

2.2 石油化学における一酸化炭素の利用

一酸化炭素は古くから、石炭を原料とする有機化学工業の一つの出発物質として注目されてきたのであるが、近年カーバイト法合理化の一翼として、また石油アセチレン製造の副生成物として、その有効利用が強くのぞまれている。しかし現在のところ、一酸化炭素はメタノール合成、オキシ法原料、アンモニア合成水素源として利用されている以外には、その有効利用がなされておらず、多量に放出されている現状である。この一酸化炭素はその構造および反応性からみて、広く合成化学で応用される可能性を有する。

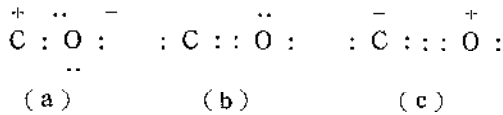
本報においては一酸化炭素の有効利用を目的として、現在基礎的研究の段階にあるが、近い将来工業化の可能性を有する合成反応について、重点的に展望することによつて、最近の一酸化炭素を合成化学の原料として利用する面における進歩を紹介することにする。

一酸化炭素の有機合成に関しては多くの人々によつて

総説¹⁾がなされており、特に村橋氏らにより一酸化炭素の化学反応全般に関してすぐれた総説がなされているので²⁾、それらとの重複をできる限りさけるため、比較的新しい合成反応について概説し、参考に供してみたい。

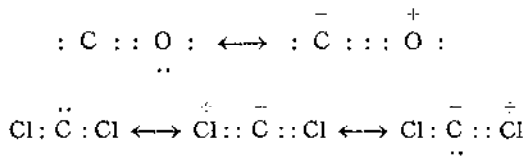
1. 一酸化炭素の構造

一酸化炭素の構造に関しては古くから種々論議されてきたが、Pauling³⁾によれば、一酸化炭素は次のような3種の構造の間に共鳴が起つていると考えられることができる。ケトンにおける炭素酸素間の二重結合の考察から構造(a)および(b)は同程度に寄与しているものと考えられる、というのは酸素の電気陰性度が大きなる結果として、負の酸素をもつ構造は安定になるはずであるからaは共有結合の数は少ないにもかかわらずbと同程度に安定になるからである。



第三の構造Cでは荷電の配置が不利であるため、不安定であるが、これに対して三重結合生成による安定化が作用するので、結局これも相当関係しているものと思われる。一酸化炭素の化学反応の多くのものは一酸化炭素が電子給体あるいは求核試剤として作用している反応であつて、これらの場合には、Cのような三重結合構造がその基底状態に寄与しているものと思われる。そして一酸化炭素の種々の化学反応をみると、そこには求核試剤としての作用や、求電子試剤としての作用がみられる以外に、Diradical としてのラジカル反応への関与もみられる。

クロロホルムを含む塩基触媒反応におけるジクロロカルベン： $\text{C} \text{Cl}_2$ はその炭素における孤独電子対と空軌道とにおいて、一酸化炭素の炭素の状態と類似している。



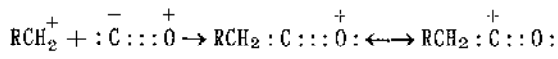
そしてそのよく似た化学的挙動からもそのことは考えられる⁴⁾。

このような一酸化炭素の性状のため、それはイオニックあるいはラジカル的の多くの反応を行うことができ、そのゆえに、今後の大きな可能性をもっているものと思われる。以下一酸化炭素の合成方面への応用に関してカルボン酸の合成、アルデヒドの合成、一酸化炭素の塩基触媒反応、遊離基との反応、有機金属化合物との反応等に大別し、検討してみたい。

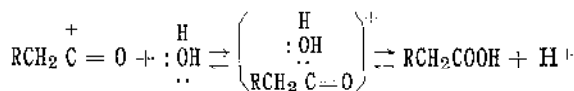
2. カルボン酸の合成法

多種結合によつて結ばれた原子をもつ化合物はプロトンを与えうる溶媒にとかされたとき、カルボニウムイオンを生成する。なお、ルイスの酸、たとえば AlCl_3 や BF_3 も同様な役割を果しうる。

このカルボニウムイオンへの一酸化炭素の附加は、一般的には次のように考えられる。

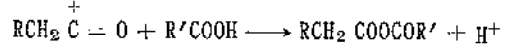
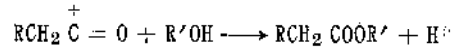


