(昭和52年5月30日受理)

二酸化炭素を用いるチオ酢酸エチルのカルボキシル化

S-エチル水素モノチオマロナートの合成とその反応機構

伊藤 建彦*・金田一嘉昭*・高味 康雄*

The Carboxylation of S-Ethyl Thioacetate with Carbon Dioxide.
The Synthesis of S-Ethyl Hydrogen Monothiomalonate and the Mechanism of the Reaction

Takehiko Ito*, Yoshiaki KINDAICHI* and Yasuo TAKAMI*

The reaction of S-ethyl thioacetate with carbon dioxide in the presence of alkali metal phenoxide has been studied. It has been observed that the reaction proceeds under mild condition and furnishes a convenient method for the preparation of (ethylthio) carbonylacetic acid (S-ethyl hydrogen monothiomalonate), while any satisfactory method of its preparation has not been known.

The yield of (ethylthio) carbonylacetic acid is closely related to the amount of the phenoxide, and it does not exceed a half mole of phenoxide used. The reaction of indene with carbon dioxide has also been studied and compared with that of S-ethyl thioacetate. The reaction mechanism of the carboxylation of S-ethyl thioacetate has been discussed.

概 要

アルカリ金属フェノキシド存在下でのチオ酢酸エチルと二酸化炭素の反応について検討した。S-エチル水素モノチオマロナートについては良好な合成法が知られていないが、この反応はS-エチル水素モノチオマロナートの簡便な合成法として好適であることが認められた。

反応は容易に進行するが、生成するS-エチル水素モノチオマロナートの収量はフェノキシドの使用量と密接な関係があり、使用したフェノキシドのモル数の1/2を越えない。また比較のために、インデンと二酸化炭素との反応についても検討を行ない、チオ酢酸エチルとインデンの場合の相違を明らかにするとともに、カルボキシル化の反応機構について推察した。

1. 緒 言

二酸化炭素を用いる活性メチレン化合物のカルボキシル化にアルカリ金属フェノキシドが有効であることは以

前から知られているが¹⁾、アルカリ金属フェノキシドの作用なども含めて、反応の詳細については明確でない点が多い。著者らは、アルカリ金属フェノキシドを媒介とするチオ酢酸エステルの二酸化炭素によるカルボキシル化反応について検討し、この反応は従来良好な合成法が報告されていないS-エチル水素モノチオマロナートの合成法として好適であることを認めた。

反応は容易に進行するが、S-エチル水素モノチオマロナートの収量はモル数で、使用したアルカリ金属フェノキシドの1/2を越えないのでその理由を明らかにした。また、インデンと二酸化炭素の反応との比較を、反応温度、二酸化炭素圧、塩基の種類を変えて行ない、フェノキシドの反応性が特異的に高い原因および反応の機構について考察した。

2. 実 験

2.1. 試薬 ナトリウムフェノキシド (PhONa) はフェノールと水酸化ナトリウムから合成し、減圧下180°Cで乾燥したものを使用した^{*1)}。ジメチルホルムアミ

* 東京工業試験所 ()

* National Chemical Laboratory for Industry
()

* 1. ナトリウムフェノキシドは吸湿性が強く、反応は微量水分の影響を大きく受けるため、取り扱いはずべてドライボックス中で行なった。

ド (DMF) は、十分に脱水した無水硫酸マグネシウムで乾燥しさらに水素化カルシウムで乾燥後蒸留して使用した。チオ酢酸エチルは文献に従い合成した²⁾。

2.2. 分析 反応生成物の分析、定量は、反応液を冷却下にリン酸二水素ナトリウム水溶液で分解したのち高速液体クロマトグラフィーを用いて行なった。カラム: SAX 0.5m×2.1mmφ, 圧力: 50 kg/cm², 溶出液: チオ酢酸エチルの反応物の分析では 0.02 モルリン酸二水素ナトリウム水溶液を使用し、インデンの反応物の分析には 0.05 モル硝酸ナトリウム水溶液を使用した。検出器: UV-254nm。なお酢酸エチルの反応物の分析は, SAX-1m, 溶出液 0.02 モルリン酸二水素ナトリウム水溶液, 検出器 UV-210 nm で行なった。

