

ルイス酸触媒による芳香族化合物の反応

I. 芳香族化合物の選択的アルキル化

安 井 博

I. はじめに

芳香族化合物を塩化アルミニウム AlCl_3 、三フッ化ホウ素 BF_3 などのルイス酸（金属ハロゲン化物）を触媒として、アルケン、ハロゲン化アルキル、アルコールなどによって、アルキル化するいわゆる **Friedel-Crafts** 反応は有機合成化学の分野において最も応用面の広い反応の一つであり、現在広く工業化され、各種の製品がこの反応を利用して製造されている。

たとえば、スチレン製造原料としてのエチルベンゼン、フェノール製造原料としてのクメン（イソプロピルベンゼン）、油溶性樹脂原料としてのアルキルフェノール、界面活性剤原料としての長鎖アルキルベンゼンなど、いずれもこの **Friedel-Crafts** アルキル化反応によって製造されている。¹⁾

このような芳香族化合物アルキル化反応の触媒としては、主として前記ルイス酸触媒が使用されているが、その他にも比較的アルキル化反応をうけ易いフェノール類などのアルキル化反応の場合には、硫酸などのプロトン酸も触媒として使用することができる。²⁾ さらに、近年 Olah らによって見出された $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ 、 $\text{Sb}-\text{FSO}_3\text{H}$ などの超強酸* も特異なアルキル化触媒として使用できることが明らかにされている。³⁾

* 100%硫酸より強い酸のことを超強酸 (Super Acid) とよぶ。

Gillespie, R.J., Accounts Chem. Res. 1, 202 (1968)

本稿では、このアルキル化触媒として最も一般的な AlCl_3 触媒などのルイス酸触媒を用い、これに助触媒として各種の化合物を加えた場合に観察される特異な芳香族化合物のアルキル化反応について、現在までに明らかにされている多くの研究結果をまとめて解説する。

II. モノアルキルベンゼンに位置選択的に第二のアルキル基を導入する。

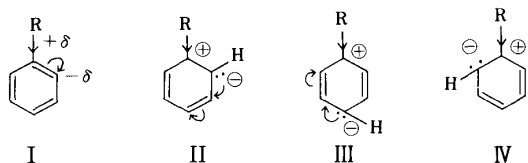
一般に、 AlCl_3 触媒による芳香族アルキル化反応は液相 100°C 以下の条件で行なうが、このような温和な条件においても主反応であるアルキル化以外に、異性化、転位、不均化、脱アルキル化、重合などの副反応が派生することが知られている。⁴⁾ とくにモノアルキルベンゼンをアルキル化してジアルキルベンゼンを合成する場合は、置換アルキル基の異性化が容易に進行しメタ置換体が相当量生成することが知られている。⁵⁾ たとえば、 AlCl_3 触媒によるトルエンのアルキル化において得られた置換ベンゼンの異性体分布は表-1のとおりである。⁶⁾

表-1 トルエンのアルキル化による生成物の異性体分布

導 入 基	異性体分布 %		
	オルト体	メタ体	パラ体
メ チ ル	53.8	17.3	28.8
エ チ ル	45.0	30.0	25.0
イソプロピル	37.5	29.8	32.7

本来、モノアルキルベンゼンの AlCl_3 触媒に

よるアルキル化は親電子反応であり、下記に示すメカニズムで進行するため、オルト一位、パラ一位にアルキル基は導入されるはずである。⁷⁾



II、IV式の \ominus 位に R^+ が吸引されるとオルト体になる。

III式の \ominus 位に R^+ が吸引されるとパラ位になる。

R…アルキル基 X…ハロゲン

しかし表-1に見られるように、メタ体がかなり多く生成されるのは、メタージアルキルベンゼンがオルト体およびパラ体にくらべて、相対塩基度が高く、したがって親電子試薬である $AlCl_3$ と配位化合物をつくり易く、そのためにオルトおよびパラージアルキルベンゼンの異性化によってメタ-異性体を生成するものと考えられている。⁸⁾

