

## Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

## Kinetische Untersuchung zur Oxidation von Sulfhydrylverbindungen im heterogenen System durch Reaktionsspektren und Extinktionsdiagramme\*

### Summary

In the reaction of the aromatic mercaptan, 4-mercapto acetanilide in neutral and alkaline medium, it can be shown on the basis of the reaction spectrum and the spectrum of 4-hydroxy acetanilide that substitution reactions do not take place. From mass spectra it is evident that oxidation to disulfide occurs which is followed by the precipitation of the disulfide as fine needle-shaped crystals. The E- and EDQ-diagrams show that the reaction is not uniform, but consists of two reaction steps. The first step is the oxidation and the second the precipitation.

Although the reaction is heterogenous, the E-, EDQ- and LL-diagrams could be used for the kinetic analysis of the reaction.

For mercaptan, disulfide solution and disulfide precipitate concentration-time curves are obtained from which the spectrum of the disulfide in solution is reconstructed.

Ziel dieser Arbeit ist die nähere Untersuchung der Zersetzung von Mercaptoacetanilid (MA) mit Hilfe von Reaktionsspektren, Extinktions-Extinktions-Diagrammen und weiteren Auswertungsverfahren<sup>4-6</sup>. Diese Verbindung wurde gewählt, da die Entscheidung, welche der genannten Reaktionen stattfinden, hier durch den Ausschluß der  $\beta$ -Eliminierung vereinfacht ist und wegen des aromatischen Charakters für die photometrischen Methoden geeignete, gut strukturierte UV-Spektren vorliegen. Mit diesen Methoden sollten nähere Aussagen zum Reaktionsmechanismus gewonnen werden. In Annäherung an den physiologischen pH wurde ein Puffer pH 7,5 als Reaktionsmedium verwendet.

### Einleitung

Bei kinetischen Untersuchungen des chemischen Verhaltens von SH-Verbindungen, insbesondere bei biochemischen Modellreaktionen, treten störende Nebenreaktionen auf<sup>1-3</sup>. Es kann sich hierbei im wesentlichen handeln um

1. Oxidation zum Disulfid,
2.  $\beta$ -Eliminierung zum Olefin,
3. Substitution zum entsprechenden Alkohol.

\* Eingegangen am 14. April 1972

<sup>1</sup> T. C. BRUCE und ST. J. BENKOVIC, *Bioorganic Mechanisms*, Vol. I, W. A. Benjamin, Inc., New York 1966.

<sup>2</sup> W. P. JENCKS, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, Inc., New York 1969.

<sup>3</sup> E. ZIEGLER, H. WENCK und FR. SCHNEIDER, *Z. Naturforsch.* 25b (1970) 1417.

<sup>4</sup> H. MAUSER, *Z. Naturforsch.* 19a (1964) 767.

<sup>5</sup> H. MAUSER, *Z. Naturforsch.* 23b (1968) 1021, 1025.

<sup>6</sup> H. LACHMANN, H. MAUSER, FR. SCHNEIDER und H. WENCK, *Z. Naturforsch.* 26b (1971) 629.

## Material und Methoden

### Substanzen

- 4'-Mercapto-acetanilid (MA) Schuchardt wurde in thiophenfreiem Benzol, danach in 1:1 mit H<sub>2</sub>O verdünntem Äthanol umkristallisiert<sup>7</sup>.
- 4'-Hydroxy-acetanilid puriss. Fluka.
- Methanol BASF, nach<sup>8</sup> gereinigt.
- Puffersubstanzen nach SÖRENSEN sowie alle anderen Substanzen p. a. Merck.

### Geräte und Methoden

- Reaktionsspektren: Registrierendes Spektrophotometer DMR 21 mit temperierbarem Küvettenhalter.
- Mehrwellenlängen-Messungen für E- und EDQ-Diagramme sowie UV-Spektren der Einzelsubstanzen: Zeiß Spektrophotometer PMQ II mit Doppelmonochromator MM 12, Spaltautomatik und temperierbarem Küvettenhalter. Mehrwellenlängen-Messungen wurden ausgeführt bei 240, 250, 260 ... 300 nm.
- Meßküvetten: 1 cm Quarzküvetten mit Teflonstopfen Hellma 110 QS.
- Thermostatisierung: 25,0 °C ± 0,1 °C mit Colora-Ultra-Thermostaten.
- pH-Messung: pH-Meter 22 Radiometer mit Radiometer-Elektroden G 202C und K 401. Der pH des Reaktionssystems änderte sich im Laufe von 20 Stunden um -0,04.
- Massenspektren: Massenspektrometer MS 9, A EI Manchester\*.
- pK-Wert des MA: Photometrische Titration nach BENESCH und BENESCH<sup>9</sup>.

### Ansätze

- 0,2 m Carbonatpuffer pH 10,0.
- 2/15 m Phosphatpuffer nach SÖRENSEN pH 7,5.
- 3 ml Phosphatpuffer wurde in den Küvetten vorgelegt. In die Meßküvette wurden 30 µl 6 · 10<sup>-3</sup> m Lösung von MA in Methanol mit einer Konstriktionspipette eingespritzt und umgerührt.

### Auswertung

Alle Berechnungen wurden in Fortran IV programmiert und mit einer Datenverarbeitungsanlage Control Data 3300 ausgeführt\*\*. Die Extinktions-Dreiecks-Darstellung wurde auf einem 1 m<sup>2</sup> großen Millimeterpapier, d. h. auf die 3. Stelle genau, konstruiert und hieraus die Konzentrations-Zeit-Kurven ermittelt.

\* Herrn E. FODOR, Chemisches Institut der Universität Tübingen, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

\*\* Den Herren Dipl.-Chem. Dr. G. GAUGLITZ und Dipl.-Chem. H.-J. NIEMANN, Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen, danken wir für die freundliche Bereitstellung des Programms.

Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Tübingen danken wir für wohlwollende Unterstützung.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionsspektren (Abb. 1) der Spontanreaktion von 4'-Mercapto-acetanilid in sauerstoffhaltigem Phosphatpuffer pH = 7,5 schneiden sich mehrfach, zeigen jedoch keinen isosbestischen Punkt. Es liegt also keine «spektroskopisch einheitliche» Reaktion<sup>4-6</sup> vor.

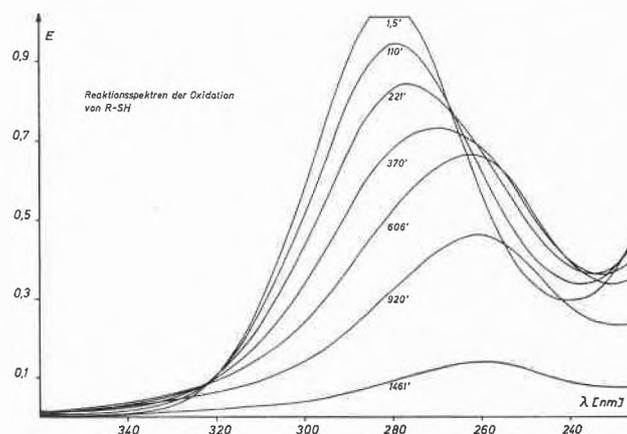


Abb. 1. Reaktionsspektren der Spontanreaktion von MA in Phosphatpuffer pH 7,5 bei 25 °C, 0 bis 24 Stunden

Nach 11 bis 12 Stunden konnte visuell die Bildung eines Niederschlages in Form feiner Nadeln beobachtet werden. Glücklicherweise wurde die Lösung durch die langsam entstehenden Nadeln nicht getrübt, so daß eine quantitative spektroskopische Auswertung möglich war.

