

## ヘキサクロロ-1, 3-ブタジエンの製造に関する研究

中 村 泰 憲  
櫻 部 光 信

## Studies on the Preparation of Hexachloro-1, 3-butadiene

Yasunori Nakamura  
Mitsunobu Kashibe

Uncatalyzed vapor-phase chlorination of polychlorobutanes at 400–600°C under ordinary pressure gave the titled compound as the major product. Optimum conditions for the reaction were investigated using polychlorobutanes of an approximate composition  $C_4H_6Cl_4$  to  $C_4H_{3.6}Cl_{6.1}$ , obtained from the low-temperature chlorination of 1-chloro-1, 3-butadiene, 3, 4-dichloro-1-butene, and a mixture of chlorohydrocarbons having four carbon atoms.

The results are summarized below:

- 1) Maximum yield of 85% was attained at the reaction temperature 475°C, residence time 6 sec, and molar ratio of chlorine to  $C_4H_5Cl_5$  6 to 1.
- 2) Yields were subject to the influence of reaction temperature, but they were almost independent of residence time and reactant ratios.
- 3) Rise of reaction temperature above 600°C led to the extensive chlorinolysis; carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, and hexachloroethane were among the major by-products. Highly chlorinated benzenes ( $C_6H_2Cl_4$ ,  $C_6HCl_5$ , and  $C_6Cl_6$ ) and cyclooctatetraenes ( $C_8H_2Cl_6$ ,  $C_8HCl_7$ , and  $C_8Cl_8$ ) were in some cases formed by the concurrent Diels-Alder reaction.
- 4) Carbon tetrachloride and tetrachloroethylene were found to act as a promoter for the chain process of chlorination.
- 5) 1, 2, 3, 4-Tetrachlorobutane obtained by the additive chlorination of 3, 4-dichloro-1-butene was converted to hexachloro-1, 3-butadiene in nearly quantitative yields under the conditions mentioned above.

## 1. ま え が き

ヘキサクロロ-1, 3-ブタジエン (以下HCBと略記する) はブタジエンの水素を全て塩素で置換した塩素化炭素である。分子内に共役二重結合を有しているにもかかわらず、通常化学的に非常に安定な物質であって、テルペン様臭をもつ高沸点 (215°C) の無色透明な液体である。

HCBの製造法は、 $C_3$ 以下の炭化水素から合成する方法、同鎖の $C_4$ 炭化水素から合成する方法および $C_5$ 以上の炭化水素から合成する方法の3種に大別できる。

$C_3$ 以下の炭化水素から合成する方法としては、アセ

チレンと塩素を600~950°Cで反応させる方法<sup>1)</sup>あるいはプロパンおよびプロピレンを高温塩素化分解して四塩化炭素およびラトラクロルエチレンを製造する際の高沸点副生物から水蒸気蒸留でもって回収する方法<sup>2)</sup>などがあるが、高収率でHCBを得たという報告はない。

$C_4$ 炭化水素から合成する方法としては、ブタンをいったん光塩素化してポリクロロブタン (以下PCBAと略記する) とし、次いで高温塩素化する方法<sup>3)</sup>、 $C_4$ 炭化水素 (ブタン、ブテン、ブタジエンあるいはこれらの一部塩素化物) と塩素より一段で直接合成する方法<sup>4)</sup>、またペンタクロロブテン<sup>5)</sup>あるいはオクタクロロブタン<sup>1)</sup>を苛性ソーダのアルコール性溶液で脱塩化水素する

方法がある。

C<sub>5</sub>以上の炭化水素から合成する方法としては、オクタクロロ-1, 3-ブタジエンの塩素化<sup>6)</sup>がある。詳細はHCBに関する総説<sup>7)</sup>を参照されたい。

本研究においては、当社のクロロプレン関連物質である1-クロロ-1, 3-ブタジエン(以下1-CBDと略記する)、3, 4-ジクロロ-1-ブテン(以下3, 4-DCBと略記する)および塩素化C<sub>4</sub>混合物を出発原料とした。実験は出発原料を低温で塩素化してPCBAとし、次いで高温塩素化によりHCBを合成した。これらのなかでHCBの最高収率を与えた原料は、3, 4-DCBから合成した1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンであったが、本研究は主として、クロロプレンの副産物である1-CBDから合成したPCBA(平均組成C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>)を原料として、反応温度、滞在時間および塩素-PCBAのモル比についての影響を調べた。

