

HEINZ A. STAAB, WOLFGANG ROHR und FRITZ GRAF

Darstellung von Diacylperoxyden und Persäureestern nach der Imidazolidmethode¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

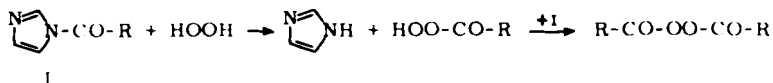
(Eingegangen am 9. Oktober 1964)

Symmetrische Diacylperoxyde werden durch Acylierung von H₂O₂ mit Imidazoliden in sehr guten Ausbeuten erhalten. Entsprechend können aus Persäuren mit Imidazoliden unsymmetrische Diacylperoxyde dargestellt werden. Die Darstellung von Persäureestern nach der Imidazolidmethode wird beschrieben.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Transacylierungsreaktionen der Imidazolide²⁾ interessierte die Acylierung von Peroxyden, da hier die für Imidazolidreaktionen charakteristischen milden Reaktionsbedingungen besondere Vorteile versprachen.

DARSTELLUNG SYMMETRISCHER DIACYLPEROXYDE

Setzt man Imidazolide (I) in Tetrahydrofuran im Molverhältnis 2:1 mit H₂O₂ bei Raumtemperatur um, so erhält man die betreffenden symmetrischen Diacylperoxyde in sehr guten Ausbeuten (Tab. 1). Trotz der Hydrolysenempfindlichkeit der Imidazolide erwies es sich als unnötig, die Umsetzung in wasserfreiem Medium durchzuführen, da wegen der größeren Nucleophilie der Peroxyde die Hydrolyse der Imidazolide ganz zurücktritt: die Verwendung von 34-proz. und 17-proz. wäßrigen H₂O₂-Lösungen brachte keine Verminderung der Diacylperoxyd-Ausbeute im Vergleich zur Umsetzung in wasserfreier ätherischer Lösung.



Wie bei anderen Acylierungen über Imidazolide²⁾ ist es auch hier möglich, in einem „Eintopfverfahren“ unmittelbar von den freien Carbonsäuren auszugehen, indem man mit *N,N'*-Carbonyl-diimidazol³⁾ zu den Imidazoliden umsetzt und diese ohne Isolierung mit H₂O₂ reagieren läßt. Die in Tab. I in Klammern gesetzten Ausbeuteangaben gelten für dieses „Eintopfverfahren“ und beziehen sich unmittelbar auf die eingesetzten Mengen der freien Carbonsäuren.

¹⁾ Aus der Dissertat. W. ROHR, Univ. Heidelberg 1962 und der Diplomarb. F. GRAF, Univ. Heidelberg 1963.

²⁾ Übersicht: H. A. STAAB, *Angew. Chem.* **74**, 407 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 351 [1962].

³⁾ H. A. STAAB, *Liebigs Ann. Chem.* **609**, 75 [1956]; H. A. STAAB und K. WENDEL, *Chem. Ber.* **96**, 3374 [1963].

Tab. 1. Darstellung symmetrischer Diacylperoxyde nach der Imidazolidmethode

	% Ausb.		% Ausb.
Dibenzoyl-peroxyd	88 (83.5)	Dicinnamoyl-peroxyd	63
Di- <i>p</i> -toluyl-peroxyd	91 (89)	Dilauroyl-peroxyd	88 (64)
Bis-[<i>p</i> -chlor-benzoyl]-peroxyd	85 (79.5)	Dipalmitoyl-peroxyd	66.5
Bis-[<i>p</i> -nitro-benzoyl]-peroxyd	87		

Eine interessante Reaktion, die ebenfalls zu Diacylperoxyden führt, besteht in der Umsetzung von Persäuren mit *N,N'*-Carbonyl-diimidazol: Dibenzoyl-peroxyd wurde in 78-proz. Ausbeute erhalten, als bei -60° Benzopersäure in Tetrahydrofuran mit *N,N'*-Carbonyl-diimidazol umgesetzt wurde. Der Mechanismus dieser Reaktion wird zur Zeit noch näher untersucht.