このようにアルキル化反応において、 $AlCl_3$ 触媒を単独で使った場合は、異性化等の副反応がおこり、これらの副反応を反応条件だけで抑制することはほとんど不可能である。

これに対し、アルキル化の反応系に、ニトロ化合物、エーテル類、アルコール類などのルイス塩基を共存させるとき、 $AlCl_3$ 触媒を単独で使用する場合にくらべて触媒活性が異なること、

すなわちアルキル化活性はほとんど変わらず異性化反応のみがかなり抑制されることが見出されている。⁹⁾

たとえば、 $AlCl_3$ を触媒とし、ニトロアルカンまたはニトロベンゼンを溶媒として芳香族化合物のアルケンによるアルキル化反応を行なった場合、生成物の異性化が抑制されてメタ-置換体の少ないことが Schmerling, L.¹⁰⁾, Olah, G.A.¹¹⁾ などによって報告されている。

このことは、これらの添加物質であるニトロ化合物（エーテル類、アルコール類なども）が

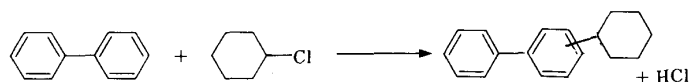
いずれも非共有電子対をもつ化合物（ルイス塩基）であるためルイス酸である $AlCl_3$ と配位結合し、生成した配位化合物がアルキル化触媒として作用するためと考えられる。

このように生成するジアルキル芳香族化合物中に、オルト体とパラ体が多く含まれ、メタ体が少ないことは、この生成物のその後の利用を考える場合にきわめて有利である。一般に、ジアルキル芳香族化合物においては、オルト体とパラ体が、とくに利用価値の高いことが知られている。すなわち、オルト-ジアルキルベンゼンは空気酸化によって無水フタル酸に変換されさらにオクチルアルコールなどの高級アルコールとのエステル化により、塩化ビニルなどの合成樹脂用可塑剤として利用されるオクチルフタレートを製造することができる。またパラ-ジアルキルベンゼンは、同じく空気酸化することによって、テレフタル酸を生成するが、このテレフタル酸はエチレングリコールとの縮合によって、合成繊維として現在最もよく使用されるポリエステル原料として用いられている。¹²⁾

1. 塩化アルミニウム-ニトロアルカン触媒。

筆者ら¹³⁾は、ルイス塩基としてニトロアルカンを選び、これをルイス酸である $AlCl_3$ に添加した触媒を用いて、まずビフェニルの塩化シクロヘキシルによるシクロヘキシル化について検討した。この場合は溶媒としてシクロヘキサンを使用し、添加ニトロアルカンとしてはニトロメタンを使用した。結果を表-2に示す。

表-2 ビフェニルの $AlCl_3$ -ニトロメタンによるシクロヘキシル化



反応条件……ビフェニル：18.0m-mol,
塩化シクロヘキシル：3.4m-mol,
 $AlCl_3$ ：0.7m-mol, 溶媒シクロ
ヘキサン：40 g
反応温度：80℃, 反応時間：60分

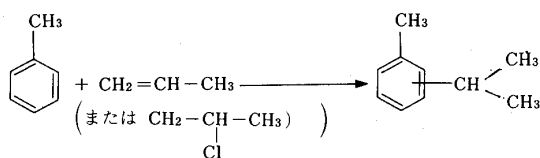
AlCl ₃ : ニトロ メタン mol 比	シクロヘキシルビフェニル				ジシクロ ヘキシル ビフェニル 収率%*
	収率*	異 性 体 化 %			
		オルト	メ タ	パ ラ	
10 : 0	66	7	43	50	9
8 : 2	74	0	62	38	7
4 : 6	61	24	14	62	7
2 : 8	58	30	12	58	7