その結果、収率(炭素基準)は滞在時間および塩素-PCBAのモル比(理論値以上)にはほとんど影響されず、反応温度に著しく影響されることが確かめられた。

## 2. 実験

### [1] 原料

本研究に用いた出発原料は、1-CBD(純度約95%、不純物:クロロプレン2%、モノクロロブテン3%)、3, 4-DCBおよび塩素化C<sub>4</sub>混合物(3, 4-DC

B49%, 1-CBD25%, クロロプレン9%, モノクロロブテン5%, 4-クロロ-1, 2-ブタジエン3%, その他9%)である。

塩素はボンベ入液体塩素を使用した。

これらの原料を低温で塩素化して、PCBAを得た。

1-CBDから合成したPCBAは、平均組成C<sub>4</sub>H<sub>4.6</sub>Cl<sub>5.2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>3.6</sub>Cl<sub>6.1</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>およびC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>であった。

3, 4-DCBから合成した1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンは、dl-体81%, meso-体12%およびその他7%の組成であった。

塩素化C<sub>4</sub>混合物から合成したPCBAはC<sub>4</sub>H<sub>5.1</sub>Cl<sub>4.4</sub>であった。

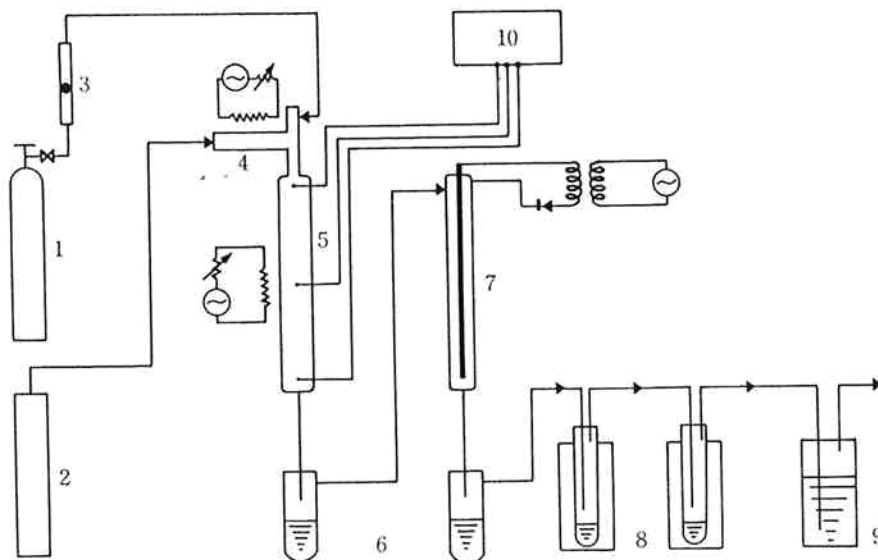
ただし、PCBAの平均組成は、C, H, Clの元素分析からC<sub>4</sub>を固定して算出した。

### [2] 実験装置

実験装置の略図をFig. 1に示した。

原料のPCBAはマイクロフィーダーにより一定速度で気化器(300°C)に注入し、気化させて反応器へ送入了。一方、塩素はボンベから浮遊式流量計を通し、一定速度で送入了。

反応器は長さ500mm、内径25mmの空洞の中央に外径7mmの熱伝対挿入管を挿入した石英ガラス製で、反応器全体を電気炉により外熱した。反応温度は反応器の入口、中央および出口の3点を記録し、器内の最高温度をもって反応温度とした。



- |                  |  |
|------------------|--|
| 1. Chlorine Bomb | 6. Gas-Liquid Separator                |
| 2. Micro Feeder  | 7. Cottrell Precipitator (DC 12,000 V) |
| 3. Flow Meter    | 8. Cold Trap (Methanol-Dry Ice)        |
| 4. Vaporizer     | 9. Gas Absorber (10%-NaOH aq.)         |
| 5. Tube Reactor  | 10. Recorder                           |

Fig. 1 Experimental Apparatus

反応生成物はパイレックス製の空冷管により冷却し、ミストはコットレル式高電圧ミスト除去器を用いて凝集させた。

未反応塩素および副生塩化水素はメタノールドライアイストラップを通して、10%苛性ソーダ水溶液に吸収せしめた。

### [3] 実験操作

反応器内が所定の反応温度に達してから、塩素で置換した後、マイクロフィーダーにて所定量の原料を一定速度で注入し、反応を開始した。反応終了後は塩素を流して反応器内の生成物を回収してから、未反応塩素を除去するために窒素に切り換えた。

