

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

NOUVELLE MÉTHODE PREPARATIVE DE L'ACIDE AMINO-MÉTHYLPHOSPHONIQUE, AMINOISOPROPYLPHOSPHONIQUE AINSI QUE IMINOBIS (MÉTHYLENEPHOSPHONIQUE)

W. Szczepaniak^a; K. Kuczynski^a

^a Department d'Analyse Instrumentale, Institut de Chimie, Université A. Mickiewicz, Poznan, Pologne

To cite this Article Szczepaniak, W. and Kuczynski, K.(1979) 'NOUVELLE MÉTHODE PREPARATIVE DE L'ACIDE AMINO- MÉTHYLPHOSPHONIQUE, AMINOISOPROPYLPHOSPHONIQUE AINSI QUE IMINOBIS (MÉTHYLENEPHOSPHONIQUE)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 7: 3, 333 — 337

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647908077490

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908077490>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

NOUVELLE MÉTHODE PREPARATIVE DE L'ACIDE AMINO-MÉTHYLPHOSPHONIQUE, AMINOISOPROPYLPHOSPHONIQUE AINSI QUE IMINOBIS (MÉTHYLENEPHOSPHONIQUE)†

W. SZCZEPANIAK et K. KUCZYŃSKI

*Department d'Analyse Instrumentale, Institut de Chimie, Université A. Mickiewicz
Grunwaldzka 6,60-780 Poznań, Pologne*

(Received March 5, 1979)

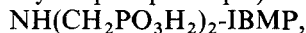
Aminomethylphosphonic, aminoisopropylphosphonic and iminobis(methylenephosphonic) acids were obtained by catalytic hydrogenation of the *N*-benzyl aminoalkylphosphonic acids. The reduction occurs with quantitative yields and pure acids are easily isolated.

Nous avons obtenu l'acide aminométhylphosphonique, l'acide aminoisopropylphosphonique et l'acide iminobis(méthylène-phosphonique) par hydrogenation catalytique des acides *N*-benzyl aminoalkylphosphoniques. Ces réactions de réduction se distinguent par leur rendement quantitatif et l'isolement simple des acides à l'état pur est simple.

INTRODUCTION

Les possibilités de synthèse des principaux acides aminophosphoniques se multiplient systématiquement, mais pas dans le même rapport pour chacun d'entre eux.

S'il n'existe que quelques méthodes qui permettent d'obtenir l'acide aminoisopropylphosphonique $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3\text{H}_2$ -AIPP ainsi que l'acide iminobis(méthylène-phosphonique)



il existe plusieurs façons d'effectuer la synthèse de l'acide aminométhylphosphonique



L'AMP a été obtenu la première fois^{1,2} par la réaction des *N*-hydroxyméthylamides d'acides carboxyliques avec du trichlorure de phosphore suivie par l'hydrolyse. Le remplacement du trichlorure de phosphore par du phosphite triéthylique donne aussi de l'AMP.³ Selon la méthode de Chavane⁴ on obtient l'AMP en hydrolysant les esters formés dans la réaction de la *N*-bromoéthylphthalimide avec le phosphite dialkyle monosodique^{5,6} ou avec du phosphite triéthylique.⁷ La précipitation du complexe de plomb avec l'AMP puis sa décomposition, permet d'augmenter

légèrement le rendement de cette méthode.⁸ Un autre groupe de méthodes permet d'arriver à l'AMP, par l'hydrolyse des esters résultants de l'ammonolyse d'halogénométhylphosphonates dialkyls.⁹⁻¹¹ Chambers et Isbell¹² ont proposé la synthèse de l'AMP par la dégradation de Curtius, des phosphonoacétylhydrazides diéthyliques substitués. Moedritzer¹³ a obtenue l'AMP à partir de l'acide *t*-butylamnométhylphosphonique ou de son ester diéthylique par élimination d'isobutylène. Peu de méthodes permettent d'obtenir de l'AIPP. Selon la première, on hydrolyse l'ester formé dans la réaction de l'ammoniaque, de l'acétone et du phosphite diéthylique.^{14,15} L'hydrolyse de l'aminoisopropylthiophosphonate diéthylique,¹⁶ ainsi que la réaction de Curtius sur le 2-méthyl,2-phosphonopropionate triéthylique,¹⁷ conduisent également à l'AIPP.

