



Title	ベンジルアルコールの脱水素反応
Author(s)	竹友, 一成
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.21, p.43-51; 1970
Issue Date	1970-02-28
URL	http://hdl.handle.net/10069/33067
Right	

This document is downloaded at: 2019-03-23T05:10:41Z

ベンジルアルコールの脱水素反応

竹 友 一 成*

(昭和44年11月29日受理)

Dehydrogenation of Benzyl Alcohol

Kazushige TAKETOMO

Abstract

Benzyl alcohol was to be pyrolyzed at temperature above 260°C. The products obtained were mainly benzaldehyde and toluene.

The dehydrogenation of benzyl alcohol with a suitable catalyst also resulted in the formation of benzaldehyde and toluene at temperature below 260°C. As the catalyst, pyrolyzed polyacrylonitrile, pyrolyzed vitamin B₂ and pyrolyzed silver carbonate-cellite were used, respectively. The presence of air exerted influence on the yield of the products, and then catalytic method with pyrolyzed silver carbonate-cellite under passing air appeared most efficient for dehydrogenation to benzaldehyde.

1. 緒 言

著者¹⁾は、さきに還元銅によりベンジルアルコールが脱水素されてベンズアルデヒドとなり、同時にトルエンへの水素化分解が起ることを報告した。今回は、アルコール脱水素反応の研究の一環として、ベンジルアルコールの熱分解、および熱分解ポリアクリロニトリル、熱分解ビタミンB₂、熱分解炭酸銀セライト等によるベンジルアルコールの接触的脱水素反応に関する基礎的研究を試み、いささか知見を得たので、これらについて報告する。

2. 実験材料および方法

2・1 ベンジルアルコール

市販特級品を新しく減圧蒸留して用いた。該品はガスクロマトグラフィーで不純物を含まないことが確かめられた。

* 長崎大学教育学部化学教室 (長崎市文教町)

Chemical Laboratory, Faculty of Education, Nagasaki Univ. (Bunkyo, Nagasaki)

2・2 アクリロニトリル

市販一級品を使用に際し蒸留して用いた。

2・3 セライト

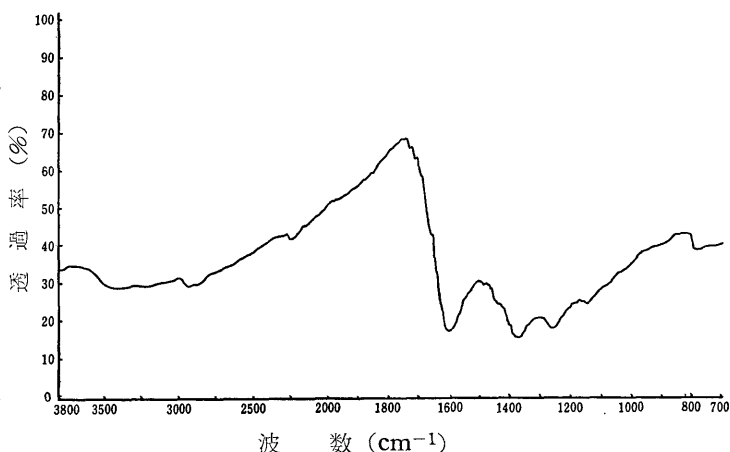
10%塩酸を含むメチルアルコールにセライトを加え、1時間還流した後、多量の蒸留水で塩素イオンがなくなるまで洗浄した。これを120°Cで乾燥して精製セライトとして用いた。