DARSTELLUNG UNSYMMETRISCHER DIACYLPEROXYDE

Die beiden Reaktionsschritte, die bei der Umsetzung von Imidazoliden mit H_2O_2 zu symmetrischen Diacylperoxyden durchlaufen werden, lassen sich auch getrennt verwirklichen: Mit überschüssigem H_2O_2 bildet *N*-Benzoyl-imidazol Benzopersäure, während Benzopersäure durch *N*-Benzoyl-imidazol in fast quantitativer Ausbeute zu Dibenzoyl-peroxyd acyliert wird. Der Versuch, in Analogie zu der zuletzt genannten Reaktion unsymmetrische Diacylperoxyde darzustellen, lieferte jedoch ein zunächst ganz unerwartetes Ergebnis: Aus Benzopersäure und *N*-[*p*-Nitro-benzoyl]-imidazol wurden neben dem unsymmetrischen Benzoyl-[*p*-nitro-benzoyl]-peroxyd in nahezu gleichen Mengen auch Dibenzoyl-peroxyd und Bis-[*p*-nitro-benzoyl]-peroxyd erhalten. Ebenso entstand aus Benzopersäure und *N*-[*p*-Chlor-benzoyl]- oder *N-p*-Toluyl-imidazol jeweils ein Gemisch aller drei möglichen Diacylperoxyde. Es lag nahe, dieses Ergebnis auf eine sekundäre Umlagerung des zunächst entstandenen unsymmetrischen Diacylperoxyds zurückzuführen, an der das bei der Reaktion gebildete Imidazol beteiligt sein konnte. Wie in der nachstehenden Arbeit⁴⁾ gezeigt wird, handelt es sich hier in der Tat um eine durch Imidazol mit hoher Spezifität bewirkte Transacylierungsreaktion der Diacylperoxyde. Diese Erkenntnis führte zu dem Versuch, durch sofortiges Abfangen des bei der Umsetzung entstehenden Imidazols dessen umlagernden Einfluß auszuschalten. Hierzu machten wir uns die frühere Beobachtung⁵⁾ zunutze, daß Maleinsäure und Imidazol in Tetrahydrofuran praktisch augenblicklich das sehr schwerlösliche Imidazolium-maleinat bilden. Läßt man also zu dem in Tetrahydrofuran gelösten Imidazolid unter Rühren eine Lösung äquivalenter Mengen Persäure und Maleinsäure in Tetrahydrofuran zutropfen, so wird das entstehende Imidazol fortlaufend ausgefällt, und man erhält tatsächlich die unsymmetrischen Diacylperoxyde in guten Ausbeuten frei von den symmetrischen Diacylperoxyden. Einige Ergebnisse dieses Verfahrens sind in Tab. 2 angegeben.

⁴⁾ H. A. STAAB, F. GRAF und W. ROHR, Chem. Ber. **98**, 1128 [1965], nachstehend.

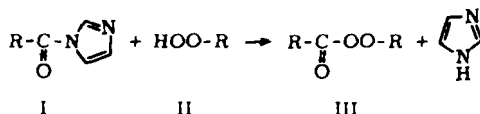
⁵⁾ Vgl. H. A. STAAB, M. LÜKING und F. H. DÜRR, Chem. Ber. **95**, 1275 [1962].

Tab. 2. Darstellung unsymmetrischer Diacylperoxyde nach der Imidazolidmethode

	% Ausb.		% Ausb.
Benzoyl-[<i>p</i> -chlor-benzoyl]-peroxyd	74	Benzoyl-palmitoyl-peroxyd	72.5
Benzoyl-[<i>p</i> -nitro-benzoyl]-peroxyd	79	[<i>p</i> -Nitro-benzoyl]-	
Benzoyl- <i>p</i> -toluyl-peroxyd	83	[<i>p</i> -methoxy-benzoyl]-peroxyd	71
Benzoyl- <i>o</i> -toluyl-peroxyd	71		

DARSTELLUNG VON PERSÄUREESTERN

Ganz entsprechend der Darstellung von Diacylperoxyden durch Acylierung von H_2O_2 werden durch Acylierung von Alkylhydroperoxyden Persäureester erhalten. Die Umsetzung von Imidazoliden (I) mit Hydroperoxyden (II), bei -15° in Tetrahydrofuran durchgeführt, führt in sehr guten Ausbeuten zu Perestern ausgezeichneter Reinheit.