Störende Streueffekte traten im nahen UV nicht auf, da in den Reaktionsspektren unter verschiedenen Bedingungen (pH 7,5, 10,5) die Null-Linie weder unscharf noch nach höheren Extinktionen verschoben war.

Der Niederschlag wurde massenspektroskopisch als Disulfid des MA identifiziert (MG = 332, Haupt-Peaks bei den Massenzahlen 332, 300, 258, 216 sowie 167 und 124 jeweils mit Trabanten).

Unterhalb 290 nm zeigen die Extinktions-Diagramme (E-Diagramme<sup>4-6</sup>) zwei getrennte lineare Bereiche (Abb. 2). Daher kann die Existenz von *nur* zwei linear

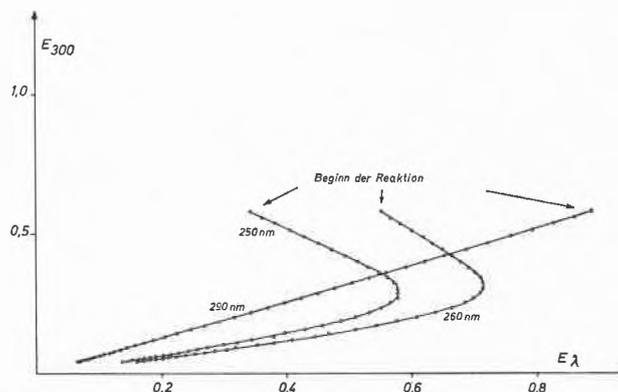


Abb. 2. EE-Diagramme 300/250 nm, 300/260 nm und 300/290 nm des Reaktionssystems von 0 bis 20 Stunden

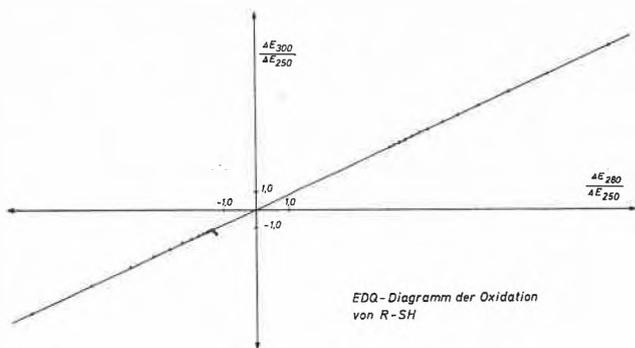


Abb. 3. EDQ-Diagramm der Oxidation von MA. 300/250 nm gegen 280/250 nm

unabhängigen Reaktionen vermutet werden. Extinktions-Differenzen-Quotienten-Diagramme (EDQ-Diagramme, s. u.) verschiedenster Wellenlängenkombinationen bestätigen dies (Abb. 3).

Die zeitliche Extinktionsänderung für den Fall zweier linear unabhängiger Reaktionen ist nach<sup>5</sup> bei drei verschiedenen, aber beliebigen Wellenlängen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta E_{\alpha} &= Q_{\alpha_1} L_1 + Q_{\alpha_2} L_2, \\ \Delta E_{\beta} &= Q_{\beta_1} L_1 + Q_{\beta_2} L_2, \\ \Delta E_{\gamma} &= Q_{\gamma_1} L_1 + Q_{\gamma_2} L_2. \end{aligned} \quad (1)$$

$\Delta E_{\lambda}$  = zeitliche Extinktionsänderung bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,  
 $Q_{\lambda k}$  = zeitunabhängige, jedoch wellenlängenabhängige Funktion der Extinktionskoeffizienten,

$L_k$  = linear unabhängige Reaktionslaufzahl bzw. charakteristische Konzentration.

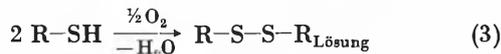
$L_1$  und  $L_2$  können eliminiert werden. Nach Umformung<sup>10</sup> unter Zusammenfassung aller Konstanten in  $a$  und  $b$  ergibt sich die Beziehung der Quotienten:

$$\frac{\Delta E_{\alpha}}{\Delta E_{\beta}} = a + b \frac{\Delta E_{\gamma}}{\Delta E_{\beta}}. \quad (2)$$

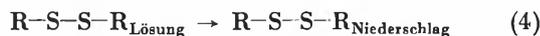
Trägt man die beiden Quotienten gegeneinander auf, so ergeben sich EDQ-Diagramme<sup>11</sup>.

Sind zwar die E- bzw. ED-Diagramme<sup>4-6</sup> nicht linear, jedoch die entsprechenden EDQ-Diagramme, so liegen im System nur zwei linear unabhängige Reaktionen vor<sup>11</sup>.

Die erste der beiden linear unabhängigen Reaktionen muß also die Bildung des Disulfides aus MA in Lösung sein,



da, wie nachgewiesen wurde, diese Verbindung im untersuchten Spektralbereich absorbiert; die andere muß die Fällung des Disulfides sein:



da während der Reaktion (4) formal aus einem absorbierenden Stoff ein nichtabsorbierender entsteht. Die Fällung muß daher als linear unabhängige «chemische» Reaktion betrachtet werden.

Da insgesamt nur zwei Reaktionen vorliegen, kann die Substitution zum Alkohol ausgeschlossen werden, außerdem auf Grund folgender experimenteller Ergebnisse: Im Massenspektrum des Niederschlages findet sich

kein dem Molekulargewicht des 4'-Hydroxy-acetanilids entsprechender Massen-Peak bei 151. Die gesättigte Lösung von 4'-Hydroxy-acetanilid in Puffer  $\text{pH} = 7,5$  zeigt ein Maximum bei 243 nm ( $E = 0,59$ ). Die Reaktionsspektren (Abb. 1) ergeben gegen Ende der Reaktion jedoch nur das Maximum um 260 nm, während der Bereich um 243 nm in keiner Weise ausgezeichnet hervortritt; dies beweist die Abwesenheit des 4'-Hydroxy-acetanilids ebenfalls in Lösung.

E- und ED-Diagramme sind affin verzerrte Darstellungen des Zusammenhangs der charakteristischen Konzentrationen des Reaktionssystems. Im vorliegenden Fall sind diese

- die Konzentration des Mercaptans R-SH ( $A$ ),
- die Konzentration des Disulfides in Lösung  $\text{R-S-S-R}_{\text{Lösung}}$  ( $B$ ),
- die formale «Konzentration» des Niederschlages  $\text{R-S-S-R}_{\text{Niederschlag}}$  ( $C$ ),

die nach Gl. (5) definiert ist:

$$c_C = \frac{c_{A_0}}{2} - \frac{c_A}{2} - c_B, \quad (5)$$

$c_{A_0}$  = Anfangskonzentration des Mercaptans R-SH.

Der Anfangspunkt  $A$  der Reaktion entspricht der durch Einwaage bekannten Anfangskonzentration  $c_{A_0}$  des Mercaptans R-SH. Der theoretische Endpunkt  $C$  der Reaktion liegt im Ursprung, da bei vollständiger Fällung die flüssige Phase optisch leer wäre. Der Punkt  $B$  ist der theoretische Endpunkt der Teilreaktion  $2A \rightarrow B$  unter der Voraussetzung, daß sie vollständig ablaufen würde, bevor die Niederschlagsbildung [s. Gl. (4)] einsetzt.