* 収率はいずれもアルキル化剤(塩化シクロヘキシル)に対する収率
ニトロアルカンとしてニトロエタン、2-ニトロプロパンを用いた場合も同様の結果を得ている。

表-2の結果から、AlCl₃/ニトロメタンのmol比が、 $\frac{1}{6}$ ~ $\frac{2}{8}$ の割合でニトロメタンを添加した場合、メタ体の生成が抑制されることが判明した。なお、ニトロメタンを大過剰に用いた場合すなわち溶媒とした場合、本研究では反応がおこらず、AlCl₃のアルキル化活性が失われることを認めた。

次に、同様のAlCl₃-ニトロアルカン触媒を用いてトルエンのイソプロピル化について検討し、表-3の結果を得た。アルキル化剤としてはプロピレンまたは塩化イソプロピルを用い、触媒としてはAlCl₃ 1 mol にニトロアルカン2.5molを添加したものを使用した。

表-3 トルエンのAlCl₃-ニトロアルカン触媒によるイソプロピル化



実験条件

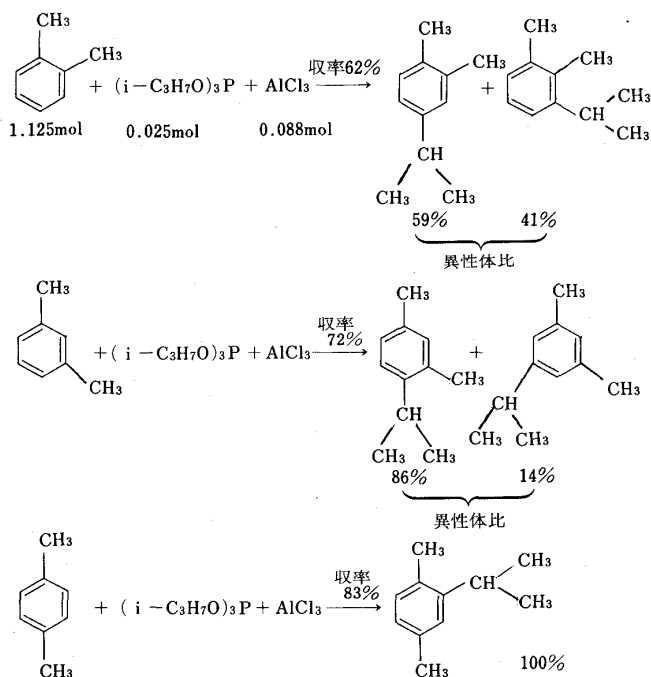
実験 番号	トルエン mol	アルキル化剤		溶 媒		触 媒			反応条件	
		名称	mol	名称	g	AlCl ₃ mol	助触媒		温度 ℃	時間 分
							名称	mol		
1	0.453	プロピレン	0.415	ナシ	—	0.0007	ナシ	—	110	60
2	0.453	同上	0.413	ナシ	—	0.0007	ニトロ メタン	0.0018	110	42
3	0.0185	塩化 イソプロピル	0.0038	ナシ	—	0.0007	同上	0.0018	80	60
4	0.0185	同上	0.0038	シクロ ヘキサ	40	0.0007	同上	0.0018	80	60
5	0.0185	同上	0.0038	同上	40	0.0007	2-ニトロ プロパン	0.0018	80	60

実験結果

実験 番号	生成物収率 mol%*		サイメン異性体比 %		
	サイメン	ジイソプロピル トルエン	オルト	メ タ	パ ラ
	66	9	0	73	27
1	24	7	43	22	35
2	100	痕跡	38	27	35
3	66	16	39	23	38
4	42	痕跡	38	23	39

*……アルキル化剤に対する mol%

さらに、近年Sosnovsky ら¹⁴⁾は、ニトロメタン-塩化メチレン混合溶媒を用い AlCl_3 触媒によりジアルキルベンゼンに垂リン酸エステルを反応させると、異性化がまったくおこらず、1, 2, 4, -および、1, 3, 5, -トリアルキル体が選択的に得られることを報告している。



