

## 3,4-DİAMİNOBENZENSÜLFON ASİDİ'NİN DEMİR(III) KOMPLEKSİNİN OLUŞUMU VE KARARLILIĞI

### THE FORMATION AND STABILITY OF 3,4-DIAMINOBENZENESULFONIC ACID-IRON(III) COMPLEX

Gönül YÜKSEL\* - Mürşit PEKİN\*\* - Emre DÖLEN\*\*

#### SUMMARY

In this work, the formation conditions of the red-brown ( $\lambda = 450$  nm) complex which was formed from 3,4-diaminobenzenesulfonic acid (DAB) and iron (III) were studied and stability constant determined spectrophotometrically. The acid constant of ligand was determined potentiometrically and found as  $pK_a = 3.413 \pm 0.201$  at  $20^\circ\text{C}$ . By using the Job's method of continuous variation, the composition of complex was found as  $\text{Fe(III)/DAB} = 3/2$  at  $\text{pH} = 4.00$ . From mole ratio curve were observed two inflection points for  $\text{Fe(III) /DAB} = 1/2$  and  $3/2$ . When was determined iron(III) in the solution was prepared as  $\text{Fe(III)/DAB}$  mole ratio equal to  $3/2$  titrated by standard EDTA solution was found that only one third of total iron at iron(III) oxidation state. Thus, two third of the total iron oxidizes the equivalent amount of DAB to monoimine state and remain one third of total iron form a complex with two monoimine molecules. The formula of the soluble complex may be  $[\text{Fe(DAB)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . The formation constants of complex were found as  $K = 8.20 \cdot 10^7$  ( $\log K = 7.914$ ) by using ligand excess method and  $K = (2.907 \pm 0.436) \cdot 10^7$  ( $\log K = 7.464$ ) by using equal absorptive solutions method for  $20^\circ\text{C}$  and  $I = 0.125$ . The free energy change in the formation of complex is  $\Delta G = -41.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### ÖZET

Bu çalışmada 3,4-diaminobenzenesülfon asidi'nin (DAB) demir(III) ile verdiği kırmızı-kahverengi ( $\lambda = 450$  nm) kompleksin oluşum koşulları incelendi ve kararlılık sabiti tayin edildi. Ligandın asit sabiti potansiyometrik olarak  $pK_a = 3,413 \pm 0,201$  ( $20^\circ\text{C}$ ) bulundu.  $\text{pH} = 4,00$  ve  $\lambda = 450$  nm de çalışılarak sürekli değişim yöntemi ile kompleksin bileşimi için  $\text{Fe(III)/DAB} = 3/2$  bulundu. Mol oranı grafiğinin  $\text{Fe(III)/DAB} = 1/2$  ve  $3/2$  için birer kırılma gösterdiği gözlemlendi.  $\text{Fe(III)/DAB}$  mol oranı  $3/2$  olarak hazırlanan çözeltilere EDTA katıldığında ortamdaki toplam demirin yalnız üçte birinin demir (III) biçiminde bulunduğu saptandı. Demir(III)'ün üçte ikisinin eşdeğer miktarda DAB molekülünü monoimine yükselttiği ve bunların kalan demir (III) ile  $[\text{Fe(DAB)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  bileşiminde bir kompleks oluşturduğu sonucuna varıldı. Kompleksin kararlılık sabiti  $20^\circ\text{C}$  ve  $I = 0,125$  için ligand aşırısı kullanılarak  $K = 8,20 \cdot 10^7$  ( $\log K = 7,914$ ) ve eşit absorpsiyon yapan çözeltiler yöntemi ile  $K = (2,907 \pm 0,436) \cdot 10^7$  ( $\log K = 7,464$ ) olarak bulundu. Kompleksin serbest oluşum enerjisi  $\Delta G = -41,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  olarak hesaplandı.

\* Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı, Nişantaşı/İSTANBUL.

\*\* Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Nişantaşı/İSTANBUL.

## GİRİŞ

Diaminobenzensülfon asitleri XIX. yüzyılın sonlarında boyarmadde sentezlerinde başlangıç maddesi olarak ilgi çekmiştir. Yakın yıllarda 3,4-diaminobenzensülfon asidi selüloz eylafın boyanmasında kullanılan azo boyarmaddelerinin yapımında önem kazanmaya başlamıştır. (1-5).2,5-dimetoksi-1,4-benzokinon ile verdiği kondensasyon ürünü katarakt tedavisinde (6), üre ile verdiği kondensasyon ürünü olan 2-benzimidazolinon aza boyarmaddeleri ile çeşitli ilâçların sentezinde başlangıç maddesi olarak (7) ve  $\text{ROCH}_2\text{NHCON}=\text{}$  grubu içeren kondensasyon ürünleri de fotoğraf film ve kağıtlarının üretiminde (8) kullanılmaktadır.

