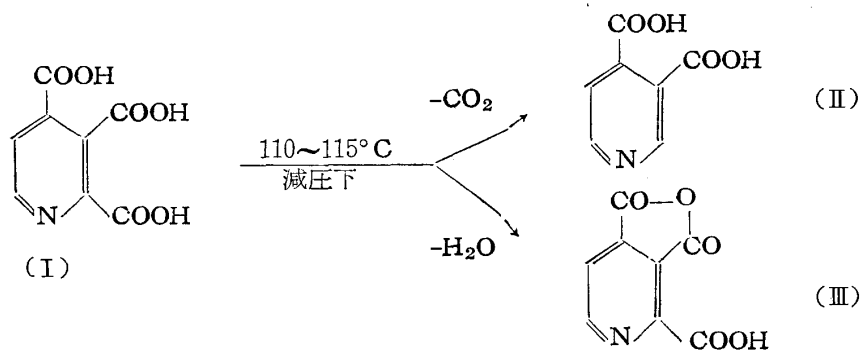


長瀬雄三, 松本 潮, 和泉 徹: 二, 三のピリジンカルボン酸類の
金属イオンとの反応性について

Yūzō Nagase, Ushiho Matsumoto and Tōru Izumi: Reaction of
several Pyridinecarboxylic Acids with Metal Ions.

ピリジントリカルボン酸, ジカルボン酸類のうちカルボキシル基がたがいに隣接しているピリジン-2,3,4-トリカルボン酸, ピリジン-3,4-ジカルボン酸, ピリジン-2,3-ジカルボン酸およびモノカルボン酸であるニコチン酸と通常金属イオンとの反応を沈澱, 呈色の生成有無について検討し, これらのピリジンカルボン酸類を金属イオンの有機試薬として用いることが可能なるか否かの予試験的な実験を行つたのでその結果を報告する. 本報ではこれらピリジンカルボン酸類と金属イオンとから生ずる沈澱, 呈色の組成とか構造にはふれない.

試薬の合成 ピリジン-2,3,4-トリカルボン酸合成の原料としては入手の容易なシンユニンおよびキニンを選び, アルカリ性 KMnO_4 で酸化する方法をとつた. 酸化についてはシンユニン,¹⁾ キニン^{1),2)} それぞれについて報告があるが, いずれも古いもので数量的な記載に乏しいので Ramsay 等の方法²⁾ を参照して酸化反応の若干の条件を検討した. 主なる実験例を第1表に示した (実験の部). 反応時の攪拌は6~7時間行えば充分である. KMnO_4 は反応がかなり進行してから1~2回追加する方がよく, 原料1モルに対し17~22モルを用いてみたが収量は大差なかつた. 水溶性の塩酸キニンを原料にする方が高収量を得る. ピリジン-2,3,4-トリカルボン酸(I)の粗結晶は水から再結晶すると無色柱状晶となるが, これは2分子の結晶水を有し,³⁾ 115~120°Cで放出せられ,³⁾ 249~250°Cで熔融しつつ分解する⁴⁾ とされている. 著者等の得た(I)も110°C前後で一度熔け, 200°C前後で再固化し, 250°Cで再び熔融しつつ黒色に分解する. これを電気定温乾燥器で減圧下110~115°Cに加熱すると発泡しつつ湿潤し, 水を放つたのち乾燥する. 内容は3部分に別れ, その一は加熱前と同じ二重融点を示す原物質であり, その二は(I)から α -位のカルボキシル基が脱炭酸して失われたピリジン-3,4-ジカルボン酸(II)であることが混融ならびに NaOH 規定液による滴定でわかつた. その三は昇華し来る部分でピリジン-2,3,4-トリカルボン酸-3,4-無水物(III)であることを知つた. すなわち



(I) の水から再結晶品を減圧 P_2O_5 デシケーター中で長期間乾燥しても乾燥前と同じ二重融点を示す.

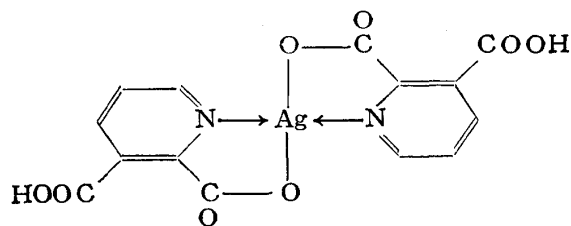
- 1) Hoogewerff, Van Dorp: *Ann.* **204**, 94 (1880).
- 2) Ramsay, Dobbie: *J. Chem. Soc.* **33**, 102 (1878).
- 3) Canps: *Arch. Pharm.* **240**, 358 (1902).
- 4) Weidel: *Ann.* **173**, 77, 101 (1874).

