

芳香族エーテル化反応の検討 (第2報)

—オクチルおよびセチルエーテルの合成—

伊藤 俊彦・山田 えりこ*・木村 たまき*
柴田 雅生*・坂谷 貴博*

Research in the Preparation of Aromatic Ether —Synthesis of Octyl and Cetyl Ether—

Toshihiko ITO, Eriko YAMADA, Tamaki KIMURA
Masaki SHIBATA and Takahiro SAKAYA

(1994年8月22日受理)

The catalytic effects of phase transfer catalysts on the synthesis of octyl and cetyl ether have been determined. We obtained interesting results in suitable catalysts and reaction conditions between two etherifications.

1. 緒言

前報¹⁾ではスキーム1に示した化合物[1]のラウリルアルコールおよびセチルアルコールによるエーテル化について検討し、エーテル化を促進する適切な相間移動触媒 (PTC と略記) を見出した。結果によれば、炭素数12のラウリルアルコールと16のセチルアルコールではエーテル化における PTC の種類と反応率の関係に特別な相関はないこと、一方、化合物[1]と低級アルコールとのエーテル化反応について検討した Dino NISATO らの結果²⁾とは大きな違いがあることなど興味あるデータが得られた。したがって引き続き芳香族塩素化合物とさまざまな高級アルコールの反応について検討を行い、適切な条件を見出す実験を行った。

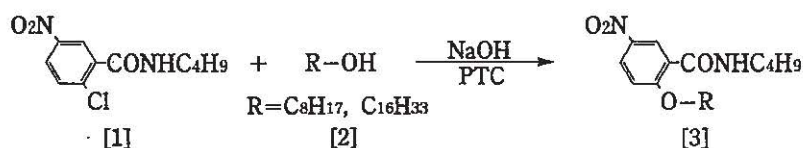
本報ではまず前報に引き続きセチルエーテル化について検討した。PTC を前報で見出した化合物に固定して、他の反応条件を変化させ反応率との関係を調べた。つぎにオクチルエーテル化について実験を

行い、まず適切な PTC を探索した後、PTC を固定しセチルエーテル化の場合と同じように反応条件を変化させて、高い反応率でオクチルエーテル[3]を得るための実験を行った。

2. 結果および考察

2・1 セチルエーテル化における反応条件の検討

前報における PTC の探索では、9種類の PTC について実験を行ったがどの触媒でもセチルエーテルの反応率はあまり高くはなかった。9種類の中から比較的エーテル化に有効なベンジルトリブチルアンモニウムブロマイドを選択したが、さらにいろいろな反応条件の検討を必要とする結果であった。したがって反応率を上げる条件を見出すため、反応溶媒、反応温度および反応時間を変化させて反応率との関係を検討した。触媒は上記の化合物に固定した。原料[1]の合成法は前報¹⁾に記載した。各実験は同じ



Scheme 1

*秋田高専卒業生

スケールで実施したので理論収量は全て4.62 gである。

(1) 反応溶媒と反応率の関係

前報の PTC 探索では溶媒をベンゼンに固定して実験を行ったが、反応率はラウリルエーテル合成と比較してかなり低かったので、ジクロルメタン、クロロホルム、ヘプタン、トルエンおよび0-ジクロロベンゼンの5種類について新たに溶媒効果を調べるとともにベンゼンについても再実験を行った。反応温度を60°C、反応時間を60 minに固定し、[1]に対する水酸化ナトリウム、セチルアルコールおよび PTC のモル比は一定にして実験を行った。反応率を高速液体クロマトグラフィで求め表1に結果を示した。

1) 表1の結果によれば、クロロホルム溶媒以外では反応率が50%を超えることがわかった。特に0-ジクロロベンゼン溶媒で反応率が70.9%で最も高く、本エーテル化反応には適切な溶媒であることがわかった。反応溶媒としてはヘプタンも0-ジクロロベンゼンとほぼ同じ反応率であった。前報のラウリルエーテル合成で適切な溶媒であったベンゼンおよびトルエンはセチルエーテル化ではあまり高い反応率が得られなかった。クロロホルムでは反応率が低かったが、これは本反応条件ではクロロホルムの塩素が反応したためと思われる。薄層クロマトで副生成物

が確認され反応液の着色も大きかった。

2) 相間移動触媒と溶媒効果

水酸化ナトリウム水溶液と水不溶の0-ジクロロベンゼンとの不均一系において、PTCとしてベンジルトリアブチルアンモニウムブロマイドを使用した場合のセチルエーテル化反応はスキーム2のように進むものと考えられる。

