

開環クロスメタセシス反応による長鎖 α , ω -ジアミン (ジオール) の合成

森 嘉 彦
浜 地 秀 之
小 栗 元 宏

Synthesis of an α , ω -Diamine and an α , ω -Diol with a Long Carbon-chain via a Ring-Opening Cross Metathesis Reaction

Yoshihiko MORI
Hideyuki HAMADI
Motohiro OGURI

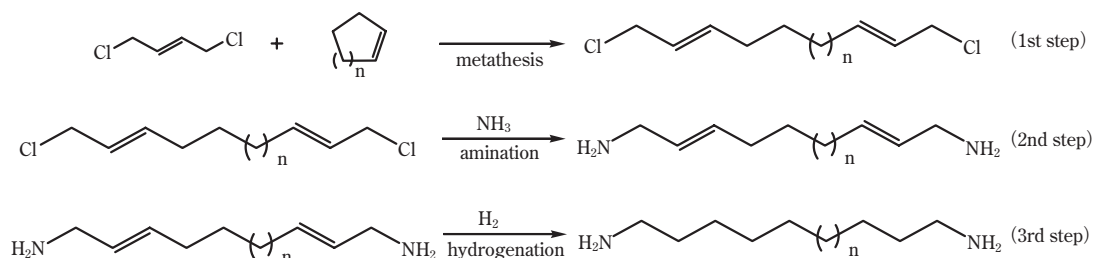
A novel process for producing an α , ω -diamine with a long carbon-chain from 1,4-dichloro-2-butene has been studied using new catalytic systems. The process consists of 3 steps which are ring-opening cross metathesis reaction, amination and hydrogenation. The ring-opening cross metathesis reaction, which is a key catalytic reaction in this process, of 1,4-dichloro-2-butene with cyclohexene using ruthenium complex catalysts gave 1, 10-dichloro-2,8-decadiene in excellent selectivities (>90%). 1,10-Dichloro-2,8-decadiene was easily converted into 1,10-decanediamine by means of usual amination and hydrogenation. Moreover, 1, 10-decanediol was also derived from 1,10-dichloro-2,8-decadiene.

1. 緒 言

炭素数9以上の鎖長の長い α , ω -ジアミンは、耐熱性、低吸水性および耐薬品性などの特徴を持つ半芳香族ポリアミドの原料モノマーとして利用でき、その一部は工業化されている¹⁾。また、ナイロン原料、ポリウレタン原料およびエポキシ樹脂硬化剤としての利用も期待されている²⁾。一般に、長鎖の α , ω -ジアミンは合成が複雑で、様々な原料を用い、また、様々なルートで合成されている。例えば、1,9-ノナンジアミンは、特殊なパラジウム錯体触媒の存在下、ブタジエンの水和二量化によりオクタジエノールを合成する等、4工程からなる合成ルートで製造されている¹⁾。また、1,10-デカンジアミンは1,10-デカンジオール(慣用名：セバシナルデヒド)とアンモニアの反応からジイミンを合成し、次いで水素還元により合成す

るルートが開示されている³⁾。さらに、1,12-ドデカンジアミンはブタジエン等の原料から誘導可能な1,12-ドデカンジニトリルの水素還元や1,12-ドデカンジオールの還元アミノ化により合成する方法が知られている⁴⁻⁵⁾。

このような状況の下、1,4-ジクロロ-2-ブテンを出発原料とする長鎖 α , ω -ジアミン合成法の創出を目指した。東ソー株式会社では、ブタジエン法クロロブレン製造プラントを保有しており(商品名：スカイブレン)、その中間原料である1,4-ジクロロ-2-ブテンは、反応性に富む塩素原子を分子内に2つ有しており、ジアミン原料となり得る二官能性化合物として興味深い化合物である。我々は、この化合物に開環クロスメタセシス反応を利用して炭素鎖長を延長し、さらに汎用のアミノ化および水素化反応を用いることによって、 α , ω -ジアミン合成が可能であることを見出した



Scheme 1 Process for α, ω -diamines by metathesis reaction of 1,4-dichloro-2-butene and cycloolefines ($n=1\sim 4$)