Tab. 3. Darstellung von Perestern nach der Imidazolidmethode

Perester	Schmp. (Sdp./Torr)	% Ausb.
$C_6H_5-CO-OO-C(CH_3)_3$	(70.5–72°/0.2)	83
$(p)H_3C-C_6H_4-CO-OO-C(CH_3)_3$	(83–84°/10 ⁻³)	77
$(p)Cl-C_6H_4-CO-OO-C(CH_3)_3$	(75–76°/10 ⁻⁴)	85.5
$(p)O_2N-C_6H_4-CO-OO-C(CH_3)_3$	80–81°	81
$(CH_3)_3CO-O-CO-OO-C(CH_3)_3$	(43–43.5°/10 ⁻⁴)	67.5
$C_6H_5-CO-OO-C(CH_3)_2C_6H_5$	47–48°	69
$(p)O_2N-C_6H_4-CO-OO-C(CH_3)_2C_6H_5$	63–65° (Zers.)	73
$(p)Cl-C_6H_4-CO-OO-C(CH_3)_2C_6H_5$	58–58.5°	74.5
$(p)H_3C-C_6H_4-CO-OO-C(CH_3)_2C_6H_5$	57–58°	75

Bei der Darstellung der in Tab. 3 angegebenen tert.-Butyl- und [α,α -Dimethylbenzyl]-perester wurden zur Acylierung die isolierten Imidazole eingesetzt. Wie R. HECHT und CH. RÜCHARDT⁶⁾ inzwischen gezeigt haben, ist es jedoch auch hier möglich, unmittelbar von den betreffenden Carbonsäuren auszugehen, diese mit *N,N'*-Carbonyl-diimidazol³⁾ oder *N,N'*-Thionyl-diimidazol⁷⁾ umzusetzen und dann ohne Isolierung der Imidazole in einem „Eintopfverfahren“ die Reaktion mit den Alkylhydroperoxyden durchzuführen. Allerdings sind die bei dieser Variante erhaltenen Ausbeuten – bezogen auf die Hydroperoxyde – in der Regel geringer, und die Isolierung analysenreiner Perester bereitet etwas größere Schwierigkeiten.

⁶⁾ Chem. Ber. 96, 1281 [1963].

⁷⁾ H. A. STAAB und K. WENDEL, Angew. Chem. 73, 26 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Benzopersäure wurde nach dem in Organic Syntheses⁸⁾ beschriebenen Verfahren dargestellt, wobei beobachtet wurde, daß sich durch Kühlung des Reaktionsansatzes auf -20 bis -25° die Reinheit der Peroxysäure leicht auf 98 bis 99% steigern läßt. *p-Nitro-benzopersäure* wurde analog dargestellt. — Die Gehaltsbestimmung der Persäuren wurde nach dem für die Benzopersäure angegebenen Verfahren⁸⁾ durchgeführt.

Ätherische Wasserstoffperoxyd-Lösung: 400 ccm peroxydfreier Äther wurden 3mal mit je 25–30 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd geschüttelt. Die abgetrennte äther. Lösung wurde mit $MgSO_4$ getrocknet. Zur Bestimmung des H_2O_2 -Gehaltes füllte man 1 ccm dieser Lösung in einem 100-ccm-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke auf, verdünnte 10 ccm der erhaltenen Lösung mit 20–30 ccm Wasser, säuerte mit $2n H_2SO_4$ an und titrierte mit $0.1n KMnO_4$.

Gehaltsbestimmung der Diacylperoxyde: 150 bis 250 mg Diacylperoxyd wurden in einen 250-ccm-Kolben eingewogen und mit 10 ccm Benzin ($60-70^\circ$), 30 ccm Eisessig und 2 g Kaliumjodid versetzt. Nach 20 Min. Sieden unter Rückfluß wurde das ausgeschiedene Jod mit $0.1n Na_2S_2O_3$ titriert. Bei der Berechnung wurden Blindwerte von Kontrollversuchen berücksichtigt.

