



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	タール塩基の利用. 第3報 : ピリジンの気相塩素化に就いて
Author(s)	伊藤, 光臣; Ito, Mitsuomi
Citation	北海道大學工学部研究報告, 11, 33-43
Issue Date	1954-12-10
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40544">https://hdl.handle.net/2115/40544</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	11_33-44.pdf



# タール塩基の利用 (第3報)

(ピリジンの気相塩素化に就いて)

伊藤光臣

(September 30, 1954)

## Utilization of Tar Bases III

(Vapor Phase Chlorination of Pyridine)

Mitsuomi ITO

### Abstract

In this paper, the results of studies on the vapor phase chlorination of pyridine for the purpose of preparing 2-chloro pyridine, under various conditions of process variables were reported.

The results may be summarized as follows:

1) The unpacked reaction tube was more suitable for this reaction than the pumice-packed reaction tube. In the packed tube, temperature control was difficult and a diluent of chlorine such as nitrogen was necessary.

2) The optimum conditions for the preparation of 2-chloro pyridine were as follows:

Reaction temperature : 300°C

Mol ratio of Cl<sub>2</sub> to pyridine: 0.8~1.0

Sample velocity : 5~7 g/hr.

Under above conditions the yield of 2-chloropyridine amounted to 52.1% of the reacted pyridine.

3) From the higher chlorinated by-products, the following crystallized compounds detected:

a) Reaction temperatures above 270°C:

2,6-dichloropyridine, 2,3,4,6-tetrachloro and 2,3,4,5,6-pentachloropyridine.

b) Reaction temperatures under 200°C:

3,5-dichloropyridine, 3,4-dichloro-, 3,4,5-trichloro and 2,3,4,5-tetrachloropyridine.

### 目次

緒言	2
I 実験方法	2
II 反応装置	3
III 実験操作	4
1) 試料	
2) 反応条件	
3) 生成物の処理	

IV 実験結果並に考察	5
1) 軽石を充填物とせる場合の反応	
2) 非充填管による反応	
a) モル比の影響	
b) 試料通過速度の影響	
c) 反応温度の影響	
d) 低温の場合の反応例	
3) 高級塩化物の分析	
V 総括	10

## 緒 言

ピリジン核に対する気相反応によるハロゲンの導入に関しては、Hertog, Wiban<sup>1)</sup> に依つて行われた気相臭素化の実験に依り、配向の問題が或程度解明せられ、種々興味ある結果が得られている。吾々はタール塩基の利用研究の一環として、最近漸く生産も順調となり、稍生産過剰となりつつあるピリジンの需用開拓を目的として、その  $\alpha$  位に塩素を導入し、殺菌又は防蝕、防腐剤として利用すべく反応条件を稍詳細に検討した。

ピリジン核に対するハロゲンの導入は、核窒素の陰性効果により  $\alpha$  位並に  $\gamma$  位に於いては電子密度が低くなり、電子理論の適用される条件に於いては、換言すれば、イオン反応の起り得る条件では  $\beta$  位に配向される事が予想せられる。然し乍ら高温となりハロゲン分子又はピリジン核のラジカル分解又は活性が高められる事に依り上記の特性は消滅する事も考えられる。この場合特に  $\alpha$  位に配向せしめ得ると云う事は未だ理論的には解明されないが、 $\beta$  位のモノクロロ化合物は極く少量しか得られていない。 $\gamma$  位に対しては生成物の二次反応により、モノクロロ化合物の収量が少くなる事は、4-Cl-ピリヂニウム-4'-ピリデルクロリドの生成に依つて確められている。実験の結果に依ると  $\alpha$ -モノクロロピリジンに可成りの好収率で得られることが判つたので、これを得ることを目的として反応条件並に充填物の影響を報告する。