(Scheme1)。本稿では、その新規な長鎖 α, ω -ジアミン合成法を報告するとともに、長鎖 α, ω -ジオールに展開できることも併せて報告する。

2. 実験

[1] 試薬

1,4-ジクロロ-2-ブテンは、市販品（和光純薬工業製）を塩化カルシウム存在下で蒸留精製して用いた。メタセシス触媒（Aldrich製）、Pt/C触媒（エヌ・イーケムキャット社製）、Pd/C触媒（エヌ・イーケムキャット社製）、アンモニア（住友精化社製）、水素（ジャパン・エア・ガシズ社製）、酢酸カリウム（和光純薬工業製）およびその他の試薬（和光純薬工業製）は購入品をそのまま使用した。

[2] α, ω -ジアミン合成

代表的な実験操作を以下に示す。

(1) メタセシス反応

(1,3-ジメシチル-2-イミダゾリジンイリデン) (o-イソプロポキシフェニルメチレン) ルテニウムジクロリド（Aldrich製、商品名Hoveyda-Grubbs Catalyst 2nd Generation）を所定量、50mlのシュレンク管に入れた。次いでシクロヘキセン、さらに、1,4-ジクロロ-2-ブテン（cis体：trans体=36：64）を加えた。シュレンク管をオイルバス中で80℃に加温し、3時間攪拌することにより開環クロスメタセシス反応を行った。

反応終了後、カラムクロマトグラフを用い反応液から触媒を除去し、次いで、真空蒸留（40℃、0.53kPa）により無色透明液体を得た。生成物は、ガスクロマトグラフ（島津製作所製GC-1700）を用い、内部標準法で分析を行なった。

(2) アミノ化反応

300mlのステンレス製オートクレーブに蒸留水と1,4-ジオキサンを入れ密閉した。液体アンモニアを上記オートクレーブに圧入後、140℃に昇温、次いで [2]

(1)項で得られた1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンを圧入して反応を開始した。30分後、オートクレーブを冷却し反応液を回収した。2M水酸化ナトリウム水溶液で反応系を中和した後、生成物をガスクロマトグラフで分析した。

(3) 水素化反応

50mlの2口ナスフラスコにエタノールと水素化反応触媒として5wt%Pt/C触媒を所定量入れた。水素を15ml/minでフラスコに供給して、50℃で2時間維持し、Pt/C触媒の活性化処理を行った。その後、温度を40℃にコントロールし、[2] (2)項で得られた1,10-ジアミノ-2,8-デカジエンを添加して水素化反応を開始した。水素化反応を18時間行なった後、反応液をろ過し、ろ液をガスクロマトグラフで分析した。

[3] α, ω -ジオール合成

(1) エステル化反応

50mlのナスフラスコに、[2] (1)項で得られた1,10-ジクロロ-2,8-デカジエン、酢酸カリウムおよびジメチルスルホキシドを所定量入れ、60℃で2.5時間攪拌した。反応系に蒸留水を加えた後、生成物をヘキサソで3回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。抽出液をガスクロマトグラフで分析した。

(2) 加水分解反応

[3] (1)項で得られた1,10-ジアセトキシ-2,8-デカジエンを50mlのナスフラスコに移し、水酸化ナトリウムを溶解した水溶液およびメタノールを加えた。窒素で置換後、60℃に設定したオイルバスに1時間維持し、反応を行なった。反応液に飽和塩化ナトリウム水溶液を添加し、メタノールを留去した。その後、ジエチルエーテルで生成物を抽出して硫酸マグネシウムで乾燥した。抽出液をガスクロマトグラフで分析した。

(3) 水素化反応

50mlの2口ナスフラスコに、エタノール、5wt%Pd/C触媒および水酸化ナトリウムを入れて、窒素置換した。その後、水素を15ml/minでフラスコに供給して、50℃で2時間維持し、Pd/C触媒の活性化処理を行った。

フラスコ内の温度を室温に変更し、[3] (2) 項で得られた1,10-ヒドロキシ-2,8-デカジエンを所定量添加して反応を開始した。水素化反応を20時間行なった後、触媒をろ別で除去し、ろ液をガスクロマトグラフで分析した。

[4] 構造解析

生成物は¹H-NMR (日本電子製 J N M G X 400、溶媒；重クロロホルム) およびGC-MS (GC部；ヒューレット・パッカード製、商品名HP6890、MS部；日本電子製、商品名JMS-700) で解析し、構造を決定した。

3. 結果および考察

[1] α, ω -ジアミン合成

(1) メタセシス反応 (ジアミン第1工程)