3,4-diaminobenzensülfon asidinin kobalt(II) kompleksinin oluşumu ve kararlılık sabiti (9), gümüş(I) kompleksinin oluşumu (10), bakır(II) kompleksi (10) ve platin(II) kompleksleri (11) incelenmiştir. Kobalt(II) ile  $\text{pH} = 7,0 - 8,5$  arasında oluşturduğu  $\text{M/L} = 1/2$  bileşimindeki mor renkli ( $\lambda = 560 \text{ nm}$ ) kompleks hava oksijeni tarafından yükseltgenerek kırmızı renkli ( $\lambda = 448 \text{ nm}$ ) imine dönüşmektedir. Gümüş(I) ve  $\text{pH} = 4,20$  de  $\text{M/L} = 1/3$  ve  $\text{pH} = 6,00$  da  $\text{M/L} = 1/2$  bileşiminde kompleksler oluşturmaktadır. Bu sırada kendisi imin basamağına yükseltgenirken 1 mol ligand başına 2 mol gümüş elementel duruma indirgenmektedir. Altın(III) ile de gümüş(I)'e benzer biçimde reaksiyon vermekte ve elementel altının ayrılmasıyla birlikte yükseltgenmektedir. Bakır(II) ile  $\text{pH} = 2,30$  da çöken  $\text{M/L} = 1/2$  bileşiminde mavi renkli bir kompleks oluşturmaktadır. Platin(II) ile oluşturduğu  $\text{PtX}_2\text{L}$  (L = halojen) bileşimindeki komplekslerin P - 388 leukemia'ya karşı yapılan deneyler sonucunda antitümör etkiye sahip oldukları ve Pt - N bağının gerilme titreşimlerinin antitümör etkisi ile ilişkili olduğu saptanmıştır.

3,4-diaminobenzensülfon asidinin demir(III) klorür ile kırmızı-kahverengi bir renk verdiği çok eskiden beri bilinmekle birlikte (12) bu reaksiyon bugüne kadar incelenmemiştir. Bu çalışmada 3,4-diaminobenzensülfon asidinin demir(III) ile verdiği reaksiyonlar spektrofotometrik yöntemle incelenmiştir.

## DENEYSEL BÖLÜM

### Potansiyometrik incelemeler

Çalışmada kullanılan 3,4-diaminobenzensülfon asidi'nin

(DAB) sentezi için aromatik aminlerin sülfolandırılmasındaki genel yol (13) izlendi ve POST ile HARDTUNG tarafından verilen yöntemin (14) geliştirilmiş biçimi (9) kullanıldı. Buna göre, 1,2-diaminobenzenin sülfolandırılması ile elde edilen ürün saflaştırıldı ve saflığı IR spektrumu ve potansiyometrik titrasyon yoluyla denetlendi.

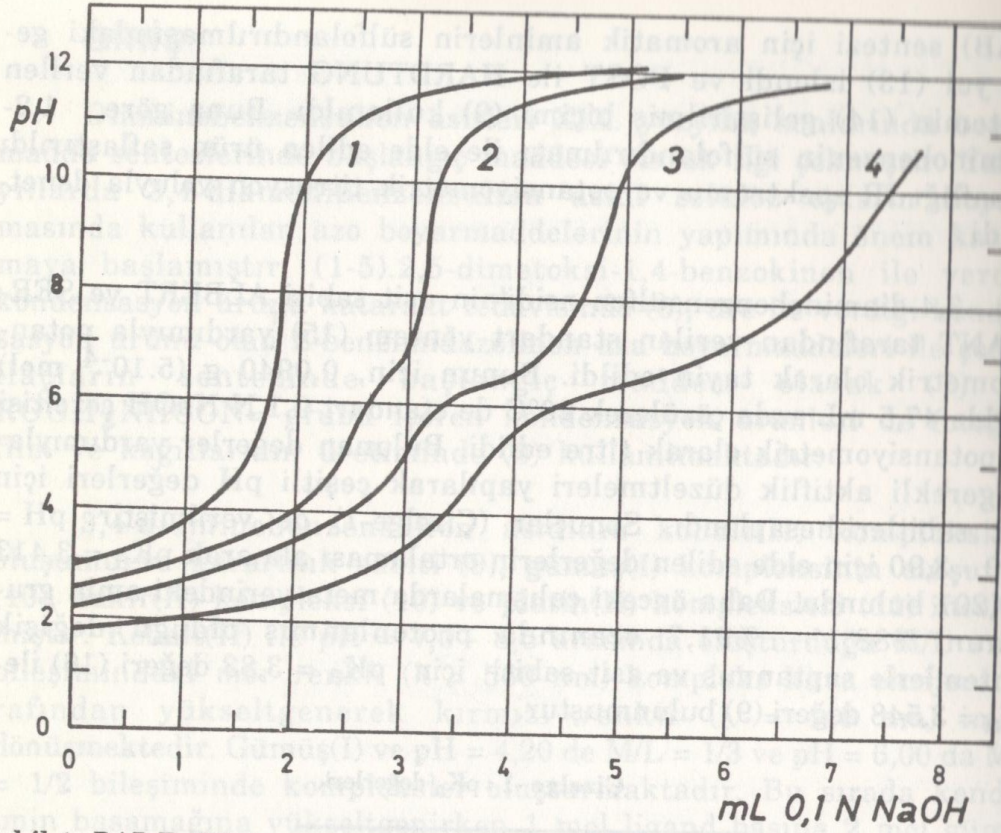
3,4-diaminobenzensülfon asidi'nin asit sabiti ALBERT ve SERJEANT tarafından verilen standart yöntem (15) yardımıyla potansiyometrik olarak tayin edildi. Bunun için, 0,0940 g ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol) madde 47,5 mL suda çözülerek  $20^{\circ}\text{C}$  de standart 0,1 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi. Bulunan değerler yardımıyla ve gerekli aktiflik düzeltmeleri yapılarak çeşitli pH değerleri için asit sabitleri hesaplandı. Sonuçlar (Çizelge-1) de verilmiştir.  $\text{pH} = 2,80 - 3,90$  için elde edilen değerlerin ortalaması alınarak  $\text{pK}_a = 3,413 \pm 0,201$  bulundu. Daha önceki çalışmalarda meta yerindeki amin grubunun %88,1 - %91,7 oranında protonlanmış olduğu değişik yöntemlerle saptanmış ve asit sabiti için  $\text{pK}_a = 3,83$  değeri (16) ile  $\text{pK}_a = 3,548$  değeri (9) bulunmuştur.

