ントはステンレススチールを使用している様である。例えば3インチ径×18フィート管753本よりなる反応管(恐らくチューブネスト型)をDowthermで加熱した様式が記載されている。

反応ガス液化後、水洗し又はせずして分溜にかけられる。アメリカ法ではブテン副生が非常に少いので分溜により98%のブタジエンが容易に得られるが、ソ聯法は20%のブテンを含むため相當困難である。ブタジエンを $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 液で吸収する方法も考案されているが工業的には厄介な方法である。詳細を議論する餘裕がないが要するにアルコール法は現在の技術より見て比較的容易な工業となつた。アメリカでは20,000 ton/年の工場が各所にある。最後にソ聯の報告によるとSKB合成ゴム(ナトリウム重合物)1 tonに要するアルコールは5.1 tonといわれ、次のものが得られる。

ブタジエン 1.25ton	水	素 0.093t
ブテン 0.204	メタン	0.035
アルデヒド 0.459	一酸化炭素	0.051
エーテル 0.303	炭酸ガス	0.102
エチレン 0.204	炭化水素	0.153
プロピレン 0.051	高級アルコール	0.110

その後改良され、1939年末にはアルコール100よりブタジエン40~41に達し理論値の70%となつたとの報告もあるが疑わしい。アメリカの報告では64%の収率が得られているのは前述の通りである。

(昭和27年1月7日受理)

文 献

- 1) *Ind. Eng. Chem.*, 1265 (1942)
- 2) *Chem. & Met. Eng.*, No. 1 (1943)

- 3) *Brit. Pat.*, 331, 402; *Chem. Abst. B.*, 1930, 939
- 4) *Ipatieff, J. Prakt. Chem.*, 2, 67, 1903
- 5) *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 47, 1472-1503
- 6) W. M. Quattlebaum, W. J. Toussaint, J. T. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 593 (1947)
- 7) B. B. Corson, H. E. Jones, C. E. Welling, J. A. Hickley, E. E. Stahly, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 359 (1950)
- 8) 長澤徹, 和井田統一郎, 工化誌, 44, 440 (1941)
- 9) 和井田統一郎, 日特, 140, 750 (9941)
- 10) 日特, 151, 683 (1942)
- 11) B. B. Corson, E. E. Stahly, H. E. Jones, H. D. Bishop (Mellon Institute), *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1012 (1949)
- 12) W. J. Toussaint, J. T. Dunn, D. R. Jackson, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 120 (1947)
- 13) C. E. Starr, Jr., W. F. Ratchliff, *Ind. Eng. Chem.*, 33, (1943)
- 14) P. M. Kampmeyer, E. E. Stahly, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 550 (1949)
- 15) ソ聯のアルコール法については Smirnov の著書もあり, 日本學振 31 第小委員會の合成ゴム文獻集第4集(1940), 第8集(1943)に詳しい譯があり, 又近着の次の本にも詳しい報告があるが内容は略同様である。Anselm Talaay, Michel Magat: *Synthetic Rubber from Alcohol*; A Survey based on the Russian Literature(1945)
- 16) Gilliland, *Ind. Eng. Chem., News Ed.*, 129 (1945)

アクリロニトリルの合成に就て

On the syntheses of Acrylonitrile

吉田 壽隆*・立川 利久*

Toshitaka Yoshida

Toshihisa Tachikawa

アクリロニトリル $\text{OH}_2=\text{OH} \cdot \text{CN}$ は既に耐油性ブナN系合成ゴムの共重合原料として知られている事は言う迄もない所であるが最近に到つてオーロン(アクリロニトリルのみ), ビニオンN, ダイネル(アクリロニトリルと鹽化ビニールとの共重合體), ケモストランド(アクリロニ

トリルと醋酸ビニールとの共重合體)等の優れた新しい合成繊維の原料としての用途が擴大され更に又合成化學工業原料として眞に重要な役割を演ずるに到つている。例えば活性水素原子を有する殆んどすべての化合物に附加して $\text{R} \cdot \text{H} + \text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CN} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ の如くシアノエチル基の導入せられた化合物が合成出来る。