Sind außer der Anfangskonzentration  $c_{A_0}$  und der Stöchiometrie der Reaktion die Extinktionskoeffizienten des Stoffes  $B$  bekannt, so ist Punkt  $B$  ohne Schwierigkeit zu errechnen. Die Extinktionskoeffizienten des hier auftretenden Disulfides  $\text{R-S-S-R}_{\text{Lösung}}$  sind aber nicht hinreichend genau bestimmt.  $B$  ist hier jedoch wie folgt zu konstruieren: Einerseits muß  $B$  auf der in  $A$  an die Kurve angelegten Tangente liegen – denn zunächst bildet sich nur  $B$  –, andererseits muß  $B$  auf der Verbindungslinie  $\overline{CE}$  liegen, wenn  $E$  der «wahre» Endpunkt der Reaktion ist, d. h. wenn nur noch eine gesättigte Lösung an Disulfid vorliegt (vgl. Abb. 4). Der Schnittpunkt beider Geraden ist  $B$ .

Im vorliegenden System ist die genaue Kenntnis von  $E$  jedoch nicht erforderlich: Wie Abb. 4 zeigt, sind zwei prinzipiell verschiedene Reaktionsabläufe möglich. Die Kurve 1 gibt den Reaktionsverlauf unter der Voraussetzung wieder, daß  $B$  sofort nach Überschreiten der

<sup>7</sup> TH. ZINCKE und P. JÖRG, *Berliner Chem. Ber.* 42 (1909) 3366.

<sup>8</sup> H. MAUSER und G. GAUGLITZ, *Z. physik. Chem. N. F.* 69 (1970) 258.

<sup>9</sup> R. E. BENESCH und R. BENESCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5877.

<sup>10</sup> V. BIHL, Dissertation Tübingen, 1968, S. 11/12.

<sup>11</sup> H. MAUSER, G. GAUGLITZ und F. STIER, *Liebigs Ann. Chem.* 739 (1970) 84.

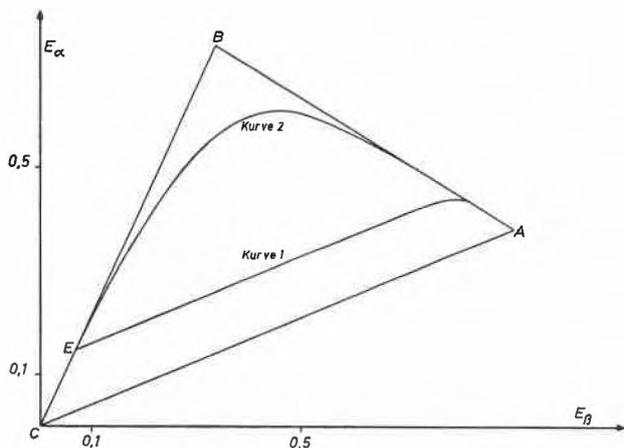


Abb. 4. Theoretische E-Diagramme zur Diskussion der Methode der Extinktions-Dreiecks-Darstellung

Kurve 1: Reaktion  $2A \rightarrow B$  geschwindigkeitsbestimmend  
 Kurve 2: Reaktion  $B \rightarrow C$  geschwindigkeitsbestimmend

Sättigungskonzentration ausfällt. Sie muß daher fast über den ganzen Bereich zu  $\overline{AC}$  parallel verlaufen. – Die Kurve 2 ist zu erwarten, wenn die Reaktion  $2A \rightarrow B$  schneller abläuft als die Bildung des Niederschlages  $B \rightarrow C$ , wenn also bis zum Schluß der Reaktion eine übersättigte Disulfidlösung vorliegt. Wenn die Verbindungslinie  $\overline{CB}$  berührt wird, ist bereits alles  $A$  und  $B$  umgewandelt. Spektroskopisch wird dann nur noch die Fällungsreaktion beobachtet. In diesem Fall ist  $\overline{CB}$  Tangente an die Kurve. Zur Konstruktion des Punktes  $B$  muß daher die genaue Lage des Endpunktes  $E$  nicht bekannt sein. Wie Abb. 5 zeigt, liegt in unserem Fall der Kurventyp 2 vor.

Aus der so gewonnenen Extinktions-Dreiecks-Darstellung kann das LL-Diagramm der Reaktion (Abb. 6) durch Auftragen von  $\frac{1}{2}c_A$  gegen  $2c_C$  konstruiert werden (s. u.), da hier

$$L_1 = \frac{c_{A_0} - c_A}{2}$$

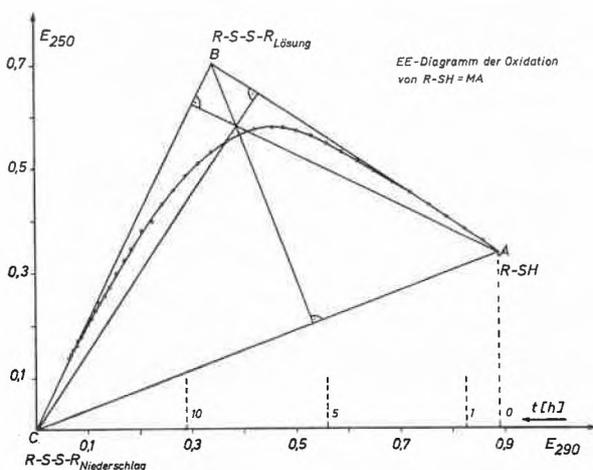


Abb. 5. Extinktions-Dreiecks-Darstellung des Reaktionssystems bei 250/290 nm (stark verkleinert), 0 bis 20 Stunden

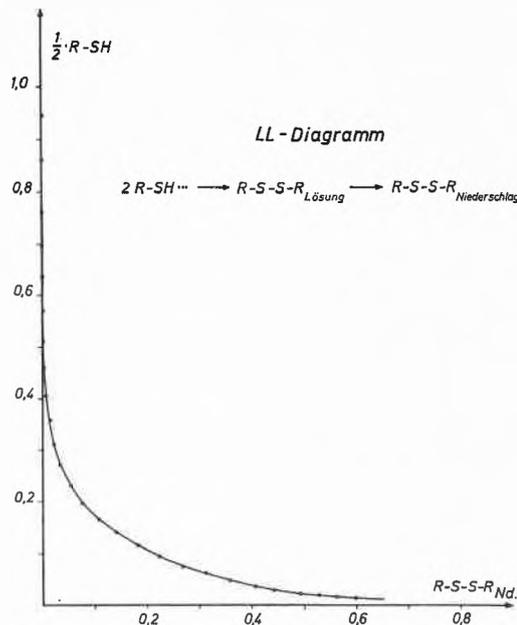


Abb. 6. LL-Diagramm des Reaktionssystems in den ersten 14 Stunden und

$$L_2 = c_C$$

ist.

Ferner ist es möglich, aus der Extinktions-Dreiecks-Darstellung die Konzentrations-Zeit-Kurven von MA und  $R-S-S-R_{Lösung}$  und  $R-S-S-R_{Niederschlag}$  darzustellen (vgl. <sup>12</sup>). Abb. 7 zeigt die Konzentrations-Zeit-Kurven des Systems in den ersten 16 Stunden.

