

無水塩化鉄触媒に対する他物質添加の影響の研究 (第1報)*

ケトン合成反応の際の各種金属, 無機塩類等の添加効果について

浅	岡	忠	知
安	川	三	郎
宮	越	典	明
夏	見	芳	雄

Effects of Various Substance on the Anhydrous Ferric Chloride Catalyst:— I. Effects of Various Metals, Alloys and Inorganic Salts on this Catalyst for the Reaction of Ketone-Syntheses.

Tadatomo	ASAOKA
Saburo	YASUKAWA
Noriaki	MIYAKOSI
Yosio	NATUMI

Heretofore, we have reported some effects of Al or Fe on the AlCl_3 catalyst for the two kinds of the reaction of ketone-syntheses i.e. acetylation reaction of benzene with acetic anhydride and benzoylation reaction of benzene with benzoyl chloride. In optimum condition, addition of Al or Fe brought about 10~15% increase of yield over the control.

In this paper, the similar studies are carried out to those two kinds of the reaction with FeCl_3 accompanied by various metals, alloys or inorganic salts. The results obtained are given in the following summary.

- (i) Many sorts of metals, alloys and inorganic salts belonged to the A group substances which gave over 10% increase of yields and to the B group substances which gave under 10% increase of yields.
- (ii) The orders of the effect are somewhat different each other for those two kinds of the reaction.
- (iii) The following effectiveness order of the added metals is same for the both reactions and is parallel to the effectiveness order of these metals on the AlCl_3 for the catalytic isomerization reaction of α -bromonaphthalene to β -derivatives. $\text{Ni} > \text{Mo} > \text{W} > \text{Sb} > \text{Se}$

(1) 緒 言

浅岡・安川等は本誌第8巻 1・2号に「無水塩化アルミニウム触媒の活性度に関する研究」第5報¹⁾として「塩化アセチル或は塩化ベンゾイルによるベンゼンのアシル化の場合について」の副題目で10種類の無水塩化アルミニウム (AlCl_3) の活性度の比較に関し報告し, その中に HCl 或は Al 粒添加の効果も述べて置いた。更に昭和 32年 4月の日本化学会年会講演会には「無水塩化アルミニウム触媒²⁾に対する他物質添加の影響」第1報として「ケトン合成反応の際の鉄或はアルミニウムの

添加効果について」報告し、これは前報に準じた2種の反応即ちベンゼンと酢酸無水物とからアセトフェノンを得るA反応及びベンゼンと塩化ベンゾイルからベンゾフェノンを得るB反応について3種類の AlCl_3 を粉状又は小粒状として使用した際のFe粉或はAl粒の添加効果についての報告であった。その結果の概略として小粒状 AlCl_3 を使用の際にはA・B両反応共Fe或はAlの添加によつて収率を増加しないが、粉状 AlCl_3 を使用の際にはFe或はAlの添加によつて10~15%の収率の向上を示し、A反応ではFeの方がB反応ではAlの方がすぐれている事が判明したのである。

これに引続いてFeやAl以外の金属並びに塩類等の添加の影響の実験を行い、更に無水塩化鉄(FeCl_3)を触媒とする場合に進んだものであり、試料等の都合上 AlCl_3 よりも FeCl_3 の方の実験を多数行う事になりこの報告となつたものである。

(2) 試料及び実験方法

(I) 試料 無水塩化鉄は犬印一級品を可及的纏めて購入して同程度の粉状のものを使用。ベンゼンは市販一級品を再溜したもので B.p. 79.5~80.5°C, n_D^{20} 1.501~1.504, M.p. 5.3~5.6°C (純品は B.p. 80.1°C, n_D^{20} 1.5014, M.p. 5.49°C)。酢酸無水物は市販一級品を再溜したもので B.p. 138~140°C, n_D^{20} 1.3908~1.3910 (純品は B.p. 140.0°C, n_D^{20} 1.3896)。塩化ベンゾイルは市販一級品で n_D^{20} 1.5551 (純品は n_D^{20} 1.5537) のものをそのまま使用。金属類は表—1 に掲げる14種類で市販化学用又はそれに準ずるものである。

表—1 使用金属類の概要

種類	状態	粒度	種類	状態	粒度
Mg	粒状	50 mesh 下	Cu	微粉	—
Al	〃	40 mesh 下	Zn	粒状	16~20 mesh
Si	細粉	—	Mo	微粉	—
Ti	粒状	20 mesh	Sn	線状切片	16~30 mesh
Cr	〃	40 mesh 下	Sb	微粉	—
Fe	細粉	—	W	〃	—
Ni	微粉	—	Pb	〃	—