スキーム2に示したように、水相における平衡反応でイオン交換が起こり、[5]のセチルオキシイオンと[6]のクロリイオンが交換した[4]が生成する。[4]は PTC[6]と同じように水相と0-ジクロロベンゼン相の両相に溶解するので、平衡にしたがって0-ジクロロベンゼン相に移行する。一般的にエーテル化反応では、移行した[4]は[7]との反応性が非常に高く直ちに目的のエーテル[8]を生成することが知られている。このことから本反応は水相における[4]の生成および[4]の0-ジクロロベンゼン相への移行が律速と考えることができる。したがって0-ジクロロベンゼン溶媒で最も反応率が高かったのは、[4]の0-ジクロロベンゼンへの溶解度が大きかったためではないかと推定している。

(2) 反応時間と反応率の関係

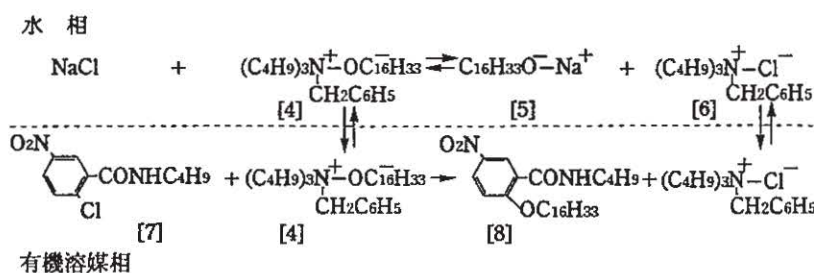
前報では反応時間を60 minに固定して実験を行ったが、反応時間を長くした場合の反応率との関係、さらに反応率は時間とともにどのような経過をとるのかを知るため短い時間を含めて実験を行った。反応溶媒を(1)で見出した0-ジクロロベンゼンに、反応温度を60°Cに固定し、[1]に対する水酸化ナトリウム、セチルアルコールおよび PTC のモル比は(1)の実験と同じように一定にして検討した。結果を表2に示した。

表2によれば反応率は180 minで大きく上昇し約88%に達し、セチルエーテル化には反応時間が重要であることがわかった。特に60 minから120 minへ時間を延長することによって反応率は約15%向上したことがわかる。30 minと60 minではあまり反応率に差はなかった。結果からわかるように反応時間

表1 溶媒と反応率の関係

| 溶媒 (種類) | 収量 (g) | 純度 (%) | 反応率 (%) |
|------------|--------|--------|---------|
| ジクロルメタン | 5.09 | 49.2 | 54.1 |
| クロロホルム | 5.21 | 15.7 | 17.7 |
| ベンゼン | 5.07 | 54.2 | 59.4 |
| ヘプタン | 5.20 | 61.9 | 69.7 |
| トルエン | 4.86 | 53.3 | 56.0 |
| 0-ジクロロベンゼン | 5.17 | 64.6 | 70.9 |

理論収量:4.62g



Scheme 2

表2 時間と反応率の関係

| 時間 (min) | 収量 (g) | 純度 (%) | 反応率 (%) |
|-------------|-----------|-----------|------------|
| 30 | 5.20 | 59.7 | 67.3 |
| 60 | 5.17 | 64.6 | 70.9 |
| 120 | 4.60 | 73.9 | 84.9 |
| 180 | 5.11 | 79.2 | 87.6 |

を180 min以上に延長すれば、反応率はさらに向上することが予測される。

(3) 反応温度と反応率の関係

前報では反応温度を60°Cに固定してPTCの探索を行った。したがって反応温度を高くした場合に反応率の向上が期待されるため、80, 100および120°Cに温度を上げて反応率との関係を検討した。反応温度以外の条件は、溶媒を0-ジクロロベンゼンに、反応時間を60 minに固定し、[1]に対するリアクタントのモル比および触媒量は実験(1)および(2)と同じに

表3 温度と反応率の関係

| 温度 (°C) | 収量 (g) | 純度 (%) | 反応率 (%) |
|------------|-----------|-----------|------------|
| 60 | 5.17 | 64.6 | 70.9 |
| 80 | 5.12 | 77.0 | 85.4 |
| 100 | 5.03 | 82.2 | 89.5 |
| 120 | 5.15 | 86.1 | 96.0 |

