HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	クロム塩の存在下におけるヒドラジンヒドラートによるニトリルの還元
Author(s)	佐藤，栄二；千葉，俊郎；高田，善之
Citation	北海道大學工學部研究報告，66，87-96
Issue Date	1973-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41111
Type	departmental bulletin paper
File Information	66_87-96.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

クロム塩の存在下における ヒドラジンヒドラートによるニトリルの還元

佐藤栄二　千葉俊郎　高田善之

(昭和47年9月30日受理)

Reduktion von Nitril mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Chromiverbindung

Eiji SATO, Toshiro CHIBA, Yoshiyuki TAKADA

(Eingegangen am 31, August 1972)

Zusammenfassung

Ueber die Reduktion von Nitril mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Chromiverbindung wurde die Untersuchung vorgenommen.

Nachdem Erwärmen von Chromoacetat mit Hydrazinhydrat wurde Zusatz von Nitril und die weitere Erwärmung durchgeführt. Mit überschüssigem Hydrazinhydrat wurde β-Phenyläthylamin aus Benzylcyanid mit Ausbeute von 28% der Theorie erhalten, und aus β-Cyanpyridin wurde β-Pyridylmethylamin mit Ausbeute von 18% der Theorie erhalten. Aus Benzonitril und n-Valeronitril wurden dagegen keine entsprechenden primären Amine erhalten.

Neben den primären Aminen wurde das Derivat von 4-Aminotriazol erhalten.

Aus Benzonitril ergaben sich die Derivate von Tetrazin und von 1-sowie 2-Dihydrotetrazin neben dem Derivat von 4-Aminotriazol.

1. 緒　　言

ニトリルは還元により第一アミンを生成するので，ニトリルの還元は第一アミンの製造反応として重要である。しかし第二アミン等を副生し易いので，副生物の生成が少ない種々の方法が提案されている。ニトリルの還元法としては，ニトリルのアルコール溶液をナトリウムで還元する方法[1]，ニトリルの水又はアルコール溶液を酢酸第一クロムと水酸化カリウム溶液とで還元する方法[2]，ニトリルのメタノール溶液に多量のアンモニアを溶解してニッケル又はコバルト触媒の存在下に接触還元する方法[3]，ニトリルの無水酢酸溶液を白金触媒の存在下に接触還元し，生成したアセトアミド誘導体を加水分解する方法[4]，ニトリルを水素化アルミニウムリチウムで還元する方法[5]等がある。

R. Graf[2] はニトリルの水又はアルコール溶液に酢酸第一クロムと水酸化カリウム溶液とを加えて加熱することにより第一アミンが得られることを発見した。即ち重クロム酸アルカリを塩酸で還元して塩化第二クロムにし，亜鉛で塩化第一クロムに還元，次に酢酸ナトリウムを加えて酢酸第一クロムを沈降させ，炭酸ガス気流中で濾別する。この酢酸第一クロム，ニトリル，アルコール又は水の混合物を水素気流中で煮沸しながら50%水酸化カリウムを滴下，反応終了後に水蒸気蒸留して生成した第一アミンを留出させ，塩酸塩として分離している。この方法によりベンゾ

ニトリルからベンジルアミンを26.5%，ジベンジルアミンを6.9%の収率で得ており，α-シアンピリジンからは α-ピリジルメチルアミンを収率30%で得ている。H. Erlenmyer は β-シアンピリジンから β-ピリジルメチルアミンを収率 41%で得ている[6]。この方法は比較的に簡単なニトリルの還元法として注目されたが，酢酸第一クロムの調整に手数を要し，又第一アミンの収率が一般に低いのが欠点である。

ヒドラジンは還元作用が強いので，還元剤として用いられており，第二クロム塩はヒドラジンにより第一クロム化合物に還元される。この第一クロム化合物でニトリルを還元し，生成した第二クロム化合物をヒドラジンにより再たび第一クロム化合物に還元することが出来るならば，化学量論以下のクロム化合物の存在下にヒドラジンによりニトリルを第一アミンに還元し得るものと考えて，酢酸クロムの存在下におけるヒドラジンヒドラートによるニトリルの還元について検討し，若干の知見を得たので報告する。