*工業技術廳 大阪工業試験所

事により 66.2% の収量でアクリロニトリルが得られる。此の場合副産物として CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ が副生して来る。⁹⁾

この場合の反応は脱水素反応である。従つてクローム触媒上を空間速度 404, 脱水素温度 625°C で瓦斯状で通過させると 72% の収量¹⁰⁾でアクリロニトリルが得られるし又 WS_2 72.3, WS_3 5.3, NiS 11.3 なる混合触媒上を 1200°F 下に通ずる事によつて好収率にアクリロニトリルが得られる。¹¹⁾

琥珀酸ニトリルを水素で 50% 稀釋し、之を青化ソーダ或は青化加里を附着させた活性炭上 525°C 下に通ずると 90.9% 収量でアクリロニトリルを得る事が出来る。¹²⁾ この琥珀酸ニトリルはアセチレンと青酸から氣相合成法によつても容易に得られるものである。

此の熱分解反応は最初 600°C で行い生成分解瓦斯はこれを重炭酸ソーダ水溶液中に通じてアクリロニトリルを生成する方法であつてその収量は 62.3% である。¹³⁾

鹽化ビニールと青酸を 4:1 の割合に混合した瓦斯を、 500°C に加熱したシリカゲル触媒上に通ずるとアクリロニトリルが得られる様である。同様にして二鹽化エチレンと青酸とからもアクリロニトリルが生成する様である。これはおそらく二鹽化エチレンが途中脱鹽酸して中間體として鹽化ビニールが生成し上記した反応と同様にしてアクリロニトリルが生成するものと思われるが何れもその収量は不明である。¹⁴⁾

其の他 α -並びに β -アセトオキシプロピオニトリルを

の如く $540 \sim 550^\circ\text{C}$ で熱分解する事によつて極めて好収率にアクリロニトリルを合成する事が出来る。¹⁵⁾¹⁶⁾ 此の方法はアセトアルデヒドシアンヒドリン並びにエチレンシアンヒドリンを直接脱水する代りに $-\text{OH}$ 基をアセチル化して後熱分解に依つて脱醋酸せしめビニール化したも

のでこれと全く同じ方法で既に Robert Burns 氏等、並びに著者によつてアセトンシアンヒドリンからメタクリロニトリルの合成に好結果を得ている。

即ち

の如くアセチル化には少量の硫酸を觸媒として用い、又熱分解温度は 450°C が最適の様である。

(ロ) 法

アセチレンに青酸を觸媒存在下に附加せしめると直接アクリロニトリルを合成する事が出来るもので此の研究は 1943 年頃から Chemical Abstracts に特許として相當發表せられている。然し乍らその觸媒には目立つた物は見當らず要するに溶液觸媒としては鹽化第一銅、鹽化アンモン、鹽酸よりなる Nieuwland type 觸媒であり固體觸媒では Nieuwland type 觸媒の外に擔體にシアン化アルカリ金屬鹽を吸着せしめたものが専ら使用せられている現状である。

(i) 溶液觸媒

Peter Kurz 氏が 1944 年に第一銅鹽、銅、アンモニウム鹽或は第三級アミンの混合物の強無機酸水溶液中にアセチレンと青酸の混合瓦斯を通じて好収率にアクリロニトリルを合成すると言う特許を得ている。¹⁷⁾ その後に於ける諸研究も大體これに似た合成法であつて、反應温度 $80 \sim 90^\circ\text{C}$, 兩者の混合モル比は $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{HCN} = 7:1 \sim 10:1$ 程度, pH は 1.0~3.0 なる反應條件が最も良い様で、その収量は反應青酸に對して 95%, 又青酸の反應率も 90% 以上である。尙此の場合鹽化第一銅と鹽化アンモンのモル比は 1:1 で充分である。鹽化アンモンの作用は鹽化第一銅の溶解度を増加するのみであつてそれ自身は何ら觸媒作用を有しないものの様である。更に 90% 以上の収量が得られる觸媒の壽命は此の場合數週間と言われている。且つ此の觸媒で pH が 3 以上になつたり、 $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{HCN}$ の混合比が 6 以下の場合にはモノビニールアセチレンやジビニールアセチレン等の副生物量が増加する故此の系の觸媒を使用する場合には特に pH と兩者の混合モル比に注意しなければならない譯である。(アセチレンからモノビニールアセチレンを合成する場合全く同一觸媒であつて、ただ此の場合 pH が異つていると言う點だけでも留意する必要がある)。

