

綜 報

有機化學に於ける C^{14} の利用

中 井 利 三 郎

The Uses of Isotopic Carbon in Organic Chemistry

Risaburo Nakai

(Ogiu Laboratory)

The present review is restricted to a consideration of those papers involving the use of isotopic carbon as a tool in the study of fundamental organic reactions, the solution to which could otherwise be obtained only with great difficulty. The reactions may be grouped into the following classifications:

- 1) Decompositions. 2) Rearrangements. 3) Ring enlargements.
- 4) Increasing of carbon fragments. 5) Structural proof.
- 6) Exchange reactions. 7) Isotopic effects.

炭素の同位元素が追跡實驗に用いられたのは10年程前からで C^{11} , C^{13} 及び C^{14} がある。戦後 C^{14} の入手が可能となり、種々の有機化合物の微量合成法が急激に進歩するに従つてその應用も隆盛になり、特に有機化學に於ては反應機構の解明に追跡元素の威力が發揮されている。有機化合物の分子内の C—C 結合が分裂して新しい C—C 結合或は炭素と他の元素との結合が生じた時に、もとの分子のどの位¹⁾置に分裂が起つたかを知るには C^{14} は好都合の道具である。從來の化學的方法では非常に困難で解明し得ない轉位反應の經路の決定に C^{14} は最も有効に利用される。放射性炭酸瓦斯 $C^{14}O_2$ より合成した特定位置に C^{14} を有する化合物に轉位を起させて得られる反應成績体及びその炭素骨格を順次分解 (degradation) した化合物について放射能分析を行えば反應機構の明快な解答が得られる。

炭素同位元素の有機化學への應用の綜覽として Arnstein, Bentley²⁾ 及び Ropp, Neville³⁾ のがあり、それには文献が殆んど網羅されている。本稿には主として基礎反應に關するものを挙げ、興味深いものについては前記の綜覽との重複を顧慮せず引用説明し、その他記載洩れ及びその後の發表を加えて、(1)分解、(2)轉位、(3)環擴大、(4)炭素結鎖の増加、(5)構造決定、(6)交換反應、

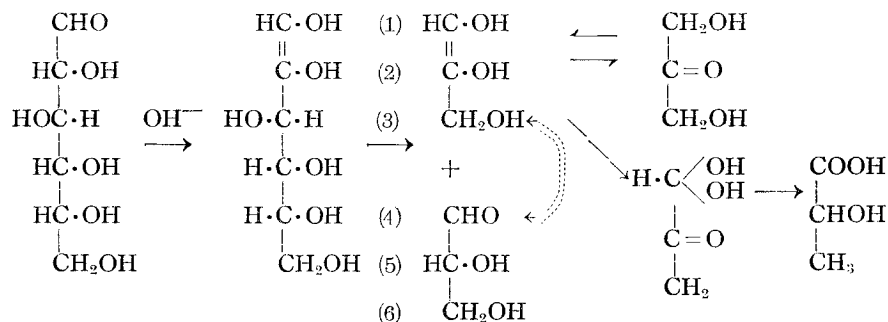
(7) 同位元素効果に分類して紹介する。

1. 分 解

炭素二重結合の酸化 1-プロペン-1- C^{14} ($CH_3-CH=C^{14}H_2$) はアルカリ性過マンガン酸カリによつて放射性炭酸瓦斯 $C^{14}O_2$ を定量的に生ずる外に不活性炭酸瓦斯を 4% 與へ、二重結合のみならず單結合の酸化を伴う。

葡萄糖の分解 グルコースのアルカリ性水溶液に於けるエビメリーの現象には轉位の可能性を考えてグルコース-1- C^{14} を用いた実験結果は轉位が起らず、従来の 1,2-エンジオールを中間体として説明されるべきである。

D-グルコースのアルカリ性分解による乳酸生成の機構は 中間体 1,2-エンジオールの 3 位の C と 4 位の C 間の結合が切れてグリセリルアルデヒドとトリオースエンジオールを生じ、この両者が共にメチルグリオキザル水加物を経て乳酸に變化するもので、その際トリオースエンジオールはデオキシアセトンと平衡關係にあると説明されている。⁶⁾



