundum Co., *USP* 3,759,870 (1973)
- 6) 森田ら, 野口研究所時報 **15** 1 (1967)
- 7) Eastman Kodak Co., *USP* 3,778,410 (1973)
- 8) 小松, 高分子加工 **24** 96 (1975)
- 9) 日本化学, 日特公 昭 43-27217
- 10) 住友化学, 日特公 昭 37-17223; 日特公 昭 38-2870
- 11) R. Schmitt, *J. Prakt. Chem.* [2] **31** 397 (1885)
- 12) 三井化学, 日特公 昭 43-22973
- 13) J.R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.* **55** 3029 (1933)
- 14) J.L. Hales et. al., *J. Chem. Soc.* 3145 (1954)
- 15) E.A. Shilov et. al., *CA* **50** 10692 (1956)
- 16) たとえば平尾ら, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 3470 (1973)
- 17) 平尾ら, 工化 **64** 1213 (1961); 有合化 **24** 1047 (1966)
- 18) J.I. Jones, *Chem. Ind. (London)* **1958** 228
- 19) 平尾ら, 工化 **72** 692 (1969); **73** 742 (1970)
- 20) 平尾ら, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 3123 (1971)
- 21) 武田薬品, 日特公 昭 46-9686
- 22) 平尾ら, 有合化 **24** 1051 (1966); **25** 66, 412, 1,031 (1967)
- 23) G. Bottaccio et. al., *Chem. Commun.* **1966** 618
- 24) 春木ら, *Chem. Lett.* **1973** 1193 ; **1974** 427
- 25) 菅ら, 化学工業 **74** 1618 (1972); *Chem. Pharm. Bull.* **20** 2440 (1972); **21** 915 (1973)
- 26) 平尾ら, 未発表
- 27) 平尾ら, *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中

勤務先・住所などの変更についてお願い

最近会誌の返送がとみに多くなっております。住所、勤務先などの移動のあった場合は下記ひな型に従い「はがき」でご連絡下さるようお願い致します。変更通知のない場合当協会からの諸通知や、会誌などがとどきません。会員諸氏のご協力をお願いします。

会 員 No.	氏 名	
勤務先(所在地) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
住 所(自宅) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
◎連絡先は○を付けご指定下さい。		

あて先 有機合成化学協会会員係 106 東京都港区麻布台2-2-12 三貴ビル

特にお願い!!

会社の寮、公営住宅等の入居者は名称、棟号、室番号まで所在を細記して下さい。