このようにして生成した新しいカルボニウムイオンはつぎのように水と反応してカルボン酸にいたる。



アルコールあるいはカルボン酸の存在下では、エステ

ルあるいは酸無水物にいたる。

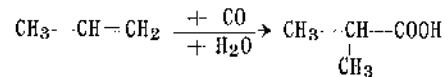


2.1 オレフィンと一酸化炭素との反応によるカルボン酸の生成

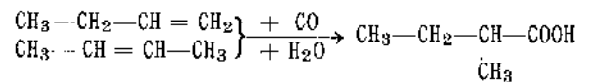
Hardy はエチレンがリン酸の存在で一酸化炭素と水によつてカルボキシル化されてプロピオン酸を生成し、プロピレンからはイソ酪酸を生成することを報告している⁵⁾。J. R. Roland らは $\text{BF}_3 \cdot \text{hydrate}$ とか AlCl_3 とかを用いてのカルボキシル化反応を報告している。

最近、H. Koch らは硫酸の存在下でオレフィンと一酸化炭素とを反応させてのカルボキシル化反応を報告している⁷⁾。

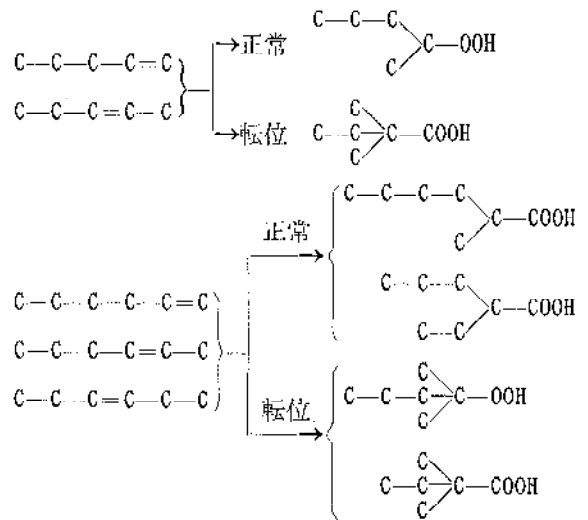
硫酸を用いたときにはオレフィンとしてはエチレンは反応性が少なくうまく反応が進行しないが、プロピレンのときには、つぎのように反応が進行する。



一方、ブチレンのときには



$\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ のオレフィンのときには



上表の正常と転位反応とは、硫酸からのプロトンがオレフィンに附加してカルボニウム・イオンを生成するがこの位置が転位した結果によつて生成したカルボン酸を示すものである。反応は常圧でも進行するが、加圧下で行うことが好ましい。

H. Koch らはさらにギ酸法を提案している。

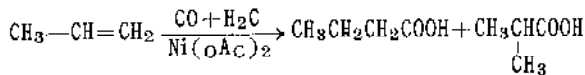
これはギ酸とオレフィンとの混合物中に硫酸を滴下するもので、ギ酸は硫酸によつて分解して一酸化炭素を放出する結果、一酸化炭素の使用は必要としないわけである。この結果を第1表に総括する。

第1表 干酸法によるオレフィンからカルボン酸の合成

オレフィン	カルボン酸理論収率 (%)	生成カルボン酸	含有量 (%)
ペンテン-2	85	$\alpha\alpha'$ -ジメチル酪酸	80
デセン-1	84	C ₁₁ -カルボン酸	100
2-メチルペンテン-1	74	$\alpha\alpha'$ -ジメチルバレリアン酸	55
		C ₁₃ -酸	24
第三級ブタノール	78	トリメチル酢酸	95
ペンタノール-1	76	$\alpha\alpha'$ -ジメチル酪酸	80
	-2	81	
シクロヘキセン	75~78	1-メチルシクロペンタンカルボン酸	80
シクロヘキサノール			
メチルシクロヘキサノール	90~95	1-メチルシクロヘキサノール	100
3,5-ジメチルシクロヘキサノール	90~97	1,3-ジメチルシクロヘキサノール	100
デカロール-2	95	デカンカルボン酸-9	80

上表をみると、オレフィンの代わりにアルコールを用いても円滑に反応が進行する。

1958年に D. R. Lerering らはオレフィンにニッケル塩の存在下に、300°C、430気圧で水と一酸化炭素を反応させることによつてのカルボン酸の合成を報告している⁸⁾。