La synthèse de l'IBMP (ou de ses sels) peut être effectuée de plusieurs façons. Prat et Bourgeois¹⁸ furent les premiers à obtenir le sel ammonique d'IBMP, par la réaction du dichlorure d'acide chlorométhylphosphonique avec l'ammoniaque. La réaction entre le phosphite diéthylique, le formaldéhyde et l'ammoniaque mène à l'ester dont l'hydrolyse donne de l'IBMP sous forme de masse vitreuse.¹⁹ Cette forme de l'acide ainsi que son sel disodique cristallin, étaient synthétisés par la méthode de Prat, en appliquant l'échangeur d'ions pour la séparation des produits de la réaction.²⁰

† Les méthodes de préparation des acides aminophosphoniques sont reprises sous les nrs P-206980, P-206981, P-27343 au Bureau polonais des Brevets.

Quelques méthodes récemment décrites mènent à l'IBMP pur et sous forme cristalline. Moedritzer a proposé l'hydrolyse de *t*-butyliminobis (méthylène phosphonate) tétraéthylrique²¹ avec l'élimination simultanée d'isobutylène. Selon le deuxième procédé, on soumet à une réduction électrochimique l'acide nitrilotri(méthylène phosphonique).²² Comme on l'a rapporté dernièrement, la dégradation de ce dernier en présence d'acide sulfurique²³ et la désamination de l'acide hydrazine *NN*-bis(méthylène phosphonique) par HNO_2 ^{24,25} conduisent aussi à l'IBMP.

Les essais de synthèse de l'AMP et de l'IBMP dans les réactions de Mannich, entre des quantités stoechiométriques d'ammoniaque, de formaldéhyde et d'acides phosphoreux ne donnent pas de résultats satisfaisants,²⁶ car il est très difficile de séparer les produits de la réaction qui forment un mélange d'acides avec l'azote mono, di et tri-substitué.

Les synthèses de l'AMP, de l'AIPP et de l'IBMP qui ont été présentées ci-dessus, se caractérisent non seulement par des rendements en général bas, mais mènent aussi souvent à des produits qui sont difficiles à isoler.

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans la suite de ce mémoire, nous présentons une nouvelle méthode de préparation de l'AMP de l'AIPP et de l'IBMP, qui est basée sur l'hydrogénation catalytique des acides *N*-benzyl aminoalkylphosphoniques. Nous avons obtenu les dérivés benzyliques soit par la réaction de Mannich, soit par l'échange du groupe carboxylique en phosphonique.

Acide Aminométhylphosphonique $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (AMP)

Ce composé a été obtenu par l'hydrogénation catalytique de l'acide *NN*-dibenzyl aminométhylphosphonique DBAMP, préparé suivant deux méthodes. Selon la première on hydrolyse l'ester obtenu dans la réaction de Mannich entre la dibenzylamine, le formaldéhyde et le phosphite diéthylique. Le deuxième procédé consiste en échange du groupe carboxylique par le groupe phosphonique, ceci par réaction du trichlorure de phosphore et d'acide phosphoreux, sur l'acide *NN*-dibenzyle aminoacétique DBAA, avec un rendement quantitatif. Ce dernier fut préparé à l'aide de dibenzylamine et d'acide monochloroacétique.

Le changement du groupe carboxylique en phosphonique observé la première fois par Krüger,²⁷ est assez inattendu. D'habitude, sous des conditions semblables, les acides carboxyliques forment des acides 1-hydroxy 1,1-diphosphoniques. Comme nous l'avons démontré, une série de dérivés dibenzyliques d'acides aminoalkylcarboxyliques, subissent un échange de groupe en concordance avec l'observation de Krüger.

DBAMP obtenu par deux méthodes était identique. La réduction de sa solution aqueuse donne de l'AMP avec un excellent rendement. Le schéma réactionnel peut s'écrire de la façon suivante:

L'Acide Aminoisopropylphosphonique $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (AIPP).