オレフィンメタセシス反応は、オレフィンの炭素-炭素二重結合が相互に組み換えられる触媒反応であり、近年、ノルボルネン誘導体の開環メタセシス重合⁶⁾ やブテンとエチレンからプロピレンを製造する触媒プロセス⁷⁾ として工業化されている。この反応

は、用いるオレフィンの構造によって、様々な反応様式が存在し、 α, ω -ジエンの分子内環化による閉環メタセシス反応、環状オレフィンを原料とする開環メタセシス重合、2種類の異なる鎖状オレフィンのカップリングによるクロスメタセシス反応、鎖状オレフィンと環状オレフィンとの開環クロスメタセシス反応が知られている (Fig. 1)⁸⁻⁹⁾。

主要骨格形成、即ち、1,4-ジクロロ-2-ブテンの炭素鎖延長の手法として、開環クロスメタセシス反応の活用を試みた。近年、均一系触媒として、ルテニウムを中心金属にもつカルベン錯体が数多く開発され、開環クロスメタセシス反応に用いられている¹⁰⁻¹²⁾。そこで、Fig. 2 に示すRu錯体触媒を用いて、1,4-ジクロロ-2-ブテンとシクロヘキサンの開環クロスメタセシス反応を行なった。

反応結果をTable 1示す。

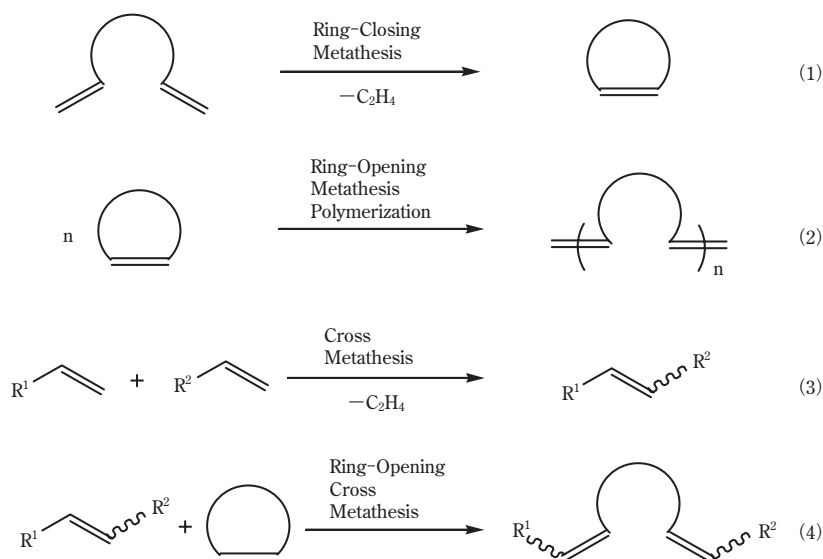
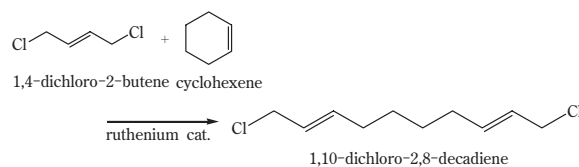


Fig. 1 Typical olefin metathesis reactions

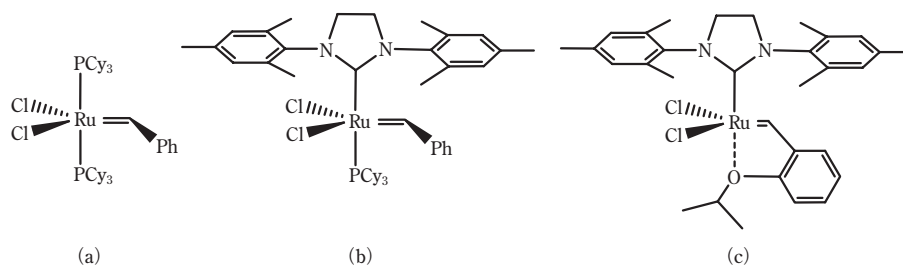


Fig. 2 Chemical structure of ruthenium complex catalysts

Table 1 Ring-opening cross metathesis reaction of 1,4-dichloro-2-butene and cyclohexene using ruthenium complex catalysts