2.3. S-エチル水素モノチオマロナートの合成 二酸化炭素雰囲気下でナトリウムフェノキシド 11.6 g (0.1 モル) を氷冷下に二酸化炭素で飽和させた DMF 30 ml に溶解し, ついで溶解の温度を 20°C としたのちチオ酢酸エチル 3.5 g (0.034 モル) を加え, 攪拌下に 40 分反応させる。反応液を氷冷し, 100 ml の水を加え, 次に希硫酸で中和する。生成物をエーテル抽出したのちエーテル層を脱水乾燥し, エーテルを除去し, ついで減圧下で蒸留して S-エチル水素モノチオマロナート 3.1 g (収率, 理論値の 62%) を得た。b.p. 90°C (0.2 mmHg). NMR:

(CDCl₃), δ 1.28 (t, 3H -CH₃-), δ 2.98 (q, 2H -CH₂-CH₃), δ 3.66 (s, 2H -C(=O)-CH₂-C(=O)-), δ 11.51 (s, 1H, COOH)。

2.4. カルボキシル化反応 (表 1, 2, 図 1) 内容積 20 ml の三方コック付の容器に窒素雰囲気下でナトリウムフェノキシド 1 mmol を秤量し, ガスビューレットで常圧での二酸化炭素吸収量が測定できる装置に接続したのち, 窒素を二酸化炭素で置換し, DMF 10 ml を加え, 攪拌しながら二酸化炭素を飽和吸収させる。ついでチオ酢酸エチル 1 mmol を加え二酸化炭素を吸収させる。二酸化炭素の吸収は約 10 分間でほぼ終る。さらに 30 分間攪拌したのち反応を終了し, 反応物はリン酸二水素ナトリウム水溶液で分解したのち高速液体クロマトグラフィーで分析した。

インデンのカルボキシル化反応も同様に行なった。

3. 結果と考察

3.1. チオ酢酸エチルのカルボキシル化反応 常圧下, 二酸化炭素で飽和したジメチルホルムアミドにナトリウムフェノキシドを加えると, 加えたナトリウムフェノキシドの 1/2 ~ 1/3 モルの二酸化炭素が吸収される。この溶液にさらにナトリウムフェノキシドと等モルのチ

Fig. 1 Carboxylation of S-Ethyl Thioacetate

(Reaction time 40 min, Reaction temperature 20°C, DMF 10 ml)

—○—, —●— PhONa ≈ 1 mmol ...△..., ...▲... CH₃COSEt ≈ 1 mmol
▲a) CH₃COSEt = 3 mmol ▲b) CH₃COSEt = 4 mmol

Table 1 Carboxylation of *S*-Ethyl Thioacetate (DMF, 10 ml; Reaction time, 40 min)

Run No.	PhONa ^{a)} (mmol)	Ester		Base	Additives (mmol)	Temp. (°C)	CO ₂ pressure (kg/cm ²)	HOOCCH ₂ COSEt	
		mmol	Ester	(mmol) (yield %) ^{b)}					
			ratio						
1	0.94	CH ₃ COSEt	1.00	0.94	—	20	atmospheric	0.33	(34)
2	1.14	"	0.99	1.15	PhOH 1.17	20	"	0.19	(20)
3	1.03	"	0.98	1.06	H ₂ C(COOEt) ₂ 1.00	20	"	0	(0)
4	1.11	"	1.16	0.96	—	20	5	0.36	(31)
5	0.98	"	0.96	1.02	—	0	atmospheric	0.16	(15)
6	0.99	CH ₂ COSEt	1.34	0.74	—	20	"	0.41	(31)
		 COOH							
7	1.10	"	0.48	2.27	— 20	20	0 ^{c)}	0.07	(15)
8	1.10	"	0.46	2.36	—	20	atmospheric	0.36	(77)
9	—	"	0.97	—	PhOH 1.10	20	"	0.94	(97)
10 ^{d)}	4.11	CH ₃ COOEt	4.15	0.99	—	20	"	0.28	(7)

a) Sodium phenoxide b) Based on ethyl thioacetate.

c) The reaction was carried out in nitrogen atmosphere without carbon dioxide.

d) DMF 5 ml.