Pour obtenir de l'AIPP, nous sommes parti de l'acide *N*-benzyle aminoisopropylphosphonique BAIPP, préparé par l'hydrolyse de son ester diéthylique, facilement accessible par la réaction de Mannich entre du benzylamine, de l'acétone et du phosphite diéthylique. L'emploi du dibenzylamine n'est pas ici nécessaire, car l'encombrement stérique résultant de l'utilisation de l'acétone a la place du formaldéhyde défavorise la disubstitution de l'azote. La solution aqueuse de BAIPP soumise à la réduction, mène à l'AIPP avec un rendement presque quantitatif.

Au fait de l'obtention de l'AIPP sous forme hydratée les points, de fusion publiés ne sont pas identiques. Les nôtres s'accordent avec ceux de Berry.¹⁷

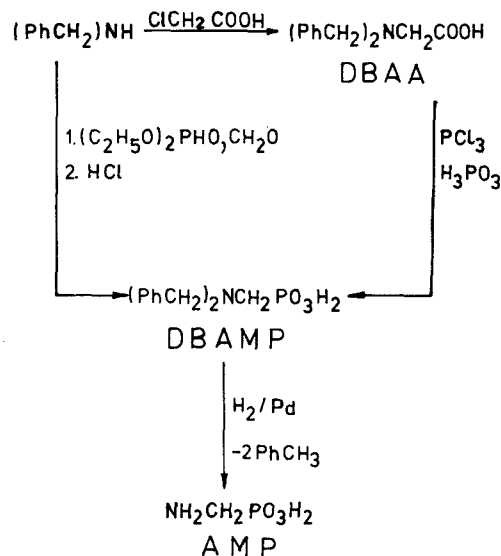


SCHÉMA 1 Le schéma de la synthèse de l'AMP

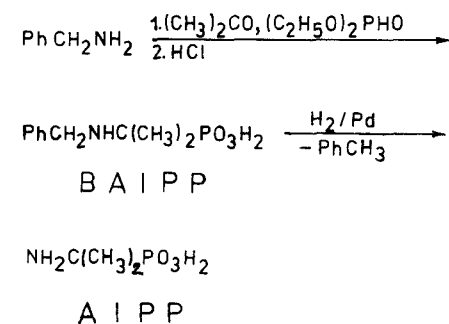


SCHÉMA 2 Le schéma de la synthèse de l'AIPP

L'Acide Iminobis(méthylènéphosphonique)
 $\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ IBMP.

L'IBMP s'obtient quantitativement par la réduction de la solution aqueuse de l'acide *N*-benzyle iminobis(méthylènéphosphonique) BIBMP dont la synthèse, par la réaction de Mannich à été récemment décrite.²⁶ Comme nous l'avons démontré précédemment,²⁸ l'échange du groupe carboxylique en phosphonique dans l'acide *N*-benzyle iminodiacétique BIDA offre une nouvelle voie d'accès vers BIBMP. Les acides obtenus par les deux procédés décrits sont identiques.

Etant donné que la solubilité de BIBMP dans l'eau augmente avec le pH, il est préférable de remplacer l'acide par son sel disodique afin de préparer une plus grande quantité de IBMP. Ce procédé donne aussi de l'IBMP pur, cristallin, mais les rendements sont ici inférieurs.

Les méthodes que nous avons présentées ci dessus sont faciles à mettre en oeuvre et se caracté-

térisent par le rendement quantitatif à l'étape de réduction. Notons, que le toluène est le seul sous-produit dans le milieu réactionnel ce qui permet d'obtenir des acides très purs. Le fait que AMP, AIPP et IBMP n'absorbent pratiquement pas dans l'UV permet de déterminer simplement la fin de la réaction. De fortes bandes dues à la présence des noyaux benzeniques dans les molécules d'acides précurseurs disparaissent durant la réduction (dégagement du toluène). Le spectre UV (200-300 nm) de la solution contenant des aminoacides phosphoniques purs a l'aspect d'une courbe sans bandes distinctes qui approche de zéro d'absorption.

Les analyses élémentaires des produits décrits et leurs points de fusion sont repris dans le Tableau I.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

Les analyses élémentaires ont été faites sur l'appareil Perkin Elmer 240.

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide de l'appareil Boetius PHMK (VEB Analytik Dresden). Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide de l'appareil Specord UV-VIS (Carl Zeiss Jena).