No.	Cat.	[Ru] [mol%]	1,4-DCB [mmol]	CyH [mmol]	Temp. [°C]	Time [hr]	1,4-DCB Conv. [%]	Sel. [%]			
								1,10-DCDD	9,10-DCDD	3,4-DCB	others
1	a	4.4	0.2	0.52	20	19	7.6	0.0	0.0	86.0	14.0
2	a	0.062	10.6	209	40	14	0.9	0.0	0.0	98.0	2.0
3	b	5.3	1.0	3.1	40	3	31.8	4.0	1.0	65.0	30.0
4	b	0.1	9.1	209	40	15	12.0	84.0	11.0	8.0	5.0
5	b	0.9	1.0	45	80	3	32.1	41.0	7.0	46.0	7.0
6	b	0.07	11.4	208	80	3	17.2	56.0	4.0	37.0	3.0
7	c	0.02	9.7	195	40	1	21.1	93.6	0.8	0.0	6.0
8	c*	0.002	10.8	198	40	1	12.5	94.0	<0.1	0.0	6.0
9	c	0.09	12.3	220	80	3	18.2	90.0	2.0	4.0	4.0

1,4-DCB ; 1,4-dichloro-2-butene, CyH ; cyclohexene

1,10-DCDD ; 1,10-dichloro-2,8-decadiene, 9,10-DCDD ; 9,10-dichloro-1,7-decadiene, 3,4-DCB ; 3,4-dichloro-1-butene

* Addition of *i*-Bu₃Al (0.03mmol)

第1世代Grubbs触媒 (a) を用いた反応では、開環クロスメタセシス反応が進行せず、わずかに3,4-ジクロロ-1-ブテンへの異性化が起こった (No.1,2)。第2世代Grubbs触媒 (b) では、1,4-ジクロロ-2-ブテンとシクロヘキセンの開環クロスメタセシス反応による1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンの生成が認められた。また、異性化により生成した3,4-ジクロロ-1-ブテンとシクロヘキセンの開環クロスメタセシス反応も同時に起こり、9,10-ジクロロ-1,7-デカジエンの生成が確認された (No.3-6)。触媒活性は第2世代Hoveyda-Grubbs触媒 (c) がもっとも高く、1,4-ジクロロ-2-ブテン転化率18.2%、1,10-ジクロロ-2,8-デカジエン選

択率が90.0%であった (No.9)。

No.9で得られた主生成物の¹H-NMRをFig. 3に示す。δ 1.33~1.46ppm(m)に炭素鎖中央の4個のメチレン基の内、中央2個のメチレン基に基づくピーク、δ 2.01~2.17ppm(m)に炭素鎖中央の4個のメチレン基の内、二重結合に隣接する2個のメチレン基に基づくピーク、δ 4.03ppm(d)及びδ 4.09ppm(d)に塩素原子に隣接する炭素鎖末端の2個のメチレン基に基づくピーク、δ 5.55~5.82ppm(m)に二重結合部位の4個の水素原子に基づくピークが観察された。なお、δ 4.03ppm(d)及びδ 4.09ppm(d)のピークは幾何異性の構造 (シス体、トランス体) に基づくピークであっ

