



Title	二環式モノテルペンエポキシサイドの水添分解反応に於けるラネーニッケル触媒の立体的選択性について
Author(s)	鈴木, 章; Suzuki, Akira; 三木, 睦郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 41, 271-282
Issue Date	1966-08-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40796
Type	departmental bulletin paper
File Information	41_271-282.pdf



二環式モノテルペンエポキシサイドの水添分解
反応に於けるラネーニッケル触媒の
立体的選択性について

鈴木 章

三木 睦郎

伊藤 光臣

(北海道大学工学部合成化学工学科)

(昭和41年5月7日受理)

**Stereoselectivity of Raney Nickel Catalyst
on Hydrogenolysis of Bicyclic
Monoterpene Epoxides**

Akira SUZUKI, Mutsuro MIKI
and Mitsuomi ITOH

(Chemical Process Engineering Department, Faculty of
Engineering, Hokkaido University)

(Received May 7, 1966)

Abstract

Stereoselectivity of Raney nickel catalyst on hydrogenolysis of bicyclic monoterpene epoxide, α -pinene oxide, 2,3-epoxy bornane, α - and β -epoxy caranes is reported here.

The hydrogenolyses of the epoxides were carried out in ethanol under high hydrogen pressure (95–100 atm.) and at 90–100°C, using Raney nickel only and with a small amount of sodium hydroxide. The obtained products were analyzed by vapor phase chromatography (Golay Carbowax 20 M column-50 m) and were identified by comparison with authentic samples.

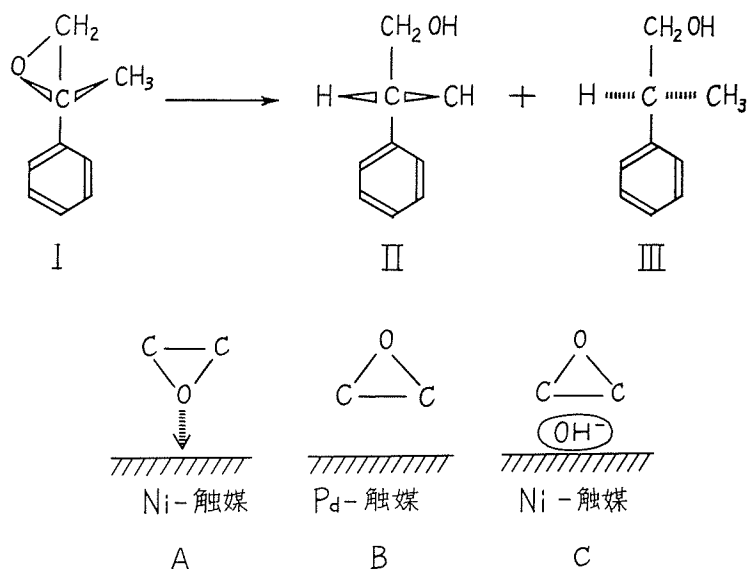
The results are summarized in Table 1, 2, 3, and 4.

From these results, it may be considered that the epoxides were hydrogenated predominantly in S_{Ni} type reaction, in which the oxygen atom of epoxide ring was located upon the surface of catalyst. Hydrogenolysis with inversion was increased by addition of sodium hydroxide except in the case of α -pinene oxide, because of the weak affinity of the catalyst system for oxygen atoms. The steric hindrance of gem-dimethyl group seems to be one of the reasons why the additive effect of sodium hydroxide is not remarkable in α -pinene oxide. Moreover, the structures of these bicyclic monoterpene epoxides, α -pinene oxide, 2,3-epoxy bornane, α - and β -3,4-epoxy caranes were confirmed to be V, XII, XIX and XXI, respectively.

1. 緒 言

接触水添分解反応によりエポキシド環を開き、アルコール体を作る反応は古くからよく知られた反応であるが¹⁾、その立体化学的な研究については余り報告がない。

最近、三井等²⁻⁴⁾はエポキシド化合物の接触水添分解を行ない、その立体化学を調べると共に、触媒金属による立体的選択性について興味ある報告をしている。即ち、波等の報告によるとエポキシド環への接触水添分解はニッケル触媒とパラジウム触媒とでは生成物の立体配置が異なるものが得られる。例えば 1-methyl styrene oxide (I) の場合には、ラネーニッケルを用いると主として II が、またパラジウム触媒を用いると III が主生成物として得られることから、二つの触媒で異なった吸着状態で反応が進行すると考えられている。



即ち、ラネーニッケルで立体配置を保持した II が主に得られることは A のように、エポキシド環の酸素原子が触媒表面に接近した吸着状態を多くとり、 $\delta+$ となった炭素原子に触媒からの電子とプロトンが移行し、触媒上で S_N1 型反応が起るためと推定される。一方パラジウム触媒では、触媒表面と酸素原子とがより離れた B の吸着状態を取り易く、 S_N2 型反応が起るため反転生成物 (III) が主に得られるであろう。更に Ni 触媒の場合に、これにアルカリを添加すると反転生成物 (III) が生成を増大すると報告されているが、これは C の吸着状態を取るものが増加するためと説明されている。