苛性ソーダ水溶液に吸収させた未反応塩素および副生塩化水素の定量分析は、まず改良 Vohlard 法で全塩素量を求め、次いで重クロム酸カリウム滴定法で未反応塩素を求めた。副生塩化水素は全塩素量から未反応塩素量を差し引いて算出した。

液状生成物中の C, H, Cl の分析は元素分析により、HCB, テトラクロロエチレンおよび四塩化炭素の分析はガスクロマトグラフィー (内部標準法) により定量した。

## 3. 実験結果および考察

### [1] ポリクロロブタンの種類の影響

PCBA の種類による影響を Table 1 に示した。

McBee ら<sup>3)</sup>によると、PCBA (ブタンの光塩素化により合成) の分子内塩素数は 6.5 ( $C_4H_{3.5}Cl_{6.5}$ , 比重 1.66) のとき、HCB の収率が最高 (77.1%) であると報告している。しかしながら、本実験結果からは分子内塩素数に分布をもった PCBA よりも、単一構造物質である 1,

2, 3, 4-テトラクロロブタンが極めて高収率を示した。exp 53 は反応温度 475°C と、後述の  $C_4H_5Cl_5$  の高温塩素化反応の最適条件を採用しているが、収率において、 $C_4H_5Cl_5$  の高温塩素化反応の最適条件よりも著しく高収率である。

このことから、HCB の収率は分子内の塩素数に関係するだけでなく、塩素の結合位置にも基因することが明らかになった。

分子内に共役二重結合を有している 1-CBD は、反応器入口で急激な塩素化が起り、発火現象が認められ、生成物中にタール物質が多量生成した。しかし、分子内に一部二重結合が残っている  $C_4H_5Cl_4$  は、塩素を過剰に供給することにより収率が向上した (exp. 51, 52)。

1-CBD から合成した PCBA は、 $C_4H_{3.6}Cl_{6.1}$  (exp. 6) よりもむしろ低次塩素化物の  $C_4H_{4.6}Cl_{5.2}$  (exp. 5) が高収率を示した。

### [2] $C_4H_5Cl_5$ の高温塩素化反応

#### (1) 反応温度の影響

滞在時間 6 秒、塩素-PCBA のモル比 (以下モル比と略記する) 5 の場合の反応温度と HCB, テトラクロロエチレン、四塩化炭素の収率の関係を Fig. 2 に示した。また、反応温度と生成 HCB モル当りの塩素消費量の関係を Fig. 3 に示した。

Fig. 2 および Fig. 3 から明らかなように、475°C で HCB の収率が極大となり、生成 HCB モル当りの塩素消費量が極小となった。

反応温度 500°C 以上になると、結晶性物質が多量に生成し、700°C 以上になると、空冷管、コットレルを閉鎖するほど付着するようになった。これらの結晶性物質はベンゼンの塩素置換体 ( $C_6H_2Cl_4$ ,  $C_6HCl_5$ ,  $C_6Cl_6$ ),

Table 1 Effect of Various Polychlorobutanes

Exp. No.	3	4	5	6	51	52	53
Composition of PCBA <sup>1)</sup>	$C_4H_{5.1}Cl_{4.4}$	$C_4H_5Cl_5$ <sup>2)</sup>	$C_4H_{4.6}Cl_{5.2}$	$C_4H_{3.6}Cl_{6.1}$	$C_4H_5Cl_4$	$C_4H_5Cl_4$	$C_4H_6Cl_4$ <sup>3)</sup>
Feed PCBA (g)	107.2	59.5	112.5	120.0	93.0	93.0	93.4
Feed $Cl_2$ (l/0°C)	57.7	121.0	54.9	51.1	53.4	85.5	64.1
Reaction Temperature (°C)	525	510	540	538	475	475	475
Residence Time (sec)	6.9	7.6	6.6	7.2	6	6	6
Mole Ratio, $Cl_2$ -PCB	4.8	8.0	5.2	5.1	5	8	6
Product Yield (% as Carbon Base)							
$C_4Cl_6$	75.6	53.4	79.1	77.5	81.7	83.8	96.9
$C_2Cl_4$	2.1	4.0	5.0	8.1	1.9	2.3	2.5
$CCl_4$	0.9	1.6	4.4	4.9	0.6	0.7	0.6
Heavy Product	21.4	41.0	11.5	9.5	15.8	13.2	0

