

# ルイス酸触媒による芳香族化合物の反応

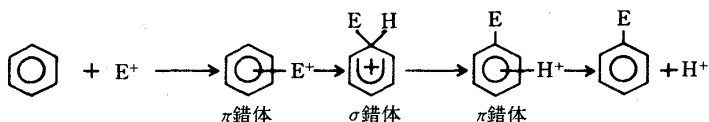
## II. アルキル芳香族化合物の側鎖アルキル基の移動

安井 博

### I. はじめに

芳香族炭化水素のうち、最も簡単なベンゼンをルイス酸触媒を用いてアルキル化すると、生成物としてモノアルキルベンゼンを得るだけでなく、さらにジアルキル体、トリアルキル体などのポリアルキル体をかなりの量、副生することが知られている。このことは、アルキル基をもたないベンゼンよりもベンゼンの最初のアルキル化生成物であるモノアルキルベンゼンの方がアルキル化され易いためである。

アルキル化反応は electrophilic (親電子性) の反応であり次の機構にしたがって進行する<sup>1)2)</sup>。



この機構から芳香族化合物のアルキル化され易さはベンゼン核の電子供与性、すなわち塩基性の強さ、アリキルカチオンとのπ錯体形成のし易さによってきまることがわかる<sup>3)</sup>。

次の表-1に各種アルキルベンゼンのπ錯体形成の難易度を知るためにこれらのアルキルベンゼンの塩化水素とのπ錯体形成に基づく相対的な塩基性を示す<sup>4)</sup>。

註)<sup>4)</sup>塩化水素は強い酸性物質であるが、芳香族とプロトンの完全な授受を行わず一種の水素結合である錯体を形成することが知られている。

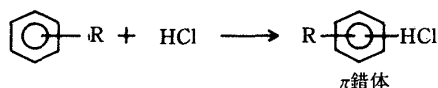
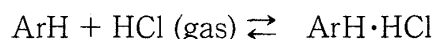


表-1 アルキルベンゼン類の相対塩基性



-78.5°Cにおける各芳香族のn-ヘプタン溶液に対するHClの溶解度より求めた相対置。ベンゼンの対HCl溶解度を1.0とする<sup>5)</sup>。

アルキルベンゼン	HCl	アルキルベンゼン	HCl
ベンゼン	1.00	1,3,5-トリメチルベンゼン	2.61
トルエン	1.51	1,2,3-トリメチルベンゼン	2.40
o-キシレン	1.85	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	—
m-キシレン	2.06	1,2,3,4-テトラメチルベンゼン	2.67
p-キシレン	1.64	1,2,3,5-テトラメチルベンゼン	2.74
1,2,4-トリメチルベンゼン	2.23	—	—

表-1より置換基であるアルキル基の数が増加するほど塩基性が強くなることがわかる。すなわち電子供与基数が多い程、ベンゼン核を構成する炭素の電子密度が増加するものと考えることができる。したがって、アルキル基を多くもつ芳香族炭化水素ほどアルキル化され易く、このためベンゼンのアルキル化の場合もかなりの量のポリアルキルベンゼンを副生することがわかる。

なお、通常アルキル化条件(反応温度50°C程度)によるアルキル化生成物では、ジアルキル体としては、o-体、p-体より相対塩

塩基性の高いm-体が最も多く含まれ、トリアルキルベンゼン異性体では同様に1, 3, 5-トリアルキルベンゼンがもっとも多いことが認められている<sup>6)7)</sup>。したがってアルキル化によって得られるポリアルキルベンゼンのうち、特定の異性体を得ようとする場合は、まず目的とする異性体を分離したのち、さらに、残りのポリアルキルベンゼン異性体を異性化するか、または他の芳香族とトランスアルキル化することによって目的の異性体を生成し、再び分離する方法がとられている。この方法は効率的であり、実用面においても多くの例が見られている。以下これらの方式によるプロセスを紹介しながらこの方式の近年の研究成果について述べる。

## II. 異性化

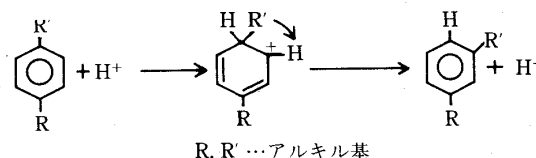
近年、石油化学工業の発展につれて種々の芳香族化合物を原料とする各種の製品が数多く開発されている。このためこれらの原料問題を解決するために芳香族炭化水素の反応の一つとして異性化反応<sup>8)</sup>が注目されるようになった。

アルキルベンゼンの異性化反応には次の3種類がある。

- (1) 側鎖アルキル基の移動。  
例：キシレン異性体間のアルキル基の移動
- (2) 側鎖アルキル基の構造異性化。  
例：n-プロピルベンゼンのイソプロピルベンゼンへの異性化
- (3) 側鎖アルキル基の数と大きさの変化。  
例：キシレンよりエチルベンゼンへの異性化