一方、著者等は別の目的でいくつかの二環式モノテルペンエポキシド、即ち、 α -pinene oxide, 2,3-epoxy bornane, α -及び β -3,4-epoxy carane を合成したが、これらはいずれも比較的堅固な構造をもっているので、接触水添分解反応の立体化学を調べるには、都合のよい化合

物と考えられる。又、前記のテルペンエポキシサイドのうちには、その立体構造の不明のものもあるもので、それらを明らかにすることを目的として本研究は行なわれた。

2. 実験の部

2-1 α -pinene oxide の合成

α -pinene は市販のものを分溜精製して用いた。次の性状を有する。

B.P.	154~157°C	(文献値 155-157 ⁵³)
n_D^{20}	1.4671	(文献値 1.4689 ⁵³)
$[\alpha]_D^{18}$	+45.35°	(文献値 +40.71 ⁵³)

尚、 α -pinene oxide は Ritter の方法⁵³を少し改良し、次のようにして合成した。

温度計、冷却器、攪拌器、及び滴下ロートをつけた四つ口フラスコに 90 ml のクロロホルムに溶かした過安息香酸 13.8g (0.10 モル) を入れておき、攪拌下、0°C に保ちながら、滴下ロートから少量ずつ、12.2 g (0.09 モル) の α -pinene 加えた (滴下時間、約 1 時間)。その後、0~5°C に反応温度を保ちながら攪拌を続けた。反応終了後、冷 10% 苛性ソーダ水で 4 回、次いで冷水で 3 回、洗滌後芒硝で乾燥してから蒸溜して α -pinene oxide 9.0 g (収率 66%) を得た。b.p. 43.2~44.8° (3 mm-Hg), n_D^{20} 1.4707 (文献値 1.4709⁵³), $[\alpha]_D^{18}$ +80.4° (文献値 +65.3⁵³)

2-2 2,3-epoxy bornane の合成

β -bromo camphor から作られた bornylene⁷⁷ を出発物質として用い、Vilkas の方法⁸¹により、*p*-nitroperbenzoic acid を使ってエポキシ化を行なった

攪拌器、温度計、滴下ロートをつけた 100 ml の三つ口円底フラスコに 10 ml のクロロホルムに溶かした 883 mg (純度 88.8%, 4.28 m モル) の *p*-nitroperbenzoic acid を入れ、10 ml のクロロホルムに溶かした 485 mg (3.57 m モル) の bornylene を少量ずつ滴下した。反応温度を文献⁸¹に従って 20°C にすると 6 時間で反応は完了するが (ヨウ度滴定法による)、生成物中に多量の Camphor が出来るので、反応温度を変え、0°C で行なった。この場合には反応終了までに 12 時間を要した。反応溶液を 0.1 N-チオ硫酸ソーダ水溶液、次いで 5%-冷苛性ソーダ水溶液で、最後に水でよく洗滌後、芒硝乾燥を行なった。クロロホルムを留去すると、エポキシサイドの結晶が残るので、これをメタールー水 (3:1) の混合溶媒を用いて再結晶し、210 mg の epoxy 2,3-bornane を得た。m.p. 170~172° (文献値 170~171⁸¹), $[\alpha]_D^{18}$ +13.4° (文献値 +10.5⁸¹)

2-3 α -3,4-epoxy carane の合成

鈴木等⁸⁹によって先に作られたものを用いた。その性状は次の通りである。

b.p.	92~93° (23 mm-Hg),	n_D^{20} 1.4664
$[\alpha]_D^{26.5}$	+13.35°	

2-4 β -3,4-epoxy carane の合成

このエポキシサイドも鈴木等⁸⁹により合成されたものを使用した。

b.p. 101~103° (36 mm-Hg)

n_D^{20} 1.4690, $[\alpha]_D^{25}$ -2.36°

2-5 触 媒

ラネーニッケル触媒は小宗化学製合金をラネーニッケル W-4 の方法¹⁰⁾ で展開し、充分水洗して、出来るだけアルカリを除いたものを用いた。

10%-パラジウム-炭触媒は Organic Synthesis¹¹⁾ の C の方法で作った。

パラジウム黒触媒は Willstätter の方法¹²⁾ で作ったものを使用した。

2-6 接触還元及び生成物の分析法

各エポキシサイドをエタノール或いはエタノール-水に溶かし、実験結果の項に示される Table 1, 2, 3 及び 4 に記された反応条件下で、オートクレーブを用いて接触媒還元を行なった。

触媒を口別後溶媒を留去し、残留物を Carbowax 20 M-50 m ゴーレイカラムを用いた日立製ガスクロマトグラフ分析装置 (KGL-2A 型) により分析した。その一例を Fig. 1, 2 及び 3 に示す。