(I) の水から再結晶したものの風乾物を NaOH 規定液で滴定しても滴定値は結晶水を持たない (I) の計算値に一致する。これらのことから Canps³⁾ のいう (I) の 2 分子の結晶水は存在が疑問である。(I) の二重融点現象の初段階は結晶水への溶解と放出によるのではなく、(I) の熔融とその脱炭酸 (I→II) であり、(I) の融点とされている 249~250°C での二度目の熔融と分解は (II) の融点 (mp 250~251°C (decomp)) を測定しているのであると考える。

金属イオンとの反応性 金属イオンに対する有機分析試薬として実用されている含窒素異項環族カルボン酸類としてはキナルジン酸 (キノリン-2-カルボン酸)、ピコリン酸 (ピリジン-2-カルボン酸)、キノリン-8-カルボン酸が代表的な化合物であり、特に Cu^I の分析試薬としていろいろな適用が行われている。前二者は N の α 位に、後者は N の *peri* 位にカルボキシル基を有し、N とカルボキシル基とで金属イオンにキレートし前二者とは 5 員環、後者とは 6 員環の形成によつて難溶性の分子内錯体 (inner complex) を生ずるために金属イオンを沈殿せしめるものとされている。この型の有機試薬は主として重金属イオンと難溶性沈殿を生ずるが、アルカリ土類金属イオンとの沈殿形成能は乏しい。一方修酸がアルカリ土類金属、特に Ca に対する分析試薬として繁用されているのは衆知のことであるが、修酸と正塩あるいは錯酸 (oxalato complex) を形成して難溶性沈殿を生ずる金属イオンははなはだ多く、通常金属イオンにのみ限定しても Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺ が挙げられ撰択性はほとんど認められない。芳香族オルトジカルボン酸であるフタル酸もまた多くの難溶性正塩、酸性塩、塩基性塩および phthalato complex を生ずる。

著者等は隣接したカルボキシル基二または三個を有するピリジンカルボン酸類についてアルカリ土類、特に Ca²⁺ をはじめとする諸金属イオンとの反応性を検討した。その実験結果と比較するために N の α 位にカルボキシル基を有する型のキナルジン酸 (A)、ピコリン酸 (B) およびこの型に属する化合物のうち金属イオンとの反応性が検討されているピリジン-2,5-ジカルボン酸 (イソシンコメロン酸)⁵⁾、キノキサリン-2,3-ジカルボン酸 (D)⁶⁾、*vic*-ジカルボン酸型のフタル酸 (E) の金属イオンとの反応性を第 2 表にまとめて示した。(D) は両方の型を兼ねた構造を有している。

著者等が検討した化合物はピリジン-2,3,4-トリカルボン酸 (α -カルボシンコメロン酸)、ピリジン-3,4-ジカルボン酸 (シンコメロン酸)、ピリジン-2,3-ジカルボン酸 (キノリン酸) である。これらの金属イオンとの



反応性については、キノリン酸が Ag と橙赤色の異常原子価化合物すなわち四配位平面型 2 価銀分子内錯体をつくる⁷⁾ことが知られているのみにすぎない。なお上記のほかニコチン酸 (ピリジン-3-カルボン酸) の反応性についても検討した。ニコチン酸は N の β 位にカルボキシル基を

有するが、Sacconi は Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ と 6 員キレート環より成る四配位四面体型分子内錯体を生ずると報告している⁸⁾ので、諸金属イオンとの沈殿形成能を検討したわけである。

実験に使用した金属イオンは 25 種の通常金属イオン (common metal ions) で、検討に供した上記 4 種のピ

5) K. L. Cheng, J. A. Riddick: *Anal. Chem.* 26, 536 (1954).

6) 安達: 日化 76, 317 (1955).

7) A. Burada: *Ann. sci. univ. Jassy* 20, 71 (1935); *C. A.* 30, 2129 (1936).

8) L. Sacconi: *Ann. Chimica* 40, 386 (1950); *C. A.* 45, 9053 (1951).