1) PCBA: Polychlorobutane

2) 1-Chloro-1,3-butadiene

3) 1, 2, 3, 4-Tetrachlorobutane

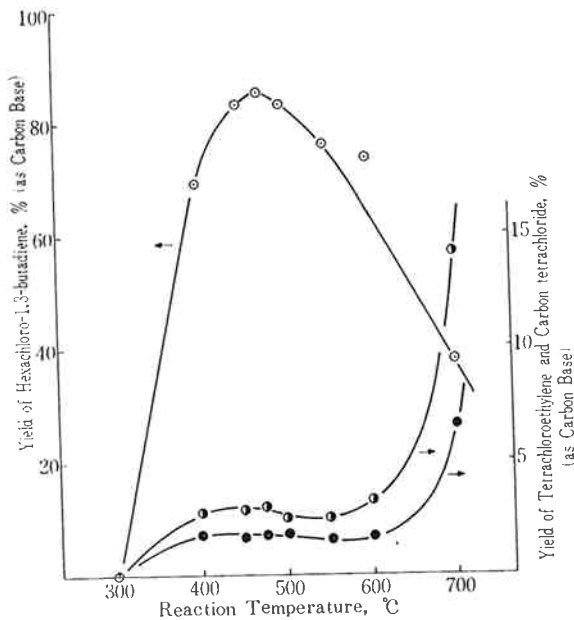


Fig. 2 Effect of Reaction Temperature on Yield of Hexachloro-1,3-butadiene, Tetrachloroethylene and Carbon tetrachloride

- Hexachloro-1,3-butadiene
- Tetrachloroethylene
- Carbon tetrachloride

(Residence Time 6 sec,  $\text{Cl}_2$ - $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_5$  Mole Ratio 5)

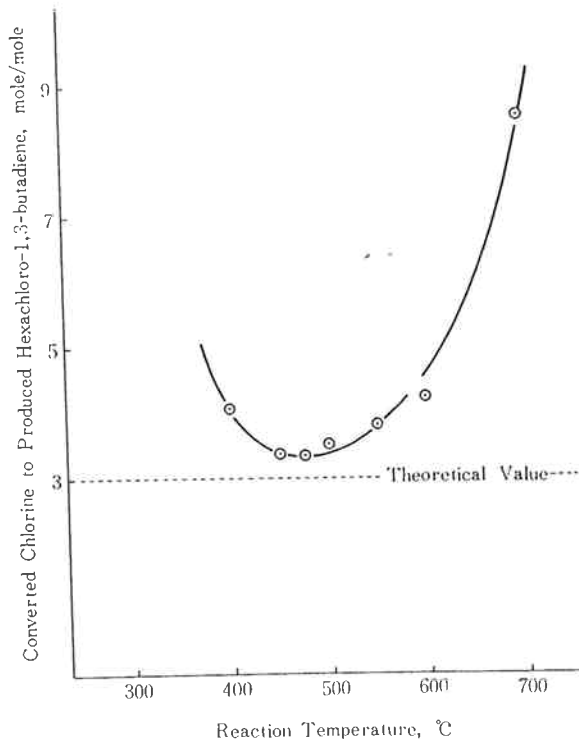


Fig. 3 Relation between Reaction Temperature and Mole Ratio of Converted Chlorine to Produced Hexachloro-1,3-butadiene

(Residence Time 6 sec,  $\text{Cl}_2$ - $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_5$  Mole Ratio 5)

シクロオクタテトラエンの塩素置換体 ( $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_8\text{HCl}_7$ ,  $\text{C}_8\text{Cl}_8$ ) およびヘキサクロルエタンであった。反応温度が高くなるほど高次塩素置換体, 特にヘキサクロルベンゼンの生成が増加した。

ベンゼンの塩素置換体は, HCB の中間体として生成する  $\text{C}_4$  ジエン類と, C-C 開裂により生成したエチレン系物質との Diels-Alder 反応により形成されるものと推察される。同様に, シクロオクタテトラエンの塩素置換体も,  $\text{C}_4$  ジエン類の 2 量環化により生成するものと思われる。