合金類は5種類で表—2 に示すものである。

表—2 使用合金類の概要

種類	状態	組成
P. L.	微粉	Al 65%, Ni 30%, Fe 5%
N. D.	〃	Al 60%, Ni 40%
C. D.	〃	Al 50%, Cu 50%
Ca-Si	細粉	Ca 30%, Si 60%, Fe 10%
Fe-Si	〃	Fe 23%, Si 77%

無機塩類は NaCl , CaCl_2 , ZnCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , CaCO_3 及び Na_2CO_3 の7種類で何れも市販一級品であり、 CaCl_2 は粒状及び粉状のものを使用したが高は全部粉状で使用した。

(II) 実験装置 反応容器は内容約250m.l.の硬質硝子製の三つ口フラスコで水銀封付の攪拌棒、温度計、滴下用漏斗並びに反応生成瓦斯の逃出口導管(末端にシリカゲル細粒を填めた短管を付して外気よりの吸湿を防ぐ)を備う。攪拌翼は扁平で円盤状のもの1ヶにして、その直径は約

20m.m. , 器底より 2~3m.m. 位の隙間を保つ位置にあり, その回転数は 360r.p.m. 程度に調節した。

(Ⅲ) 実験方法 実験条件は主要次の表-3 に示される。

表-3 実験条件

反応温度	19.0~20.5°C	
反応時間	3 hrs.	
A反応の場合	ベンゼン使用量	15.60g (0.200モル)
	FeCl ₃ 使用量	18.74g (0.116モル)
	酢酸無水物使用量	5.20g (0.051モル)
B反応の場合	ベンゼン使用量	15.00g (0.192モル)
	FeCl ₃ 使用量	16.42g (0.101モル)
	塩化ベンゾイル使用量	12.50g (0.089モル)

金属類又は合金類添加の場合のその量

0.0185モル , 0.0371モル 及び 0.0519モル

(それぞれ Al の 0.50g, 1.00g 及び 1.40g に相当するモル数である。)

無機塩類添加の場合のその量

A反応 2.35g , 4.69g 及び 9.37g

B反応 2.05g , 4.10g 及び 8.21g

(それぞれ FeCl₃ 使用量の 1/8, 1/4 及び 1/2 に相当する重量である。)

次に実験操作は, 反応容器にベンゼンを入れ, 適量の金属又は塩類等を加え, 攪拌下に FeCl₃ を加えて反応温度に保ち, 次に滴下用漏斗より酢酸無水物又は塩化ベンゾイルを1時間かかりで滴下し, 更に攪拌を続けつつ同温度に2時間保ちて後, 常法により冷水中に注意して注加して反応生成物を加水分解し, 必要により未反応の金属等を濾別し分液精製する。(塩化ベンゾイルを使用の際は この未反応物の加水分解によって生ずる安息香酸を溶解除去する為に約 5N-NaOH にて処理する。) 精製物より常圧下でベンゼンを溜去して後, 減圧下にて目的物たるケトンを出してその量を秤量するもので, 溜出温度はアセトフェノンは 160~170°C/60m.m. , ベンゾフェノンは 160~200°C/10m.m.であつた。

(3) 実験結果及び考察

(I) 実験結果 添加物を主体として実験結果をまとめたものが表-4~9 である。

表-4 添加金属の種類及び量とアセトフェノン収量等の関係

実験番号	添加金属		アセトフェノン		
	種類	量 g	収量 g	収率 %	M.p. °C
1	Ni	1.10	4.61	75.3	18.9
2	"	2.20	4.53	74.0	17.8
3	"	3.10	3.86	63.1	17.5
4	Ti	0.90	4.57	74.7	17.3
5	"	1.80	4.39	71.7	17.4
6	"	2.50	3.71	60.6	16.8
7	Mo	1.80	4.45	72.7	18.5
8	"	3.60	4.39	71.7	18.0

