

酸素に依るパラサイメンの酸化

第3報 *p*-メチルアセトフェノンの酸化について

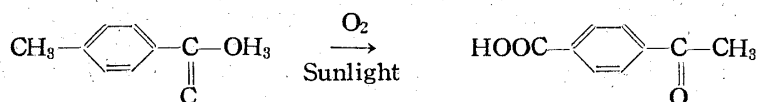
木材化学第3研究室 後 藤 良 造
京都大学理学部化学教室 丸 山 和 博

(昭和31年5月28日受理)

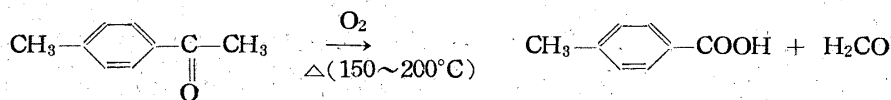
Kazuhiro MARUYAMA and Ryoza GOTO ; Studies on Oxidation of *p*-Cymene by Molecular Oxygen. III. On the Oxidation of *p*-Methylacetophenone

筆者らは既に第一報において *p*-サイメンを酸素で酸化する際に、条件によつては相当多量の *p*-メチルアセトフェノンが生成することを報告した¹⁾。この物質は *p*-サイメンの第3級ハイドロパーオキシドの熱分解によつても、アルカリによる分解によつても、生成することが知られている²⁾。したがつて、*p*-サイメンの酸素による酸化階程を解明する上に、中間生成物である *p*-メチルアセトフェノンの酸素による酸化を検討することは、必要なことであると考えられる。筆者らは二つの異なつた条件の下で、*p*-メチルアセトフェノンの酸素による酸化を試みたところ興味ある結果を得た。すなわち、

(1) 加熱せずに、太陽光線を照射すると、酸化が速かに起り、主としてフェニル基上のメチル基がカルボキシル基に変化し、殆んど理論的収量で *p*-アセチル安息香酸が生成する。



(2) 太陽光線の照射を避け、室内で反応温度を 150°C~200°C に保ち、酸素を導入して酸化を行うと、主としてアセチル基に酸化が起つて、カルボキシル基に変化し、主反応生成物として *p*-トルイル酸、ホルムアルデハイドを生成し、他にタール状物質の附随が認められる。



1 加熱をしない太陽光線照射下の酸化

試料として用いた *p*-メチルアセトフェノンは、トルエンとアセチルクロライドとからFriedel-Crafts 反応によつて合成し、常圧で 222°C 以上の沸点を持つものを更に減圧蒸留して精製したものである。*p*-メチルアセトフェノンがこの条件下で極めて速かに自動酸化を受けることは、僅か数分間(夏期)戸外に放置するだけで、試料の中にパーオキシドが検出できる

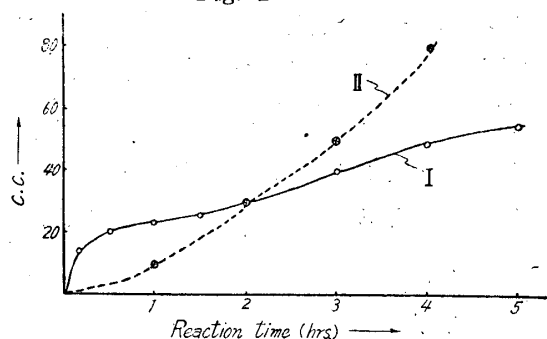
ことを見ても判断される。比較のために *p*-サイメン、*p*-第三級ブチルトルエン、トルエンおよびアセトフェノンについてそれぞれ同じ条件下で放置して見たが、いずれも *p*-メチルアセトフェノンのように速かにはパーオキシドを生成しなかつた。また室内では、*p*-メチルアセトフェノンを酸素と混入して、いかに長く放置しても、パーオキシドの生成は全く認められなかつた。条件も一定にすることは困難であるが、一例として 500cc のソーダガラス製の丸底フラスコに *p*-メチルアセトフェノンを入れ、内容を酸素で置換して、夏の戸外に二週間放置した試料の分析結果を示すと Table 1 のようである。十数回同様の条件下で反応を行つたが、結果は大体において類似したものを得た。生成した固体酸性成分は、純粋な *p*-アセチル安息香酸であつた。ペーパークロマトグラムによつてみても、一個のスポットしか認められなかつた（溶媒20%アンモニア水飽和の *n*-ブタノール）。反応途上に生成するパーオキシドについては、シリカゲルを吸着剤としたクロマトストリップによつてみたところ（溶媒；アセトン(1)；四塩化炭素(2)）、三種のパーオキシドが含まれているが、その中 *p*-アセチルベンズルヒドロパーオキシドだけを定性することができた。反応初期におけるパーオキシド（ヨードメトリー法による）と酸性物質との生成状況を示すと Fig. 1 のようである。