この機構に従うとグルコースのアルデヒド基の炭素は乳酸の酸基にも亦 β -メチル基にもなる事は對稱形のデオキシアセトンと共存する事から理解される。アルデヒド基に C^{14} を有する D-グルコース-1- C^{14} から得られた乳酸のカルボキシル基とメチル基の放射能の割合は 42:58⁷⁾ でトリオースエンジオールの存在が證明された。然るに 3 位及 4 位に夫々 C^{14} を有する D-グルコース-3,4- C^{14}_2 の場合分離された乳酸のカルボキシル基とメチル基の放射能比は 2.4:1 で、上述の機構の 4 位と 6 位の炭素間の平衡、即ちグリセリルアルデヒドとデオキシアセトンとの平衡關係は存せず、グルコース分子の 1 半よりも上半よりの乳酸生成が多いと結論された。

D-グルコースをハロゲン酸と加熱すれば、オキシメチルフルフラルを経て酢酸とレブリン酸に分解するが、この 1 位炭素結合の分裂は D-グルコース-1- C^{14} について放射性酢酸を得て確められた。⁸⁾ 又グルコース-1- C^{14} は酒精醗酵に於て C^{14} の放射能の 95% は生成エタノールのメチル基中に見出だされ、他に 3% が炭酸瓦斯として得られている。⁹⁾

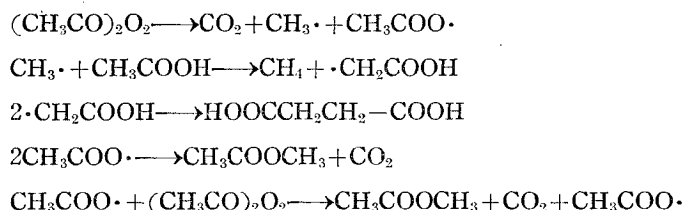
カーボニル基に C^{14} を有する焦性葡萄糖エチルエステルは熱分解($110^{\circ}-130^{\circ}$)によつて非放射性的の CO_2 及び少量の CO を生じ、 β -カルボキシルを認めたが、 α -カルボニルは起らなかった。

$$\begin{array}{c}
 \text{R} \cdot \text{COOMe} \\
 + \\
 \text{R}' \cdot \text{COOMe}
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 \nearrow \text{R}-\overset{\overset{\text{O}^-}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{O}^-}{\parallel}}{\text{C}}} + \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{O}^-}{\parallel}}{\text{C}}}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\overset{\overset{\text{O}^-}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{O}^-}{\parallel}}{\text{C}}} \leftarrow \text{O}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{O}^-}{\parallel}}{\text{C}}}-\text{R}' \rightarrow \\
 \searrow \text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{O}^-}{\parallel}}{\text{C}}} + \overset{\overset{\text{O}^-}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{O}^-}{\parallel}}{\text{C}}}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{O}^-}{\parallel}}{\text{C}}} \leftarrow \text{O}-\overset{\overset{\text{O}^-}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{O}^-}{\parallel}}{\text{C}}}-\text{R}' \rightarrow
 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \quad \text{O}^- \\
 \parallel \quad | \\
 \text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \\
 | \quad \uparrow \\
 \text{O}^- \quad \text{R}
 \end{array}
 \quad \nearrow \quad
 \begin{array}{c}
 \text{O}^- \quad \text{O} \\
 | \quad \parallel \\
 \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C} \\
 \uparrow \quad | \\
 \text{R} \quad \text{O}^-
 \end{array}
 \quad \nearrow \quad
 \begin{array}{c}
 \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}
 + \text{Me}_2\text{CO}_3$$
$$\text{CH}_3 \cdot \text{C}^{14}\text{OONa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} \longrightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{Na}_2\text{C}^{14}\text{O}_3$$
$$\begin{array}{c} \text{H}-\text{COO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}^{13}\text{OO} \end{array} \rangle \text{Ba} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{C}=\text{O} + \text{BaC}^{13}\text{O}_3$$

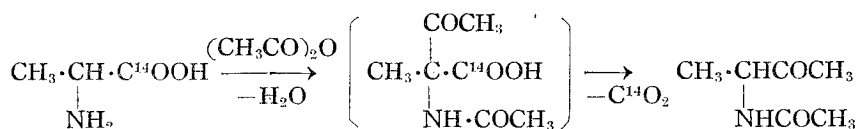
即ち蟻酸よりも弱酸である酢酸のメチル基の離脱が認められた。この解釋に關しては C¹⁴ を使用して例外性の多い蟻酸以外の脂肪酸について實驗が望ましいから筆者はその準備中である。

酢酸を溶媒とした過酸化アセチルの熱分解で得られた炭酸瓦斯、メタン及び酢酸メチルは過酸化物の分解に由來し、琥珀酸は溶媒の酢酸から生成するとして次の自由基反應の機構が提出された。¹⁶⁾