2. 実験と結果

ニトリルとしては，シアン化ベンジル，ベンゾニトリル，β-シアンピリジン，n-ワレロニトリルの4種を用いた。

酢酸第二クロムをヒドラジンヒドラートと加熱して第一クロム化合物に還元した後に，ニトリルを加えて加熱し還元した。

2.1 シアン化ベンジルの還元

還流冷却器，攪拌器及び滴下ロートを備えた三頸コルベンに酢酸第二クロムと80%ヒドラジンヒドラートをいれ，油浴中で 80°C に加熱して酢酸第二クロムを溶解した。更に加熱を続けて，第二クロム化合物の緑色が第一クロム化合物の暗赤色に変化した後に浴温を 120°C に上昇させ，約1時間を要してシアン化ベンジルを滴下した。浴温を120°Cに保って還流下に所定時間加熱した。冷後にエーテルで抽出，エーテル層を分離して希塩酸で塩基性物質を抽出，塩酸溶液を分離して減圧下に乾固し，β-フェニルエチルアミン塩酸塩を得た。Fp 214°C（文献値 Fp 216°C[7]）。

この反応の条件と β-フェニルエチルアミンの収率との関係を調べた。

2.1.1 反応時間と β-フェニルエチルアミンの収率

酢酸第二クロム 3.09 g (0.0125 mol) を80%ヒドラジンヒドラート 50.1 g (1 mol) と加熱して，第一クロム化合物に還元した後にシアン化ベンジル 5.85 g (50 mmol) を滴下した。浴温を 120

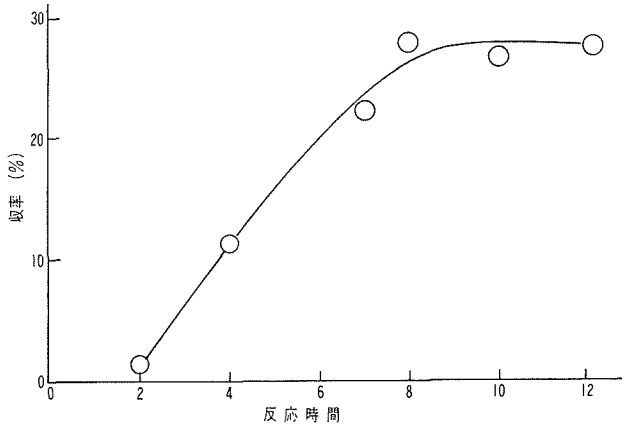


図-1 β-フェニルエチルアミン収率と反応時間との関係

℃ に上昇させ，反応時間を 2–12 時間の範囲で変えて反応させ，β-フェニルエチルアミンの収率を求めた。その結果を図1に示す。

加熱時間が長くなるとともにアミンの収率は増加したが，8時間で収率は略一定になり約28%を示した。なお加熱時間が6時間頃から系内に白色結晶の析出を認めた。

2.1.2　酢酸第二クロムの量と β-フェニルエチルアミンの収率

酢酸第二クロムの所定量に80%ヒドラジンヒドラート 50.1 g (1 mol) を加えて加熱し，第一クロム化合物に還元した後にシアン化ベンジル 5.85 g (0.05 mol) を加えた。120℃ に8時間加熱して β-フェニルエチルアミンの収率を求めた。この反応で酢酸第二クロムの量を 0–0.05 mol の範囲で変えて反応させた。その結果を図2に示す。

酢酸第二クロムの量が 3.09 g (0.0125 mol) の場合に β-フェニルエチルアミンが約28%の最高収率で得られた。酢酸クロムを添加しない場合には β-フェニルエチルアミンの生成は認められなかった。

2.1.3　ヒドラジンヒドラートの量と β-フェニルエチルアミンの収率

酢酸第二クロム 3.09 g (0.0125 mol) に所定量の80%ヒドラジンヒドラートを加えて加熱した。第一クロム化合物が生成した後にシアン化ベンジル 5.85 g (0.05 mol) を加えて 120℃ に8時間加熱した。この反応でヒドラジンヒドラートの量を 0.02–1.5 mol の範囲で変えて反応させ，β-フェニルエチルアミンの収率を求めた。その結果を表1に示す。

この結果から，第一アミンを得る為にはニトリルに対して大過剰のヒドラジンヒドラートが必要であることが明らかになった。ヒドラジンヒドラードの量が多くなるとともに第一アミンの収