a 群 金属類	9	"	5.05	3.62	59.2	18.7
	10	Zn	1.20	4.45	72.7	17.9
	11	"	2.40	3.65	59.6	17.1
	12	"	3.40	3.52	57.5	16.7
	13	Cr	0.95	4.39	71.7	18.1
	14	"	1.90	4.10	67.0	17.5
	15	"	2.70	3.86	63.1	17.6
	16	Si	0.50	4.06	66.3	17.2
	17	"	1.05	4.14	67.6	17.3
	18	"	1.50	4.01	65.5	18.0
b 群 金属類	19	W	3.40	4.17	68.1	17.0
	20	"	6.80	4.01	65.5	17.3
	21	"	9.50	3.52	57.5	17.9
	22	Fe	1.05	3.73	60.9	18.0
	23	"	2.10	3.60	58.8	18.2
	24	"	2.90	2.92	47.7	16.8
	25	Sn	2.20	3.59	58.7	17.1
	26	"	4.40	1.86	30.4	16.7
	27	"	6.15	1.88	30.7	17.1
	28	Al	0.50	3.24	52.9	17.2
c 群 金属類	29	"	1.00	3.14	51.3	17.4
	30	"	1.40	3.28	53.6	17.0
	31	Mg	0.45	2.54	41.5	17.1
	32	"	0.90	2.16	35.3	17.0
	33	"	1.22	2.08	34.0	17.1
	34	Sb	2.25	2.01	32.8	16.5
	35	"	4.50	0.67	10.9	15.3
	36	"	6.30	微量	—	—
	37	Cu	1.20	1.75	28.6	17.3
	38	"	2.35	微量	—	—
39	"	3.30	微量	—	—	
40	Pb	3.85	1.40	22.9	17.3	
41	"	7.70	0.94	15.4	17.2	
42	"	10.80	0.59	9.6	14.2	
43	Fe Cl ₃ のみ (添加物なし)		3.09	5.05	18.8	

表-5 添加金属の種類及び量とベンゾフェノン収量等の関係

実験番号	添加金属		ベンゾフェノン		
	種類	量 g	収量 g	収率 %	M.p. C°
1	Ni	1.10	11.08	68.4	47.0
2	"	2.20	11.40	70.5	45.6
3	"	3.10	10.10	62.4	44.8
4	Si	0.50	9.69	59.9	47.8
5	"	1.05	11.22	69.2	46.7
6	"	1.50	8.77	54.2	47.8
7	Fe	1.05	11.01	68.0	47.8
8	"	2.10	9.67	59.8	47.2
9	"	2.90	6.18	32.2	47.3

a 群 金 属 類	10	Zn	1.20	10.53	65.1	45.7	
	11	"	2.40	10.95	67.6	45.6	
	12	"	3.40	9.61	59.4	45.6	
	13	Mo	1.80	10.15	62.7	44.3	
	14	"	3.60	10.58	65.3	45.0	
	15	"	5.05	10.20	63.2	47.5	
	16	Cr	0.95	10.34	63.9	47.6	
	17	"	1.90	10.44	64.5	46.0	
	18	"	2.70	10.09	62.3	46.2	
	19	Ti	0.90	10.12	62.6	47.9	
	20	"	1.80	9.56	59.1	44.3	
	21	"	2.50	9.72	60.0	43.0	
	22	Pb	3.85	10.02	61.8	45.5	
	23	"	7.70	7.02	43.3	47.8	
	24	"	10.80	5.25	32.7	47.7	
	25	Al	0.50	9.87	60.8	47.8	
	26	"	1.00	9.42	58.2	40.6	
	27	"	1.40	9.88	61.0	46.8	
	b 群 金 属 類	28	Cu	1.20	9.52	58.8	45.3
		29	"	2.35	7.75	47.9	47.0
		30	"	3.30	4.30	26.6	44.0
		31	Mg	0.45	8.97	55.4	46.4
		32	"	0.90	7.85	48.5	39.8
		33	"	1.22	6.56	40.5	43.1
		34	W	3.40	8.81	54.3	45.1
		35	"	6.80	8.95	55.2	51.3
		36	"	9.50	7.91	48.9	44.2
c 群 金 属 類	37	Sn	2.20	8.44	52.1	47.2	
	38	"	4.40	7.45	46.0	44.6	
	39	"	6.15	7.55	46.6	44.6	
	40	Sb	2.25	7.39	45.6	45.2	
	41	"	4.50	7.06	43.6	46.7	
	42	"	6.30	7.48	46.0	45.0	
43	Fe Cl ₃ のみ(添加物なし)		8.19	50.6	46.6		