2・4 ガラスウール

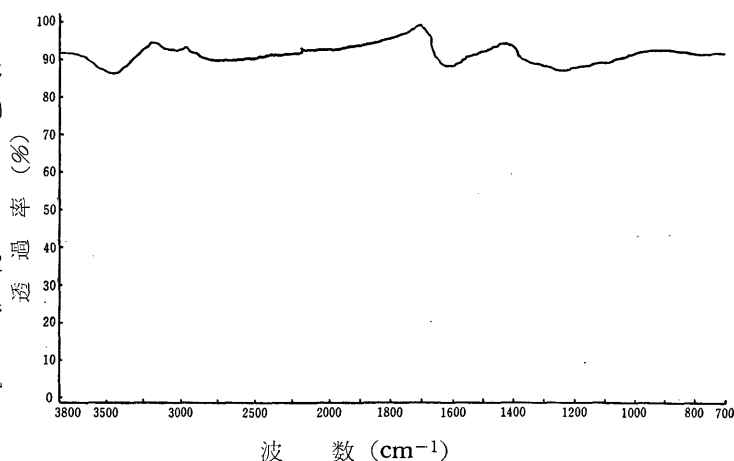
希硝酸にガラスウールを浸し、3時間還流した後、硝酸イオンがなくなるまで蒸留水で洗浄した。しかる後、これを120°Cで乾燥して用いた。

2・5 熱分解ポリアクリロニトリル

Manassen *et al.*²⁾の方法に準じて調整した。アクリロニトリル110gに蒸留水1500mlを加えて60°Cに温め、これにアゾビスイソブチロニトリル(特級)1gを加えた。そして60°Cで2時間かきまぜながら重合させた。その後、更にアゾビスイソブチロニトリル1gを加え、10分間かきまぜながら十分に重合させた。ポリアクリロニトリルは吸引口過により別し、60°Cの蒸留水5lを用いて洗浄した。得られたポリアクリロニトリルは電気乾燥器中60°Cで一定重量となるまで(約50時間)乾燥させた。このようにして得られた白色ポリアクリロニトリルをビーカーにとり、電気乾燥器中230°Cで12時間熱分解した。得られた黒っぽい色の熱分解ポリアクリロニトリル(第1図)をメノウ乳バチで粉碎し、24~100メッシュの粒子とした。これをパイレックス反応管にとり窒素ガス流通下に450°Cで30分間熱



第1図 熱分解ポリアクリロニトリル(230°C)の赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤)



第2図 熱分解ポリアクリロニトリル(460°C)の赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤)

分解した。このようにして得られる黒色の熱分解ポリアクリロニトリル(第2図)を24~100メッシュの粒子としベンジルアルコールの脱水素用触媒として用いた。

2・6 熱分解ビタミン B₂

ビタミン B₂(特級)をビーカーにとり電気乾燥器中290°Cで熱分解した。得られた類黒色

物質をメノウ乳バチで24~100メッシュの粒子とし、これを触媒として用いた。

2・7 熱分解炭酸銀セライト

炭酸銀セライトは Fetizon *et al.*³⁾の方法に準じて調製した。200mlの蒸留水に34gの硝酸銀(特級)を溶かし、これに30gの精製セライト(2・3)を加えてかきませた。別に、30gの炭酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, 特級)を300mlの蒸留水に溶かし、これを上記のセライト懸濁液に数分間で加え、10分間かきませた。黄緑色の沈殿を吸引口過によりろ別し、中性になるまで多量の蒸留水で洗浄した。この黄緑色の炭酸銀セライトを80°C以下で減圧下に乾燥した。この炭酸銀セライト8.6gを接触反応に際して、反応管中で約30分間をようして反応温度(210°C)にまであげ、更に10分間同温度で加熱し、これを熱分解炭酸銀セライトとして、そのまま接触反応に用いた。

2・8 実験方法

反応は、第3図に示される装置を用い、ガス無流通下、空気流通下および窒素流通下のそれぞれの場合について行なわれた。

内径20mmのパイレックス反応管(G)に触媒、またはガラスウールの所定量を長さ40cmにわたりできるだけ一様に分布させ、所定の温度に加熱した。試料約20gは、滴下漏斗(E)から約5時間をようして、ゆっくり滴下され、気化器(F)を経て、気相状態で反応管(G)に達する。反応生成物は冷却器(H)を経て受器(I)に捕集されるが、反応生成物中のガスの捕集は行なわれなかった。

特に、空気あるいは窒素流通下の反応では、ガスだめびん(A)2本を交互に用いて連続的に、かつ一定の速度でこれらのガスを流通させた。ガス流速はフローメーター(B)とガス洗気びん(C)で測定し、約5時間の反応時間内に総量約31lのガスを流通させた。