## I 実験方法

予備実験の結果より 250°C 附近にて生成物が  $\beta$ -化合物より  $\alpha$ -化合物に転移し、270~300°C 附近が収量の最高値を得らるる模様であるので、管状炉に装入せるシリカチューブの反応管を所定の温度に保ち、塩素ガスの稀釈剤として窒素ガスを用い、ピリジン、塩素及び窒素の混合ガスを一定割合に保ち、一定速度にて反応管に通じ、反応ガスを冷却し、液体及び固体生成物を受器に集めた。

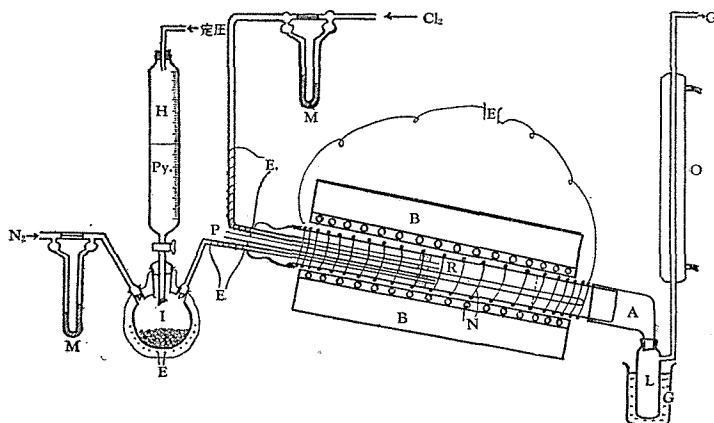
反応条件はピリジン-塩素のモル比、試料通過速度及び反応温度を夫々変化せしめ、充填管については窒素を混合し、非充填の場合には窒素を使用しなかつた。

詳細並に生成物の処理については次の各項に詳述する。

## II 反応装置

反応装置は第1図に示す如きものを製作した。反応管 (R) として内径 27 mm 長 500 mm 肉厚 4 mm のシリカチューブを用い、反応管の加熱は既設管状炉 (B) のみでは反応管内の温度分布が極端に変化し、反応に際しても蓄熱のため更に中心部の温度上昇がはげしく、反応温度の規正が出来ないので、ニクロム線 (N) を補助的に使用して両端を密に巻き、両端と中央部の温度差を少くした。

反応管の内部に於いて入口より 15 cm の所にピリジン塩素及び窒素の導入管を開口せしめ、そこでピリジン蒸気 (窒素混合気) と塩素を混合した。これは反応管の入口近くでは温度が低いため、ピリジンに塩素が附加結合し結晶が生成し、管壁に附着し、且それが反応部に流れると、急激に反応し、損失が大となり且高次反応物が増大する危険が多い。



第1図 反応装置図

反応管内の温度分布を常に知るために、内径 6 mm のシリカチューブを熱電対の保護管 (P) とし、反応管の全長に亘つて装入随時適所の温度測定に便ならしめた。

ピリジン (Py) の送人は非充填管に於いては、直接反応管中に滴下し、管内にて蒸発せしめる方式を用いたが、充填管の場合には稀釈ガスとして窒素 ( $N_2$ ) を用いているので、蒸発フラスコ (I) を置き、其処で蒸気となし窒素ガスと共に反応管内に送入した。

塩素 ( $Cl_2$ ) 及び窒素ガスの流量及び流速はフローメーター (M) を設けこれに依つて調節した。

生成物の捕集のために、アダプター (A) に受器 L を直結し、凝縮し得ざる液状生成物及び未反応ピリジンを同一受器に捕集する様に受器に還流冷却器 (O) を附し、窒素及びその他のガス状生成物 (G) は冷却管を通じて、未凝縮ピリジンは硫酸洗をして捕集した。

### III 実験操作

#### 1) 試料

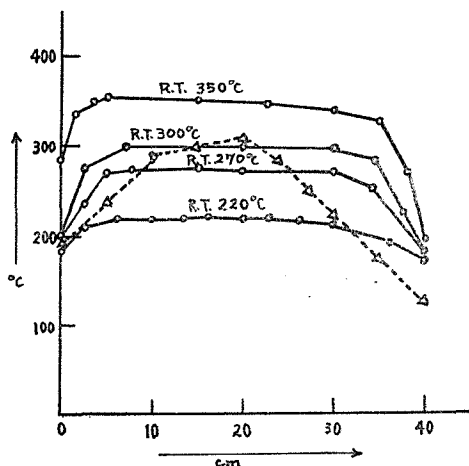
ピリジン： 低沸点タール塩基の精溜に依り得られる純ピリジン（規格品）を再溜し 115.0～115.3°C 溜分を固型苛性加里上に捕集保存せるもので1回の実験に 30～100 瓦使用した。