表一六 添加合金（又は金属混合物）の種類及び量とアセトフェノンの収量等の関係

実験番号	添 加 合 金 等		ア セ ト フェ ノ ン			
	種 類	量 g	収 量 g	収 率 %	M.p. °C	
a 群	1	N.D.	0.75	3.85	62.9	17.3
	2	"	1.50	4.17	68.1	17.6
	3	"	2.10	4.29	70.1	17.8
	4	Ni+Al	0.30+0.45	4.26	69.6	17.8
	5	"	0.60+0.90	3.97	64.9	17.4
	6	"	0.85+1.25	4.07	66.5	17.3
	7	Ca-Si	0.65	4.22	69.0	17.1
	8	"	1.30	3.86	63.1	16.7
	9	"	1.80	3.51	57.4	17.2

c 群	10	Cu+Al	0.40+0.40	4.22	69.0	16.9
	11	"	0.85+0.85	3.23	52.8	16.8
	12	"	1.15+1.15	微量	—	—
	13	Fe-Si ※	0.70	4.07	66.5	17.4
	14	"	1.40	4.15	67.8	17.9
	15	"	1.95	3.45	56.4	18.5
	16	P.L.	0.70	4.14	67.6	16.8
	17	"	1.40	4.08	66.7	18.4
	18	"	2.00	4.00	65.4	18.5
	19	C.D.	0.85	1.01	16.5	15.9
20	"	1.70	1.26	20.6	16.3	

※ 本表及び次表の Fe-Si 使用モル数は共に、0.0169, 0.0338 及び 0.0473 である。

表-7 添加合金（又は金属混合物）の種類及び量とベンゾフェノンの収量等の関係

実験番号	添加合金等		ベンゾフェノン			
	種類	量 g	収量 g	収率 %	M.P. °C	
a 群	1	Ni+Al	0.30+0.45	9.79	60.5	48.0
	2	"	0.60+0.90	10.93	67.5	47.7
	3	"	0.85+1.25	10.46	64.6	46.2
	4	P.L.	0.70	8.69	53.6	45.5
	5	"	1.40	10.27	63.4	46.0
	6	"	2.00	11.40	70.4	47.5
	7	Fe-Si ※	0.70	10.06	62.3	48.0
	8	"	1.40	9.58	59.2	47.5
	9	"	1.95	10.03	62.0	47.0
	10	N.D.	0.75	8.34	51.5	47.5
	11	"	1.50	10.01	61.8	46.3
	12	"	2.10	9.78	60.4	45.7
b 群	13	Ca-Si	0.65	8.66	53.5	42.1
	14	"	1.30	9.41	58.2	46.0
	15	"	1.80	7.81	48.3	42.7
	16	C.D.	0.85	8.76	54.1	48.0
	17	"	1.70	7.66	47.3	46.0
	18	"	2.30	7.52	46.4	46.4

表-8 添加塩類の種類及び量とアセトフェノンの収量等の関係

実験番号	添加塩類		アセトフェノン			
	種類	量 g	収量 g	収率 %	M.P. °C	
a 群	1	Na Cl	2.35	4.26	69.6	18.7
	2	"	4.69	4.09	66.8	16.9
	3	"	9.37	3.02	49.3	16.6
	4	"	18.74	1.44	23.5	16.2
	5	Na ₂ SO ₄	1.17	4.22	69.0	17.0
	6	"	2.35	4.21	68.8	17.1

塩類	7	"	4.69	3.93	64.2	16.9
	8	"	9.37	3.27	53.4	17.1
b 群塩類	9	CaCO ₃	2.35	3.79	61.9	17.5
	10	"	4.69	3.84	62.7	18.6
	11	Mg SO ₄	2.35	3.57	58.3	17.5
	12	"	4.69	2.82	46.1	18.9
	13	Zn Cl ₂	2.35	3.45	56.4	18.8
	14	"	4.69	2.86	46.7	17.1
	15	"	9.37	2.38	38.9	18.5
c 群塩類	16	Na ₂ CO ₃	2.35	2.54	41.5	17.4
	17	"	4.69	1.36	22.2	16.4
	18	Ca Cl ₂ (粒)	2.35	(2.35 2.37)	(38.4 38.7)	(17.3 18.5)
	19	"	4.69	1.57	25.7	18.1
	20	Ca Cl ₂ (粉)	2.35	1.99	32.5	17.2
	21	"	4.69	1.50	24.5	16.7

