イオン重合の高真空系装置

浅 見 柳 三*

1. は じ め に

理論と実験とは共存性であるとしても、むしろ実験技術の飛躍が理論の進歩を導く方が多いように思われる。このことを重合反応の身近な分野にふり返ると最近におけるアニオン重合の理論的發展はその好例で、その実験方法の確立によって理論が保証されつつある。たとえば Szwarc らが“Living polymer”を見出したのもそれに見あう実験技術があったからであり、その直後に多くの研究者の追試がその研究方法を軽視した限り成功していなかったようである。このことについては、その後著者が Szwarc 派の一員として実際にアニオン重合の研究に従事して初めてそのむずかしさを知った。現在ではアニオン重合における高真空技術の利用は一般的には常識となっており、その精度がその導かれた理論の価値を握っているといつて過言でない。ここではこのような立場よりイオン重合における高真空系実験の実験技術について、最近の文献とともに著者の経験を混えて紹介する。しかしカチオン重合の実験法については最近出版された Plesh¹⁾ 編の“The Chemistry of Cationic Polymerization”の巻末にとくにページをさいてあるし、高分子実験学講座²⁾にも紹介されている。カチオン重合ではより高い精度を必要とするときは高真空系であることが好ましいことは当然であるが、特別でない限り高真空系を必要としないためあまり使われていないようである。したがって、ここではもっぱらアニオン重合に適用される高真空系を主題として進めることにする。

2. 高真空系装置の必然性とその意味

なぜ重合反応においても高真空系装置が必要となるのか？ これまでのラジカル重合でも、その高重合反応機構の発展期において酸素の除去を高真空系（この場合大体 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg）で行なって再現性に成功している。しかしこの場合、水分についてはあまり神経を使っていないようである。一方イオン重合系についてみると、カチオン重合では水分や酸素に対して寛大であり、

場合によっては水分が助触媒として作用するためその存在が望まれることもあるくらいであり、酸素（あるいは空気）も重合過程に致命的とはならないと考えられている。これに対しアニオン重合ではいかにどの水分も致命的であり、微量の酸素もアニオン重合にとっては破壊的に作用することである。このためにアニオン重合においてはとくに水分および酸素を除くために高真空系装置 ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ mmHg) が必要となってくる。ここで注意すべきはこの水分、酸素を除くための高真空性の意味である。これはこの操作によって重合容器中のあらゆる気体、酸素、水素、窒素および水蒸気（水は水蒸気となっている）を除くことであり、これらの真空度到達後の実際の重合ではその容器の気相はその使用溶媒のその温度の蒸気圧で満されていると認識すべきである。したがって溶媒中やモノマー中の水分は普通の脱水法で除くのであって、この真空系そのものでは除けない。これについては後ほど理解できる。固体触媒反応などで行なう気体吸着実験はさらに高真空 (10^{-8} mmHg) になり、実際の研究はこの真空下で行なうのであるが、ここでいう重合実験の場合は、さきに述べたように溶媒蒸気圧下であって“高真空下の実験”ではないのである。このためもあるが現在のところだいたい 10^{-6} mmHg までぐらいが目標とされている。

3. 高真空系実験の基礎操作

3-1. 高真空ライン

$10^{-5} \sim 10^{-6}$ mmHg を標準とした高真空系の配図の一例を第 1 図に示した。これは Morton ら³⁾ の例であるが、Szwarc らも同じであり、イギリス系、アメリカ系の代表的なものである。絶対必要なものは油真空ポンプ、($10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg)、拡散ポンプ（水銀の方が油拡散より使われている）、液体窒素トラップ、圧力計（マクレオッド真空計は普通であるが、最近 10^{-3} mmHg 以下読める回転式のものが試作されており、非常に便利である。このほかピラニ真空計も併用すればさらに良い）である。メインラインからサイドアームを出し、真空コックを経て共通ジョイントにつながる。共通ジョイントは普通 $12/30 \sim 15/30$ ぐらいでその取付け数は各自の要求