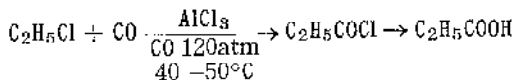


ニッケルカルボニルの添加は反応に好影響を与え、沃化物の添加は反応速度を高める。そしてオレフィンの炭素数の増大は反応速度を減少さす。たとえば、1-ヘキセンは1-ペンテンよりもより徐々に反応する。

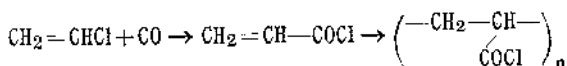
そして Lerering は種々のオレフィンから70~90%の収量でカルボン酸を合成している。

2.2 ハロゲン化物と一酸化炭素との反応

脂肪族のハロゲン化物は AlCl₃, BF₃ などの触媒の存在下に一酸化炭素と反応して酸ハロゲン化物を与える。たとえばクロールエチルから約50%の収量でプロピオン酸が生成する⁹⁾。



このほか四塩化炭素から三塩化アセチルクロライドの生成¹⁰⁾、塩化メチルからの酢酸、および酢酸メチルの生成、1,4-ジクロロブタンからのアジピン酸の生成がある¹¹⁾。一方塩化ビニルは一酸化炭素と反応して、



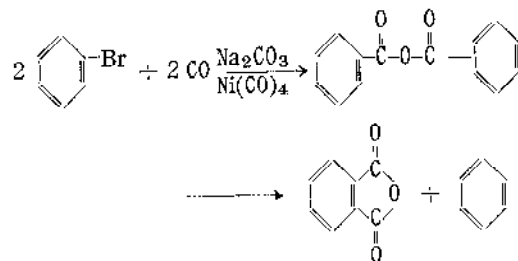
アクリル酸塩化物の重合物となる。

また、第2級、第3級のモノおよびジのハロゲン化物は、BF₃ の存在下で反応して相応するハロ無水物となる。芳香族ハロゲン化物からのカルボン酸の合成法としては、Marecek の塩化第一銅、活性炭触媒によるクロルベンゼンからの安息香酸の合成がある¹²⁾。

金属カルボニルを用いてカルボキシル化することも可能である¹³⁾。山本らは沃化ニッケルを触媒としてのカルボキシル化を報告している¹⁴⁾。

ブロムベンゼンと一酸化炭素とをニッケルカルボニルを触媒として、250~375°C、300~600気圧で炭酸ソーダまたは燐酸ソーダの存在のもとに反応せしめると75%の収量でもつて無水フタル酸の生成することが W. W. Prichard により報告されている¹⁵⁾。

このとき炭酸ソーダの存在は絶対必要で、無水フタル酸の良収量は炭酸ソーダまたは正燐酸ソーダの存在下においてのみ可能である。



この反応機構はいまだ不明でない。

またこの反応はニッケル、カルボニルの代わりにラネーニッケル、塩化ニッケルを用いても進行するが、鉄、コバルトのカルボニルでは進行しない。

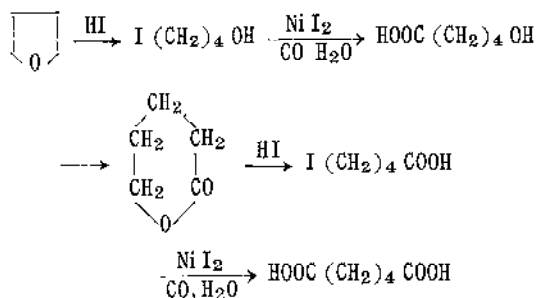
2.3 その他のカルボン酸の合成法

メタノールと一酸化炭素とから酢酸を製造する方法については古くから知られているが、メタノール以上のアルコールもそれに相当する酸となる。

前述の Koch の硫酸法もこれに含まれる。

H. Adkins および R. W. Rosenthal は15種のアルコールを用いて一酸化炭素と反応せしめているが¹⁶⁾、それにおいては圧力200~300気圧、250~300°Cを必要とする。

オクタノール-2からは約76%の収量でもつて、2-メチルオクタノイック酸がえられる。つぎに第2級および第3級のアルコールのときには第1級アルコールのときの300°Cに対して275°Cに反応温度が低下する。さらに興味のある反応として、Reppeらによつて行なわれたところの、ニッケル触媒と水の存在でテトラヒドロフランと一酸化炭素からアジピン酸を得る反応がある¹⁷⁾、この反応は240~70°C、200気圧の一酸化炭素、沃化ニッケル触媒によつて、75~80%の好収量で生成物を与える。