Die verwendeten *Imidazole* wurden nach der früher angegebenen Methode²⁾ dargestellt; von ihnen wurden nur die beiden folgenden Verbindungen bisher noch nicht beschrieben:

N-Lauroyl-imidazol: Ausb. 91.5%; Schmp. $69.5-70.5^\circ$ (aus Essigester).

$C_{15}H_{26}N_2O$ (250.4) Ber. C 71.95 H 10.47 N 11.19 Gef. C 71.97 H 10.20 N 11.22

N-o-Toluyll-imidazol: Ausb. 73%; Sdp. $118-119^\circ/10^{-4}$ Torr; n_D^{20} 1.5776.

$C_{11}H_{10}N_2O$ (186.2) Ber. C 70.95 H 5.41 N 15.05 Gef. C 70.86 H 5.65 N 14.96

Dibenzoyl-peroxyd

a) 8.61 g (50.0 mMol) *N-Benzoyl-imidazol* in 40 ccm Tetrahydrofuran wurden mit 28.15 ccm (25.0 mMol) äther. H_2O_2 -Lösung (Gehalt: 3.02 g H_2O_2 in 100 ccm) versetzt. Nach 20 Min. Stehenlassen bei Raumtemperatur, Einengen i. Vak. zur Trockne und Waschen mit 3×30 ccm Wasser Ausb. 5.4 g *Dibenzoyl-peroxyd*, Schmp. $104-105^\circ$ (Lit.⁹⁾: $106-108^\circ$; Peroxydbestimmung: 98.9; 99.4%.

b) In zwei Vergleichsansätzen, bei denen man an Stelle der äther. H_2O_2 -Lösung 2.5 ccm einer 34-proz. bzw. 5 ccm einer 17-proz. wäbr. H_2O_2 -Lösung zusetzte, wurde *Dibenzoyl-peroxyd* praktisch in gleicher Ausb. und Reinheit erhalten.

c) „Eintopfverfahren“: 8.1 g (50 mMol) *N,N'-Carbonyl-diimidazol* in 40 ccm Tetrahydrofuran wurden mit 6.1 g (50 mMol) *Benzoessäure* unter leichtem Erwärmen umgesetzt. Nach Beendigung der CO_2 -Entwicklung wurden unter Wasserkühlung und Schütteln 29.2 ccm (25.0 mMol) äther. H_2O_2 -Lösung (Gehalt: 2.91 g H_2O_2 in 100 ccm) zugegeben. Nach 60 Min. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde wie bei a) aufgearbeitet. Ausb. 5.15 g *Dibenzoyl-peroxyd*, Schmp. 104° , Peroxydbestimmung: 98.2; 97.8%.

Di-p-toluyll-peroxyd: Ausb. (unter Berücksichtigung des ermittelten Peroxydgehaltes) nach Verfahren a) 91%, nach Verfahren c) 89%; Schmp. (aus Äthanol) 136.5° (Zers.) (Lit.¹⁰⁾: $136-137^\circ$).

⁸⁾ Coll. Vol. I, 431.

⁹⁾ A. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1569 [1900].

¹⁰⁾ C. G. SWAIN, W. H. STOCKMAYER und J. T. CLARK, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5426 [1950].

Bis-[p-chlor-benzoyl]-peroxyd: Ausb. nach a) 85%, nach c) 79.5%; nach Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit der dreifachen Menge Äthanol Schmp. 139.5–140° (Zers.) (Lit.¹¹): 137–138°).

Dilauroyl-peroxyd: Ausb. nach a) 88%, nach c) 64%. Nach Lösen von 1.22 g Rohprodukt (Peroxydbest. 95%) in 4 ccm Chloroform und Ausfällen mit 30 ccm Methanol: 0.92 g analysenreines *Dilauroyl-peroxyd*, Schmp. 55.8–56.3° (Zers.) (Lit.¹²): 54.7–55°, Peroxydbest. 100; 99.5%.

