

多環芳香族炭化水素について

— 反応性とその利用 —

安井 博

I. はじめに——炭素製品について

多環芳香族炭化水素は、石炭を乾留して得られるコールタル中の高沸点成分および石油の改質によって生成する重質油に主として含まれその種類および量はきわめて多い。とくにコールタル高沸点油構成成分の約90%は3~7個のベンゼン環をもつ多環芳香族化合物であることが明らかにされており¹⁾、また石油系重質油についても大部分が芳香族に富んだ成分であることが知られている。したがって、これらの高沸点油はそのまゝ、ピッチまたはアスファルトとして道路補装用、ルーフィング材、塗料などとして利用されているが、一方ではこれらの高沸点油をさらに高温酸化処理²⁾またはルイス酸触媒処理³⁾などにより炭素化または黒鉛化して付加価値の高い炭素製品に変換する試みが行なわれすでに多くの製品が製造されている。たとえばこれらの製品のうち、黒鉛電極（製鋼用、食塩電解用）、ロータリーエンジン用REカーボンおよび炭素繊維などはすでに実用化の段階に入っているし、ガラス状カーボン、カーボンフィルムなども試作段階の製品として注目されている。⁴⁾ 中でも炭素繊維は現在最も脚光を浴びており、その物性的にすぐれた特長を利用して多くの用途が開発されている。しかし現在のところ高強度高弾性率の炭素繊維を得るための原料はポリアクリロニトリル繊維（アクリル繊維）に限定されており⁵⁾その後開発された石油系ピッチを原料とする炭素繊維⁶⁾は強度、弾性率とも上記の製品にくらべてやゝ低いといわれている。一方コールタルピッチを原料とする方法については、その顕著な芳香族性を利用した特異な耐燃性炭素繊維としての用途開発が進められている。⁷⁾

現在市販されている炭素繊維の特長とその用途は表1の通りである。

表1 炭素繊維の特長とその用途

特 長	主 な 用 途
金属にくらべてはるかに軽い 密度 1.8 g/cm ³ 強度、弾性率が高い	航空宇宙機器、自動車部分 スポーツレジャー用品(テニスラケット、ゴルフクラブ、釣竿など)
繊維方向の線膨張率が小さい 寸法安定性にすぐれている	宇宙アンテナ、 マイクロメーターなど
電気抵抗が小さい 電導性が導体に近い	帯電防止材料、 モーターブラシ、電極など
耐薬品性、耐酸性にすぐれている 非酸化雰囲気における耐熱性が大きい	化学プラント 集塵機の電極など
耐摩耗性が大きい 潤滑性がある	軸受等の摺動部品 ベアリングなど

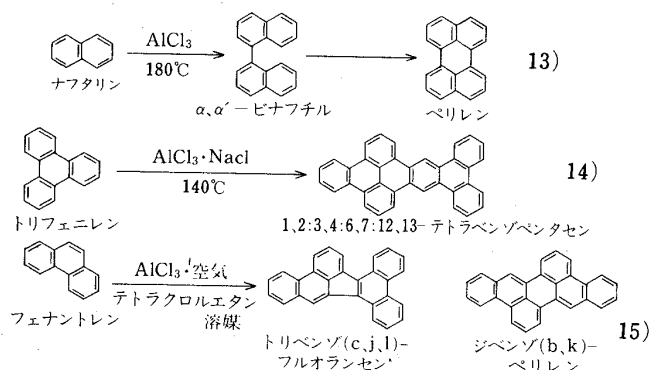
これらの製品は何れも多種類の多環芳香族炭化水素を混合物のまゝ、利用している製品であるが一方では純粋な多環芳香族炭化水素を原料とする染料、医薬、合成樹脂などの製品も製造されている。この場合は純粋な炭化水素を重質油から単離するかまたは単環芳香族から合成する必要がある。多環芳香族炭化水素は異性体数が多く、個々の反応性も複雑であるため、これらの性状についての知見は、単環芳香族にくらべて少ないのが現状である。

