ジアリールメタン類に関する研究 (第1報)

1,2,4-トリメチルベンゼンとフォルムアルデヒド との縮合反応*

河 合 是**, 山 崎 康 男**

Studies on Diarylmethanes (Part 1)

The Condensation Reaction of 1, 2, 4-Trimethylbenzene with Formaldehyde*

by Tadashi Kawai** and Yasuo Yamazaki**

Summary: By the condensation of 1, 2, 4-trimethylbenzene (1, 2, 4-TMB) with formaldehyde bis (tri-methylphenyl) methanes (BTMPM) are obtained. The condensation reaction in liquid phase was studied with various catalysts.

Results were summarized as follows.

1) *p*-Toluene sulfonic acid catalyst was more active than formic acid catalyst. But *p*-toluene sulfonic acid acted also as reactant, and formed a sulfonic acid ester. The molecular weight of condensate obtained by *p*-toluene sulfonic acid catalyst was somewhat higher than the molecular weight of BTMPM. On the other hand, formic acid catalyst didn't accompany such an undesirable side reaction, and the molecular weight of condensate corresponded to that of BTMPM. So formic acid was more suitable catalyst than *p*-toluene sulfonic acid. The optimum conditions using formic acid catalyst were; molar ratio (HCOOH : 1, 2, 4-TMB : HCHO) = 6~8 : 4~6 : 1, reaction temp. 100°C, and reaction time 1~2 hr. Results obtained under the above conditions were 95~100% conversion (based on formaldehyde used) and 95% selectivity.

2) Among solid catalysts studied phosphotungstic acid-silica gel, silicotungstic acid-silica gel and Amberlyst 15 were active for the condensation reaction.

3) Gas chromatogram of the condensate comprised mainly two isomeric fractions, and the ratio of these fractions didn't vary so much by reaction conditions.

4) The order of reactivity of C₆ aromatics with formaldehyde was 1, 3, 5-TMB ≫ 1, 2, 3-TMB > 1, 2, 4-TMB ≫ *m*-ethyltoluene (*m*-ET) > *o*-ET > *p*-ET. Therefore, for the production of high purity 1, 2, 4, 5-tetramethylbenzene the presence of 1, 3, 5-TMB and 1, 2, 3-TMB is unfavourable.

1 緒 言

無水ピロメリット酸は、耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気絶縁性、機械的性質などにすぐれた高分子物質、可塑剤などの原料として注目されている。

無水ピロメリット酸の製造原料である 1,2,4,5-テトラアルキルベンゼン類のうち、最も簡単なものは、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン（以下 1, 2, 4, 5-TeMB と略記する）である。この化合物は、接触改質油、キシレン異性化副生油、ナフサ分解油などの石油留分中に含まれているが、その含有量が少なく、沸点が接近した多くの異性体が共存し、これらから分離することは非常に困難である。

むしろ、近年精密蒸留により分離が可能となった 1,2,4-トリメチルベンゼン（以下 1, 2, 4-TMB と略記する）を原料として、これを 1, 2, 4, 5-TeMB に誘導することが適切である。その誘導法には、1) 1, 2, 4-TMB のメタノールによるメチル

化¹⁾、2) 1, 2, 4-TMB の不均化²⁾、3) 1, 2, 4-TMB のビストリメチルフェニルメタン（以下 BTMPM と略記する）への誘導およびその接触水素化分解³⁾などの方法がある。

1) の方法について小林ら⁴⁾は触媒の探索を行ない銀を添加したシリカ-アルミナ触媒が比較的良好な結果を与えることを報告しているが、テトラメチルベンゼンの選択率は 50~60% であり、その中の 1, 2, 4, 5-TeMB の純度は 50~60% とあまりよくない。また不均化、異性化などの副反応が比較的顕著である。

2) の方法についてもよい結果が得られておらず、1, 2, 4, 5-TeMB の純度はあまり期待できない。

3) は 1, 2, 4-TMB とフォルムアルデヒドの縮合による BTMPM の製造、およびその接触水素化分解による 1, 2, 4, 5-TeMB の製造の二段プロセスよりなっているが、縮合反応が比較的弱酸触媒で進行するので、不均化、異性化が起こり難い。また 1, 2, 4-TMB の反応性から考えておもな縮合生成物はビス (2,4,5-トリメチルフェニル) メタンであると考えられる。したがって、縮合生成物を接触水素化分解して得られるテトラメチルベンゼンは 1, 2, 4, 5-TeMB に富んでいることが