塩素： 市販のボンベ入のものを硫酸洗滌ビンを通じて反応装置に導入した。

窒素： 市販のボンベ入のものをピロガロール液、水、及び硫酸洗滌後使用した。

#### 2) 反応条件

反応管を所定の温度に保つて  $N_2$  及び Py のみを通じ、受器にピリジン蒸気が出て来て定常状態になった時塩素の導入を開始し、受器を交換した。



第2図 反応管内温度分布（反応中）

反応管内部の温度分布は非充填管の場合の反応中の模様は第2図に示す如きもので、ニクロム線を補助的に使用せぬ場合の温度分布を破線で示してある。充填管の場合は稍蓄熱のせいか加熱電圧に僅少の差を認めしたが、温度分布曲線には余り差異はなかつた。

充填管に於ける実験は、軽石を6～7メッシュに碎き 100 cc を詰め、モル比をピリジン1 塩素 1.5 窒素 0.3～0.9 にし、試料通過速度 (S.V.) を 10 g/hr. として、反応温度を 220°C より 420°C の間に变化せしめてその影響を検した。

非充填管に於いては、モル比、試料通過速度及び反応温度を夫々一つづつ変化せしめ、その影響を検した。即ちモル比の影響を見るために反応温度を 300°C に、試料通過速度を 9 g/hr. にして 0.4 より 1.8 の範囲に変化せしめ、又試料通過速度はモル比を 0.6～1.05 に、反応温度を 300°C にして 5～16 g/hr. の範囲に変化せしめ、反応温度はモル比を大体 1:1、試料通過速度を約 5 g/hr. にして、夫々の影響を見た。尙  $\beta$  位配向生成物の生成する低温の場合もモル比を約 1:1、試料通過速度を 9 g/hr. として 150～250°C に変化せしめて反応温度の影響のみを検した。試料は一回の実験に約 30～100 g を用いた。

#### 3) 生成物の処理

反応が終り、冷却後、反応管及び充填物を稀塩酸にて洗滌し、乾燥後重量を計り大凡の炭化量を測定し、洗滌液を受器内反応生成物と合し、不溶解残渣を除き、苛性ソーダ溶液にて冷却しつつ中和、中和寸前に重曹を用いて弱アルカリ性とする、過剰の苛性ソーダは、後のエーテル抽出

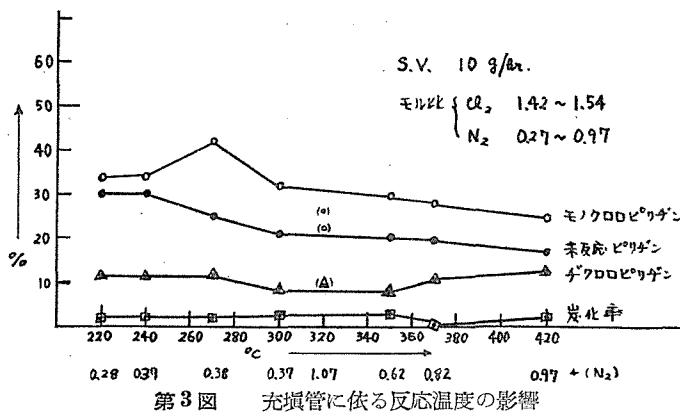
の際にエマルジョンを作るので重曹を用いる，中和液に食塩を飽和せしめて，エーテルにて抽出し，エーテル層を無水芒硝にて脱水する．次にこれを Houben 氏フラスコに精溜部を附したるものにて，始め常圧重湯煎にてエーテルを除去し，次に 80~100 mmHg にて未反応ピリジンを出来るだけ時間をかけて溜去，次 20mmHg にて 50°C 以下 (1)，50~60°C (2)，60~70°C (3)，70~85°C (4)，85°C 以上 (5) に分溜する．50°C 以下溜分は僅少にて未反応ピリジンである．各溜分を再蒸溜すると  $\alpha$ -クロ・ピリジンは (2)，(3)，(4) 溜分中に夫々 63.3%，94.8%，75% 含有していた．85°C 以上は結晶生成物で特に分溜せず 6 mmHg まで真空とし溜出物を集め二置換以上の塩素化合物として一括秤量した．これらの結晶は減圧昇華法等にて精製各種高級塩素化合物を認定した．