Çizelge -1 :  $\text{pK}_a$  değerleri.

pH	$\text{pK}_a$
2,80	3,172125
2,95	3,218849
3,15	3,381142
3,35	3,449453
3,60	3,556534
3,90	3,702078
4,10	4,312611
4,75	4,382019
10,30	9,697932

3,4-diaminobenzensülfon asidi ile demir(III) iyonu arasındaki kompleks oluşumun saptanması amacıyla bu bileşenleri çeşitli oranlarda içeren bir dizi çözeli hazırlanarak standart 0,1 N NaOH çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edildi.\* Potansiyometrik titrasyon eğrileri (Şekil - 1) de verilmiştir. Metal iyonu oranının

\*Çalışmada kullanılan demir(III) çözeltisi demir(III) nitrattan hazırlandı ve standart EDTA çözeltisi ile titre edilerek ayarlandı.



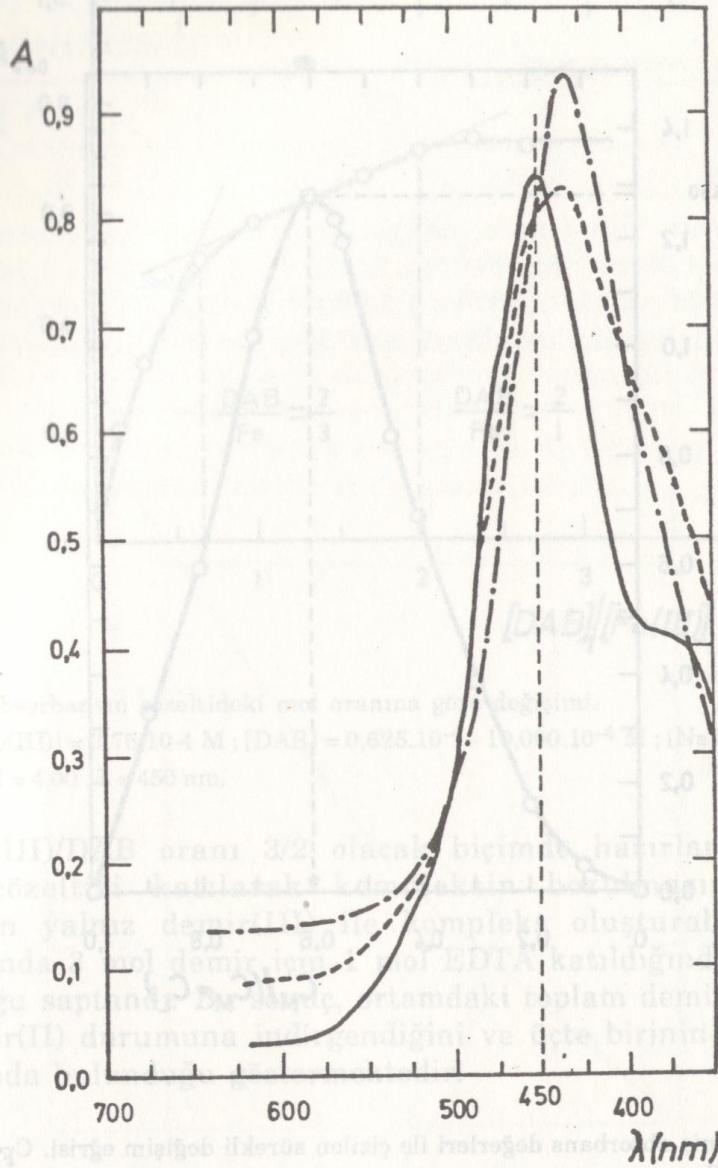
Şekil-1: DAB-Fe(III) karışımlarının potansiyometrik titrasyonu.