Die Länge  $h_A$  der Dreieckshöhe in  $A$  von Abb. 5 entspricht der bekannten Anfangskonzentration  $c_{A_0}$ , in  $B$  der Konzentration  $c_{A_0}/2$  und in  $C$  ebenfalls  $c_{A_0}/2$ .

Die Länge der von den einzelnen Meßpunkten des E-Diagrammes aus auf die  $A$  gegenüberliegende Dreiecksseite gefäll-

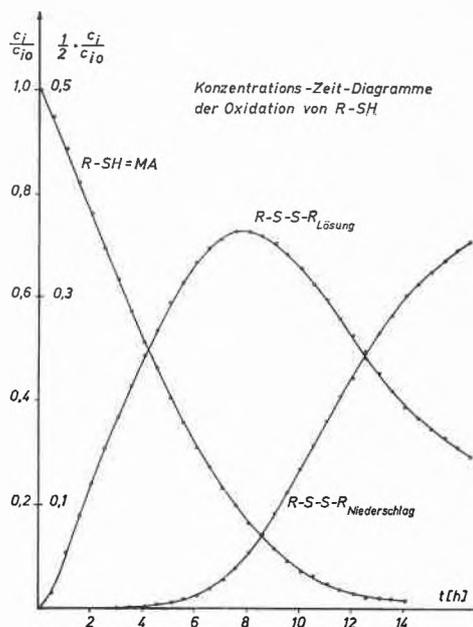
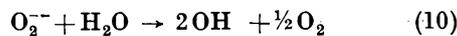
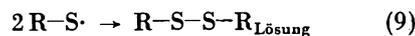
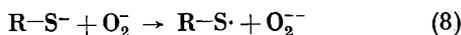
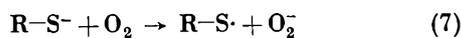
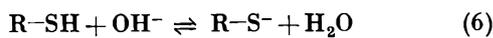


Abb. 7. Konzentrations-Zeit-Kurven von MA, Disulfidlösung und Disulfidniederschlag im Reaktionssystem. Die Kurven der beiden letzteren Stoffe sind um den Faktor 2 vergrößert (rechter Ordinatenmaßstab)

ten Lote  $h$  geben nach Division durch  $h_A$  und Multiplikation mit  $c_{A_0}$  die jeweils vorliegende Konzentration  $c_A$  an. Entsprechend ergeben sich aus den Längen der auf die  $B$  und  $C$  gegenüberliegenden Dreiecksseiten gefällten Lote nach Division durch  $h_B$  bzw.  $h_C$  und Multiplikation mit  $c_{A_0}/2$  die Konzentrationen  $c_B$  und  $c_C$ . Die Konzentrationen  $c_A$ ,  $c_B$  und  $c_C$  werden jeweils gegen die dem betreffenden Meßpunkt entsprechende Zeit aufgetragen (s. Abb. 6).

Für die Kinetik ist nur die Konzentrations-Zeit-Kurve des MA von Bedeutung. Die beiden anderen Kurven hängen von den Zufälligkeiten der Kristallisation aus übersättigter Lösung ab und können daher nicht als reproduzierbar gelten. Aus dem Habitus der Kurve von R-S-S-R<sub>Lösung</sub> wird aber deutlich sichtbar, wie die Konzentration des Zwischenproduktes R-S-S-R<sub>Lösung</sub> durch ein Maximum ( $c_{R-S-S-R} = 2,19 \cdot 10^{-5}$  m) läuft.

In der Literatur<sup>13-16</sup> ist nach WALLACE und SCHRIESHEIM für die Oxidation von Mercaptanen ein Mechanismus aufgestellt worden:



Der  $pK$ -Wert von MA wurde zu  $6,3 \pm 0,1$  bestimmt. Daher liegen bei  $pH = 7,5$  etwa 95% Thiolat im Gleichgewicht (6) vor.

Die Konzentration an  $\text{OH}^-$  und  $\text{O}_2$  gelöst können im verwendeten Puffersystem als konstant betrachtet werden, letztere, da sie mit  $> 10^{-3}$  m\* gegenüber  $c_{R-SH} = 6 \cdot 10^{-5}$  m groß ist. Das Radikal  $\text{R-S}\cdot$  sowie die Ionen  $\text{O}_2^-$  und  $\text{O}_2^{--}$  sind kurzlebig und unterliegen daher der Bodenstein-Hypothese. Alle Einzelreaktionen derartiger Zwischenprodukte sind deshalb linear abhängige Reaktionen<sup>5, 6</sup>, so daß die gesamte Folge (7) bis (10) nur aus einer *einzig* linear unabhängigen Reaktion in Form von Gl. (3) besteht. Unter diesen Voraussetzungen folgt aus (7) bis (10) für die Änderung der Mercaptankonzentration Gl. (11):

$$\frac{dc_{R-S^-}}{dt} = -k' c_{R-S^-}, \quad (11)$$

$$k' = 2 k_1 \cdot c_{\text{O}_2} = \text{const},$$

$$k_1 = \text{Geschwindigkeitskonstante von Gl. (7).}$$

Die Konzentration des MA müßte also nach 1. Ordnung abnehmen. Die Konzentrations-Zeit-Kurve (Abb. 7) widerspricht jedoch Gl. (11), die Mercaptankonzentration nimmt weder nach 1. noch nach 2. Ordnung oder der Ordnung  $\frac{1}{2}$  ab.

Gegen den Mechanismus (6) bis (10) spricht auch, daß die Reaktion in 0,2-m Carbonatpuffer  $pH = 10,0$  erheblich langsamer abläuft als bei  $pH = 7,5$  (etwa 3 Tage).

\* Berechnet über den Absorptionskoeffizienten  $d = 0,02831 \text{ cm}^3 \text{ Gas/cm}^3 \text{ Wasser}^{17}$ . Für Puffer wurde daraufhin als Schätzwert  $d = 0,0224 \text{ Liter Gas/Liter Puffer} \approx 10^{-3} \text{ Mol/Liter}$  angenommen.

Der Reaktionsverlauf ist – jedenfalls bei den hier gewählten Bedingungen – komplizierter als die Folge (6) bis (10). Hier ist nicht auszuschließen, daß die Reaktion durch Spuren von Verunreinigungen (z. B. Schwermetalle) katalytisch beeinflusst wird.

Aus der Konzentrations-Zeit-Kurve (Abb. 7) konnte mit Hilfe der aus den Mehrwellenlängen-Messungen gewonnenen Extinktionen das UV-Spektrum des gelösten Disulfides in 7 Punkten von 240 bis 300 nm rekonstruiert werden, da die Extinktionskoeffizienten nach

$$\varepsilon_{\lambda_{R-S-S-R_{\text{Lösung}}}} = \frac{E_{\lambda}(t) - \varepsilon_{\lambda_{R-SH}} \cdot c(t)_{R-SH}}{c(t)_{R-S-S-R_{\text{Lösung}}}} \quad (12)$$

errechnet werden konnten. Die  $\varepsilon_{\lambda_{R-SH}}$  wurden aus dem UV-Spektrum des MA ermittelt (s. Tabelle 1).