Table 1

No.	Paramethylacetophenone.		Acidic substance (gr) (<i>p</i> -acethylbenzoic acid)	High boiling substance, containing peroxide (gr)
	used (gr)	recovered (gr)		
1	3.0	2.3	0.6	0.1
2	10.0	8.3	1.1	0.5
3	5.0	4.0	0.7	0.2

セチル安息香酸であつた。ペーパークロマトグラムによつてみても、一個のスポットしか認められなかつた（溶媒20%アンモニア水飽和の *n*-ブタノール）。反応途上に生成するパーオキシドについては、シリカゲルを吸着剤としたクロマトストリップによつてみたところ（溶媒；アセトン(1)；四塩化炭素(2)）、三種のパーオキシドが含まれているが、その中 *p*-アセチルベンズルヒドロパーオキシドだけを定性することができた。反応初期におけるパーオキシド（ヨードメトリー法による）と酸性物質との生成状況を示すと Fig. 1 のようである。

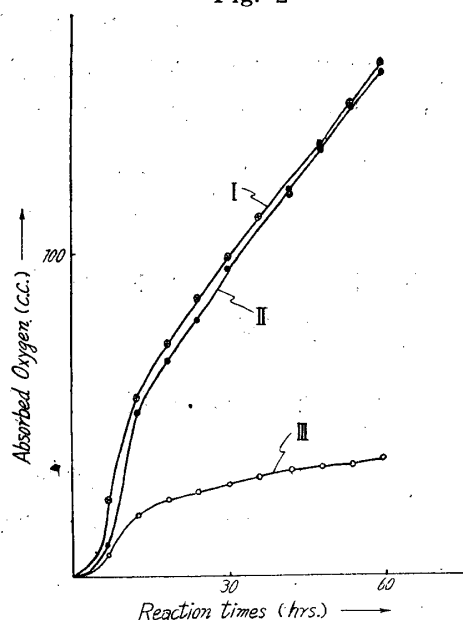
Fig. 1



I : c. c. of 0.1 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution consumed by iodometry of Peroxid in sample 10 c.c.
II : c. c. of 0.045N-NaOH solution required for acidic substance in sample 200 c.c.

また容器に石英ガラス製丸底 (200cc) フラスコとソーダガラス製丸底フラスコ (300 cc) とを用い、*p*-メチルアセトフェノン 10 g を各フラスコに入れて、太陽光線を照射した場合と水銀燈 (200W) を照射した

Fig. 2



I : Quartz flask
II : Sodaglass flask } Sunlight
III : Quartz flask.....mercury arc.

場合との酸素の吸収状況は Fig. 2 に示すようである。

1.1 反応生成物の分析

(a) *p*-アセチルベンジルヒドロパーオキシド ($\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OOH}$)

p-メチルアセトフェノンと酸素と共にフラスコ中に封入し、太陽の直射光線下に一日放置したところ、一部結晶が生成してきた。フラスコの全内容をエーテルに溶解させて取り出し、これを直ちに冷重炭酸ソーダ水溶液と振つて酸性物質をのぞき、更に冷濃カ性ソーダ水溶液と激しく振つて、ヒドロパーオキシドを水溶液として取り出した。氷冷しながら希硫酸で中和し、遊離してきた油状物は、これを直ちに石油ベンゼンで抽出し、抽出液はこれを30%硫酸と共に温浴上で約二時間加熱して分解した。この際フェノール性物質と少量の *p*-アセチル安息香酸とが生成してきた。フェノール性物質は塩化第二鉄溶液を紫色化すると共に、セミカルバゾンならびに2,4-ジニトロフェニールヒドラゾンをつくつた。Fries 転位によつて酢酸フェノールエステルから合成した *p*-アセチルフェノールのセミカルバゾンを、前記のフェノール性物質から生成してきたセミカルバゾンと混融してみたが、融点降下は認められなかった(融点 198.5°C)。また両者の2,4-ジニトロフェニールヒドラゾンは、クロマトストリップ上で全く同一点に展開(溶媒; ベンゼンナエタノール)することを知つた。これらの事実から、得られたフェノール性物質は *p*-アセチルフェノールであると認定した。一方パーオキシドを含む試料は、これに四錯酸鉛を加えると酸素を発生した。^{註1)} 以上の事実から反応生成物中には *p*-アセチルベンジルヒドロパーオキシドの存在が確認できた。^{註2)}