II. 多環芳香族炭化水素の酸触媒による挙動

単環芳香族炭化水素であるアルキルベンゼンの酸触媒による挙動については、すでに筆者ら⁸⁾による報告があるが、ナフタリン以上の多環芳香族炭化水素の酸触媒による反応性については現在のところ、ほとんど報告されていない。一般的には、いずれも単環芳香族炭化水素とほぼ同様の反応性を示すと考えられている。たとえば二環のナフタリンは単環のベンゼンと同様にニトロ化、ハロゲン化、スルホン化等の親電

子置換反応を行なう。したがってアルキル化も同様に進行することが知られている。一例を示すと UOP 社の特許⁹⁾ではナフタリンをヘプタン溶媒にとかし弗化水素 (HF) を触媒として、プロピレンを 2~7℃ の条件で導入すると α -および β -イソプロピルナフタリンを生成することが報告されている。また、ナフタリンに数種のオレフィンアルキル化剤とし三弗化ホウ素-リン酸 ($\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$) 触媒を用い、5~10℃、6 時間処理の条件で α -および β -アルキルナフタリンを得たとの報告¹⁰⁾がある。しかしこれらの反応は、いずれもきわめて温和な条件で行なわれ、触媒も単環芳香族炭化水素のアルキル化として通常用いられる塩化アルミニウム (AlCl_3) にくらべてかなり活性の低い触媒が用いられている。このことは、ナフタリンのアルキル化の場合は、単環芳香族のアルキル化における触媒条件等をそのまま適用すると、副反応が大量におこり、アルキル化反応が阻害されることを示している。これらの副反応のうち最も優勢におこる反応は重合 (正確には縮合) 反応である。このことはナフタリン中に AlCl_3 を添加して、加熱すると容易にナフタリンが重合することからも明らかである¹¹⁾。たとえば湊らはナフタリンに AlCl_3 触媒を加えて加熱したときナフタリン 6 量体のポリマーが生成したことを報告している¹²⁾。多環芳香族炭化水素がこのようにルイス酸触媒によって重合し、さらに環数の多い多環芳香族に変換することは Scholl らによっても明らかにされており、Scholl の反応¹³⁾とよばれているが、この反応の代表的なものは図 1 のとおりである。

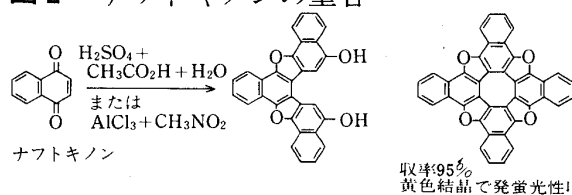
図 1 Scholl の反応



上記の反応は厳密には脱水素縮合反応であり

とくに酸素をふくむナフトキノンのようなキノン型化合物の場合は一層容易にこの反応が進行し好収率で図 2 に示す化合物が得られる¹⁶⁾

図 2 ナフトキノンの重合

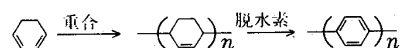


III. ポリフェニルの合成 (ベンゼンの重合)

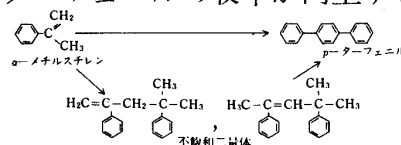
上記のように多環芳香族炭化水素はルイス酸触媒によって比較的容易に重合を行なうが、単環芳香族炭化水素たとえばベンゼンの場合は、お互いのベンゼン環が直接重合してビフェニルまたはそれ以上のポリフェニルを生成する反応は高温反応による¹⁷⁾以外ほとんど知られていない。これに対し Kovacic らは $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ を触媒とし、温和な条件でベンゼンを処理することにより *p*-ポリフェニルの性状をもつ固体の生成を見出した¹⁸⁾。この反応の特徴は生成したポリフェニルが *p*-体のみであることであり、^{註1)}従来の高温反応によって生成するポリフェニルが *o*-、*m*-、*p*-体の混合物であることと大きく相違がある。