* Ryuzo ASAMI 名古屋工業大学教授・工博
High Vacuum Systems for Ionic Polymerization

全に着色した THF をつくらねばならない。着色に成功した溶剤は第 1 図の溶剤だめとして長時間高真空系に保持され、溶剤などの蒸留はすべてこれ以後は大気にふれないことになる。ラジカルアニオン着色法を利用できない一般の炭化水素溶剤は、Na-K 合金などの新鮮な表面が認められる状態で高真空ラインに保持すればよい。液体モノマーも溶剤に準じて精製されるが、脱水剤には CaH_2 しか用いられない。 CaH_2 粉末共存のまま高真空ラインでカキマゼ脱水され、そのまま容器に（たとえば第 3 図 (a)、第 4 図 (b) など）蒸留できる。溶剤およびモノマーの蒸留仕込みであるが、その例を第 4 図 (a)、(b) で示した。低沸点溶剤 (bp₇₆₀: 大体 150°C 以下) では採取容器をドライアイス浴 (−78°C) で冷却するのみで短時間に蒸留ができる。スチレンのような高沸点モノマーはジュワ型のトラップコンデンサー ((b) の c_1 , c_2) を用い液体窒素またはドライアイスで蒸留速度を上げることができる。この場合でもスチレン留を沸点以上 (高真空であるため沸点はずっと低くなっている) に暖めれば効果的である。

a) 溶剤の蒸留

b) スチレンモノマーの蒸留

第 4 図 溶剤およびモノマーの蒸留³⁾

以上の操作で示したことは、実験者に最小限の熔接や熔封のガラス細工の必要性を要求する。場合によっては容器もすべて自作しているが、この場合仕上後の作品にピンホールがあるかどうかを調べるためのテスラコイル

が市販されているのでぜひ備えなければならない。高真空系に連結した容器を完全に乾燥排気するためによく大きなバーナーの炎で全体をあぶることがあるが、これを“flaming”あるいは“baking”という。

4. 実際のアニオン重合実験例

4-1. 開始剤カルボアニオン、ラジカルアニオンおよび“Seeding”

4-1-1. *n*-ブチルリチウム (BuLi)

純粋な BuLi は Di (*n*-Butyl) Hg と金属 Li の反応でもつくられるが、普通は *n*-ブチルブロマイドと金属 Li との反応でつくることが多い。エーテルを溶剤として低温で反応を行なえば定量的に BuLi ができる。しかし副成した LiBr はエーテルに可溶となって共存し、この LiBr は重合には有害となることがある。たとえばスチレンは LiBr を共存した BuLi では重合しないことが見出された⁴⁾。したがって LiBr を完全に除いた純粋な BuLi は第 5 図の装置でつくられる。この場合エーテルを蒸留除去し、ベンゼン置換でベンゼン可溶性の BuLi のみを容器 A に集める。初めからベンゼン溶剤中でこの反応を行なってもよいようであるが収率が悪く、かつ生成 LiBr は超微細となっているため完全口過には困難を伴う。*n*-ヘキサン溶剤などでも同じことである。

第 5 図 *n*-BuLi の精製⁴⁾

4-1-2. ナトリウムナフタレン (Na-Naph)-THF

Na-Naph-THF の一例を第 6 図に示す。A に一定濃度のナフタレン-THF 溶液をつくり C より金属 Na の

第 6 図 ナトリウムナフタレン-THF 溶液の調製³⁾

厚片を計算量より過剰に入れ封ずる。高真空中到達後真空中に吸引しながらBを小さい火で熱するとNaの蒸着膜がDにでき上る。B部を切り取りEを熔封した後Aのブレイクシーンを破ってAをD上で反応させてNa-Naphをつくる。反応完結後の緑色の溶液はガラスフィルターFを通してGに集めHで溶封する。

4-1-3. "Seeding"

高重合性のないモノマーは過剰の金属アルカリとの反応ではきわめて低分子量のカルボジアニオンになり、これがアニオン重合開始を有するときは"Seed" "種"としてアニオン重合に利用される。たとえば α -メチルスチレン、1,1ジフェニルエチレンなどである。その他ブタジエン、イソプレンでも"Seed"をつくることがある。これはリビングポリマーの"種"となる。第7図に α -メチルスチレン4量体ジアニオンをつくる装置をあげる。原則的には第6図と同じであるが熔融金属Naを毛細管部を通してろ過清浄するように工夫してある。このようにしてでき上った"Seed" α -メチルスチレン4量体-THF溶液は第8図によつて幾本かの小アンプルに分離される。