[DAB] =  $5 \cdot 10^{-3}$  M ; [NaClO<sub>4</sub>] = 0,1 M. Eğri -1 : Yalnız DAB ; Eğri-2: [Fe(III)] =  $1 \cdot 10^{-3}$  M (çökme başlangıcı pH = 5,25) ; Eğri-3 : [Fe(III)] =  $2 \cdot 10^{-3}$  M (çökme başlangıcı pH = 4,10) ; Eğri-4 : [Fe(III)] =  $4 \cdot 10^{-3}$  M (çökme başlangıcı pH = 3,05).

artmasıyla birlikte titrasyon eğrilerinin serbest aside ilişkin eğriden önemli oranda sapması kuvvetli bir kompleksleşmenin varlığını belirtmektedir. Eğriler arasındaki ayrılma, kompleksleşmenin düşük pH'larda başladığını ve pH'ın yükselmesi ile birlikte amin grubu üzerindeki protonun ayrılması sonucunda hızla ilerlediğini göstermektedir.

#### Dalgaboyunun saptanması

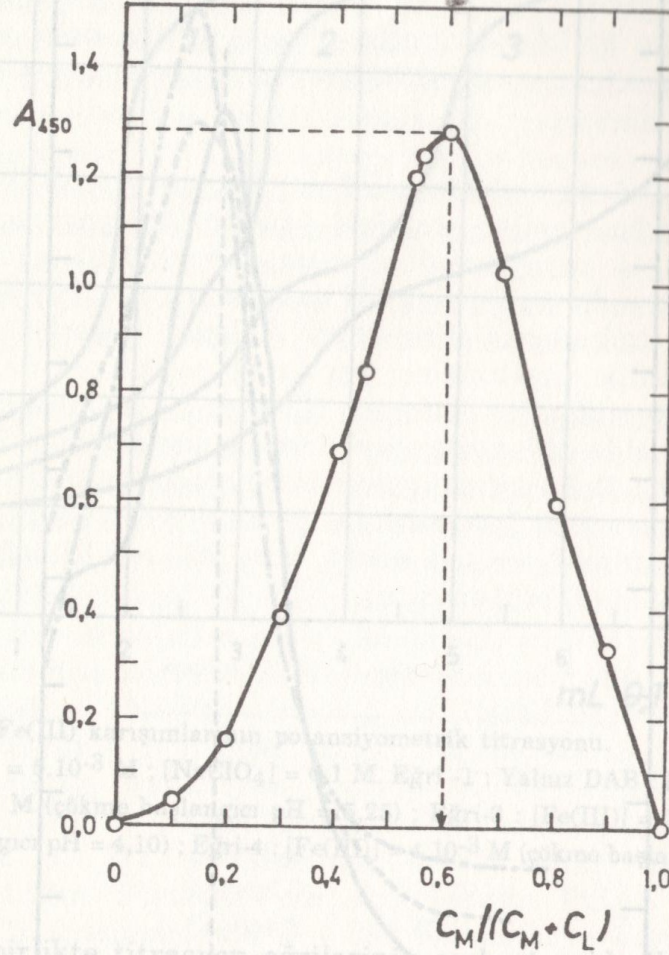
Oluşan kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalgaboyunun saptanması amacıyla eşit oranda DAB ve Fe(III) içeren karışımların değişik pH'lardaki spektrumları alındı. Çeşitli pH'larda alınan spektrumlar (Şekil-2) de verilmiştir. Spektrumların incelenmesi kompleksin 450 nm dolayında maksimum absorpsiyon yaptığını ve bu dalgaboyunun pH'ın artmasıyla birlikte önemsenecek oranda değişmediğini göstermektedir. Bundan sonraki spektrofotometrik ölçümler 450 nm dalgaboyunda yapıldı.



Şekil-2 : DAB-Fe(III) karışımlarının absorpsiyon spektrumları. pH = 2,7 ve 3,0 : ——— ;  
pH = 4,5 : - - - - ; pH = 11,0 : - • - • .

