

## ZUR ELEKTROCHEMISCHEN OXYDATION VON 2,4,5-TRIARYLIMIDAZOLANIONEN

W.SÜMMERMANN und H.BAUMGÄRTEL

*Institut für Physikalische Chemie,  
Universität Freiburg, Bundesrepublik Deutschland*

Eingegangen am 23. Juni 1970

Die zweistufige anodische Oxydation von 2-*p*-Dimethylaminophenyl-4,5-diarylimidazol-anionen wird polarographisch und elektrolytisch untersucht. Die Semichinonbildungskonstanten nach Brdička werden berechnet. Die Folgereaktionen der elektrolytisch erzeugten Teilchen werden diskutiert.

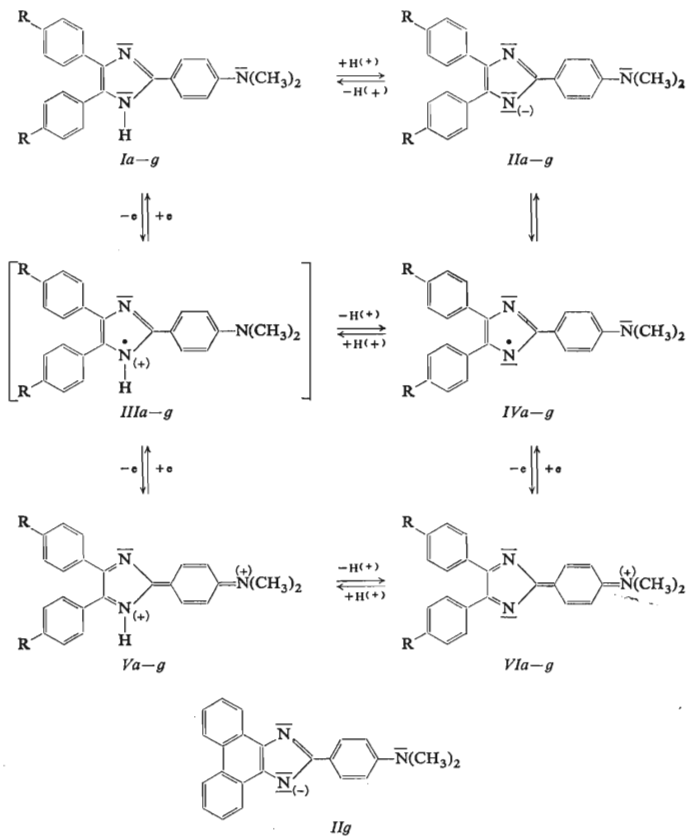
Wir untersuchen seit einiger Zeit die chemische Oxydation von 2,4,5-Triarylimidazolen. Darüber wurde in früheren Arbeiten berichtet<sup>1-3</sup> und folgendes Schema 1 von Protonen und Elektronenübergängen angegeben. Mit Ausnahme der Imidazolylumradikale *III* konnten Vertreter aller Oxydations- und Protonierungsstufen chemisch in Substanz dargestellt werden. Verbindungen vom Typ *V* und *VI* haben wir bisher nur isolieren können, wenn das Molekül mindestens eine Dimethylaminogruppe in *p*-Stellung am Phenylring enthält.

Im folgenden soll über die elektrochemische Oxydation von 2-*p*-Dimethylaminophenyl-4,5-diarylimidazol-anionen *IIa-IIg* berichtet werden, die das zweistufige Redoxsystem  $IIa-IIg \rightleftharpoons IVa-IVg \rightleftharpoons VIa-VIg$  bilden. Zur Untersuchung wurde die Gleichstrompolarographie an der rotierenden Scheibenelektrode, die cyclische Voltammetrie und die potentialkontrollierte Elektrolyse herangezogen.

### POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Anionen *IIa-IIg* wurden als Natriumsalze eingesetzt und die Messungen in protonenfreiem Medium durchgeführt. Als Elektrolyt wurde Benzonitril mit Tetra-n-butylammonium-perchlorat als Leitsalz verwendet. Die Bezugslektrode war eine Silber/Silberchloridelektrode in Benzonitril.