使用触媒量は、熱分解ポリアクリロニトリルの場合、原則として7.0g、熱分解ビタミンB₂の場合4.0g、熱分解炭酸セライトの場合上述の如く炭酸銀セライトとして8.6gであった。

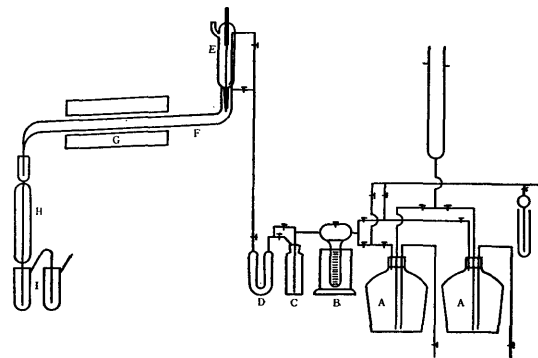
2・9 分 析

分析はガスクロマトグラフィーにより行なった。充てん剤はPEG 6,000、カラムは径3mm長さ2.25m、キャリアーガスはヘリウム、キャリアーガス流速は50ml/min., カラム温度は210°Cである。

ベンズアルデヒド、トルエンおよび未反応ベンジルアルコールの同定は、ガスクロマトグラフィーによった他、その誘導体、即ち、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン、ニトロ化物、3,5-ジニトロベンゾエートをそれぞれ調製し、混融試験により行なった。また、安息香酸の同定も混融試験により行なった。

3. 実験結果および説明

3・1 熱 分 解



A: ガスだめびん、B: フローメーター、C: 洗気びん(30%水酸化ナトリウム水溶液)、D: 乾燥管(粒状水酸化ナトリウム)、E: 試料滴下漏斗、F: 気化器、G: パイレックス反応管(内径20mm)、H: 冷却管、I: 受器

第3図 反応装置

ベンジルアルコールの熱分解はパイレックス反応管（加熱部の長さ75cm）に試料の蒸気を流通することにより行ない、必要に応じてはガラスウールを充てんして行なった。その成績を第1～第4表に示した。

第1表 ガス無流通下ベンジルアルコールの熱分解

実験番号 (No.)	反応温度 (°C)	反応時間 (min.)	試料 (g)	試料滴 下速度 (g/min.)	反 応 生 成 物 (g)	収 率 (%)	反応生成物組成(%)		
							ベンズア ルデヒド	トルエン	その他
1	210	310	21.06	0.068	19.77	93.87	0	0	
2	260	294	19.76	0.067	18.81	95.19	痕跡	0	
3	360	315	21.05	0.067	19.30	91.69	2.8	痕跡	
4	510	295	19.96	0.068	18.27	91.53	10.8	3.0	微量*

* ベンゼンおよび水

第2表 空気流通下ベンジルアルコールの熱分解

実 験 番 号 (No.)	反 応 温 度 (°C)	反 応 時 間 (min.)	試 料 (g)	試料滴 下速度 (g/min.)	空 気 (l)	空気流 通速度 (l/min.)	反 応 生 成 物 (g)	収 率 (%)	反応生成物組成(%)		
									ベンズア ルデヒド	ト ル エ ン	その他
5	210	295	20.66	0.070	29.5	0.100	19.08	92.35	0	0	
6	260	305	20.60	0.068	31.0	0.102	18.91	91.80	0	0	
7	360	298	19.85	0.067	31.3	0.105	18.05	90.93	3.6	痕跡	痕跡*

* 水

第3表 窒素流通下ベンジルアルコールの熱分解

実 験 番 号 (No.)	反 応 温 度 (°C)	反 応 時 間 (min.)	試 料 (g)	試料滴 下速度 (g/min.)	窒 素 (l)	窒素流 通速度 (l/min.)	反 応 生 成 物 (g)	収 率 (%)	反応生成物組成(%)		
									ベンズア ルデヒド	ト ル エ ン	その他
8	210	295	19.93	0.068	30.5	0.103	18.52	92.93	0	0	
9	260	320	22.35	0.070	32.0	0.100	21.10	94.41	0	0	
10	360	300	20.41	0.068	30.0	0.100	19.30	94.56	1.0	痕跡	