第 2 表

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
Ag ⁺	(+)	(+)	+	+	(+)
Pb ²⁺	+		+	+	+
Hg ²⁺	+		+	+	+
Cu ²⁺	+	+	+	+	(+)
Cd ²⁺	+			+	
Bi ³⁺	+				+
Sn ²⁺			+		
As ³⁺	+				
Sb ³⁺				+	
Al ³⁺	+				
Cr ³⁺	+	+			
Fe ³⁺	+			+C	+
Fe ²⁺	+C	+C	+C	+	
Co ²⁺	+	+			+
Ni ²⁺	+	+			+
Zn ²⁺	+				+
Mn ²⁺	+				+
Ca ²⁺	(+)				+
Sr ²⁺					+
Ba ²⁺				+	+

+ : 正塩, 塩基性塩, 錯体などの沈殿を生ずるもの。

(+) : イオンの濃度が高い時のみ+となるもの。

+C : 着色溶液を生ずるもの。

Hg₂²⁺, Sn⁴⁺, As⁵⁺, Sb⁵⁺, Mg²⁺はいずれも反応しない。稀有金属イオンとの反応性については省略した。

ピリジンカルボン酸類はその1%水溶液を試液として用いた。まず金属イオン水溶液(弱酸性)について予試験を行い沈殿生成ならびに呈色の有無を検し、反応陽性の金属イオンはつぎに pH 1.5 の Walpole 緩衝溶液 (NaOAc-HCl) で稀釈して、このメヂウムにおける反応の有無と確認限度を求めた。得られた結果を第3表各化合物の欄の第1列に示す。Hg²⁺, Sr²⁺ との反応は pH 1.5 の溶液中では酸性が強すぎて反応陰性なので金属イオンの標準溶液を蒸留水で稀釈した。Ag⁺, Hg₂²⁺ はこの緩衝液で塩化物を沈殿するから同様に蒸留水で稀釈して行った。確認限度は溶液 1 cc 中における値を γ で示した。

表に見られるごとくピリジン-2,3,4-トリカルボン酸 (I) とピリジン-3,4-ジカルボン酸 (II) の確認限度は有機試薬による沈殿反応の鋭敏度としては高くないが、反応陽性の金属は第2表に示した化合物の反応性と比べるとおおむね同じような傾向にある。ピリジン-2,3-ジカルボン酸 (IV) は選択性は良いが鋭敏度悪く有機試薬として使用できる可能性に乏しい。ニコチン酸 (V) も沈殿を生ずる金属イオン少く、Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺とも沈殿しないから Sacconi の得た分子内錯体はかなり可溶性のものと思われる。

つぎに pH 5.2 (HOAc-NH₄OAc), pH 8.4 (NH₄OH-NH₄OAc) のいずれも酒石酸カリウムナトリウムを

第 3 表

	(I)			(II)			(IV)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Ag ⁺	白P 1400 (1200)	—	—	白P 1400 (1200)	—	—	白P 1400 (1200)	—	—
Pb ²⁺	白P 40 (8)		白P (80)	白P 100 (60)					
Hg ₂ ²⁺	白P 500 (300)	—	—	白P 500 (400)	—	—			
Hg ²⁺	白P 100 (60)	—	—	白P 100 (80)	—	—			
Cu ²⁺	青P 100 (40)			青P 100 (40)					
Cd ²⁺	白P 800 (400)			白P 1000以上 (600)					
Bi ³⁺	白P 100 (40)			白P 100 (40)					
Fe ²⁺	橙赤C	橙赤C		橙赤C	橙赤C		橙赤C	橙赤C	
Co ²⁺				桃P (2500)				桃P (2500)	
Zn ²⁺	白P 600 (400)								
Mn ²⁺	白P (4000)								
Ca ²⁺	白P 100 (80)	白P 20 (6)	白P 40 (20)	白P 100 (90)	白P 20 (8)	白P 40 (20)	白P 10000° 以上		
Sr ²⁺	白P 1200 (1000)	白P 1000 (400)	白P (1000)	白P (1000)		白P (1000)			

	(V)		
	A	B	C
Ag ⁺	白P 1400 (600)	—	—
Pb ²⁺			
Hg ₂ ²⁺			
Hg ²⁺			
Cu ²⁺	青P 7000 以上		
Cd ²⁺			
Bi ³⁺			
Fe ²⁺			
Co ²⁺		桃P (2500)	
Zn ²⁺			
Mn ²⁺			
Ca ²⁺	白P		
Sr ²⁺			