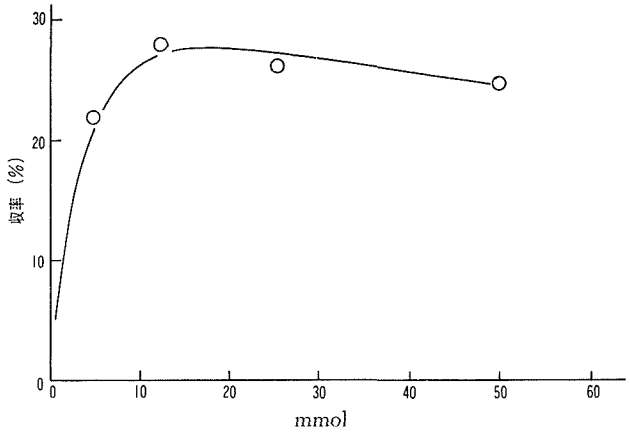


図-2　ヒドラジンヒドラードによるベンジルシアニドの還元反応における酢酸第2クロムのモル数と β-フェニルエチルアミン収率との関係

表1　ヒドラジンヒドラートの量と β-フエニルエチルアミン及び副生物の収率

ヒドラジンヒドラート (mol)	ヒドラジンヒドラートとニトリルとのモル比	β-フエニルエチルアミンの収率 (%)	副生物*の収率** (%)
1,5	30	26	19
1.0	20	27	18
0.6	12	8	21
0.2	4	0	20

シアン化ベンジル 5.85 g (0.05 mol)，酢酸第二クロム 3.09 g (0.0125 mol)，120℃ で8時間反応。

*　3,5-ジベンジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール。

**　シアン化ベンジルからの計算量に対する収率。

率が増加したが，ヒドラジンヒドラートとニトリルとのモル比が約 20 の場合に第一アミンの収率は約 27% と略一定になった。

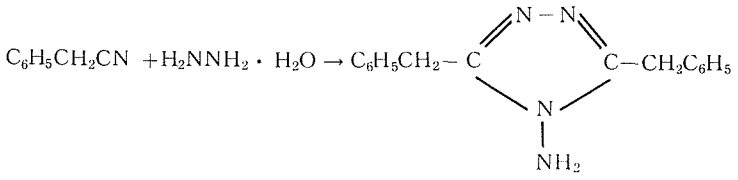
2.1.4 3,5-ジベンジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール〔I〕の生成

2.1.1 で述べたように，酢酸クロム，ヒドラジンヒドラート，シアン化ベンジルの混合物を加熱中に系内に結晶の生成を認めたので，この結晶について調べた。

2.1.1 に従って，酢酸第二クロム，ヒドラジンヒドラート，シアン化ベンジルを 120°C に 12 時間加熱して反応させた後にエーテルで抽出した。ヒドラジン層を分離し，エタノールを加えて加熱，浮遊する結晶を溶解した。析出した水酸化クロムを濾別，温エタノールで洗浄，濾液と洗液とを合して減圧下に蒸発，析出物を濾別，希エタノールから再結晶した。Fp 163°C の結晶〔I〕を得た。〔I〕は水，エーテルに不溶，熱エタノールに可溶，実験式は C_4H_7N に一致し，ニトリルよりも窒素含量が遙かに多く，ヒドラジンがこの生成物〔I〕の構成に関与していることが推定された。赤外吸収スペクトルはフェニル基とアミノ基の存在を示した。ニトリルはヒドラジンヒドラートとの加熱によりアミノトリアゾール誘導体を生成[8]することが知られているので，シアン化ベンジルがヒドラジンヒドラートと反応してアミノトリアゾール誘導体を生成したものと推定した。フェニル酢酸ヒドラジドとヒドラジンヒドラートから合成した 3,5-ジベンジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール，Fp 163°C と副生物〔I〕とを混融したが，融点は降下しなかった。又両者の赤外吸収スペクトルも一致したので，〔I〕は 3,5-ジベンジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾールであることが明らかになった。