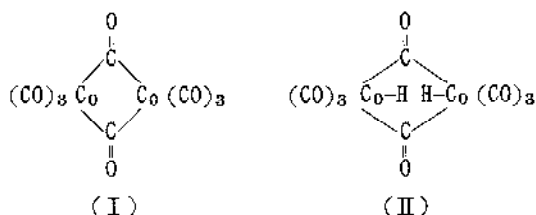


そしてコバルト触媒ではバレロラクトンの段階では反応が停止する。これをジオキサランに應用するとコハク酸が生成する。

3. アルデヒドの合成法

3.1 金属カルボニル存在下における合成反応

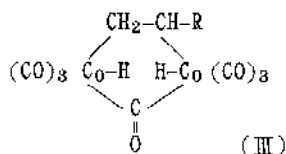
オキシ反応がコバルトカルボニルの存在下に進行することはすでによく知られており、他の総説および成書に詳細に紹介されているのでここでのべるまでもないと思う。ここで用いられるコバルト、カルボニルはつぎのような構造 (I) をもっていると考えられている。



さてこれに水素が作用すると、ハイドロカルボニル (II) となる。

またオキシ反応のときに中間に生成するオレフィンとの錯化合物は (III) のようである。

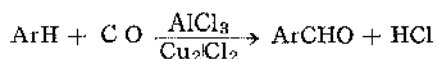
そして (III) はオキシ反応の条件下で、分解してオキシ反応生成物を与える。



最近ハイドロカルボニルを純粋に合成し、これに低温でオレフィンを反応させてオキシ反応生成物を合成する研究が積極的に進められている。

3.2 Gattermann 法によるアルデヒドの合成

$\text{AlCl}_3 - \text{CuCl}_2$ を組合せて、芳香族炭化水素と一酸化炭素とを反応せしめてアルデヒドを合成する方法は Gattermann 法として古くから知られている¹⁸⁾。



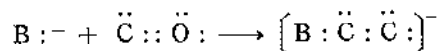
芳香族炭化水素としてベンゼンを用いたときには、1,200 lb/in² 程度の高圧下で行われる。そして少量の水を加えて反応を促進することもある。その後この方法は

$\text{HCl} - \text{HCN} - \text{AlCl}_3$ を用いる方法に改良され、一酸化炭素を用いないようになった。

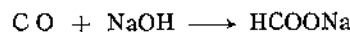
4. 一酸化炭素の塩基触媒反応

一酸化炭素が求核試剤として働く反応は多いが、求電子試剤として働く反応は余り多く知られていない。

このことは一酸化炭素の構造が C の三重結合の様式におうところが多いためと思われる。一酸化炭素が求電子試剤として働くさいは、その構造として $\text{C}::\ddot{\text{C}}:$ を考えるのが妥当である。この形でこのものは電子給体として反応しうる。



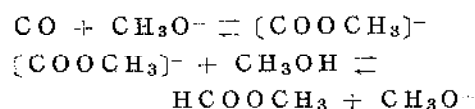
この種の反応としては、1852年に Berthelot により行なわれたところの、CO と NaOH によるギ酸ナトリウムの合成がある。



さらに 1914年に Stahler は CO がナトリウムアルコールの存在下にアルコールと反応して、ギ酸エステルを与えることをみいだした¹⁹⁾。

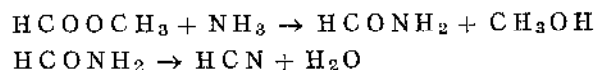
その後、Christiansen と Gjaldback はこの反応の動力学的研究を行ない、その反応は CO に関して一次であることをみいだした²⁰⁾。

そしてその反応速度は $\text{R} \cdot \text{C}_{\text{CO}} \cdot \text{C}_{\text{OCH}_3}$ で表わされることができ、反応は次のように進むものと考えられた。



この種の研究に関しては、Gjaldback²¹⁾ がその後さらに、アルコールをいろいろかえて詳細に研究している。このギ酸エステルの合成法は第2次大戦中、ドイツの I. G. で青酸の合成法に用いられた。