#### IV 実験結果並に考察

##### 1) 軽石を充填物とせる場合

実験 番号	反応 温度 °C	モ ル 比 Py : Cl <sub>2</sub> : N <sub>2</sub>	使 用 ピ リ ジ ン (g)	回 未 反 応 ピ リ ジ ン (g)	取 反 応 量 (g)	炭 化 量 % (g)	モノクロロ ピリジン 取 量 (g)	デクロロ ピリジン 取 量 (g)	モノクロロ ピリジン 理 論 収 率 %
3	240	1 : 1.49 : 0.28	30	30 (9.0)	70 (21)	1.57 (0.3)	33.2 (10.6)	10.7 (4.2)	23.3
6	250	1 : 1.42 : 0.37	30	28 (8.4)	72 (21.6)	2.1 (0.4)	38.3 (11.8)	7.7 (3.0)	27.5
9	270	1 : 1.48 : 0.38	30	25 (7.5)	75.0 (22.5)	1.97 (0.4)	42.3 (13.6)	11.5 (4.8)	31.8
10	300	1 : 1.51 : 0.37	30	21.3 (6.4)	78.7 (23.6)	2.36 (0.5)	31.1 (10.5)	7.75 (3.4)	24.5
8	320	1 : 1.54 : 1.07	30	22.3 (6.7)	77.7 (23.3)	—	25.8 (8.6)	9.2 (4.0)	20.2
13	350	1 : 1.49 : 0.62	30	20.6 (6.2)	79.4 (23.8)	2.31 (0.5)	29.4 (10.0)	7.9 (3.5)	23.3
11	370	1 : 1.53 : 0.82	30	20.3 (6.1)	79.7 (23.9)	0.92 (0.2)	27.8 (9.5)	10.8 (4.8)	22.2
21	420	1 : 1.45 : 0.97	30	17.3 (5.2)	82.7 (24.8)	2.66 (0.6)	23.2 (8.2)	11.5 (5.3)	19.1

充填管に依る反応は Wibau 等の報告<sup>3)</sup> と略同様の結果を見たが，反応熱の蓄熱と炭化物の蓄積のため反応が円滑に行われず，窒素に依る稀釈に依り多少改善されるも後述の非充填管の場合より結果が悪かつた．尙この結果を図示すると第3図の如くなるが，表に見る如く反応の調整のために窒素のモル比は反応温度が高くなるに従い多く用いることを余儀なくされた．又  $\alpha$ -モノクロロピリジンの最高収率は 270°C にて得られ，反応ピリジンに対し 42.3% 理論収率で 31.8% であつた．反応温度が高くなるに従い高級塩化物の生成量並に炭化量が著るしく増大するが，



窒素量を増すことによつて図に示す程度に押えた。尚図並に表中反応温度 240°C の場合は溜分中 3,5-デクロロピリジンが混成し、又 320°C の場合は窒素量が多すぎ比較にはならない。