	C	H	N
分　析　値	72.88	6.13	20.80
$C_{16}H_{16}N_4$ としての計算値	72.70	6.10	21.20

〔I〕はシアン化ベンジルとヒドラジンヒドラートとの反応で生成したものである。



〔I〕

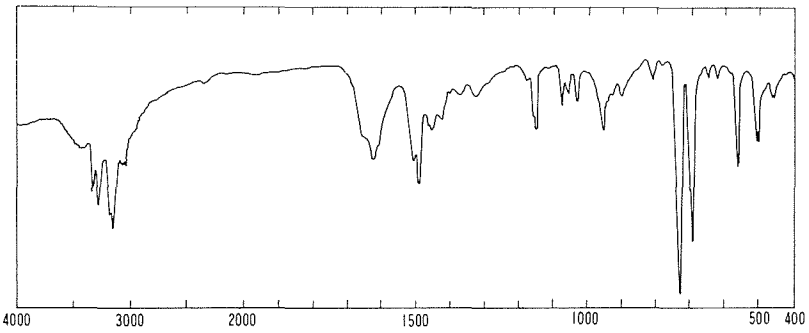
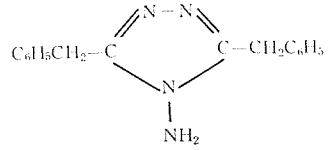


図-3 3,5-Dibenzyl-4-amino-1,2,4-triazol の赤外吸収スペクトル



2.1.5　3,5-ジベンジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール〔I〕の合成

O. Silberrad[3] は安息香酸ヒドラジドとヒドラジンヒドラートとの加熱により3,5-ジフェニル-1-アミノ-1,2,4-トリアゾールを得ているので，我々は O. Silberrad の方法に従ってフェニル酢酸ヒドラジドとヒドラジンヒドラートとの加熱により〔I〕を合成した。

フェニル酢酸ヒドラジド 7.50 g (0.05 mol) と 80%ヒドラジンヒドラート 1.00 g (0.02 mol) とを 200°C の油浴中で還流下に10時間加熱した。冷後に析出物を濾別，エタノール 20 ml と撹拌して未反応のヒドラジドを溶解し濾過，濾過物を50%エタノールから再結晶した。Fp 163°C。収量 1.80 g。

2.2　ベンゾニトリルの還元

ベンゾニトリルの還元はシアン化ベンジルの還元条件に従って行った。

還流冷却器，撹拌器，滴下ロートを備えた三頸コルベンに酢酸第二クロム 3.09 g (12.5 mmol)，80%ヒドラジンヒドラート 50.1g (1 mol) をいれ，80°C の油浴中で加熱して酢酸第二クロムを溶解，第一クロム化合物に還元した。浴温を 120°C に上昇させ，ベンゾニトリル 5.15 g (0.05 mol) を1時間を要して滴下し，更に8時間加熱した。約3時間加熱した頃から黄色及び赤色の結晶の析出を認めた。加熱終了後に冷却，エーテルで抽出してエーテル可溶物を除去した。ヒドラジン層に略同容積のエタノールを加えて加温し，析出した結晶を溶解した。析出した水酸化クロムを濾別，温エタノールで洗浄，濾液と洗液とを合して冷却，析出した結晶を濾別，分別を行った。

粗結晶をエーテルとエタノールの等容積混合物と良く撹拌して可溶物を溶解，濾過，難溶物を集めて無水エタノールから再結晶した。Fp 192°C の黄色針状結晶〔II〕を得た。収率はベンゾニトリルからの計算量の27%。

〔II〕を除いたエーテル・エタノール溶液は減圧下に乾固，エーテルを加えて撹拌し可溶物を溶解した。難溶物を濾別，希エタノールから再結晶して Fp 262°C の無色の結晶〔III〕を得た。収率はベンゾニトリルからの計算量に対して13%であった。

〔III〕を除いたエーテル溶液からエーテルを留去，残留物を無水エタノールから再結晶して Fp 196°C の深紅色結晶〔IV〕を得た。収率はベンゾニトリルからの計算量の7%。

〔II〕はベンゾニトリルとヒドラジンヒドラートとから合成した3,6-ジフェニル-1,2-ジヒドロ-1,2,4,5-テトラジン，Fp 192°C との混融で融点が降下せず，又赤外吸収スペクトルも一致したので，〔II〕は3,6-ジフェニル-1,2-ジヒドロ-1,2,4,5-テトラジンであることが明らかになった。