すなわち、生成したギ酸メチルに 10~15気圧、60~70°C で NH_3 を反応させ、生成したギ酸アミドをアルミナ上で 200°C~300°C で脱水させ、青酸を生成させる方法である。



5. 一酸化炭素の遊離基との反応

前述したように、一酸化炭素はその構造からみて、ラジカルとして反応に関与することができる。

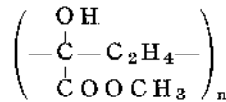
一酸化炭素がラジカル的に反応する例としては、光化学的反応系におけるアンモニアとの反応や水素との反応が知られている。^{22) 23)}

5.1 重合

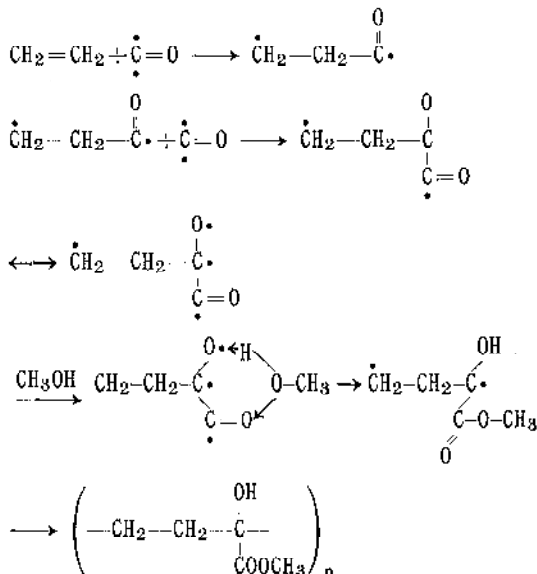
エチレンと一酸化炭素のフリーラジカル的な共重合が

行なわれている^{24) 25)}。ジ-第3級ブチルパーオキシドを反応開始剤として、エチレン 58%、CO 42%からなる混合ガスを重合させると融点 70~82°C の重合物がえられる。そしてそのものの C₂H₄/CO の比は 1.5 : 1 である。

同様な反応をメタノール溶媒中で行うと



型の固体重合物を生成することが知られている²⁶⁾。この反応は次のように進むとされている。



メタノールの代わりにエチル、イソプロピル、ベンジルおよび第3級ブチルのアルコールを用いても同様な生成物がえられる。またプロピレンその他のオレフィンも同様な反応をしめす。オレフィン—一酸化炭素の2成分テロメリゼーションに対して、さらに第3成分を加えても同様な反応が進行する。

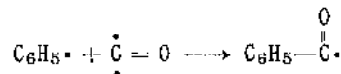
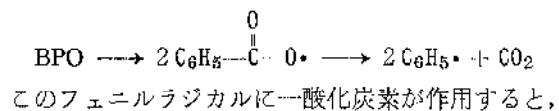
R. E. Foster らは第3成分としてメルカプタンを用いプロピレンと一酸化炭素とを DTBP の存在下で 130°C, 3,000 気圧で反応させ、3-エチルメルカプト-2-メチルプロパナルとエチル-正プロピルサルファイドを得ている²⁷⁾。

その他に、第3成分として、四塩化炭素、メチルエチルケトンも用いられている。また、一酸化炭素とオレフィンとのテロメリゼーションは上述のようなラジカル的反応のみならず、BF₃ のようなプロトン供給型の触媒の存在のもとにおいてもおこることが、J. R. Roland らにより認められている²⁸⁾。

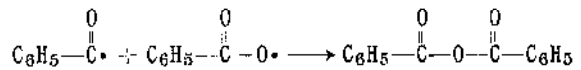
5.2 一酸化炭素加圧下における BPO の分解

C. Walling および E. S. Savas²⁹⁾ らにより、一酸化炭素加圧下におけるベンゼン溶媒中での BPO の分解反応が行なわれ、その生成物として、安息香酸無水物がえ

られている。その生成の機構はつぎのように考えられている。



のようにして遊離基が生成し、さらにこのものにベンゾイルラジカルが反応して安息香酸無水物が生成する。

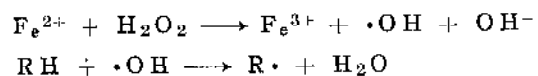


この反応のときに副生成物として、ジフェニル, Quater-フェニルが生成することが確かめられている。一般に一酸化炭素の存在によつて、ジフェニル, Quater-フェニルの生成が抑制され、安息香酸無水物の生成が増加する。