このうち本稿では(1)について述べる。

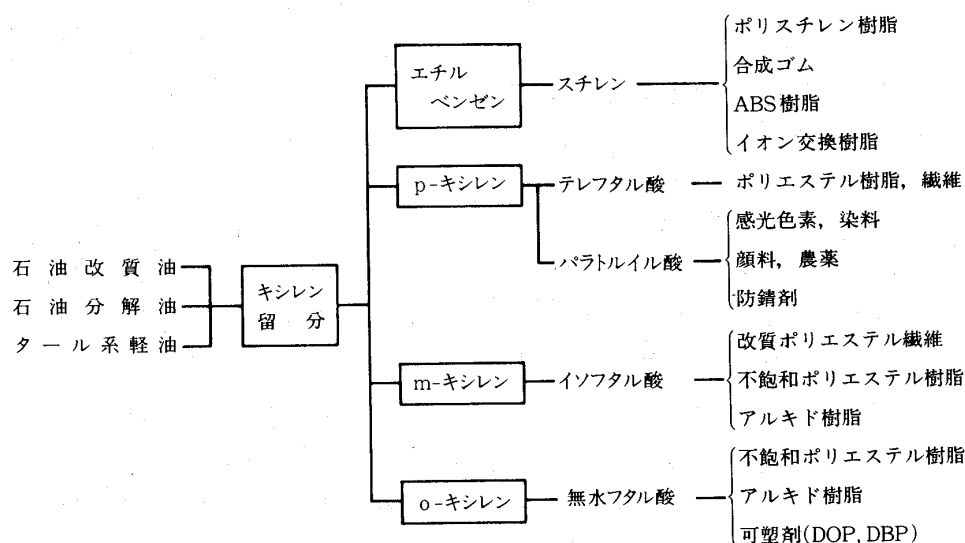
芳香族化合物の、(1)の異性化は次の機構で進行することが明らかにされている。すなわちこの反応はH<sup>+</sup>が芳香族核を攻撃することによっておこる<sup>9)</sup>。



したがってこの異性化は液相ではAlCl<sub>3</sub>やBF<sub>3</sub>などのルイス酸触媒またはゼオライト触媒<sup>10)</sup>で進行し、気相(300℃以上)ではシリカーアルミナ触媒や白金触媒<sup>11)</sup>、などで進行する。

この異性化反応を利用した工業プロセスとし

表-2 C<sub>8</sub> 芳香族の利用

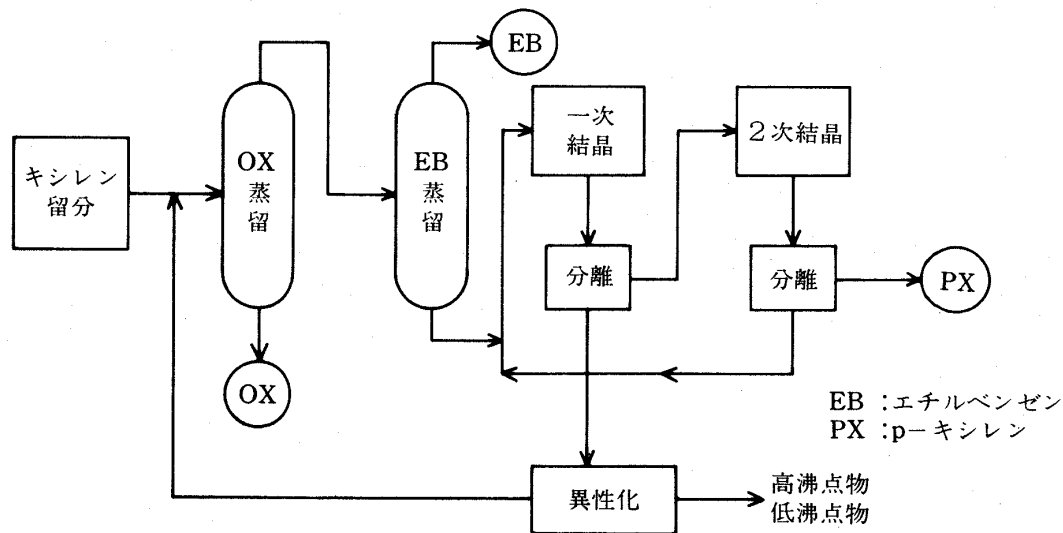


ては石油改質などで得られる C<sub>8</sub>芳香族留分（キシレン留分）からエチルベンゼン、o-、m-、p-キシレンをそれぞれ分離するプロセスが代表的である。

このプロセスによって、とくにキシレン留分中の p-キシレンを分離する方式についての一例を次に示す。キシレン留分中にふくまれている芳香族化合物とその用途を表示すると表-2のとうりである。

表-2から p-キシレンが最も多く利用される主要な原料であることがわかる。したがって、p-キシレンを効率的に得るためのプロセスとしてまずキシレン留分中から p-キシレンを分離精製し同時に p-キシレン以外のキシレンを異性化して p-キシレンを生成せしめさらにこれを分離する方式が採用されている<sup>12)~17)</sup>。この分離方式のうち最も一般的に実用化されているプロセスの一例を図-1に示す。