一般に副生成物例えばモノビニールアセチレン、ジビニールアセチレン等を含むアクリロニトリルはこれを重合して合成ゴム、合成繊維にする場合その品質に悪影響を及ぼすものでその純度は少くとも99.5%以上のものが要求せられている。従つて此の系の觸媒を使用する場合には少量乍ら上記の如き種々の化合物が副生し来る故にその精製法の確立が望まれると共に全くそれ等の化合物が副生しない様な新しい觸媒の發見が期待せられる譯である。アセチレンと青酸の混合比をもつと下げる爲には鹽化第二水銀を助觸媒として使用し 4:1 の比で觸媒浴中に通ずると言う方法²³⁾、又瓦斯の流速を早める爲鹽化亜鉛を添加する方法がある²⁴⁾。その外にアセチレン及び青酸の觸媒溶液に對する溶解度を増大さす爲にアルコール類を添加する特許がある²⁵⁾。又第一銅鹽としては鹽化物以外に臭化物も同様に使用される。第一銅鹽の代りに第二銅鹽を觸媒として使用する方法があるが、これは鹽化第二銅と鹽化アンモンの他にアンモニウム鹽、アミン化合物、アルカリ金屬鹽及び鹽酸、臭化水素、磷酸の如き鎂酸と銅粉を用うるものであつて結局の所銅粉と鹽酸によつて第二銅鹽が第一銅鹽に還元されるから第一銅鹽を用いたのと同じ結果になる様に思われる²⁶⁾。アクリロニトリルの捕集は大部分氷水で分離出来る。即ち觸媒液を通つて來た瓦斯は氷水で冷却するだけで捕集器に觸媒浴から出て來た水等と二層になつて捕集される。然し殘餘の分は-70°C程度に冷却しないと完全には捕集されない。又反應終了後觸媒液中にアセチレンを通じて追出し操作を行えば後には殆んど溶解していない様である。

前述した様に此の反應では副反應生成物としてモノビニールアセチレン、ジビニールアセチレン、アセトアルデヒド、シアノブレン、乳酸ニトリル……等が生成して來る。従つてこれ等の不純物を除去しなければならずこれを除去し精製する爲には次の如き方法が研究せられている。

(a) 青酸を除去する爲には重金屬水酸化物例えば水酸化カルシウムの如き乳濁水溶液と共に振盪する方法²⁶⁾

(b) 反應生成瓦斯を大量の水の中に通じてアクリロニトリルのみを吸収させ(水に對するアクリロニトリルの溶解度は7.3%)他の物はこれを瓦斯として追出し後にこのつたアクリロニトリル水溶液を蒸溜すると70.3~70.7°Cで水との共沸混合物が得られる。従つてそれを鹽化カルシウムで乾燥して再び精溜を繰返して純粋なアクリロニトリルを得る方法²⁷⁾²⁸⁾

(c) モノビニールアセチレン、ジビニールアセチレンを含むアクリロニトリルに4% 臭素(溶媒四鹽化炭素)

を作用させて除く方法、此の場合純粋なアクリロニトリル²⁹⁾は10分間放置しても臭素の色は消えない様である。

(d) アセチレン重合體を含むアクリロニトリル2倍容量の100% 硫酸を攪拌しつゝ、40~45°Cで徐々に加え更に30分間放置した後、アンモニアで中和し濾過してアンモニアを追出し後蒸溜すると全くジビニールアセチレン³⁰⁾を含まないアクリロニトリルが得られる様である。其の他に Hg^{++} を含む硫酸溶液を用いてジビニールアセチレンを除く方法やパラフィン等を用いる方法等がある。