## 2) 非充填管に依る反応

### a) モル比の影響

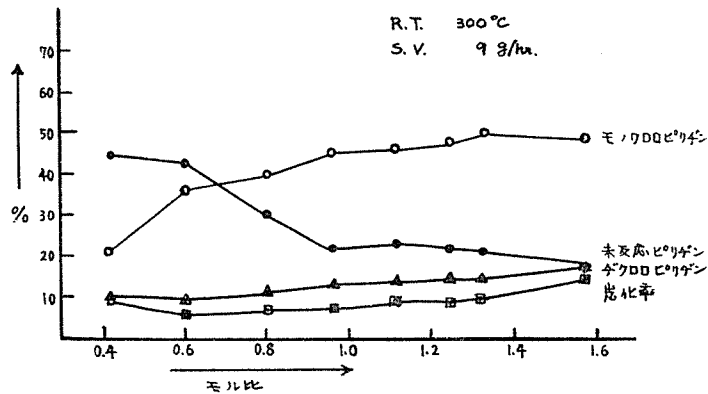
反応温度：300°C

試料通過速度：約 9 g/hr.

実験番号	モル比 Py : Cl <sub>2</sub>	試料通過速度 ピリジン g/hr.	使用 ピリジン 量 g	回収 未反応 ピリジン % (g)	反応 ピリジン % (g)	モノクロロ ピリジン % (g)	モノクロロ ピリジン 理論収率 % (g)	高級塩素 化ピリジン % (g)	炭化量 % (g)
110	1 : 0.42	9.16	30.4	44.1 (13.4)	56.9 (17.0)	20.2 (4.9)	11.3	9.8 (3.1)	9.7 (1.5)
112	1 : 0.60	9.47	29.8	42.0 (12.6)	58.0 (17.2)	36.2 (8.9)	20.6	9.06 (2.9)	6.4 (1.0)
108	1 : 0.80	9.00	30.0	30.0 (9.0)	70.0 (21.0)	39.6 (11.8)	25.1	11.0 (4.3)	7.8 (1.5)
111	1 : 0.96	9.37	29.9	21.6 (6.5)	78.4 (23.4)	44.8 (15.0)	34.9	12.9 (5.6)	6.1 (1.3)
115	1 : 1.12	9.00	30.0	22.3 (6.7)	77.7 (23.3)	45.8 (15.3)	35.6	13.7 (5.7)	8.5 (1.8)
114	1 : 1.24	9.06	30.0	22.0 (6.6)	78.0 (23.4)	47.2 (15.8)	36.8	13.9 (6.1)	8.0 (1.7)
109	1 : 1.32	9.00	30.4	21.0 (6.3)	79.0 (23.7)	49.0 (16.6)	38.4	14.3 (6.3)	9.3 (2.0)
117	1 : 1.57	8.80	30.0	16.3 (4.9)	83.7 (25.1)	48.4 (17.4)	38.0	16.1 (7.5)	14.9 (3.4)

反応物の色は赤褐色でモル比の増大に伴い濃くなり同時に流動性をまし、0.4 以下でも著しく粘稠である。これは Mcelvain, Goese の報告<sup>2)</sup>に 2 mol のピリジン塩酸塩が 1 モルの塩素を吸着し 90°C で熔融し 100°C で塩素を放出することを述べているが、この場合も未反応ピリジ

ンの塩酸塩に塩素の附加せるためと考えられる。上記の結果を図示すると第4図の如くなるが、 $\alpha$ -モノクロロピリジンの最高収率はこの条件ではモル比1.32に於いて反応ピリジンに対し49.4%理論収率で38.4%であった。然し炭化量並に高級塩素化合物生成量もモル比に伴い増加し、この辺で未反応ピリジン回収量が減少し、相対的にはモル比0.6~0.8程度が良いと考えられる。