チオ酢酸エチルを加えると、加えたチオ酢酸エチルの約 1/3 モルの二酸化炭素が吸収され(1)式のように *S*-エチル水素モノチオマロナートが生成した(収率 34%)。反応は速く、生成物の分析結果から約 10 分で反応が平衡に達していることが知られた。

ナトリウムフェノキシドとチオ酢酸エチルのモル比と *S*-エチル水素モノチオマロナートの収量との関係を図 1 に示す。ナトリウムフェノキシド量を一定としチオ酢酸エチル量を変えた結果(—○—)は、CH₃COSC₂H₅/PhONa 比が 0.5 以上では *S*-エチル水素モノチオマロナート生成量はチオ酢酸エチルの量に関係なく一定であり使用したナトリウムフェノキシドのモル数の約 35% に相当する量の *S*-エチル水素モノチオマロナートが生成していることを示している。

一方チオ酢酸エチル量を一定としナトリウムフェノキシド量を変えた場合(—▲—)は、*S*-エチル水素モノチオマロナートの生成量はナトリウムフェノキシドの使用量にほぼ比例して増加し、しかもその比例部分の傾きが 1/2 であることから、使用したナトリウムフェノキシドのモル数の 1/2 に相当する量の *S*-エチル水素モノチオマロナートが生成していることがわかる*2)

* 2. なお、この直線が原点を通らないことは、溶媒中に反応を妨害する微量の水などが残存することを示しており、このことは試薬量を増すと(図 1 ▲^a, ▲^b) *S*-エチル水素モノチオマロナートの収率が増加することからも推定される。また、直線が原点を通らないため、*S*-エチル水素モノチオマロナートの収量(モル)は使用した PhONa のモル数の 1/2 より少ない。

前述のように本カルボキシル化反応では、*S*-エチル水素モノチオマロナートの収量は使用したナトリウムフェノキシドのモル数の 1/2 を越えないが、この理由を明らかにするために、この反応で生成するフェノール、マロン酸エステルの本反応に及ぼす影響を調べた。結果を表 1 に示す。フェノールをナトリウムフェノキシドに対して等モル加えて反応を行なったところ、(Run No. 2)、収量はフェノールの存在しない場合(Run No. 1)に比べ下がるが強い妨害は認められない。これに対して、マロン酸ジエチルをフェノキシドに対して等モル存在させると、反応は完全に妨害され *S*-エチル水素モノチオマロナートの生成は認められなかった(Run No. 3)。以上の事実は、この反応の生成物であるマロン酸エステルが反応を阻害することを示している。反応が進行するに従い消費されたナトリウムフェノキシドと等モルの *S*-エチル水素モノチオマロナート(すなわち阻害物質)が生成するために、ナトリウムフェノキシドが半分消費された点で残りのナトリウムフェノキシドが不活性化され、生成する *S*-エチル水素モノチオマロナートはナトリウムフェノキシドのモル数の 1/2 を越えない。これは生成した *S*-エチル水素モノチオマロナートの活性メチレンの *p**k*_a が低いためにナトリウムフェノキシドと反応することが原因の一つであろう。

この反応ではナトリウムフェノキシドの二酸化炭素飽和溶液にチオ酢酸エチルを加えるとさらに二酸化炭素を吸収する。このことは [2] 式だけでは説明できず、[3] 式のような平衡が存在しており、チオ酢酸エチルと

PhOCO_2Na が反応して平衡がずれるため二酸化炭素を吸収するものであろう。マロン酸ジエチルはすでに述べたように反応を阻害するが、この理由は、二酸化炭素で飽和したナトリウムフェノキシドの溶液にフェノキシドと等モルのマロン酸ジエチルを加えると、最初にナトリウムフェノキシドが吸収した量に見合う量の二酸化炭素の放出が見られる*³ことから[4]式のような反応が起るためと考えられ、反応における PhOCO_2Na の重要性を示している。

また、ナトリウムイオンと強く錯体を作る 18-クラウン-6 を、二酸化炭素で飽和したナトリウムフェノキシドの溶液に加えても二酸化炭素の放出はなく、チオ酢酸エチルのカルボキシル化もクラウンエーテルが存在しない場合と変りなかった。DMF を減らしベンゼンを加えたベンゼン:DMF=10:1 の混合溶媒を用い、ナトリウムフェノキシドに対し等モル以上のジベンゾ-18-クラウン-6 を存在させた場合もカルボキシル化は進行し、チオ酢酸エチルとナトリウムフェノキシドの等モルの反応で 30% の収率で S-エチル水素モノチオマロナートが得られた。これらのことは、ナトリウムイオンとクラウンエーテルが錯体を作ることは反応にも平衡にも影響を与えないことを示しており、[5]式で見られる PhOCO_2^- が反応に直接関与しているものと考えられる。

ナトリウムフェノキシドの代りに PhOK 、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$ 、 $\text{NaHC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ を用いて反応を行なったところ、 PhOK 、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ は PhONa とあまり変らない結果を与え、また $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$ 、 $\text{NaHC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ はほとんど二酸化炭素を吸収せずカルボキシル化には不活性であった(これは $5\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧下においても同様であった)。