第7図 α -メチルスチレン4量体の調製

第8図 開始剤溶液の分配法³⁾

4-2. アニオン重合

アニオン重合は溶剤およびモノマーによって重合速度に大差があり、したがって重合速度の測定にはその速さにしたがって (a) "Capillary flow" (b) "Batch stirr flow" (c) "Dilatometry" に分れそれぞれ装置の工夫がなされている。

(a) Capillary flow の一例を第9図に示した⁶⁾。このCapillary flow ではリビングポリマー "Seed" 溶液とモノマー溶液を以上の高真空中で調製し、装置全体が再び高真空中で完全排気された後純窒素で置換し、ブレイクシーンを破り窒素圧力下で両液の流量を調節することになる。これらの方法によって測定された数多くの k_p , k_{12} などはずでに周知のところである。(b) "batch" 法の一例は第10図である。この装置は開始剤溶液にモノマー溶液を滴下する方式で、そのさい毛細管ノズルよりの吹込みでモノマー添加を均一にするように工夫してある。フィルターはブレイクシーンの破片が毛細管に入らないようにするためわざわざつける。単分散ポリマーの合成によく利用される。重合速度がもう少し遅いときは

第9図 "Capillary flow" 装置

第10図 重合反応装置

カキマゼ混合後、全溶液を細分割し重合速度を測定できる。(c) のディラトメーターを利用して速度を測定する一例を第 11 図に示した⁷⁾。要点は (b) と同じで、モノマー・開始剤の混合後ディラトメーターに適量を取り、熔封後容積変化を読み取る。第 11 図はとくに “Batch” 法も併用できるようになっている。

第 11 図 “Dilatometry” 装置⁷⁾

これらの装置によったアニオン重合の結果についてはリビングポリマー重合としてたびたび紹介されているのでここでは省略する。重合反応ではないが、リビングポリスチレン-アントラセン “Charge transfer complex” の解離定数測定に使用した装置を第 12 図に示す⁸⁾。こ

第 12 図 重合速度測定装置⁸⁾

の “Complex” に C¹⁴-アントラセンを添加し、その交換速度を測定する方法であるが、全系をいったん高真空にした後純窒素置換し、その加圧下で一定時間ごとに試料を一定量ずつ取り出せるように工夫したものである。したがって、この装置も “Batch” 法による重合速度測定に利用できる。

以下重合反応ではないがアニオン重合に関連した真空系の実験方法をいくつかあげる。

4-3. “Vacuum viscometer”

Morton らが非極性溶媒中でのリビングポリマーの会合 (ポリスチレン、ポリイソブレンなどについて) を実証するためにリビング状態での粘度測定に

第 13 図 “Vacuum viscometer”⁹⁾

用いた “Vacuum viscometer” を第 13 図に示した⁹⁾。リビング状態での流下時間を t_a とし、微量の停止剤で “killing” した後の同じ溶液の流下時間を t_b とすると会合数 N に関して $t_a/t_b = N^{3.4}$ が成立することを確かめ、これより正確な N を測定した。その結果を第 1 表、第 2 表で示した。第 2 表ではとくにこの会合の解離定数 K_1 およびその温度依存性の測定にも成功し、第 3 表のようにイソブレンのアニオン重合の各定数を決定したことはみごとといわざるをえない。このようなことはこれまで述べたような高真空系実験の効果を十分に発揮した結果であるといえる。

第 1 表⁹⁾ ポリスチリルリチウムのベンゼン中の会合 at 25°C

流下時間 sec.		[RLi] ₀ , (mol/l × 10 ³)	[M], (mol/l)	v_2	N
活 性 ポリマー	不 活 性 ポリマー				
6050	525	5.84	5.00	0.45	2.03
4630	400	2.66	3.90	0.35	2.03
1030	98.1	1.39	2.75	0.25	1.99
825	81.1	1.23	2.80	0.21	1.98
5770	560	0.23	1.75	0.11	1.99