	C	H	N
分　析　値	71.11	5.11	23.68
$C_{14}H_{12}N_4$ としての計算値	71.16	5.12	23.73

〔III〕は安息香酸ヒドラジドとヒドラジンヒドラートとを加熱して得た3,5-ジフェニル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール，Fp 263°C との混融で融点が降下せず，又赤外吸収スペクトルも一致したので，〔III〕は3,5-ジフェニル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾールであることが明らかになった。

	C	H	N
分　析　値	71.42	5.12	23.54
$C_{14}H_{12}N_4$ としての計算値	71.16	5.12	23.73

〔IV〕はベンゾニトリルとヒドラジンヒドラートから合成した3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テト

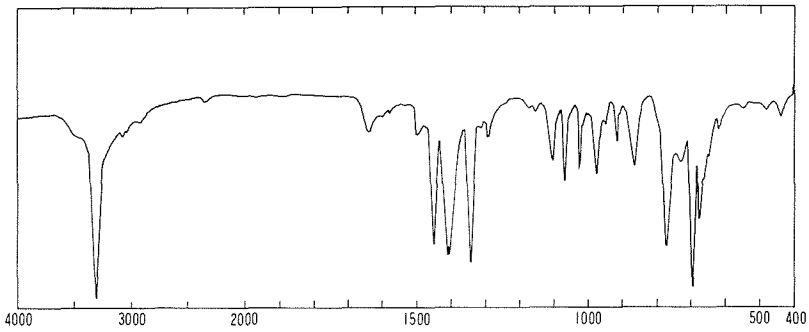
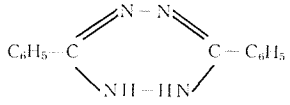


図-4 3, 6-Diphenyl-1, 2-dihydro-1, 2, 4, 5-tetrazin の赤外吸収スペクトル



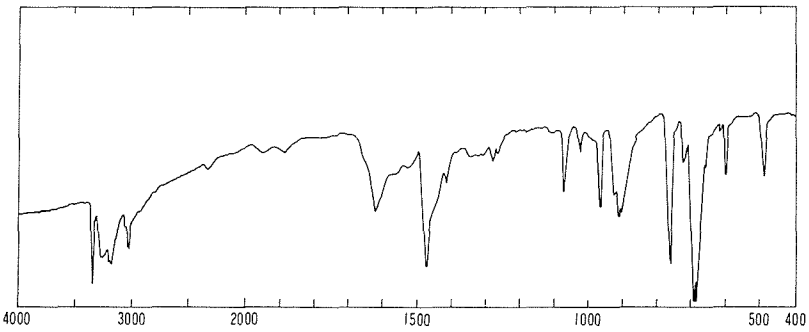
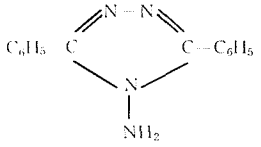


図-5 3, 5-Diphenyl-4-amino-1, 2, 4-triazol の赤外吸収スペクトル



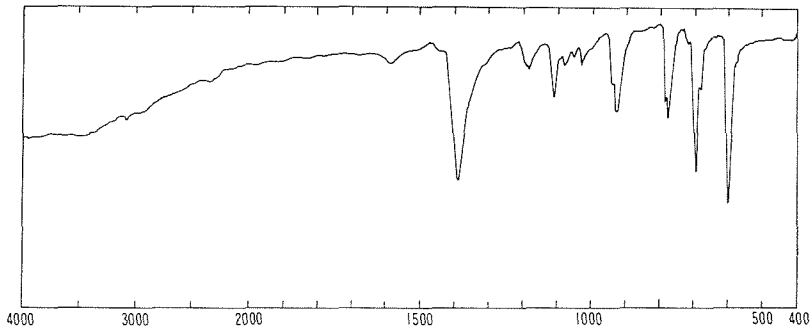
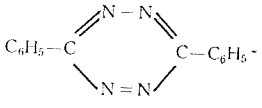