Bis-[p-nitro-benzoyl]-peroxyd: 10.85 g (50.0 mMol) *N-[p-Nitro-benzoyl]-imidazol* wurden unter leichtem Erwärmen in 65 ccm Tetrahydrofuran gelöst. Bei etwa 30° versetzte man mit 32.2 ccm (25.0 mMol) äther. H_2O_2 -Lösung (2.64 g H_2O_2 in 100 ccm). Nach wenigen Min. schied sich 5.9 g des *Peroxyds* mit Schmp. 153.5° aus (Peroxydbest. 99; 99.5%). Aus dem Filtrat wurden weitere 1.4 g erhalten. Gesamtausb. 87%; nach Lösen von 1.48 g des 99-proz. Rohproduktes in 30 ccm Chloroform und Ausfällen mit 50 ccm Methanol: 1.22 g reines Produkt vom Schmp. 154° (Zers.) (Lit.¹³): 156°).

Dicinnamoyl-peroxyd: 9.9 g (50 mMol) *N-Cinnamoyl-imidazol* in 150 ccm Tetrahydrofuran wurden mit 27.6 ccm äther. H_2O_2 -Lösung (3.06 g H_2O_2 in 100 ccm) umgesetzt. Nach 3 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemperatur engte man i. Vak. zur Trockne ein und wusch mit 2×45 ccm Methanol: 4.75 g *Peroxyd* vom Schmp. 127.5°; Peroxydgehalt 97.3; 96.4%. Ausb. (unter Berücksichtigung der Peroxydbestimmung) 63%. Nach Lösen von 1.3 g Rohprodukt in 13 ccm Chloroform und Ausfällen mit der dreifachen Menge Methanol: 1.2 g, Schmp. 134° (Lit.¹⁴): 133°).

Dipalmitoyl-peroxyd: 3.06 g (10.0 mMol) *N-Palmitoyl-imidazol* in 35 ccm Tetrahydrofuran wurden mit 9 ccm (7.0 mMol) äther. H_2O_2 -Lösung (2.88 g in 100 ccm) versetzt. Nach 2.5 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp., Einengen i. Vak. zur Trockne und wiederholtem Waschen mit Wasser Ausb. 2.03 g, Schmp. 67–69°; aus 1.7 g dieses Rohproduktes wurden durch Lösen in 6 ccm Chloroform und Ausfällen mit Wasser 1.4 g mit Schmp. 70.5–71° (Lit.¹²): 71.4 bis 71.9°) (Peroxydbest. 99.7; 100%) erhalten.

Benzoyl-[p-chlor-benzoyl]-peroxyd: Eine Lösung von 3.1 g (20 mMol) *Perbenzoesäure* (89-proz.) und 2.55 g (22 mMol) *Maleinsäure* in 50 ccm Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei Raumtemp. zu 4.12 g (20 mMol) *N-[p-Chlor-benzoyl]-imidazol*, gelöst in THF, getropft. Nach 90 Min. trennte man das Imidazolium-maleinat ab, engte das Filtrat i. Vak. zur Trockne ein und extrahierte den Rückstand mehrmals mit gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung: Ausb. 4.16 g Rohprodukt vom Schmp. 84.5–85°, Peroxydbest. 97.8; 98.2%. Nach Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Methanol Schmp. 85–85.5° (Lit.¹⁴): 85°). Weder das Rohprodukt noch die umkristallisierte Probe enthielten chromatographisch nachweisbare Mengen von Dibenzoyl-peroxyd und Bis-[p-chlor-benzoyl]-peroxyd.

Analog wurden die folgenden unsymmetrischen Diacylperoxyde hergestellt (Ausbeuten s. Tab. 2):

Benzoyl-[p-nitro-benzoyl]-peroxyd: Schmp. (nach Umfällen aus Chloroform/Methanol) 113–114° (Lit.¹⁴): 113–115°, Zers.).

Benzoyl-palmitoyl-peroxyd: Schmp. (aus Methanol) 46–47°.

$C_{23}H_{36}O_4$ (376.5) Ber. C 73.36 H 9.64 Gef. C 73.59 H 9.69

¹¹) H. GELISSEN und P. H. HERMANS, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 285 [1925].

¹²) L. S. SILBERT und D. SWERN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2364 [1959].

¹³) CH. C. PRICE und E. KREBS, Org. Syntheses **23**, 65 [1943].

¹⁴) H. WIELAND und G. RASUWAJEW, Liebigs Ann. Chem. **480**, 157 [1930].

Benzoyl-o-toluyl-peroxyd: Schmp. (aus Methanol) 34.5—35.5°.