註1) *p*-ポリフェニルの合成は従来ベンゼンの誘導体を原料として行なわれている。主な方法例は次のとおりである。

(1) 1,3-シクロヘキサジェンを原料とする方法¹⁹⁾ 1,3-シクロヘキサジェンを TiCl_4 などの Ziegler 触媒を用いて重合しシクロヘキセンポリマーをつくり、脱水素して *p*-ポリフェニルを合成する。



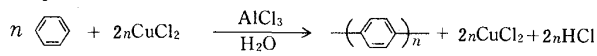
(2) α -メチルスチレンを原料とする方法²⁰⁾ クメンを脱水素して得られる α -メチルスチレンを $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いて *p*-ターフェニルを合成する。なおこの場合 α -メチルスチレンの不飽和二量体を原料として同様の処理を行なうと *p*-ターフェニルの収率が向上する。



この方法は *p*-ターフェニルのみが得られその

他のp-ポリフェニルはほとんど生成しない。

Kovacic による反応の一般式は次のように示される。



この反応の実験例を表2に示す。

表2. ベンゼン-AlCl₃-CuCl₂-H₂O^{a)} から得られるp-ポリフェニル

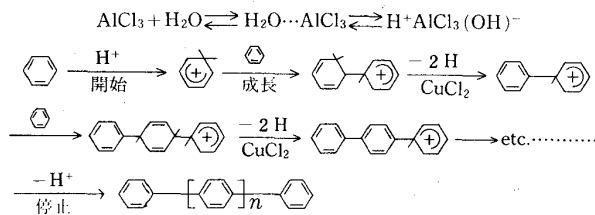
時間	温度	収率		生成物元素組成%				% _H 比
		g	% ^{b)}	C	H	Cl	O	
0.25	35 ~37	11.0	58	93.38	5.36	0	0.62	1.45
0.50	35 ~37	12.0	63	92.87	5.25	0.73	0.89	1.47
1.0	80	11.7	62	92.80	4.99	1.80	0.80	1.55

a) ベンゼン1モル, AlCl₃0.5モル, CuCl₂0.5モル,

b) CuCl₂ をベースにした収率%

表2の結果からKovacicらはこの反応がカチオン重合機構によるものと推定し、図3に示す機構を提案している。

図3. ベンゼンのカチオン重合機構



すなわちこの反応はルイス酸と酸化剤との複合触媒によって進行する*。

*酸化剤として酸素ガスを吹込む方法も有効である。²¹⁾

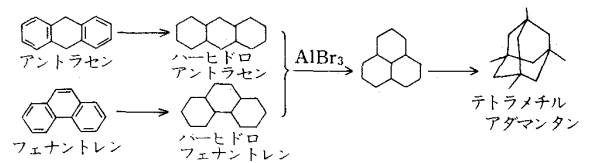
その後、Kovacicらは、酸触媒と酸化剤の役割を共有する触媒としてFeCl₃、MoCl₅がそれぞれこの反応に有効であることを見出している。²²⁾²³⁾たとえばFeCl₃触媒を用いたときはH⁺FeCl₃(OH)⁻としてプロトンを与え、一方、FeCl₃がプロトンを奪うという二つの役割を果している。なお、この反応はビフェニル、ターフェニルを原料としても進行するし、²⁴⁾トルエンの重合にも適用できる。²⁵⁾このように、単環芳香族炭化水素がルイス酸触媒によって容易に重合することは従来まったく知られていなかったことである。この方法で得られる褐色のp-ポリフェニル粉末は、沸とうしたアルコール、エーテル、クロロホルム、四塩化炭素などの有機溶媒にも溶解せず、

また400℃の加熱条件下においても重量損失がわずか1.8%であることが判明している。したがって、このp-ポリフェニルは炭化水素としては最高の耐熱性高分子化合物である。この化合物の用途は現在まだ開拓されていないがp-ターフェニルが原子炉用有機減速材として用いられている²⁶⁾こと、および有機半導体として有望視されていること²⁷⁾などから、その用途開発もやがて実現するものと期待されている。