図-1 キシレン留分から P-キシレンを製造する方法



キシレン異性体の沸点、融点は表-3に示すとうりである<sup>17)</sup>。o-キシレン、EB（エチルベンゼン）の分離は精密分留で行われp-キシレンは深冷離結晶法で分離される。

表-3 キシレン異性体の沸点、融点<sup>18)</sup>

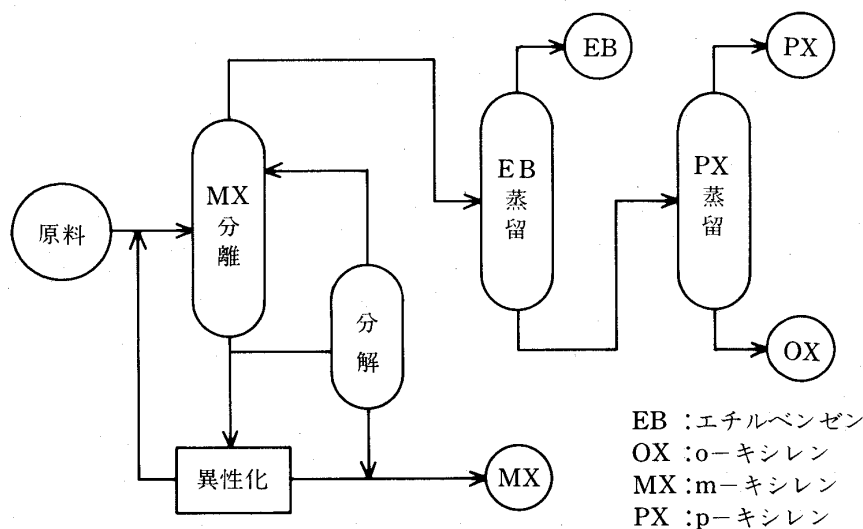
	p-キシレン	o-キシレン	m-キシレン	エチルベンゼン
沸点℃	138.35	144.41	139.10	136.19
融点℃	+13.26	-25.17	-47.87	-94.98

一般に工業的なキシレンの異性化法はシリカ-アルミナ<sup>19)</sup>、白金等<sup>20)</sup>の固体触媒による方法が多いが、ルイス酸触媒による異性化法では低温で行うことができ、したがって液相操作であるために 1 Pass 収率が高く装置が小さくなるという利点がある。このためルイス酸である HF-BF<sub>3</sub> を触媒とする方法も JGCC 法として実用化されている。この方法についてその概略を述べる。まず、m-キシレンはキシレン異性体のうち最も塩基性が強いいため HF-BF<sub>3</sub> と錯体を作り易いこと。またこの錯体は容易に分解されて HF-BF<sub>3</sub> を回収できること。さらにこの回収した HF-BF<sub>3</sub> を異性化触媒として使用すること。などを利用した方法であ

る。この JGCC 法は次のプロセスにしたがって行われている。キシレン留分中の o-キシレンは沸点が最も近い m-キシレンと 5℃ 以上の沸点差がある(表-3)ため蒸留により分取除

去される。残りの m-、p-キシレン混合物中の m-キシレンは HF-BF<sub>3</sub>との錯体を形成して分離回収され、ひきつづきこの m-キシレンを異性化することによって p-キシレン生成の原料とする。この方法における m-キシレンの異性化ではエチルベンゼンを生成しないこと。また m-キシレンを低温で異性化して生成した油には m-キシレン 50~60%、p-キシレン 20~30%、o-キシレン 5~10%の各異性体を含むことが知られている。なお、この異性化反応においては一般のジアルキルベンゼンの場合もすべて同様の異性体分布を示すことが知られている<sup>21)</sup>。JGCC 法プロセスを図-2に示す。

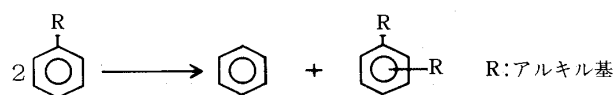
図-2 JGCC法プロセス



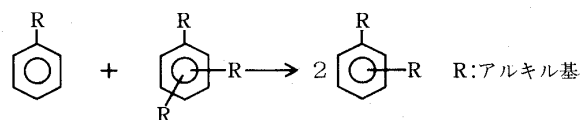
同様の方法で C<sub>9</sub>芳香族留分からは相対塩基性の高い 1, 3, 5-トリメチルベンゼンを C<sub>10</sub>芳香族留分からは 1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼンをルイス酸錯体による方法で純粋な形で分離することができる。ひきつづきこれらの化合物をルイス酸触媒を用いて異性化しそれぞれ利用価値の高い 1, 2, 4-トリメチルベンゼン(トリメリット酸原料)、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン(ピロメリット酸原料)に変換することができる。