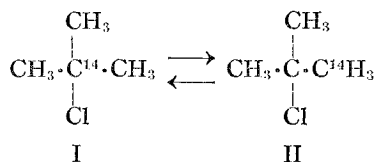
これに對して酢酸-2-C¹⁴(メチル基に C¹⁴ を有する)を溶媒として過酸化アセチルを分解せしめ、¹⁷⁾ 非放射性炭酸瓦斯及びメタンと放射性琥珀酸(HOOC·C¹⁴H₂·C¹⁴H₂·COOH)を得て上記の機構は確められたが、C¹⁴ を有する酢酸メチルの生成は解明されなかつた。

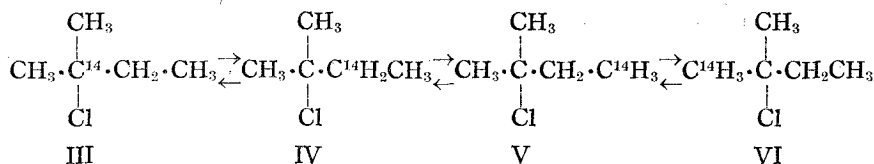
α-アミノ酸に無水酢酸をピリジンと共に作用せしめるとα-アセトアミノケトンを生じる、その際の脱炭酸反應はアラニン-1-C¹⁴或はフェニルアラニン-1-C¹⁴を用いて放射性炭酸瓦斯が得られ、¹⁸⁾ アミノ酸の酸基に起ることが確められた。



2. 轉 位

第三級クロルアルキルの異性化¹⁹⁾ 2-メチル-2-クロルプロパン-2-C¹⁴(I)は 0° に於て AlCl₃ の作用により一部重合する。その回收塩化物(48%)には 1 位に C¹⁴ を有する異性体(II)を僅かに 1-3% 含む。同様の條件に於て 2-メチル-2-クロルブタン-2-C¹⁴ (III) よりの回收塩化物(59%)には C¹⁴ の位置の異なる三種の異性体(IV=35%), (V=1%), (VI>0.1%) が放射能分析によつて確められた。

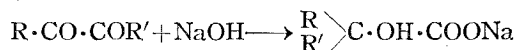




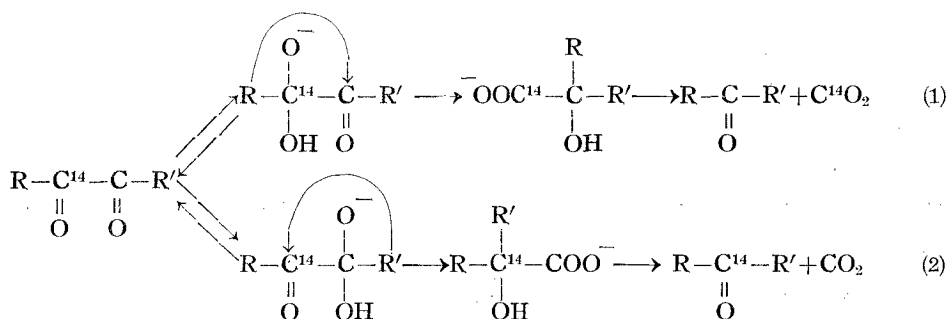
即ちメチル基の轉位は2及び3位の炭素間には容易に起るに反し末端と中央の間には起り難い。この結果は瓦斯相に於ける炭化水素に対する AlBr_3 の作用とは異なつてゐる。²⁰⁾

Fischer-Tropsch 反應 CO 及び H よりパラフィン系炭化水素を合成する Fischer-Tropsch 法にカーバイド- C^{14} を觸媒と共存せしめ、或はエタノール-2- C^{14} 又はエタノール-1- C^{14} を共に通じて得られる炭化水素の放射能分布から反應の中間体として觸媒表面に Complex の生成が推定されている。²¹⁾²²⁾

ベンジル酸轉位 α -ジケトンにアルカリが作用してグリコール酸に変化する反應は、カーボニル基への OH イオンの附加に次いで R 又は R' いずれかのラジカルが隣接炭素に轉位する



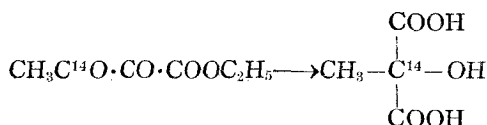
と理解されるが、どちらのラジカルが轉位しても同一物が生じ移動経路は不明である。處がジカーボニルの一方を C^{14} で印づけると轉位するラジカルが C^{14} -カーボニルに結合していたか否かによつて生成するグリコール酸の C^{14} の位置が異なる。