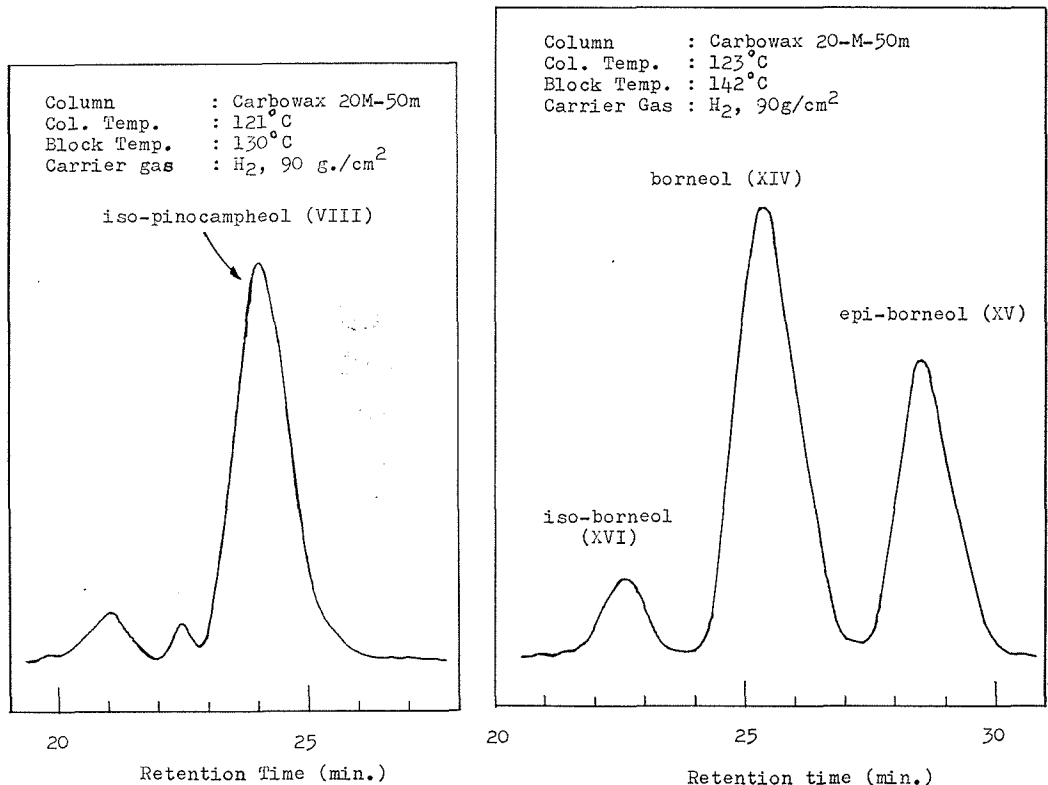


Fig. 1. Gaschromatogram of the hydrogenolysis product of α -pinene oxide (Exp. No. P-1).

Fig. 2. Gaschromatogram of the hydrogenolysis Product of 2,3-epoxy bornane (Exp. No. B-1).

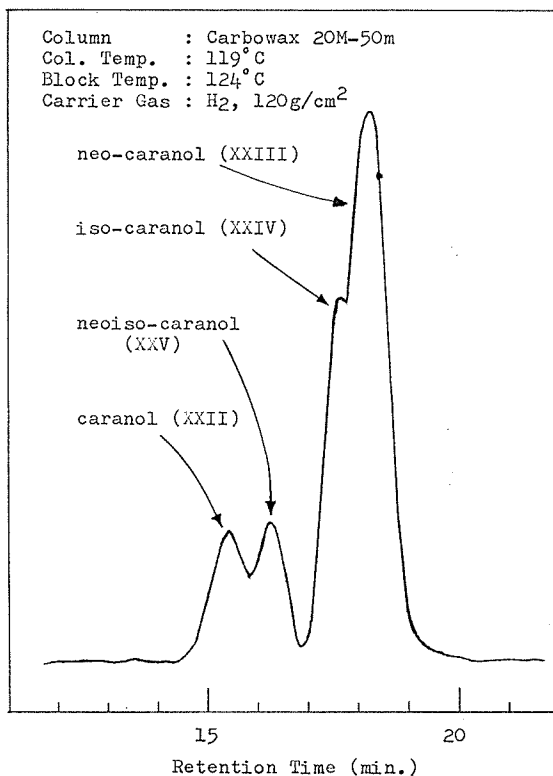
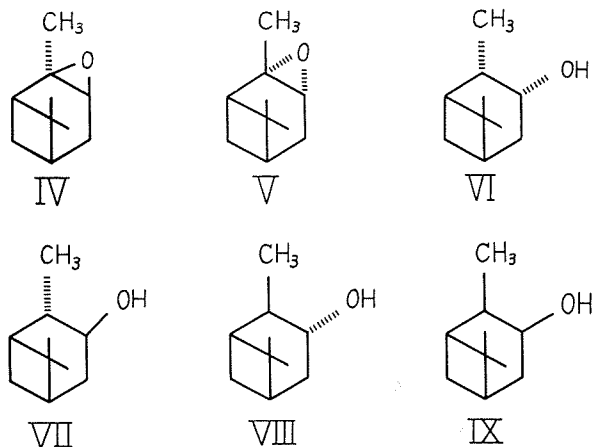


Fig. 3. Gaschromatogram of the hydrogenolysis product of β -3,4-epoxy carane (Exp. No. C-B-1).