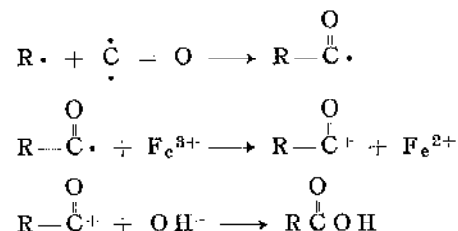
5.3 Fenton 試薬を用いる一酸化炭素の附加反応

Coffman ら³⁰⁾ は過酸化水素、硫酸第一鉄の存在下に一酸化炭素を用いて、脂肪族のアルコール、アミン、ニトリル、カルボン酸のカルボキシル化を行つた。

合成的な意味での実用的価値は少ないが、新しいカルボキシル化反応として注目され、今後の発展が期待されている。反応式はつぎのようである。



さてこのとき一酸化炭素が存在すると



のようにしてカルボン酸を生成する。しかしこのときヒドロキシル化反応および二量体化反応が同時に進行する。著者らは芳香族炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンのカルボキシル化反応を行つたが、その収量は極めて低かつた³¹⁾。

6. 有機金属化合物と一酸化炭素との反応

一酸化炭素と有機金属化合物との反応は古くから行なわれてきているが、まだ合成化学的な新しい面をきりひらくまでにはいたっていない。しかしその反応性からみて、近い将来において種々の化合物の新しい合成法として発展していくものと思われる。また近時有機金属化合物を用いての重合が盛んに研究されてきているが、その

さい一酸化炭素が触媒毒の作用をなしているということがいわれている。その機構を解明するためにも、一酸化炭素と有機金属化合物との反応が新しくとりあげられねばならないと思われる。

著者らはその反応過程を解明するため種々の有機金属化合物と一酸化炭素との反応を研究してきたが、まず過去におこなわれた研究を紹介しそののちそれについてふれていきたいと思う。

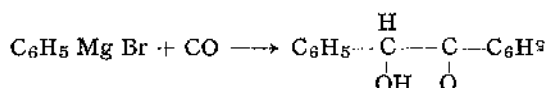
この種の研究のもつとも古いものと思われる Vinay の研究は第2級あるいは第3級のグリニアル試薬から第3級のアルコールの生成することを報告している³²⁾。

Jegorowa³³⁾ はイソプロピルマグネシウムブロマイドと一酸化炭素との反応から、2,4-ジメチル-2-ペンテンおよび2,3,4-トリオキシ-2,3,4-トリイソプロピル-5-オキソ-1-6-エチルヘプタノールの生成することを報告している。

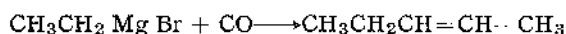
Eidus, Elagina, Zelinski³⁴⁾ はブチルマグネシウムブロマイドが加圧下に一酸化炭素と反応して、25.4%の収量で4-メネンを与え、ブチルマグネシウムクロライドは51%の収量で4-メネンを与えていることを報告している。

イソプロピルマグネシウムハイライドのさいも同様な反応が進行することがみだされている。

さらにこの種の研究としては代表的なものと思われる Fischer, Stoffers³⁵⁾ らの研究によれば、芳香族グリニヤール化合物においては、100~160°C, CO 100気圧においてアシロインが生成物であり、



脂肪族グリニヤール化合物では、n個の炭素のグリニヤール化合物より、2n+1個の炭素をもつたオレフィンができる。すなわちエチルマグネシウムハイライドからは2-ペンテンが60~70%の収量でえられることを示した。