2. 塩化アルミニウム-有機硫黄化合物触媒。

筆者らは、前記ニトロアルカンと同じく分子内に非共有電子対をもつ各種の有機硫黄化合物をルイス塩基として AlCl_3 に加えた触媒を用いて、そのアルキル化活性をしらべた。¹⁵⁾

反応としてはシクロヘキサンを溶媒とし、トルエンの塩化イソプロピルによるイソプロピル化を行なった。まず AlCl_3 と有機硫黄化合物を1 : 1 mol 比に混合した触媒の作用についてしらべ表-4に示す結果を得た。

表-4 AlCl_3 -有機硫黄化合物 (1/1mol比)
触媒によるトルエンのイソプロピル化
反応条件…トルエン : 3.4g (0.036mol), 塩化
イソプロピル : 0.6g (0.0072mol),
溶媒 : シクロヘキサン 20 g,
触媒 : AlCl_3 0.2g (0.0014mol),
有機硫黄化合物 0.0014mol,
反応温度 : 80℃,
反応時間 : 120分

有機硫黄化合物		サイメン			
名 称	分子式	収率	異性体比%		
			オルト	メタ	パラ
ナシ	—	100	0	68	32
エチルメルカプタン	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	70	43	22	35
ジメチルスルフィド	$\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$	81	40	25	35
ジメチルスルフォキシド	$\text{CH}_3\cdot\text{SO}\cdot\text{CH}_3$	52	37	28	35
ジメチルスルホン	$\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_3$	18	27	36	37
ジメチルスルフィド	$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{OCH}_3$	0	—	—	—

表-4の結果から一般にニトロアルカンを添加した場合と同様にメタ体への異性化が抑制されていることが認められた。さらに添加した有機硫黄化合物のS原子に結合するO原子の数が増加するにつれてサイメン収率が低下していることが認められた。このことはルイス塩基としての塩基度が増加するにつれて AlCl_3 との配位結合の強さが増加し、アルキル化活性を低下せしめるものと推定された。

なおこの表-4から有機硫黄化合物として、エチルメルカプタン、ジメチルスルフィドを添加した場合は、いずれも AlCl_3 単独触媒の場合にくらべて、サイメン収率の低下がほとんど認められず生成サイメンのメタ異性体比が、かなり減少しているのが認められた。このことから、これらの触媒は、アルキル化活性にほとんど影響を与えず、異性化活性に大きく影響していることが推定された。したがって、上記のうちジメチルスルフィドをえらび、この添加剤の AlCl_3 に対する添加量を変えることにより、それぞれの触媒のアルキル化活性および異性化活性に対する影響をしらべた。その結果を表-5に示す。

表-5 ジメチルスルフィド添加量の影響
反応条件……表-4の場合と同じ

AlCl_3 : $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ mol 比	サイメン収率 %	異性体比%		
		オルト	メタ	パラ
1 : 0	100	0	68	32
3 : 1	71	0	63	37
2 : 1	72	40	25	35
1 : 1	81	40	25	35
1 : 2	0	—	—	—

表-5から $\text{AlCl}_3/(\text{CH}_3)_2\text{S}$ mol比が $\frac{2}{1} \sim \frac{1}{1}$ の範囲においてメタ異性体抑制の効果があらわれていること。また $\frac{3}{1}$ mol比以上のときは添加効果が認められず AlCl_3 触媒単独の場合と同じ結果を示していること。さらに mol 比が $\frac{1}{2}$ より小さい場合は、 AlCl_3 のアルキル化活性が消失していること。が認められた。

3 その他。

筆者は、 AlCl_3 と各種の有機酸素化合物を、1 : 1 mol 比で混合した配位化合物触媒によるトルエンの塩化イソプロピルによるイソプロピル化を行ない、それぞれの触媒のアルキル化活性から AlCl_3 と添加した各種有機酸素化合物との配位結合の強さ（有機酸素化合物の塩基度の強さ——化合物中のO原子の電子密度の高さ）を次のように推定した。¹⁶⁾