ヘキサクロルエタンは Table 2 の実験結果より, テトラクロルエチレンの塩素付加によって生成することを確認した。

Table 2 High Temperature Chlorination of Tetrachloroethylene

Exp. No.	57
Feed $\text{C}_2\text{Cl}_4$ (g)	79.1
Feed $\text{Cl}_2$ ( $l/0^\circ\text{C}$ )	54.6
Reaction Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	475
Residence Time (sec)	6.0
Mole Ratio, $\text{Cl}_2$ - $\text{C}_2\text{Cl}_4$	5.1
Product Yield (% as Carbon Base)	
$\text{C}_2\text{Cl}_6$	50.9
$\text{C}_2\text{Cl}_4$	48.2
$\text{CCl}_4$	0.9

反応温度  $600^\circ\text{C}$  以上になると, HCB の収率が急速に減少すると同時に, C-C 開裂によるテトラクロルエチレンおよび四塩化炭素の生成が増大した。

反応温度  $300^\circ\text{C}$  では, HCB, テトラクロルエチレンおよび四塩化炭素の生成は全く認められなかった。  $450^\circ\text{C}$  以下の反応温度では, ガスクロマトグラフの四塩化炭素とテトラクロルエチレンの中間に未確認物質のピークが表われた。

$\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_5$  から HCB を合成するのに必要な塩素の理論量は 3 モルである。

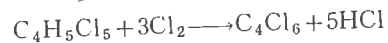


Fig. 3 から,  $475^\circ\text{C}$  よりも低温あるいは高温域になると, 生成 HCB モル当りの塩素消費量が増加するのは, HCB 以外の塩素化合物の生成に消費されたためであろう。

## (2) 滞在時間の影響

反応温度  $475^\circ\text{C}$ , モル比 5 における滞在時間と HCB, テトラクロルエチレン, 四塩化炭素の収率の関係を

Fig. 4 に示し、また、滞在時間と生成HCBモル当りの塩素消費量の関係を Fig. 5 に示した。

実験結果から、収率に対する滞在時間の影響はほとん

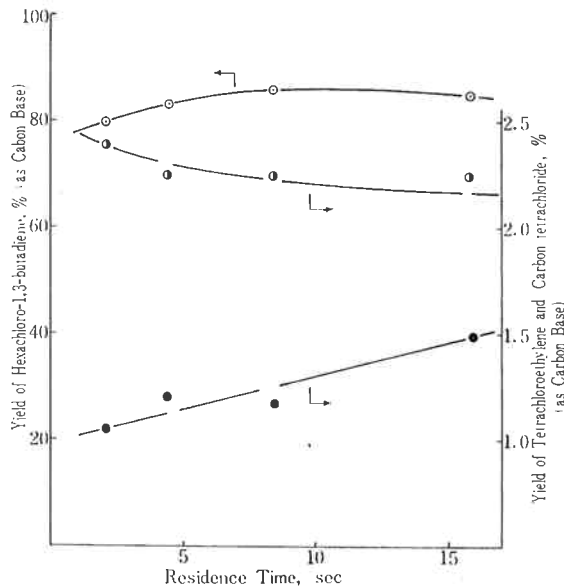


Fig. 4 Effect of Residence Time on Yield of Hexachloro-1,3-butadiene, Tetrachloroethylene and Carbon tetrachloride

- Hexachloro-1,3-butadiene
- Tetrachloroethylene
- Carbon tetrachloride

(Reaction Temperature 475°C,  $Cl_2-C_4H_5Cl_5$  Mole Ratio 5)

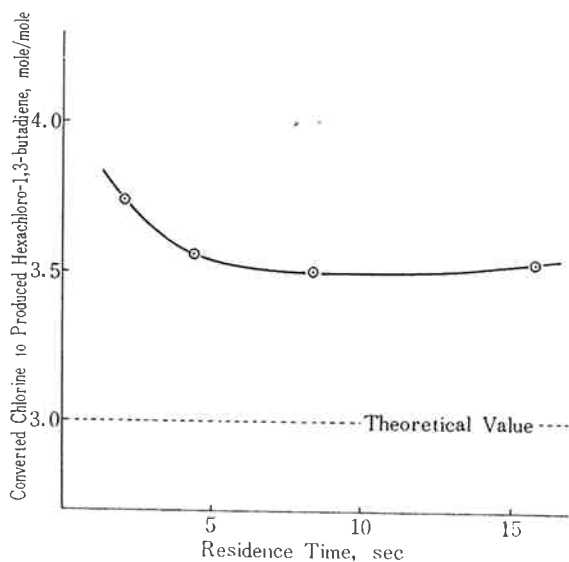


Fig. 5 Relation between Residence Time and Mole Ratio of Converted Chlorine to Produced Hexachloro-1,3-butadiene