第4表 ガラスウール充てん反応管によるベンジルアルコールの熱分解

実 験 番 号 (No.)	反 応 温 度 (°C)	反 応 時 間 (min.)	試 料 (g)	試料滴 下速度 (g/min.)	空 気 (l)	空気流 通速度 (l/min.)	反 応 生 成 物 (g)	収 率 (%)	反応生成物組成(%)		
									ベンズア ルデヒド	ト ル エ ン	その他
11*	210	305	20.47	0.067	0	-	15.67	76.55	痕跡	0	
12*	260	300	20.03	0.067	0	-	14.89	74.34	0.7	痕跡	
13**	260	304	20.70	0.068	0	-	15.30	73.91	1.0	痕跡	
14**	260	300	20.45	0.068	29.8	0.099	15.01	72.51	0.9	痕跡	

* ガラスウール10.00gが充てんされた実験例

** ガラスウール23.25gが充てんされた実験例

ベンジルアルコールは熱的に不安定で、360°C以上の単なる加熱により分解を受け、ベン

ズアルデヒドおよびトルエンを生成した。その他、ベンゼン、および水等がガスクロマトグラフィにより認められることがあった。しかし、これら化合物の生成量は僅少で、反応生成物の殆んどは未反応ベンジルアルコールであった。

熱分解を受ける程度は、もち論、温度により異なり、第1～第3表から明らかなように、260°Cまでの温度では、ガス無流通下、空気流通下、および窒素流通下のいずれの実験でもベンジルアルコールの分解は認められなかったが、360°Cで僅かに、510°Cで相当度の熱分解を受けることが認められた。反応管内の空間を小さくし、試料蒸気の固体面との接触面積を大きくすることは、僅かながら熱分解を容易にするようで、10g以上のガラスウールを充てんすれば、260°Cにおいても反応生成物中平均0.9%のベンズアルデヒドの生成があった(第4表)。

なお、360°Cおよび510°Cの反応温度では類黒色炭化物の反応管壁への付着生成が観察され、該炭化物はベンジルアルコールを接触的に脱水素することが別の実験で認められた(考察および総括)。

以上の成績から、ベンジルアルコールの接触的脱水素反応は、260°C以下の温度で試みられることが適当であろうと思料された。

3・2 熱分解ポリアクリロニトリルによる脱水素反応

ガス無流通下、空気流通下、および窒素流通下の反応成績を、それぞれ第5～第7表に示した。

第5表 熱分解ポリアクリロニトリルによるガス無流通下ベンジルアルコールの脱水素反応

実験番号 (No.)	反応温度 (°C)	反応時間 (min.)	試料 (g)	試料滴下速度 (g/min.)	反応生成物 (g)	収率 (%)	反応生成物組成(%)		
							ベンズアルデヒド	トルエン	その他
15	210	305	20.81	0.068	18.56	88.21	1.6	0	
16*	210	300	20.25	0.068	15.01	74.12	5.4	0	
17	260	295	20.02	0.068	17.92	89.51	2.8	痕跡	
18*	260	300	20.00	0.067	14.63	73.15	10.8	1.0	微量**

* 触媒として熱分解ポリアクリロニトリル30gとガラスウール10gの混合物が反応管に充てんされた実験例

** 水

第6表 熱分解ポリアクリロニトリルによる空気流通下ベンジルアルコールの脱水素反応

実験番号 (No.)	反応温度 (°C)	反応時間 (min.)	試料 (g)	試料滴下速度 (g/min.)	空気 (l)	空気流通速度 (l/min.)	反応生成物 (g)	収率 (%)	反応生成物組成(%)		
									ベンズアルデヒド	トルエン	その他
19	210	310	21.65	0.070	31.0	0.100	19.91	91.96	1.2	0	微量*
20	260	295	20.05	0.068	30.0	0.102	18.80	93.76	1.6	0	微量*