メチルエチルケトン ≡ 酢酸エチル > エチルエーテル > メチルアルコール > ジフェニルエーテル。

なお、最近新しい Friedel - Crafts 触媒として三塩化ランタノイド LnCl_3 が見出されたが¹⁷⁾ このランタノイドの中でも重希土の Dy, Tm, Yb, Lu, の三塩化物がとくに活性の高いものとして報告されている。このうち三塩化ジスプロシウム DyCl_3 触媒を用いてトルエンの塩化ベンジルによるアルキル化を行ない、収率64%でトリフェニルメタンを得たが、この生成物の異性体比は、オルト体：メタ体：パラ体 = 31.2 : 6.4 : 62.4でありこの触媒は AlCl_3 触媒と異なり、生成物のメタ体への異性化がほとんどおこらないことが報告されている。¹⁸⁾

これらの触媒は、将来Friedel - Crafts 反応をはじめとする種々のLewis酸触媒による反応に応用する際の新しい触媒として、ユニークな反応性の発揮が期待されている。¹⁹⁾

III. 芳香族化合物にアルケニル基を一段で導入する。

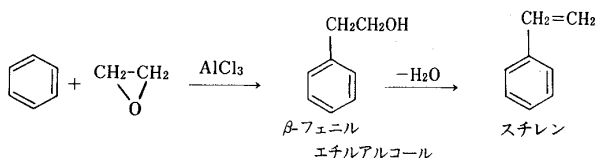
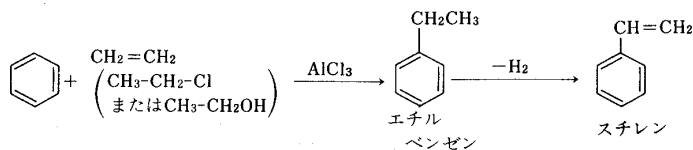
アルケニル基——二重結合をもつ基——をもった芳香族化合物を、ルイス酸触媒を用いるアルキル化反応によって、一段で合成しようとする。

る。いわゆるアルケニル化反応は、触媒または反応条件を適当に選ぶことによって可能である。

しかし、この場合はアルキル化剤として二官能基（うち一つは二重結合）をもった化合物を使用するため、通常アルキル化条件では、ジアルキル芳香族化合物を生成する。

前記のようなアルケニル化剤としては、ジエン、ヒドロキシアルケン、ハロアルケンが用いられる。なお、三重結合をもつアルキンもジアルキル芳香族化合物とアルケニル芳香族化合物が得られる。アルケニル化反応においては、一つの二重結合を残し、のこりの官能基を使用してアルキル化を行なうため、一般に触媒や反応条件をかなり温和にする必要がある。

従来、アルケニル化は二段合成反応で合成されている。とくに、ビニル化の代表的な二段合成は次のとおりである。²⁰⁾



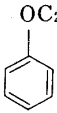
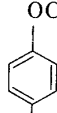

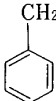
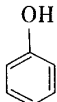
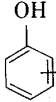
1. アルケニル化剤としてジエンを用いる。

アルケニル化剤として用いるジエンは、共役二重結合をもつ化合物であるため炭素数は4個以上である。したがって、この反応ではビニル基、プロペニル基を導入することができない。しかし、このジエンを用いる方法は、アルケニル芳香族化合物を得るための一般合成法の中では、最も収率よく得られる方法である。反応例を表-6に示す。

2. アルケニル化剤としてハロゲン化アルケンを用いる。

アルケニル化剤としてハロゲン化アルケンを使用する場合は、アルキル化剤としてハロゲン

表-6 ジエン化合物によるアルケニル化

芳香族化合物	アルケニル化剤	触媒	温度℃	時間hr.	生成物	文献No.
フェネトール  6 部	ピペリレン $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ 1 部	100%- H_3PO_4 0.25部	31	14	ブテニル フェネトール  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ 収率84.6%	21)
ベンゼン 	ブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	アルキル アルミニウム ハライド	—	—	ブテニル ベンゼン  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	22)
フェノール  104 g	ブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ 65 g	H_2SO_4 (15g) + H_2O (5 g) in トルエン	常温	16	ブテニル フェノール  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ 96 g	23)
同上	同上	陽イオン 交換樹脂 KU-2	60 ~80	—	同上	24)