### III. 不均化、トランスアルキル化

不均化反応とは酸触媒の存在下同種のアルキル芳香族間でアルキル基が移動して高置換と低置換のアルキル芳香族化合物を生成する反応である。



また、トランスアルキル化反応とは多置換アルキル芳香族のアルキル基が酸触媒の作用により他の芳香族へ移動して低置換アルキル芳香族



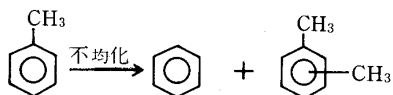
を生成する反応で不均化反応の逆反応と考えられる。

これらの反応は何れも AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>などのルイス酸触媒を用いて液相で行う方法とシリカ-アルミナなどの固体酸触媒を用いて気-固不均一相で行う方法とがある。工業的には後者がプロセスとしては有利であるとして実用化への研究が数多く行われている<sup>22)~25)</sup>。これらのうちすでに実用化されているトルエンを主原料としたキシレンの製造法について述べる。

## 1. トルエンの不均化によるキシレンの製造。

### — TATORAY 法 —

この TATORAY 法によるトルエンの不均化反応はシリカーアルミナ系の固体酸触媒を用いて気相で行われている。主反応は次のとおりである。



操作条件は全圧10~50atm、温度350~530℃、H<sub>2</sub>分圧/芳香族分圧5~12mol/mol 希釈ガス水素濃度70mol%以上である。なお、この反応には化学量論的には水素は必要としないが、この水素の存在により触媒への炭素付着が抑制される。このプロセスで得られるキシレンの品質は同時に得られるベンゼンと共に極めて高純度であり約99%といわれている。しかもこのキシレンの組成は表-4のとおりであり工業的に p-キシレン、o-キシレンを分離する原料としてすぐれたものである。

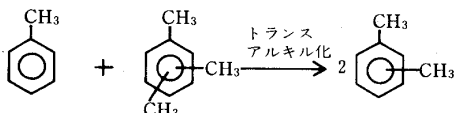
表-4 キシレン組成

含有化合物	組成 wt.%	含有化合物	組成 wt.%
エチルベンゼン	1	m-キシレン	53
o-キシレン	24	p-キシレン	22

## 2. トランスアルキル化によるキシレンの製造。

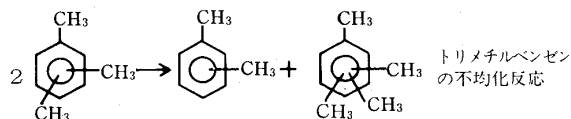
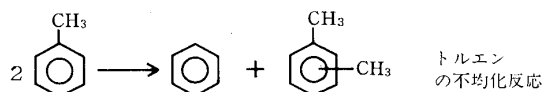
### 2-1. 原料としてトルエンとトリメチルベンゼンを使用する。

この場合の主反応は次のとおりである。



この反応はルイス酸を触媒とする場合(液相)も固体酸触媒を用いる場合(気相)も何れも未だ実用化されていない。ここでは、シリカーアルミナより、さらに強い固体酸性をもつ合成ゼオライトを触媒とした上記トランスアルキル化反応の検討結果について紹介する。

この反応の場合は上記主反応以外に次に示す副反応を併発する。



原料としてトルエン及び1, 3, 5-トリメチルベンゼンを用い、上記トランスアルキル化反応実験を行い 表-5に示す結果を得た。

表-5 トルエンと1, 3, 5-トリメチルベンゼンのトランスアルキル化

反応条件;触媒:合成ゼオライト、温度200~400℃、

接触時間;W/F:180g. hr/mol<sup>\*-1</sup>、トルエン/1, 3, 5-トリメチルベンゼンモル比:1

実験 No.	反応温度 ℃	*-2 転化率 mol%		*-3 収率 mol%		
		トリメチルベンゼン	トルエン	ベンゼン	キシレン	テトラメチルベンゼン
1	200	13.2	9.2	tr.	10.2	1.0
2	300	43.0	54.2	2.3	43.7	2.8
3	400	61.4	42.0	5.4	44.4	2.0

生成キシレン、未反応トリメチルベンゼンの組成

実験 No.	キシレン(組成mol%)			トリメチルベンゼン(組成mol%)		
	p-	m-	o-	1,3,5-	1,2,4-	1,2,3-
1	25.7	48.6	25.7	51.1	44.8	4.1
2	23.9	54.8	21.3	32.3	61.5	6.2
3	23.1	56.2	20.7	26.3	65.8	7.9

$$W/F = \frac{\text{触媒重量 (g)}}{\text{原料(トルエン+トリメチルベンゼン)供給速度 (mol/hr)}} \quad (\text{g} \cdot \text{hr/mol})$$

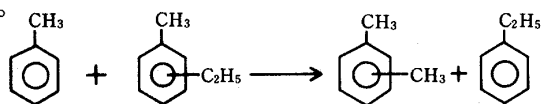
$$\text{転化率} = \frac{\text{反応したトルエンまたはトリメチルベンゼン量 (mol)}}{\text{原料(トルエンまたはトリメチルベンゼン)供給量 (mol)}} \times 100(\text{mol}\%)$$

$$\text{収率} = \frac{\text{アルキルベンゼン生成量 (mol)}}{\text{原料(トルエン+トリメチルベンゼン)供給量 (mol)}} \times 100(\text{mol}\%)$$