(b) *p*-アセチル安息香酸 ($\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$)

反応液から抽出された酸性物質(結晶)は、これを水とアルコールから再結晶すると融点 205.5°C の無色針状晶となり、このものは *P*-アセチル安息香酸の文献値(融点 205°C)と一致した。またこのものはヨードホルム反応を呈し、テレフタル酸を生成した(ジメチルエステルとして確認)。更に分子量の測定、元素分析の結果も、ともに *p*-アセチル安息香酸と一致した。したがつて、酸性物質は、*p*-アセチル安息香酸であることが確認できた。

元素分析; 試料 5.244mg.	C. 65.81%	H. 5.17%	O. 29.02%
$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ としての計算値	C. 65.84%	H. 4.91%	O. 29.24%
分子量; 実測値 (ラスト法)	165.0		
計算値	164.17		

1.2 実験結果の考察

Fig. 1 からわかるように、太陽光線の照射によつて、いわゆる“誘導期間”が短くなり、極めて短時間の中に相当多量のパーオキシドが生成してきた。

註1) Criegee のヒドロパーオキシドの検出法

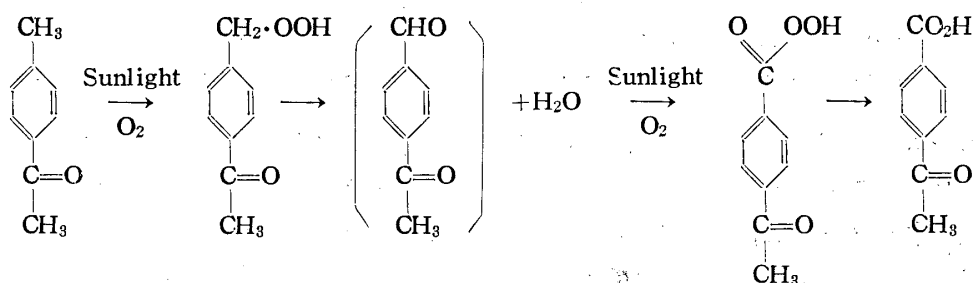
註2) アリル, α -ヒドロパーオキシドは、酸分解によつてフェノール性物質とカルボニル化合物とに分解する。(Kahrash, M. S. : J. Org. Chem. 15 763 (1950))

i) このパーオキサイドはクロマトストリップで展開してみると、反応開始後約30分ですでに三個のスポットが検出でき、しかも長時間反応した試料について行っても同じく三個のスポットしかあらわれなかった。

ii) 反応液中に *p*-アセチルベンツアルデハイドの蓄積は認められなかった。

iii) 反応液中には、反応の初期においてすでに酸性物質が生成してきた。

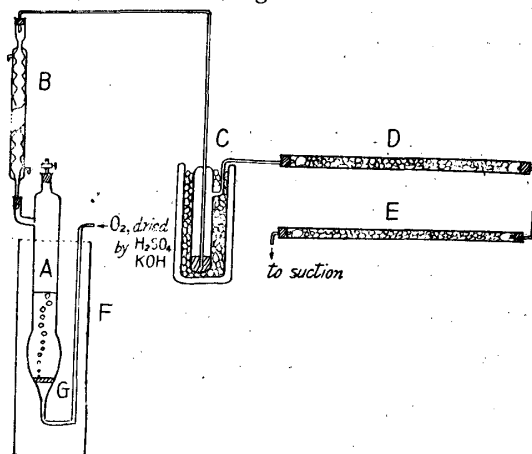
以上の三点から考察すると、この条件下では *p*-アセチルベンツアルデハイドは *p*-メチルアセトフェノンよりも一層速かに酸化を受けることが考えられる。したがって、反応は次に示すように進行するものと推測される。また生成する酸が *p*-アセチル安息香酸だけであることは、この機構を支持するにたりる。