した。結果を表3に示した。

結果によれば、温度が高くなるにつれて反応率は大きく上昇し、セチルエーテル化反応を進めるには温度の要因が非常に大きいことが明らかになった。60°Cと80°Cでは約15%反応率が向上し、120°Cでは理論量に近い反応率の96%に達した。

(4) まとめ

芳香族塩素のセチルエーテル化反応について、前報の相間移動触媒探索に引き続き反応率向上を目標にいくつかの反応条件を検討した。これまでの検討結果は次の通りである。

- 1) PTC: $C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3Br$
 - 2) 反応溶媒: 0-ジクロロベンゼン
 - 3) 反応温度: 120°C
 - 4) 反応時間: 60 min
 - 5) 水酸化ナトリウム: [1]に対して1.5倍モル
 - 6) セチルアルコール: [1]に対して1.15倍モル
- 以上の条件でセチルエーテルを高い反応率で得ることができた。特に120°Cの反応では反応率は96%に

なり定量的に近いものが得られたので、セチルエーテル化反応条件の検討目的はほぼ達成できたと考えている。さらに反応温度を120°Cにした場合の適切な反応時間の検討、本実験では未検討の水酸化ナトリウム量あるいはセチルアルコール量と反応率との関係およびPTCの量と反応率の関係など残された課題については別途検討の予定である。

2・2 オクチルエーテル化における反応条件の検討

炭素数16のセチルアルコールよりは脂溶性が低いと考えられる炭素数8のオクチルアルコールについて、同じ2-クロロ-5-ニトロ-N-ブチルベンズアミドとのエーテル化条件を検討した。まずPTC以外の反応条件を固定し、PTCを変化させて適切な触媒を探索した。各実験は同じスケールで実施したので理論収量は全て3.50 gである。

(1) PTCの種類と反応率の関係

炭素数4のテトラメチルアンモニウムブロマイドから40のテトラデシルアンモニウムブロマイドまで9種類のPTCについて実験した。使用したPTCの構造と略記号は表4の通りである。四級塩部分はアンモニウムブロマイド、アンモニウムハイドロジェンサルフェートあるいはホスホニウムブロマイドなどの違いがあるが、これらのPTCと反応率の関係を検討した。反応溶媒をベンゼン、反応温度を60°C、反応時間を60 minに、スキーム1の[1]に対するオクチルアルコールおよび水酸化ナトリウムのモル比を固定して9種類のPTCと目的のオクチルエーテル[3]の反応率の関係を検討した。結果を表5に示した。

表4 PTCの構造と記号

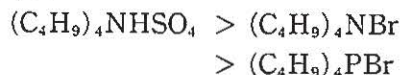
| 記号 | 構造式 |
|----|---------------------------|
| A | $(CH_3)_4NBr$ |
| B | $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$ |
| C | $(C_4H_9)_4NBr$ |
| D | $(C_4H_9)_4PBr$ |
| E | $(C_4H_9)_4NHSO_4$ |
| F | $C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3Br$ |
| G | $CH_3P(C_6H_5)_3Br$ |
| H | $(C_6H_5)_4PBr$ |
| I | $(C_{10}H_{21})_4NBr$ |

表5 PTCの種類と反応率

| PTC (記号) | 収量 (g) | 純度 (%) | 反応率 (%) |
|-------------|-----------|-----------|------------|
| A | 3.10 | 41.9 | 37.1 |
| B | 3.23 | 50.3 | 46.3 |
| C | 3.53 | 60.6 | 61.1 |
| D | 3.53 | 49.4 | 49.7 |
| E | 3.30 | 68.7 | 64.9 |
| F | 3.19 | 62.5 | 56.9 |
| G | 2.73 | 14.6 | 11.4 |
| H | 2.68 | 6.8 | 5.2 |
| I | 3.28 | 64.1 | 60.0 |
| なし | 2.63 | 2.6 | 1.9 |

理論収量 : 3.50g

結果によればオクチルエーテルの反応率が約50%以上のPTCが5点見出された。5点の触媒の構造ではIを除いていずれもブチル基を3つあるいは4つ含んでいて共通性があり、オクチルエーテル化に適切な触媒構造と考えられる。炭素数40のIでも反応率が高いが、前述の4触媒との共通性を見出すことはできないので、今後さらに炭素数が30程度のPTCの触媒効果などと比較検討する必要があると思われる。テトラブチル基を有する3種類のPTCの反応率は