* 昭和 47 年 9 月 28 日受理

** 東京都立大学工学部 (158 東京都世田谷区深沢 2-1-1)
Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University (2-1-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158)

期待される。この方法は古くから知られているが、特許が多く、明確な記載がなされていない。また既報の二、三の論文についても反応条件の検討は十分とはいえず、縮合生成物の異性体組成についても一致した結果が得られていない。

本研究は、1, 2, 4-TMB とフォルムアルデヒドの縮合反応について、触媒の探索および詳細な反応条件の検討を行ない、さらに一連の C₆ 芳香族炭化水素の反応性について調べたものである。

2 実験

2.1 試 薬

1, 2, 4-TMB は市販特級品を使用した。ガスクロマトグラフィー分析の結果、純度は 99.5% であった。

フォルムアルデヒド源としては、パラフォルムアルデヒドの市販一級品をそのまま使用した。亜硫酸ナトリウム法による純度は 95.5% であった。

p-トルエンスルホン酸は市販一級品を減圧下 100~110°C で脱水乾燥して使用した。純度は 92%。

ギ酸は市販特級品 (Merk 社製) をそのまま使用した。Amberlyst 15 は Rohm & Hass 社製のもので、H 型のものを 40 メッシュ以下に粉碎して使用した。

2.2 実験法

四ツ口フラスコに所定量の 1, 2, 4-TMB とパラフォルムアルデヒド、触媒および n-デカン (変化率測定のための標準物質) を入れる。あらかじめ、所定の反応温度より約 50°C 高く加熱しておいた油浴に浸し短時間で所定の反応温度になるようにした。これに要する時間は約 2 分以内であった。反応物が所定の温度に達したときを反応開始時間とし、激しいかくはん下に反応させた。所定の反応時間に達したら、水を加えて反応停止を行なった。

2.3 分析法

2.3.1 フォルムアルデヒド

水を加えて反応を停止させ、冷却後、過剰の 1/10 N 亜硫酸ナトリウム水溶液を加えて生成してくる水酸化ナトリウムを中和滴定により定量した。この際、室温においては p-トルエンスルホン酸は、パラフォルムアルデヒド、n-デカン、芳香族炭化水素と個々には反応しないこと、さらに炭化水素の存在が滴定に影響を及ぼさないことを前もって確認した。

2.3.2 1, 2, 4-TMB および BTMPM 類

反応停止後、油層を次の条件でガスクロマトグラフィーにより分析した。

1, 2, 4-TMB, n-デカンについては、アピエゾングリース L 3 m, 温度 130°C, 水素キャリアー 88 ml/min, TCD で行なった。

BTMPM に対しては、内部標準として 1,1-ビス (2,4-ジメチルフェニル) エタンを加えて、アピエゾングリース L 3 m, 温度 240°C, 水素キャリアー 158 ml/min, TCD で行なった。

3 結果と考察

3.1 p-トルエンスルホン酸を触媒とする縮合反応

3.1.1 反応温度

1, 2, 4-TMB とフォルムアルデヒドのモル比を 4:1, 触媒

Fig. 1 Effect of Temperature

量を 1, 2, 4-TMB に対して 10 wt%, 反応時間 4 時間に固定して反応温度の影響を調べた。その結果を Fig. 1 に示した。

炭化水素基準変化率は理論量の 2 mol を基準にして次のように定義した。

$$\text{炭化水素基準変化率} = 1, 2, 4\text{-TMB の減少率} \\ \times \text{モル比} \times 1/2 \times 100 (\text{mol}\%)$$

このように定義すると副反応が全くない場合、炭化水素基準変化率はフォルムアルデヒド基準変化率と一致するはずである。しかし、一連の実験において両者は必ずしも一致せず、フォルムアルデヒド基準のほうが変化率が大きかった。