2 加熱下における太陽光線照射を避けての酸化

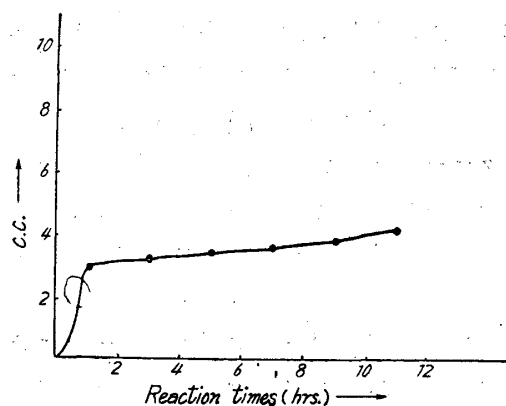
実験には Fig. 3 に示すような装置を用いた。150°C 以上の高温で、*p*-メチルアセトフェノンに酸素または空気を導入すると、酸化が起つて反応液は次第に酸性を示すようになると同

Fig. 3



- A ; Reaction vessel.
- B ; Condensor
- C ; Trap, cooled by mix of ice+NaCl.
- D ; Calcium chloride tube.
- E ; Natron-asbest tube.
- F ; Electric Furnace.
- G ; Porous plate.

Fig. 4



c. c. of 0.1N-NaOH Solution required for acidic Substance in sample 3 c.c.
Reaction temp. 180±5°C Current velocity of air 300~500 c. c./min.

時に、茶褐色を帯びてきた。そして反応液を冷却すると *p*-トルイル酸の結晶が析出してきた。温度 180±5°C で乾燥した空気を、300~500cc/min の速さで通したときの反応液中の酸の

生成状況を示すと Fig. 4 のようである。更に反応温度ならびに反応時間を変えて行つた実験の分析結果は、Table 2 のようである。反応生成物としては、主成分として *p*-トルイル

Table 2

No.	Reaction temp (°C)	Reaction time (hrs.)	Oxidant	P-Methylacetophenone.		p-Toluic acid and p-acetylbenzoic acid. (Solid) (gr.)	Formaldehyde (contains water) (gr.)	Tarry matter (gr.)
				used (gr)	recovered (gr.)			
1	200	2	O ₂	100	72.5	3.4	2.5	14.0
2	180	24	air	100	78.5	6.3	4.0	10.0
3	150	24	air	100	94.0	0.5	0.2	3.0
4	100	24	air	100	non reaction	...	...	...

酸、ホルムアルデハイド、水、その他の酸性成分としては少量の *p*-アセチル安息香酸、テレフタル酸、*p*-クレゾールが生成した。また未反応 *p*-メチルアセトフェノンを経過した後に、茶褐色の中性タール状物質が多量に得られた。このタール状物質を減圧蒸留に付すと、*p*-メチルアセトフェノン、*p*-トルイル酸および構造未知の融点 105~114°C の淡黄色結晶とを生成して、分解してしまつた。

2.1. 反 応 生 物 の 分 析

a) 固体酸性成分すなわち *p*-トルイル酸 ($p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$) と *p*-アセチル安息香酸。

酸性成分はこれを反応液から重炭酸ソーダ水溶液によつて抽出し、抽出液を塩酸で酸性にすると、酸が遊離して白色沈殿が生じた。これをろ別し、水とアルコールから再結晶して融点 176°C の結晶が得られた。既知の *p*-トルイル酸と混融しても融点降下を示さず、ペーパークロマトグラムによつて Rf 値を比較しても全く同値であるから、酸性物質は *p*-トルイル酸であるとした。更に酸の沈殿をろ別したあとのろ液は、これをエーテルで抽出し、抽出物をペーパークロマトグラフ (溶媒; 20%アンモニヤ水飽和n-ブタノール) によつて既知試料との Rf 値の比較をしたところ、*p*-トルイル酸、*p*-アセチル安息香酸、テレフタル酸を定性することができた。他に 1~2 個のスポットを生じることがあるが、定性することはできなかった。一方ろ液に 2,4-ジニトロフェニールヒドラジンの塩酸水溶液を加えると、ヒドラゾンが生成し、このヒドラゾンは既知の *p*-アセチル安息香酸の 2,4-ジニトロフェニールヒドラゾンとクロマトストリップ上で全く同一点に展開した (溶媒; ベンゼン-エタノール)。

b) ホルムアルデハイド (H·CHO)

ホルムアルデハイドは Fig. 2 中のトラップ C 中に蓄積するが、生成した水にとけて水溶液として得られた。この中にデメドンのエタノール溶液を加えて数時間放置すると白色針状結晶を生じた。これをアルコールから再結晶すると、融点 189.5°C の結晶が得られた。