図-6 3, 6-Diphenyl-1, 2, 4, 5-tetrazin の赤外吸収スペクトル

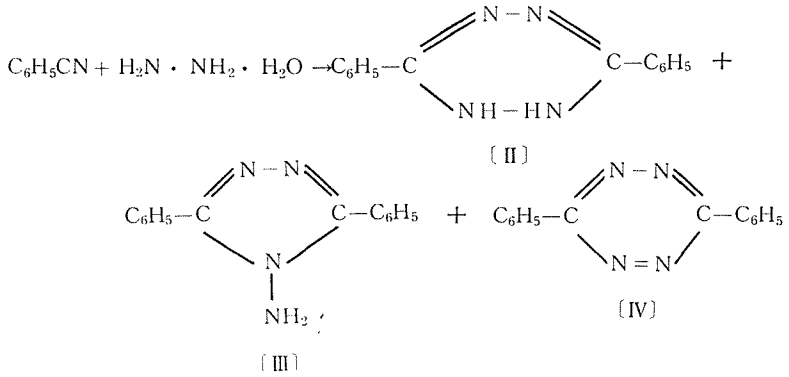


ラジン，Fp 196°C との混融で融点が降下せず，又赤外吸収スペクトルも一致したので，〔IV〕は3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジンであることが明らかになった。

	C	H	N
分　析　値	71.50	4.29	23.53
$C_{14}H_{10}N_4$ としての計算値	71.77	4.31	23.97

酢酸クロム，ヒドラジンヒドラート，ベンゾニトリルを反応させた後にエーテルで抽出した抽出液からは，未反応のベンゾニトリルが約40%の収率で回収されたが，ベンジルアミンを分離することは出来なかった。

ベンゾニトリルは酢酸クロム，ヒドラジンヒドラートとの加熱により，ヒドラジンがニトリル基に付加して3,6-ジフェニル-1,2-ジヒドロ-1,2,4,5-テトラジン〔II〕，3,5-ジフェニル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール〔III〕，3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジン〔IV〕を生成し，生成が期待されたベンジルアミンを分離することは出来なかった。



2.2.1　3,6-ジフェニル-1,2-ジヒドロ-1,2,4,5-テトラジン〔II〕及び3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジン〔IV〕の合成[9]

ベンゾニトリルとヒドラジンヒドラートとの反応で合成した。

ベンゾニトリル 15.0 g (0.145 mol)，80%ヒドラジンヒドラート 4.65 g (0.145 mol) とを還流下に水浴中で8時間加熱した。反応物は深紅色になった。加熱終了後に冷却し，析出した黄色針状結晶と深紅色板状結晶を濾別，エーテルとエタノールの等容積混合物と撹拌して濾過した。難溶性の黄色結晶を集め，無水エタノールから再結晶して，3,6-ジフェニル-1,2-ジヒドロ-1,2,4,5-テトラジン〔II〕，Fp 196°C を得た。収量 4.7 g。〔II〕を除いたエーテル-エタノール溶液から溶剤を留去，残留物を無水エタノールから再結晶して3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジン〔IV〕，Fp 192°C を得た。収量 2.60 g。

2.2.2　3,5-ジフェニル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール〔III〕の合成[10]

安息香酸ヒドラジド 6.5 g (0.05 mol) と 80%ヒドラジンヒドラート 1.0 g (0.02 mol) とを 200 °C の油浴中で還流下に8時間加熱した。冷後に析出物を濾別，エタノールと撹拌して未反応物を溶解，難容物を濾別し50%エタノールから再結晶した。Fp 263°C，収量 2.5 g。

2.3　β-シアンピリジンの還元

β-シアンピリジンは Fp 51°C の結晶であり，酢酸クロムとヒドラジンヒドラートとの混合物に β-シアンピリジンの滴下は困難なので，酢酸クロム，ヒドラジンヒドラート，β-シアンピリジンの混合物を加熱した。

還流冷却器と撹拌器を備えたコルベンに酢酸第二クロム 3.09 g (12.5 mmol)，80%ヒドラジン

表2 反応条件と β-ピリジルメチルアミン及び〔V〕の収率

酢酸第二クロム (mol)	反応温度 (°C)	ヒドラジンヒドラート (mol)	β-ピリジルメチルアミンの収率(%)	〔V〕の収率* (%)
12.5	120	1	7.0	38
12.5	140	1	8.0	41
15.0	140	1	12.0	40
20.0	140	1	18.6	-
30.0	140	1.2	16.5	-