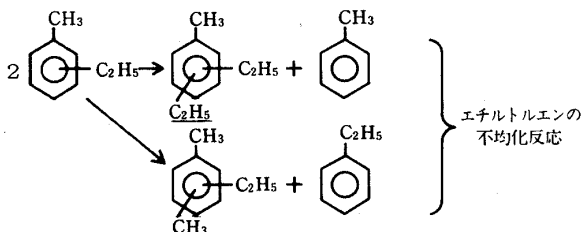
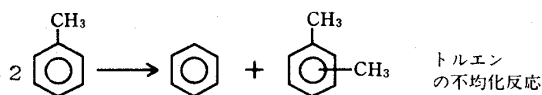
表-5の結果からキシレン収率は300℃以上で一定になり44%という高収率を得ている。また生成したキシレンの組成も熱力学的平衡組成を示している。いずれの場合も主反応が優先的に起こりトルエン、トリメチルベンゼンの不均化反応は反応温度400℃以下では、ほとんどおこっていないことを示している。なお原料としてのトリメチルベンゼンは1, 3, 5-異性体以外の他の異性体についてもそれぞれ検討したがその反応性には差がないことおよび表-5に示すように未反応のトリメチルベンゼン異性体組成がいずれの場合も熱力学的平衡値にはほぼ一致していることから上記のトランスアルキル化反応の条件ではどのトリメチルベンゼン異性体も上記の反応以前に異性化し熱力学的平衡混合物としてトランスアルキル化を行うものと考えることができる。これらの実験結果からこの反応からも好収率でキシレン留分を得ることができそれぞれ各異性体を分離することが可能であることがわかる。

## 2-2. 原料としてトルエンとエチルトルエンを使用する。

トルエンとエチルトルエンを用いてトランスアルキル化反応を行うと主反応は次式に示すとおりキシレン混合物とエチルベンゼンを生成する。



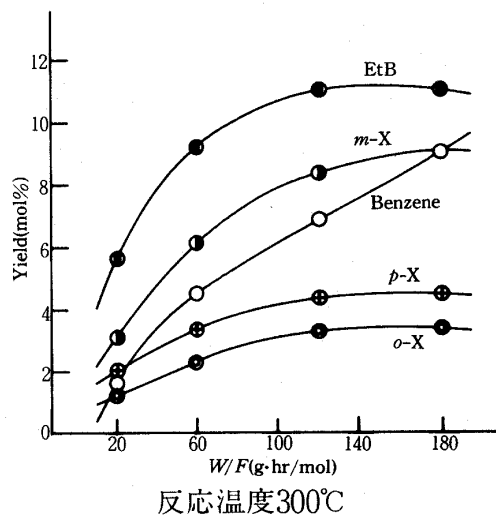
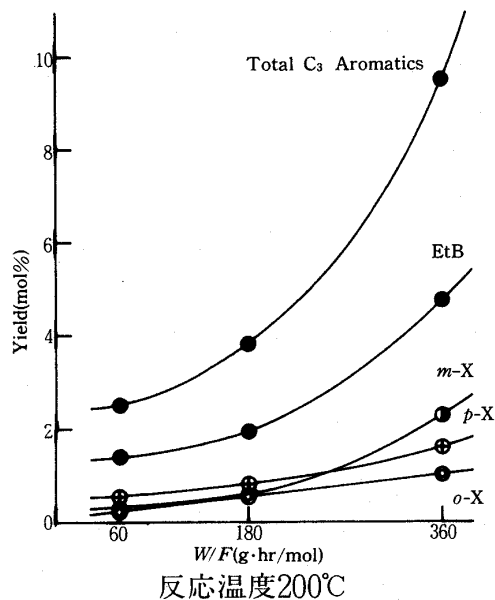
同時に次に示す反応を副生することが推定される。



このトランスアルキル化反応の研究は原料としてトルエンおよびm-エチルトルエンを用いて行われた。研究結果を図-3に示す。

図-3 トルエンとm-エチルトルエンとのトランスアルキル化反応

反応条件；触媒：合成ゼオライト，温度：200℃，300℃  
 接触時間；W/F \* 180g·hr./mol  
 トルエン/エチルトルエンモル比：1



$$W/F = \frac{\text{触媒重量 (g)}}{\text{原料(トルエン+エチルトルエン)供給速度 (mol/hr)}} \quad (\text{g}\cdot\text{hr./mol})$$

図-3の結果から反応温度200℃では接触時間に関係なくエチルベンゼンの収率はC<sub>8</sub>芳香族収率のほぼ50%を占めているので主反応であるトランスアルキル化が主としておこっていることがわかる。なおキシレン各異性体の収率では接触時間が小さいときp-キシレンが異性体中最も多いことが認められる。したがって接触時間が長いとm-キシレン収率がp-キシ