ポリスチレン Me=18,000

第 2 表⁹⁾ ポリスチリルリチウムの会合の温度効果

[RLi] ₀ , (mol/l × 10 ³)	30°C		40°C		50°C	
	N	$K_1 \times 10^4$	N	$K_1 \times 10^6$	N	$K_1 \times 10^5$
1.30	1.987	4.4	1.968	2.84	1.910	2.32
1.47	1.986	5.9	1.965	3.71	1.916	2.38
1.33	1.987	4.5	1.966	3.19	1.906	2.62
1.10	1.985	5.2	1.958	3.96	—	—
2.08	1.988	6.2	—	—	—	—
1.60	1.984	8.4	—	—	—	—
1.00	—	—	1.957	3.98	—	—
3.50	1.991	5.9	1.973	3.76	1.943	2.50
Average		5.4				2.45

n-ヘキサン中

第3表⁹⁾ ヘキサン中のイソブレン重合

	30°C	40°C	50°C
$k_1 \times 10^5, \text{ min.}^{-1}$	5.2	15.7	50.8
E_a (見掛上) kcal/mol		22.6 ± 0.4	
N	1.985	1.962	1.905
$K_1 \times 10^6$	0.54	3.72	24.5
$[\text{RM}_j\text{Li}] \times 10^5 \text{ mol/l}$	1.85	4.57	11.80
$k_p \text{ l/mol/sec.}$	4.7	5.7	7.2
$\Delta H_1, \text{ kcal/mol}$		37.4 ± 0.8	
$E_p \text{ kcal/mol}$		4.1 ± 0.4	

$$[\text{RLi}]_0 = 1.24 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$$

4-4. アニオン重合系の電導度測定

アニオン重合の成長種がイオン対かフリーイオンであるかの問題にたいして電導度の測定は非常に重要な役割を持っているが、現在までの測定例はまれである。第14図は Worsford らが Na-Naph による THF 中のスチレンの重合で電導度測定に用いた装置である¹⁰⁾。彼らは同時にスチリルアニオンの濃度を光学セル(後出)によって測定し解離定数 $K = 1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ を求めた。この値は貴重な値であり多くの人々によって利用されている。

第14図 電導度測定装置¹⁰⁾

4-5. 可視吸収スペクトル法

アニオン重合の成長種であるカルボアニオンは一般に色を有し、したがって可視部に特有の吸収を示す。この吸収曲線を測定することによって、そのカルボアニオンの性質や化学変化を知るとともに、それに特有の最大吸収波長(λ_{max})の吸光度(D)を測定することによって実際に生きているカルボアニオンの濃度をも知ることができる。このため第15図(a), (b)のような特殊用の光学セルが工夫され大いに利用されている¹¹⁾。セルは普通石英でできている

第15図 真空用光学セル

が可視部のみを測定するにはガラス製でもよい。(a)でセルの構成を示したが、幅1cm、厚さ約2mmのセル中に厚さ約1.9mmの板(スペーサー)が自由に出し入れできるようになっている。スペーサー付で測定すると

第4表 カルボアニオンの λ_{max} , ϵ

RM (Solvent)	λ_{max} (m μ)	ϵ	Color
Phenyl Li (THF)	292	2.88	pink
Benzyl Li (THF)	330	3.98	red
" Na (")	355	4.08	"
P-Styrene Li (Benzene)	333	—	
" Li (THF)	335	4.00	red
" Na (Benzene)	335~40	—	
" Na (THF)	343	4.06	red
P- α -MeSt Li (THF)	340		"
" Na (THF)	350		"
" K (THF)	338	4.26	"
P-Butadiene Li (Benzene)	276		yellow
" Li (THF)	280		
" Na (Benzene)	300 (Isomerized)		
" K (THF)	375		
P-Isoprene Li (Hexane)	276		
" Li (THF)	280		
" Na (Hexane)	306 (Isomerized)		
" K (THF)	280 (Weak)		