3. 実験結果及び考察

3-1 α -pinene oxide の接触水添分解

α -pinene oxide は Prileschaev¹³⁾ によって 1909 年はじめて α -pinene を過安息香酸で酸化して作られて以来、よく知られた化合物である。その構造については IV と V が考えられる



が、1958年 Kergomard 等¹⁴⁾は α -pinene oxide をラネーニッケル水添し、生成するアルコール体の構造から IV と V のどちらかであるかを決定しようとした。pinocampheol 類の構造については古く Schmidt¹⁵⁾の研究によって pinocampheol, neopinocampheol, isopinocampheol 及び neoisopinocampheol はそれぞれ VI, VII, VIII 及び IX であるとされていたが、その後 Bose¹⁶⁾の conformational analysis の研究及び Hückel 等¹⁷⁾による tosylate 誘導体の速度論的研究から、それぞれ VII, VI, IX 及び VIII であると改められた。従って Kergomard 等¹⁴⁾は、もし α -pinene oxide の構造が IV であるならば、その水添によって pinocampheol (VII) が、又 V であるならば neoiso-pinocampheol (VIII) が主生成物として得られるであろうと推定し、ラネーニッケル存在下で接触水添したところ、isopinocampheol (IX) が得られたので、 α -pinene oxide は恐らく V の構造を持ち、水添で先ず neoiso-pinocampheol (VIII) が生成し、それが加熱と触媒の影響によって異性化して iso-pinocampheol (IX) になったのであろうと報告している。

しかし、その後 hydroboration による研究¹⁸⁾や NMR による研究¹⁹⁾から pinocampheol 類に対する Schmidt の構造¹⁵⁾が正しいことが証明されたので、 α -pinene oxide の構造が V であるならばラネーニッケル接触水添分解反応によっては主生成物として isopinocampheol (VIII) が得られることが推定される。

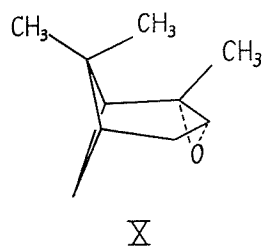
本研究では Kergomard 等¹⁴⁾の場合と同様に、 α -pinene oxide をラネーニッケル (W-4) で接触水添すると同時に、同触媒に対するアルカリの影響も合せ調べた。その結果を Table 1 に記す。

Table 1. Percentage of iso-pinocampheol (VIII) obtained from hydrogenolysis of α -pinene oxide in a presence of Raney nickel catalyst*.

Exp. No.	Catalyst	Additives (m·mole)	Per cent of VIII
P-1	Raney Ni	none	77.7
P-2	Raney Ni	NaOH (1)	78.3
P-3	Raney Ni	NaOH (2)	76.6

* Reaction condition: α -pinene oxide 0.1 g.; solvent 99%-ethanol 20 ml; amount of cat. 1 g.; initial pressure of H₂ 95 atm.; reac. temp. 95 \pm 5°C; reac. time 3 hr. Sodium hydroxide was added a desired amount of 1 N-ethanol solution.

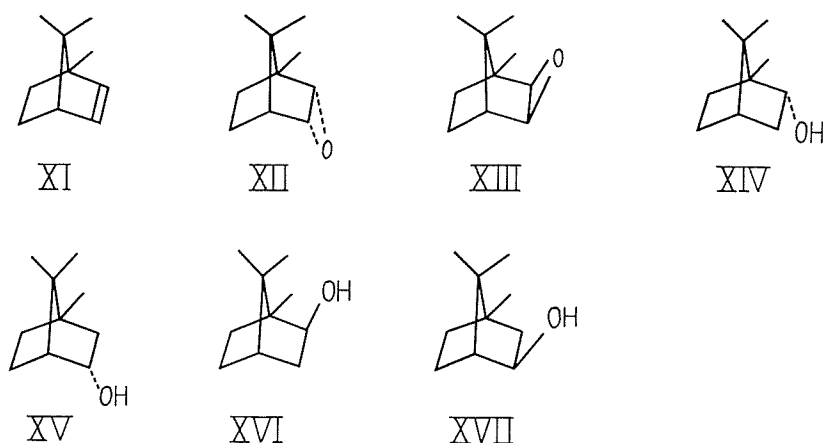
この結果から α -pinene oxide はエポキシ環が gem-dimethyl 基に対し、trans の配置を持つ V の構造であり、又この化合物に対するラネーニッケル触媒による水添分解反応は三井等^{2)~4)}の結果と同様に、エポキシ環の酸素が触媒表面に接近した吸着状態 A を多くとり、S_Ni 型反応が主として、起ることを示している。一方、三井等の結果や後記する α - 及び β -epoxy carane の場合とは異なり、苛性



