

セルロース繊維のスルフヒドリー ル s-トリアジン誘導体の合成と その金属イオン結合性能について

山 本 晃

緒 言

セルロースが弱酸性イオン交換体として作用することはよく知られているが、これに種々の官能基を導入した陰・陽のセルロースイオン交換体が市販され、有機・生化学方面に応用されてきた。その後この交換体の無機分析への応用が研究されるようになり、たとえば diethylaminoethyl cellulose がチオシアン酸溶液から、Re・Mo・W の分離¹⁾に用いられた。しかしセルロース置換体は、金属との錯形成に必要なアミノグループ含有率が比較的 low、セルロースの chain に 1.5% 以上のアミノ N 原子を導入するのは不可能とされている。

一方天然羊毛繊維が、低濃度の水銀イオンに対して高い吸着能力をもつことはすでに知られているが、この場合羊毛中に少量含まれる sulfhydryl 基が重要な役割を果していることが明らかにされている^{2), 3)}。

さらに Ye, A. Chaikina 等は、セルロースの iminodiacetic acid 並びに anthranilic acid 誘導体⁴⁾とセルロースの N-carboxyalkyl (aryl)-amino-triazine 誘導体を合成し、 Zu^{2+} ・ Cu^{2+} ・ Ni^{2+} ・ Ca^{2+} ・ Fe^{3+} 等に対する吸着能を調べ、triazine 環を含むセルロース誘導体の方が吸着能が高いことを認めており^{5), 6)}、この場合金属イオンの吸着に対し triazine 環中の N 原子が、配位子として有効に働くことを示唆している。

これらの事実を参照して著者は二・三の異なる polymer chain 種から成る

繊維の sulfhydryl s-triazine 誘導体を合成し、種々の金属カチオンに対する吸着性能を調べ、SH 基・triazine 環・polymer chain 3 者の関連において、新しい知見を得ることを目的として研究しようとした。本報告はこうした一連の研究のうち、セルロース繊維の sulfhydryl s-triazine 誘導体についての研究結果に関するものである。

I Chlor s-triazine 誘導体セルロース繊維の合成

Chlor s-triazine 化セルロース（以下 CT 化セルロースと略す）の合成については、二・三の報告がある。すなわちパルプをアルカリ前処理してアルカリセルロースを得、塩化シアヌール（以下 CC と略す）のアセトン溶液と低温下反応した報告⁷⁾があるが反応度は低い。また木綿に CC のキシレン溶液を含浸後溶媒を蒸発し、アルカリとともに乾燥下加熱反応する報告⁸⁾があるが、生成物の N % は 0.632 程度と置換度は高くない。これに対して木綿をアルカリ前処理し過剰のアルカリを遠心分離後、CC のキシレン溶液で処理する方法について詳しい条件検討が行われており、この場合生成物の N 8 ~ 9 % , Cl 3 ~ 5 % , glucose 残査 1.9 当り 1 triazine 環と高い置換体を得ている⁹⁾。

これらの報告を参照し、多少の変更を加えて、パルプおよび木綿を原料として CT 化セルロースの合成を試みた。

1. 実 験

1.1 試料および試薬

(1) 繊維試料

パルプ（山陽国策パルプ製）；40倍量の氷水とともにミキサーにて5分間こう解、濾過後アセトンで洗浄乾燥した。

市販脱脂綿；ベンゼンでソックスレー抽出後、乾燥した。

(2) 試 薬

CC；ベンゼンから再結精製した。

1.2 セルロースのCT処理法

(1) パルプのCT化

所定量のパルプを、所定量のイソプロパノール（以下 *i*-PrOH と略す）と所定量の苛性ソーダ水溶液の混合液に加え、所定の温度・時間振とうかきまぜてアルカリセルロースを得た後、所定量のCCアセトン溶液を加え、所定の温度・時間振とうかきまぜた後、アセトン洗浄 HCl で中和、氷冷水で Cl' を認めなくなるまで洗浄、最後にアセトンでソックスレー抽出真空乾燥した。

