コハク酸イミドより *N*-アルキルピロリドンの合成
およびそのさいのラネーニッケル触媒の挙動

(昭和45年10月8日受理)

水上 嘉久・松田 治和・松田 住雄^{*1}

コハク酸イミド、水素およびアルコールより、ラネーニッケルを用いて、*N*-アルキルピロリドンを合成する反応について、反応温度、水素初圧、反応時間、エタノール添加量、アンモニア添加量およびアルコール種類等の反応条件が、生成物分布におよぼす影響をしらべ、その結果から、種々の活性点に対する試薬の挙動を考察した。

その結果、本反応では触媒に対するアルコール、水素、アンモニアの競争的吸着が生成物分布に大きく影響することが認められた。また生成物分布の時間的変化から、コハク酸イミドが還元されて2-ピロリドンになり、その後アルキル化されるという過程が推定され、ラネーニッケルの還元活性はアルキル化活性に比較して低温で活性を示し、かつ高温においてはより早く失活することが認められた。またメタノールを用いる場合、*N*-メチル化および還元活性が、メタノールの分解生成物である、一酸化炭素による触媒の被毒のため抑制されること、また *N*-アルキル化にはアルキル基の立体効果が影響することなどが推察された。

1 緒 言

コハク酸イミドおよびその誘導体より、水素化触媒を用いて2-ピロリドンおよび *N*-アルキルピロリドンを合成する方法については Liano ら¹⁾がコハク酸イミドより2-ピロリドン、Romanovskii ら²⁾が *N*-メチルコハク酸イミドより *N*-メチルピロリドンの合成をそれぞれ報告している。

本報告では、コハク酸イミド、アルコールおよび水素を用いて、*N*-アルキルピロリドンの合成方法について検討するとともに、前報³⁾と同様、種々の反応条件が生成物分布におよぼす影響を調べたものである。さらに本報における反応系は、触媒に吸着される数種の試薬を含む系であり、これらの生成物の分布から、触媒として用いたラネーニッケルに存在すると考えられる各種の活性点における反応試薬の競争的吸着、活性点の強弱、あるいは反応副生成物による触媒への二次的作用などについて検討を試みた。

2 実 験

2.1 原料および触媒

市販の無水コハク酸を常法どおりコハク酸イミド (I) とし、mp 126°C のものを得た。アルコール類は市販の特級品を用いた。触媒は日揮化学株式会社製のラネーニッケル合金 (Ni 含量 50%，以下 R-Ni 合金と略記) を使用した。R-Ni 合金の展開は触媒の4倍重量の水酸化ナトリウム 20% 水溶液を用い、他の処理は水洗後の pH 値を pH メーターを用いて 9.0 にした他は、前報³⁾と同様である。なお水洗後の脱水には各実験で用いるアルコール類を用い、ブタノール類を用いた場合は3回ジオキサンで水を置換して実験をおこなった。

2.2 実験方法

内容 70 ml のステンレス製かきまぜ式オートクレーブに (I) 4.95 g (0.05 mol)，所定量のアルコール類および触媒を仕込み、所定量の水素を充填し、約 30 分で反応温度に到達させ、その後所定時間反応をおこなった。反応後触媒をロ別し、減圧下で bp 100°C (常圧換算) 以下の留分を除いたのち、bp 60~120°C/3 mmHg の留分 (留分 A) と蒸留残分を得た。生成物の定性および定量はガスクロマトグラフ (VPC) でおこなった。装置は島津製 GC-2C 型を用い、カラムはポリエチレングリコール 20 M (20%，60~80 メッシュ，2.4 m)，温度 180°C，キャリアーガスとして水素を 30 ml/min の流速で用いた。ただし 1-プロパノール、1-ブタノールで反応をおこなった場合、*N*-*n*-プロピルピロリドンとコハク酸ジ-*n*-プロピルのピークおよび *N*-*n*-ブチルコハク酸イミドと 2-ピロリドンのピークがそれぞれ重なるため、さらにアピエヅングリース L (20%，60~80 メッシュ) を用いたが、いずれも定量できるほどには分離できず、生成物の分布を調べることはできなかった。また実験中副生した一酸化炭素の定性には活性炭カラム (60~80 メッシュ，3.2 m)，またはシリカゲルカラム (60~80 メッシュ，3.3 m) を用いた。