表-9 添加塩類の種類及び量とベンゾフェノンの収量等の関係

実験番号	添加塩類		ベンゾフェノン			
	種類	量 g	収量 g	収率 %	M.p °C	
a 群塩類	1	Na ₂ SO ₄	2.05	11.80	72.9	46.5
	2	"	4.10	9.66	59.8	40.6
	3	"	8.21	8.06	49.8	45.8
	4	Ca Cl ₂ (粒)	2.05	10.93	67.5	42.6
	5	"	4.10	9.66	59.7	41.7
b 群塩類	6	Mg SO ₄	2.05	9.68	59.8	45.7
	7	"	4.10	9.31	57.7	41.0
	8	Ca Cl ₂ (粉)	2.05	9.23	57.1	41.8
	9	"	4.10	9.07	56.0	46.0
c 群塩類	10	Na Cl	2.05	8.30	51.3	47.1
	11	"	4.10	8.00	49.5	41.1
	12	"	8.21	7.07	43.7	41.8
	13	Zn Cl ₂	2.05	7.57	46.7	46.2
	14	"	4.10	7.76	47.9	45.0
	15	"	8.21	6.95	42.9	47.1
	16	Na ₂ CO ₃	2.05	7.83	48.4	42.7
	17	"	4.10	微量	—	—
	18	"	8.21	"	—	—
	19	Ca CO ₃	2.05	7.46	46.1	47.5
	20	"	4.10	6.05	37.4	46.3

これ等の表-4~9の数値から添加量とケトン収率を両軸とした図を作ると図-1~10が得られる。更に添加物の各々の中でケトンの最高収率のもの比較として図-11及び12が得られる。又B反応について金属類の添加量の同じモル数でケトンの最高収率を示すものに分けて示したのが図-13及び14である。