### Kompleksin bileşiminin saptanması

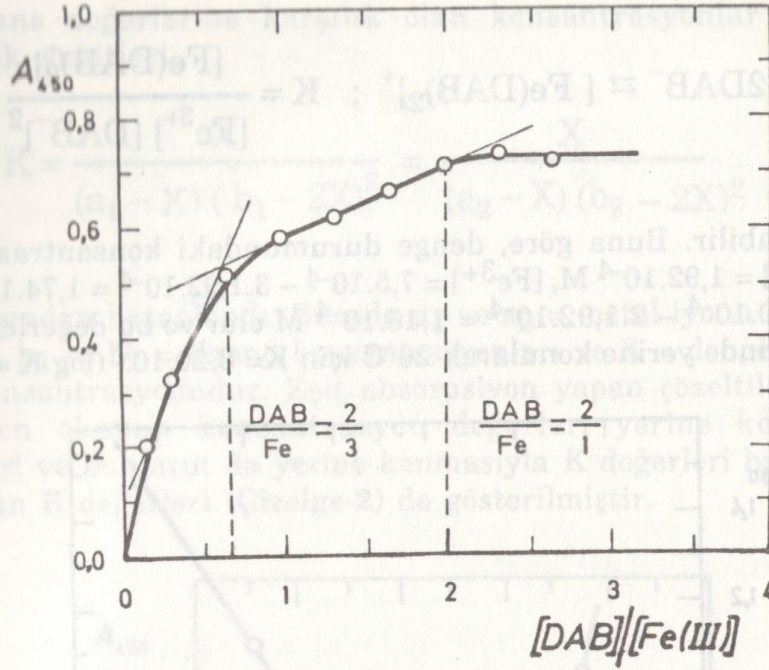
Oluşan kompleksin bileşimi sürekli değişim yöntemi ile saptandı. Sürekli değişim eğrisi (Şekil - 3) de verilmiştir. Eğri  $C_{Fe} / (C_{Fe} + C_{DAB}) = 0,6$  için bir maksimum göstermektedir. Bu maksimum karşılık olan kompleks bileşimi Fe(III)/DAB = 3/2 dir.



Şekil-3: Düzeltilmiş absorbans değerleri ile çizilen sürekli değişim eğrisi.  $C_{Fe} + C_{DAB} = 1,25 \cdot 10^{-3} M$ ;  $pH = 4,00$ ;  $\lambda = 450 \text{ nm}$ .

### Mol oranı yöntemi

Sabit konsantrasyonda demir(III) içeren çözeltilere farklı oranlarda DAB katılarak elde edilen karışımların absorbansları 450 nm dalgaboyunda ölçüldü ve absorbansın DAB/Fe(III) mol oranına karşı değişiminin grafiği çizildi. (Şekil-4). Elde edilen eğri DAB/Fe(III) mol oranının 2/3 ve 2/1 değerleri için birer kırılma göstermektedir.



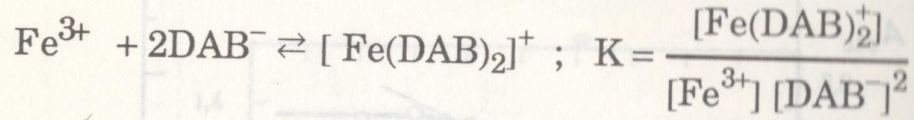
Şekil-4 : Absorbansın çözeltideki mol oranına göre değişimi.

[Fe(III)] =  $3,75 \cdot 10^{-4}$  M ; [DAB] =  $0,625 \cdot 10^{-4}$  -  $10,000 \cdot 10^{-4}$  M ; [NaClO<sub>4</sub>] = 0,125 M ;  
pH = 4,00 ;  $\lambda$  = 450 nm.

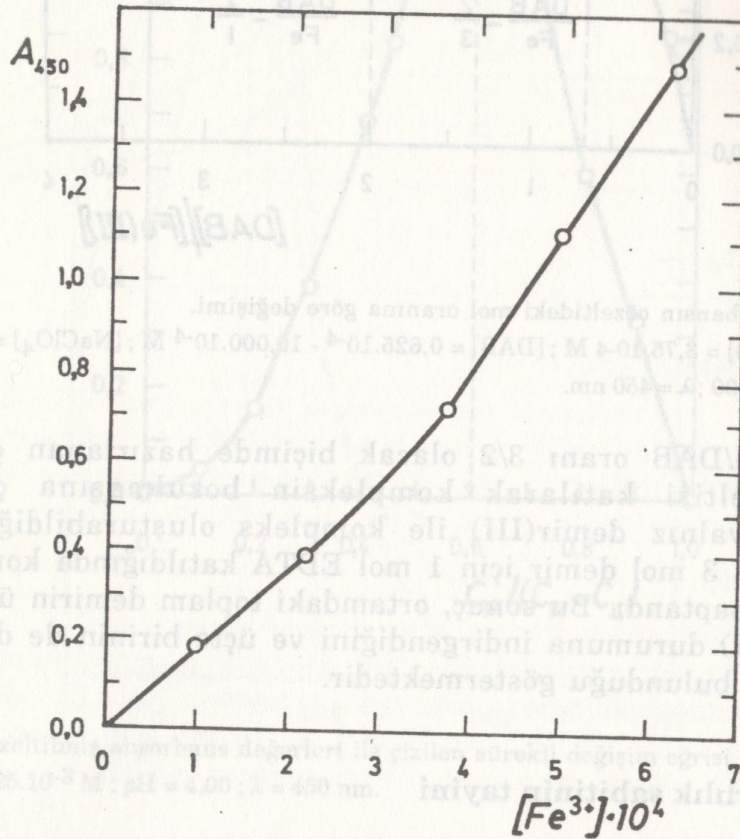
Fe(III)/DAB oranı 3/2 olacak biçimde hazırlanan çözeltiliye EDTA çözeltisi katılarak kompleksin bozulmasına çalışıldı. EDTA'nın yalnız demir(III) ile kompleks oluşturabildiği ortam koşullarında 3 mol demir için 1 mol EDTA katıldığında kompleksin bozunduğu saptandı. Bu sonuç, ortamdaki toplam demirin üçte ikisinin demir(II) durumuna indirgeniğini ve üçte birinin de demir(III) durumunda bulunduğunu göstermektedir.