3 実 験 結 果

3.1 反応生成物

低沸点物中には未反応アルコール類、水、副生したアミン、微量のピロリジンなどが含まれ、留分 A はエチルアルコールで反応をおこなった場合、コハク酸ジエチル (II)， γ -ブチロラクトン (III)，*N*-エチルピロリドン (IV)，*N*-エチルコハク酸イミド (V)，2-ピロリドン (VI) が主生成物であった。メタノール、プロパノール、*n*-, *sec*- および *iso*-ブチルアルコールで反応をおこなった場合も上記に相当する生成物を得た。*tert*-ブチルアルコールで反応をおこなった場合は (III) および (VI) のみが生成した。なお蒸留残分は主として未反応の (I) であり、アンモニアの存在下でおこなった場合には、かなりのアミド類も存在するものと思われたが、詳細な成分についての分析は本報ではおこなわなかった。反応後の気体中には、VPC で未反応の水素とともに、一酸化炭素ともう一つ未知ピークを得た。久保松ら⁴⁾は R-Ni とともに、エタノール、メタノールを還流した場合、一酸化炭素とメタンを得たと報告している。また水素初圧、反応温度を増加させた

*1 Yoshihisa MIZUKAMI, Haruo MATSUDA, Sumio MATSUDA 大阪大学工学部石油化学教室：大阪府吹田市字山田上。

1) H. P. Liano, Baltimore, W. B. Tuemmler, U. S. P., 309268; *Chem. Abst.*, 59, 11433 a (1963).
2) V. I. Romanovskii, A. I. Sokolova, N. I. Tat, Yankikova, *Khim. Prom.*, 7, 491 (1963); *Chem. Abst.*, 60, 1680 a (1964).
3) 松田住雄, 松田治和, 水上嘉久, 工化, 73, 545 (1970).

場合、未知ピークが増加したことより、本実験の未知ピークもメタンあるいは他の炭化水素と推察される。

3.2 反応温度の影響

反応温度の影響を表1に示す。

表1より反応温度 270°C 以下においては、水素初圧 140 kg/cm² の場合、反応温度が高くなるに従って、(IV) の選択率および収率、アルキル化および還元選択率がいずれも増加し、(V) および (VI) が減少している。水素初圧を 60 kg/cm² に下げると、同じ反応温度でも、(IV) および (V) の選択率の増加が顕著となり、アルキル化選択率が高くなる反面、(VI) および還元選択率が低下している。しかし 300°C においては、水素圧の低いほうが (VI) の選択率が増加し、(IV) の選択率が減少するという、270°C 以下の場合と逆の結果を示している。140 kg/cm² の場合は反応温度 300°C、60 kg/cm² の場合は 270°C において (IV) の収率および選択率は最高値を示した。

140 kg/cm²、270°C 以下の場合は反応温度の上昇とともに、水素吸収量は増加し、反応終了時まで反応圧は減少を続けたが、300°C においては、最初減少するが、ある時間を過ぎると増加する傾向が認められた。60 kg/cm² においては、反応温度 250°C では反応時間とともに減少するが、270°C および 300°C においては、140 kg/cm²、300°C の場合と同様の傾向が認められた。このようすを図1に示す。

270°C での実験で、反応圧が最低のところ (反応時間 2.3 hr) で反応を中止した結果、生成物分布は4時間反応させた場合の結果と比較して (VI) が多く、(IV) が少ないほかは、ほとんど変化がみられなかった。