図-1 a 群金属の添加量とアセトフェノンの収率との関係

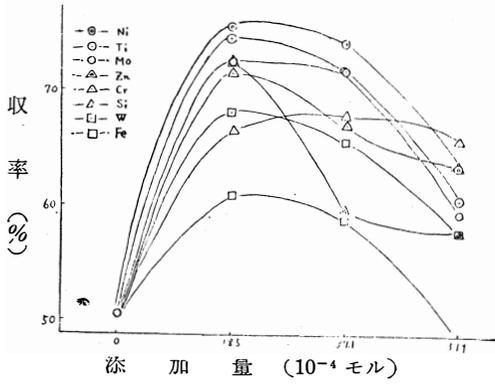


図-2 a 群金属の添加量とベンゾフェノンの収率との関係

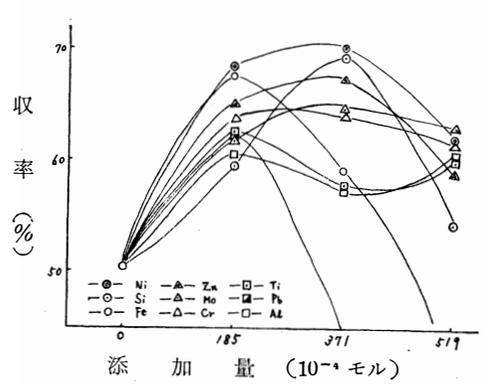


図-3 b 群金属の添加量とアセトフェノンの収率との関係

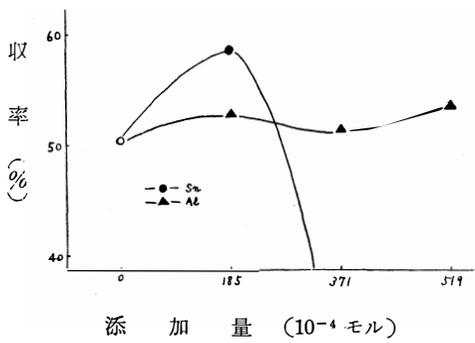


図-4 b 群金属の添加量とベンゾフェノンの収率との関係

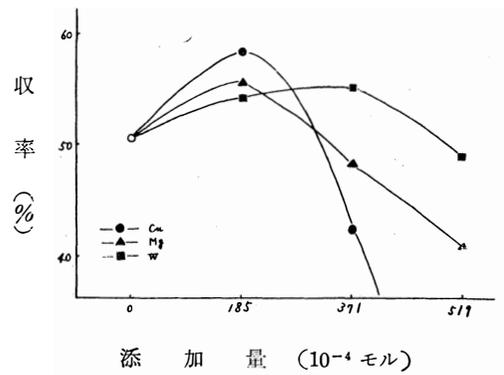


図-5 c 群金属の添加量とアセトフェノンの収率との関係

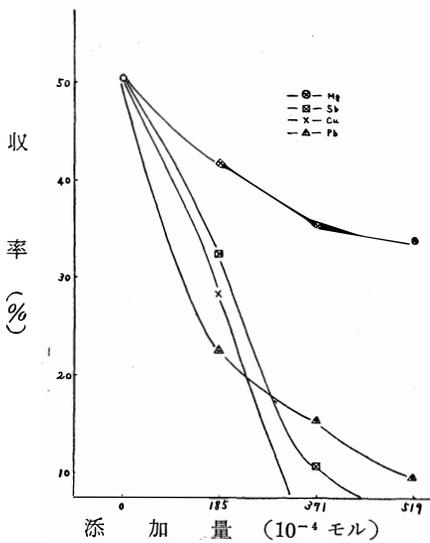


図-6 c 群金属の添加量とベンゾフェノンの収率との関係

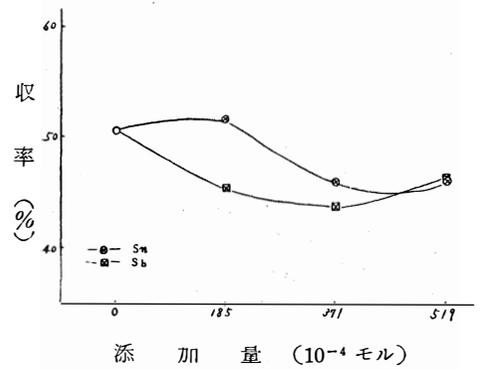


図-8 合金(又は金属混合物)の添加量とベンゾフェノンの収率との関係

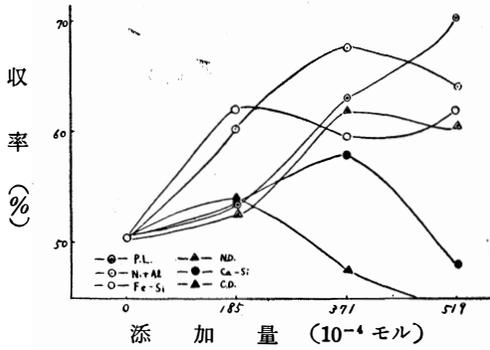


図-7 合金(又は金属混合物)の添加量とアセトフェノンの収率との関係

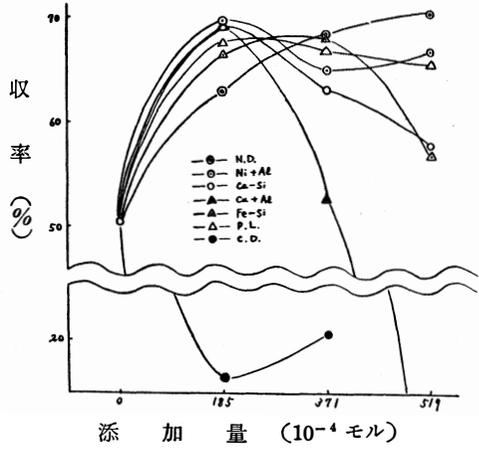