(2) 綿のCT化

所定濃度の苛性ソーダ水溶液に精製綿を所定の温度・時間浸漬処理した後、所定圧搾率にしばり所定量のCCジオキサン・キシレン混合溶媒に加え、所定の温度・時間静置処理した。その後繊維を取り出しジオキサン/キシレン=1/1溶媒で3~4回、ついで冷水で Cl' を認められなくなるまで洗浄した。アセトンでソックスレー抽出後乾燥した。

1.3 CT化率の測定

マイクロキルダール法により N の、フラスコ燃焼法により Cl の含有率を求め、次式にしたがって3つの場合の組成モル%を算出した。

1) IIIが0モル%の場合

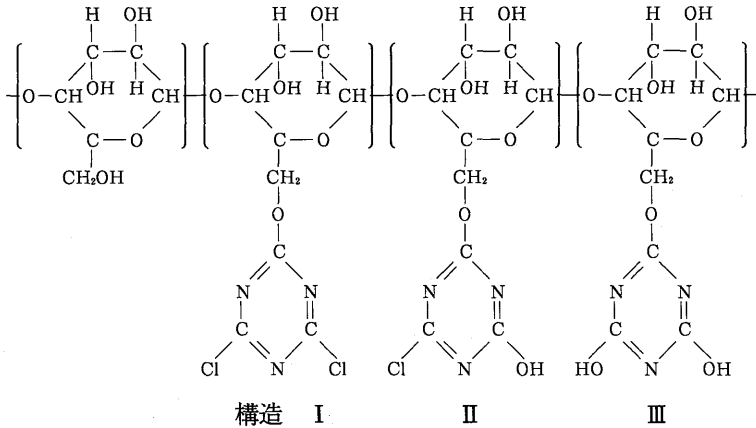
$$I(\text{モル}\%) = \frac{162(3c-n)}{300-53.35c-111.21n} \times 100$$

$$II(\text{モル}\%) = \frac{162(2n-3c)}{300-53.35c-111.21n} \times 100$$

2) Iが0モル%の場合

$$II(\text{モル}\%) = \frac{486.42c}{300-55.35c-111.07n} \times 100$$

$$III(\text{モル}\%) = \frac{162.14(n-3c)}{300-55.35c-111.07n} \times 100$$



3) IIが0モル%の場合

$$I(\text{モル}\%) = \frac{486c}{600 - 111c - 222n} \times 100$$

$$III(\text{モル}\%) = \frac{162(2n - 3c)}{600 - 111c - 222n} \times 100$$

ただし試料100 g中のNモル数をn, Clモル数をcとする。

2. 結果および考察

2.1 パルプを原料とする場合

第1表はアルカリ前処理条件一定下においてNo. 1~3はセルロース/NaOH/CC(モル比)を1/1/1とし, No. 4~6は1/2/2としてCC化反応に及ぼす温度・時間の影響を調べた結果である。本実験の条件下では, 温度・時間・モル比のCT化反応に及ぼす影響は明瞭には認められなかった。

CC化反応に及ぼすセルロース/NaOH/CCモル比の影響を調べた結果を第2表に掲げた。セルロース/NaOH/CC(モル比)が1/1/1から1/4/4まではモル比が増すとともにCT化度は増したが, それ以上になるとCT化度および結合Cl量の低下が認められた。CCがセルロースに対して過剰に過ぎることは, 反応に対して好ましくないことがわかった。

第1表 CT 化反応に及ぼす温度・時間の影響

No.	1	2	3	4	5	6
セルロース/NaOH /CC (モル比)	1/1/1	"	"	1/2/2	"	"
反応 { 温度 (°C) 時間 (分)	-13 40	-8~0 60	-13 1020	-13 30	-8~0 60	-13 1020
生成物 { N (%) { Cl	1.32 1.84	1.11 2.03	1.56 2.45	1.28 2.12	1.47 5.56	1.40 3.03
生成物組織 { I (モル%) { II	3.47 1.81	— —	5.47 0.88	4.97 0.23	— —	— —

共通条件:

アルカリ前処理; セルロース 0.5 g (0.0031モル), *i*-PrOH 7 cc, 50% NaOH 水溶液 0.162 cc, 8~10°C, 60分