### Kararlılık sabitinin tayini

Kararlılık sabitinin tayini için sürekli değişim yönteminin uygulandığı pH'da demir(III)'e oranla aşırı miktarda DAB içeren bir dizi çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin 450 nm deki absorbansları ölçülerek absorbansın demir(III) konsantrasyonuna karşı değişiminin grafiği çizildi. (Şekil-5). Sürekli değişim eğrisinin (Şekil-3) maksimum noktasına karşılık olan demir(III) konsantrasyonu  $5,75 \cdot 10^{-4}$  M dir. Bu noktaya karşılık olan başlangıç konsantrasyonları da [Fe(III)] =  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M ve [DAB] =  $5,0 \cdot 10^{-4}$  M dir. Sürekli değişim eğrisinden kompleksin bileşimi  $3\text{Fe(III)} + 2\text{DAB}$  olarak görünmekte ise de Fe(III) iyonlarından ikisinin yükseltgen olarak harcanması nedeniyle kompleks oluşum dengesi,



olarak alınabilir. Buna göre, denge durumundaki konsantrasyonlar,  $[\text{Fe}(\text{DAB})_2^+] = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 7,5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{DAB}^-] = 5,0 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  olur ve bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konularak  $20^\circ\text{C}$  için  $K = 8,20 \cdot 10^7$  ( $\log K = 7,914$ ) bulunur.



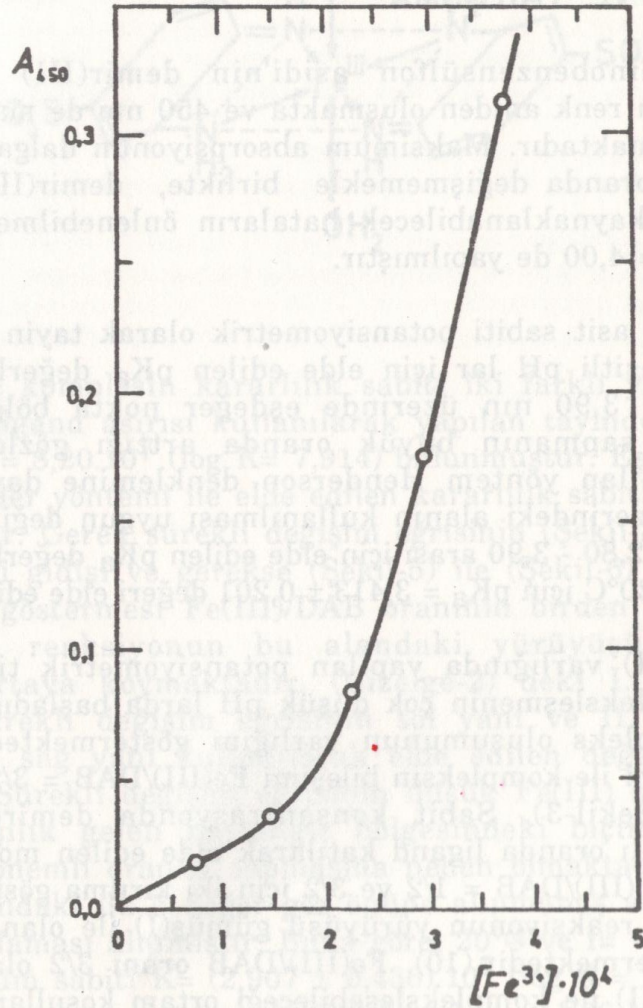
Şekil-5 : Absorbansın Fe(III) konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.  $[\text{DAB}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{NaClO}_4] = 0,125 \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 4,00$ ;  $\lambda = 450 \text{ nm}$ .

Eşit absorpsiyon veren çözeltiler yöntemi ile kararlılık sabitinin tayini için  $[\text{Fe}(\text{III})]/[\text{DAB}] = 3/2$  olacak biçimde bir dizi çözelti hazırlanarak bunların  $450 \text{ nm}$  deki absorbansları ölçüldü. Absorbansın konsantrasyona karşı değişimini gösteren seyrelme eğrisi çizildi. (Şekil-6). Seyrelme eğrisi Beer yasasına uymamaktadır. Sürekli değişim (Şekil-3) ve seyrelme (Şekil-6) eğrilerinden çeşitli

absorbans değerlerine karşılık olan konsantrasyonlar bulunarak kararlılık sabitleri,

$$K = \frac{X}{(a_1 - X)(b_1 - 2X)^2} = \frac{X}{(a_2 - X)(b_2 - 2X)^2}$$

bağıntısından hesaplandı. Burada  $a_1$  ve  $a_2$  = metal iyonu konsantrasyonları,  $b_1$  ve  $b_2$  = ligand konsantrasyonları ve  $X$  = dengedeki kompleks konsantrasyonudur. Eşit absorpsiyon yapan çözeltiler için grafiklerden okunan konsantrasyon değerleri yerine konularak  $X$  değerleri ve bunların da yerine konmasıyla  $K$  değerleri bulundu. Hesaplanan  $K$  değerleri (Çizelge-2) de gösterilmiştir.