図-9 塩類の添加量とアセトフェノンの収率との関係

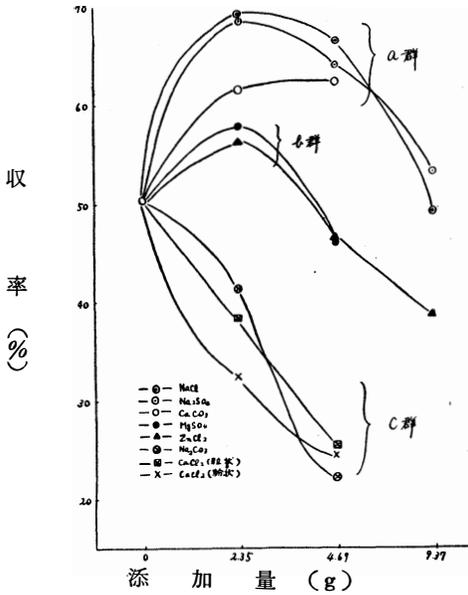


図-10 塩類の添加量とベンゾフェノンの収率との関係

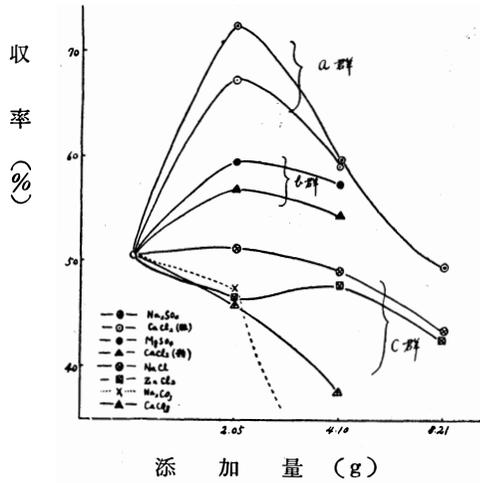


図-11 添加物の各々中でアセトフェノンの最高収率のものとの比較

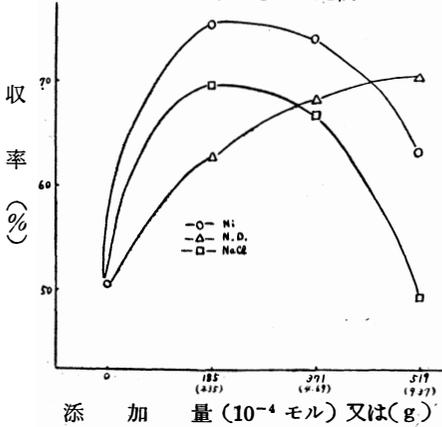


図-12 添加物の各々中でベンゾフェノンの最高収率のものとの比較

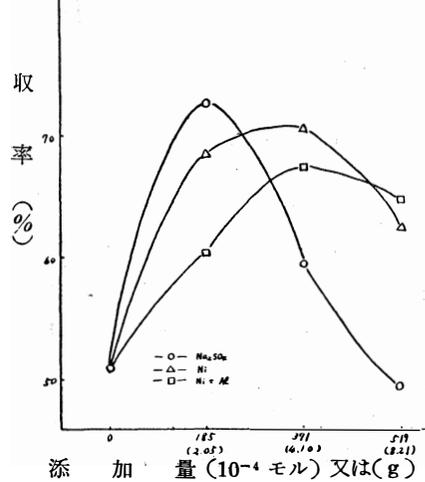


図-13 添加量0.0185モルでベンゾフェノンの最高収率を示す金属類

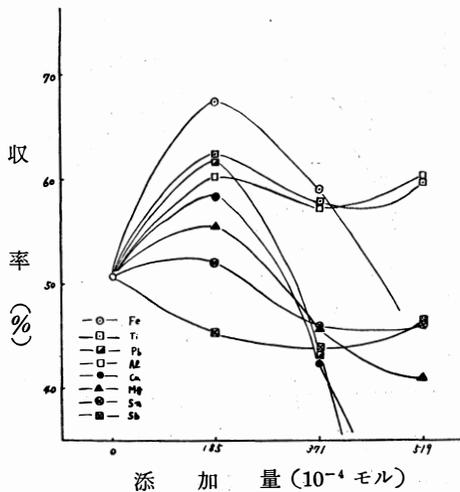
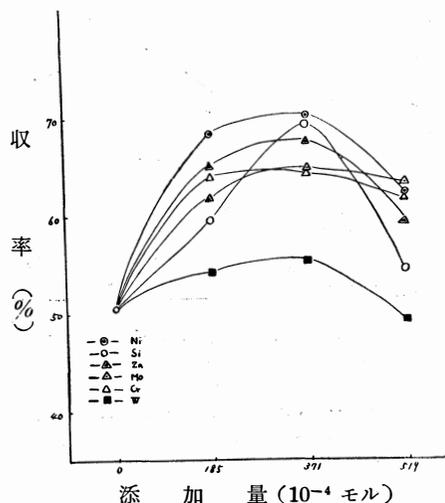


図-14 添加量0.0371モルでベンゾフェノンの最高収率を示す金属類



(II) 実験結果の考察 最高収率が対称より10%以上増加のものを a 群, それに次ぐ増加のものを b 群, 殆んど増加しないか又は減少するものを c 群として添加物の効果の分類を行つたのであつて, 効果の概括として表-10が得られる。