の順であり、水素ジェンサルフェートイオンで四級塩を形成するEの反応率が最も高い。これは水素ジェンサルフェートイオンがきわめて親水性であることから、PTCが容易に水相に分配されてアニオン交換を促進していることによるものと推定される。すなわち、結果としてアニオンを交換した化合物のベンゼン相へ移行する量が増加して反応率を高くしたものと考えられる。GとHは反応率が非常に低かったが、かさ高いフェニル基を3つあるいは4つ持つため、アニオン交換時に立体障害になっているのではないかと推定している。

本実験結果からオクチルエーテル化の適切な相間移動触媒としてテトラブチルアンモニウム水素ジェンサルフェート (E) を選択することにした。

(2) 反応溶媒と反応率の関係

PTCの探索実験では溶媒をベンゼンに固定して実験したが、さらに適切なオクチルエーテル化溶媒を見出すためベンゼンを含めて6種類の溶媒について検討した。PTCは前項で選択したテトラブチルア

ンモニウム水素ジェンサルフェートに固定し、他の条件は前項と同じにして溶媒だけを変化させ反応率との関係を調べた。結果を表6に示した。

表6 溶媒の種類と反応率

| 溶媒 (種類) | 収量 (g) | 純度 (%) | 反応率 (%) |
|------------|-----------|-----------|------------|
| ジクロルメタン | 3.35 | 66.7 | 63.8 |
| クロロホルム | 3.21 | 48.9 | 44.9 |
| ベンゼン | 3.37 | 80.6 | 78.0 |
| ヘプタン | 3.25 | 69.8 | 64.8 |
| トルエン | 3.38 | 77.0 | 74.6 |
| 0-ジクロロベンゼン | 3.16 | 77.1 | 69.5 |

結果によればベンゼンとトルエン溶媒で反応率が高いことがわかった。ベンゼン溶媒の反応率はPTC探索実験より高くなっているが、その原因として前回の原料に不純物が混入していたことあるいは反応の操作に習熟してきたことなどが推定される。また、繰り返し実験で反応率にばらつきがあったため、今後の条件検討はベンゼンとトルエンの2つの溶媒について実施することにした。

(3) 反応温度と反応率の関係

これまでの実験では反応温度を60°Cに固定して実験を行ってきたので、反応率の向上を目標に反応温度を変化させて実験した。溶媒は前項の結果からベンゼンおよびトルエンとし、反応温度以外の条件は前項と同一にして検討した。結果を表7に示した。

表7 反応温度と反応率

| 溶媒 | 温度 (°C) | 収量 (g) | 純度 (%) | 反応率 (%) |
|------|------------|-----------|-----------|------------|
| ベンゼン | 40 | 3.21 | 75.6 | 68.8 |
| | 60 | 3.37 | 80.6 | 78.0 |
| | 80 | 3.28 | 79.2 | 74.3 |
| トルエン | 40 | 3.16 | 65.8 | 59.4 |
| | 60 | 3.38 | 77.0 | 74.6 |
| | 80 | 3.24 | 81.2 | 75.1 |
| | 100 | 3.27 | 76.4 | 71.4 |

結果によれば実験前の予想とは異なり、ベンゼン溶媒では80°Cで反応率の向上はほとんどなくむしろ若干低下した。トルエンの80°Cの反応率は60°Cとほとんど変わらず100°Cでは明らかに低下した。これらの結果から、ベンゼンおよびトルエン溶媒の反応では60°C以上に反応温度を上げて反応率の向

上はほとんどないことがわかった。これは2・1項のセチルエーテル化の結果と大きく異なるものである。

(4) 反応時間と反応率の関係

反応時間は60 minに固定して実験を行ってきたが、さらに反応率を高めるため時間を長くして反応率との関係を調べた。反応溶媒は前項と同じようにベンゼンとトルエンを使用して、前項の実験から反応温度を60°Cに固定し、他の条件は同一にして反応時間について探索した。なお、反応を解析するため15および30 minの反応率についても分析した。結果を表8に示した。

表8 反応時間と反応率

| 溶 媒 | 時 間 (min) | 収 量 (g) | 純 度 (%) | 反 応 率 (%) |
|------|--------------|------------|------------|--------------|
| ベンゼン | 15 | 3.23 | 60.7 | 56.0 |
| | 30 | 3.37 | 68.1 | 65.6 |
| | 60 | 3.37 | 80.6 | 78.0 |
| | 120 | 3.45 | 80.4 | 79.2 |
| | 180 | 3.37 | 85.6 | 82.5 |
| トルエン | 15 | 3.07 | 61.6 | 54.1 |
| | 30 | 3.22 | 69.3 | 63.7 |
| | 60 | 3.38 | 77.0 | 74.6 |
| | 120 | 3.34 | 82.3 | 78.5 |
| | 180 | 3.45 | 83.4 | 82.2 |