$C_{15}H_{12}O_4$ (256.3) Ber. C 70.30 H 4.72 Gef. C 70.55 H 5.02

Benzoyl-p-toluyl-peroxyd: Schmp. (aus Methanol) 89.5—90.5° (Zers.).

$C_{15}H_{12}O_4$ (256.3) Ber. C 70.30 H 4.72 Gef. C 70.43 H 4.96

[*p-Nitro-benzoyl*]-[*p-methoxy-benzoyl*]-peroxyd¹⁵⁾: Darstellung aus 5.05 g (25 mMol) *N*-[*p-Methoxy-benzoyl*]-imidazol, 4.75 g (25 mMol) *p-Nitro-benzopersäure* (96.5-proz.) und 3.1 g (26 mMol) *Maleinsäure* in 95 ccm Tetrahydrofuran. Aus 6.1 g Rohprodukt wurden durch Lösen in 50 ccm Chloroform und Ausfällen mit 100 ccm Methanol 5.6 g (71 %) reines Peroxyd vom Schmp. 106—107° (Zers.) (Lit.¹⁵⁾: 108°) gewonnen.

tert.-Butylhydroperoxyd und *a.a-Dimethyl-benzylhydroperoxyd* wurden aus den 70- bis 75-proz. Lösungen (Elektrochemische Werke München) durch fraktionierte Destillation erhalten: *tert.-Butylhydroperoxyd* Sdp.₁₈ 32.5—33°, n_D^{20} 1.4004 (Lit.¹⁶⁾: 1.4008); *a.a-Dimethyl-benzylhydroperoxyd* Sdp._{0.2} 64—66°, n_D^{20} 1.5244 (Lit.¹⁷⁾: 1.5242).

Benzopersäure-tert.-butylester: Zur Lösung von 8.61 g (50.0 mMol) *N-Benzoyl-imidazol* in 45 ccm Tetrahydrofuran wurden unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz während 30 Min. 4.51 g (50.0 mMol) *tert.-Butylhydroperoxyd* in 20 ccm Tetrahydrofuran getropft. Nach einstündigem Rühren wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Die äther. Lösung, erhalten durch Aufnehmen des Rückstandes in 25 ccm Äther, schüttelte man 4 mal mit je 5 ccm Wasser aus. Nach Trocknen über $MgSO_4$ und Abdampfen des Äthers hinterblieben 9.12 g Rückstand, die bei der Destillation bei 70.5—72°/0.2 Torr 8.03 g (83 %) des farblosen *Peresters* ergaben: n_D^{20} 1.5002 (Lit.: 1.4988⁶⁾, 1.5007¹⁸⁾).

Analog wurden die übrigen in Tab. 3 angegebenen Perester erhalten, von denen die folgenden Verbindungen bisher in der Literatur nicht beschrieben wurden:

p-Nitro-benzopersäure-[a.a-dimethyl-benzylester]: Gelbe Kristalle vom Schmp. 63—65° (Zers.). IR: ν_{CO} 1765/cm (Nujol).

$C_{16}H_{15}NO_5$ (301.3) Ber. C 63.78 H 5.02 N 4.65 Gef. C 64.02 H 4.74 N 4.84

p-Methyl-benzopersäure-[a.a-dimethyl-benzylester]: Farblose Nadeln vom Schmp. 57—58°. IR: ν_{CO} 1747/cm (Nujol).

$C_{17}H_{18}O_3$ (270.3) Ber. C 75.53 H 6.71 Gef. C 75.75 H 6.89

p-Chlor-benzopersäure-[a.a-dimethyl-benzylester]: Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 58—58.5° (aus Petroläther). IR: ν_{CO} 1765/cm (Nujol).

$C_{16}H_{15}ClO_3$ (290.7) Ber. C 66.10 H 5.20 Cl 12.19 Gef. C 66.31 H 5.42 Cl 11.90

15) J. E. LEFFLER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 67 [1950].

16) S.-O. LAWESSON und N. C. YANG, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4230 [1959].

17) H. HOCK und S. LANG, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 257 [1944].

18) N. A. MILAS und G. M. SURGENOR, J. Amer. chem. Soc. **68**, 642 [1946].