IV. アダマンタン

多環芳香族炭化水素そのものを酸触媒で処理するのではなくて、多環芳香族炭化水素の水素添加によって得られる多環脂環式炭化水素のうち、とくに三環のパーヒドロアントラセンまたはパーヒドロフェナントレンをAlCl₃などのルイス酸触媒で処理するとダイヤモンドと同じ立体構造をもったアダマンタンとよぶ奇妙な化合物が得られる。²⁸⁾

図4. アダマンタンの生成



この場合、得られるテトラメチルアダマンタンは4個の側鎖メチル基をもつが、側鎖をもたない裸のアダマンタンはC₁₀H₁₆ (分子量136.23)の分子式をもつ炭化水素であり、構造的に見て構成単位がイス型のシクロヘキサンであり、したがって非常に安定な歪みのない化合物である。

このアダマンタンはLandaによって微量(0.0004%)石油中に存在することが見出された。²⁹⁾アダマンタンという名称はhardest iron(ダイヤモンド)を意味するラテン語のadamantisに由来している。^{註2)}

註2) Noldの研究³⁰⁾によれば、ダイヤモンドは右の図に示す炭素結合が三次元的にのびた構造をもっている。立体構造的に固定化された単位として図中太線で示す三環



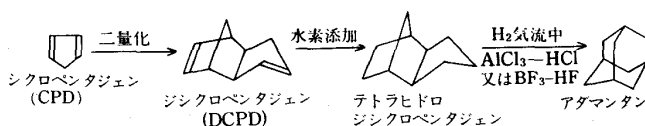
式炭化水素を考えれば、これがダイヤモンドの構成単位と考えられる。ただしダイヤモンドはアダマンタンがH原子をもつものに対してC原子のみから構成されている。

アダマンタンはその珍しい化学構造からも推測されるように通常の炭化水素とはちがった性質をもっている。たとえばその融点は269℃(封管中)でおそらく既知の炭化水素にくらべて最高の値を示しており、結晶性が無機化合物に似ているにもかかわらず常温常圧で容易に昇華する特性をもっている³¹⁾。したがって沸点は測定できないが石油中の沸点190℃付近の留分に含まれていることから、融点より沸点の方が低いように見える。このことは石油中の約190℃留分にふくまれる他の炭化水素と共沸混合物を形成するためと考えられている。このアダマンタンについては、すでに多くの総説が発表されている³²⁾。一方その安定性と特長のある性質のためにアダマンタン誘導体に関する用途開発研究は、近年急激に増加している。しかしこれらの研究は、いずれもまだ初期の段階にすぎない。

この理由はアダマンタンの工業的製法の技術が確立していないため、まだアダマンタンがかなり高価であることに帰因している。したがって、現在ではアダマンタンを、より経済的に、また一層収率良く得るための研究が各方面で行なわれている。もともと、この化合物は石油の一成分であるため石油から分離する方法が最も安易な方法であるが、その含有量が微量で分離が困難であるため工業的規模で分離精製することは、ほとんど不可能である。そのため純合成法による製造研究に重点がおかれている。純合成法のうち、最も有望と思われる方法は、石油改質油、またははコールタール軽油から容易に、しかも多量得られるシクロペンタジエンの二量化物(ジシクロペンタジエン)を原料とする方法である。この方法は、ジシクロペンタジエンを水素添加して、テトラヒドロジシクロペンタジエンとし、これにルイス酸触媒を加えて異性化する方法である³⁴⁾。この方法によれば側鎖をもたない裸のアダマンタンが容易に得られる。へ

キスト社は、この方法における異性化触媒として、ルイス酸と臭化エチルを用いアダマンタンを収率85%で得たと報告している³⁵⁾。また出光興産では、イオン交換したゼオライト上に数種の金属を担持した触媒を異性化触媒とする独自の製法を開発している³⁶⁾。