As³⁺, As⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺とはいずれもすべて反応陰性。

Pは沈殿の生成, Cは着色を示す。

数字は1 cc中の確認限度をγ単位であらわす。カッコ内の数字は1夜放置後の確認限度。

空欄は反応陰性であること, —線は緩衝液の添加によつて沈殿を生じ試薬との反応を検討できなかつたことを示す。

Aは pH 1.5 の緩衝液中での結果 (Ag⁺, Hg₂²⁺, Hg²⁺, Sr²⁺ は水溶液中)。

Bは pH 5.2 の緩衝液中酒石酸カリウムナトリウムで陰蔽した時の結果。

Cは pH 8.4 の緩衝液中酒石酸カリウムナトリウムで陰蔽した時の結果。

含む緩衝液中で行った結果を第3表各化合物の第2列, 第3列に示した。反応陽性のイオンは特に pH 5.2 のメヂウムにおいて激減するが, これは緩衝液に含まれる酒石酸カリウムナトリウムのため錯化され陰蔽されたことによる。これに対し Ca^{2+} の確認限度は (I), (II) いずれも 1 cc 中 20 γ (放置後 6 γ と 8 γ) にまで鋭敏になっていることが注目される。この鋭敏度はピクロロン酸の Ca^{2+} に対するそれとほぼ等しい。 Ca^{2+} を硫酸塩, 修酸塩などとして検出する場合エタノールを添加するとそれらがエタノールに一層難溶のため検出の鋭敏度が上がることが知られている。(I) ならびに (II) と Ca^{2+} との沈殿反応にもこれを適用してみた。すなわちそれぞれの液性において Ca^{2+} 溶液が 50^v/_v% のエタノールを含むようにエタノールを添加して検出の鋭敏度を求めたところ第4表に示したとおり顕著に鋭敏となった。

pH	(I)			(II)		
	1.5	5.2	8.4	1.5	5.2	8.4
1 cc 中の確認限度*	白P 2 γ (0.06)	白P 0.1 γ (0.00004)	白P 1 γ (0.08)	白P 2 γ (0.08)	白P 4 γ (0.08)	白P 10 γ (8)
限界濃度	1:500000	1:10000000	1:1000000	1:500000	1:250000	1:100000

*カッコ内は1夜放置後の確認限度。

Ca^{2+} が難溶性の沈殿を生ずるので Ca の検出, 定量に実用されている主なものの限界濃度を挙げる⁹⁾ と次のとおりである。

	反応の液性	限界濃度
CaCO_3	中性~弱アルカリ性	1:1000000
オキシソル- Ca	中性	1:20000
ピクロロン酸- Ca	中性	1:50000
修酸- Ca	弱酸性	1:3000000
ジオキシ酒石酸オサゾン- Ca	中性	1:5000000

これらの値を比較するとピリジン-2,3,4-トリカルボン酸 (I) による pH 5.2 における混合後の Ca の確認限度 1 cc 中 0.1 γ , 限界濃度 1:10000000 ははなはだ高感度で, CaCO_3 の 10 倍, 修酸- Ca の 3 倍強, ジオキシ酒石酸オサゾン- Ca の 2 倍も鋭敏である。放置後の確認限度 1 cc 中 0.00004 γ に至つては極めて鋭敏で他にこれと比較し得るような試薬がない。弱酸性で (I), (II) と沈殿をつくる金属イオンの数は修酸, ジオキシ酒石酸オサゾンよりもかなり少く撰択性が勝れている。特に Ba^{2+} とは全く沈殿を生ぜず, Sr^{2+} ははるかに高濃度でしか沈殿しないことが注目される。pH 5.2 ならびに 8.4 のメヂウム中で陰蔽剤として酒石酸カリウムナトリウムを加えた場合はほとんどの反応が陰性になり, 特に pH 5.2 附近においては Fe^{2+} 以外の通常金属中 (I) は Ca^{2+} と Sr^{2+} , (II) は Ca^{2+} とのみ沈殿し極めて撰択的ないし特異的な反応となる。(I), (II) と Ca^{2+} との沈殿は結晶性で濾過しやすく, 高濃度で生じたものは顕微鏡下小プリズム状結晶で低濃度から生じたものほど結晶が成長して柱状, 長針状晶になつていく。一般に検鏡により確認限度は飛躍的に鋭くなるので, (I), (II) と Ca^{2+} との反応も検鏡することにより検出の鋭敏度は一層向上すると思われる。以上の諸点から (I) および (II) は微量 Ca の捕捉, 分離, 検出, 重量分析のための勝れた有機試薬になると考えられる。個々の場合への適用については別に報告する予定である。

9) R. Feigl et. al, Ed. "Tables of Reagents for Inorganic Analysis" Vol. 1, (1938) Leipzig.