* 微量の水および少量の安息香酸

第7表 熱分解ポリアクリロニトリルによる窒素流通下ベンジルアルコールの脱水素反応

実験番号 (No.)	反応温度 (°C)	反応時間 (min.)	試料 (g)	試料滴下速度 (g/min.)	窒素 (l)	窒素流通速度 (l/min.)	反応生成物 (g)	収率 (%)	反応生成物組成(%)		
									ベンズアルデヒド	トルエン	その他
21	210	295	20.23	0.069	30.0	0.102	18.17	89.82	0.7	0	
22	260	310	20.34	0.066	30.0	0.097	18.65	91.69	1.0	0	

これらの表から明らかなように、210°C および 260°C の各反応温度で、熱分解ポリアクリロニトリルはベンジルアルコールを脱水素してベンズアルデヒドとするが、その触媒活性は、少くともこの実験方法に関する限り、かなり弱いようで、反応生成物の殆んどが未反応ベンジルアルコールであった。

そこで、熱分解ポリアクリロニトリルの脱水素能を、同方法で、他の第一アルコール（プロピルアルコールおよびアリルアルコール）について検討を試みたが、ベンジルアルコールの場合と略同様、その触媒活性は弱いようであった。

また、熱分解ポリアクリロニトリルによりベンジルアルコールは水素化分解を受けているらしく、非常に僅かながらトルエンの生成が認められた（第5表、No. 18）。しかし、その生成は高い温度260°Cの場合に限られ、かつ生成量も極めて僅かであるから、ベンジルアルコールの熱分解による生成、あるいは用いられた熱分解ポリアクリロニトリルに不純物として含まれるであろうキノイド構造以外の構造をもつ類炭化物による生成を疑う必要もあるであろう。

なお、空気流通下の脱水素反応は、空気中の酸素による触媒の活性化が起こるらしく、窒素流通下の脱水素反応に比し、ベンズアルデヒドの生成量は多くなる傾向があった。

3・3 熱分解ビタミンB₂および熱分解炭酸銀セライトによる脱水素反応

熱分解ビタミンB₂の触媒作用はあまり認められず 反応生成物の殆んどが未反応ベンジルアルコールであった。一方、熱分解炭酸銀セライトには強い触媒活性が認められた。これらの成績を第8表に示した。

第8表 熱分解ビタミンB₂および熱分解炭酸銀セライトによるベンジルアルコールの脱水素反応

実験番号 (No.)	反応温度 (°C)	反応時間 (min.)	試料 (g)	試料滴下速度 (g/min.)	空気 (l)	空気流通速度 (l/min.)	反応生成物 (g)	収率 (%)	反応生成物組成(%)		
									ベンズアルデヒド	トルエン	その他
23	260	290	19.80	0.068	0	-	18.35	92.68	0.8	痕跡	
24	260	284	19.40	0.068	30.8	0.108	18.01	92.84	2.1	痕跡	
25	210	292	20.00	0.068	0	-	18.12	90.60	15.5	1.6	
26	210	290	19.90	0.069	29.0	0.100	17.58	88.34	59.8	痕跡	少量*

* 水

熱分解炭酸銀セライトでは、ガス無流通下の反応において、ベンズアルデヒドおよびトルエンを相当量生成するが、空気流通下の反応においては、トルエンの生成は痕跡程度であり、ベンズアルデヒドが高収量で得られる特長があった。

炭酸銀セライトは、210°C に加熱することにより熱分解を受け黄緑色より黒色に変化し、つづいてベンジルアルコールの蒸気僅少量（ベンジルアルコール数滴）を接触流通させると、その色調は帯緑淡黄かっ色ないし帯灰淡汚黄色に変色した。

4. 考察および総括

4・1 熱分解

ベンジルアルコールの熱分解として、古く、Ipatjew は、銅製反応管⁴⁾中に 800~820°C にベンジルアルコールを加熱すれば、ベンズアルデヒド、ベンゼン、一酸化炭素および水素が生成することを、また、鉄製反応管⁵⁾中に 400°C に加熱すれば、ベンズアルデヒドおよび水素が生成することを、それぞれ報告している。しかし、これらの反応においては、銅および鉄が