Tabelle 1

Extinktionskoeffizienten von MA und R-S-S-R<sub>Lösung</sub>Bedingungen:  $t = 4 \text{ h}$ ,  $25^\circ \text{C}$ 

$$c_{R-S-S-R_{\text{Lösung}}} = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$c_{R-SH} = 3,07 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

nm	MA	$\varepsilon_{\lambda_{R-S-S-R_{\text{Lösung}}}}$
240	5030	15600
250	6000	22700
260	9430	26700
270	14300	23550
280	16900	17800
290	14550	11950
300	9620	7500

Es fällt auf, daß die Extinktionskoeffizienten von R-S-S-R<sub>Lösung</sub> unterhalb 290 nm größer als diejenigen des MA sind, unterhalb 270 nm mehr als doppelt so groß. Da bei der Disulfidbildung pro Mol je 2 Mol Mercaptan verschwinden, müssen die Reaktionsspektren daher unterhalb 270 nm bis zum Einsetzen der Fällung eine Zunahme der Extinktion zeigen. Dies entspricht dem experimentell gefundenen Verlauf (Abb. 1).

Frau I. ABADIAN danken wir für die sorgfältige Darstellung sämtlicher Abbildungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

HEINZ MAUSER, JÜRGEN POLSTER und HELMUT WENCK\*

Institut für Physikalische Chemie und  
Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Tübingen

\* Postanschrift: Prof. Dr. H. Wenck, Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Tübingen, D-74 Tübingen, Hoppe-Seyler-Straße 1 (Auf dem Schnarrenberg).

<sup>12</sup> H. MAUSER in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Auflage, Band 2/1, S. 645, Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1961.

<sup>13</sup> T. J. WALLACE und A. SCHRIESHEIM, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1514.

<sup>14</sup> C. F. CULLIS, J. D. HOPTON, C. J. SWAN und D. L. TRIMM, *J. Appl. Chem.* 18 (1968) 330, 335.

<sup>15</sup> C. J. SWAN und D. L. TRIMM, *J. Appl. Chem.* 18 (1968) 340.

<sup>16</sup> J. D. HOPTON, C. J. SWAN und D. L. TRIMM, *Adv. Chem. Ser.* 1968, No. 75, 216-24.

<sup>17</sup> E. OPITZ und H. BARTELS in HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse*, Band II, 10. Auflage, S. 308, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.

## Enzymatische Oxydation von Vanillin\*

### Summary

Vanillin was oxidised by peroxidase/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The yields of divanillin, methoxyhydroquinone and unreacted vanillin were determined. Quantitative yield of divanillin was achieved when the molar ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/vanillin equaled 0.75. For the activity of peroxidase a very low pH-optimum of pH 4.25 was found. The HMO-spin densities of the vanillinphenoxyradical were calculated.

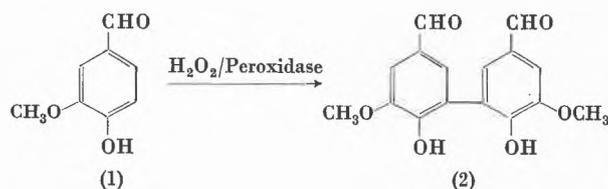
Die Oxydation von Monophenolen verläuft durch synchrone oder nacheinanderfolgende Abgabe eines Elektrons und eines Protons zu einem mit wenigen Ausnahmen instabilen Phenoxyradikal. Die Dehydrierung kann sowohl durch nichtenzymatische, meist anorganische Oxydationsmittel, deren Normalpotential mindestens vergleichbar mit dem kritischen Oxydationspotential des Phenols ist, sowie durch verschiedene Enzymsysteme erfolgen. Das gebildete mesomere Phenoxyradikal stabilisiert sich durch Dimerisierung zu instabilen Diarylperoxiden, durch Dimerisierung und Enolisierung zu stabilen Diaryläthern und Biphenylverbindungen. Die Stabilisierung durch Bildung von Dimeren mit Cyclohexadienonstruktur, welche durch Seitenkettenabspaltung oder Seitenkettenwanderung rearomatisieren, ist ebenfalls bekannt<sup>1</sup>.

Trägt das Phenoxyradikal elektromere Substituenten, die eine genügend große Spindichte in der Seitenkette erlauben, so komplizieren sich die Stabilisierungsreaktionen des Radikals durch Kern-Seitenkette- und Seitenkette-Seitenkette-Dimerisierung sowie durch die Sekundärstabilisation der gebildeten Dimeren (z. B. Chinonmethiden). Durch weitere Dehydrierung der Dimeren entsteht das besonders durch die Ligninchemie eindrücklich demonstrierte komplexe Produktspektrum<sup>2</sup>.

Es ist bemerkenswert, daß bei der Oxydation von Vanillin (1) bei optimalen Reaktionsbedingungen von den oben beschriebenen mannigfaltigen Oxydationsprodukten praktisch quantitativ die Biphenylverbindung, das Divanillin (2), gebildet wird. Die nichtenzymatische Bildung von Divanillin wurde erstmals 1885 durch TIEMANN<sup>3</sup>, die durch Peroxidase katalysierte Bildung erstmals 1904 durch BOURQUELOT und MARCHADIER<sup>4</sup> beschrieben.

Zur Aufsuchung der optimalen Reaktionsbedingungen sowie der Untersuchung des Oxydationsverlaufes wurden die Menge des Oxydationsmittels, der pH und die Menge des Katalysators variiert.

Vanillin wurde in Gegenwart einer konstanten Peroxidase menge bei pH 4,25 mit steigenden Konzentrationen von Wasserstoffperoxid zu Divanillin oxydiert:



Die Ausbeutekurve des Divanillins zeigt ein scharfes Maximum von 97% bei einem Verhältnis von 0,75 Mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mol Vanillin. Das sehr schwer lösliche Divanillin fällt bei der Reaktion aus und konnte gravimetrisch bestimmt werden, das unreaktierte Vanillin wurde gaschromatographisch und das sich in geringen Mengen bildende Methoxyhydrochinon spektrophotometrisch gemessen (Fig. 1). Als Hinweis zur Erklärung dieser Produktverteilung wurden die Spindichten des durch Dehydrierung von Vanillin entstehenden Radikals nach der Hückel-MO-Theorie berechnet<sup>5</sup>, wobei für die Heteroatome folgende Parameter der Coulomb-Integrale verwendet wurden: Phenoxyisauerstoff  $h = 0,5$ , Methoxyisauerstoff  $h = 2,0$ , Carbonylisauerstoff  $h = 1,0$  (Abb. 1).