(1)式に従つて C^{14} -カーボニルに結合した R が轉位して生ずるグリコール酸は炭素鎖の分解 (degradation) によつてケトンと放射性 C^{14}O_2 を生じる。これに反して(2)式の如く R' が轉位すると放射性ケトンと CO_2 を生じる。この方法によつて[²³⁾々々の非對稱 α -ジケトン誘導體が研究された。フェニルグリオキザル ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-$, $\text{R}' = \text{H}-$) 及びベンジリデンアセトフェノンオキサイド (先づベンジルフエニルジケトンに変化して, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$)²⁴⁾に於てはフェニル基の轉位は全く起らず, H 或はベンジル基のみが移動する。非對稱ベンジルに於ては兩アシル基の轉位が認められ $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-$ に對する $\text{R}' = \text{XC}_6\text{H}_4-$ の移動比は $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-$: 0.46,²⁵⁾

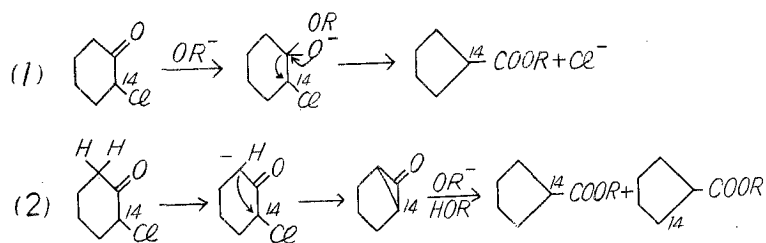
p-CH₃C₆H₄- : 0.63, p-Cl-C₆H₄- : 1.58, m-Cl-C₆H₄- : 4.29 であつた。

α, β-ヂケト酪酸-β-C¹⁴ のエチルエステルに於ては、カルボエトオキシ基の移動のみが観測された。



ヂフェニルトリケトンも亦、酸、アルカリ、AlCl₃、酢酸銅等の觸媒によりベンズル酸轉位をする、その一端のカーボニルを C¹⁴ で印ずけたトリケトンを用いてベンゾイル基の移動により中央のカーボニル基が CO 又は CO₂ として離れ、放射性ペンゾイン又はベンズルが得られた。

Favorski 反應 ベンズル酸轉位と同様の機構によつても説明される反應に α-ハロケトンが塩基の作用で二級カルボン酸に變化する Favorski 反應がある。これに對して既にシクロプロパノン²⁸⁾を中間体と考へる説があるから、どの經路によるかを決めるために α-クロルシクロヘキサノンの塩素の結合せる炭素を C¹⁴ としたものが用いられた。²⁹⁾ もし機構がベンズル酸轉位ならば(1)式によりシクロペンタンカルボン酸-α-C¹⁴ のみが得られ、又もしシクロプロパノンを經由するものならば(2)式により α-C¹⁴-カルボン酸の外に β-C¹⁴-カルボン酸をも生じる。



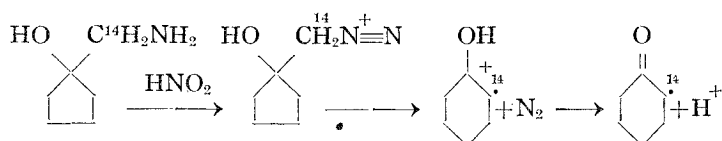
實驗結果は α-及び β-C¹⁴-酸が畧同量得られ、(2)式のシクロプロパノンを中間体とする機構が支持されるが α 位の塩素がもう一つの α 位に移動する可能性があるため決定が留保された。

Willgerodt 反應 アセトフェノンは黄色硫化アンモンの作用によりフェニル酢酸及びそのアマイドに變化する。この反應に於て炭素鎖に轉位は起らないと考えられ、又炭素同位元素により確められたに對し轉位の可能性が主張され、C¹⁴ による論據も示された。³¹⁾ 然るにその後アセトフェノンのカーボニル-C¹⁴ 及びメチル-C¹⁴ の兩者について轉位が起らぬ事を明確にし、さきの誤謬が反應成績体の一つフェニル酢酸の分解(degradation) 法にあることが指摘されてこの問題は落着いた。