図5. シクロペンタジエンを原料とするアダマンタンの製造



これらの研究から、アダマンタン分子に含まれる炭化水素数が、アダマンタンまたは、その誘導体と同じである飽和炭化水素を原料とし、適当な異性化触媒を用いれば、対称性のよい安定なシクロヘキサン環の縮合したアダマンタンまたは、アダマンタン誘導体が得られることが推定される。

事実、既に述べたようにパーヒドロアントラセンまたは、パーヒドロフェナントレンからメチル四置換アダマンタンが得られるし、パーヒドロアセナフテンからは、1,3-ジメチルアダマンタンが得られる³⁷⁾。このようにアダマンタンが比較的入手が可能な原料から容易に合成できる技術が確立すると、今後新しいファインケミカルの原料として、ますます注目を浴びる可能性が大きい。現在のアダマンタン用途開発状況は、次のとおりである。アダマンタンは、もともと高融点化合物であることから、これをさらに高分子化することは当然考えられる。分子内に、アダマンタン骨格をもつ高分子化合物が熱軟化点、ガラス転位点が高く、耐薬品性、紫外線安定性にすぐれていることは、既に明らかにされている³⁸⁾。たとえば、アダマンタン-1,3-ジカルボン酸とメタフェニレンジアミンとから得られるポリアミドは、熱軟化点が320℃で、6,6-ナイロンと同等の機械強度をもち、加水分解性、耐酸化性、光安定性なども6,6-ナイロン以上であることが知られている。また、アダマンタンジオールをふくむ不飽和ポリエステル樹脂硬化物は、熱変形温度が130℃以上であり、高温時の可撓保持率、耐薬品性にすぐれて

いることが知られている。³⁹⁾⁴⁰⁾さらにアダマンチルアクリレート、アダマンチルメタクリレートなどのポリマー、コポリマーについての研究が進められ、熱安定性のすぐれた屈折率の高い樹脂が得られている。⁴¹⁾一方、アダマンタン骨格が油溶性であり、無毒性の飽和炭化水素構造をもつことを利用して、治療効果のある置換基をもつアダマンタン誘導体を合成し、これを医薬品

として使用することが考えられている。⁴²⁾抗ウイルス剤としての、1-アミノアダマンタン、1-(2-アミノエチル)-アダマンタン塩酸塩などが、その例であり、すでに実用化されている。これらの化合物は、生体内への吸収にすぐれており、人間を対象とするだけでなく、家畜用医薬⁴⁴⁾、昆虫駆除薬⁴⁵⁾、かび防止剤⁴⁶⁾など幅広い利用の可能性をもっている。

V. 環境の中の多環芳香族炭化水素

多環芳香族炭化水素は、人間の食料、飲料、嗜好品（とくにタバコ）その他自動車排ガス、煤煙などに多く含まれている。人間の生活環境中において、これらの化合物をふくむ物質は、表3に示すとうり非常に多様である。⁴⁷⁾このように、環境中に種々の形で存在する多

環芳香族炭化水素が、とくに注目を浴びるようになったのは、ベンゾ(a)ピレンが強力な発がん性物質であることが判明したためである。以来、多環芳香族炭化水素の構造と、発がん性との関連を見出そうとする研究は、非常に多くなわれている。⁴⁸⁾