触媒として働いていることが充分思推される。これに対し、本実験の熱分解は、ガラス製反応管中において行なわれた。主生成物はベンズアルデヒドおよびトルエンであったが、その生成量は僅少で殆んどが未反応ベンジルアルコールであった(第1~第4表)。260°C以下の反応温度では、ベンジルアルコールの熱分解は起こっていないとしてよい知見を得たが、360°Cおよび510°Cでは明らかに熱分解が起こっており(第1表, No.3, No.4, および第2表, No.7), 特に510°Cではベンズアルデヒドの生成量は10.8%にまでおよんだ。

360°Cおよび510°Cの反応に際しては、類黒色炭化物の反応管壁への付着生成が認められた。然るに、Manassen *et al.*²⁾は、チャーコールおよびグラファイトがオレフィンに対し脱水素ならびに水素添加作用のあることを報告しており、ここに生じた類黒色炭化物によるベンジルアルコールの接触的脱水素および水素化分解が思推される。そこで、ベンジルアルコールをガス無流通下に510°Cで熱分解して得られた炭化物(第1表, No.4)をそのまま用いて、ベンジルアルコール20.45gをガス無流通下に360°Cで反応(試料滴下速度0.068g/min.)を試みたところ、その生成物は、ベンズアルデヒド(14.4%), トルエン(2.4%), およびベンゼン(痕跡)であった。この成績を、ガス無流通下360°Cにおける熱分解の成績(第1表, No.3)と比較するに、明らかに類黒色炭化物による影響が認められ、弱いながら、同物質に触媒活性のあることが見出された。この知見は、ベンジルアルコールの脱水素反応の研究に際して、特に留意する必要があるものと思料される。

以上のことから、ベンジルアルコールの接触的脱水素反応の検討は、特に必要としない限り、260°C以下の温度で試みるのが適当である。

4・2 接触反応

ベンジルアルコールの脱水素反応によるベンズアルデヒドの生成は、酸化銅を用いる接触法⁶⁾により行なわれるが、還元銅を用いる著者ら¹⁾の方法でも多量のベンズアルデヒドの生成がある。しかし、還元銅の場合、触媒は生じた水素の受容体とならないので、試料の水素化分解が起こりトルエンの生成をみるようになった。

本実験に供した熱分解ポリアクリロニトリルは、Manassen *et al.*²⁾により、環状オレフィン等に対して脱水素作用のあることが報告され、しかも、熱分解ポリアクリロニトリルが水素受容体となるので水素添加作用のない特異的な有機触媒として紹介された。この熱分解ポリアクリロニトリルを用いてのベンジルアルコールの脱水素反応は、触媒の調製法に問題があるのか期待されるほどの多量のベンズアルデヒドの生成は認められなかった。即ち、別に用いた触媒、熱分解炭酸銀セライトに比し、かなりその脱水素能は劣るようであった(第5~第8表)。

有機化合物が脱水素触媒として作用するかどうかは、その化合物が水素受容体となりうるかどうかに関係があるらしく、例えば、山下ら⁷⁾はベンゾキノンとアルミニウムフェノレートによりベンジルアルコール等が脱水素されることに関して、ベンゾキノンがヒドロキノンになり反応系外にでると述べている。この場合、ベンゾキノンが水素受容体となっていることはいうまでもないが、熱分解ポリアクリロニトリルも、そのキノイド構造のために水素受容体となり、脱水素触媒としての作用を呈する⁸⁾。ビタミンB₂は生体内において水素受容体として働くが、これも、もち論そのキノイド構造によるものである。このようなビタミンB₂を熱分解して得られた類黒色炭化物について、ベンジルアルコールに対する触媒活性を検討したが、その脱水素能は極めて弱いようであった(第8表, No.23, No.24)。これについては、更に検討の余地があるものと考えられる。