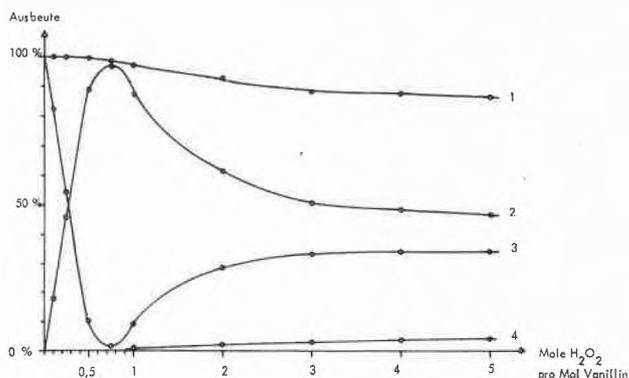


Fig. 1. Oxydation von Vanillin mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei konstanter Peroxidase menge

- 1 Summe Divanillin + Vanillin + Methoxyhydrochinon
- 2 Divanillin
- 3 Vanillin
- 4 Methoxyhydrochinon

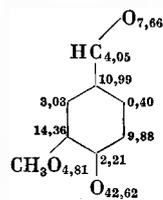


Abb. 1. HMO-Spindichten des Vanillinphenoxyradikals in %

Die Spindichte des Phenoxyisauerstoffes beträgt 0,426, diejenige der freien ortho-Stellung 0,099. Eine Dimerisierung zum Diaryläther würde man demnach ebenso gut erwarten wie eine Dimerisierung zur Biphenylver-

\* Eingegangen am 1. Juni 1972.

bindung. Experimentell wird aber nur die Bildung der thermodynamisch stabileren Biphenylverbindung beobachtet. Die hohe Ausbeute an Divanillin kann durch dessen Unlöslichkeit bei pH 4,25, wo es ausfällt und einer weiteren Dehydrierung entzogen wird, sowie durch die Instabilität der Diaryläther erklärt werden. Bei einem molaren Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Vanillin über 0,75 fällt die Ausbeute an Divanillin mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration. Die Inaktivierung der Peroxidase durch einen Substratüberschuß, in dem der Komplex III gebildet wird, ist ein längst bekanntes Phänomen<sup>6</sup>. Neben der Enzyminaktivierung finden durch überschüssiges Wasserstoffperoxid auch nichtenzymatische Reaktionen statt. Die Dakin-Reaktion, d.h. der Abbau des Vanillins zu Methoxyhydrochinon, spielt auch bei diesem tiefen pH-Wert als Konkurrenzreaktion eine Rolle. Die Bildung von Methoxyhydrochinon bei pH 4,25 läßt darauf schließen, daß die Dakin-Reaktion nach dem von KRATZL<sup>7</sup> vorgeschlagenen Mechanismus *via* Phenoxyradikal verläuft. Die Differenz der Gesamtausbeute (Summe Vanillin + Divanillin + Methoxyhydrochinon) auf 100% muß der Bildung von Polymeren, Abbauprodukten und anderen nichtidentifizierten Oxydationsprodukten zugeschrieben werden und wird mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration immer größer.

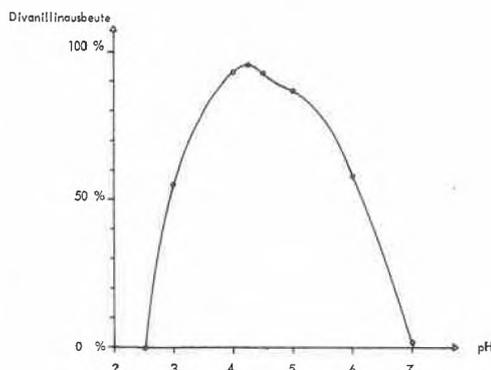


Fig. 2. pH-Abhängigkeit der Divanillinausbeute 0,75 Mole  $H_2O_2$  pro Mol Vanillin

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Divanillinausbeute bei konstantem molarem Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Vanillin ist auf Fig. 2 ersichtlich. Die größte Peroxidaseaktivität wurde bei dem tiefen pH-Wert 4,25 gemessen. Das pH-Optimum eines Peroxidasepräparates ist sowohl vom Substrat als auch von der Enzymquelle abhängig. Die Form der gemessenen Aktivitätskurve läßt vermuten, daß mindestens zwei Isoenzyme wirksam waren. Neben der Substratspezifität und Isoenzymzusammensetzung scheint im Falle des Divanillins noch ein enzymunabhängiger Faktor das pH-Optimum zu determinieren. Vanillin ist im Vergleich zu nichtaktivierten Phenolen recht sauer. Der  $pK$  beträgt 7,4<sup>8</sup>. Der  $pK$ -Wert von Divanillin sollte noch kleiner sein. *o,o'*-Dihydroxybiphenylderivate geben sehr leicht ein Phenolproton ab, denn das Monophenolatanion ist durch eine

intramolekulare  $-O^{\ominus} \cdots HO$ -Wasserstoffbrücke stabilisiert. Das wasserlösliche Phenolatanion des Divanillins ist nicht mehr vor einer Weiteroxydation geschützt. Nichtoxydiertes Phenolatanion wird aus dem Dissoziationsgleichgewicht nachgeliefert. Zudem wird das Phenolatanion rascher oxydiert als das undissoziierte Phenol. Während im pH-Bereich 3 bis 5 die Reaktionsmischungen nur leicht braun gefärbt sind, ist bei pH 7 die Lösung schwarz gefärbt. Es bilden sich bei pH 7 mehr Polymere. Für die Bestimmung eines pH-Optimums bzw. der Enzymaktivität wird gefordert, daß bei der zu katalysierenden Reaktion definierte Produkte entstehen. Dies ist bei der Bildung von Divanillin der Fall. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Peroxidase die Dehydrierung von Phenolen bei pH 7 und höheren pH-Werten zu katalysieren vermag. Vanillin wird bei pH 7 ebenso oxydiert wie bei tieferen pH-Werten, es entstehen dabei andere Produkte. Würden wie üblich die spektralen Eigenschaften der Reaktionslösungen zur pH-Optimum-Bestimmung herangezogen, so resultierte ein anderer Wert. Diese Verhältnisse zeigen die Problematik der pH-Optimum-Bestimmung von unspezifischen Enzymen.

Bei konstantem Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Vanillin ist die Ausbeute an Divanillin von der zugegebenen Menge Peroxidase abhängig. Fig. 3 zeigt, daß

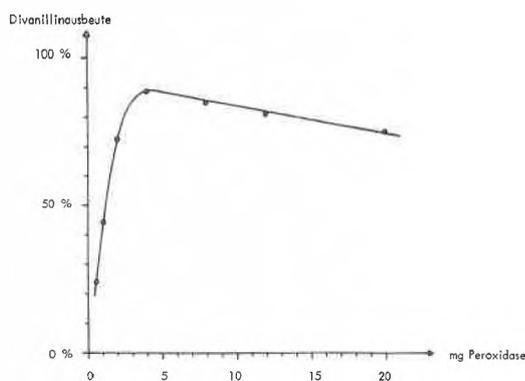


Fig. 3. Divanillinausbeute in Abhängigkeit der Peroxidase 0,5 Mole  $H_2O_2$ /Mol Vanillin

- J. C. PEW und W. J. CONNORS, *Nature* 215 (1967) 623; *J. Org. Chem.* 34 (1969) 580, 585; G. BRUNOW, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2537; E. S. CALDWELL und C. STEELINK, *Biochim. Biophys. Acta* 184 (1969) 420.
- K. FREUDENBERG und A. C. NEISH, *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968; W. I. TAYLOR und A. R. BATTERSBY, *Oxidative coupling of phenols*, Marcel Dekker, New York 1967.
- F. TIEMANN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 3493.
- E. BOURCUELOT und L. MARCHADIER, *C. R. Acad. Sci.* 138 (1904) 1432.
- HEILBRONNER und STRAUB, *Molecular orbital theory*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966.
- B. CHANCE, *J. Biol. Chem.* 151 (1943) 553; P. GEORGE, *J. Biol. Chem.* 201 (1953) 413; J. RICARD, *Bull. Soc. Franç. Physiol. Végét.* 15 (1969) 331.
- K. KRATZL, W. SCHAEFER, P. CLAUS, J. GRATZL und P. SCHILLING, *Mh. Chem.* 98 (1967) 891.
- J. KEUTTAEMAA, S. RAEISAENEN, L. AUTERINEN und J. J. LINDBERG, *Suom. Kemistilehti B* 43 (1970) 333.

ein Peroxidaseoptimum existiert. Wird zuviel Peroxidase zugegeben, so sinkt die Ausbeute an Divanillin. Wahrscheinlich ist diese Inhibition einer Verunreinigung der Peroxidase zuzuschreiben.