既知のホルマルデメドンと混融しても融点の降下を認めないので、得られた結晶はホルマルデメドンであることが断定でき、したがつて、トラップ C 中に蓄積する物質はホルムアルデハイドであることを確認した。

c) *p*-クレゾール, ($p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$)

重炭酸ソーダ水溶液で抽出したあとの反応液は、これをカ性ソーダ水溶液で抽出し、抽出液を氷冷しながら酸性にすると著しいフェノール臭を発する少量の油状物を遊離した。これを水蒸気蒸留に附したのちエーテルで抽出すると、そのエーテル溶液は塩化第二鉄溶液を紫色に変化した。Koelsch³⁾ のフェノール定性法にしたがつて、エーテル溶液から更にフェノール性成分を少量の20%カ性ソーダ水溶液で抽出した後、抽出液にモノクロール酢酸の50%溶液を加えて温浴上で約一時間加熱し、冷却して酸性にすると、融点 135°C の白色針状結晶が微量得られた。これを *p*-トルイデンから合成した *p*-クレゾールの *p*-クレゾキシ酢酸の結晶と混融しても、融点の降下が認められないので、フェノール性物質は *p*-クレゾールであることを確認した。

d) タール状物質

未反応の *p*-メチルアセトフェノンを減圧蒸留で留出した後のタール状物質は、これを5倍量のベンゼンにとかし、更にカ性ソーダ水溶液とともに良く振つて酸ならびにフェノール性物質を完全にのぞいた。ボウ硝をもちいて乾燥したのち、減圧蒸留に付した。Table 2 に示すような各種の酸化条件下に生成したタール状物質は、それぞれ非常に類似した分留結果を示すので、Table 2 実験 No.2, の反応条件下に生成したタール状物質 (10.0gr) についての分留結果を挙げるに止める (Table 3)。なお減圧蒸留中は、絶えず毛細管から炭酸ガスを通し、蒸留中に酸化が起ることを防いだ。各留分を分析したところ、第1留分は融点 205°C のセミカ

Table 3

Fraction	Boiling point $^\circ\text{C}/5\text{mm}$	Distillate (gr)		Component
1	80~100	0.7	pale yellow	<i>p</i> -methylacetophenone.
2	100~150	1.0	pale yellow	<i>p</i> -methylacetophenone + unknown.
3	150~200	3.0	brown	<i>p</i> -toluic acid + unknown.
4	residue	—	dark brown	—

ルバゾンをつくり、合成 *p*-メチルアセトフェノンのセミカルバゾンと混融しても、融点の降下を認めないので、*p*-メチルアセトフェノンであることを知つた。第2留分は粘性の大きな油状物質であつて、僅かに *p*-メチルアセトフェノンを含有している。クロム酸で加熱酸化したところ大部分酸化されて、テレフタル酸と *p*-アセチル安息香酸とを生成した。少量であつたため定性できなかつた。第3留分は、各留分のうちで最も大量で酸性物質を含有し、エーテルを加えてとかした後重炭酸ソーダで抽出して、*p*-トルイル酸であることを確認した (混融試験並びにペーパークロマトによる)。酸性物質をのぞいたエーテル溶液は、エーテルを追出した後更に減圧蒸留に附したところ、新たに Table 4 に示すような留分を与えた。かようにして生じた各留分を分析したところ第1留分は殆んど大部分が *p*-メチルアセトフェノンであり、第2留分にも少量の *p*-メチルアセトフェノンが含有されていた。第3留分と残分とは冷却すると酸性物質とともに中性の結晶を析出した、この結晶のうち酸性物質は *p*-トルイル酸

Table 4

Fraction	Boiling point °C/5mm	Distillate (gr)		Component
1	80~100	0.6	pale yellow	p-methylacetophenone.
2	100~150	0.4	pale yellow	p-methylacetophenone. + unknown
3	150~200	2.7	brown	p-toluic acid. + unknown
4	residue	—	dark brown	—

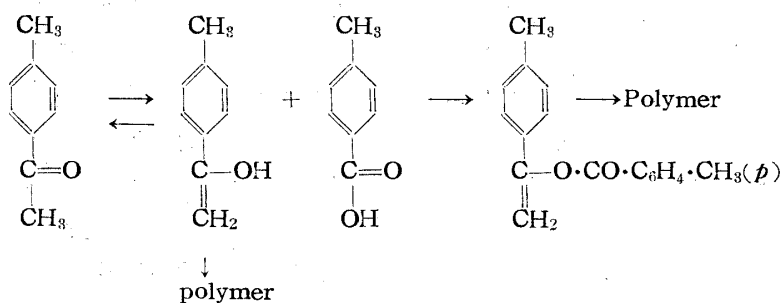
であつたが (混融, ならびにペーパークロマトによる), 中性の淡黄色の結晶は石油エーテルで再結晶を繰返しても融点 $105\sim114^{\circ}\text{C}$ で融点の範囲が不正確で分子量をラスト法によつて測定しても $280\sim330$ の間で一定値を示さない。従つてこの物質は混合物と推定されるが, クロム酸で硫酸酸性下に長時間加熱酸化すると, テレフタル酸を生成した。