β-シアンピリジン 5.20 g (0.05 mol), 8時間加熱。〔V〕は3,5-ジ-β-ピリジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール。

* β-シアンピリジンからの計算量に対する収率。

ヒドラート 50.1 g (1 mol), β-シアンピリジン 5.20 g (0.05 mol) をいれ, 80°C の油浴で加熱した。酢酸第二クロムが第一クロム合物に還元されて暗赤色になった後に浴温を 120°C に上昇させ 8 時間加熱した。加熱終了後に冷却してエーテルで抽出, エーテル層を分離して希塩酸で抽出, 塩酸溶液を減圧下に乾固して塩酸 β-ピリジルメチルアミンを得た。

この反応で, 反応条件と β-ピリジルメチルアミンの収率との関係を知る為に, 酢酸第二クロムの量を変えて反応させ, β-ピリジルメチルアミンの収率を求めた。その結果を表2に示す。

一般に β-ピリジルメチルアミンの収率は低く, 酢酸第二クロム 0.0125 mol, ヒドラジンヒドラート 1 mol, ニトリル 0.05 mol を 120°C で 8 時間反応させた場合には, 収率は 7%であった。浴温を 140°C に上昇させても収率には特に差が認められなかった。酢酸第二クロムの量の増加とともにピリジルメチルアミンの収率が増加し, 酢酸第二クロムが 0.02 mol では 18%の最高収率を示した。酢酸第二クロムが 0.03 mol の場合には収率が 16.5%で, 酢酸クロムの量を更に増加しても β-ピリジルメチルアミンの収率の増加は認められなかった。

2.3.1 3,5-ジ-β-ピリジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール〔V〕の生成

酢酸第二クロム, ヒドラジンヒドラート, β-シアンピリジンを加熱後約4時間で系内に結晶の析出を認めた。加熱終了後にエーテルで抽出, ヒドラジン層を分離して水 200 ml を加えて加熱し結晶を溶解, 析出した水酸化クロムを濾別, 熱湯で洗浄した。濾液と洗液とを合して減圧下に乾固, 熱湯より再結晶して Fp 271°C の結晶〔V〕を得た。収率は β-シアンピリジンからの計

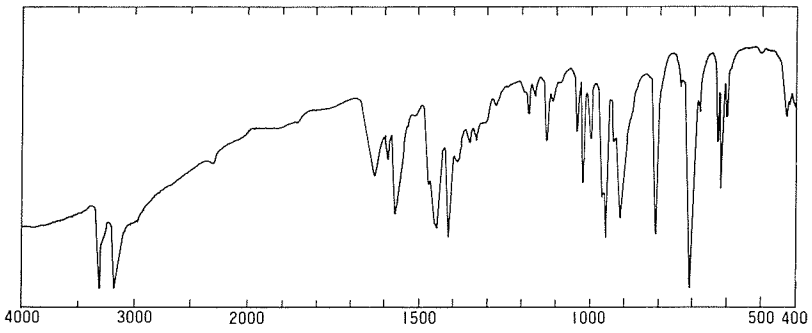
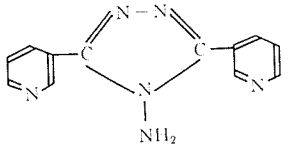


図-7 3,5-Dipyridil-4-amino-1,2,4-triazol の赤外吸収スペクトル

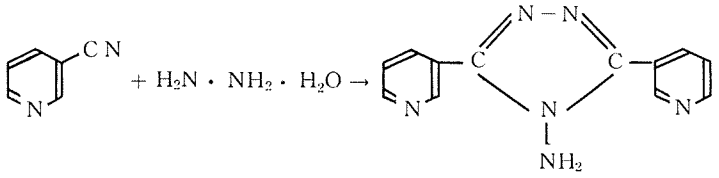


算量の 38-43%であり，β-ピリジルメチルアミンに比較して可なりの高収率であった。β-ピリジルメチルアミンの収率が低いのは，ニトリル基がヒドラジンヒドラートと反応して〔V〕を生成し易い為と考えられる。〔V〕は，β-シアンピリジンをヒドラジンヒドラートと加熱して合成した 3,5-ジ-β-ピリジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール，Fp 271°C との混融で融点が降下せず，又赤外吸収スペクトルも一致した。〔V〕は 3,5-ジ-β-ピリジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾールであることが明らかになった。