図1 水素初圧 60 kg/cm² の場合の圧力変化

○: 反応温度 300°C, ●: 反応温度 270°C, △: 反応温度 250°C
a) 反応時間は各反応温度に達してから時間を表す。

表1 反応温度の影響

R-Ni 10 wt % ((I) に対する展開前の重量), エタノール添加量 9.2 g, 反応時間 4 hr, アンモニア添加せず

反応温度 (°C)	水素初圧 (kg/cm ²)	水素吸収量 (kg/cm ²)	留分A 収量 (g)	蒸留残分 (g)	選 択 率 ^{*1}					IV 収率 ^{*2}	アルキル化選 択率 ^{*3}	還元選 択率 ^{*4}
					II	III	IV	V	VI			
210	140	40	3.76	0.55	3.6	0.6	4.5	12.5	78.8	3.4	17.0	83.9
230	"	48	3.78	0.31	1.2	6.1	14.0	8.5	70.2	11.3	22.5	90.3
250	"	56	3.44	0.20	0.4	9.8	28.6	5.5	55.7	20.0	34.1	94.1
270	"	63	2.84	0.20	— ^{*5}	10.4	54.2	3.3	32.1	30.3	57.5	96.7
300	"	34	3.60	0.26	—	7.6	78.6	4.1	9.7	50.0	82.7	95.9
250	60	38	4.46	0.22	1.6	5.9	51.8	17.2	23.5	37.9	69.0	81.2
270	"	25	4.70	0.24	—	4.4	63.9	21.2	10.5	53.7	85.1	78.8
300	"	— ^{*6}	5.19	0.19	—	—	52.9	27.0	19.7	48.7	80.3	72.6
270 ^{*7}	"	28	4.55	0.21	0.8	4.9	54.2	20.0	20.1	44.9	74.2	79.2

*1 留分A中のモル%で示した。

*2 (I) に対するモル%で示した。

*3 (IV), (V) の選択率の和。

*4 (III), (IV), (VI) の選択率の和。

*5 —: 全然得られなかったかまたは定量不可能であった。

*6 反応終了圧が初圧より 2 kg/cm² 増加した。

*7 反応時間 (2.3 hr) で反応を中止。

表2 反応時間の影響

反応温度 250°C, 水素初圧 60 kg/cm², 他の条件は表1に同じ

反応時間 (hr)	留分A 収量 (g)	蒸留残分 (g)	選 択 率 ^{*1}					IV 収率 ^{*2}	アルキル化選 択率 ^{*3}	還元選 択率 ^{*4}
			II	III	IV	V	VI			
0.1	1.47	3.24 ^{*8}	7.3	14.8	3.4	5.2	69.3	1.2	8.6	87.5
2	4.26	0.22	2.8	8.4	25.4	16.6	46.8	21.6	42.0	80.6
3	4.39	0.23	2.5	7.9	38.8	16.4	34.4	32.1	55.2	81.1
4	4.46	0.23	1.6	5.9	51.8	17.2	23.5	37.9	69.0	81.2
6	4.50	0.28	1.1	5.4	61.6	17.3	14.5	50.5	68.9	81.5
8	4.55	0.28	0.4	5.3	65.7	17.0	11.6	54.1	82.7	82.6

*1~*4 表示法は表1に同じ。

*8 口過残分が生成した。

表3 エタノール添加量の影響

反応温度 250°C, 水素初圧 140 kg/cm², 他の条件は表1に同じ

エタノール添加量 (g)	留分A 収量 (g)	蒸留残分 (g)	選 択 率 ^{*1}					IV 収率 ^{*2}	アルキル化選 択率 ^{*3}	還元選 択率 ^{*4}
			II	III	IV	V	VI			
2.3	3.04	0.43	— ^{*5}	0.2	8.8	4.9	86.1	6.0	13.7	95.1
4.6	3.40	0.33	—	4.2	13.0	6.5	76.3	9.7	19.5	93.5
9.2	3.74	0.20	0.4	9.8	28.6	5.5	55.7	18.9	34.1	94.1
13.8	3.70	0.20	3.5	21.0	50.7	3.4	21.4	35.1	54.1	93.1
18.4	3.80	0.12	7.4	21.3	46.3	3.1	21.9	33.2	49.4	89.5
27.8	4.23	0.07	8.3	28.6	39.7	0.9	22.5	32.4	40.6	90.8
18.4 ^{*8}	2.17	3.57	100							

*1~*5 表示法は表1に同じ。

*8 無触媒、水素初圧 60 kg/cm² で反応をおこなった結果。

3.3 反応時間の影響

表2に反応時間の影響を示す。

表2より、反応時間が長くなるに従って、(IV) の収率および選択率、アルキル化選択率が著しく増加し、それとともに (VI) の減少が著しかったが、反応時間 2 hr 以上においては、他の生成物分布および選択率にはほとんど変化がみられなかった。

3.4 エタノール添加量の影響

エタノール添加量の影響を表3に示す。

表3より、エタノール添加量の増加とともに、(II), (III) の選択率が増加し、(VI) が減少したが、(V), (IV) およびアルキル化収率については極大値が認められた。なお触媒を添加しなかった場合は (II) のみが生成した。