CT 化反応; 溶媒組成, *i*-PrOH/アセトン = 1/1 (v/v), 浴比 28倍, 温度・時間変更

第2表 CT 化反応に及ぼすセルロース/NaOH/CC (モル比) の影響

No.	1	2	3	4	5	
セルロース/NaOH /CC (モル比)	1/1/1	1/2/2	1/3/3	1/4/4	1/5/5	
生成物 { N (%) { Cl	0.56 0.51	1.48 0.96	1.20 1.02	1.89 1.25	0.89 0.95	
生成物組成 (モル%)	I	0.11	—	0.06	—	0.95
	II	0.01	—	4.77	—	2.61
	I	1.15	2.29	2.44	2.87	2.25
	III	1.04	3.70	2.38	4.51	1.31
	II	—	4.58	—	6.13	—
	III	—	0.83	—	1.75	—

共通条件:

アルカリ前処理; セルロース 0.5 g, *i*-PrOH 7 cc, 50% NaOH 水溶液量 変更, 8~10°C, 60分

CT 化反応; 浴比 28倍, 溶媒組成 *i*-PrOH/アセトン = 1/1 (v/v), 温度 -13°C, 時間 3時間

第3表はCC化反応に及ぼす反応温度の影響を調べた結果である。6°C以下では反応度は6モル%以下と低く、15~45°CでN2%以上と高くなっている。しかし反応温度の上昇はClの加水分解度が増し、構造II・IIIの組成増大の傾向が認められた。

第4表はセルロースのアルカリ前処理温度がCT化反応に影響をもつかど

第3表 CT化反応に及ぼす温度の影響

No.		1	2	3	4	5	6	7
CT化反応温度(°C)		-19	-14~-12	2	6	15	30	45
生成物 (%)	{N	1.17	1.05	1.68	1.29	2.82	2.09	2.31
	{Cl	1.56	1.67	2.29	2.15	1.99	2.40	1.82
生成物組成 (モル%)	I	2.72	3.72	4.25	5.15	—	3.01	—
	II	1.97	0.45	2.61	0.06	—	5.18	—
	I	3.71	3.70	5.46	5.18	4.97	5.88	4.44
	III	1.01	0.25	1.26	0.03	6.92	2.77	5.14
	II	—	—	—	—	9.94	—	8.90
	III	—	—	—	—	1.95	—	0.70

共通条件：

アルカリ前処理；セルロース 0.5 g, *i*-PrOH 7 cc, 50% NaOH 水溶液 0.324cc, 8~10°C, 60分

CC化反応；セルロース/NaOH/CC (モル比) = 1/2/2, 浴比 28倍, 浴組成 *i*-PrOH/アセトン = 1/1 (v/v), 温度変更, 時間 60分

第4表 CT化反応に及ぼすアルカリ前処理温度の影響

No.		1	2	3
アルカリ前処理温度 (°C)		6~8	18~20	30
生成物 (%)	{N	2.73	2.96	2.72
	{Cl	2.02	1.84	1.84
生成物組成 (モル%)	I	5.04	4.63	4.60
	III	6.45	7.90	6.83

共通条件：

アルカリ前処理；セルロース 0.5 g, *i*-PrOH 7 cc, 50% NaOH 水溶液 0.324cc, 温度変更, 時間 60分

CC化反応；セルロース/NaOH/CC (モル比) = 1/2/2, 浴比 27倍, 浴組成 *i*-PrOH/アセトン = 1/1 (v/v), 6~8°C, 60分

うか調べた結果であるが、本実験条件の範囲内ではほとんど影響は認められなかった。

2.2 木綿を原料とする場合

J. Warren 等は反応溶媒にキシレンを用いて, triazine 環導入率50モル%と高い置換率を得ているが、本実験ではCCの溶解度を調べた結果、キシレン単独よりもジオキサン/キシレン = 1/1の混合溶媒の方がまさることを

第5表 CT 化反応に及ぼす反応時間の影響

No.	1	2	3	4	5	6
反応時間 (分)	15	30	60	90	120	200
生成物 (%)						
{N	4.61	5.97	7.78	8.31	8.57	8.28
{Cl	1.05	2.55	3.04	3.37	3.23	3.31
生成物組成 (モル%)						
{II	5.50	14.05	17.83	20.00	19.28	19.78
{III	14.89	13.76	20.75	22.05	24.43	22.04
反応度 (モル%)	20.39	27.81	38.58	42.05	43.71	41.82