化アルキルを使用した場合と同様に反応が進行してアルケニル芳香族化合物が得られる。しかし、最も単純な形の塩化ビニルがベンゼンと反応してスチレンを生成するという報告は現在のところ見られない。反応は表-7に示すように炭素数の多いアルケニル基に限られている。

3. アルケニル化剤としてアルキンを用いる。

三重結合をもつアルキンをアルケニル化剤とする反応は、適当な活性をもつ触媒および条件をえらぶことによりアルケニル化合物を得ることができるが、この方法は副反応が多く、主生成物としてアルケニル化合物を得ることは困難

である。反応例を表-8に示す。

4. その他の方法。

アルケニル化剤としてアリルアルコールのオルト硼酸塩 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{H}_2\text{BO}_2)$ を使用すると比較的好収率でアルケニル芳香族化合物を得ることができる。³¹⁾

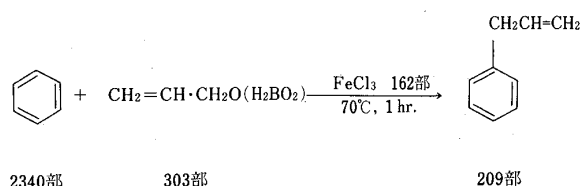


表-7 ハロゲン化アルケンによるアルケニル化






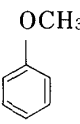
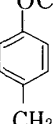
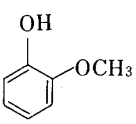
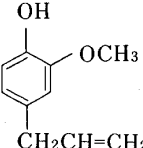


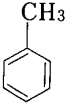
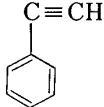
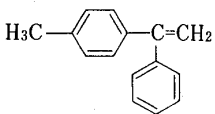
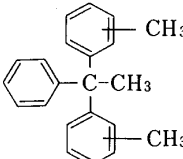
芳香族化合物	アルケニル化剤	触媒	温度℃	時間hr.	生成物	文献No.
ベンゼン 	$\text{ClCH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$	AlCl_3	0 氷水浴	3 ~ 8	$\text{Cl}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2$ 	25)
同上 2.1mol	0.44mol	5 g			収率23%	
同上 2.1mol	$\text{ClCH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ 0.45mol	AlCl_3 5 g in ニトロベンゼン	0	3 ~ 8	$\text{ClCH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ 	26)
					収率47%	
	$\text{CCl}_2=\text{CClCCl}=\text{CClCOCl}$	AlCl_3 6 g in CS_2	室温	15 ~ 20	 $(\text{C}-\text{Cl}=\text{CCl})_2\text{COCl}$	27)
78 g					55 g	
	$\text{CH}_2\text{ClCH}=\text{CH}_2$	Cu	—	—		28)
					$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	Cu powder	87 ~150	—		29)
48.3 g	10 g	0.83 g			収率23%	

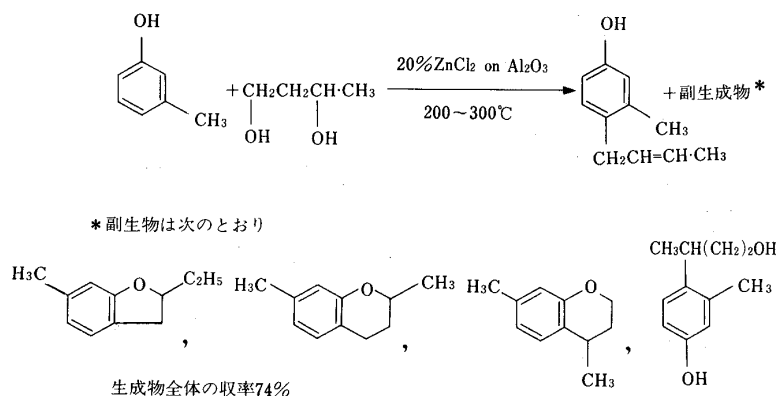
表-8 アルキンによるアルケニル化

芳香族化合物	アルケニル化剤	触媒	温度℃	時間hr.	生成物	文献No.
	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	AlCl_3 0.3 ~0.4mol	36 ~40		$\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$ 	29)
30mol					収率10%	