3.5 水素初圧の影響

表4に水素初圧の影響を示す。

表4より水素初圧が増加するに従って、(III), (IV) および還元選択率が増加する傾向が見られ、逆にアルキル化選択率が減少し、還元およびアルキル化の両過程を必要とする (IV) の収率は

60 kg/cm² で最高値を示した。なお水素初圧零の場合も (Ⅵ) が得られ、その収率は 19.6% である。

3.6 アンモニア添加量の影響

表 5 にアンモニア添加量の影響を示す。

表 5 よりアンモニア添加量の増加とともに、蒸留残分 (Ⅵ) の選択率が増加し、アルキル化選択率が減少する傾向を示した。(Ⅴ) および還元選択率には極大または極小がそれぞれ観察された。

3.7 アルコール種類の影響

アルコール種類を変えた場合の影響を表 6 に示す。

表 6 より、メタノールを用いた場合、(Ⅴ) 型の *N*-メチルコハク酸イミドが多く生成した。(Ⅳ) 型の *N*-メチルピロリドン量および還元選択率は非常に低かった。さらにメタノールの添加量が多い場合、または水素初圧が低い場合は (Ⅴ) 型の選択率およびアルキル化選択率が高く、(Ⅳ) 型および還元選択率が低くなった。水素初圧 20 kg/cm² で反応させた場合、反応後の気体中に一酸化炭素を VPC で確認したが、他の反応条件では確認出来なかった。ブタノール類を用いた反応においては、アルキル基の枝分れが多くなるに従って、(Ⅵ) および還元選択率が増加し、アルキル化選択率は低くなり、*tert*-ブタノールを用いた場合、*N*-アルキル化合物は生成しなかった。

4 考 察

4.1 反応温度の影響

水素初圧 140 kg/cm² において、反応温度の上昇に従って、触媒の還元およびアルキル化活性が増加するため、還元およびアルキル化選択率が増加し、とくに (Ⅳ) の選択率が高くなるのが認められる。ここで還元選択率の増加に比し、アルキル化選択率の増加の割合が著しく、従って還元生成物 (Ⅵ) の選択率が減少しているが、このことは上山ら⁴⁾が報告している。R-Ni に存在する強弱の活性点のうち、この温度範囲内においては、温度変化があっても、還元力に関しては活性点の強弱にそれほど大きい変化がないのに対し、アルキル化活性は反応温度の上昇につれて弱い活性点が反応に大きく作用し、(Ⅵ) から (Ⅳ) へのアルキル化が多く進行したためと推察される。60 kg/cm², 250~270°C の条件では、アルキル化活性の増加が顕著となり、(Ⅴ) の選択率も増加するが、このことは、水素量が少ないため、水素の触媒への吸着が減少し、エタノールの吸着が増加するという、水素、エタノールの触媒への競争的吸着を考えれば当然予想される。一方 140 kg/cm² においては反応温度の上昇にともない、還元選択率が増

表 4 水 素 初 圧 の 影 響

反応温度 250℃，他の条件は表 1 に同じ										
水素初圧 (kg/cm ²)	留 分 収 量 (g)	蒸留残分 (g)	選 択		率*1	IV 収率*2	アルキル 化 選 択 率*3	還元選 択率*4		
			II	III					IV	V
0	5.70	0.42	7.0	—*5	—	72.0	21.0	—	72.0	21.0
40	4.92	0.35	4.0	5.2	39.7	32.2	18.9	34.7	71.9	63.8
60	4.46	0.32	1.6	5.9	51.8	17.2	23.5	37.9	99.0	81.2
80	3.82	0.29	1.6	9.7	43.5	11.1	34.1	32.2	54.6	87.3
100	3.82	0.23	1.4	10.3	34.2	8.6	45.5	26.3	42.8	90.0
140	3.74	0.20	0.4	9.8	28.6	5.5	55.7	18.9	34.1	94.1
160	3.75	0.20	—	9.7	22.5	5.5	62.3	18.1	28.0	94.5
180	3.54	0.16	—	9.1	21.0	5.7	64.2	15.6	26.7	93.3