共通条件:

アルカリ前処理; 木綿 2 g, 50% NaOH 水溶液, 浴比 30倍, 室温で20分浸漬後 pick up 300%に圧搾

CT 化反応; セルロース/CC = 1/1.5 (モル比), 溶媒組成 ジオキサン/キシレン = 1/1 (v/v), 浴比 33.3倍, 温度 室温 (25~30°C), 時間変更

認めたので, これを溶媒として使用した。

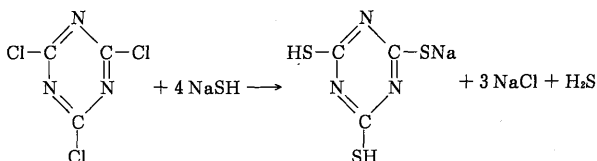
またアルカリ前処理後における NaOA 濃度・pick up 率等の反応に及ぼす影響を別に調べ, その中から最適条件として, 第5表のアルカリ前処理条件によった。

反応時間とともに反応度は増大し, 120分あたりでほぼ平衡に達しそれ以上では反応度の低下並びに塩素の加水分解増加の傾向がみられた。グルコース残基100個当りの triazine 環の導入率は, J. Warren 等の最高置換率には及ばなかったが最高43.71%に達した。J. Warren 等のそれはセルロースのアルカリ前処理の際に過剰のアルカリを遠心分離法によって除去した後に CT 化反応を行っており, このため遊離アルカリによる副反応が抑制された結果であると考えられる。本実験においても同じ処理を加えることによってさらに高い置換率を達成することが期待される。

II Sulfhydryl s-Triazine 誘導体セルロース繊維の合成

CC は水溶媒において NaSH と加熱すると次のような反応によって, 塩素原子は容易に -SH によって置換され Sulfhydryl s-triazine を生成する^{10),11)}。

またCCの塩素1個が RO-で置換されることにより, ハメット則から残る塩素原子の反応性は減退する^{12),13)}。



以上の事実から CT 化セルロースを水溶媒において NaSH で処理することにより、Cl 原子を -SH ないし -SNa で置換してセルロースの Sulfhydryl s-triazine 誘導体を合成することは容易であろうと考えられる。

1. 実 験

1.1 試 料

I において得た CT 化セルロースを用いた。

1.2 SH 化処理法

種々の溶媒を用いて CT 化セルロースを、NaSH とともに温度・時間を変えて静置下処理した後、アセトンで 3 回、冷却蒸留水でくりかえし洗浄し最後にアセトン洗い後乾燥した。

1.3 反応率の測定

フラスコ燃焼法によって S・Cl の含有率を測定し、近似的に次式から反応率を算出した。

$$\text{SH 化率}(\%) = \frac{\text{S}/32}{\text{Co}/35.5} \times 100$$

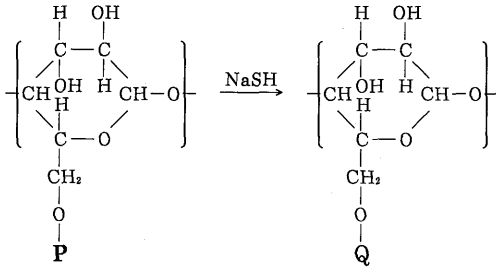
$$\text{Cl 未反応率}(\%) = \frac{\text{C}/35.5}{\text{Co}/35.5} \times 100$$