(ii) 固體觸媒

固體觸媒を使用して氣相法でアクリロニトリルを合成する方法は前述した溶液觸媒を使用して合成する方法よりも2,3年後の1947年頃から研究が盛んに行われる様になつた。然し乍ら最初に此の反應を試みたのはBaum Herrmann氏であつて活性炭に $Ba(CN)_2$ を浸漬させたものを觸媒としこれにアセチレンと青酸の混合瓦斯を400~500°Cで通じて10%の收量でアクリロニトリルを得ているのが1932年である。最近主として用いられている觸媒はアルカリ金屬青化物を擔體に吸着させたもので擔體としては木炭、活性炭、シリカゲル、アルミナゲル、グラファイト等の多孔質の物が多く中でも木炭が最も多く使用せられている様である。即ち木炭を1000°Cに加熱して含有されていた瓦斯狀物質を蒸發させ、それに20%(重量)の青化ソーダを液體アンモニアに溶かし³¹⁾ものを上記擔體に吸着させ後アンモニアを追出す。更に又此の物を10時間600~800°Cに加熱して活性化させて使用する³²⁾。反應温度は500~600°Cである。かゝる觸媒ではまだ壽命が短いのでこれをのばす爲と反應率を高める爲に種々な方法が報告されている。例えばアセチレンと青酸の混合瓦斯に他の瓦斯を混じて稀釋し觸媒の壽命をのばす方法であつてその組成は C_2H_2 20, HCN 10, H_2 70の如くである。斯くして得られるアクリロニトリルの收量は最初の中は95%, 20時間後には60%である。稀釋劑を水素の代りに窒素を用いると最初は72%から16%に夫々收量は減少する。又0.5~1.2vol%の水を混入する事によつて最初は80%から90%, 20時間後に30%から50%にまで活性の減少が少くなつている³⁴⁾。又6~10%のアルカリ金屬水酸化物と1~2%のバリウム鹽を擔體に浸漬させたものも觸媒としては優れておりアクリロニトリルの收量が良い様である。バリウムの添加は觸媒の活性度を増大すると共に觸媒の壽命を永くする事が知られている³⁵⁾。その外にアルカリ金屬の炭酸鹽も觸媒として充分使用せられるものである³⁶⁾。

アルカリ金屬鹽以外の觸媒として ZnO ; 90% $ZnCr_2O_4$ ³⁷⁾

+10% CdCr₂O₄; ZnO-CdO; ZnO-MgO; MgO 等を用いられ青酸に対するアクリロニトリルの収率は夫々 20%; 47.5%; 61.7%; 44%; 34% 等である。

一般に此の種の固体觸媒では(相當反應温度も高い爲に)觸媒の壽命は短いものであつて此の點は溶液觸媒に比べて非常に劣つてゐる。然し乍ら一方不純物の生成が少ないと言う利點がある様である。

(2) アンモニアを用いる方法

一般にアンモニアを用いる合成法はこれから第一級アミン化合物を経て後それを脱水素、或は脱水を行つて CN 基を生成せしめるものである。然し乍ら中にはより複雑な反應を起してアクリロニトリルを生成したと考えられるものも少くない。

メタンとアンモニアの熱分解によつて得られる所の青酸とアセチレンの混合瓦斯に不活性瓦斯を混入して稀釋しそれを多孔質の擔體に吸着させた青化ソーダ觸媒上に 400~500°C で通じて 10% 以上の収率でアクリロニトリルを得る事が出来る。³⁹⁾ この研究は最近非常に進歩してその収率も随分よくなつてゐる様である。

プロピルアルデヒドとアンモニアとの混合瓦斯を Cr₂O₃ 30%, Al₂O₃ 70% よりなる混合觸媒上を 1100°F, 1800 vols/vol. cat./hrs の流速で 5 lb/in² の壓力下に通ずるとアクリロニトリルが好収量で得られる。⁴⁰⁾ 此の場合全く同様にして Me₂CH·CHO とアンモニアから沸點 90~92°C のメタクリロニトリル $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ が得られる。

又アクロレインとアンモニアからも $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CHO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CN} + (\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2)$ の如くアクリロニトリルが好収率で得られる様である。要するに此の合成法では $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ 或は $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CHO}$ のアルデヒド(但し n は 2 < n < 6) とアンモニアから脱水並びに脱水素觸媒上氣相で夫々相應したニトリルが合成出来る青酸を使用せずにアンモニアから合成出来る點が興味のもてる合成法の一つと言えよう。