二酸化炭素圧を $5\text{kg}/\text{cm}^2$ に上げた場合も反応結果は常圧とあまり変りなく、フェノキシドの反応では圧力依存性がないことを示している (Run No. 4)。反応温度を 0°C に下げると収率は低下する (Run No. 5)。

カルボキシル化反応の逆反応を、S-エチル水素モノチオマロナートを原料としナトリウムフェノキシドを用いて行なった (Run Nos. 6, 7, 8)。二酸化炭素が存在しない窒素雰囲気下では逆反応の脱炭酸が容易に進行し、S-

エチル水素モノチオマロナートは 15% までに減少する。これに対して二酸化炭素雰囲気下で同じ条件では 77% の S-エチル水素モノチオマロナートが残っており、平衡の存在を明らかに示している。また、Run No. 6 と No. 8 との比較からも明らかのように、ナトリウムフェノキシドの量が多い方が残存する S-エチル水素モノチオマロナートの量が多いことは、反応系が既述のような平衡にあり、系内で生成する PhOCO_2Na の量が多い方が存在する S-エチル水素モノチオマロナートの量も多いことを示している。なお、フェノールのみでは不活性で逆反応は進行しない (Run No. 9)。

また、酢酸エチルの反応性をチオ酢酸エチルと比較したところ、Run No. 10 のような条件でも 7% の収率でマロン酸モノエチルが得られたにすぎず反応性はチオエステルに比べてはるかに低いことが認められた。

3.2. インデンのカルボキシル化との比較 カリウムフェノキシドを媒介とするインデンの二酸化炭素によるカルボキシル化については、置換フェノールキシドを用いて置換基の反応に及ぼす影響などが研究されているが³⁾、ここでは前記のチオ酢酸エチルとの比較のために、以下に示すようなインデンのカルボキシル化反応を検討した。結果を表 2 に示す。

インデンの反応では、チオ酢酸エチルの反応で見られたようなカルボキシル化生成物による反応の妨害は認められず、 0°C 、カリウムフェノキシドとインデンの等モルの反応で 81% の収率でインデンカルボン酸が得られる (Run No. 14)。この 0°C での収率は 20°C の場合 (Run No. 13) よりも高く、チオ酢酸エチルの場合とは異なる。一方、二酸化炭素圧の影響はチオ酢酸エチルの場合と同様にあまり認められない (Run No. 12)。なお、チオ酢酸エチルの反応では不活性であった $\text{NaHC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ も活性を示し、カルボキシル化が進行する (Run Nos. 16, 18, 20, 21)。またこれらのナトリウム化合物による反応では、二酸化炭素圧が高く、温度が低くなるとカルボン酸の収量が増加し、これは有機アルカリ金属の反応と同様にカルボアニオンを経由して反応が進行しているものと考えられる。

インデンの反応では、マロン酸ジエチルの添加による反応の阻害は認められない (Run No. 15)。これは、マロン酸ジエチルを加えた場合に生成する $\text{NaHC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ もやはり活性を示す (Run No. 16) ことからわかるように、 $\text{NaHC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ によるカルボキシル化が進行するために反応が阻害されないものと考えられチオ酢酸エチルの場合と大きく異なる。

インデンのカルボキシル化の逆反応をインデンカルボ

* 3. 単に二酸化炭素で飽和した DMF にマロン酸ジエチルを加えても二酸化炭素の放出は見られない。

Table 2 Carboxylation of Indene (DMF, 10 ml; Reaction time, 40 min)

Run No.	Basic compound (mmol)		Indene (mmol)		Temp. (°C)	CO ₂ pressure (kg/cm ²)	Indene-3-carboxylic acid (mmol) (yield %) ^{a)}	
11	PhONa	1.00	Indene	0.91	20	atmospheric	0.45	(49)
12	PhONa	0.94	"	0.96	20	5	0.44	(46)
13	PhOK	0.95	"	0.88	20	atmospheric	0.44	(50)
14	PhOK	0.98	"	0.90	0	"	0.74	(81)
15 ^{b)}	PhONa	0.95	"	1.03	20	"	0.38	(37)
16	NaHC(COOEt) ₂	1.03	"	1.01	20	"	0.25	(24)
17	EtONa	3.03	"	0.99	20	"	0.	(0)
18	EtONa	3.35	"	1.01	20	5	0.27	(27)
19	EtONa	3.19	"	1.04	-10	5	0.55	(53)
20	EtSNa	1.27	"	1.30	20	atmospheric	0.01	(1)
21	EtSNa	3.36	"	0.95	20	5	0.21	(22)
22 ^{c)}	PhONa	1.08	Indene	1.17	20	atmospheric	0.61	(52)
			CH ₃ COSEt	1.02			trace ^{d)}	
23	PhONa	0.96	Indene-3-carboxylic acid	0.90	20	"	0.61	(68)
24	EtONa	1.14	"	0.94	20	"	0.17	(18)

a) Based on indene. b) The reaction was carried out in the presence of diethyl malonate (diethyl malonate/sodium phenoxide mole ratio=1). c) Competitive reaction between indene and ethyl thioacetate. d) Yield of HOOCCH₂COSEt.