第4図 モル比の影響

b) 試料通過速度の影響

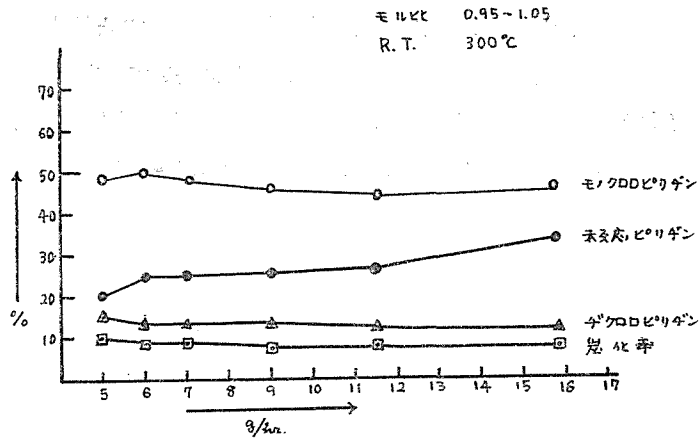
モル比: 1:0.95~1.05

反応温度: 300°C

試料: 30 g

実験番号	試料通過速度 ピリジン g/hr.	モル比 Py:Cl <sub>2</sub>	回収未反応 ピリジン % (g)	反応 ピリジン % (g)	生成 モノクロロ ピリジン % (g)	モノクロロ ピリジン 理論収率 %	高級塩素化 ピリジン % (g)	炭化率 % (g)
118	15.60	1:0.97	33 (9.9)	67 (20.1)	46.9 (13.5)	31.4	11.0 (4.1)	8.2 (1.8)
119	11.60	1:0.96	26 (8.0)	74 (22.0)	44.8 (14.1)	32.9	11.5 (4.6)	7.5 (1.5)
113	9.37	1:0.96	25 (7.5)	75 (22.5)	46.5 (15.0)	34.5	13.1 (5.5)	7.8 (1.6)
120	7.14	1:0.97	25.6 (7.7)	74.4 (22.3)	47.7 (15.2)	35.4	13.5 (5.6)	7.8 (1.6)
123	6.00	1:1.00	25.6 (7.7)	74.4 (22.3)	48.6 (15.5)	36.1	13.3 (5.4)	8.3 (1.7)
121	5.10	1:1.05	20.3 (6.1)	79.7 (23.9)	48.0 (16.4)	38.2	15.1 (6.7)	10.2 (1.9)

試料通過速度は余り大きい影響が見られなかつたが、概して遅い程モノクロロピリジンの生成が良く、この場合反応ピリジンに対して48.6%収率にて38.2%の最高収率を得た。同時に又高級塩素化合物並に炭化量も増し、6 g/hr.程度が好適条件と考えられた。上記結果を図示すると第5図の如くなる。



第5図 試料通過速度の影響

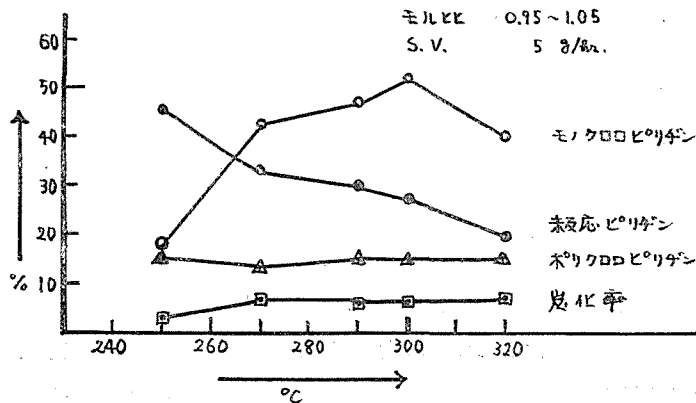
c) 反応温度の影響

モル比 1:0.95~1.05

試料通過速度 約 5g/hr.