Préparations

Acide NN-dibenzyle aminoacétique DBAA. 9.86 g (0.05M) de dibenzylamine dans 30 ml d'éthanol sont mélangés avec 7.09 g (0.075M) d'acide monochloroacétique, dissous dans 38 ml de 2 M NaOH, et chauffés à reflux. Après deux heures, on ajoute 25 ml de 2 M NaOH et on continue le chauffage pendant trois heures. La solution est concentrée sous vide et acidifiée avec 11 ml de 12M HCl. L'acide qui précipite durant quelques heures est ensuite recristallisé dans l'eau. On recolle 7.58 g de DBAA (rdt 59.4%).

Acide NN-dibenzyle aminométhylphosphonique DBAMP. Par échange du groupe carboxylique en phosphonique: 5.11 g (0.002M) de DBAA, 3.28 g (0.04M) de H_3PO_3 et 40 ml de chlorobenzène sont placés dans un tricol équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome. Le tricol est protégé contre tout accès d'humidité. Les composants sont chauffés dans un bain d'huile dont la température est maintenue aux environs de 100°C. On ajoute goutte à goutte 5.5 g (0.04M) de PCl_3 et on chauffe le mélange encore pendant deux heures, en agitant constamment et efficacement. Après refroidissement on introduit avec précaution 50 ml d'eau et on chauffe pendant 15 min. en agitant. La phase aqueuse est séparée et la phase organique lavée avec quelques portions d'eau. Les eaux de lavage et la phase aqueuse sont ensuite concentrées jusqu'à 30 ml et portées au réfrigérateur. Le précipité qui se forme assez vite est alors lavé à l'éthanol et recristallisé dans 0.5 M HCl. On recueille 5.63 g de DBAMP (rdt 96.7%).

Par la réaction de Mannich: dans un tricol plongé dans un bain-marie à 95–100°C. muni d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on place 39.6 g (0.02M) de dibenzylamine et 27.6 g (0.2M) de phosphite diéthylique. Pendant une heure on introduit en agitant 41 g de formaleine

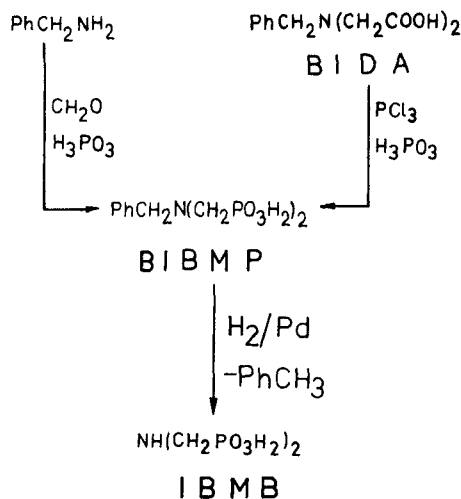


SCHÉMA 3 Le schéma de la synthèse de l'IBMP

TABLEAU I
Poids moléculaires, points de fusion et analyses élémentaires des acides obtenus

ACIDE	P.M.	P.F. °C	Calc. %				Tr. %			
			C	H	N	P	C	H	N	P
DBAA $C_{16}H_{17}NO_2$	255.31	181°C	75.26	6.71	5.48		75.22	6.70	5.45	
DBAMP $C_{15}H_{18}NO_3P$	291.28	243°C	61.85	6.23	4.82	10.64	61.80	6.20	14.81	10.60
BAIPP $C_{10}H_{16}NO_3P$	229.22	223°C	52.40	7.04	6.11	13.52	52.35	7.05	6.15	13.50
BIDA $C_{11}H_{13}NO_4$	223.22	205°C	59.18	5.87	6.28		59.25	5.90	6.19	
BIBMP $C_9H_{15}NO_6P_2$	295.17	247°C	36.62	5.12	4.75	20.99	36.60	5.12	4.77	21.03
AMP CH_6NO_3P	111.05	284°C	10.45	5.45	12.62	27.90	10.85	5.43	12.59	27.90
AIPP (monohydrate) $C_3H_{12}NO_4P$	155.1	273–3°C	23.23	6.50	9.03	19.97	23.24	6.56	8.99	19.95
IBMP $C_2H_9NO_6P_2$	205.05	237°C	11.71	4.42	6.83	30.32	11.67	4.39	6.86	30.30

* 258°C^{14,15}, 274–5°C¹⁷.