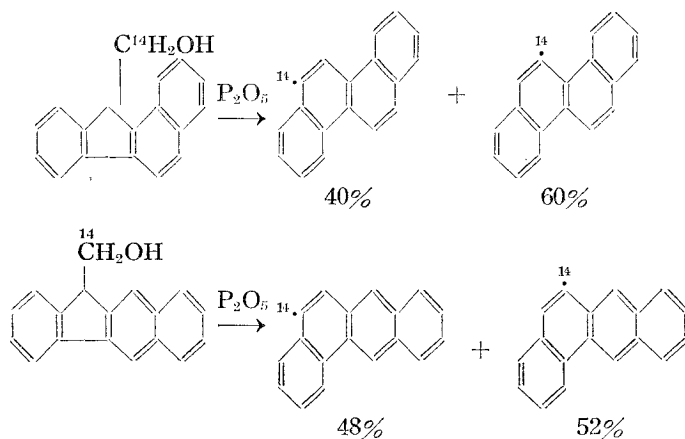
3. 環 擴 大

Tiffeneau 轉位 1-アミノメチルシクロアルカノールは亞硝酸との處理で炭素環を擴大し

てケトンに變化する。この反應はビナコロン轉位と類似し、1-アミノメチル- C^{14} -シクロペンタノール及びシクロヘキサノールの側鎖メチルの C^{14} は轉位により炭素を一つ増した環状ケトンの2の位置を占めることが知られ、その反應機構は次の様である。

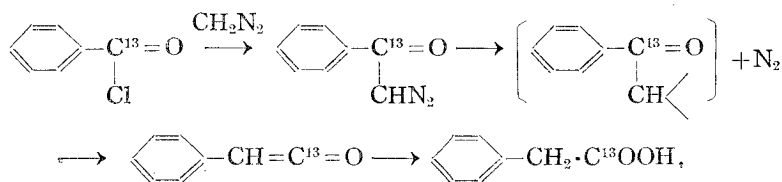


Wagner 轉位 9-ベンゾフルオレニル、カルビノール- C^{14} 誘導体は五酸化リンの作用で側鎖カービノールの C^{14} が環内に轉位し六員環を作り、もとの分子が非對稱のために生成するクリセン或はベンツ(α)アントラセンの夫々5又は6位が C^{14} である異性体が得られ、放射能による定量結果は共に5- C^{14} 化合物よりも6- C^{14} 化合物がやや多量であつた。

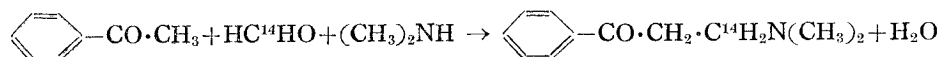


4. 炭素結鎖の増加

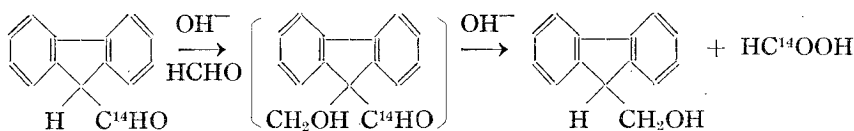
Arndt-Eistert 反應 ³⁶⁾ 有機酸の塩化物から炭素数一つを増した同族体の酸を合成するのにジアゾメタンを用いる方法がArndt-Eistert 反應でその機構としてはジアゾケトンの生成と、その分解に次ぐラジカル轉位でアルドケテンが中間体として生じると考えられている。塩化ベンゾイル-1- C^{13} の場合、ジアゾメタンによりフェニル酢酸-1- C^{13} が得られフェニル基の轉位が證明された。³⁷⁾



フォルムアルデヒドの反應 Mannich 反應に於て C¹⁴ で印ずけたフォルムアルデヒドを用いて、³⁸⁾ その炭素鎖の増加には轉位が起らぬことが示された。

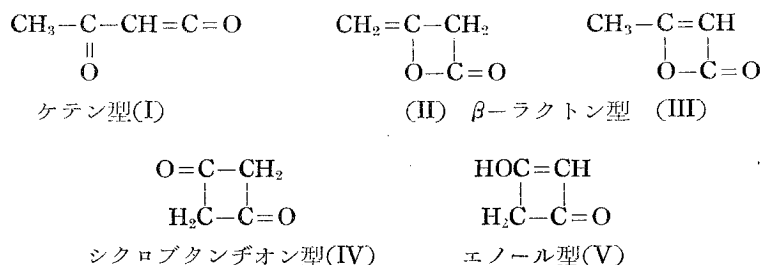


又アルカリ性フォルマリンと 9-フォルミルフルオレン-10-C¹⁴ ⁴⁰⁾ との反應に於て非放射性の 9-フルオレニルカルピノールと放射性蟻酸とを生じ、豫想される交互 Cannizzaro 反應の⁴¹⁾ 不同變化によるグリコールは生成せず、又フォルムアルデヒドと蟻酸-C¹⁴ との間には同位元素の交換反應が認められなかつた故に、側鎖炭素の置換のみが起つたとして次の如く説明されている。