此の合成法は石油分解瓦斯中のプロピレンを原料とするものであつて最初の段階の鹽素化反應は非常に高温に於て行ふのである。そうすると二重結合は犯されずに、

-CH₃ 基が鹽素化されたものが得られる。最後の酸化反應はシリコンカーバイドを擔體としてこれに 1% の銀を附着せしめたものを觸媒として 450~600°C で 6~12 倍過剰の水蒸氣と共にアミン化合物を通ずるとそれに對して 90% の収量でアクリロニトリルが得られる様でこの方法は既に Shell Develop. Co. で中間工業試験が行われた様である。⁴¹⁾

アクリル酸、アクリル酸クロリド、アクリル酸エステル等にアンモニアを作用させると容易にアクリル酸アミドが得られるがこれを 490~500°C で MnO₂ 觸媒上に通ずると 67% の収量でアクリロニトリルが得られる。⁴²⁾

ヒドロアクリルアミドはラクトンとアンモニアを 100°C で 16 時間反應させて後冷却後アンモニアを追出し精製すると約 50% の収量で容易に得られる。従つてこれを Al₂O₃ の如き脱水觸媒上 400°C で通ずれば好収率に脱水せられてアクリロニトリルが生成して来る。⁴³⁾

以上アクリロニトリル合成原料としてアンモニアを原料とした合成法について簡単に述べたが更にヒドロキシアミンを原料とする合成法について述べてみよう。

(3) その他の合成法

プロピオンアルデヒドオキシム(沸點 130~2°C)はプロピルアルデヒドにヒドロキシアミンを作用させると容易に得られる故にこれをボーキサイトに Cr₂O₃ を吸着させた觸媒上 800°F の温度下に通ずるとアクリロニトリルとシアノエチル(C₂H₅CN)が得られる。尙 C₂H₅CN は分溜によつて分離し再び循環させて使用すると比較的好収量でアクリロニトリルを得る事が出来る。⁴⁴⁾

アクロレインとヒドロキシアミンを 50°C 以下の温度で此の場合 pH を 6.5 以下で反應させるとそのオキシム(沸點 108°C/100mm)を得るからこれを無水醋酸により脱水するとほぼ定量的にアクリロニトリルが得られる。⁴⁵⁾

以上は主としてアルデヒドとヒドロキシアミンからニ

トリルの合成法について述べたものである。

結 語

以上最近に於けるアクリロニトリルの諸合成についてその合成原料面からこれを(1)青酸とそのアルカリ金属鹽、(2)アンモニア、(3)ヒドロキシアミンの3つに分類して述べたが何れも此れ等の合成法は特許として縛られているものである。勿論この中には全く工業的価値のないものや立地条件如何によつて興味のある合成法も少くない。例えばアメリカの如き天然瓦斯や石油資源の豊富な國に於いてはその原料をエチレン、プロピレン、プロピレンアルデヒドに仰ぐ事も出来る。然し我が國の如き資源的に惡条件下にこれを工業化する爲には現在の所最も手近なアセチレンと青酸による直接合成法が有利と思われる。前に述べた様に現在の所、直接合成法では非常に厄介な不純物が副生し従つて合成ゴム、合成繊維、合成化学工業原料として使用する爲には不純物の除去、即ち精製法の確立とこの種不純物を生成しない新しい觸媒の發見が望まれる譯である。筆者等も既に數年前から本アクリロニトリル直接合成の研究に微力を盡している次第でなんとしても我が國独自のアクリロニトリル合成工業が確立される日の一日も早からん事を念願しているものである。敢て此處に記し斯専門家の御指導を賜り度い次第である。

(昭和23年9月3日受理)