2.3.2　3,5-ジ-β-ピリジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾール〔V〕の合成

ニトリルとヒドラジンヒドラートを加熱する E. Müller のアミノトリアゾール合成法[7]に従って，β-シアンピリジンとヒドラジンヒドラートとを加熱して合成した。

β-シアンピリジン 5.2 g (0.05 mol)，80%ヒドラジンヒドラート 1.0 g (0.02 mol) を 200°C の油浴中で 2 時間還流下に加熱した。冷後に析出物を濾別，熱湯から再結晶した。Fp 271°C，収量 3.58 g。



	C	H	N
分　析　値	60.87	4.23	35.51
$C_{12}H_{10}N_6$ としての計算値	60.49	4.46	36.28

2.4　n-ワレロニトリルの還元

n-ワレロニトリルを 2.1.1 に従って，酢酸第二クロムとヒドラジンヒドラートとの混合物を加熱したが，n-アミルアミンを分離することは出来なかった。

3.　ま　と　め

1.　クロム塩の存在下におけるヒドラジンヒドラートによるニトリルの還元反応について検討した。

ニトリルとしては，シアン化ベンジル，ベンゾニトリル，β-シアンピリジン，n-ワレロニトリルの 4 種を用いた。

2.　酢酸第二クロムとヒドラジンヒドラートとを加熱して第一クロム化合物に還元した後にニトリルを加えて加熱した。加熱終了後にエーテルでアミンを抽出し塩酸塩としてアミンを分離した。

3.　化学量論以下の量の酢酸第二クロムの存在下に大過剰のヒドラジンヒドラートと加熱することによりシアン化ベンジルからは 28%の収率で β-フェニルエチルアミンを得た。又 β-シアンピリジンからは収率 18%で β-ピリジルメチルアミンを得た。ベンゾニトリルと n-ワレロニトリルからは対応する第一アミンは得られなかった。

ニトリル基が還元されて生成した第一アミンの他に，シアン化ベンジルからは 3,5-ジベンジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾールが，β-シアンピリジンからは 3,5-ジ-β-ピリジル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾールが生成した。ベンゾニトリルからは 3,6-ジフェニル-1,2-ジヒドロ-1,2,4,5-テトラジン，3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジン，3,5-ジフェニル-4-アミノ-1,2,4-トリアゾールが生成した。これ等の化合物はニトリル基とヒドラジンとが反応して生成したものである。

文　　献

1) 落合英二：化学実験学，8巻（昭18），p. 192，河出書房。Stoermer, R.: Die methoden der Organischen Chemie, Band 2 (1925), s. 299, georg Thiele.
2) Graf, R.: J. prakt. Chem., 〔2〕 140 (1934), s. 39. Graf, R.: J. prakt. Chem., 〔2〕 146 (1936), s. 88.
3) 渡辺　熙，桑田　蕃：実験化学講座，20巻（昭31），p. 420，丸善株式会社。
4) Carothers, W. H. and Jones, G. A.: J. Am. Chem. Soc., 47 (1925), p. 3051. Carothers, W. H., Bicfard, C. F., Humitz, G. J.: J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) p. 2912.
5) Brown, W. G.: Organic Reactions, Vol. 6 (1951) p. 469, John Willey & Sons, Inc.
6) Erlenmeyer, H. and Epprecht, A.: Helv. Chim. Acta 20 (1937) s. 690.
7) Heilbron, I.: Dictionary of Organic Compounds, Vol. 1 (1953), p. 92, Oxford University Press.
8) Boyer, J. H.: Elderfield's Heterocyclic Compounds, Vol. 7 (1961) p. 432, John Willey & Sons Inc. 大有機化学，23巻（昭33），221，朝倉書店。Macura, K., Leiser, Th.: Ann., 564 (1949) s. 64.
9) Müller. E. and Herrdegen, L.: J. prakt. Chem., 〔2〕 102 (1921) s. 113.
10) Silberrad, O.: J. Chem. Soc., (1900) p. 1185.