試料 30g

実験 番号	反応 温度 °C	モル比 Py : Cl <sub>2</sub>	試料通過 速度 ピリジン g/hr.	回収未反応 ピリジン % (g)	反応 ピリジン % (g)	モノクロロピ リジン/反応 ピ % (g)	モノクロロピ リジン/理論収 率/試料 % (g)	高級塩素化 ピリジン/ 反応ピリデ % (g)	炭化率 % (g)
125	250	1:1.00	5.17	46.0 (13.8)	54.0 (16.2)	18.6 (4.3)	10	15.9 (4.8)	3.39 (0.5)
124	270	1:0.97	5.14	33.3 (10.0)	66.7 (20.0)	43.3 (12.4)	21.9	12.9 (4.8)	7.12 (1.3)
126	290	1:0.97	5.10	29.6 (8.9)	70.4 (21.1)	46.9 (14.0)	28.4	14.8 (5.8)	6.25 (1.2)
122	300	1:1.05	5.10	27.0 (8.1)	73.0 (21.9)	52.1 (16.3)	38.0	14.0 (5.7)	7.52 (1.5)
127	320	1:1.02	5.10	20.6 (6.2)	79.4 (23.8)	39.6 (13.5)	31.4	14.7 (6.5)	7.37 (1.6)



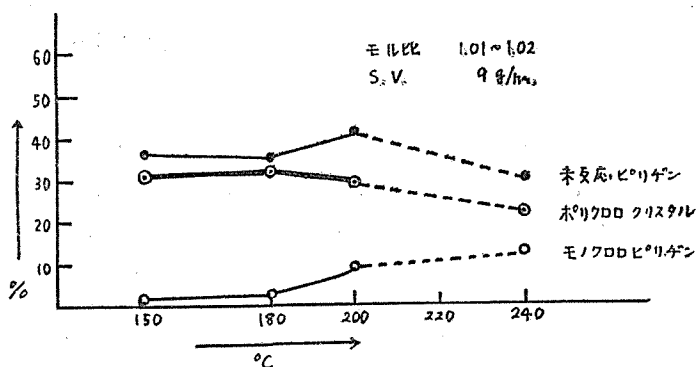
第6図 反応温度の影響

上記結果を図示すると第6図の如くなるが、反応温度に依つて著るしい影響が見られ、この場合 300°C にて反応ピリジンに対する理論収率 52.1%，試料に対して 38.0% の最高収率を示した。高級塩素化物並に炭化量もこの範囲では稍温度と共に増加するも大した影響はなかつた。尙分析結果に依ると、反応温度 250°C の場合の生成物中には  $\alpha$ -モノクロロピリジンと 3,5-デクロロ化合物が混在し、2,6-デクロロ化合物は殆んど認められなかつた。

d) 低温の場合の反応例

モル比 1:1.01~1.02		試料通過速度: 9 g/hr.		試料: 30 g	
実験番号	反応温度 °C	回収未反応 ピリジン % (g)	反応ピリジン % (g)	モノクロロン ピリジン (溜分) % (g)	デクロロン ピリジン (結晶) % (g)
128	200	42.3 (12.7)	57.7 (17.3)	9.3 (2.3)	30.1 (10.0)
130	180	35.3 (10.6)	64.7 (19.4)	2.88 (0.8)	32.4 (11.7)
129	150	37.3 (11.2)	65.7 (18.8)	2.6 (0.7)	30.8 (10.8)

目的は異なるが、前項実験に引き続いて低温の場合を検討した結果、期待された 3-モノクロロピリジンは 20 mmHg の減圧で 62°C 以下溜分は極少量で定性しなかつた。62°C 以上の溜分は冷却管中にて結晶し、同一溜分を合し分溜し 20 mmHg にて 65~70°C の溜分をデクロロピリジンとした。次項にて述べる如き定性により 3,5-デクロロピリジンと認めた。3,5-デクロロピリジンは反応温度 180°C にて 32.4% の最高収率を得た。上記結果を図示すると第7図の如くなる。尙同条件で 240°C で行つた場合、モノクロロピリジン溜分 12%，デクロロピリジン溜分 22% を得た。両溜分に 3,5-デクロロピリジンが混在せるものと考えられる。



第7図 低温の場合の反応例。

3) 高級塩化物の分析

デクロロ化合物以上の塩化物に就いて略同一条件にて反応せしめたものを合し、再蒸溜を行い

結晶性溜分をアルコールより再結晶し、融点  $85\sim 86^{\circ}\text{C}$ 、塩素含量 47.2% (理論値 47.3%) の 2,6-ジクロロピリデン<sup>4)</sup>を得た。高沸点溜分より同様にして、融点  $124.5\sim 125^{\circ}\text{C}$  の 2,3,4,5,6-ペンタクロロピリデン<sup>5)</sup>と思われる結晶を得た。