(Reaction Temperature 475°C,  $Cl_2-C_4H_5Cl_5$  Mole Ratio 5)

ど認められなかった。ただし、滞在時間2.1秒および4.4秒での収率の低下は、反応器中での滞在時間に対する発熱量が大きくなるため、525°C (2.1秒) および 485°C (4.4秒) まで反応温度が上昇し、温度制御ができなかったためである。反応液も黒色不透明であった。

滞在時間が長くなっても、HCBの収率がほとんど低下しないのは、いったん生成したHCBが熱的に非常に安定なためである。このことは、3-[3]-(1)でも述べる。

テトラクロロエチレンの収率は、2.48~2.22%の範囲にあって、滞在時間が長くなるにつれて、若干低下の傾向を示し、四塩化炭素は1.05~1.47の範囲で増加の傾向を示した。

(3) モル比の影響

反応温度475°C、滞在時間6秒におけるモル比の影響を調べた結果が Fig. 6 および Fig. 7 である。

モル比と収率の関係 (Fig. 6) および生成HCBモル当りの塩素消費量の関係 (Fig. 7) から興味ある事実が見い出せる。すなわち、HCBの極大収率を与えるのは

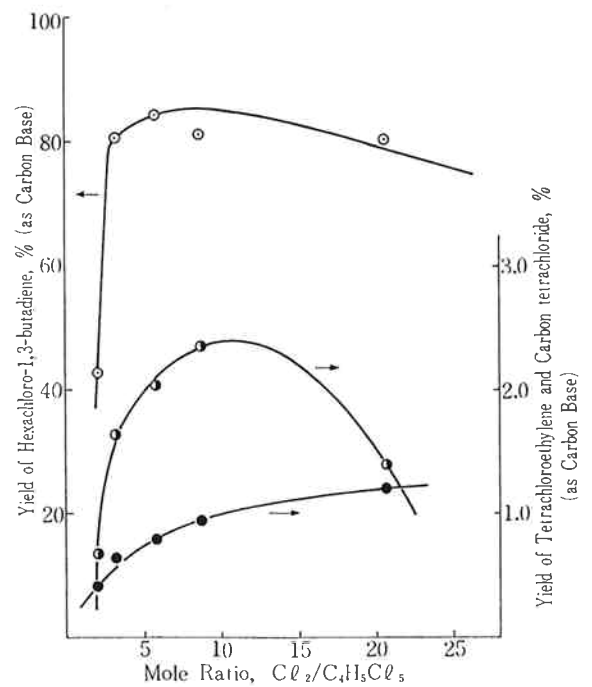


Fig. 6 Effect of Chlorine- $C_4H_5Cl_5$  Mole Ratio on Yield of Hexachloro-1,3-butadiene, Tetrachloroethylene and Carbon tetrachloride

- Hexachloro-1,3-butadiene
- Tetrachloroethylene
- Carbon tetrachloride

(Reaction Temperature 475°C, Residence Time 6 sec)