ソーダ添加の影響が認められないのは X に示されるように α -pinene oxide では gem-dimethyl 基の 1 つの methyl 基がエポキシ環の上側の立体空間を蓋うため、C 型吸着状態での水添が起り難いためであろうと考えられる。又 isopinocampheol 以外のアルコール体も生成するが、それらについては標準物質の入手が出来なかったため今回は省略する。

3-2 2,3-epoxy bornane の接触水添分解

2,3-epoxy bornane は bornylene (XI) を注意して有機過酸で酸化すると得られる⁸⁾。その立体化学については有機過酸によるエポキシ化の反応機構²⁰⁾ から構造 (XIII) ではなく、恐らく XII であろうと推定されるが、そのための証明は未だなされていない。



三井等の結果^{2)~4)} を 2,3-epoxy bornane に適用すると、ラネーニッケルを用いての水添ではその構造が XII であるならば borneol (XIV) 及び epi-borneol (XV) が主生成物として、一方 XIII の構造であるならば iso-borneol (XVI) 及び epiiso-borneol (XVII) が主に得られるであろう。その実験結果は Table 2 に示される。

Table 2. Percentage of alcohols obtained from hydrogenolysis of 2,3-epoxy bornane in a presence of Raney nickel catalyst*.

Exp. No.	Catalyst	Per cent of alcohols obtained		
		XIV	XV	XVI
B-1	Raney Ni	56.7	36.4	6.9

* Reaction condition: 2,3-epoxy bornane 180 mg.; solvent 99%-ethanol 20 ml; amount of catalyst 1 g; initial pressure of H₂ 95 atm.; reac. temp. 95±5°C; reac. time 4.5 hr.

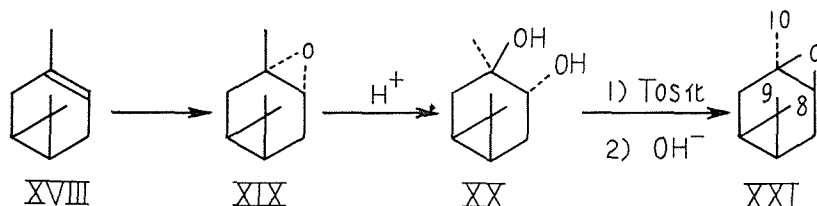
その結果は明らかに 2,3-epoxy bornane の構造は XII であり、この場合にも明らかに水添反応はエポキシド環の酸素原子の方から S_Ni 型で起ることが証明された。

以上のように二つの二環式モノテルペンエポキシドの水添分解について、三井等^{2)~4)} の規則が成立することを確かめた後、近年その構造の帰結が問題となっている α -及び β -3,4-epoxy carane について詳細に検討を行なった。

3-3 α -及び β -3,4-epoxycarane の接触水添分解及びその構造の検討

α -3,4-epoxycarane は d^3 -carene (XVIII) の有機過酸による酸化によって容易に作られる^{9), 21)~24)}。

その構造については明らかな証明はなされていないが、ポーランドの Kuczynski 等²⁵⁾ は α -epoxide のラネーニッケル還元生成物のアルコール体の構造から gem-dimethyl 基とエポキサイド環が trans 型、即ち構造 (XIX) であろうと推定している。



一方 β -3,4-epoxy carane は α -epoxide を出発物質とし、次のようにして作られる²⁶⁾。先ず α -epoxide (XIX) を稀硫酸で加水分解し、グリコール (XX) とし、更にモノトシル化した後、アルコール性苛性カリで脱トシル化反応を行なうわけであるが、Kuczynski 等²⁵⁾ は各反応の考えられる機構及び α -epoxide の場合と同様に、ラネーニッケル水添生成アルコール体の構造から β -epoxide は XXI の構造をもっと報告している。しかし最近、鈴木等⁹⁾ によって Kuczynski 等の四つの 3-caranol 類に対する構造は誤りであることが明らかにされた。更にソ連の Arbuzow 等²⁷⁾ は α -及び β -epoxycarane の NMR を 24.458 MC の装置を用いて測定し、その結果から Kuczynski 等と逆の構造、即ち α -及び β -epoxide に対してそれぞれ XXI 及び XIX を与えている。

本研究で詳細に調べられたラネーニッケル還元によって得られたアルコール体の生成百分率を Table 3 及び Table 4 に示す。

Table 3. Percentage of alcohols obtained from hydrogenolysis of α -3,4-epoxy carane in a presence of Raney nickel catalyst*.