(37% sol. aq.) et après deux heures de chauffage au bain-marie, la formation de l'ester est achevée. On ajoute alors 100 ml d'HCl concentré et l'hydrolyse est maintenue 7 heures à reflux. La solution est évaporée et diluée successivement quelques fois pour éliminer l'excédent d'HCl. On dissout le résidu huileux dans une quantité minimale d'eau bouillante et après refroidissement on précipite l'acide avec du méthanol. Après recristallisation dans 0.5 M HCl, on obtient 41.9 g de DBAMP (rdt 71 %).

Acide N-benzyle aminoisopropylphosphonique BAIPP. Dans un tricol muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant, on met 53.6 g (0.5 M) de benzylamine, 138.1 g (1 M) de phosphite diéthylique. En agitant, au moyen de l'ampoule à brome on verse pendant une heure 116 g (2 M) d'acétone, à une température ambiante. Le mélange réactionnel est chauffé pendant deux heures au bain-marie à 70°C et les deux heures suivantes au bain-marie bouillant. L'excédent d'acétone est distillé et la solution chauffée pendant 8 heures à reflux avec 200 ml d'HCl concentré. Par évaporations et dilutions successives, on obtient un résidu huileux qui est placé dans le réfrigérateur pendant deux jours ou une lente cristallisation se produit. Le dépôt est lavé à l'acétone et séché. Deux cristallisations successive dans l'éthanol aqueux, mènent au produit pur. On obtient 32.3 g de BAIPP (rdt 28.2 %).

Acide N-benzyle iminodiacétique BIDA. Obtenu selon la procédure rapportée par Chase et Downer.²⁹

Acide N-benzyle iminobis (méthylène)phosphonique BIBMP. Par l'échange du groupe carboxylique en phosphonique: 8.92 g (0.04 M) de BIDA, 6.5 g (0.08 M) de H_3PO_3 et 80 ml de chloro-

benzene sont introduits dans un tricol protégé contre l'accès de l'humidité ambiante, équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome. Après chauffage dans un bain d'huile (100°C), on ajoute en 30 min., goutte à goutte 10.9 g (0.08 M) de PCl_3 en agitant énergiquement. Deux heures de chauffage sont encore nécessaires pour terminer la réaction. Après refroidissement, on verse avec précaution 50 ml d'eau et on chauffe encore pendant 15 min. La séparation de la phase organique est suivie de son lavage à l'eau. Les eaux de lavage et la phase aqueuse sont ensuite rassemblées et concentrées sous vide jusqu'à 40 ml. Après quelques heures, le dépôt est filtré, lavé à l'éthanol et cristallisé dans l'éthanol aqueux. On recueille 11.27 g de BIBMP (rdt 95.5 %).

Par la réaction de Mannich: selon la procédure décrite par Moedritzer.²⁶

La réduction. Mode opératoire utilisée: la réaction est effectuée dans un tricol muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'un capillaire plongé dans la solution. L'appareil est chauffé par un bain-marie porté à (90–100°C) quand le chauffage commence, on dissout en agitant l'acide soumis à la réduction dans une quantité minimale d'eau. On ajoute ensuite une suspension de catalyseur (10% Pd sur le carbone) dans l'eau et après l'évacuation de l'air avec un courant d'azote on laisse passer l'hydrogène par une capillaire plongée dans la solution (10–50 ml à la min.). Une agitation modérée prévient la sédimentation du catalyseur. La réaction est terminée lorsque la solution n'absorbe plus en UV. Après la séparation du catalyseur et la concentration sous vide, on obtient un précipité qui est purifié par cristallisation dans l'éthanol aqueux et séché à 80°C.

Les spectres d'absorption en UV: 5 ml de solution, prise directement dans le tricol, sont chauffés jusqu'à l'ébullition. Après la séparation du catalyseur et refroidissement on effectue le spectre entre 200 et 300 nm.