*1~*5 表示法は表 1 に同じ。

表 5 アンモニア添加量の影響

反応温度 250℃、水素初圧 60 kg/cm ² 、他の条件は表 1 に同じ										
アンモニア 添加量 (g)	留 分 A 収 量 (g)	蒸留残分 (g)	選 択 率*1					IV収率*2	アルキル 化 選 択 率*3	還元選 択率*4
			II	III	IV	V	VI			
0	4.46	0.22	1.6	5.9	51.8	17.2	23.5	37.9	69.0	81.2
0.231	4.16	0.19	1.4	5.2	40.9	17.9	34.6	35.4	58.8	80.7
0.425	4.10	0.20	0.7	2.7	35.9	22.8	37.9	28.0	58.7	76.5
0.850	4.01	0.58	—*5	—	7.3	18.1	74.6	6.2	25.4	81.9
1.275	3.52	1.43	—	—	3.1	17.2	79.7	2.6	20.3	82.8
2.55	1.85	1.77	—	—	0.7	14.4	84.9	0.3	15.1	85.6
5.10	1.73	1.69*9	—	—	0.6	3.4	96.0	0.2	4.0	96.6

*1~*5 表示法は表 1 に同じ。

*9 □ 過残分が生成した。

表 6 アルコール種類の影響

反応温度 270℃, 水素初圧 60 kg/cm ² , 他の条件は表 1 に同じ												
アルコール種類	アルコ ール添 加量 (g)	水 素 初 圧 (kg/ cm ²)	留 分 A 収 量 (g)	蒸 留 残 分 (g)	選 択 率*1					IV 収率*2	アルキル 化 選 択 率*3	還元選 択率*4
					II	III	IV	V	VI			
メ タ ノ ー ル	6.4	60	3.98	0.51	1.00	0.5	5.1	57.6	35.8	3.9	62.7	41.4
〃	12.8	〃	4.70	0.34	—*5	0.4	3.1	82.8	13.7	2.7	85.8	17.2
〃	〃	20	3.79	1.84	1.7	—	—	98.3	—	—	98.3	—
iso-ブ タ ノ ー ル	14.8	60	6.06	0.58	4.7	4.7	19.9	30.7	40.0	17.7	50.6	64.6
sec-ブ タ ノ ー ル	〃	〃	3.68	0.67	0.9	2.7	14.5	14.6	67.3	10.3	29.1	84.5
tert-ブ タ ノ ー ル	〃	〃	3.18	0.74	—	2.6	—	—	97.7*10	—	—	100

*1~*5 表示法は表 1 に同じ。

*10 (Ⅵ) の収率 72.3%

加し、(Ⅴ) が減少する傾向があるのに対し、60 kg/cm² においては、その傾向が逆に現われている。これは前述のアルキル化活性の増加とともに、久保松ら⁵⁾の報告しているように、アルコールが分解して生成する一酸化炭素により還元活性点が被毒を受けるためではないかと思われる。この被毒現象は 300°C において特によく現われ、還元活性が減少するため、アルキル化における還元過程も進みにくくなり、活性が失われる前に生成した、(Ⅴ) および (Ⅵ) から (Ⅳ) が生成し難くなるため、(Ⅴ) および (Ⅵ) の選択率が増加し、(Ⅳ)、アルキル化および還元選択率が減少したものと考えられる。このような被毒の起る高い温度においても、水素圧が高くなれば (140 kg/cm²)、アルキル化活性、還元活性ともに 270°C 以下の場合と同様な傾向を示しているという結果は、上記の一酸化炭素の影響を支持するものと考えられる。

水素初圧 60 kg/cm², 270°C における反応で、図 1 のように反応圧が減少したのち、増加し始める点で反応を中止した場合の生成物分布を表 1 で 4 時間反応させた場合の結果と比較すると、おそらくこの時点で触媒の還元力が弱くなるが、アルキル化活性は持続し、その結果 (Ⅳ) の選択率が増加したものらしいことが認められる。その後は、久保松ら⁵⁾, Rice ら⁶⁾あるいは Adkins ら⁷⁾

4) 上山宏輝, 寛原逸朗, 岸本昇三, 第 23 回触媒討論会予稿集, 70 (1968).

5) 久保松照夫, 岸田早苗, 堀田和彦, 科学と工業, 40, 504 (1966).