Şekil-6 : Seyrelme eğrisi. [Fe(III)]/[DAB] = 3/2 ; [NaClO<sub>4</sub>] = 0,125 M ; pH = 4,00 ; λ = 450 nm.

Çizelge-2 : Eşit absorpsiyon veren çözeltiler yöntemi ile elde edilen kararlılık sabitleri

A	I	II
0,05	13,380.10 <sup>7</sup>	2,618.10 <sup>7</sup>
0,10	8,763.10 <sup>7</sup>	2,414.10 <sup>7</sup>
0,15	5,750.10 <sup>7</sup>	2,454.10 <sup>7</sup>
0,20	4,591.10 <sup>7</sup>	2,785.10 <sup>7</sup>
0,25	4,116.10 <sup>7</sup>	3,082.10 <sup>7</sup>
0,30	3,124.10 <sup>7</sup>	3,133.10 <sup>7</sup>
0,35	2,739.10 <sup>7</sup>	3,811.10 <sup>7</sup>

## SONUÇ VE TARTIŞMA

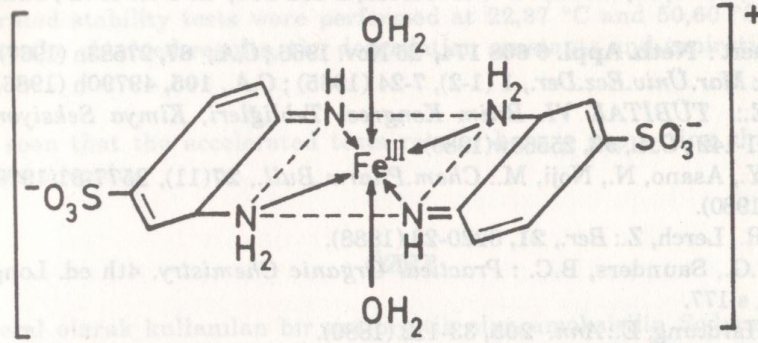
3,4-diaminobenzensülfon asidi'nin demir(III) ile verdiği şiddetli kırmızı renk aniden oluşmakta ve 450 nm de maksimum absorpsiyon yapmaktadır. Maksimum absorpsiyonun dalgaboyu pH ile önemsenecek oranda değişmemekle birlikte, demir(III) iyonunun hidrolizinden kaynaklanabilecek hataların önlenmesi amacıyla çalışmalar pH= 4,00 de yapılmıştır.

Ligandın asit sabiti potansiyometrik olarak tayin edilmiştir. (Çizelge-1). Çeşitli pH lar için elde edilen pK<sub>a</sub> değerleri incelendiğinde pH = 3,90 nın üzerinde eşdeğer nokta bölgesine yaklaşıldığından sapmanın büyük oranda arttığı gözlenmektedir. Ayrıca, kullanılan yöntem Henderson denkleminde dayandığından pH = 4,0'ün üzerindeki alanın kullanılması uygun değildir. Bu nedenlerle, pH = 2,80 - 3,90 arası için elde edilen pK<sub>a</sub> değerlerini ortalaması alınarak 20°C için pK<sub>a</sub> = 3,413 ± 0,201 değeri elde edilmiştir.

Demir(III) varlığında yapılan potansiyometrik titrasyonlar (Şekil-1) kompleksleşmenin çok düşük pH larda başladığını ve kuvvetli bir kompleks oluşumunun varlığını göstermektedir. Sürekli değişim yöntemi ile kompleksin bileşimi Fe(III)/DAB = 3/2 olarak bulunmuştur. (Şekil-3). Sabit konsantrasyonda demir(III) içeren çözeltilere farklı oranda ligand katılarak elde edilen mol oranı grafiği (Şekil-4) Fe(III)/DAB = 1/2 ve 3/2 için iki kırılma göstermektedir. Bu bakımdan, reaksiyonun yürüyüşü gümüş(I) ile olan reaksiyona benzerlik göstermektedir.(10). Fe(III)/DAB oranı 3/2 olan çözeltiye yalnız demir(III) ile kompleksleşebileceği ortam koşullarında EDTA çözeltisi katıldığında ortamda bulunan toplam 3 mol demir için 1 mol

EDTA harcanmasıyla kompleksin bozulduğu saptanmıştır. Bu durum, 2 mol DAB başına 3 mol Fe(III) katıldığında 2 mol Fe(III)'ün Fe (II) basamağına indirgenliğini göstermektedir.