その理由として次のことが考えられる。

a) 生成した BTMPM がさらにフォルムアルデヒドと反応して高次の縮合反応生成物を与える。このような場合、1, 2, 4-TMB とフォルムアルデヒドの化学量論的な反応モル比は 2 以下になる。

b) ベンジルアルコールによるベンゼンまたはトルエンのベンジル化反応についての嶋尾の研究結果⁹⁾ から予想されるように、中間体として生成するトリメチルベンジルアルコール (以下 TMBA と略記する) が p-トルエンスルホン酸の存在で次ページに示すような反応を起こすことが考えられる。

一連の実験において反応時間が長い場合、炭化水素基準変化率とフォルムアルデヒド基準変化率がほぼ一致した。このことは次ページに示した一連の副反応の関与が大きいことを示唆している。

縮合反応生成物から各成分を分離し、物質収支をとって検討したところ炭化水素基準変化率のほうが、よりよく物質収支を反映しており物質収支から計算した変化率との差は 4% 以内で一致した。したがって、以後は炭化水素基準変化率のみで表示し、単に変化率と呼ぶ。また炭化水素基準選択率を次のように定義し、以後単に選択率と呼ぶ。

$$\text{炭化水素基準選択率} = 2 \times \frac{\text{BTMPM の生成モル数}}{1, 2, 4\text{-TMB の変化モル数}} \times 100 (\text{mol}\%)$$

Fig. 1 に示したように 70°C 以上で変化率は急激に増大している。これは触媒の p-トルエンスルホン酸が、70°C 以下では 1, 2, 4-TMB にあまり溶解しないためである。選択率は

Symbols are the same as Fig. 1.
Cat.: *p*-toluenesulfonic acid (10 wt% of 1, 2, 4-TMB),
Temp.: 80°C, Time: 15 min

Fig. 2 Effect of Molar Ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO)

Symbol are the same as Fig. 2.
Molar ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO): 4.0,
Temp.: 80°C, Time: 15 min
Fig. 3 Effect of *p*-Toluene-sulfonic Acid Concentration

conv.: △ (70°C), ⊙ 90°C
select.: ▲ (70°C), ● 90°C
Cat.: *p*-toluenesulfonic acid (10 wt% of 1, 2, 4-TMB),
Molar ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO): 4.0,
Temp.: 70°C and 90°C

Fig. 4 Effect of Reaction Time

Symbols are the same as Fig. 1.
Cat.: *p*-toluenesulfonic acid (10 wt% of 1, 2, 4-TMB)
Temp.: 90°C, Time: 30 min,
Molar ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO): 4.0

Fig. 5 Effect of Addition of Water

Cat.: Formic acid
Molar ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO): 4.0
Molar ratio (HCOOH/1, 2, 4-TMB): 1.5
Fig. 6 Effect of Reaction Temperature

● 80°C, ○ 90°C, ⊙ 100°C
Cat.: Formic acid
Molar ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO): 4.0
Molar ratio (HCOOH/1, 2, 4-TMB): 1.5
Fig. 7 Relation between Conversion and Selectivity

温度の上昇とともに若干減少した。一方、*p*-トルエンスルホン酸の分解を防ぐために反応温度は 110°C 以下が望ましい。

3.1.2 モル比 (1, 2, 4-TMB/HCHO)

結果を Fig. 2 に示した。変換率、選択率ともに、モル比の

増大とともに増加するが、モル比 6 以上では、ほぼ一定になった。

3.1.3 触媒量

結果を Fig. 3 に示した。触媒量の増大とともに変換率は増

Cat.: Formic acid
Molar ratio (HCOOH/1, 2, 4-TMB): 1.5
Temp.: 100°C

Fig. 8 Effect of Molar Ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO)

Molar ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO):
● 2.0, ○ 3.0, ● 4.0, ⊙ 5.0
Molar ratio (HCOOH/1, 2, 4-TMB): 1.5
Cat.: Formic acid, Temp.: 100°C

Fig. 9 Effect of Molar Ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO) on Selectivity

大するが、その割合は 1, 2, 4-TMB に対し 10~15 wt% までが大きい。一方、選択率は触媒量の増加につれて減少した。

3.1.4 反応時間

結果を Fig. 4 に示した。変化率は反応時間とともに増大するが、温度の依存性が大きいことがわかる。選択率は反応初期において低く、時間の経過または変化率とともに向上するのは、3.1.1 b) で述べた理由によるものと思われる。