表8によれば、ベンゼンおよびトルエン溶媒とも反応時間を長くすることによって反応率は少しずつ高くなっており、180 minの反応で両溶媒とも反応率は80%を越えることがわかった。また、両溶媒とも反応開始15 minで反応率は約55%に達し短時間で反応がかなり進行していることがわかった。したがって、オクチルエーテル化では前実験の反応温度よりも反応時間が反応率向上に重要であることが見出された。

(5) アルカリ量と反応率の関係

これまでは反応溶媒、反応温度および反応時間などについて検討してきたが、ここでは直接反応に関与する水酸化ナトリウムの量と反応率の関係について実験を行った。(1)から(4)項までの反応はスキーム1の化合物[1]に対して水酸化ナトリウムを50%過剰に使用している。本実験では50%過剰を基本として、この量の2および3倍量使用して合成を行い反応率との関係を調べた。反応溶媒は前の実験同様ベンゼンとトルエンを使用した。その他の条件はこれまで通りである。結果を表9に示した。

表9 アルカリ量と反応率

| 溶 媒 | アルカリ (倍率) ¹⁾ | 収 量 (g) | 純 度 (%) | 反 応 率 (%) |
|------|----------------------------|------------|------------|--------------|
| ベンゼン | 1 | 3.37 | 70.6 | 78.0 |
| | 2 | 3.50 | 88.6 | 88.6 |
| | 3 | 3.81 | 83.0 | 90.3 |
| トルエン | 1 | 3.38 | 77.0 | 74.6 |
| | 2 | 3.44 | 89.7 | 88.1 |
| | 3 | 3.45 | 91.5 | 89.6 |

1): 基本実験の量を1とした倍率

表9によれば2つの溶媒ともアルカリの増加によって反応率は大きく向上し、オクチルエーテルの反応率は約90%に達した。基本反応条件の2倍使用することによって2つの溶媒とも反応率は10%以上向上しているが、2倍から3倍へ増加させても反応率の向上は1~2%の改善に過ぎない。したがってこれ以上アルカリを増やす必要はないものと考えられる。むしろ他の条件との組み合わせによる反応率向上を検討した方がよいと思われる。

(6) オクチルアルコールの量と反応率の関係

これまでに検討した(1)から(5)項の実験では、オクチルアルコールをスキーム1の化合物[1]に対して15%過剰に使用している。本実験では15%過剰を基本条件として、この量の2および3倍使用した場合の反応率改善について検討した。アルカリ量は基本条件のままとし、項目(5)で得られた条件は採用していない。その他の反応条件はこれまで通りである。実験結果を表10に示した。

表10 オクチルアルコール量と反応率

| 溶 媒 | アルコール (倍率) ¹⁾ | 収 量 (g) | 純 度 (%) | 反 応 率 (%) |
|------|-----------------------------|------------|------------|--------------|
| ベンゼン | 1 | 3.37 | 70.6 | 78.0 |
| | 2 | 4.93 | 60.5 | 92.3 |
| | 3 | 5.29 | 53.2 | 80.4 |
| トルエン | 1 | 3.38 | 77.0 | 74.6 |
| | 2 | 4.43 | 67.0 | 84.8 |
| | 3 | 5.51 | 60.4 | 95.0 |

1): 基本実験の量を1とした倍率

結果によればオクチルアルコールのモル比を芳香族塩素誘導体[1]に対して増やすことによって反応率は大きく向上することがわかった。ベンゼン溶媒の倍率3では反応率が低下しているが、これは過剰分の液体オクチルアルコールが生成物中に残存し

て、サンプリングにかたよりができたためと考えられるので再度検討する予定である。

(7) まとめ

2-クロロ-5-ニトロ-N-ブチルベンズアミドのオクチルエーテル化条件について、種々の反応条件について検討を行いこれまでにつぎの結果を得た。

- 1) PTC: $(C_4H_9)_4NHSO_4$
- 2) 反応溶媒: ベンゼンあるいはトルエン
- 3) 反応温度: 60°C
- 4) 反応時間: 3 hr
- 5) 水酸化ナトリウム: [1]に対して4.5倍モル
- 6) オクチルアルコール: [1]に対して3.45倍モル