きは液層は $(2.0 - 1.9) = 0.1 \text{ mm}$ になる仕かけである。なぜこのようにするかはつぎで説明される。吸光度 D は $D = \epsilon lc$ で表わされ、ここで一般にカルボアニオンの ϵ (吸光係数) $\approx 1 \sim 2 \times 10^4$ 程度であるから D が 2 または 3 をこえない範囲で測定するには $lc \approx 10^{-4}$ となり、 $l = 1 \text{ cm}$, すなわち 1 cm のセルでは $c = 10^{-4} \text{ mol/l}$ であるが、このようなカルボアニオン濃度は滴定では測定できない。 $l = 0.1 \text{ mm}$ として $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$ の溶液になりここにおいて適切な曲線が書けることになる。このような特殊セルによって測定された代表的カルボアニオンの ϵ と λ_{max} 値を第 4 表^{11)~13)} に示した。このように一度 ϵ が求まっておれば、あとは非常に希薄なカルボアニオン濃度についても光学的に濃度計算が可能になる。Szwarc らはこれを利用して $c = 10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度の濃度を定めそのさいの k_p の測定に成功した¹⁴⁾。その他詳しいことは文献を参照されたい。

4-6. 活性末端濃度滴定法

アニオン重合で開始剤濃度や活性末端濃度を知ることには大切であり、前項にあげた光学的な方法もその一例である。このほか濃度の大きいときは直接真空系で滴定する方法がある。第 16 図⁵⁾ (a) は Morton らの使用した装置であり、開始剤の破壊割合や重合後のスチリルアニ

第 16 図 真空ビュレットおよび滴定コック⁵⁾

オン濃度の測定に用いられた。幸いカルボアニオンは着色しているため滴定はアルコール（高沸点）で滴定し終点では消色するから便利である。(a) の L 部の詳細はわからないが、(b) は滴定コック部分の一工夫であり、管外より磁石で操作する。このほか真空系で電位差滴定的に測定する方法もあるが詳細はわからない¹⁵⁾。よく普通用いられる方法は重合を水またはアルコールで停止させ、その際に生成したカセアルカリを滴定して活性末端濃度を定めるが、この場合は系中にすでになんらかの原因で停止されていた分まで計算されていることになって好ましくない。これに対して停止を CH_3I や n -ブチルブロマイドなどで行ない、この場合カルボアニオンのみによって生成したハライドを滴定した方がより正確であり、これをアルカリ滴定と比較した方がよい。なお末端濃度の測定と関係ないが、アニオン重合を停止させる際に、空気中でブレイクシーンを破壊すると酸素によって重合は停止するが、この場合、特殊な例では CH_3I で停止させた場合に比べて重合度の低下を起こす原因となることがあるから注意すべきである¹⁶⁾。簡単な停止法として、このときはブレイクシーンの毛細管部上を停止剤溶液で満した後に破壊すればこれらの溶液によって光に停止され、酸素による重合度変化を防げるので念のために付け加える。

4-7. グラフト、ブロック、星型ポリマーの合成

グラフト、ブロックあるいは星型ポリマーの合成はアニオン重合に特有の方法があるが、以上に述べた方法を適当に組み合わせればよい。一例として第 17 図に星型ポリマーを合成する装置を示した¹⁷⁾。この場合、 BuLi で開始されたリビングポリスチレンを SiCl_4 の THF 溶液で滴下しながら停止させ十字型ポリマーを得た。

第 17 図 “Star” ポリマーの合成¹⁷⁾

4-8. 実験上の注意

以上の記述からもわかるように実験者はガラス細工に

熟達していることが好ましいが、そうでなくても熔接熔封後は各自で行なうべきである。その際、常に引火性溶剤への注意をおこたってはならず、とくに多量の溶媒を使用するときは慎重であるべきである。脱水剤に使っている金属アルカリには、水との接触に常に注意しなければならず、そのため溶剤蒸留の際は水浴で加温冷却などしてはいけなない。そのための加温には市販のヘアードライヤなどの熱風で行なうことが好ましい。

5. お わ り に

イオン重合に利用する真空系の実験技術としてアニオン重合における最近の進歩的方法を記述してきたが、これは少なくともある基準であって万全ではないと思う。したがって、今後このような真空系の実験を進めるにはさらに各自の目的に則したように創意工夫したり、あるいは好みに応じた各流儀を確立すべきであり、アニオン重合のみならずカチオン重合、場合によってはラジカル重合にも適用すべきものであると思う。