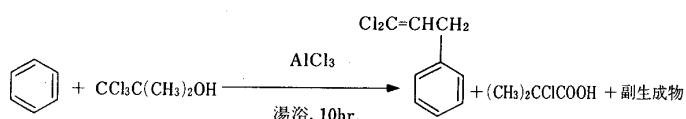
芳香族化合物	アルケニル化剤	触媒	温度℃	時間hr.	生成物	文献No.
		$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	5 ~ 10	10min ~ 3hr.	 収率29%  収率33%	30)

さらに、ジオールまたはヒドロキシハロゲン化合物をアルキル化剤としてアルキル化し、同時に脱水または、脱ハロゲン化水素してアルケニル化を行なう方法がある。しかし、これらの反応は、二段反応であり直接のアルケニル化反応とはいえない。反応例を次に示す。

1) ジオールによる反応³²⁾



2) ヒドロキシハロゲン化合物による反応³³⁾


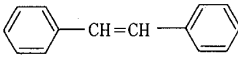
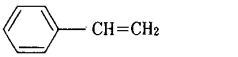

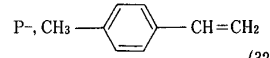
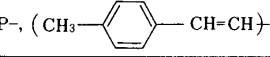

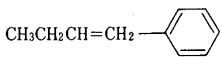


3) その他、アルケニル芳香族化合物を一段で合成する反応としては、本稿で述べたFriedel-Crafts反応以外の方法によるすぐれた方法が見出されている。すなわち酸素加圧下で酢酸パラ

ジウム(II)を用いてアルケンと芳香族をカップリングさせる方法である。³⁴⁾

反応例を表-9に示す。

表-9 アルケン-芳香核カップリング^{35),36)}

芳香族化合物	アルケン	生成物 収率 (% on Pd)
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	 (16%)  (4%)
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	 (32%) 
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	 (17%)

VI おわりに

芳香族化合物には、一般に求電子試薬と配位結合する能力すなわち塩基として作用する性質があることはよく知られている。したがって、 AlCl_3 などのルイス酸を触媒とした反応には鋭敏であり、このため芳香族化合物はルイス酸触媒により異性化、不均化、アルキル化、重合など多種多様な反応を行なうことが知られている。これ

らの反応のうち、アルキル化は最も一般的な反応であり、前述のとおりこの反応を利用して各種の工業製品が製造されている。

筆者は、これらのルイス酸に適当なルイス塩基を適量添加することによって触媒の活性をコントロールし、また反応条件を適当にえらぶことによって特異な選択的アルキル化反応が可能であることを認め、まず副反応としての異性化をほとんど生じないアルキル化触媒と反応条件の検索および二個の官能基をもったアルキル化剤を使用して一個の官能基のみに芳香核を反応させ、一段でアルケニル化を行なう触媒および反応条件について調査ならびに検索を行ないこれらをまとめて本稿に紹介した。しかしこれらの反応は、まだ充分満足すべき結果を得ていないのが現状である。ただ今後の新しい触媒の開発、発展によってはこれらの反応の円滑な進行や生成物の収量の向上が期待できる。今後、この方面の研究の一段の進歩が切望される。