3.1.5 触媒含水率

p-トルエンスルホン酸は吸湿性である。そこで含水率の影響を調べるために反応系に水を存在させ、変化率と選択率の推移を調べ、その結果を Fig. 5 に示した。添加した水の量は触媒含水率の形で表わした。

含水率の増加とともに変化率は急激に、選択率は若干低下した。

3.2 ぎ酸を触媒とする縮合反応

3.2.1 反応温度

1, 2, 4-TMB とフォルムアルデヒドのモル比 4, ぎ酸と 1, 2, 4-TMB のモル比 1.5 に固定して反応温度の影響を調べた。その結果を Fig. 6, 7 に示した。Fig. 6 から明らかのように変化率に与える温度の効果は非常に大きい。また Fig. 7 に示したように変化率の増大とともに選択率が上昇し、反応温度のいかにかわらず変化率と選択率との間には相関が認められた。反応温度 100°C というのは還流下での反応であり、操作がやりやすく、しかも選択率も悪くならないので反応温度としては 100°C がよいことがわかった。

Cat.: Formic acid
Temp.: 100°C
Molar ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO): 4.0

Fig. 10 Effect of Concentration of Catalyst

Symbols are the same as Fig. 1
Cat.: Formic acid, Temp.: 100°C,
Time: 2.0 hr,
Molar ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO): 4.0
Molar ratio (HCOOH/1, 2, 4-TMB): 1.5

Fig. 11 Effect of Formic Acid Concentration

3.2.2 モル比 (1, 2, 4-TMB/HCHO)

モル比の影響は Fig. 8 から明らかのように非常に大きく、モル比の増加とともに変化率は増大する。選択率に及ぼすモル比の影響は Fig. 9 から明らかのようにほとんどないと考えられる。この変化率と選択率との関係は Fig. 7 とよく対応してゐる。

3.2.3 触媒量 (HCOOH/1, 2, 4-TMB モル比)

結果を Fig. 10 に示した。変化率のモル比に対する依存性は非常に大きく、モル比 1.25 以上では反応は比較的すみやかに進行する。選択率に与えるモル比の効果は Fig. 7 とよく対応しており、選択率が触媒量によって影響されないことが明らかとなった。

3.2.4 水分の影響

縮合反応における水分の影響を調べるために、反応系に水を加えて実験を行ない、その結果を Fig. 11 に示した。変化率は含水率の増大とともに著しく低下し、その傾向は *p*-トルエンスルホン酸触媒の場合よりも顕著である。また選択率も徐々に低下する。

これらのことから明らかのように、水を含まないぎ酸を使用することが必要である。

3.3 固体触媒

固体触媒を使用するときの利点は、反応生成物と触媒との分離が容易であること、触媒の回収が可能でリサイクル使用できることなどが考えられる。また縮合反応を連続的に行なうためには固体触媒を使用することが望ましく、生成する水も蓄積されないなど有利な点も多い。そこで種々の固体触媒の活性について、バッチシステムで比較検討し、その結果を Table 1 に示した。

Table 1 から明らかのように活性のある固体触媒は、りんタングステン酸—シリカゲル、ケイタングステン酸—シリカゲル、および Amberlyst 15 であった。

Amberlyst 15 について反応温度の影響を調べた結果を Fig. 12 に示した。活性は *p*-トルエンスルホン酸やぎ酸と比較し、あまり大きくない。しかし、選択率は約 80% であり、ほぼ *p*-トルエンスルホン酸触媒の結果に匹敵した。

Table 1 Activity of Solid Catalysts

Reaction conditions;

Temp.: 90°C, Molar ratio (1, 2, 4-TMB/HCHO): 4.0

Time: 30 min

Catalyst	Conversion (mol%)	
	10 wt% cat. of TMB	20 wt% cat. of TMB
15% Phosphotungstic Acid-SiO ₂	12.1	14.9
30% Phosphotungstic Acid-SiO ₂	15.4	25.8
15% Silicotungstic Acid-SiO ₂	11.6	17.6
30% Silicotungstic Acid-SiO ₂	1.1	2.6
Amberlyst 15	12.9	19.0
Phosphoric Acid-Diatomaceous earth	4.1	11.4
Silica Gel (720 m ² /g)	1.8	2.7
Activated Alumina	0	0