が報告しているように、アルコールの脱水素による、アルデヒド、ケトンの生成や、一酸化炭素、メタンへの分解反応が優先的に起こるため、反応圧が増加したものであろう。この現象は、300°C における反応結果にみられた、最終圧が初圧より高くなるという結果を説明するものと思われる。

4.2 反応時間と (IV)~(VI) の関係

表2で (N) の選択率の増加とともに、(M) の減少が著しい現象と比較して、他の生成物分布および還元選択率の変化が少なかったことより、この反応温度においては (N) はおもに (M) を経て生成するものと考えられる。すでに4.1で2.3時間と4時間との生成物分布の比較から、ある反応時間が経過した時点で、還元活性の失活することを推定したが、表2でも、還元選択率が2時間以後はそれほど変化していない。これらの現象は、前報でマレイン酸ジエチルを用いた実験でも観察されている。

4.3 エタノール添加量の影響

表3で、エタノール添加量が増加するに従って、触媒へのエタノールの吸着が増加するので、(N) の選択率が増加し、(M) はそれにもなって減少している。しかしアルコール量をある程度以上に増すと、エタノリスによって原料 (I) が消費され、(II), (III) が急増して、含窒素五員環化合物が相対的に減少する。このため (N), (V) およびアルキル選択率はあるアルコール量のところで、ピークが観察される結果となったものであろう。

4.4 水素初圧の影響

水素初圧の増加により、水素の触媒への吸着が多くなる結果、(II) および (I) が還元されて、それぞれ (III), (M) となり、(II) の減少とともに還元選択率が高くなっている。水素初圧が高くなると触媒へのアルコールの吸着が抑制されると同時に、アルコールによるアルキル化に際して必要な、脱水素過程がおこりにくいことが予想され、アルキル化選択率が減少している。(N) の選択率および収率にピークが存在するのは、還元と脱水素という、相反する反応が (N) の生成に必要であり、水素圧力に対して、適当な中間点において、ピークが得られたものと考えられる。これらの結果は前報⁶⁾ のマレイン酸ジエチルを用いた結果と

よく一致している。

水素初圧零の場合にも、(M) を 19.6% の収率で得たが、R-Ni には最高約 380 ml/g-Ni の水素が含まれるという報告があり、反応容器の空気を水素で置換した量と合わせると、約 0.0033 mol の水素が反応系に存在したことになる。しかしながら上記 (M) の収率を得るには、0.0098 mol の水素が必要であり、残りの水素源としては、エタノールの脱水素によって発生したものが還元に充当されたものと推察される。

4.5 アンモニア添加量の影響

アンモニア添加量の増加にともなう、生成物分布については、前報⁸⁾ におけるマレイン酸ジエチルを原料とした場合と同様に、アンモニア、エタノールおよび水素の触媒への競争的吸着の結果として説明できると考えられる。すなわちアンモニアの触媒への吸着のために、エタノールの吸着が減少する結果、(M) の選択率が増加し、(N) およびアルキル化選択率が低下し、一方で水素の吸着も減少するので、(V) が増加している。しかしさらにアンモニアが増加すると、(V) および還元選択率に極大または極小が認められるのは、この点まではアンモニアによって、まず水素の吸着が大きく影響され、その後はエタノールの吸着が著しく阻外されて、相対的にピークを生じたのではないかと推察される。またアンモニアが多量に存在する場合は、アルキル化活性、還元活性とも著しく減少する結果、蒸留残分が増加し、留分 A の減少が著しくなるものと考えられる。

4.6 アルコール種類の影響

久保松ら⁹⁾ がアルコール類と R-Ni を還流した場合、メタノールはエタノールと比較して多量の一酸化炭素を生成し、触媒を被毒すると報告している。表6においても、メタノールを用いた場合に一酸化炭素が確認されたことより、この一酸化炭素により還元活性が弱められて、(V) 型化合物が多く生成し、(N) 型化合物および還元選択率が減少したものと考えられる。ブタノール類を用いた実験においては、枝分れが多いものほど立体効果のため、アルキル化がおこりにくくなる結果、(M) や還元選択率が増加し、アルキル化生成物である (N), (V) 型の化合物が減少したものと推察される。*tert*-ブタノールを用いた場合、*N*-アルキル化合物が生成しなかったのは、アルキル化に必要な脱水素反応がおこり得ないからであろう。

6) R. G. Rice, Brentwood, Md., Earl, U. S. P., 2813124.

7) Schwoegler, Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 3499 (1939).