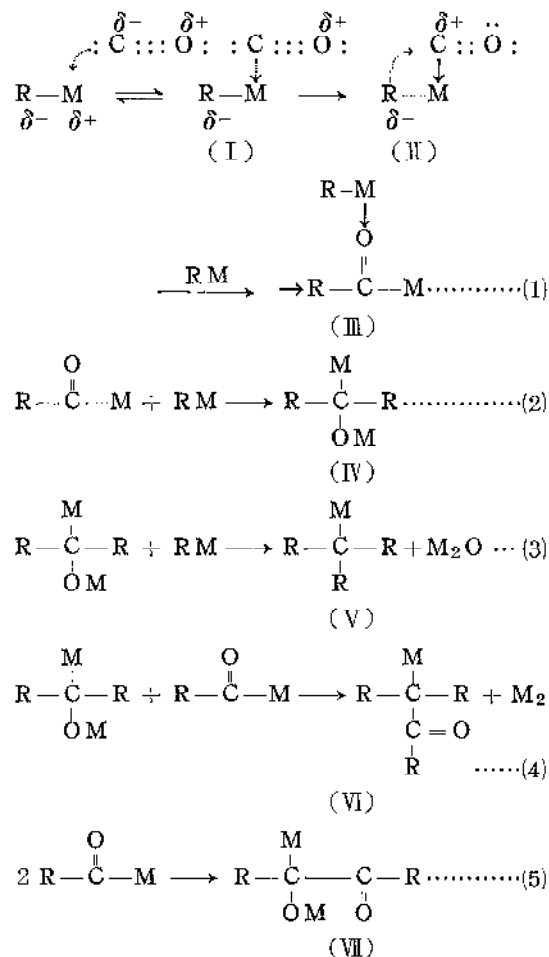


これらのほとんどの反応は高温および高圧のもとで行なわれており、Job, Reich および Cassal³⁶⁾ らによれば、常温常圧では芳香族グリニヤール化合物は一酸化炭素と反応しないとされている。

しかし、著者らの実験では常温常圧でも反応が進行することがみだされており、フェニルマグネシウムブロマイドと一酸化炭素との反応からはベンズアルデヒド、ベンズヒドロール、ベンズイン、トリフェニルメタンがえられ、ベンジルマグネシウムクロライドと一酸化炭素との反応からは、1,3-ジフェニルプロパン、トリベンジルメタンが単離されている³⁷⁾。

さらに、フェニルリチウムは常温および-10°Cの反応温度で、一酸化炭素と反応して、ベンズヒドロール、ベンズイン、ベンズフェノン、トリフェニルメタン、ジフェニルベンゾイルメタン、ジフェニルベンゾイルカルピノール、安息香酸などを与えた。

上記生成物からみてその反応過程はつぎのように考えられた。



M=MgX あるいは Li

- | | | |
|-----|------|---------------|
| III | 加水分解 | ベンズアルデヒド |
| IV | " | ベンズヒドロール |
| V | " | トリフェニルメタン |
| VI | " | ジフェニルベンゾイルメタン |
| VII | " | ベンズイン |

しかしフェニルリチウムと一酸化炭素との反応のさい副生している安息香酸、ベンズフェノン、ジフェニルベンゾイルカルピノールなどは上記の機構によつては説明されることが困難である。これらは後述されるフェニルリチウムと一酸化炭素との反応のさいの生成物と同系列である。ともあれ、まず上記の反応過程について考えていくと、(II)の状態が遷移状態であると考えられ、そしてその形成の容易さが有機金属化合物の一酸化炭素に対する反応性を決定するものと考えられた。そしてその形成の容易さを決定するのは炭素-金属結合間の

イオン性の程度であると思われた。

実際に、フェニルリチウムはフェニルマグネシウムブロマイドよりも反応性にとんでいる。炭素—リチウム間のイオン性は43%であり、炭素—マグネシウム間のイオン性は27%である。

このことからフェニルナトリウムは一酸化炭素に対してより反応性にとんでいるものと思われた。

(炭素—ナトリウム間のイオン性は47%である)

しかしそれはフェニルリチウムほど反応性にとんでおらず、またその反応生成物は上記の2つのものと全く異なっていた。Schulbach³⁸⁾はジフェニル水銀を一酸化炭素気流中で金属ナトリウムと反応させ、その生成物として安息香酸、ベンゾフェノン、トリフェニルカルビノールなどを単離している。

著者らはエーテル溶液中でブロムベンゼンと金属ナトリウムを反応させ、それに一酸化炭素を吹きこんで、同様な生成物をえた。Schlubachらによつて提案されたこれに対する反応機構は二、三の疑問点があり、現在なお検討されている。

ともあれ、これらに関しては不分明な点が多く、今後解明されねばならない問題だと考えられる。

結 語

以上合成方面への一酸化炭素の利用に関して今後の問題を中心として概説した。現在までの一酸化炭素の反応は高圧法が多かつたが、一酸化炭素のすぐれた反応性を利用して、低圧におけるその反応を発展させていくことが今後の研究課題として考えられねばならないと思う。