普通このような真空系を使わず、単に窒素下で実験を行なうという記述がよくみられるが、そのような場合、十分に純粋な状態ですべてを操作することはかえって困難のように思えるし、またその精度にも疑問をいだくのであるが、むしろ真空系を利用した方がすでに述べたように後ほど純粋な状態で窒素置換できるので便利ではないかと思う。この文でもよく引用した Morton らもこの点はきわめて神経質的であり、たとえばこの真空系においても同じような条件でも必ずしも同じ結果にならないとまで言及している。

より精密な実験によって、より正確な理論が生まれるのであるが、そのためには物心両面の努力が必要となり、物的障害は創意工夫で克服して行くとしても、それ以上に真理探求への精神的欲求がより大切のように思え

る。

真空滴定についてご意見を賜った名古屋大学永沢満教授、藤本輝雄氏に感謝いたします。

文 献

- 1) P. H. Plesch: "The Chemistry of Cationic Polymerization" (1964), Pergamon
- 2) 高分子実験学講座, 10, 59 (1958)
- 3) M. Morton et al.: *J. Polymer Sci.*, A1, 443 (1963)
- 4) T. Fujimoto et al.: *J. Polymer Sci.*, in press
- 5) M. Morton et al.: *J. Polymer Sci.*, A1, 461 (1963)
- 6) C. Geacintov et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2508 (1962)
- 7) M. Morton et al.: *J. Polymer Sci.*, A1, 1735 (1963)
- 8) R. Asami et al.: *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1822 (1962)
- 9) M. Morton, J. Fetters: *J. Polymer Sci.*, A2, 3311 (1964)
- 10) D. J. Wosford, S. Bywater: *J. Chem. Soc.*, 1960, 5234
- 11) R. Waack, M. A. Doran: *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1651 (1963)
- 12) R. Waack, M. A. Doran: *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4494 (1964)
- 13) S. S. Medvedev, A. R. Grantmakher: *J. Polymer Sci.*, C, No. 4, 173 (1964)
- 14) D. N. Bhattacharyya et al.: *Polymer*, 5, 54 (1964)
- 15) D. Gill et al.: *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1424 (1964)
- 16) M. Morton, E. E. Bostick: *J. Polymer Sci.*, A2, 523 (1964)
- 17) M. Morton et al.: *J. Polymer Sci.*, 57, 471 (1962)
- 18) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: "The Theory of Rate Processes" Chap. IX, 477 (1941) McGraw Hill, N. Y.
- 19) T. Ree, H. Eyring: *J. Appl. Phys.*, 26, 793 (1955)
- 20) F. Oosawa, N. Imai, I. Kagawa: *J. Polymer Sci.*, 13, 93 (1954)
- 21) F. Oosawa: *J. Polymer Sci.*, 23, 421 (1957)
- 22) 大沢文雄: 高分子, 3, 352, 523 (1954)
- 23) R. M. Fuoss, U. P. Strauss: *J. Polymer Sci.*, 3, 246 602 (1948)
- 24) D. T. F. Pals, J. J. Hermanns: *Rec. Trav. Chim.*, 71, 433 (1952)
- 25) 山本三三三: 高分子, 4, 317, 353 (1955)
- 26) N. Nishida: *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 531 (1962)
- 27) E. R. Fitzgerald, J. D. Ferry: *J. Colloid Sci.*, 8, 1 (1953)
- 28) A. V. Tobolsky, J. R. McLoughlin: *J. Polymer Sci.*, 8, 543 (1952)
- 29) H. R. Kruyt, Bungenbeg de Jong: *Z. Physik. Chem.*, 100, 250 (1932)
- 30) J. Eliassaf, A. Silberberg: *J. Polymer Sci.*, 41, 33 (1959)
- 31) 西田 登, 寺山良雄, 金子元三: 日本物理学会, 昭和 38 年 10 月秋の分科会
- 32) 西田 登, 寺山良雄, 金子元三: 日本物理学会, 昭和 39 年 10 月
- 33) S. A. Rice, M. Nagasawa: "Polyelectrolyte Solutions", 470 (1961) Academic Press
- 34) R. M. Fuoss, U. P. Strauss: *J. Polymer Sci.*, 3, 246 602 (1948) R. M. Fuoss: *Discussions Faraday Soc.*, No. 11, 125 (1951)
- 35) K. Arakawa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1233 (1961)