参 考 文 献

- 1) 神原周; 高分子の化学と工業, 33 頁
- 2) 日特, 155,386, Mar. (1943)
- 3) 日特, 154,815, Jan. (1943)
- 4) U. S. P., 2,392,303, Jan. (1946); *C. A.*, **40**, 2162 (1946)
- 5) U. S. P., 2,436,774, Feb. (1948); *C. A.*, **42**, 3774 (1948)
- 6) *Can. P.*, 435,687, Jan. (1946); *C. A.*, **40**, 7230
- 7) U. S. P., 2,501,651, Mar. (1950); *C. A.*, **44**, 5378 (1950)
- 8) *J. Gen. chem.*, **14**, 1044~6 (1944); *C. A.*, **40**, 7157 (1946)
- 9) U. S. P., 2,445,693, July (1948); *C. A.*, **42**, 8209
- 10) U. S. P., 2,385,552, Sept. (1945); *C. A.*, **40**, 595
- 11) U. S. P., 2,452,505, Oct. (1948); *C. A.*, **43**, 2220 (1949)

- 12) U. S. P., 2,410,820, Nov. (1943); *C. A.*, **41**, 1235 (1947)
- 13) U. S. P., 2,385,549 Sep. (1945); *C. A.*, **40**, 594
- 14) U. S. P., 2,437,373 Apr. (1949); *C. A.*, **44**, 2545
- 15) U. S. P., 2,452,672, Oct. (1948); *C. A.*, **43**, 2220
- 16) Robert Burns, D. Trevor Jones, Patrick D. Ritchie; *J. Chem. Soc.*, 714, 400 (1935)
- 17) D. R. P., 728,767, Nov. (1942); *C. A.*, **33**, 379 (1944)
- 18) U. S. P., 2,385,439, Sep. (1945); *C. A.*, **40**, 351
- 19) U. S. P., 2,409,124, Oct. (1946); *C. A.*, **41**, 1235
- 20) U. S. P., 2,417,038, Mar. (1947); *C. A.*, **41**, 3812
- 21) *Brit. P.*, 591,945, Sep. (1947); *C. A.*, **42**, 922
- 22) *Brit. P.*, 601,076, Apr. (1948); *C. A.*, **42**, 7314
- 23) U. S. P., 2,442,040, May (1948), *Brit. P.*, 593,851, Oct. (1947); *C. A.*, **42**, 2239 (1948)
- 24) U. S. P., 2,454,308, Nov. (1948); *C. A.*, **43**, 1795
- 25) U. S. P., 2,483,659, Nov. (1949); *C. A.*, **44**, 4022
- 26) U. S. P., 2,351,157, June (1944); *C. A.*, **38**, 5227
- 27) U. S. P., 2,324,854, July (1943); *C. A.*, **33**, 118
- 28) U. S. P., 2,523,673, Oct. (1950); *C. A.*, **45**, 2016 (1951)
- 29) U. S. P., 2,382,383, Aug. (1945); *C. A.*, **39**, 5253 (1945)
- 30) *Brit. P.*, 579,785, Aug. (1946); *C. A.*, **41**, 2431
- 31) *Brit. P.*, 581,035, Sep. (1943); *C. A.*, **41**, 2072
- 32) *Brit. P.*, 584,662, Jan. (1947); *C. A.*, **41**, 3813
- 33) U. S. P. 2,413,623, Dec. (1946); *C. A.*, **41**, 1697
- 34) U. S. P., 2,413,496 (1946); *C. A.*, **41**, 1697 (1947)
- 35) U. S. P., 2,502,678, Apr. (1950); *C. A.*, **44**, 5899
- 36) *Brit. P.*, 628,023, Aug. (1949); *C. A.*, **44**, 3003
- 37) 日特, 155,253, Mar. (1943)
- 38) *Brit. P.*, 603,699, June (1948); *C. A.*, **43**, 1052
- 39) U. S. P., 2,370,846, Mar. (1945); *C. A.*, **39**, 4890
- 40) U. S. P., 2,412,437, Dec. (1946); *C. A.*, **41**, 1235
- 41) L. M. Peters; *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2045 (1948)
- 42) U. S. P., 2,373,190, Apr. (1945); *C. A.*, **39**, 4085
- 43) U. S. P., 2,375,005, May (1945), *C. A.*, **39**, 4085
- 44) U. S. P., 2,404,280, July (1946); *C. A.*, **40**, 7231
- 45) *Brit. P.*, 561,403, May (1944); *C. A.*, **40**, 394