文 献

- 1) 村橋, 周藤: "有機化学の進歩" 第10集 97-136 (共立社 東京) (1954)
- 2) 内田: 有化 16 504 (1958)
- 3) G. Natta Plasquon: "Catalysis" Vol. 4 1 (1957)
- 4) 村橋, 堀家: 有化 16 15 (1960)
- 5) Pauling: 化学結合論 213 (小泉訳 東京共立)
- 6) M. Orcaín, I. Wender: Catalysis Vol. 5 5.
- 7) D. N. V. Hardy: J. Chem. Soc., 1936, 364.
- 8) J. R. Roland, J. D. C. Wilson, W. E. Hanford: J. Am. Chem. Soc., 72, 2122 (1950)
- 9) H. Koch: Fette Seifen Anstrichmittel 59 493 (1957); Brenn Chem 610, 251 (1958)
- 10) D. R. Lerering, A. L. Glasebrook: J. Org. Chem., 23, 1836 (1958)
- 11) H. Hopff: Ber. 64, 2739 (1931)
- 12) H. Hopff: Ber. 65 482 (1932)
- 13) C. E. Frank: Ind. Eng. Chem. 41 206 (1949)
- 14) Groom bridge: B. P. 621520; C. A. 43 6650 (1949)
- 15) U. S. P. 2, 556, 271; C. A. 46 1582 (1952)
- 16) Marecek: C. A. 27 1876 (1933)
- 17) Bliss: U. S. P. 2, 565, 461 (1952); C. A. 46 2577 (1952)
- 18) 山本, 佐藤: Bull. Chem. Soc. Japan, 27 389 (1954)
- 19) W. W. Prichard: J. Am. Chem. Soc., 78 6139 (1956)
- 20) H. Adi Kins, R. W. Rosenthal: J. Am. Chem. Soc., 72 4550 (1950)
- 21) W. Reppe, H. Kroper, H. J. Pistor, O. Weissbarth: Ann. 582 87 (1953)
- 22) N. N. Crounse: "Organic Reactions" Vol. 5 290 (1949)
- 23) Stahler: Ber., 47 580 (1914)
- 24) Christiansen, Gjadback: Chem. Znto., 1 599 (1943)
- 25) Gjalback: Acta. Chem. Scnd. 2 683 (1948)
- 26) Barak, M, Taylor. H. S: Trans. Faraday. Soc 28 569 (1932)
- 27) Farkas L & Sachsse: Z. Physik Chem B 27 111 (1943)
- 28) Brubaker M. M. Coffman, D. D., & Hoehn. H.H., J. Am. Chem. Soc., 74 1509 (1952)
- 29) Brubaker M. M.: U. S. P. 2, 495, 286 (1950)
- 30) J. L. Cairns, D. D. Coffman, R. Cramer, & A. W. Lascher & B. Mckusiok: J. Am. Chem. Soc., 76 3024 (1954)
- 31) R. E. Foster. A. W. Laschar. R. D. Lipscomb & B. C. Mckusick: J. Am. Chem. Soc. 78 5606 (1956)
- 32) J. R. Roland, J. D. C. Wilson & W. E. Hanford: J. Am. Chem. Soc., 72 2122 (1950)
- 33) C. Walling & E. S. Saras: J. Am. Chem. Soc. 82 1738 (1960)
- 34) D. D. Coffman, R. Cramer, W. E. Mochel.: J. Am. Chem. Soc., 80 2883 (1958)
- 35) 梁, 堤: 日化 (投稿中)
- 36) H. Vinay: J. Am. Chem. Soc., 48 410 (1926)
- 37) V. Jegoroua: J. Russ. Phys. Chem Soc., 46 1319 (1914); Chem. Zntz. [I] 86 1055 (1915)
- 38) Y. T. Eidus, N. V. Elegina, N. D. Zelinski: C. A. 42 5288 (1948)
- 39) F. G. Fischer, O. Stoffers: Ann 500 253 (1930)
- 40) Job A & Reich. R: Compt. rend. 177 1438 (1923)
- 41) Job A & Cassal, A: Compt. rend., 183 58 (1926)
- 42) 梁, 堤: 日化 (投稿中)
- 43) H. H. Schulbach: Ber. 52B 1910 (1919)