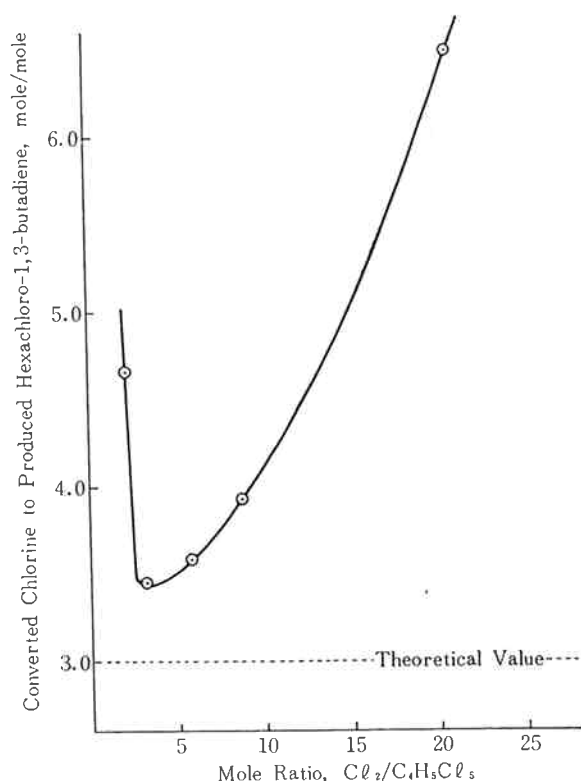


Fig. 7 Relation between Chlorine- $C_4H_5Cl_5$  Mole Ratio and Mole Ratio of Converted Chlorine to Produced Hexachloro-1,3-butadiene

(Reaction Temperature  $475^\circ C$ , Residence Time 6 sec)

モル比6であるが、生成HCBモル当りの塩素消費量はモル比3(理論値)が極小となる。両者が一致した理由として、反応液の色観などから、モル比3の場合はHCB以外の高次塩素化炭素はほとんど生成せず、カーボン状物質が遊離するためであろう。これに対し、モル比6でHCBの収率は極大となるが、HCB以外の高次塩素化炭素(ヘキサクロルベンゼン、オクタクロロシクロオクタテトラエン、ヘキサクロルエタンなど)が多量に生成するため、生成HCBモル当りの塩素消費量が極小値にならないものと推察される。

モル比4以下の場合、反応液が黒色となり、反応器、コットレルなどに多量のカーボン状物質が付着するが、モル比6以上になると、反応液は橙色透明液であった。モル比20以上では、メタノールドライアイストラップと苛性ソーダ液の間のテフロン管に針状の結晶が少量付着した。この結晶は元素分析、結晶型および融点測定の結果からヘキサクロルベンゼンであることが判明した。

モル比のHCBへの収率に対する影響は、概して反応温度に比べ小さいが、モル比の増大は空時収率および塩素有効利用の立場から、いたずらに大きくすると不利に

なる。しかしながら、塩素利用率が最大であるモル比3を選択するならば、反応液が黒色となり、反応器の洗浄あるいは反応液の精製に労力を費やすようになる。

これらの結果から、最適モル比は6を選択すべきであろう。

McBeeら<sup>3)</sup>による最適条件は、分子内塩素数  $C_4H_3.5Cl_{6.5}$  ( $Cl_{6.5}$  (比重1.66)、反応温度 $475^\circ C$ 、滞在時間4~8秒およびモル比4と報告している。

本実験による最適条件は、分子内塩素数  $C_4H_5Cl_5$ 、反応温度 $475^\circ C$ 、滞在時間6秒およびモル比6であった。

反応温度および滞在時間については、McBeeらの結果とほぼ一致するが、モル比については若干の相異を示している。McBeeらが用いたPCBAは  $C_4H_3.5Cl_{6.5}$  と高次塩素化物であり、本実験に用いたPCBAは  $C_4H_5Cl_5$  であるためであろう。

これらのことから、反応温度および滞在時間については、PCBAの分子内塩素数に影響されないが、モル比については、原料PCBAの分子内塩素数に伴った値が必要になってくる。

### [3] その他の諸因子の影響

#### (1) 希釈剤

反応生成物を希釈剤として用いた場合の影響をみるために、PCBA ( $C_4H_5Cl_5$ ) を所定量の四塩化炭素、テトラクロルエチレンおよびHCBで希釈して高温塩素化した結果をTable 3に示した。

Table 3 Effect of Diluent on Preparation of Hexachloro-1,3-butadiene.

Exp. No.	41	42	43
Diluent (g)	40 ( $CCl_4$ )	21.6 ( $C_2Cl_4$ )	17.0 ( $C_4Cl_6$ )
Feed $C_4H_5Cl_5$ (g)	110.0	110.0	110.0
Feed $Cl_2$ ( $l/0^\circ C$ )	58.2	58.0	58.3
Reaction Temperature ( $^\circ C$ )	475	475	475
Residence Time (sec)	6	6	6
Mole Ratio, $Cl_2-C_4H_5Cl_5$	5	5	5
Product Yield (% as Carbon Base)			
$C_4Cl_6$	63.3	70.9	84.1
$C_2Cl_4$	1.6	1.4	2.0
$CCl_4$	1.2	1.2	0.9
Converted $Cl_2$ / Produced $C_4Cl_6$	3.47	4.11	3.53