表3. 多環芳香族炭化水素が検出された環境中の諸物質

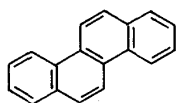
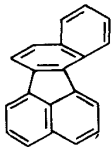
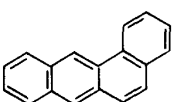
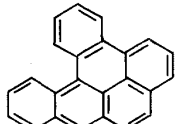
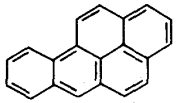
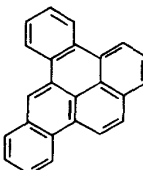
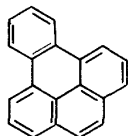
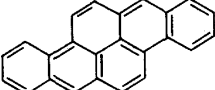
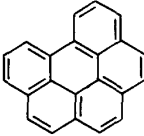
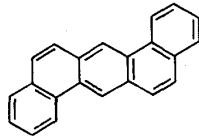
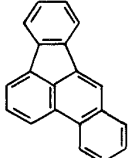
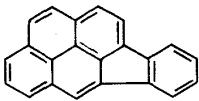
空 気	都市その他の大気、各種工場（タール工場、ガス工場など）
排 煙	各種燃焼炉からの煙（例、ストーブ、ボイラー、焼却炉）、廃棄物の戸外焼き、山火事、農村でのワラ焼きなど
排 ガ ス	ガソリンエンジン排ガス、ディーゼルエンジン排ガス、航空機排ガス
すす	木炭すす、石炭すす、石油すす、カーボンブラック
タール状物質	コールタール、アスファルト、ピッチ
オ イ ル	重油、灯油、ガソリン、クレオソート油、エチレンボトム油など
食品および嗜好品	くん製品（例、肉類、鰹節など）、焼魚、炭焼ステーキ、食用油、小麦粉、こげ、汚染海域からの藻類、ウイスキー、コーヒー、紅茶、タバコ
そ の 他	土砂、ヘドロ、室内のホコリ、アスベスト、河川、工場排水、化学肥料

註) 表中の諸物質がすべて発がん性という訳ではない。たとえば、コーヒー、紅茶にふくまれている多環芳香族炭化水素の主成分は、主としてフェナントレン、ピレン、フルオランテンなどの非発がん性物質であり、発がん性のベンゾ(a)ピレンの含有量は、きわめて少ないことが知られている。唐沢、アロマティックス30, No.8, 303—306(1978)

現段階では、多環芳香族炭化水素による発がんには、経験的に構成ベンゼン環が4～6個必要であることが知られている。しかし、このような構造をもつ炭化水素が、すべて発がん性と

いう訳ではない。マウスを用いて、しらべた各種多環芳香族炭化水素の発がん性は、表4に示すとうりである。⁴⁹⁾

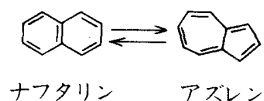
表4. 芳香族環4～6個の多環芳香族炭化水素の構造と発がん力

名 称	構 造 式	発がん力	名 称	構 造 式	発がん力
ク リ セ ン		なし	ベンゾ(j) フルオランテン		+
ベンゾ(a) アントラセン		なし	ジベンゾ(a,l) ピレン		+
ベンゾ(a)ピレン		###	ジベンゾ(a,e) ピレン		+
ベンゾ(e)ピレン		なし	ジベンゾ(a,h) ピレン		+
ベンゾ(g,h,l) ペリレン		なし	ジベンゾ(a,h) アントラセン		###
ベンゾ(b) フルオランテン		+	インデノ(1,2,3- c,d)ピレン		+

発がん力…+、#、##、###、は、主としてマウスの皮膚に塗布した場合の発がん性の大略の程度を示している。
なお、これらの炭化水素は、すべて石炭、石油などの熱分解生成油中に見出されている。

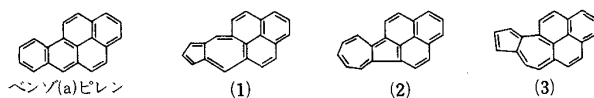
近年、村田らによって提案された多環芳香族炭化水素のもつ非交互異性体と、これらの化合物の発がん性との関連性についての考え方は、きわめてユニークで興味深い。⁵⁰⁾