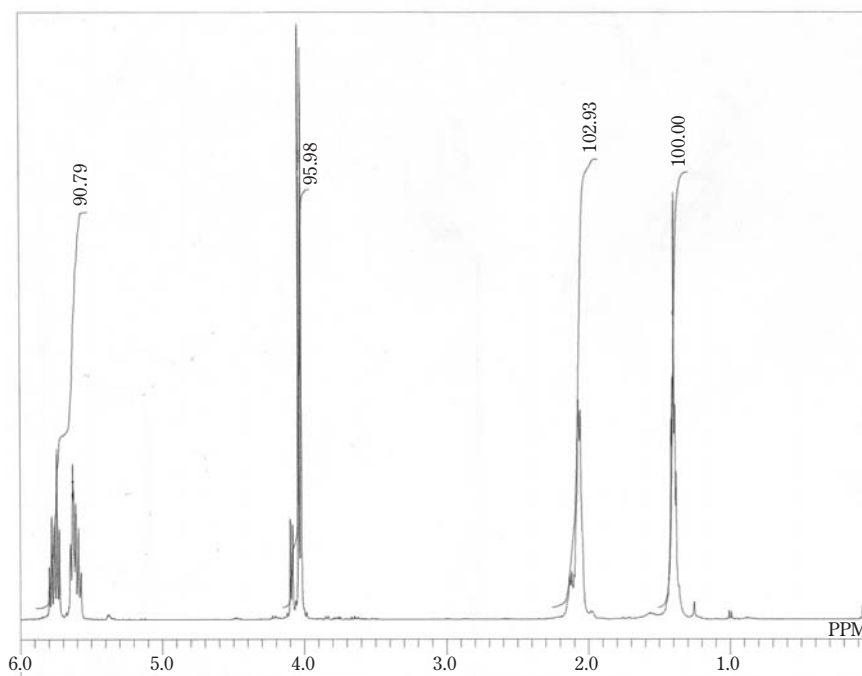


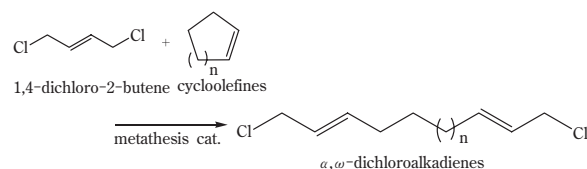
Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of main product in the ring-opening cross metathesis reaction of 1,4-dichloro-2-butene and cyclohexene

た。また、GC-MS測定の結果、 m/e 206と208に分子イオンピークが確認された。これらのデータから、主生成物は1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンと同定した。

続いて、Schrock触媒として知られているMo錯体触媒 (Fig. 4) やノルボルネン誘導体の重合に高活性を示すMoやWの金属触媒¹³⁻¹⁴⁾の適用の可能性を検討した。結果をTable 2に示す。

Mo錯体触媒による反応では、1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンの生成はごくわずかであり、メタセシス反応はほとんど進行しなかった。また、 $\text{MoCl}_5/\text{Et}_2\text{AlCl}$ 触媒での反応は、1,4-ジクロロ-2-ブテン投入直後に激しく反応する様子が見え、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、非常に多くの生成物が認められた。 Et_2AlCl 単独でも同様の反応が認められたことから、 MoCl_5 自体はほとんどメタセシス反応に関与していないと考えられる。

次に、種々の環状オレフィンを用いて開環クロスメタセシス反応を行なった。結果をTable 3に示す。



他の環状オレフィンでもシクロヘキセンと同様に、開環クロスメタセシス反応が進行し、目的の α, ω -ジクロロアルカジエンが得られた。シクロオクテンを用いた反応では、1,4-ジクロロ-2-ブテン転化率が90%を超え高い触媒活性を示すとともに、1,12-ジクロロ-2,10-ドデカジエンが72.6%の選択率で得られた (No.4)。また、過剰に用いているシクロオクテンの転化率も97.9%と高く、ガスクロマトグラフ分析から多くの副生成物が認められ、複雑な生成物分布を示し

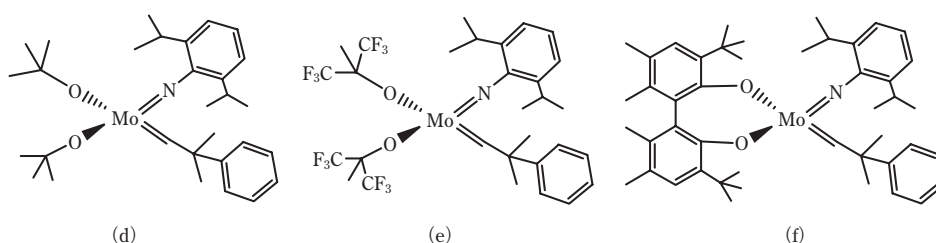


Fig. 4 Chemical structure of molybdenum complex catalysts

Table 2 Effect of molybdenum and tungsten catalysts on the activity and selectivity

No.	Cat.	[mol%]	Co-Cat.	[mol%]	1,4-DCB Conv. [%]	Sel. [%]		
						1,10-DCDD	9,10-DCDD	3,4-DCB
1	d	5.9	—	—	8.3	1.2	3.6	0.0
2	e	2.3	—	—	4.5	0.0	5.1	0.0
3	f	3.7	—	—	6.3	0.4	0.4	0.0
4	MoCl_5	0.4	Et_2AlCl	1.6	17.3	4.1	0.6	0.0
5	—	—	Et_2AlCl	1.6	15.0	0.0	0.0	0.0
6	MoCl_5	0.4	$i\text{-Bu}_3\text{Al}$	1.2	22.7	2.8	0.3	0.0
7	WCl_6	0.4	$i\text{-Bu}_3\text{Al}$	1.2	14.0	4.9	0.4	0.0