5. 構造決定

アルドケテンダイマーの構造 アルドケテンダイマーの構造は赤外線吸収その他の方法によつて β-ラクトン型(II 及び III) が推論されているが、ケトケテンダイマーに考えられるシクロブタンジオン構造(IV 及 V) も亦アルドケテンに可能とされている。



この解明に C¹⁴ が用いられて、⁴²⁾ メチルケテン-1-C¹⁴ とヘキシルケテンより混合アルドケテンダイマーを合成し、そのアルコール分解及びナトリウムエチラートによる分解生成物の放射能分析を行つた。ダイマーの構造がシクロブタンジオン型(IV 及 V) をとるとすれば、そのアルコール分解物は四重のアセト酢酸エステルを等量に含み、この混合物を更に酸分解すればプロピオン酸とカプリリン酸のエステル同モルを生じ兩者に於ける放射能分布は等しくなるべきである。然るに I, II, III 型の構造であれば同様の分解によつてプロピオン酸エステルのみが放射性を示す筈である。實驗結果はカプリリン酸エステルの放射性が僅かに 3% で主要な構造としては IV 又は V をとり得ず、物理性質の測定より II 又は III の β-ラクトン型を主要なものとした、その内 II 型についても二種異性体が混在し、その割合が放射能分析によつて決められた、¹⁾

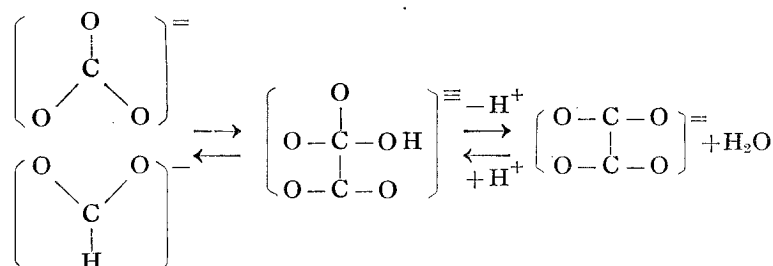
6. 交換 反 應

同位元素の交換反應は古くから研究されているが、炭素の交換反應には少數の報告があるのみで有機反應の研究に炭素同位元素を用いた時、偶然に判明したのは前述の蟻酸とフォルムアルデヒド、⁴⁰⁾⁴³⁾過酸化アセチルと酢酸又は酢酸メチルについてで共にその間、交換が起らない。本質的な炭素の交換反應の研究としては次のものがある。

酢酸ソーダは無水酢酸に對する溶解度が小なるに拘らず、炭素の交換は室温に於て20分間に理論の55%、又30分間に62%であつた。酪酸ソーダと無水醋酸との間にも同様の交換が認められた。

アデニン-8-¹³C⁴⁵⁾を合成の際、フォルムアミド基とフォルムアミド間に炭素の交換が起ることを見出し、これをアルデヒド基のアムモニア分解で説明した。

有機酸塩と炭酸塩については興味ある報告がある。⁴⁶⁾等量の炭酸ソーダ-C¹³と蟻酸ソーダの水溶液と4時間250°に保つとC¹³の30%が蟻酸中に見出され、又反對の蟻酸ソーダ-C¹³と炭酸ソーダについても同様の結果が得られ、その機構として對稱形の蓚酸イオンを考えた。更に、



炭酸カリ-C¹³と青化カリに於ても炭素交換があつた。然るに酢酸ソーダ-1-C¹³と炭酸ソーダの水溶液を5時間250°に保つても交換は殆んど認められなかつた。

最近デュロキノンとデュロハイドロキノンのどちらかを、その α -メチル基に⁴⁷⁾C¹⁴を印すけて交換反應が研究された。兩者の間には水溶液に於てキンヒドロ錯化物が生成する以前に於ては交換が認められるが、固体の錯化合物に於ては交換が起らない。

7. 同位元素効果

ある化合物の一部の炭素をその同位元素で置き換えたものは化學構造に於て、もとのものと同様であるが、同位元素異性体 (Isotopic isomer) である。かかる異性体の反應速度に測定可能な差、即ち同位元素効果 (Isotope effect) が認められている。

電子衝撃又は加熱によるプロパン-1-C¹³⁴⁸⁾の分解、マロン酸-1-C¹³⁴⁹⁾の脱カルボキシル、C¹³を含む蓚酸⁵⁰⁾の熱分解、カルボキシル-C¹³-メシトエ酸⁵¹⁾、及び1-C¹³-トリクロル酢酸イオン⁵²⁾の脱カルボキシル等の反應に於てC¹³-結合の反應速度は對應するC¹²の結合のそれより3-