レン収率を上廻ることがわかり、このことからエチルトルエンからトルエンへのメチル基の移動はまずトルエンのp-位へおこることが推定された。反応温度300°Cの場合はエチルベンゼンの収率にくらべてキシレンの収率が大きい。

このことはベンゼンの生成にもみられるようにトルエンの不均化反応が、かなり併発していることがわかる。図-3の反応温度300°Cの場合の実験結果を表-6に示す。

表-6 トルエンとm-エチルトルエンのトランスアルキル化

実験結果 (反応温度300°C、W/F180g·hr/mol)

転化率(mol%)		収率 (mol%)		
トルエン	エチルトルエン	ベンゼン	C <sub>8</sub> 芳香族	C <sub>9</sub> ~C <sub>11</sub> 芳香族
28.6	68.2	9.3	28.7	10.4

生成物組成 (mol%)

C <sub>8</sub> 芳香族				エチルトルエン		
エチルベンゼン	p-キシレン	m-キシレン	o-キシレン	p-体	m-体	o-体
39.7	16.1	31.4	12.8	27.3	59.7	13.0

C<sub>8</sub>芳香族中には約40%のエチルベンゼンが含まれ、のこりはキシレン異性体をふくむため、この成分からエチルベンゼンを分離しさらにo-, m-, p-各キシレンを分離することができる。

### 3. トランスアルキル化を利用したキシレン異性体の分離。

アルキル芳香族化合物をtert-ブチル化するとその立体効果のためアルキル基の隣接位に置換がおこりにくいこと<sup>30)</sup>を利用してキシレン混合物からm-キシレン、p-キシレンをそれぞれ純粋な形で分離する方法が検討された<sup>31)</sup>。すなわち、この方法はtert-ブチル化がm-キシ

レンにのみおこり、p-キシレンにはほとんどおこらないことを利用したものである。このtert-ブチル化の方法としては、当初アルキル化による方法がキシレン留分<sup>32)</sup>、アルキルフェノール留分<sup>33)</sup>などの分離法として検討された。しかしKellyら<sup>34)</sup>は、m-, p-キシレン分離を目的としてオレフィンによるtert-ブチル化を行うとき過剰のアルキル化剤であるオレフィン(例えばジイソブチレンなど)が必要であり、そのため副反応が多く、また同時にp-キシレンもアルキル化反応に若干関与するためp-キシレン収率が低下することを報告している。

これに対して徳久ら<sup>35)</sup>はアルキル化ではなくトランスアルキル化を行うと上記の難点が解消されることを見出し、tert-ブチルベンゼンを用いてキシレン留分をトランスアルキル化し、m-, p-キシレンを分離することができたことを報告している。さらに島田ら<sup>36)</sup>は、トランスアルキル化剤としてtert-ブチルベンゼンよりtert-ブチルアルキルベンゼンの方が効果的であり、とくにジtert-ブチルトルエンがもっともすぐれた効果を示しm-, p-キシレンの分離に好結果を得たことを報告している。すなわちこの方法は(i) m-, p-キシレン混合物にAlCl<sub>3</sub>を加え、20~25°Cでトランスアルキル化剤を反応させてm-キシレンをtert-ブチル化しp-キシレンを濃縮する工程と(ii) tert-ブチル化したm-キシレンを脱ブチル化すると同時にトランスアルキル化剤を回収する工程とからなりたっている。実験例によれば、m:p=2:1の混合キシレンを原料としたときトランスアルキル化剤としてジtert-ブチルトルエンを用いて反応を行い純度98%のp-キシレンを得た。

その他、徳久ら<sup>37)</sup>は、C<sub>9</sub>芳香族留分にベンゼンを加え、これにルイス酸触媒を加えて、C<sub>9</sub>留分中の芳香族化合物とベンゼンとの間にトランスアルキル化を行い、生成油成分をトルエン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンの混合物とし、これを分留してエチルベンゼンを取得する方法を提案している。一方、島田ら<sup>38)</sup>は、C<sub>8</sub>芳香族混合物からトランスエチル化反応を用いてエ