Les produits de la réduction. Suivant la procédure décrite à-dessus nous avons obtenu:

- 1) l'acide aminométhylphosphonique AMP—5.37 g d'AMP (rdt 96.7%), en réduisant pendant 5h la solution de 14.55 g de DBAMP dans 1800 ml d'eau 5 g de 10% Pd/C
- 2) l'acide aminoisopropylphosphonique AIPP—9.75 g d'AIPP (rdt 96.7%), en réduisant pendant 5h la solution de 14.9 g de BAIPP dans 300 ml d'eau, avec 3 g de 10% Pd/C
- 3) l'acide iminobis (méthylénephosphonique) IBMP—20.05 g d'IBMP (rdt 97.8%), en réduisant pendant 6h 29.52 g de BIBMP dans 1600 ml d'eau, avec 5 g de 10% Pd/C—18.08 g d'IBMP en réduisant pendant 6h 33.91 g de BIBMP-Na₂ dans 250 ml d'eau, avec 5 g de 10% Pd/C; dans ce cas, après l'acidification avec 33.5 ml de 6 M HCl, trois cristallisations sont nécessaires pour obtenir un produit pur.

REFERENCES

1. M. Engelmann et J. Pikl (to E. I. du Pont de Nemours and Company) (8.12.1943); *Chem. Abstr.*, **37**, 3261 (1943).
2. J. Pikl (to E. I. du Pont de Nemours and Company), U.S. Patent 2, 328, 358 (31.08.1944); *Chem. Abstr.*, **38**, 754 (1944).
3. B. E. Ivanov, S. S. Krokhina, et A. V. Chernova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, 606 (1968).
4. V. Chavane, *Compt. Rend.*, **224**, 406 (1947).
5. V. Chavane, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 774 (1948).
6. V. Chavane, *Ann. Chim.*, [12], **4**, 372 (1949).
7. S. G. Warren, *J. Chem. Soc. (C)*, 1349 (1966).
8. M. E. Chalmers et G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5278 (1953).
9. M. I. Kabachnik et T. Ya. Medved, *Izvest. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, 635 (1959).
10. M. I. Kabachnik et T. Ya. Medved, *Sintezy Org. Soedinenii Preparatov Shornik* **2**, 12 (1952).
11. M. I. Kabachnik et T. Ya. Medved, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 95 (1951).
12. J. R. Chambers et A. F. Isbell, *J. Org. Chem.*, **29**, 832 (1964).
13. K. Moedritzer, *Synth. React. Met.-Org. Chem.*, **2**, 317 (1972).
14. T. Ya. Medved et M. I. Kabachnik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **84**, 717 (1952).
15. T. Ya. Medved et M. I. Kabachnik, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 314 (1954).
16. M. I. Kabachnik, T. Ya. Medved, et T. A. Mastryukova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **92**, 959 (1953).
17. J. P. Berry et A. F. Isbell, *J. Org. Chem.*, **37**, 4396 (1972).
18. J. Prat et L. Bourgeois, *Mém. Services Chim. État* **34**, 393 (1948).
19. K. A. Petrov, F. L. Maklyayev, et N. K. Bliznyuk, *Zh. Obshch. Khim.*, **29**, 591 (1959).
20. B. Budesinsky et K. Haas, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **29**, 1006 (1964).
21. K. Moedritzer, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **3**, 75 (1973).
22. J. Wagenknecht, *ibid.*, **4**, 567 (1974).
23. N. V. Tsirulnikova, T. M. Sushitskaya, T. P. Konopleva, et V. Ya. Temkina, U.S.S.R. Patent 595, 331 (28.02.1978); *Chem. Abstr.*, **88**, 191058 (1978).
24. N. V. Tsirulnikova, T. M. Sushitskaya, et V. Ya. Temkina, U.S.S.R. Patent 582258 (3.11.1977); *Chem. Abstr.*, **88**, 89845 (1978).
25. T. M. Sushitskaya, N. V. Tsirulnikova, et V. Ya. Temkina, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 215 (1978).
26. K. Moedritzer et R. R. Irani, *J. Org. Chem.*, **31**, 1603 (1966).
27. F. Krüger et L. Bauer, *Chem. Ztg.*, **96**, 691 (1972).
28. W. Szczepaniak et K. Kuczynski, *Chem. Anal.*, **23**, 273 (1978).
29. B. H. Chase et A. M. Downer, *J. Chem. Soc.*, 3874 (1954).