3.4 液相縮合反応における触媒の選択

これまでのデータからも明らかのごとく、触媒活性の大きさは、*p*-トルエンスルホン酸>ぎ酸>Amberlyst 15 の順であった。

生成物の平均分子量を氷点降下法により測定したところ、*p*-トルエンスルホン酸の場合、BTMPM の分子量 252 に対し、276 (90°C, 30 分の縮合物) および 320 (100°C, 30 分の縮合物) で生成物中に高次の縮合物が含まれていることを示唆した。なお、色相は薄黄から黄かっ色であった。また *p*-トルエンスルホン酸は、3.1.1 b) に示したような副反応を起こす。ぎ酸を触媒とした場合の分子量は 252 (100°C, 1.5 時間の縮合物) で BTMPM の分子量と一致した。色相は無色であった。ぎ酸触媒はエマルジョンの問題がないこと、ぎ酸に対する芳香族炭化水素の室温における溶解度が小さくぎ酸の分離が容易であること、さらに沸点での反応においてもよい結果を与えるので操作がやりやすいなどの特色を持っている。

Amberlyst 15 の場合、選択率が *p*-トルエンスルホン酸の場合と類似しており、色相も悪く高次の縮合物が生じているようであった。しかし、固体触媒の場合には、流通系に適用できるなど利点も多い。

3.5 縮合物の異性体組成

1, 2, 4-TMB とホルムアルデヒドとの縮合反応生成物は、Fig. 13 に示したようなガスクロマトグラムを与える。別報⁹⁾に述べるようにピーク (I)、ピーク (II) はいずれも BTMPM であることが IR, NMR スペクトル測定の結果からわかった。ピーク (III) および (IV) は無視できるほど小さかった。

I/(I+II) のピーク面積比は、変化率の増加につれて大きくなる傾向がみられた。そこで I/(I+II) のピーク面積比と変化率の関係の調べ、その結果を Fig. 14 に示した。I/(I+II) は触媒の種類により変化し、反応条件によっては変化しないことがわかった。ふっ化水素触媒のデータは -45°C と -20°C, 反応時間は 15~30 分で行なったものである。

I/(I+II) のピーク面積比が、反応時間の経過または変化率の増大につれて大きくな

Symbols are the same as Fig. 1

Cat.: Amberlyst 15

(10 wt% of 1, 2, 4-TMB)

Time: 4.0 hr, Molar ratio

(1, 2, 4-TMB/HCHO): 4.0

Fig. 12 Effect of Reaction Temperature

Column: Apiezone Grease L 3 m, Temp.: 240°C

Detector: TCD, Carrier: H₂, 158 ml/min

* DXE (1, 1-bis (2, 4-dimethylphenyl) ethane) was used as internal standard.

Fig. 13 Gas chromatogram of Condensates

るのは、縮合物 (II) が反応系において異性化または不均化するることによるものか検討した。粗縮合物をメタノールで4回再結晶して得られるピーク (II) のみからなる BTMPM (5.01 g) を 1, 2, 4-TMB (25.29 g) および *p*-トルエンスルホン酸 (5.20 g) と 90°C で反応させたところ、2時間後においてもピーク (I) の生成は認められなかった。すなわち、縮合生

○ Amberlyst 15; ○ Formic acid;
● *p*-toluenesulfonic acid;
○ Hydrogen fluoride

Fig. 14 Product Distribution vs. Conversion

○ 1, 2, 4-TMB, △ *m*-ET,● *o*-ET, ○ *p*-ET

composition of feed (%):

p-ET (17.3), *m*-ET (34.6),*o*-ET (9.3), 1, 2, 4-TMB (38.3)Cat.: *p*-toluenesulfonic acid (10 wt% of Aromatics)

Molar ratio: (1, 2, 4-TMB: mix-ET: HCHO)=2:2:1

Temp.: 90°C

Fig. 15 Competitive Reaction of 1, 2, 4-TMB and Ethyl Toluene

Table 2 Condensation Reaction of C₉ Reformate with Formaldehyde
Reaction conditions;
Temp.: 100°C,
Molar ratio (HCOOH : Aromatics : HCHO)=7 : 4 : 1
Time : 1.5 hr