多環芳香族炭化水素の非交互異性体は、1936年、Pfauらによって、ナフタリンの異性体としてアズレンが見出されたこと⁵¹⁾から注目され始めた。



たとえば、発がん性をもつベンゾ(a)ピレンには、図6に示す非交互異性体の存在を推定することができる。

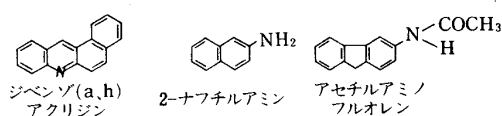
図6. ベンゾ(a)ピレンの非交互異性体



村田らは、図6の異性体のうち(1)⁵²⁾および(2)⁵³⁾をそれぞれ合成し、これらの発がん性をしらべその結果、(1)がベンゾ(a)ピレンよりも、さらに

強力な繊維組織に対する発がん性をもつことを見出し、(2)はまったく発がん性をもたないことを明らかにしている。このような事実が、すべての発がん性多環芳香族炭化水素に適用できるかどうかについては不明であるが、一つの考え方として注目される。一般に、多環芳香族炭化水素内における π 電子のかたよりが、発がん性に大きく影響していることは確実と思われる。

なお、発がん性物質としては、これらの炭化水素以外に窒素をふくむ多環芳香族化合物が多く見出されている。たとえば、次に示す化合物は代表的な発がん性物質である。



VI. おわりに

多環芳香族炭化水素に関連した反応と、その利用および環境への影響について述べた。これらの多環芳香族炭化水素が多種類の混合物のまま石油系ピッチやコールタール重質油など、いわゆる“くろもの”の中に含まれていることを考えると、その利用の道は、かなり困難であることがわかる。Iで述べた炭素製品への利用は“くろもの”から“くろもの”への利用であるが、こ場合は、その製品に許容される不純物の問題や構造的には巨大な分子であるための物性の研究などが今後の大きな課題となると思われる。また、一つ一つの純粋な多環芳香族炭化水素を単離または合成して利用する方法は、19世紀にドイツで勃興した合成染料の化学によって開かれたとはいえ“くろもの”から純粋な炭化水素を分離する技術や単純な物質から、これらを合成する有効な技術が、それぞれの炭化水素について確立しない限り大きな発展への道を期待することは困難であろう。さらに多環芳香族炭化水素のもつ環境に対する問題点も、その利用への道を困難にしている。したがって、一方ではこれらの重質油をガス化または液化して低級の炭化水素に変換する、いわゆる“しろもの”への変換が今後の技術として重要な部門を占めることになるだろう⁵⁴⁾。しかし現在の技術では、

残滓としてのコークの生成や灰分の問題など、まだ解決しなければならない問題が多く残されている。未利用部分の多い、このような“くろもの”を新しい資源として活用するためには、今後も多くの研究者の一層の努力が必要と思われる。

引用文献

- 1) 吉田, これからの石炭化学工業 p.97 (1977) 技報堂出版
- 2) UOP, U.S. 3,428,700 (1969)
- 3) Mochida, I. et al., Carbon (GBR) 13, 135 (1975)
大谷, 他, 工化73, 1110 (1970) など
- 4) 石川, 石油誌, 15, 262 (1972)
大谷, ibid., 15, 86 (1972) など
- 5) 進藤, 大阪工業試験所報告12(2) 110 (1961)
RAE, B.P. 52, 808 (1964) など
- 6) 五味, 化学工業, 20(9) 1 (1969)
滝田, 工業材料, 20(7) 45 (1972)
大谷, 石油誌13, 438 (1970) など
- 7) 海外技術ハイライト 4, (7), H400634 (1970)
- 8) 森田, 安井, 石油誌10, 809 (1967)
- 9) UOP, U.S. 3,637,884; CA76, Org. chem. Sec., 363 (1972)
- 10) Friedman, H.H., J.Org. Chem., 34, 3211 (1969)
- 11) 真壁, 他, 日化1974, (4) 742
- 12) 湊, 他, Bull. Chem. Sec., JPN42, 779 (1969)
- 13) Scholl, Ber., 43, 2202 (1910)
- 14) Zander, M., Chem. Ber., 92, 2744 (1959)
- 15) Frank, H.G., et al., Liebigs Ann. Chem., 701, 532 (1967)
- 16) Erdman, Tetrahedron Letters, 1970, 3389
- 17) たとえば, Dow. Chem., U.S. 3,359,340 (1967) など
- 18) Kovacic, P., et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 454 (1963)
Kovacic, P., et al., J. Org. Chem., 29, 100 (1964)
- 19) Marvel, C.M. et al., J. Am. Chem. Soc., 81, 448 (1959)
- 20) 鈴村, 安井, アロマティックス20, (4), 175 (1968)
鈴村, 安井, 日特公 昭41-6335; 昭41-6464
- 21) Hughes Aircraft Co., U.S. 3,565,832