5%小であつた。又カルボキシル- C^{13} アデピン酸バリウムの熱分解⁵³⁾に於ては同位元素効果が認められず、この反應の快速段階が脱カルボキシル以外にあるために本来存する同位元素効果が測定されなかつたと説明されている。

C^{14} の同位元素効果は C^{13} のそれに比しやや大きな差を示す。酢酸-1- C^{14} の酸化⁵⁴⁾、マロン酸-1- C^{14} ⁵⁵⁾⁵⁶⁾ 及びプロピオン酸-1- C^{14} ⁵⁹⁾ の脱カルボキシル、カーボニル- C^{14} -安息香酸エチルのアルカリ性加水分解⁵⁷⁾、カーボニル- C^{14} -ベンゼルの轉位等⁵⁸⁾の諸反應に於て C^{14} -結合の反應速度は C^{13} -結合のそれに比し 3-11%小である。然るにカーボニル- C^{14} -ベンズアルデヒドの Cannizzaro 反應⁵⁸⁾ 及び ベンゾイン縮合⁵⁸⁾に於ては同位元素効果は殆んどなく、又ウレア- C^{14} による尿素- C^{14} の加水分解速度は尿素- C^{13} のそれより大きいという反對の結果が得られた。⁵⁹⁾

以上の研究に於ては實驗の方法及び精度が異なり定量的の比較又は説明を與えることは困難である。同位元素効果が大なる場合トレーサー(追跡元素)實驗の結果から推論することは誤りを招くべく、又反應が完結する様な場合、たとえ同位元素効果がその反應に實在しても、それを測定することは不可能である故トレーサーの實驗結果は意味がない。

これに反し或反應が化合物の分子中 C^{14} (又は C^{13}) と C^{12} の位置のどちらかを撰擇して起る場合、又は同位元素を含む化合物が數種の反應成績體を生ずるとか或は變化する割合が小なる場合同位元素効果が現われる故、トレーサー實驗は慎重な考慮が必要である。例へば前述のデカルボニル化合物のベンゼン酸轉位に於ける置換フェニル基の移動比に於ては同位元素効果が考慮されてない。

結 語

以上主として基礎有機反應の炭素同位元素の利用について述べたが、他に分析用放射性 C^{14} の利用がある。その例は生物化学の分野に多い。反應成績體或は混合物が類似している時、 C^{14} で印づけた化合物の使用によつて確認の方法が簡略となり、又定量的分離を考へることなしに放射能分析に適する精製のみで定量の目的が達せられる。光學活性體の定量⁶⁰⁾、或はペーパークロマトグラフィーとラヂオオートグラフィー⁶¹⁾の併用等の外に分子量の測定等の物理化学的の利用、三成分系の蒸溜曲線の作成⁶²⁾の様な工業的の利用等その應用は將來廣くなることであろうが、これについては省略した。(この報告は昭和二十六年十二月一日京都大學に於ける化學研究所創立二十五週年記念講演會草稿に加筆したものである)

参 考 文 献

- 1) C. Claycomb, T. Hutcheus, J. Van Bruggen, Nucleonics 7 No. 3, 38 (1950), C. Crompton, N. Woodruff, Nucleonics 7, No. 3, 49 (1950), 7, No. 4, 44 (1950)
- 2) H. Arnstein, R. Bentley, Nucleonics 6, No. 6, 11 (1950)