四塩化炭素 (exp. 41) およびテトラクロルエチレン (exp. 42) で希釈した場合は、HCB (exp. 43) で希釈した場合に比べ著しくHCBの収率が低かった。このこと

は、四塩化炭素およびテトラクロロエチレンがラジカルを発生し、重合あるいは Diels-Alder 反応などの副反応を促進するためと推察される。これに反し、HCB は熱的に非常に安定であった。

生成 HCB モル当りの塩素消費量が、テトラクロロエチレンで希釈した場合は、四塩化炭素あるいは HCB で希釈した場合より著しく多くなっているのは、先に述べたごとく、塩素付加によりヘキサクロロエタンが生成したためであろう。

#### (2) ポリクロロブタン中の水分

PCBA ( $C_4H_5Cl_5$ ) に水を飽和 (0.12%) させて高温塩素化反応を行なうと、無水の場合と比較して約 3% の収率低下があった (Table 4)。反応器の腐食を考慮すれば、極力水分の混入を避けるべきであろう。

Table 4 Effect of Hydrous Polychlorobutane

Exp. No	55
Feed $C_4H_5Cl_5$ (g)	110.0
Feed $Cl_2$ ( $l/0^\circ C$ )	53.5
Reaction Temperature ( $^\circ C$ )	475
Residence Time (sec)	6
Mole Ratio, $Cl_2-C_4H_5Cl_5$	5
Product Yield (%, as Carbon Base)	
$C_4Cl_6$	81.9
$C_2Cl_4$	2.0
$CCl_4$	0.9
Converted $Cl_2$ /Produced $C_4Cl_6$	3.69

Water Content in polychlorobutane: 0.12wt%

PCBA 中の水分は、Karl-Fisher 水分測定法により求めた。

#### 4. ま と め

気相流通方式による円筒型空洞反応器を用いて HCB の製造研究を行ない、原料 PCBA の種類の影響ならびに 1-CBD から合成した平均組成  $C_4H_5Cl_5$  を原料として反応温度、滞在時間および塩素-PCBA のモル比の影響を調べた。また、PCBA の希釈剤および PCBA 中の水分の影響を吟味し、次の結果を得た。

- 1) HCB の収率に及ぼす PCBA の性質は、分子内塩素数によるばかりではなく、塩素の結合状態にも基因する。単一構造物質の 1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンは、ほぼ定量的に HCB に変化した。
- 2) 1-CBD を塩素化した平均組成  $C_4H_5Cl_5$  を原料とした場合に、HCB の収率は滞在時間およびモル比 (理論値以上) にはほとんど影響されず、反応温度に著しく影響された。最適条件は、反応温度  $475^\circ C$ 、滞在時間 6 秒およびモル比 6 で、収率は 85% であった。
- 3) 分子内に共役二重結合を保有している 1-CBD は高温塩素化反応において、急激な塩素化が起り、反応器入口で発火し、多量のタール物質が生成するが、一部二重結合が残っている平均組成  $C_4H_5Cl_4$  は、塩素のモル比を大きくすることにより、橙色透明液が得られ、収率の低下もほとんどなかった。
- 4) 生成した四塩化炭素およびテトラクロロエチレンは、ラジカルを発生し、副反応を促進させるが HCB は熱的に非常に安定であった。このため、希釈剤としては HCB が望ましい。

なお、本研究を行うに当り木佐木、真淵両氏の御指導を受け、さらに、元素分析を解析研究部にお願いした。これらの諸氏に厚く感謝する。

#### 文 献

- 1) D. Decker and H. Holz, Ger. Pat. 847147 (1952); *Chem. Ab.*, **47**, 5421 (1953).
- 2) 篠田清徳, 渡辺弘道 (呉羽化学); “工化” **70**, 2262 (1967), “工化” **70**, 2268 (1967).
- 3) E. T. McBee and R. E. Hatton (Monstanto Chem. Co.); *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 809 (1949).
- 4) 田中竜馬 (住友化学工業); 特許第 311789, 出願公告昭 38-8308.
- 5) A. Roedig; *Annalen*, **574**, 122 (1951).
- 6) A. Berger and M. Joerges; *Angew. Chem.*, **62**, 188 (1950).
- 7) L. M. Kogan; *Russ. Chem. Revs.*, **33** (4), 176 (1964).