上記の各種の実験結果から, 筆者らはタール状物質は酸化生成物であるところの *p*-トルイル酸と *p*-メチルアセトフェノンとの反応生成物ではないかという疑問を抱き, 次の実験を行った。すなわち, 三ツロフラスコに炭酸ガス導入管, 温度計, 冷却管をつけ *p*-メチルアセトフェノンと *p*-トルイル酸とを入れて温度を 200°C に保ち, 常に少量の炭酸ガスを導入管から送り込み, 反応液と空気とが接触しないように留意した。その結果, 反応液は実験開始後直ちに黄色に変わり, 次第に茶褐色を帯びてきた。約2時間で内容物は, 黒褐色を呈するようになった。内容物を冷却し, ベンゼンを加えてカ性ソーダ水溶液とともによく振り, 完全に酸を除いて水洗, ボウ硝で乾燥した。ベンゼンおよび未反応 *p*-メチルアセトフェノンを留去し, 残つたタール状物質を分溜した。分溜結果は Table 5 に示すようであつた。

Table 5

Fraction	Boiling Point °C/5mmHg	Distillate (gr)		Component
1	~150	0.5	pale yellow	p-methylacetophenone.
2	150~200	0.9	brown	p-toluicacid + unknown
3	residue	—	carbonized	—

この結果 *p*-メチルアセトフェノンと *p*-トルイル酸との熱反応の結果生成したタール状物質と, 先に *p*-メチルアセトフェノンを高温空気酸化したときに生成したタール状物質とは, 全



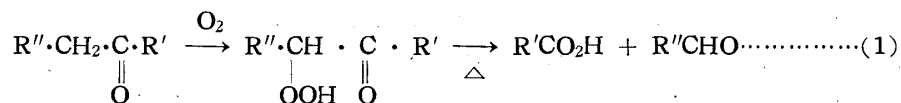
く同じ挙動を示すことが判つた。したがつて、*p*-メチルアセトフェノンの酸化途中に生成するタール状物質は、恐らく次に示すような機構によつて *p*-メチルアセトフェノンの一部がエノール化し、その結果生成した重合物であろうと推定した。

e) 炭酸ガス

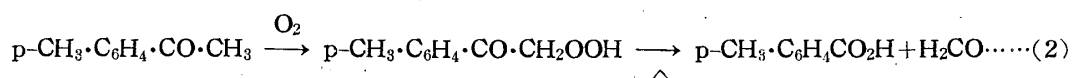
酸素を用いて *p*-メチルアセトフェノンを酸化し、反応後の流出ガスを水酸化バリウム溶液中に通すと次第に白沈を生じる。そこで流出ガス中に炭酸ガスの生成が認められた。

2.2. 実験結果の考察

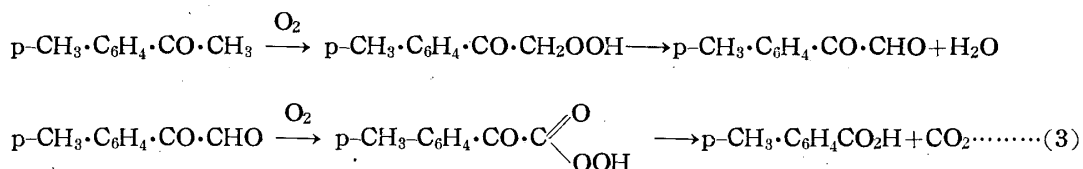
脂肪族ケトンの自働酸化についての研究は Rieche⁵⁾, Waters⁶⁾, Fuson⁷⁾, Scharp⁸⁾, Pritz⁹⁾らによつて行われているが、これら研究者によつて検討されたケトンはすべて $R'' \cdot CH_2 \cdot C \cdot R'$ ($R', R'' \neq H$) の構造を持つものである。反応の第一段階において、 α -ケトヒドロパーオキシドが生成し、これが分解して1モルの酸と1モルのアルデハイドとを生成することを主張している点では、完全に各研究者らは一致している。これは(1)式のように書きあらわすことができる。