ン酸を用いて行なったところ(Run Nos. 23, 24), 常圧ではほとんどカルボン酸を生成しない C₂H₅ONa の場合, 逆反応に伴う二酸化炭素の放出はほとんど反応初期に終わるにもかかわらず, インデンカルボン酸のすべてが分解していないことから, C₂H₅ONa で常圧で反応が進行しないのは逆反応が速いためではなく, カルボキシル化が進行しにくいと考えられる。

次にチオ酢酸エチルとインデンの反応性を比較するために両者の競争反応を行なったところ (Run No. 22), カルボキシル化はインデンにおいてのみ進行し, チオ酢酸エチルのカルボキシル化はほとんど進行せず, 両者の反応性に大きな差があることが明らかになった。この原因は両者の活性メチレンの pK_a の差にあり, この反応性の差が, チオ酢酸エチルの反応では高い温度を必要とし, しかも, C₂H₅SNa, NaHC(COOC₂H₅)₂ などで反応しない原因であると推定される。

以上に述べたチオ酢酸エチル, インデンのカルボキシル化の結果は, 二酸化炭素と塩基を用いる活性メチレンのカルボキシル化では, 安定なカルボアニオンを生成するに足りる塩基が存在し, 十分な濃度の二酸化炭素が存在すればよいことを示している。一方, 活性メチレンの反応性は pK_a により非常に変わるため, pK_a の高いものでは高い温度を必要とし, 生成物の pK_a が原料よりも下がるために反応が阻害され途中で停止する。反対にインデン

のように pK_a の低いものでは, 二酸化炭素濃度が高ければどんな塩基によっても容易に反応するという結果を与える。

一方, 塩基について見ると, アルカリ金属フェノキシドはアルカリ金属アルコキシドなどと比べると活性も高く, 高い二酸化炭素圧を必要としないなど特異であるが, 活性が高い理由としては, ① フェノキシドを用いる反応では, チオ酢酸エチルの反応でもインデンの反応でも二酸化炭素圧の影響が見られないこと, ② Mg(OCO₂CH₃)(OCH₃)⁴⁾, Fe(OCO₂C₂H₅)(OC₂H₅)₂⁵⁾, C₂H₅OCO₂Na,⁶⁾*⁴ など二酸化炭素を試管内に固定して持っているものがカルボキシル化に活性であること, ③ 前述のように, 本報の反応では PhOCO₂⁻ が活性種と考えられること, などから, ナトリウムフェキシドは二酸化炭素と反応し PhOCO₂⁻Na⁺ を生成し, 生じた PhOCO₂⁻ が活性メチレンと反応してカルボアニオンを生成し, これが近くにある PhOCO₂⁻ の CO₂ と反応してゆくために, 二酸化炭素圧の影響を受けず高い活性を示すものと推定される。これに対して C₂H₅OCO₂Na は溶解度が非常に小さいために活性はあまりなく, C₂H₅ONa を用い

* 4. C₂H₅OCO₂Na は DMF に溶けないので, このためにあまり活性を示さないと思われるが, C₂H₅OCO₂Na とシクロヘキサノンを DMF 中 100°C 二酸化炭素不圧下で反応させると, 少量 (1~2%) であるがシクロヘキサノンカルボン酸が生成する。

た場合、インデンではカルボアニオンが安定なため二酸化炭素圧が高い場合はカルボン酸が生成するものであろう。

なお、マロン酸モノチオエチルは、マロン酸ジチオエチルの部分加水分解等⁷⁾では合成が困難であり、良好な合成法が知られていないが、3.1.で述べた反応は、S-エチル水素モノチオマロナートの簡便な合成法として好適である。

文 献

- 1) 総説として、a) 長哲郎、炭酸ガスの化学, p. 83 (1976), 共立出版

[832 ページからのつづき]