Conditions ; 40°C, 3hr, 1,4-dichloro-2-butene (1,4-DCB) 10mmol, Cyclohexene (CyH) 240mmol
1,10-DCDD ; 1,10-dichloro-2,8-decadiene, 9,10-DCDD ; 9,10-dichloro-1,7-decadiene,
3,4-DCB ; 3,4-dichloro-1-butene

Table 3 Ring-opening cross metathesis reaction of 1,4-dichloro-2-butene and various cycloolefines

No.	Cycloolefines (CyOs)			1,4-DCB [mmol]	Conv. [%]		Sel. [%] α, ω -DCAD
	compound	n	[mmol]		1,4-DCB	CyOs	
1	Cyclopentene	1	31.0	12.3	55.3	41.0	73.3
2	Cyclohexene	2	36.0	10.7	11.5	5.8	54.3
3	Cycloheptene	3	22.0	10.3	82.1	91.1	68.8
4	Cyclooctene	4	27.0	9.7	92.5	97.9	72.6

Conditions ; 40°C, 3hr, Solvent ; dichloromethane 20ml

Catalyst ; ruthenium complex catalyst (c) 0.09mol%

α, ω -DCAD ; α, ω -dichloroalkadiene

た。これは、シクロオクテン単独のメタセシス反応が進行しているためと考えられる。

Table 3 から、環状オレフィンとしてシクロヘキセンを用いた場合、1,4-ジクロロ-2-ブテンの転化率が際立って低い (No.2)。環の安定性に起因すると予想されることから、平衡転化率を実験的に算出することを試みた。1,4-ジクロロ-2-ブテンおよび1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンの熱力学的データがないため、1,4-ジクロロ-2-ブテンとシクロヘキセンを種々の組成で混合し、第2世代Hoveyda-Grubbs触媒 (c) を用いて開環クロスメタセシス反応を行い、反応液中の組成を分析することにより、平衡組成を求めた。結果を Table 4 に示す。

40℃と80℃の温度条件で、原料組成比を2~110まで変えて反応を行ない、40℃の平衡定数は0.023~0.028、

80℃のそれは0.017~0.023で得られた。この平衡定数を平均し、平衡転化率を計算すると、平衡転化率は最大でも20%と算出された。この結果は、実験値と良く対応しており、シクロヘキセンを用いた場合に1,4-ジクロロ-2-ブテン転化率が低い理由は、平衡的な制約があるためと推定される。

(2) アミノ化反応 (ジアミン第2工程)

3. [1] (1)項で合成した1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンを用い、アンモニアによるアミノ化を検討した。主原料である1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンは親油性を示すが、アンモニアは親水性、また、生成物であるジアミンもアミン塩酸塩として得られることから親水性を示す。反応系を均一に保つため、溶媒として水およびジオキサンの混合溶媒を用いて、アミノ化反応を行なった。結果を Fig. 5 に示す。

Table 4 Evaluation of equilibrium conversion by experimental methods

No.	1,4-DCB [mmol]	CyH [mmol]	1,10-DCDD [mmol]	CyH /1,4-DCB	Temp. [°C]	Time [hr]	Yield [%]	E.equilibrium K	E.equilibrium Conv. [%]
1	7.44	197	1.53	21	0	7.0	16	0.022	18
2	8.73	18.3	1.38	2	40	6.0	13	0.028	13
3	162	2050	35.6	9	40	3.0	15	0.025	18
4	150	2810	31.8	15	40	6.0	16	0.024	19
5	79.5	1510	17.3	15	40	6.0	17	0.024	18
6	7.27	187	1.56	20	40	3.5	16	0.023	19
7	0.69	97.2	0.15	104	40	6.0	15	0.023	20
8	1.29	184	0.29	110	40	3.0	16	0.023	20
9	9.47	23	1.32	2.2	80	1.0	11	0.023	14
10	10.2	202	1.91	16	80	3.0	15	0.021	18
11	7.32	173	1.46	18	80	1.0	15	0.022	19
12	10.0	215	1.58	18	80	3.0	13	0.017	18
13	8.29	190	1.6	18	80	3.0	14	0.021	18
14	0.96	102	0.18	68	80	1.0	12	0.020	20

Catalyst ; ruthenium complex catalyst (c)