- 22) Kovacic, P., et al., J. Org. Chem., **28**, 1864 (1963)
Kovacic, P., et al., J. Polymes Sci. Part A., **2**, 1193 (1964)
- 23) Kovacic, P., et al., J. Org. Chem., **28**, 968 (1963)
- 24) Rao. K. N., et al., J. Appl. Chem., **29**, 45 (1966)
吉田, 化学**26**, (3) 318 (1971)
- 25) Kovacic, P., et al., J. Polymes Sci. Pt A-1 **7**, 111 (1969)
- 26) 神山, 有合化誌**28**, 854 (1962)
- 27) 現代化学**1981**, No. 1, p.18; 横山, 化学**36**, (9), 776 (1981)
- 28) Prelog V., et al., Ber., **74**, 1644 (1941)
- 29) Landa, S., Chem. Listy, **27**, 415, 413 (1933)
- 30) Nold, A., Chem., Zfg., **29**, 174 (1905)
- 31) Chem. Eng. News., Jan. 26, 108 (1970)
- 32) 佐々木, 石油誌**13**, 801 (1970)
大沢, 化学**20**, 780 (1965)
- 33) 富士製鉄, 日特公 昭43-18769 など
- 34) 古賀, 有合化誌**28**, 1280 (1970)
栗崎, 出光石油技術, (JPN), **20**, 142 (1977)
P.von Schleyer, et al., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2292 (1957) など
- 35) ヘキスト, U.S. 3,457,317; CA**71**, 90942 (1961)
- 36) 栗崎, 化学と工業**31**, 270 (1978)
- 37) Schneider, A. et al., C.A., **71**, 60814 (1964)
Sun Oil, 日特公 昭43-22305
- 38) Chem. Eng. News., **47**, (15) 15 (1969)
- 39) Nedar-Blanco, A., Jr., et al., Chem. Ind. **1969**, 397
- 40) Sun Oil, F.P. 1 568,379; CA**72**, 40352 (1970)
Sun Oil, U.S. 3,419,631; CA**70**, 67841 (1969) など
- 41) Sun Oil, U.S. 3,433,844; 3,467,627; CA**71**, 3053 (1969)
- 42) Talaty, E.R., et al., J. Med. Chem., **1969** (12), 95
CIBA, F.P. 1, 491,581
- 43) Laulschock, M., et al., U.S. 3,310,469 (1967)
- 44) B.P. 157,143; CA**71**, 123732 (1969); CA**70**, 1299 (1969)
- 45) Oliver. J.E., et al. J. Med. Chem., **13**, 779 (1970)
- 46) U.S. 3,483,204; CA**72**, 55462 (1970)
- 47) 永田, 化学と工業**33**, 450 (1980); 葛西, 化学と工業**33**, 460 (1980) など
- 48) 村田, 中筋, 化学**34**, (12), 1011 (1979), 永田, 化学**36**, (1), 24 (1981)
宮下, 他, 化学**36**, (5), 351 (1981) など
- 49) 河合, 石油会誌**18**, (2), 83 (1975)
- 50) 村田, 山本, 化学総説No15 “新しい芳香族系の化学” p.211 (1977) 東大出版会
- 51) A. St. Pfau et al., Helv., **1939**, (22), 202
- 52) Jutz, G. et al., Angew. Chem., **78**, 493 (1966)
- 53) Mochida, I., et al., Angew. Chem., Int. Ed., **14**, 170 (1975)
- 54) 木村, 化学**36**, (6), 474 (1981)