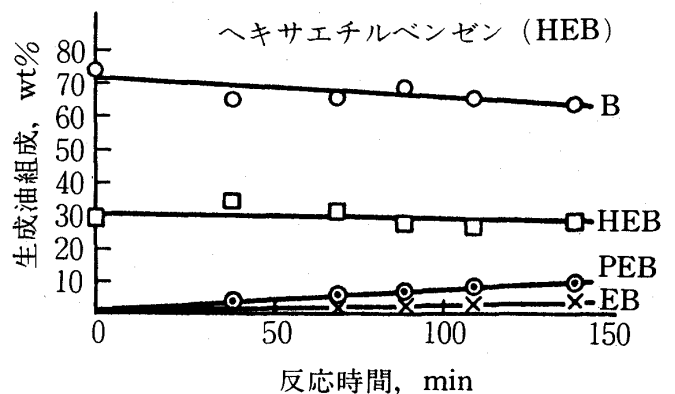
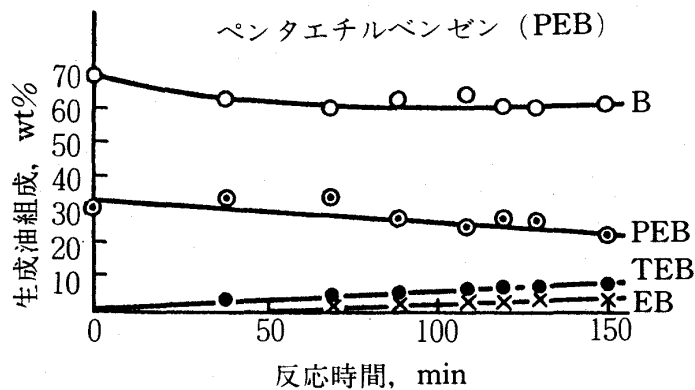
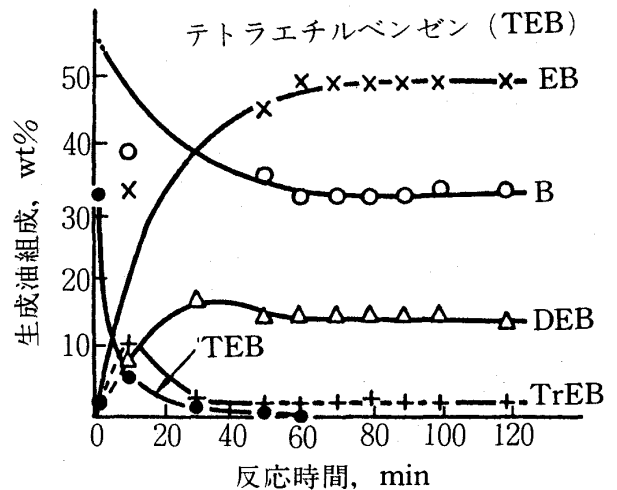
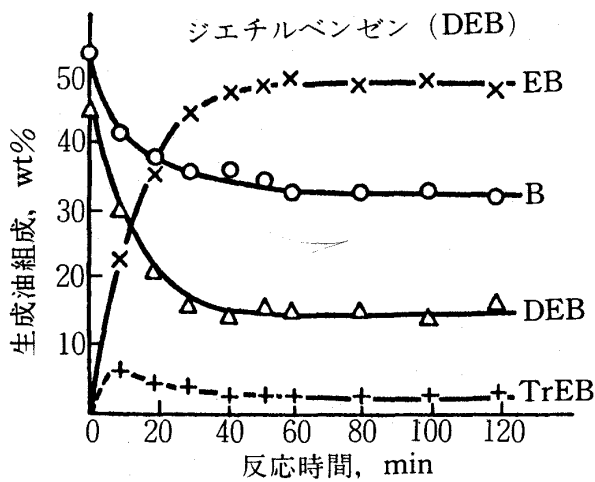
チルベンゼンを生成分離する方法について検討を行なっている。この方法は (i)  $C_8$ 芳香族混合物中のエチル基を受容体（トルエンまたはキシレン）にトランスアルキル化反応によって移行させる工程。と、(ii) エチル化された受容体（エチルトルエンまたはエチルキシレン）を分離した後、このエチル基を再びトランスエチル化反応によりベンゼンに移行させてエチルベンゼンを製造する工程。からなり、この方法で高純度のエチルベンゼンを得ることができたことを報告している。

#### 4. ポリエチルベンゼンのトランスエチル化。

ベンゼンのエチル化によってエチルベンゼンを製造する際には若干量のポリエチルベンゼン

を副生することが知られている。したがって生成したエチルベンゼンを分取した後、これらのポリエチルベンゼン留分にベンゼンを加えて  $AlCl_3$ 触媒などのルイス酸触媒によりトランスエチル化反応を行ない、再びエチルベンゼンに変換させることが通常行なわれている。これらのポリエチルベンゼンのうちジエチルベンゼン、トリエチルベンゼンなどについては比較的容易に上記の反応がおこることが知られている。森田ら<sup>39)</sup>は、さらにエチル基の多いテトラエチルベンゼンからヘキサエチルベンゼンまでのポリエチルベンゼンについて  $AlCl_3$ 触媒によるトランスエチル化を行ない、ジエチルベンゼンの場合の反応結果と比較検討を行ない次の図-4に示す結果を得ている。

図-4 ポリエチルベンゼンのトランスアルキル化反応生成油の経時変化



B...ベンゼン, TrEB...トリエチルベンゼン

反応条件…回分式反応 反応温度70°C, 攪拌速度650回転/min



図-4の結果から、ペンタエチルベンゼン、ヘキサエチルベンゼンをそれぞれトランスエチル化した場合、反応の平衡到達時間はペンタエチルベンゼンの場合、約140分で15%ヘキサエチルベンゼンの場合は約140分で約7%しかトランスエチル化反応が進行しないことが認められた。この結果は、ジエチルベンゼンの場合には約40分で約50%エチルベンゼンを生成し、テトラエチルベンゼンの場合も平衡到達時間50分で約50%のエチルベンゼンを生成するのとくらべると反応性がきわめて低いことが認められた。したがってポリエチルベンゼンは、エチル基の増加につれて塩基性が増加し、ペンタエチルベンゼン、ヘキサエチルベンゼンなどは、ルイス酸と配位結合して安定な錯体を形成し、ルイス酸触媒の性能を大きく低下させていることを示している<sup>40)</sup>。