昇華法により昇華性板状晶を再結晶し融点  $72\sim 75^{\circ}\text{C}$  の 2,3,4,6-テトラクロロピリデン<sup>6)</sup>と思われる結晶を得た。

$200^{\circ}\text{C}$  以下の反応で得られたジクロロピリデン溜分をアルコールにより再結晶することにより  $67\sim 69^{\circ}\text{C}$  の融点を示し、塩素含量 47% の 3,5-ジクロロピリデンと認められる針状晶を得た。高沸点溜分中より同一法により融点  $70\sim 73^{\circ}\text{C}$  を示す 3,4,5-トリクロロピリデン<sup>6)</sup>と思われる結晶を得た。又同溜分結晶より、可成り昇華性の結晶を昇華法により分別し、融点  $155\sim 165^{\circ}\text{C}$  の 3,4-ジクロロピリデンと思われる結晶を得た。

尙溜分中 20 mmHg で  $120\sim 140^{\circ}\text{C}$  の溜分が可成り液状を呈するのは 2,3,4,5-テトラクロロピリデン<sup>7)</sup>の生成するためと思われたが単離しなかつた。斯くの如く常温で液状を呈することは反応温度  $270^{\circ}\text{C}$  以上の生成物には認められない状況であつた。

## V 総 括

以上ピリデンの気相塩素化に依る 2-モノクロロピリデンの合成に就いて種々の反応条件を検討し次の如き結論を得た。

1) クロロピリデンの合成を気相に於いて行う場合、充填物の使用はその反応熱による蓄熱のため温度調節が困難であり、且窒素等の不活性ガスを稀釈剤として必要とする等不便の点もあり且充分なる収量を得られない、非充填管に依つて適当な操作条件を選ぶことに依り比較的良い結果を得ることを認めた。

2) 非充填管に依る 2-クロロピリデンの合成の最適条件として、反応温度は  $300^{\circ}\text{C}$  前後、ピリデン対塩素のモル比は  $1:0.8\sim 1.0$ 、試料通過速度はピリデンにて  $5\sim 7\text{ g/hr}$ . と云う結論を得た。

3) 本実験に依り略前記条件に依り 2-クロロピリデンの最高収率は反応ピリデンに対する理論収率 52.1%, 1回通過に依る試料ピリデンに対して 38.0% であつた。

4) 本実験に於いて副生せる高級塩素化ピリデン中より、反応温度  $270^{\circ}\text{C}$  以上の場合、2,6-ジクロロピリデン、2,3,4,5,6-ペンタクロロピリデン及び 2,3,4,6-テトラクロロピリデン等の結晶を分離した。又反応温度  $200^{\circ}\text{C}$  以下の場合に 3,5-ジクロロピリデン、3,4,5-トリクロロピリデン及び 3,4-ジクロロピリデンを分離し、2,3,4,5-テトラクロロピリデンの存在を認めた。

(昭和 29 年 4 月 日本化学会第 7 年會にて講演)

本実験を遂行するに當つて種々御指導を戴いた大塚教授並に終始実験に協力された石川助手、酒井忠雄、堀口洋一君に深甚の謝意を表すると共に、試料を提供された富士製鉄化成課長種村正

氏の御厚意を厚く感謝する次第である。

### 引用文献

- 1) Hertog, Wibau: Rec. Trav. Chim., **51**, 381 (1932)
- 2) Mcelvain, Goese: J. A. C. S., **65**, 2227 (1943)
- 3) Wibau, Nicolai: Rec, Trav, Chim., **58**, 709 (1939)
- 4) Sell, Dootson: J. C. S., **73**, 432 (1898); **77**, 233 (1900)
- 5) " " : J. C. S., **73**, 432 (1898)
- 6) " " : J. C. S., **99**, 1679 (1911)
- 7) " " : J. C. S., **77**, 2 (1900)