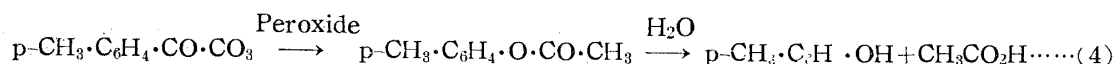
筆者らの実験においては、主反応生成物として *p*-トルイル酸ならびにホルムアルデハイドが生成することから、*p*-メチルアセトフェノンの加熱下における自働酸化は、(2)式のように書きあらわすことができる。



また反応生成物として炭酸ガスが生成してくるが、これは第一級ヒドロパーオキシドは熱に対して不安定であり、直ちにアルデハイドと水とに分解することはよく知られているから、次の(3)式に示すような反応によつて生成するものと推測される。



p-クレゾールの生成に関しては、アリルアルキルケトンに対するパーオキシドの作用に関する Fries らの研究¹⁰⁾ があり、アリルアルキルケトンパーオキシドによつて、常温附近でフェノールのエチルエステルを生成することが知られている。したがつて、(4)式のように *p*-メチルアセトフェノンが反応液中に生成したパーオキシドと反応して *p*-クレゾールが生成したものと思われる。



3 要 約

1). 太陽光線照射の下では, *p*-メチルアセトフェノン¹⁾は常温で酸素によつてほぼ定量的に *p*-アセチル安息香酸を生成する。これは *p*-アセチル安息香酸の新しい合成法として興味あるものと思われる¹¹⁾。

2) 太陽光線照射を避けて, 高温 (150~200°C) で *p*-メチルアセトフェノンを酸素によつて酸化すると, *p*-メチルアセトフェノンは酸化され *p*-トルイル酸, ホルムアルデヒド, 水, 酸ガスなどを生成するとともに, タール状物質を附随する。このタール状物質は *p*-メチルアセトフェノンのエノール化の結果生成した重合物であると考えられる。

Résumé

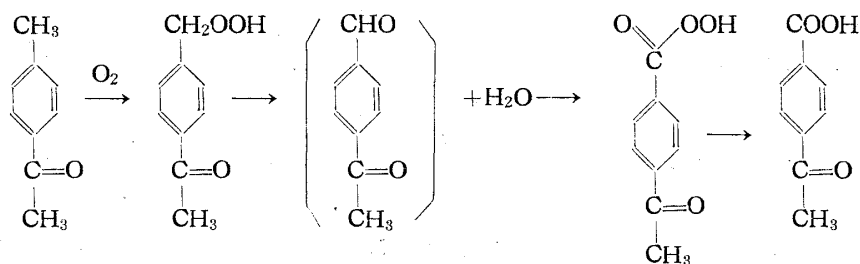
In the previous of this series, it has been reported that when *p*-cymene was oxidized by molecular oxygen under pressure, terephthalic acid was produced, accompanied by small quantities of *p*-methylacetophenone, and that the yield of *p*-methylacetophenone was raised according to conditions. From these facts, we have postulated that *p*-methylacetophenone may play a part in these reactions, therefore it is desirable to investigate a reaction mechanism of oxidation of *p*-methylacetophenone which can be assumed as an intermediate of oxidation of *p*-cymene.

In the present work, *p*-methylacetophenone was oxidized by molecular oxygen under the following conditions :

- a) activated by sunlight without heating.
- b) activated by heating (150-200°C) only.

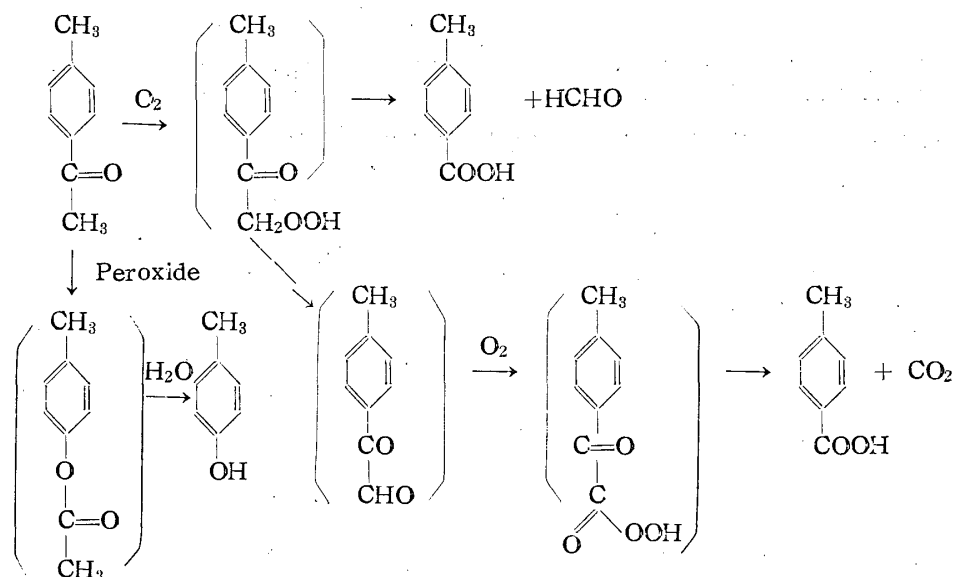
The results of experiments may be summarized as follows:

1) Under condition a), *p*-methylacetophenone is oxidized more rapidly than are toluene, *p*-cymene, and *p*-tert-butyltoluene, and produces *p*-acetylbenzoic acid in good yield—it is interesting as a new synthetic method of *p*-acetylbenzoic acid. And the reaction probably may be represented in the following scheme :

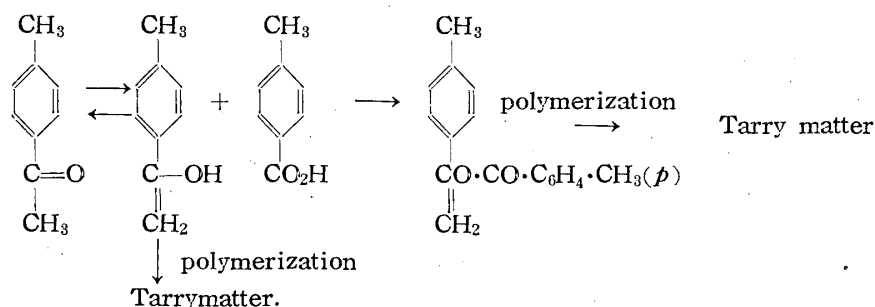


2) Under condition b), *p*-methylacetophenone is oxidized to produce mainly *p*-toluic acid in which a trace of *p*-acetylbenzoic acid is contained, formaldehyde and tarry matter. Besides these products, the presence of small quantities of carbon

dioxide and trace of p-cresol are confirmed. The formation of these products described above, appears to take place in accordance with a reaction of the type :



Especially, the formation of tarry matter may be explained as the result of enolisation of p-methylacetophenone and also may occur in certain cases as a side reaction by the interaction of p-toluic acid on p-methylacetophenone :



文 献

- (1) 後藤, 丸山; 木材研究 **13** 293 (1954).
- (2) Kahrasch, M. S. et al.; J. Org. Chem. **17** 207 (1952).
- (3) Koelsch, C. F.; J. Am. Chem. Soc. **53** 304 (1931).
- (4) Wheland, G. W.; "Advanced Organic Chemistry" p. 594 (1949).
- (5) Rieche, A.; Angew. Chem. **50** 520 (1937).
- (6) Robertson, A. and waters, W. A.; J. Chem. Soc. **1948** 1574.
- (7) Fuson, R. C, and Jackson, H. L.; J. Am. Chem. Soc. **72** 1637 (1950).
- (8) Scharp, D. B., Patton, L. W. and Witcomb, S. E.; J. Am Chem. Soc. **73** 5600 (1951).
Scharp, D. B. Patton, L. W. and Moorhead, A. D.; ibid **74** 1802 (1952).
- (9) Pritzkow, W.; Ber **87** 1668 (1954).

- (10) Fries, S. L. and Miller, A. ; J. Am. Chem. Soc. **72** 2311 (1950), J. Am. Chem. Soc. **71** 14 (1949), J. Am. Chem. Soc. **73** 3968 (1951).
Marker, R. E. and Co-workers ; J. Am. Chem. Soc. **62** 525, 2543 (1940).
Karrer, P. und Schneider, L. ; Helv. Chim. Acta. **30** 859 (1947).
Doering, W. E. and Dorfmann, E. ; J. Am. Chem. Soc. **75** 5595 (1953).
Criegee, R. ; Ann. **560** 127 (1948).
- (11) Hearme, G. W., Evans, T. W., Buils, V. W. and Schwarzer, C. G. ; Ind. Eng. Chem. **47** 2311 (1955).