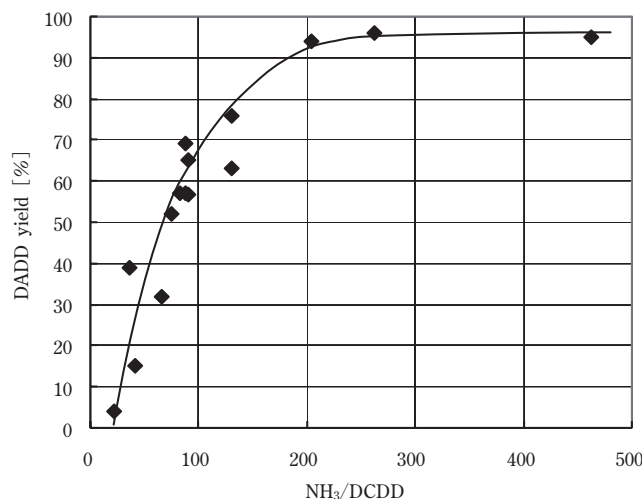
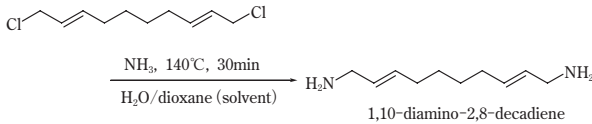


Fig. 5 Effect of ammonia/1,10-dichloro-2,8-decadiene (DCDD) ratio on the 1,10-diamino-2,8-decadiene (DADD) yield

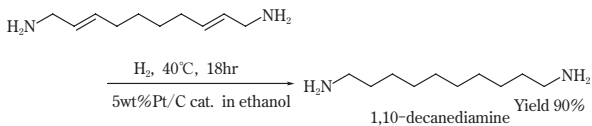


アンモニア比率が1,10-ジアミノ-2,8-デカジエン収率に影響を及ぼし、アンモニア比率が100までは、アンモニア比率と収率の間に相関が認められ、アンモニア比率の増加とともに収率が向上する。それ以上にアンモニア比率を高めると頭打ち傾向を示すが、アンモニア比率が210を超えたところで、1,10-ジアミノ-2,8-デカジエンの収率は95%に達した。

このようにアンモニア比率が収率に影響を及ぼす理由は次のように考えられる。アンモニアと塩素化物により生成したアミンは1級アミンであるが故に、1級アミンの方がアンモニアよりも原料である塩素化物との反応性が高い。そのため、2級や3級アミンの生成、さらに重合によりポリアミンの生成を起こしやすく、ジアミンの収率を低下させてしまう。したがって、アンモニア比率を高めることにより、副反応を抑えていると推測される。

(3) 水素化反応 (ジアミン第3工程)

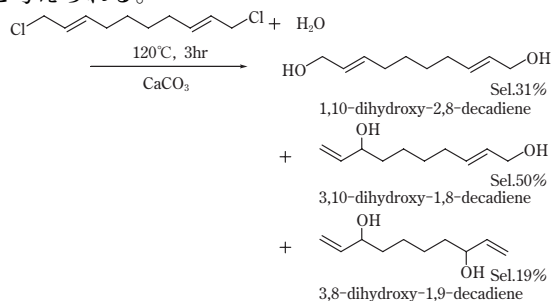
1,10-アミノ-2,8-デカジエンの水素化は、5wt%Pt/C触媒の存在下、40°C、18時間の条件で容易に進行し、収率90%で1,10-デカンジアミンが得られた。



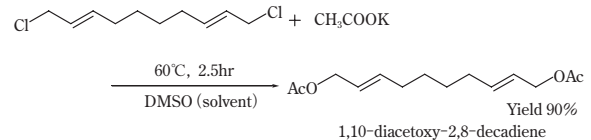
[2] α, ω -ジオール合成

(1) エステル化反応 (ジオール第2工程)

1,4-ジクロロ-2-ブテンとシクロヘキセンの開環クロスメタセシス反応により得られた1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンを原料に用い、直接加水分解を行なった。原料は完全に転化したが、目的の1,10-ジヒドロキシ-2,8-デカジエンの他に、2種類の異性体が生成した。これは、分子内の塩素原子がアリル位にあるため、 S_N1 反応によりアリル型カチオンが中間体として形成し、そのアリル型カチオンに水が反応することが原因と考えられる。