— (13 時から) —

5. スピントラップ法を用いたアリールラジカルの反応性の研究 (筑波大・東大理・学習院大理) ○上森 まり子・桜木宏親・猿渡雄彦・末広唯史・徳丸克己・吉田政幸
6. Norbornadiene および quadricyclane のラジカル転位反応の ESR による研究 (京大工) ○杉山義雄・川村 尚
7. 77K マトリックス中のフェニルカルベンの C-H 挿入反応での選択性 (三重大工) ○富岡秀雄
8. フェニルジアゼニルラジカルの寿命についての考察。水素引き抜き反応と脱窒素反応 (学習院大理) 末広唯史
9. 3-アルキル-2-フェニルオキセタンの熱分解反応 (北大理) ○今井敏郎・西田進也・清水宜次郎
10. アリルジアゾメタンの分子内反応におけるラジカルの関与 (東北大理) ○西村義則・宮仕 勉・向井利夫
11. 五員環芳香族複素環式化合物の陽極シアノ化 (阪大基礎工) ○吉田邦久・笛野高之
12. 光化学反応を利用する縮合複素環化合物の生成反応 (京大理) 丸山和博・○三井紀一郎・大槻哲夫・成田吉徳・山本嘉則
13. シクロデキストリンによるラジカル反応の制御 (京大工) 田伏岩夫・藤田佳平衡・○川久保弘・山村和夫

[第28回有機化学反応機構討論会]

第2日 (11月10日) — (9時30分から) —

1. 2-アシル-1,4-キノンの光縮合反応 (金沢大教育・京大理) ○宮城 陽・北村一夫・丸山和博
2. メタンスルホニルアジドの直接光分解と光増感分解の反応 (阪大教養・大阪府立科学教育センター) ○新垣忠男・稲垣正夫・永井利一
3. ベンゾ [1,2:4,5] ジシクロブタジエンおよび3,4-

- b) 平尾一郎, 有合化, **34**, 326 (1976)
- 2) F. W. Wenzel, E. E. Reid *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1089 (1937)
- 3) 峯田, 森, 山本, 管, 日化35年会要旨集, p. 583 (1976)
- 4) M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2598 (1959)
- 5) T. Ito, Y. Takami, *Chem. Letters*, **1974** 1035
- 6) T. S. Tsurkan, I. G. Skokova, *Sb. Nauchn. Tr., Ryazan. Med. Inst.* **50**, 75 (1975), *Chem. Abstr.*, **84**, 59296 (1976)
- 7) S. Schichaur, R. Mayer, *Chem. Ber.* **100**, 1413 (1967)

ジプロピニリデンシクロブテンの酸化反応 (愛媛大工) ○戸田美三夫・田中耕一・竹平喜和

4. インドール類の一重項酸素酸化における過酸化物中間体 (京大工) ○松郷誠一・斎藤 烈・伊牟田充・中田 章・松浦輝男
5. 閉殻分子の一電子酸化 I Ce (IV) イオンによるアニスピナコロン酸化分裂反応 (京大工) 竹内賢一・藤井祥伸・村井 修・○岡本邦男

— (13 時から) —

6. α -アリルオキシカルベンにおける [1,2] および [2,3] シグマトロピーの選択性 (東大理) ○岩村 秀・塚田秀行・岩井正博・木原 寛
7. オレフィンに対するハロゲン付加の協奏的機構について (埼玉大工) ○野平博之
8. 種々の付加反応における α , β -不飽和エーテルの構造と反応性 (阪大基礎工) ○豊島健三・奥山 格・笛野高之
9. 多シクロプロピル置換エチレンと TCNE および TCNQ との環化付加反応 (北大理) ○片岡文雄・西田進也
10. Hypervalent 硫黄原子上の結合交換—イミノチアゾリン類とアセチレンおよびニトリルの環状付加における結合交換 (東大理) ○秋葉欣哉・荒井真一・山本陽介・稲本直樹
11. 1,4-ジオキサシンのエトキシカルボニルナイトレンの一重項安定化に関する研究 (信州大工) ○竹内寛・三谷道治・土田暎子・小山菊彦
12. トリアルキル (アリールチオ) スズとハロゲン化アルキルの反応 (阪市大工) ○幸塚正児・大塚 定
13. 有機金属反応における溶媒および加塩効果 I RhCl [P(C₆H₅)₃]₃ によるスチレンの水素化および酸化的付加反応 (京大化研・京工繊大織) ○岡本 忠・大野惇吉・岡信三郎・榊原保正

[以下 841 ページへつづく]