引用文献

- 1) McAllister, S. H., 欺波ら訳, "石油炭化水素化学" 8, 146 (1957), 共立出版
小方, "有機反応論", p.232 (1962) 丸善 など
- 2) Brown, H. C., 欺波ら訳, "石油炭化水素化学" 8, 54 (1957) 共立出版
- 3) 小林, 有合化誌 33, 866 (1975)
Olah, G. A., et al., J. Am. Chem. Soc., 97, 680 (1975); 田部, 野依 "超強酸, 超塩基", p.63, 108 (1981) 講談社
- 4) 中根, 有合化誌 29, 1020 (1971)
荒井, 石油誌 16, 422 (1973) など
- 5) Price, C. C., "Organic Reaction" 3, 8~9, 45 (1956) Jone Wiley & Sons, Inc.
- 6) Brown, H. C., 欺波ら訳, "石油炭化水素化学", 8, 42 (1957) 共立出版
Schletter, M. T. et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 361 (1953)
- 7) Alexander, E. R., 後藤ら訳, "イオン有機反応要説" p.211 (1957) 南江堂
- 8) Doering, W. E., et al., Tetrahedron 4, 178 (1958)
八嶋, ペトロテック 1, 31 (1978)
森田, 安井, 石油誌 10, 809 (1967)

- 9) 伊藤ら, アロマティックス 20, 129 (1968)
I.C.I., 日特公 昭37-7466; BASF, 日特公 昭43-8459; Esso., 日特公 昭46-5590; UOP, US 3, 531, 546 など
- 10) Schmerling, L., Ind. Eng. Chem., 90, 2072 (1948)
- 10) Olah, G. A., et al., J. Am. Chem. Soc., 86, 1046 (1964)
- 12) 安井, 東海女子短大紀要, 13, 1 (1987)
- 13) 鈴村, 安井, 有岡, 日特公 昭40-28460
鈴村, 安井, 有岡, アロマティックス 20, 14 (1968)
- 14) Sosnovsky G., et al., Synthesis, 1972, 423
- 15) 安井, 有岡, 越智, 工化 70, 1518 (1967)
安井, 有岡, 日特公 昭41-14094
- 16) 安井, 安藤, 東海女子短大紀要, 10, 13 (1984)
- 17) Mine, N., et al., Chem. Lett., 1986, 357
- 18) 大塚, 中村, 山崎, "錯体触媒化学の進歩", 化学増刊 109, p.251 (1986) 化学同人
- 19) Gemal, A. L. et al., Tetrahedron Lett., 1981, 4077;
Gemal, A. L. et al., J. Am. Chem. Soc., 103, 5454 (1981)
- 20) 小田, 有合化誌 28, 1219 (1970)
- 21) Vdovtsova, E. A., et al., Zh. Obshch. Khim., 32, 1494 (1962)
- 22) Weber, H., et al., Ger. 1, 137, 727 (1962)
- 23) Pittsburgh Plate Glass Co., Ger. 1, 124, 479 (1962)
- 24) Isagulants, et al., Zh. Obshch. Khim., 33, 1042 (1963); CA 59, 7406 (1963)
- 25) Schmerling, L. et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 576 (1958)
- 26) Roedig, A. et al., Ber., 95, 2844 (1962)
- 27) Tsukervanik, I. P., et al., Russ. 117, 492 (1959)
- 28) Mel'Kanovistsaya et al., Zh. Obshch. Khim., 32, 2237 (1962)
- 29) Tsukerranik, I. P. et al., Dokl. Akad. Nauk Uz SSSR 1961 No.10, 31
- 30) Pyabov, V. P. et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR 147, 639 (1962)
- 31) Rhone-Poulenc, Fr. 1, 124, 561 (1956)
同上 Brit. 787, 615 (1957)
- 32) Shuikin, N. I., et al., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk 1961, 2192
- 33) Golovyanskina et al., Uzbeksk. Khim., Zhur. 6, 56 (1962)
- 34) 板谷 他, 有機金属討論要旨集 104, 昭44年 9 月

板谷, 石油誌15, 94 (1962)

35) Fujiwara, Y. et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 7166
(1969)

36) Danno, S. et al., Tetrahedron 25, 4809 (1969)

(一般教育 化学)