表-10 各種添加物の効果の概括

A	金属類	a 群	Ni > Ti > Mo > Zn > Cr > Si > W > Fe
		b 群	Sn > Al
		c 群	Mg > Sb > Cu > Pb
	合金類等	a 群	N.D. > Ni + Al > Ca - Si > Cu + Al > Fe - Si > P.L.
		b 群	—
		c 群	C.D.
	塩類	a 群	NaCl > Na ₂ SO ₄ > CaCO ₃
		b 群	MgSO ₄ > ZnCl ₂
		c 群	Na ₂ CO ₃ > CaCl ₂ (粒) > CaCl ₂ (粉)
	B	金属類	a 群
b 群			Cu > Mg > W
c 群			Sn > Sb
合金類等		a 群	P.L. > Ni + Al > Fe - Si > N.D.
		b 群	Ca - Si > C.D.
		c 群	—
塩類		a 群	Na ₂ SO ₄ > CaCl ₂ (粒)
		b 群	Mg SO ₄ > CaCl ₂ (粉)
		c 群	NaCl > ZnCl ₂ > Na ₂ CO ₃ > CaCO ₃

これによつて多数の添加物が収率の増加に役立つ広い意味の FeCl₃ 触媒に対する助触媒の性能を有する事が判つた。両系反応に対してこの助触媒効果に可成りの差のある事については, A・B 両型の反応に対する AlCl₃-FeCl₃ 系触媒の能力が異なる事即ち酸無水物を使用する A 型反応は AlCl₃

に対して FeCl_3 の添加が収率の低下を来たし、酸塩化物を使用する B 型反応では逆に収率の向上を招来すると云う文献が諒解の援助とされる。

添加物の効果の原因は複雑なものと推定されるが、金属等についてはそれが反応副生物である塩化水素と反応すれば、反応平衡の均衡を破る事になり更に其処に生じた塩化金属類がこの反応の触媒としての性能をもつか或は狭義の助触媒作用を有するか又は担体的に働く事を予想してこの実験を行つたもので、結果的にみてこれ等の予想に近いものが得られた事になる。塩類に於ても塩化水素の捕捉又は駆逐に役立つとか助触媒とか担体の役をなすものと解釈しているが明かではない。

反応の中間物である塩化鉄錯化合物に化学的に作用してその化学的性質を変えるか、物理的に働かしてその融点、粘度、電導度、溶解度等を変えてこのものの反応性が変わってくる等の種々の原因が推察されるがこれを確かめるのは仲々困難である。唯実験の際の観察等より粘度等の可成り変化する事を認めている。

尚 Calloway は F.C. 反応に於ける塩化金属触媒の活性度の順位は次の如くである事を多くの縮合反応から結論している。⁴⁾ $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4 = \text{ZrCl}_4$ 又フラン類のアチル化の触媒としての作用能は $\text{SnCl}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{TiCl}_4$ であると云う報告がある。⁵⁾

更に Fisher 等によれば α -プロモナフタレンの β 誘導体への接触的異性化の際の AlCl_3 に対する促進剤としての金属類の有効性の順位は次の如くである。 $\text{Ni} > \text{Mo} > \text{W} > \text{Sb} > \text{Se} > \text{Cr}$

これを本報の結果と比較してみると、Se 添加は収量が悪いので既掲には省いてある事を考えれば、A・B 両反応に対して Cr 以外については 5 種のものの順位がこれと一致している事になる。

(4) 総 括

(i) フリーデル・クラフツのケトン合成反応の二つの型の反応に於ける FeCl_3 触媒に金属類、合金類及び塩類の添加効果について調べた

(ii) 各種添加物の効果の概括は表-10 に示され、10%以上の収率の増加を来たす a 群、それに次ぐ効果のある b 群に属するものが多数ある事が判明した。

(iii) これ等の効果の原因について私見を述べ、関連文献を挙げた。

終りに臨み金属や合金類の一部は東化工株式会社及び株式会社川上研究所より載いたものである事を記して謝意を表す。

文 献

※ 日本化学会第11年会(昭和33年4月3日)に発表

1) 浅岡・安川・松田:本誌 831 (1957)

2) 浅岡・安川・松井・島崎:日本化学会第10年会(昭和32年4月)に発表

3) W. A. Riddell & Noller: J. Am. Chem. Soc. 52, 4365(1930); 54 290(1932)

4) N. O. Calloway: Chem. Rev. 17, 376(1935)

5) Gilman & Furtner: J. Am. Chem. Soc. 57, 911(1935)

6) H. E. Fisher & R. H. Clark: Can. J. Research. 17, 251 (1939)