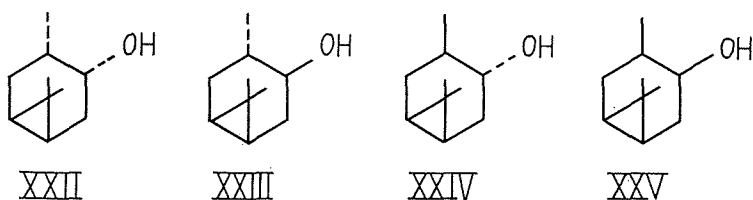
Exp. No.	Additives (m·mole)	Per cent of alcohols obtained			
		XXII	XXIII	XXIV	XXV
C-A-1	none	11.0	trace	88.6	0.4
C-A-2	NaOH (1)	14.8	trace	82.6	2.5
C-A-3	NaOH (2)	19.8	trace	78.2	1.0
C-A-4	NaCl (2)	18.1	trace	81.0	0.9
C-A-5	NaBr (2)	18.3	trace	81.3	0.4
C-A-6	NaI (2)	18.8	trace	80.0	1.2

* Reaction condition: α -3,4-epoxy carane 0.1 g; solvent 99%-ethanol 20 ml (When NaCl, NaBr and NaI were added, 50%-ethanol was used as a solvent.); amount of catalyst 1 g; initial pressure of H_2 100 atm.; reac. temp. $100 \pm 5^\circ C$; reac. time 3hr.

Table 4. Percentage of alcohols obtained from hydrogenolysis of β -3,4-epoxy carane in a presence of Raney nickel catalyst*.

Exp. No.	Additives (m·mole)	Per cent of alcohols obtained			
		XXII	XXIII	XXIV	XXV
C-B-1	none	10.7	59.3	18.6	11.4
C-B-2	NaOH (1)	5.0	48.4	19.2	27.4
C-B-3	NaOH (2)	9.7	40.2	14.7	35.4
C-B-4	NaCl (2)	trace	55.8	0.6	43.6
C-B-5	NaBr (2)	trace	59.4	0.3	40.3
C-B-6	NaI (2)	trace	49.2	0.4	50.2

* Under the same reaction condition as in Table 3.



これらの実験結果は明らかに、 α -及び β -3,4-epoxy caraneの場合に於いてもラネーニッケルによる接触水添分解反応は、エポキシサイド環の酸素原子が触媒表面に接近した前記 A 型の吸着状態を主にとり、触媒上での S_{Ni} 型反応で進行することを示唆し、又 α -及び β -epoxideの構造は、それぞれ XIX 及び XXI, 即ち Kuczynski²⁵⁾ 及び鈴木⁹⁾ 等の推定が正しいことを支持している。

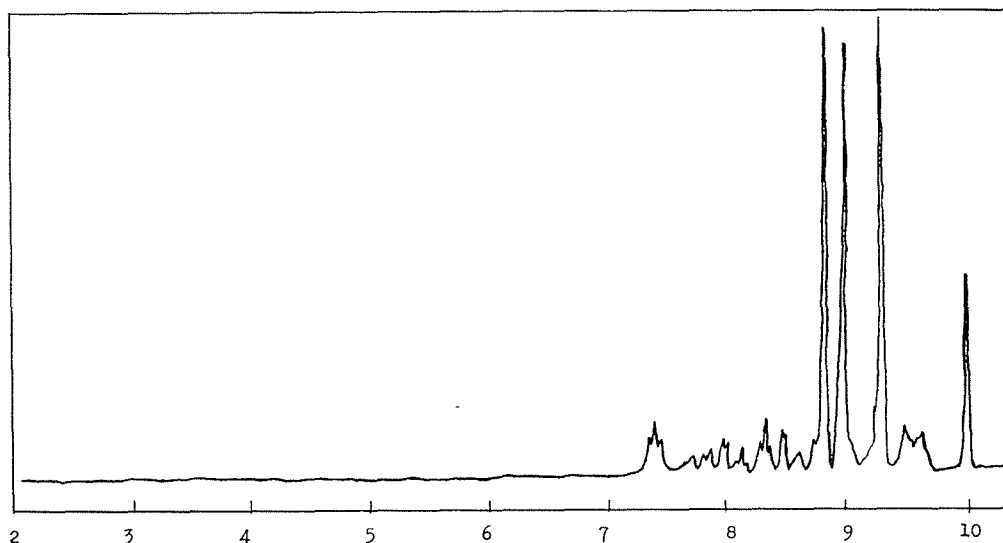


Fig. 4. The NMR spectrum of α -3,4-epoxy carane (60 MC; solvent CCl_4).