#### Experimentelles

1 g (6,49 mMole) Vanillin wurden in 100 ml des entsprechenden 0,5-m-Puffers in der Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen fügte man die berechnete Menge 3% Wasserstoffperoxid (Gehalt mit Permanganat bestimmt) zu. Anschließend wurde die gewünschte Menge Meerrettich-Peroxidase (Fluka AG, Buchs, etwa 90 Purpurogallin E/mg) gelöst in wenig Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung ließ man 18 Stunden bei 35 bis 38° stehen. Das ausgefallene Divanillin wurde abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und gravimetrisch bestimmt. Ansäuern der Reaktionslösung vor dem Abfiltrieren änderte nichts an der Divanillinausbeute. Das Filtrat wurde dreimal mit Chloroform

ausgeschüttelt, eingengt und mit Chloroform auf 10 ml Totalvolumen eingestellt. Die Bestimmung des Vanillingehaltes erfolgte gaschromatographisch: 15% Carbowax 20M, Chromosorb W/100, DMCS, AW, 150 cm, 1/4", Kolontemperatur 180°. Methoxyhydrochinon wurde spektrometrisch bestimmt. 5 µl des Chloroformextraktes wurden auf eine Kieselgelplatte 0,25 mm aufgetragen, mit Benzol/Essigester 8:1 entwickelt, Methoxyhydrochinon mit 1 ml Alkohol eluiert und bei 290 nm mittels eines Beckman-DB-Spektrophotometers ausgemessen. Zur Aufnahme einer Eichkurve wurde Methoxyhydrochinon nach HARDEGGER *et al.*<sup>9</sup> hergestellt.

Wir danken Herrn Dr. R. KEESE für die Hilfe bei den HMO-Berechnungen.

J. BAUMGARTNER und H. NEUKOM  
Agrikulturchemisches Institut  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

<sup>9</sup> E. HARDEGGER *et al.*, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 2004.

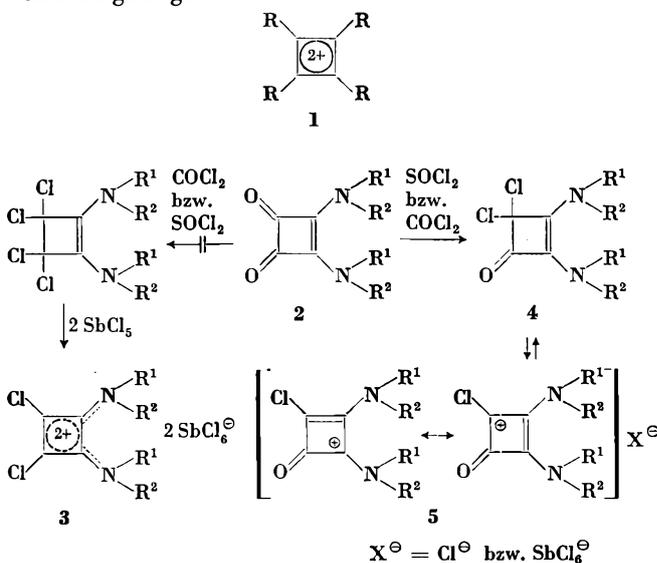
## Synthese und Reaktivität von Quadratsäure-Iminiumchloriden\*

### 4. Mitteilung über Polycarbonylverbindungen<sup>1</sup>

#### Summary

Reaction of substituted diamides of squaric acid with various halogenating agents such as thionyl chloride or carbonyl chloride yields the halogenated compounds  $4 \rightleftharpoons 5$  ( $X = Cl^-$ ), which can be converted to the iminium halides  $5a-d$  by addition of antimony pentachloride. These compounds are strong electrophiles. Their reactions with water, amines and methylenactive compounds are described.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese des Cyclobutadien-Dikations **1**<sup>2</sup> ließen wir substituierte Quadratsäurebisamide **2**<sup>3</sup> mit Säurechloriden wie Phosgen bzw. Thionylchlorid reagieren, um über die Bisiminiumchloride **3** zu mesomeriestabilisierten Derivaten von **1** zu gelangen.



Bei der Reaktion von **2** mit Phosgen oder Thionylchlorid erhielten wir jedoch nicht das gewünschte **3**, sondern die stark hygroskopischen Verbindungen  $4 \rightleftharpoons 5$ ,

Tabelle 1

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. °	Ausbeute (%)
<b>5a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	230 Zers.	75
<b>b</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	130	95
<b>c</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		210 Zers.	87
<b>d</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		174	83

\* Eingegangen am 12. Juni 1972.

<sup>1</sup> 1. Mitteilung, G. SEITZ und H. MORCK, *Synthesis* 1971, 146; 2. Mitteilung, G. SEITZ und H. MORCK, *Arch. Pharmaz.*, im Druck; 3. Mitteilung, G. SEITZ und W. KLEIN, *Arch. Pharmaz.*, im Druck.

<sup>2</sup> Teil der Dissertation H. MORCK, Universität Marburg, 1972; vgl. auch W. RIED und R. LANTZSCH, *Liebigs Ann. Chem.* 756 (1972) 173 und die dort zitierte Literatur, sowie S. HÜNIG und H. PÜTTER, *Angew. Chem.* 84 (1972) 481.

<sup>3</sup> G. MAAHS und P. HEGENBERG, *Angew. Chem.* 78 (1966) 927; S. G. COHEN und S. COHEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1533; H. E. SPRENGER und W. ZIEGENBEIN, *Angew. Chem.* 80 (1968) 541; I. GAUGER und G. MANECKE, *Tetrahedron Letters* 1967, 3509; *Chem. Ber.* 103 (1970) 2996 und 3553; H. I. ROTH und H. SPORLEDER, *Arch. Pharmaz.* 303 (1970) 895; S. HÜNIG und H. PÜTTER, *Angew. Chem.* 84 (1972) 480.

die sich mit Antimonpentachlorid sehr glatt in die stabilen Hexachloroantimonate 5a-d überführen lassen<sup>4</sup>.