$$\text{OH 化率}(\%) = 100 - (\text{SH 化率} + \text{Cl 未反応率})$$

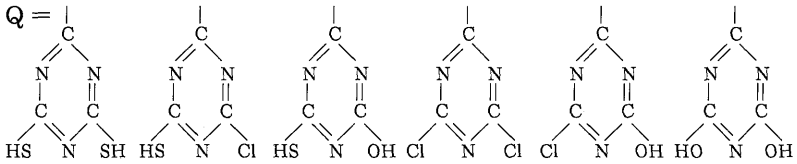
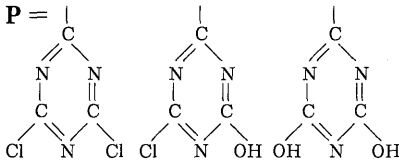
ただし原料 CT 化セルロースの Cl % を Co, SH 化物の Cl % を C, S % を S とする。

2. 結果および考察

第 6 表に CT 化セルロースの SH 化反応に及ぼす溶媒の種類・反応温度・



ただし



第6表 SH 化反応に及ぼす溶媒の種類・反応温度・時間の影響

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
CT 化セルロース (%)	{	Cl	3.34	"	"	"	3.22	3.34	2.77	4.51	2.93
		N	8.31	"	"	"	8.57	8.31	7.97	8.56	8.88
溶媒の種類		水	"	アセトン	"	"	メタノール	"	"	"	
反応	{	温度 (°C)	30	"	80	85	90	80	85	90	"
		時間 (分)	30	120	60	120	"	60	120	60	120
生成物 (%)	{	S	-0.04	-0.04	0.23	0.55	0.48	0.21	0.53	0.95	0.79
		Cl	1.94	1.84	1.69	1.34	1.32	2.02	0.69	0.96	0.78
反応率 (%)	{	SH 化率	0.00	0.00	7.64	18.38	16.02	6.93	21.19	23.34	30.06
		OH 化率	42.20	44.92	41.77	41.36	42.38	32.62	53.92	55.31	43.16
		Cl 未反応率	57.80	55.08	50.59	40.26	41.00	60.45	24.89	21.35	26.78

共通条件: 原料CT 化セルロース 0.5 g, NaSH/Cl (モル比) 7/1, 溶媒変更, 浴比 50倍

時間の影響を調べた結果を示した。No. 1・2 は水溶媒によるものであるが、この場合30°CではCl原子の-SHによる置換反応は全く進まないが、加水分

解が容易に起ることを示している。CCが0°Cにおいても不安定で加水分解し易いこと^{14),15)}からも容易に納得し得ることである。No. 3~5はアセトンを溶媒とし、温度・時間を変えて行った結果であるが、実験条件の範囲内では温度が高く時間とともにSH化率は増大しているが、85°Cあたりで最高に達し90°Cになると低下を示している。アセトン溶媒中では高温でもClの加水分解は、水系に較べて遙かに小さい。No. 6~9はメタノールを溶媒として行った結果であるが、80°CまではSH化率はアセトンにおけると大差ないが、85°Cをこえると反応率は増し90°C、60分・120分でSH化率23.34・30%の高置換率を得た。これはメタノールにおいてはNaSHの溶解度がアセトンに比して遙かに大きい上に85°C辺りからセルロースの微細構造中への拡散が盛んになるためと考えられる。またメタノール溶媒の場合、Clの加水分解率が高いことが目立つ。これはNaSHのメタノーリシスが起り、生成したNaOHによるCl原子のメタノーリシスあるいはNaOHとの置換反応が容易になることによると考えられる。

Ⅲ Sulfhydryl s-Triazine 誘導体セルロース繊維の金属イオン結合性能について

1. 実 験

1.1 試料繊維

木綿繊維をCCと反応後、NaSHで処理して得たSulfhydryl s-triazine 誘導体木綿繊維を用いた。

1.2 金属カチオン吸着性能の試験法

(1) 金属カチオン吸着方法¹⁶⁾

塩0.2 mol/l 濃度水溶液を用い、浴比50倍において試料繊維を室温下に3 hrs 振とう接触した。その後Buchner 濾斗で濾過、塩に相当する酸水溶液で洗いさらに蒸留水、メタノールで洗い風乾した。