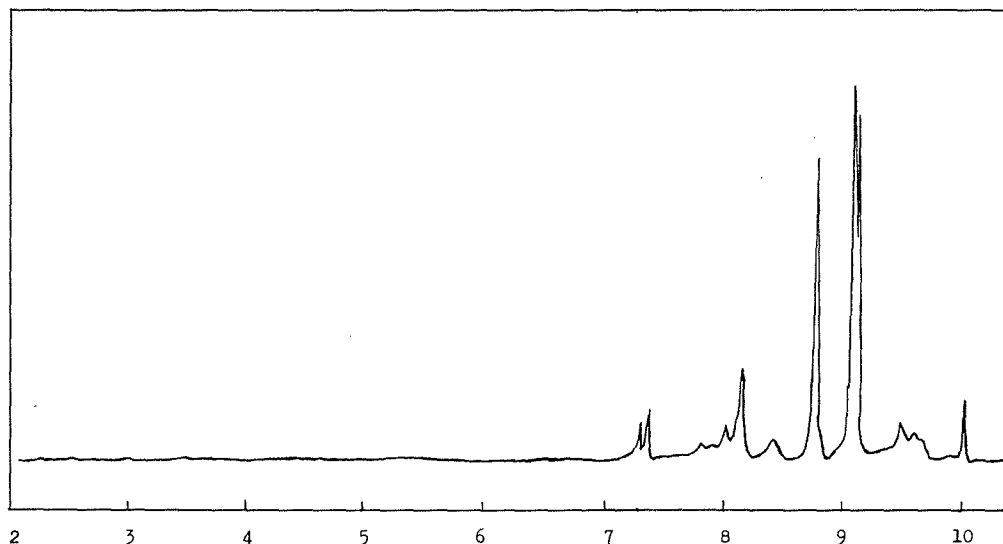


Fig. 5. The NMR spectrum of β -3,4-epoxy carane (60 MC; solvent CCl_4).

一方、両 epoxide の NMR スペクトルを測定してみると (60 MC で測定したチャートを Fig. 4 及び Fig 5 に示す), 各 3 個のメチル基は次のような τ 値のシグナルとして現われる。

α -3,4-epoxy carane	8.84, 9.00, 9.28
β -3,4-epoxy carane	8.78, 9.06, 9.09

即ち, Arbuzow 等²⁷⁾ が指掲するように, α -異性体では, 9.28 の高磁場に一つのピークが認められるが, この原因をエポキシサイド環の遮蔽効果によって C_8 のメチル基 (gem-dimethyl 基のうちエポキシサイド環に近い方のメチル基) が高磁場にシフトしたとして彼等は説明し, 従って α -epoxide の構造は XXI であると結論を下している。しかし, 当研究室でなされている二環式モノテルペン誘導体に於ける, 各種官能基の遠隔遮蔽効果についての研究²⁸⁾によっても Arbuzow 等の結論を否定する結果が得られている。このことに関しては, 別の機会に発表する予定である。

次に添加物として, 苛性ソーダを加えたラネーニッケル触媒で還元した場合, 二つのオキサイド共, 反転生成物 (α -epoxide の場合には XXII, β -epoxide では XXV) の量の増加することが認められる。このことは添加物の陰イオンが触媒に吸着し, その上に陽イオンがともなって来るため, エポキシサイドが触媒に接近するとその酸素は触媒上の陰イオンと反撥するとともに陽イオンのため引き上げられて前記の A 型吸着状態よりも C 型, 即ち B 型の吸着状態をとるものの量が増加すると考えるとよく説明される。この場合, XXII の増加よりも XXV の方が多いのは, 一つには gem-dimethyl 基の立体障害によるものであろう。又, β -epoxide の場合に期待される生成物 XXIII 及び XXV の外に, これまでの反応機構では説明出来ない相当量

の XXII と XXIV が得られる。この β -epoxide は α -異性体に比べて、確かに不安定であり、水素を存在させずに同一条件下で処理すると一部が異性化して 3-caranone 類になるので XXII 及び XXIV の一部はこれらのケトン類の還元によって生成すると考えられるが、ケトンへの異性化量から比較すると XXII 及び XXIV のすべてがケトン類の還元によって得られると推定することは出来ない。恐らく別の機構によって XXII と XXIV の一部は生成するものと思われるが詳細は不明である。

一方、三井等²⁹⁾ は陰イオンの影響を検討するため添加物として NaCl, NaBr, NaI を加えた場合、反転生成物は $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- \cong \text{OH}^-$ の順に大きくなると報告しているが、 α -及び β -epoxy carane の場合には、明らかなそのような関係は見られない。このことは各種陰イオンの触媒に対する吸着の強さや吸着したイオンとエポキシド間の相互作用、特に立体障害等が関係しているものと推定される。特に β -epoxide の場合 XXII 及び XXIV の生成が、殆んど認められないことは非常に興味ある結果である。