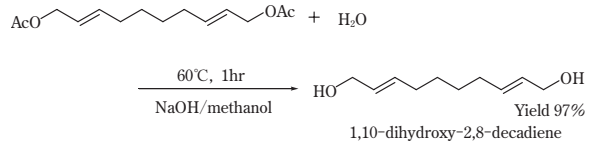


ヒドロキシル基の転位を伴うことなく加水分解する方法として、エステル化によってアセテートに変換し、次いで加水分解する方法が知られている¹⁵⁾。この方法を1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンの加水分解に応用し、 α, ω 位のそれぞれの位置にヒドロキシ基を導入する手法を検討した。酢酸カリウムによるエステル化は温和な条件で容易に進行し、1,10-ジアセトキシ-2,8-デカジエンは収率90%で得られた。



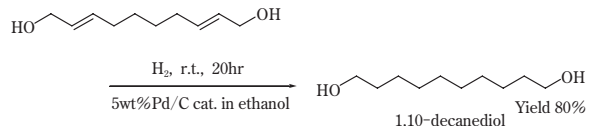
(2) 加水分解反応 (ジオール第3工程)

1,10-ジアセトキシ-2,8-デカジエンの加水分解は、温和な条件で進行し、収率97%で1,10-ジヒドロキシ-2,8-デカジエンが得られた。



(3) 水素化反応 (ジオール第4工程)

1,10-ジヒドロキシ-2,8-デカジエンの水素化は、5wt%Pd/C触媒の存在下、苛性ソーダで反応系をアルカリに維持することにより容易に進行し、1,10-デカンジオールが収率80%で得られた。



4. まとめ

クロロブレン製造プラントの中間原料である1,4-ジクロロ-2-ブテンを原料に用いる新規な長鎖 α, ω -ジアミン合成法を見出した。新合成法は、1,4-ジクロロ-2-ブテンと環状オレフィンの開環クロスメタセシス反応、アミノ化、次いで水素化の3工程からなる。これらの反応の内、開環クロスメタセシス反応が鍵であり、シクロヘキセンとの反応ではRu錯体触媒を用いることにより90%以上の高い選択性で反応が進行することを明らかにした。得られた1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンはアンモニアによるアミノ化および水素化により、容易に1,10-デカンジアミンに転換された。種々の環状オレフィンでも開環クロスメタセシス反応が進行し、好収率で直鎖長鎖状の α, ω -ジクロロアルカジエンが得られた。これら α, ω -ジクロロアル

カジエンは、汎用のアミノ化および水素化反応により、 α 、 ω -ジアミンに転換することが期待できる。また、1,10-デカンジオールも1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンから誘導できた。

5. 参考文献

- 1) 時任、吉村、触媒、**47**、625 (2005)
- 2) C4-留分の効率的利用法—技術と経済性の評価、108 (信山社サイテック)
- 3) US Patent 4,197,260 (1980)
- 4) 特開2003-246769
- 5) 特開平7-69999
- 6) ポリマーフロンティア21シリーズNo.20 オプティカルポリマー材料の開発、107 (エヌ・ティー・エス)
- 7) 2006年版日本の石油化学工業、512 (重化学工業通信社)
- 8) 第5版 実験化学講座18 有機化合物の合成VI -金属を用いる有機合成- (日本化学会編・丸善株式会社)
- 9) 触媒講座第8巻 (工業触媒反応編2) 工業触媒反応I (触媒学会編・講談社サイエンティフィック)
- 10) a) W. Stuer, J. Wolf, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 3421 (1998)
- 11) M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 257 (1997)
- 12) H. Katayama, H. Urushima, T. Nishioka, C. Wada, M. Nagao, F. Ozawa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **39**, 4513 (2000)
- 13) 中村、越後谷、石油学会誌、**19**、707 (1976)
- 14) 中村、ペトロテック、**4**、623 (1981)
- 15) T. Antonsson, C. Malmberg, C. Moberg, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5973 (1988)

著 者

氏名 森 嘉彦
Yoshihiko MORI
所属 四日市研究所
新規分野
有機化学品グループ
主任研究員

氏名 浜 地 秀 之
Hideyuki HAMADI
所属 四日市研究所
新規分野
有機化学品グループ
主任研究員

氏名 小 栗 元 宏
Motohiro OGURI
所属 四日市研究所
新規分野
有機化学品グループ
グループリーダー