反応率はオクチルアルコールの倍率を増やした場合に、ベンゼン溶媒で90.3%, トルエン溶媒で95.0%を得た。しかし、上記の個々の反応条件検討で得られた適切な条件を組み合わせた実験を実施していないこと、PTCの最適量を検討していないことなどから反応率はさらに向上することが期待できる。したがって、実験のばらつきに対する検討とともにさらに詳細なデータを積み重ねる必要があるものと考えている。

3. 実験

3・1 反応率および物性の測定

(1) 別途合成して精製した[3]のオクチルエーテルおよびセチルエーテルの純品を使用し、キノリンを内部標準物質として高速液体クロマトグラフ(日立L-6000)で検量線を作成して、合成品の純度を求め反応率を算出した。カラムはODS-2 (GL Science)の30 cmを使用し、ヘキサノール-酢酸エチル(60:1)を溶媒として分析した。 1H -NMRスペクトルは重クロロホルム溶液でTMSを標準物質として日本電子 α -500型で測定した。試薬および溶媒は市販特級品を使用した。

(2) 純品の物性

1) 2-オクチルオキシ-5-ニトロ-N-ブチルベンズアミド

無色針状結晶(メタノール), mp70.6~71.0°C

1H -NMR(δ): 0.90(t, 3H, CH_3), 0.98(t, 3H, CH_3), 1.30~1.55(m, 10H, CH_2), 1.60(m, 2H, CH_2), 1.92(m, 2H, CH_2), 3.50(s, 2H, CH_2), 4.12(s, 2H, CH_2), 7.05(d, 1H, ring), 7.75(s, 1H, NH), 8.30(d, 1H, ring), 9.10(d, 1H, ring)

2) 2-セチルオキシ-5-ニトロ-N-ブチルベンズ

アミド

無色針状結晶(メタノール), mp77.0~78.0°C

1H -NMR(δ): 0.75(t, 3H, CH_3), 0.95(t, 3H, CH_3), 1.25~1.55(m, 28H), 1.60(m, 2H, CH_3), 1.92(m, 2H, CH_2), 3.5(m, 2H, CH_2), 4.25(t, 2H, CH_2), 7.05(d, 1H), 7.75(s, 1H, NH), 8.30(d, 1H, ring), 9.10(s, 1H, ring)

3・2 [1]の合成³⁾

2-クロロ-5-ニトロ安息香酸100 gに塩化チオニル100 mlを加え3時間加熱環流した。反応終了後、過剰の塩化チオニルを減圧下に留去し、残さにベンゼンを加えて溶解した後、再びベンゼンを留去した。この操作をもう一度行いできるだけ塩化チオニルを除いた。得られた粗製の2-クロロ-5-ニトロ安息香酸クロライドをそのままつぎの反応に用いた。

粗製の酸クロライドをクロロホルム200 mlに溶解して-10°Cに冷却した。この中へあらかじめn-ブチルアミン80 gとクロロホルム800 mlで調製した溶液を-5~-10°Cで少しずつ滴下した。滴下終了後、室温に戻してかくはんを続けた。つぎに0~-5°Cに冷却しながらN-塩酸を加えて中和した。結晶をろ過し、ろ液からクロロホルム溶液を分離した後クロロホルムを留去した。この残さと結晶を5%重炭酸ナトリウム水溶液および水で洗浄後メタノールから再結晶して2-クロロ-5-ニトロ-N-ブチルベンズアミドを得た。

収量96.3 g, 収率75.0%, mp136.4~137.0°C

3・3 [3]合成の基本操作(オクチルアルコールの例)

反応フラスコに40%水酸化ナトリウム水溶液1.5 g (15 mmol), オクチルアルコール1.50 g (11.5 mmol), テトラブチルアンモニウムヒドロジェンサルフェート34 mg (0.1 mmol), [1]を2.6 g (10 mmol) およびベンゼン15 mlを入れ, 60°Cで60 min 反応させる。反応終了後、溶媒を減圧下に留去し、残さを水洗してろ過し乾燥する。得られた固形物について高速液体クロマトグラフで純度を求めて反応率を算出する。

本研究は三井東圧化学㈱の奨学寄付金の援助によって実施したものであり深く感謝の意を表します。高分解能NMRの測定および解析をしていただいた三井東圧化学㈱総合研究所に感謝いたします。

参考文献

- 1) 伊藤俊彦他, 芳香族エーテル化反応の検討, 秋田高専研究紀要第 29 号, p. 45, 1993
- 2) Dino NISATO, Marco FRIGERIO et al., *Synthesys*, p. 1081, 1982
- 3) ディノ・ニサト, フラビオ・ダニエリ, 特開昭, 53-82746