なお第3表に示したごとく (I), (II), (IV) は弱酸性~中性で Fe^{2+} と安定な橙赤色の呈色反応を行う。 Fe^{2+} によるこの種の呈色反応はキナルジン酸, ピコリン酸, ベンズチアゾール-2-カルボン酸などのように N の α 位にカルボキシル基を有する化合物に共通^{*)}なもので, これらの化合物で Fe^{2+} を比色定量し, また Fe^{2+} によつてピリジン-2,5-ジカルボン酸,⁵⁾ ピリミジン-4-カルボン酸¹⁰⁾ を比色定量することも行われている。この呈色は N と α 位のカルボキシル基とで Fe^{2+} と5員環のキレート化合物を形成するためと考えられているが, 文献を検索すると α 位のカルボキシル基がエステルになつているキノリン酸- α -メチルエステルが Fe^{2+} と黄色を呈することの記載がある。¹¹⁾ 著者等の (II) が Fe^{2+} と呈色するのも興味あることから, この種の呈色反応が陽性であつてもかならず N の α 位または *peri* 位に遊離のカルボキシル基があるといちがいにいふことはできないと考えられる。

本研究にあたり御便宜を賜つた学長宮道悦男博士に御礼申上げる。

実験の部

シンコニンのアルカリ性過マンガン酸カリウム酸化, ピリジン-2,3,4-トリカルボン酸 (I) の合成

主なる実験例を第1表に示す。

実験 番号	シンコニン g. (mol.)	第 1 表		粗ピリジン-2,3,4-トリカルボン酸 収量 g.	収率 %
		KMnO_4 ** g. (総計mol.)	攪拌時間 時間		
No. 1	4.5(0.015)	50 (0.32)	10	2.3	60.5
2	4.5(0.015)	30+10 (0.25)	7	2.6	68.4
3*	9 (0.03)	80+10+5 (0.60)	8	4.2	55.2
4	8.5(0.029)	80 (0.51)	6	4.3	60.5
5	9 (0.03)	80+25 (0.66)	8	4.5	69.2
6	9 (0.03)	80+25 (0.66)	9	4.9	75.4
7	6.9(0.023)	60+10 (0.44)	6.5	3.4	69.8
	塩酸キニン				
8	5 (0.013)	50 (0.32)	7	2.6	96.2

*中性で酸化を開始したもの。**+印は反応途中での追加を示す。

最も高収量を得たNo.6について (I) の製法を記す。

KMnO_4 80 g を水 800cc に溶解し 10% NaOH 水溶液 20cc を加えたなかへ, 攪拌しながらシンコニン 9 g を徐々に加えたのち水浴上で軽く加温して反応を開始せしめる。 MnO_2 が生じ始めたら水浴を去り, 攪拌を続けると約 30 分後から発熱して約 2 時間持続する。この頃初めに加えた KMnO_4 はほとんど消費されているのでさらに 25 g を固体のまま追加し再び攪拌を継続する。全部で 9 時間攪拌後 MnO_2 を吸引濾別し熱湯で洗滌, 洗液は濾液と合併し過剰の KMnO_4 による赤色を脱色するため攪拌しながら 30% H_2O_2 を滴加すると約 150cc を要した。再び生じた MnO_2 を濾去して淡黄色溶液を得。12.5% HNO_3 12cc を加えて微酸性とし, 蒸発皿で約 600 cc に濃縮後, 熱溶液に結晶 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ または $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を加えて (I) の鉛塩を沈澱せしめる。白色沈澱を

*N の *peri* 位にカルボキシル基のあるキノリン-8-カルボン酸も同様の呈色反応をする。

10) 鈴木, 原: 日本薬学会東海支部例会 (1957年1月19日)。

11) Kirpal: *Monatsh.* 27, 368 (1906)。

吸引濾取し, 水約 500cc を加え加熱して溶解せしめ H_2S を通じて脱鉛する. PbS を濾別し三回水と煮沸しては吸濾して洗滌, 洗液は濾液と合併し, 直火で蒸発して約 200cc とし, さらに結晶膜を生ずるに至るまで水浴上で濃縮, 放冷して淡褐色を帯びた粗ピリジン-2,3,4-トリカルボン酸 (I) の柱状結晶を得た. 収量 4.9 g, 収率 75.4%. 粗結晶は少量の脱色炭を加えて熱湯から再結晶し (I) の無色柱状晶 4.6 g (収率 70.8%) を得. $115^\circ C$ で一旦熔融し $200^\circ C$ で再凝固, $250^\circ C$ で再び熔融しつつ黒色に分解する (減圧下加熱あるいは P_2O_5 デシケーターで乾燥後も変化せず).