Die polaren Grenzstrukturen von 5 weisen auf ambivalentes chemisches Verhalten gegenüber nukleophilen Reagenzien hin. So führt die Hydrolyse von 5 nicht zu den Ausgangsprodukten 2, sondern es entstehen die Quadratsäurechloridamide 6 (Tabelle 2). Diese reagieren

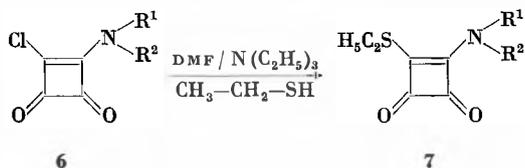
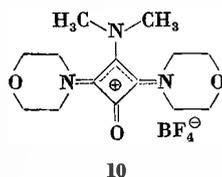
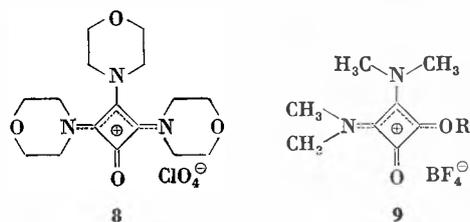


Tabelle 2

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. °	Ausbeute (%)
6a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	75	76
6b	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		103	63
6c	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		90	65
7a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	59	52
7b	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		87	53

in Dimethylformamid mit Äthylmercaptan unter Zusatz einer Hilfsbase wie Triäthylamin zu den Thioesteramiden 7 (Tabelle 2). Aus 5b (SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>), gelöst in Methylenechlorid, erhält man mit Morpholin nach Zusatz von wasserfreier Perchlorsäure in Eisessig das resonanzstabilisierte Cyclobutenyliumkation 8 (Schmp.: 222° Zers., Ausbeute: 21%). Verbindungen des Typs 8 sind



auch darstellbar, wenn man das nach SPRENGER und ZIEGENBEIN<sup>3</sup> synthetisierte Tetrafluoroborat 9 mit überschüssigem Morpholin umsetzt. Unter partieller Aminolyse entsteht das Reaktionsprodukt 10 (Schmp. 190°, Ausb.: 18%).

Als stark elektrophile Reagenzien sind die Verbindungen 4 ⇌ 5 befähigt, mit methylenaktiven Komponenten zu reagieren. Je nach Reaktionsbedingungen sind Produkte des Typs 11 (Zusatz von 2 Äquivalenten Pyridin) oder 12 (ohne Hilfsbase) isolierbar (Tabelle 3).

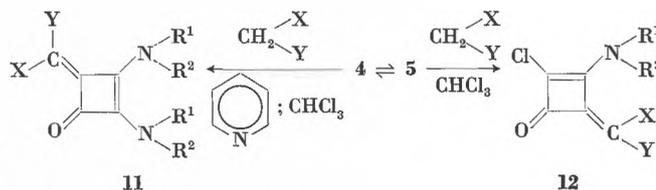


Tabelle 3

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	Schmp. °	Ausbeute (%)
11a	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		CN	CN	280	10
12a	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		CN	CN	228 Zers.	51
12b	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -		CN	CN	175	52
12c	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	132	45

Die Strukturen der neuen Verbindungen wurden durch spektroskopische Daten, befriedigende Elementaranalysen und zum Teil durch Massenspektren belegt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Professor H. HELLMANN und den Chemischen Werken Hüls AG für die Überlassung von Quadratsäure-diäthylester.

GUNTHER SEITZ und HARTMUT MORCK

Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, D-355 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

<sup>4</sup> Orientierende Versuche zeigen, daß substituierte Quadratsäure-1,3-diamide mit Phosgen auf ähnliche Weise reagieren. Die Reaktionsprodukte und ihr Reaktionsverhalten gegenüber Nukleophilen werden zur Zeit untersucht.

## Structural Features of Dibenzoyldioxy-Iodobenzenes\*

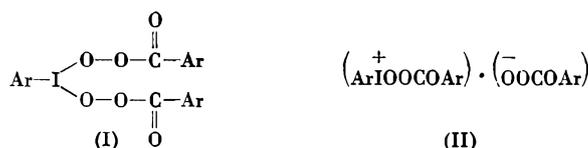
## Summary

Covalent (I) rather than ionic (II) structure has been assigned to dibenzoyldioxy-iodobenzenes.

We have recently reported the synthesis of substituted dibenzoyldioxy-iodobenzenes, a new class of very potent organic oxidants<sup>1</sup>. All attempts to obtain these compounds in the crystalline form, suitable for diffraction analysis, failed. Some interesting features which gave us information about the structure of these compounds were obtained from the study of their infrared spectra.

Structurally related dibenzoyloxy-iodobenzenes can be regarded as molecular species with both covalent and ionic character. This can be deduced from the position of carbonyl stretching bands in these compounds which are shifted to lower frequencies as compared to the position of carbonyl bands in corresponding benzoic acids but are always higher than the frequencies attributed to the carboxylate group in the salts of benzoic acids<sup>2,3</sup>.

In substituted dibenzoyldioxy-iodobenzenes the carbonyl bands are split by about 20 cm<sup>-1</sup> and very much the same pattern is observed in the infrared spectra of solid parent peroxybenzoic acids<sup>4,5</sup>. In sodium salts of peroxybenzoic acids the carbonyl absorptions (singlets) are shifted to lower frequencies by about 50 to 70 cm<sup>-1</sup> as compared to the normal carbonyl absorptions (doublets) of corresponding peroxy acids. Since the carbonyl frequencies of dibenzoyldioxy-iodobenzenes are even slightly higher than those of parent peroxybenzoic acids, we can assume that these compounds appear predominantly in covalent (I) rather than ionic (II) form.



The compounds under investigation (I) behave similarly to organic peroxy compounds in the oxidation reactions. The electrophilic oxygen next to iodine can be transferred to the nucleophilic substrate even at a lower net energy cost when compared with the corresponding peroxybenzoic acids<sup>6</sup>. This can be taken as an additional support to the above mentioned conclusion.

The author wishes to thank Professor GLEN A. RUSSELL of Iowa State University (USA) for his interest, encouragement and partial financial support.

BOŽO PLESNIČAR

Department of Chemistry, University of Ljubljana, Ljubljana (Yugoslavia)

\* Received June 12, 1972. Part III of the series: Organic Polyvalent Iodine Compounds. Part I: N. A. MILAS and B. PLESNIČAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 4450. Part II: Ref. 1.

<sup>1</sup> B. PLESNIČAR and G. A. RUSSELL, *Angew. Chem.* 82 (1970) 834.

<sup>2</sup> R. BELL and F. G. MORGAN, *J. Chem. Soc.* 1960, 1209.

<sup>3</sup> G. P. BAKER, F. G. MANN, N. SHEPPARD, and A. J. TETLOW, *J. Chem. Soc.* 1965, 3721.

<sup>4</sup> R. KAVČIČ, B. PLESNIČAR, and D. HADŽI, *Spectrochim. Acta.* 23 A (1967) 2483.

<sup>5</sup> L. S. SILBERT in *Organic Peroxides*, Vol. 2 (Editor: D. SWERN), Wiley-Interscience, New York 1971.

<sup>6</sup> Ref. 1; A. AŽMAN, B. BORŠTNIK, and B. PLESNIČAR, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 971; B. PLESNIČAR, unpublished results.

Table 1. Carbonyl stretching frequencies (cm<sup>-1</sup>) of some representative model compounds\*

X	Ar-I(OCOAr-X) <sub>2</sub>	X-ArCO <sub>2</sub> H	Ar-I(OOCOAr-X) <sub>2</sub>	X-ArCO <sub>2</sub> H
<i>p</i> -F	1630	1680 (1590)**	1745, 1720	1735, 1715 (1670)
<i>p</i> -Br	1670, 1640	1683 (1597)	1740, 1722	1732, 1713 (1675)
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	1651	1690 (1595)	1749, 1729	1738, 1715 (1678)

\* The infrared spectra were recorded on a Mod. 521 Perkin-Elmer instrument. The solid samples were milled with Nujol.

\*\* The values in brackets refer to the sodium salts of corresponding carboxylic acids or peroxy acids.