#### IV. おわりに

ルイス酸触媒による芳香族化合物の反応のうち側鎖アルキル基の移動反応である異性化、不均化、トランスアルキル化などの反応の概略および、これらを利用した二・三の工業プロセスについて略述した。これらの工業プロセスとしては、キシレン留分から有用なp-キシレンやエチルベンゼンを増量しながら分離する方法やキシレン各異性体をそれぞれ純粋な形でとり出す方法、アルキル化の際、副生する重質油中のポリアルキルベンゼンを低質のアルキルベンゼンに変換させる反応などがあり、既に工業化されているものも少なくない。とくに $\text{AlCl}_3$ や $\text{BF}_3$ などのルイス酸を使用する場合は、いずれの反応も温和な条件で行うことができるという利点がある。しかし一方では連続方式が困難であること、触媒の取扱いやその回収が技術的に困難であること等の欠点をもっている。これらの難点を解決できれば、ルイス酸触媒を用いる反応は一般に低温、省エネルギーの反応である上に目的物の1 pass 収率が高いため、経済的にきわめて有利な方法といえよう。

#### 引用文献

- 1) Olah, J.A., et al., J. Am. Chem. Soc., **80**, 6541 (1958)
- 2) 中根, 有合化誌 **29**, 1020 (1971)
- 3) 八嶋, ペトロテック **1**, 32 (1978)
- 4) Brown, H.C., et al., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3573 (1949)
- 5) Brady, J.D., et al., *ibid.*, **74**, 3570 (1952)
- 6) Norris, J.F., et al., *ibid.*, **61**, 1163 (1939)
- 7) McClaulay, D.A., et al., *ibid.*, **74**, 6246 (1952)
- 8) 荒井, 石油誌, **16**, 422 (1973)
- 9) Brown, H.C., et al., J. Am. Chem. Soc., **77**, 5579 (1959)
- 10) Weissenmel, K., et al., 向山訳, "工業有機化学", p. 317 (1981) 東京化学同人
- 11) 和田, 石油誌 **17**, 364 (1974)
- 12) 工技院, 日特公 昭34-3771; 3772  
昭35-13914, 昭37-9469,  
昭40-2332
- 13) 丸善石油, 日特公 昭36-758; 昭38-19276;  
19277; 23613  
昭39-5020; 昭47-24103, 28772
- 14) Uop, 日特公 昭35-2772; 昭36-3958,  
昭38-132; 20316
- 15) Shell, 日特公 昭45-21930, 昭41-5732
- 16) 帝人, 日特公 昭47-41890, 41891, 42249~  
42251
- 17) 五十嵐, 石油誌 **13**, 599 (1970)
- 18) Selected Values of Properties of Hydrocarbons  
and Related Compounds
- 19) Sinclair Research, U.S. 3, 214, 485 (1965)
- 20) Emgelhard, U.S. 3, 997, 618 (1976)
- 21) Olah, G.A., et al., J. Org. Chem., **29**, 2310, 2315,  
2687 (1964)
- 22) 八嶋ら, 石油誌 **15**, 487, 493 (1972)
- 23) Kimura, K., et al., J. Catalysis **18**, 271 (1970)
- 24) Uchida, H., et al., Bull. Chem. Soc., Japan **35**, 995  
(1962)
- 25) Imai, H., et al., *ibid.*, **41**, 45 (1968)
- 26) 佐藤, 石油誌 **14**, 567 (1971)
- 27) 大谷ら, *ibid.*, **13**, 282 (1970)
- 28) Yashima, T., et al., Bull. Japan Petrol Inst., **12**,  
106 (1970)
- 29) Iwamura, T., et al., *ibid.*, **13**, 116 (1971)
- 30) Schlatten, M. J., et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 361  
(1953)
- 31) 中土, 工化, **32**, 1084 (1929)
- 32) U.S., 2, 734, 930 (1956); 2, 801, 271 (1957)

- U.S., 2, 648, 713 (1953)
- 33) Luten, Jr., et al., U.S., 2, 435, 087 (1948)
  - 34) Kelly, J.T., et al., Ind. Eng. Chem., Product Res. & Develop., 1, 293 (1962)
  - 35) 徳久ら, 日特公 昭41-13,981 (1966)
  - 36) 島田, 石油誌**18, 34** (1975)
  - 37) 徳久ら, 石油学会第8回研究発表会講演要旨集, 28 (1965)
  - 38) 島田ら, 石油誌**19, 460** (1976)
  - 39) 森田, 安井, *ibid.*, **10, 809** (1967)
  - 40) Doering, W.E. et al., Tetrahedron, **14, 178** (1958)

(一般教育 化学)