Sonuç olarak, reaksiyonun gümüş(I) ile olan reaksiyona benzer biçimde yürüdüğü, fakat yükseltgenmenin monoimin basamağında kaldığı söylenebilir. Buna göre, 2 mol DAB başına 3 mol Fe(III) katıldığında 2 mol Fe(III) 2 mol DAB'ın monoimine yükseltgenmesi için harcanmakta ve geriye kalan 1 mol Fe(III) de monoimine yükseltgenmiş olan 2 mol DAB ile kompleks oluşturmaktadır. Demirin koordinasyon sayısının 6 olduğu göz önüne alınarak oluşan kompleksin yapısının aşağıdaki gibi olduğu söylenilebilir.



Oluşan kompleksin kararlılık sabiti iki farklı yöntemle tayin edilmiştir. Ligand aşırısı kullanılarak yapılan tayinde  $20^\circ\text{C}$  ve  $I = 0,125$  için  $K = 8,20 \cdot 10^7$  ( $\log K = 7,914$ ) bulunmuştur. Eşit absorpsiyon veren çözeltiler yöntemi ile elde edilen kararlılık sabitleri (Çizelge-2) de verilmiştir. Gerek sürekli değişim eğrisinin (Şekil-3) sol kolunun başlangıçtaki gidişi ve gerekse (Şekil-5) ile (Şekil-6) daki grafiklerin kırılma göstermesi Fe(III)/DAB oranının birden küçük olduğu durumlarda reaksiyonun bu alandaki yürüyüşünde farklılık olduğunu ortaya koymaktadır. (Çizelge-2) deki I. sütundaki K değerleri sürekli değişim eğrisinin sol yanı ve II. sütundaki K değerleri de sağ yanı kullanılarak elde edilen değerlerden hesaplanmıştır. Sürekli değişim eğrisinin düşük Fe(III) konsantrasyonlarına karışılık gelen başlangıç bölgesindeki biçimi bulunan K değerlerini önemli oranda sapmasına neden olmaktadır. Bu nedenlerle I. sütundaki ilk 5 değer göz önüne alınmamış ve geri kalan 9 değerlerin ortalaması alınmıştır. Buna göre,  $20^\circ\text{C}$  ve  $I = 0,125$  için kompleksin oluşum sabiti  $K = (2,907 \pm 0,436) \cdot 10^7$  ( $\log K = 7,464$ ) ve buna karşılık olan serbest oluşum enerjisi de  $\Delta G = -41,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

1. Takahashi, S., Senoo, H., Inoue, H., Otake, H.: **Japan.Kokai**, 7 860 935, 31 May 1978 ; C.A., 89, 112373t (1978).
2. Andrews, H.F., Barlow, C.H. : **Ger.Offen.**, 3 033 764, 23 Apr. 1981 ; C.A., 95, 63699g (1981).
3. Andrews, H.F., Barlow, C.H.: **Braz.Pedido PI** 8 006 464, 14 Apr. 1981 ; C.A., 95, 82395f (1981).
4. Andrews, H.F., Barlow, C.H. : **Eur.Pat.Appl. EP** 42 204, 23 Dec. 1981 ; C.A., 96, 164135f (1982).
5. Andrews, H.F., Barlow, C.H. : **Braz.Pedido PI BR** 8 103 722, 2 Mar. 1982 ; C.A., 97, 93947c (1982).
6. Kobatake, H., Kitagawa, O., Kushida, H.: **Japan Kokai** 74 109 399, 17 Oct. 1974 ; C.A., 83, 10143b (1975).
7. Junker, P., Mees, B., Ribka, J.: **Ger.Offen.**, 2 131 367, 28 Dec. 1972 ; C.A., 78, 84413h (1973).
8. Agfa Gevaert : **Neth. Appl.** 6 608 174, 25 Nov. 1966 ; C.A., 67, 27583n (1967).
9. Dölen, E.: **Mar. Üniv.Ecz.Der.**, 1 (1-2), 7-24 (1985) ; C.A., 105, 49790h (1986).
10. Dölen, E.: **TÜBİTAK VI. Bilim Kongresi Tebliğleri, Kimya Sektörünü**, Ankara, 1979, s.131-142 ; C.A., 93, 25565w(1980).
11. Kidani, Y., Asano, N., Noji, M.: **Chem.Pharm.Bull.**, 27(11), 2577-81(1979) ; C.A., 92, 103506y (1980).
12. Nietzki, R., Lerch, Z.: **Ber.**, 21, 3220-23 (1888).
13. Mann, F.G., Saunders, B.C. : **Practical Organic Chemistry**. 4th ed. Longmans, London, 1960, s.177.
14. Post, J., Hardtung, E.: **Ann.** 205, 33-112 (1880).
15. Albert, A., Serjeant, E.P.: **The Determination of Ionization Constants**. Chapman and Hall Ltd., London, 1971.
16. Vetesnik, P., Kaválek, J., Beránek, V.: **Collect.Czech.Chem.Commun.**, 36, 2486-99 (1971).

(Received June 14, 1987)