(2) 吸着金属の分析

硝酸分解後、原子吸光法（島津原子吸光／フレイム分光光度計 AA-610 型）によった。

2. 結果および考察

2.1 Zn²⁺ に対する吸着性能

-SH および残存 Cl 含量の異なる ST 木綿繊維を用いて、Zn²⁺ に対する吸

第 7 表 Zn²⁺ に対する吸着性能

No.	1	2	3	4	平均	
試料 (%)	S	0.149	0.209	0.517	0.654	
	Cl	2.044	2.019	1.044	0.752	
吸着性能	Zn モル / 試料 100 g	0.00100	0.00015	0.00021	0.00039	0.0192
	-SH モル / 試料 100 g	0.00461	0.00653	0.01611	0.02041	
	Zn モル / SH モル	0.0217	0.0230	0.0130	0.0191	

共通条件: 試料 約 0.3 g, 溶液濃度 ZnCl₂ 0.2 mol/l, 浴比 50倍, 室温, 3 hrs.

着性能を調べた結果を第 7 表に掲げた。試料 100 g 当りの Zn 吸着量は S % したがって -SH 基含量の増すとともに増加しており、これは明らかに吸着が -SH と Zn²⁺ との相互作用に起因していることを示している。しかし -SH 1 当りの Zn 吸着数は平均 0.0192 でかなり小さいことがわかった。

2.2 Hg²⁺ に対する吸着性能

第 8 表 Hg²⁺ に対する吸着性能

No.	1	2	3	4	5	6	平均
試料 (%)	S	0.553	0.587	0.663	0.794	0.862	1.109
	Cl	1.344	0.327	0.576	0.784	0.402	0.194
吸着性能	Hg モル / 試料 100 g	0.00396	0.00547	0.00639	0.00727	0.00972	0.01052
	SH モル / 試料 100 g	0.01725	0.01831	0.02068	0.02477	0.02689	0.03460
	Hg モル / SH モル	0.2296	0.2989	0.3090	0.2919	0.3615	0.3041

共通条件: 試料 約 0.3 g, 溶液 HgCl₂ 0.2 mol/l, 浴比 50倍, 室温, 3 hrs.

第 8 表は SH 基, Cl 含量の異なる ST 木綿繊維を用い、Hg²⁺ に対する吸着性能を調べた結果である。Hg²⁺ 吸着量は S % したがって SH 含量の増すとともに増加しており、SH 基 1 当りの Hg²⁺ 吸着平均数は 0.2992 であった。

2.3 その他の金属カチオンに対する吸着性能

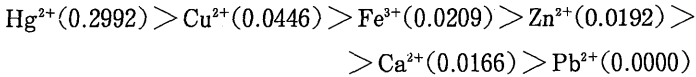
第9表にはST木綿へのその他の金属カチオンの吸着性を調べた結果を掲

第9表 その他の金属カチオンに対する吸着性能

No.	1	2	3	4	
金属塩の種類	CuCl ₂ ·2H ₂ O	CdCl ₂ ·½H ₂ O	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Pb(NO ₃) ₂	
試料 (%)	S	0.949	1.02	0.629	0.749
	Cl	0.963	0.194	0.576	0.943
吸着性能	金属モル/試料100g	0.00132	0.00053	0.00041	0.00000
	SHモル/試料100g	0.02960	0.03182	0.01962	0.02336
	金属モル/SHモル	0.0446	0.0166	0.0209	0.0000

共通条件：試料 約0.3g，溶液濃度 塩0.2mol/l，浴比 50倍，室温，3 hrs.