- 3) G. Ropp, O. Neville, *Nucleonics* **9**, No. 2, 22 (1951)
- 4) B. Fries, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2235 (1948)
- 5) A. Bothner-By, M. Gibbs, *Nuclear Science Abstracts* **4**, No. 17, 783 (1950)
- 6) E. Evans, *Chem. Review* **31**, 537 (1942)
- 7) M. Gibbs, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3964 (1950)
- 8) J. Sowden, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3568 (1949)
- 9) D. Koshland, F. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3383 (1950)
- 10) H. Mahler, A. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5095 (1950)
- 11) P. Nahinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2275 (1941)
- 12) F. Eisenberg, Jr., S. Gurin, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4440 (1951)
- 13) M. Calvin, R. Lemmon, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1232 (1947)
- 14) 豊田, 化研報 **20**, 11 (1950), **21**, 32 (1950), **22**, 37 (1950)
- 15) J. Bell, R. Reed, *Nature* **165**, 402 (1950)
- 16) M. Kharasch, M. Gladstone, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 15 (1943)
- 17) A. Fry, B. Tolbert, M. Calvin, University of California Radiation Laboratory Report 573 (1949)
- 18) A. Fry, H. Rapoport, *ibid* 877, Aug 23 (1950), *Nuclear Science Abstracts* **4**, No. 23, 965 (1950)
- 19) J. Roberts, R. McMahon, J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1896 (1949), **72**, 4237 (1950)
- 20) O. Beeck, J. Otvos *et al.* *J. Chem. Phys.* **16**, 255, 745 (1948)
- 21) J. Kummer, T. De Witt, P. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3632 (1948)
- 22) J. Kummer *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 564 (1951)
- 23) O. Neville, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3499 (1948)
- 24) C. Collins, O. Neville, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2471 (1951)
- 25) J. Roberts, D. Smith, C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 618 (1951)
- 26) O. Neville, *Nuclear Science Abstracts*, **4**, No. 16, 733 (1950), Abstract of Paper for Sixth Southwest Regional Meeting of the Am. Chem. Soc. p. 11 (Dec. 1950)
- 27) Tchoubar, C. r., **228**, 580 (1949)
- 28) O. Wallach, *Ann.* **414**, 294 (1918)
- 29) R. Loftfield, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 632 (1950)
- 30) E. Schantz, D. Rittenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2109 (1946), W. Dauben, P. Coad, *ibid.* **71**, 2928 (1949)
- 31) W. Dauben, J. Reid, P. Yankwich, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 121 (1950)
- 32) E. Evans, E. Cerwonka, R. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3735 (1951)
- 33) R. Arnold, University of California Radiation Laboratory Report 451 (1949)
- 34) G. Toffel, A. Jones, C. Collins, Abstracts of Papers of the 118th Meeting of the Am. Chem. Soc. p. 70 N (Sep. 1950)
- 35) J. Burr, C. Collins, *ibid.* p. 60 IN (sep. 1950)
- 36) R. Abams "Organic Reactions" Vol. I, 38 (1949)
- 37) C. Huggett, R. Arnold, T. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 3043 (1942)
- 38) R. Adams "Organic Reactions" Vol. I, 303 (1949)
- 39) A. Logan, J. Huston, D. Dorwarb, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2952 (1951)
- 40) J. Burr, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 823 (1951)

- 41) R. Adams "Organic Reactions" Vol II, 100 (1949)
- 42) J. Roberts *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 843 (1949)
- 43) W. Tarpey *et al.* Nuclear Science Abstracts, **4**, No. 16 732 (1950)
- 44) S. Ruben, M. Allen. P. Nahinsky, J. Am. Chem. Soc. **64**, 3050 (1942)
- 45) L. Cavalieri, G. Brown, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2246 (1949)
- 46) D. Grant, Nature **165**, 153 (1950)
- 47) A. Bothner-By, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4228 (1951)
- 48) O. Beeck, J. Otvos, D. Stevenson, C. Wagner, J. Chem. Phys., **16**, 255, 993 (1948)
- 49) J. Biegeleisen, J. Chem. Phys. **17**, 425 (1949)
- 50) J. Lindsay, D. McElcheran, H. Thode, J. Chem. Phys. **17**, 589 (1949)
- 51) A. Bothner-By, J. Biegeleisen, J. Chem. Phys. **19**, 755 (1951)
- 52) J. Biegeleisen, T. Allen. J. Chem. Phys. **19**, 760 (1951)
- 53) A. Bothner-By, L. Friedman, J. Biegeleisen, Nuclear Science Abstracts **4**, No. 16, 732 (1950),
Brookhaven National Laboratory Conference Report. BNL-44, p. 39 (1950)
- 54) E. Evans, J. Huston, J. Chem. Phys. **19**, 1214 (1951)
- 55) P. Yankwich, M. Calvin, J. Chem. Phys. **17**, 109 (1949)
- 56) A. Roe, M. Hellmann. J. Chem. Phys **19**, 660 (1951)
- 57) W. Stevens, R. Attree, Nuclear Science Abstracts **4**, No. 1, 20 (1950), Can. J. Res **B. 27**, 807
(1949)
- 58) W. Stevens, R. Attree, J. Chem. Phys. **18**, 574 (1950)
- 59) F. Daniels, A. Meyerson, Science **108**, 676 (1948)
- 60) S. Graff, D. Rittenburg, G. Foster, J. Biol. Chem. **133**, 745 (1940)
- 61) A. Benson *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1710 (1950)
- 62) J. Maloney, H. Hughes, B. Seay, Atomic Energy Document NP-1366 (1949)

(昭和27年1月28日受理)