炭酸銀は熱的に不安定で、徐徐に加熱すれば炭酸ガスを発生して分解し、218°Cで分解圧

752mm に達する⁹⁾。しかし、炭酸銀はセライトに付着させることにより比較的安定となる。このような炭酸銀セライトを用いて、ベンジルアルコールの常圧気相脱水素反応を試みることは、炭酸銀がやや安定になっているとはいっても、炭酸銀の分解という点で多くの問題を含んでいる。即ち、炭酸銀セライトは 210°C に加熱することにより黄緑色より黒色に変化し、酸化銀セライトの生成が強く思推された。しかも、これに少量の試料蒸気を流通させることにより、もとの色にやや近い帯緑淡黄かっ色ないし帯灰淡汚黄色になることが観察された。そして、これに継続して行われる 210°C ガス無流通下の脱水素反応では、ベンズアルデヒドおよびトルエンを生成しており、その触媒作用は、還元銅¹⁾のそれにやや類似しているようであった(第8表, No.25)。従って、この反応を「熱分解炭酸銀セライト」によるベンジルアルコールの脱水素反応と表現することにはいささか抵抗もあり、「還元銀セライト」と表現するのが適当かとも考えられたが、今回は一応、前者の表現を用いることとした。また、空気流通下の反応では、トルエンの生成は殆んど認められず多量のベンズアルデヒド(59.8%)の生成があった(第8表, No.26)。トルエンの生成がみられない理由としては、流通空気中の酸素が水素受容体になるものと思料された。

炭酸銀セライトに関する上述の疑問点については今後、更に検討する予定である。

5. 結 論

ベンジルアルコールの熱分解、および接触的脱水素反応を試み、次のような結果を得た。

- 1) ベンジルアルコールは、210°C および 260°C で殆んど熱分解しないが、360°C および 510°C では熱分解して、ベンズアルデヒドおよびトルエンを生成した。熱分解に際して反応管壁に付着生成する類黒色炭化物には、ベンジルアルコールを脱水素する接触作用のあることが認められた。
- 2) 熱分解ポリアクリロニトリルはベンジルアルコールを接触的に脱水素したが、その活性はかなり弱いようであった。なお、熱分解ビタミンB₂には殆んど触媒作用が認められなかった。

熱分解炭酸銀セライトは効果的にベンジルアルコールを脱水素してベンズアルデヒドおよびトルエンを生成したが、空気流通下の反応において、特にベンズアルデヒドの生成が顕著であった。

かく筆するにあたり、助言を賜った香川大学教授川本和明理学博士に深謝の意を表します。なお、本実験は黒木一浩、森下浩史、山口喜典の各氏の助力に負うところ大であったことを付記する。

文 献

- 1) 竹友一成, 西村義春, 平木昭男, 秋友幸子, 川本和明, 銅触媒によるアルコールの脱水素反応, 日本化学会第20年会講演予稿集Ⅲ, p. 278 (1967).
- 2) J. Manassen & J. Wallach, Organic Polymers. Correlation between Their Structure and Catalytic Activity in Heterogeneous Systems. I. Pyrolyzed Polyacrylonitrile and Polycyanoacetylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2671~2677 (1965).
- 3) M. Fetizon et M. Golfier, Oxydation sélective des alcools par le carbonate d'argent, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris Ser. C*, **267**, 900~903 (1968).

- 4) W. Ipatjew, Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft*, **35**, 1047~1057 (1902).
- 5) W. Ipatjew, Katalytische Reactionen bei hohen Temperaturen und Drucken, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft*, **41**, 993~995 (1908).
- 6) J. A. Monick, Alcohols, p. 256, Reinhold Book Corporation, New York (1968).
- 7) 山下正太郎, 松村時喜, Oppenauer の酸化の応用 (第三報), p-ベンゾヒノンに依る第一級アルコールの酸化, *日化誌*, **64**, 506~508 (1943).
- 8) J. Manassen & Sh. Khalif, Organic Polymers. Correlation between Their Structure and Catalytic Activity in Heterogeneous Systems. II. Models for Dehydrogenation Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1943~1947 (1966).
- 9) 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典, **5**, p. 723, 共立出版KK, 東京 (1967).