N/20 NaOH ($f=1.0324$) による滴定数 (指示薬フェノールフタレイン)

秤取量	0.0730 g,	トリカルボン酸としての計算値	20.09cc,	実験値	20.13cc.
〃	0.0582 g,	〃	16.02cc,	〃	16.74cc.

ピリジン-2,3,4-トリカルボン酸の加熱による変化. ピリジン-3,4-ジカルボン酸 (II) ならびにピリジン-2,3,4-トリカルボン酸-3,4-無水物 (III) の生成 ピリジン-2,3,4-トリカルボン酸 (I) (再結晶品) を北村式電気定温乾燥器に入れ減圧下 (約 20mmHg) $110\sim 115^\circ C$ に保つと, $100^\circ C$ 前後から熔融し始め盛に発泡しつつ漸次熔融湿潤して淡褐色に着色した部分が増加, 同時に多量の水滴を生じ, 約 3 時間経過後内容は乾燥, 固化して来る. 全部で 10~15 時間加熱を続ける間に淡褐色に着色した未変化の (I) の周辺部に無色結晶としてピリジン-3,4-ジカルボン酸 (II) が析出し次第に増量する. 冷後この結晶を集めると収率 37%, mp $251\sim 2^\circ C$ (decomp)¹²⁾ で, Hoogewerff 等の方法により (I) から製した (II) と混融しても融点降下しない.

N/20 NaOH ($f=1.0324$) による滴定数 (指示薬フェノールフタレイン)

秤取量	0.0704 g,	ジカルボン酸としての計算値	16.26cc,	実験値	16.30cc.
-----	-----------	---------------	----------	-----	----------

一方この減圧加熱中に乾燥管上部にピリジン-2,3,4-トリカルボン酸-3,4-無水物 (III) が無色結晶として昇華し附着する. mp $165^\circ C$ で, Kirpal の方法により (I) から製した (III) と混融しても融点降下しない.¹³⁾

ピリジン-2,3-ジカルボン酸 (IV) Sucharda, 村上^{14) 15)} の方法にしたがい 8-ヒドロキシキノリンを濃 HNO_3 と加熱酸化し粗結晶の収率 85% 前後で製した. 4% HOAc から再結晶して mp $193\sim 195^\circ C$ (decomp) の無色柱状晶.

試液ならびに試薬類 上記のごとく合成し再結晶して精製したピリジン-2,3,4-トリカルボン酸, ピリジン-3,4-ジカルボン酸, ピリジン-2,3-ジカルボン酸および市販特級ニコチン酸 (片山化学工業製) はいずれも 1% 水溶液を試液として用いた.

各金属イオンの標準溶液は, それぞれ重量法で含量を定量した貯蔵液の一定量を採り希釈して 1 cc 中に各金属イオン 50mg, 1mg を含むものを調製した. Ag, Sn (II, IV), Sb (III, V), As (III, V) は塩化物, Mn (II) は硫酸塩, その他はすべて硝酸塩として含まれる.

液性の調節と中性, 弱アルカリ性で被検イオンが水酸化物あるいは塩基性塩として沈殿することを防ぐため用いた陰蔽試薬兼緩衝溶液の pH と組成を次に示す. pH 1.5 の緩衝液: 1M NaOAc 200cc, 1N HCl 226 cc を混合し蒸留水で 1L に希釈. pH 5.2 の緩衝液: 2N HOAc 40cc, NH_4OAc 320 g, 酒石酸カリウムナトリウム 30 g, 蒸留水 850cc. pH 8.4 の緩衝液: 2N NH_4OH 40cc, NH_4OAc 320 g, 酒石酸カリウムナトリウム 30 g. 蒸留水 850cc.

12) Hoogewerff, Van Dorp: *Ber.* 14, 974 (1881).

13) Kirpal: *Monatsh.* 26, 53 (1905).

14) E. Sucharda: *Ber.* 58, 1728 (1925).

15) 村上: “化学実験学” (河出書房) 合成篇 III, 333 (1943).