げた。得られた結果よりST繊維の各種金属カチオンに対するSH基1当りの吸着数の大きさ順位は次のようになる。



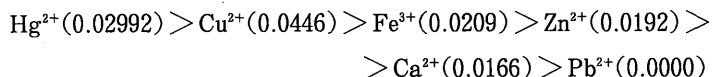
Ye, A. Chaikina 等が, CT 化セルロース繊維を iminodiacetic および anthranilic acid で処理して s-triazine 環を介してこれらのアミノ酸残基の結合したセルロース誘導体を合成して, 各種金属カチオンに対する吸着能を調べた報告の中から比較のため, 著者の実験条件になるべく近いものを選び関連データを算出したものを第10表に示した。表からわかるように吸着性能は anthranilic acid > iminodiacetic acid > sulfhydryl の順となっている。

第10表 CT 木綿繊維の iminodiacetic および anthranilic acid 誘導体と sulfhydryl 誘導体の金属カチオン吸着性能の比較

残基の種類	iminodiacetic acid (A)			anthranilic acid (B) ⁵⁾			sulfhydryl		
COOH 含量 (mol/100g)	0.2144			0.1082			—		
金属カチオンの種類	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺
PH 4における金属吸着量 (mol/100g)	0.0572	0.0147	0.0347	0.2275	0.0023	0.0345	—	—	—
金属モル/COOH (SH)モル	0.2667	0.0687	0.1621	2.1026	0.0208	0.3189	0.0192	0.0209	0.0446

く、SH化反応には不適であった。アセトンおよびメタノール溶媒においてはともにSH化反応は進むが、メタノールにおいてより高い反応率を得た。しかしClの加水分解の程度はメタノールの方が大きかった。

(4) 木綿繊維の sulfhydryl s-triazine 誘導体の各種金属カチオンに対する吸着性能順位は次のようであった。



(5) 木綿繊維の sulfhydryl s-triazine 誘導体の各種金属カチオンに対する吸着性能は anthranilic acid, iminodiacetic acid s-triazine 誘導体のそれに較べてかなり小さかった。これは sulfhydryl s-triazine が、キレート形成に必要な分子配置構造の点で最も不利なこと、sulfhydryl 基の酸性度が、carboxyl 基に較べて小さいことに起因すると考えられる。

付記 本論文は著者が1975年4月から1983年3月まで、県立広島女子大学家政学部被服学科に在職中に同研究室において行った研究の一部であり、その後未整理のままになっていたものを最近になってまとめたものである。このたび本紙上において発表させて頂く次第である。

尚原料パルプの提供を頂いた山陽国策パルプ(株)、並びに塩化シアヌールに関する貴重な文献を提供頂いた日東化学工業(株)化成部品村上祐輔氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) K. Ishida, R. Kuroda : Anal. Chem., **39**, 212 (1967).
- 2) M. S. Masri and M. Friedman : Environ. Sci. Technol., **7**, 951 (1973).
- 3) M. S. Masri and M. Friedman : J. A. P. S., **18**, pp. 2373 (1974).
- 4) Ye, A. Chaikina, L. S. Gal'braikh and Z. A. Rogovin : Vysokomol, soyed., **7**, 2020 (1965) (Translated in Polymer Sci. U. S. S. R., **7**,

2212 (1965).

- 5) Ye, A. Chaikina, L. S. Gal'braikh and Z. A. Rogovin : Polymer Science U. S. S. R., [A] **9**, 1306 (1967).
- 6) V. N. Tolmachev, L. V. Mirochnik, Ye, A. Chaikina and L. S. Gal'braikh : Polymer Science U. S. S. R., [A] [10] 2099~2106 (1968).
- 7) 特公昭32-7349.
- 8) Dr. Johannes, H. Rau, Textiling, (grad.) Manfred Welz : Melliand Textilberichte., **52**, 1195~1200 (1971).
- 9) J. Warren, J. D. Reid and C. Hamalainen : Tex. Res. J., **22**, 584 (1952).
- 10) s-TRIAZINES and DERIVATIVES, Edwin M. Smolin and Lorence Raport : Interscience Publishers INC., (Newyork), Interscience Publishers LTD., (London), 58 (1959).
- 11) A. Hofmann : Ber., **18**, 2196 (1885).
- 12) *ibid.*
- 13) Klason : J. Prakt. Chem., [2] **33**, 116.
- 14) Serullas : Ann. Chim. Phy., [2] **38**, 375.
- 15) Klason : J. Prakt. Chem., [2] **34**, 157.
- 16) M. Sid. Masri & Mendel Friedman : JAPS., vol. 18, 2368 (1974).