Component	Composition of Feed	Composition after Reaction	Conversion (mol%)
<i>m</i> - & <i>p</i> -ethyltoluene	20.5	29.7	27.0
<i>o</i> -ethyltoluene	7.1	11.6	16.1
1, 3, 5-trimethyl benzene	10.4	0.9	95.8
1, 2, 4-trimethyl benzene	50.9	45.8	54.5
1, 2, 3-trimethyl benzene	7.8	6.1	60.0
Others	3.3	5.9	6.5~16.7

成物の異性化または不均化が起こらないことが推定された。

3.5 C₉ 芳香族炭化水素のフォルムアルデヒドとの反応性

1, 2, 4-TMB とフォルムアルデヒドとの縮合反応を C₉ リフォーマートに応用した結果を Table 2 に, また 1, 2, 4-TMB とエチルトルエン (以下 ET と略記する) 類との競争反応の結果を Fig. 15 に示した。Table 2, Fig. 15 から明らかに C₉ 芳香族炭化水素の反応性に大きな差異があり, 反応性は 1, 3, 5-TMB ≫ 1, 2, 3-TMB > 1, 2, 4-TMB ≫ *m*-ET > *o*-ET > *p*-ET の順であり, 芳香族炭化水素の塩基性の強さと相関していることがわかった。

原料の 1, 2, 4-TMB 中に不純物として 1, 3, 5-TMB および 1, 2, 3-TMB が存在すると, 1, 2, 4-TMB よりも反応性が大きいために, 優先的にフォルムアルデヒドと縮合し, これは水素化分解で, それぞれ 1, 2, 3, 5-TeMB と 1, 2, 3, 4-TeMB を生成するので高純度 1, 2, 4, 5-TeMB を得る上には好ましくない。

4 総 括

1, 2, 4-TMB から 1, 2, 4, 5-TeMB を合成することを目的

とし, 1, 2, 4-TMB とフォルムアルデヒドとの縮合反応について研究を行なった。結果を総括すると次のとおりである。

1) 縮合反応触媒として, *p*-トルエンスルホン酸, ぎ酸および固体触媒について検討を行なった。固体触媒では, リンタングステン酸—シリカゲル, ケイタングステン酸—シリカゲルおよび Amberlyst 15 が活性を示した。

触媒活性は *p*-トルエンスルホン酸 > ぎ酸 > Amberlyst 15 の順であった。変化率, 選択率および反応操作の上からぎ酸触媒が最もよいと考えられた。最適条件は, 温度 100°C, モル比 (HCOOH : 1, 2, 4-TMB : HCHO) = (6~8) : (4~6) : 1, 反応時間は 60~120 分である。この条件下における変化率は 95~100%, 選択率は約 95% であった。生成物の色相は無色であり縮合物異性体の生成も少なく, 分子量測定の結果も高次の縮合反応が起こっていないことを示した。

2) C₉ 芳香族炭化水素とフォルムアルデヒドとの反応性は, 1, 3, 5-TMB ≫ 1, 2, 3-TMB > 1, 2, 4-TMB ≫ *m*-ET > *o*-ET > *p*-ET の順であった。縮合原料の 1, 2, 4-TMB 中に, 1, 3, 5-TMB と 1, 2, 3-TMB が存在すると, 1, 2, 4-TMB よりも反応性が大きいので, 高純度 1, 2, 4, 5-TeMB を得るには好ましくない。

(昭和 46 年 11 月 石油学会第 14 回研究発表会において一部講演)

文 献

- 1) 日特公 昭 41-20340; 41-20341.
U.S. 2,756,261; U.S. 2,447,599.
- 2) U.S. 2,848,511.
- 3) Brit.766,498; Neth. 96,232; Hendrickson, J.G., Wadsworth, F.I., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, (6), 877 (1958); Mironov, G.S. et al., *Zh. Prikl. Khim.*, **39**, (7), 1614 (1966); *Chem. Abst.*, **73**, 5647 h.
- 4) 小林清次ら, 石油誌, **13**, (10), 775 (1970).
- 5) 嶋尾一郎, 日化, **88**, (12), 1311 (1967).
- 6) 石油誌, 投稿中.