尚、ラネーニッケル触媒の外に、パラジウム炭及びパラジウム黒を用いて α -3,4-epoxy carane の接触水添分解をも試みたが、いずれも充分な水添生成物が得られなかったため、これらの触媒についての検討は行わなかった。

4. 総括

近年、接触水添反応触媒の立体選択性が大きな問題となっているが、本研究では二環式モノテルペンエポキシドの α -pinene oxide, 2,3-epoxy bornane, α -及び β -3,4-epoxy carane の四つの化合物をとりあげ、ラネーニッケル触媒存在下での接触水添分解反応の立体的選択性を調べると同時に、それらエポキシドの構造を解明した。その結果は次の通りである。

(1) α -pinene oxide では、水添生成物として主に iso-pinocampheol (VIII) が得られる。苛性ソーダの添加により、その量の変化はあまり見られない (Table 1)。

(2) 2,3-epoxy bornane から得られる還元生成物は borneol (XIV) 及び epi-borneol (XV) が主である (Table 2)。

(3) α -3,4-epoxy carane の場合には iso-caranol (XXIV) が主生成物として得られるが、苛性ソーダを添加すると caranol (XXII) の生成量が若干増加する (Table 3)。

(4) β -3,4-epoxy carane では、neo-caranol (XXIII) が最も多く得られるが、苛性ソーダの添加により neiso-caranol (XXV) の量が増加する。尚、この場合には他のアルコール XXII 及び XXIV も生成される (Table 4)。

以上の結果から、エポキシドのラネーニッケルによる水添分解は、エポキシド環の酸素原子が触媒表面に接近した吸着状態を多くとり、触媒表面で S_{Ni} 型反応で進行することが示された。苛性ソーダを添加すると、 OH^- イオンがニッケル表面に先ず、吸着されるため、エポキシドの酸素が触媒表面と離れた吸着状態を取り易くなるため、 S_{N2} 型反応が起って反転

生成物の量が増加するものと考えられる。更に水添生成物の構造から、もとのエポキシサイドの構造は、それぞれ V, XII, XIX 及び XXI であることが明らかにされた。

おわりに、本研究を行なうにあたり貴重な標準試料を分譲下された米国 Purdue 大学 H. C. Brown 教授及び北海道大学触媒研究所竹下常一助教授に深謝する。

参 考 文 献

- 1) 例えば R. E. Parker and N. S. Isaacs, *Chem Revs.*, **59**, 737 (1959).
- 2) 三井・今泉, *日化誌*, **86**, 219 (1965).
- 3) S. Mitsui and Y. Nagahisa, *Chem and Ind.*, **1965**, 1975.
- 4) 三井・長久, *日化 19 年会講演予稿集 III*, p. 161. (1966).
- 5) 桑田, *工化誌*, **39**, 814 (1936).
- 6) J. J. Ritter and K. L. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 291 (1936).
- 7) 鈴木・竹中, 未発表.
- 8) M. Vilkas, *Bull. soc. chim. France* **1959**, 1401.
- 9) A. Suzuki and H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 10) A. A. Pavlic and H. J. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1471 (1946).
- 11) R. Moringo, "Organic Syntheses" **26**, 78 (1946).
- 12) R. Willstätter, *Ber.*, **54**, 113 (1921).
- 13) A. Prileschaev, *Ber.*, **42**, 4814 (1909).
- 14) A. Kergomard and M. M. T. Geneix, *Bull. soc. chim., France* **1958**, 394.
- 15) H. Schmidt, *Ber.*, **77**, 544 (1944).
- 16) K. Bose, *J. Org. Chem.*, **20**, 1003 (1955).
- 17) W. Hüchel and D. S. Nag, *Ann.*, **645**, 101 (1961).
- 18) G. Zweifel and H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 393 (1964).
- 19) 鈴木, 未発表.
- 20) 例えば D. Swern "Organic Reaction" **7**, 378 (1953).
- 21) B. A. Arbuzow and B. Michajlow, *Zurn. Russ. Fiz. Chim. Obszcz.*, **62**, 607 (1930).
- 22) B. A. Arbuzow and B. Michajlow, *Zurn. Obszcz. Chim.*, **9**, 255 (1939).
- 23) M. Bukala and H. Kuczynski, *Roczniki Chem.*, **26**, 68 (1952).
- 24) H. Kuczynski and Z. Chabudzinski, *ibid.*, **29**, 437 (1955).
- 25) H. Kuczynski and K. Piatkowski, *ibid.*, **35**, 227 (1961).
- 26) H. Kuczynski and Z. Chabudzinski, *ibid.*, **34**, 177 (1960).
- 27) B. A. Arbuzow, Yu. Yu. Samitow and Z. G. Isaeva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **150**, 1036 (1963).
- 28) 鈴木・野沢・竹中・伊藤, 未発表.
- 29) 三井・長久, *触媒*, **7**, 292 (1965).