Im DC-Polarogramm der Verbindungen *IIa-IIg* treten zwei anodische Stufen gleicher Höhe auf. In Abb. 1 ist die Strom-Potential-Kurve des Anions *IIa*



In Formeln I–VI a, R = H  
 b, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 c, R = CH<sub>3</sub>  
 d, R = OCH<sub>3</sub>  
 e, R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 f, R = Cl  
 g, R = 2,2'-Diphenylen

SCHEMA 1

wiedergegeben. Die Oxydation erfolgt in zwei Einelektronenschritten. Die Oxydations halbstufenpotentiale  $E_{1/2}^1$  und  $E_{1/2}^2$  liegen in den Bereichen von  $-237$  bis  $+180$  und von  $+230$  bis  $+571$  mV. Die logarithmische Analyse der Gleichstrompolarogramme nach Toměš<sup>4</sup> ergibt in allen Fällen Richtungsfaktoren zwischen  $63$  und  $71$  mV. Aus der Differenz der Halbstufenpotentiale kann die Semichinonbildungskonstante  $K$  nach Brdička<sup>5</sup> berechnet werden (Gl. (1))

$$E_{1/2}^1 - E_{1/2}^2 = \Delta E = -RT/F \ln K, \quad (1)$$

wo  $K$  ist ein Maß für die thermodynamische Stabilität der semichinoiden Zwischenstufe. Die Anwendung von Gleichung (1) setzt voraus, daß die Redoxreaktionen reversibel sind. Die Reversibilität wurde mit der cyclischen Voltammetrie geprüft. Abbildung 2 zeigt das Voltammogramm der Verbindung *IIa*. Man findet zwei anodische und kathodische Peaks, wie nach dem DC-Polarogramm zu erwarten. Die Differenz der entsprechenden anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale beträgt bei beiden Stufen  $75$  mV. Daraus entnimmt man, daß beide Stufen reversiblen Einelektronenübergängen zuzuordnen sind<sup>6</sup>.

In der Tabelle I sind die Ergebnisse der polarographischen Messungen zusammengefaßt. Sie enthält außerdem die berechneten Semichinonbildungskonstanten  $K$ .

Der Einfluß der Substituenten R auf die Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}^1$  wurde in einer früheren Arbeit diskutiert<sup>7</sup>. Für die Potentiale  $E_{1/2}^2$  findet man nahezu die gleiche Substituentenabhängigkeit. Dem entspricht, daß die Semichinonbildungskonstante  $K$  kaum vom Substituenten R beeinflusst wird. Lediglich bei der Verbindung *IIg* erhält man eine bemerkenswerte Erniedrigung von  $K$ . Wie man aus der Tabelle entnimmt,

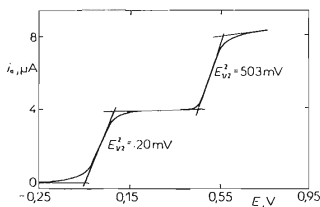


ABB. 1

Strom-Potential-Kurve von 2-p-Dimethylaminophenyl-4,5-diphenylimidazol-Natrium (*IIa*) an der rotierenden Scheibenelektrode (Pt,  $U = 15,3 \text{ s}^{-1}$ ,  $c_L = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )

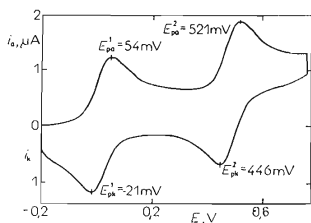


ABB. 2

Cyclisches Voltammogramm von 2-p-Dimethylaminophenyl-4,5-diphenylimidazol-Natrium (*IIa*) an der stehenden Scheibenelektrode (Pt, Spannungsvorschub  $0,1 \text{ V/s}$ )

TABELLE I

Ergebnisse der polarographischen Messungen

Potentiale und Richtungsfaktoren  $S$  in mV; Bezugselektrode: Ag/AgCl in Benzonitril.

Verbindung	$E_{1/2}^1$	$S^1$	$E_{1/2}^2$	$S^2$	$i_d^2/i_d^1$	log $K$
<i>Ila</i>	+ 20	70	+ 503	68	1,12	8,05
<i>Ilb</i>	+ 12	70	+ 472	68	1,03	7,68
<i>Ilc</i>	- 24	69	+ 469	66	1,10	8,05
<i>Ild</i>	- 75	64	+ 422	63	1,12	8,28
<i>Ile</i>	-237	66	+ 230	63	1,18	7,78
<i>Ilf</i>	+ 83	71	+ 522	70	1,18	7,32
<i>Ilg</i>	+190	68	+ 584	66	1,15	6,57

beträgt die Differenz der Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}^1$  der Verbindungen *Ila* und *Ilg* -170 mV. Für die Differenz der Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}^1$  von 2,4,5-Triphenylimidazol-Natrium und 2-Phenyl-4,5-(9',10'-phenanthro)imidazol-Natrium wurde -168 mV gemessen<sup>7</sup>. Die Einführung des Phenanthrensystems in 4,5-Stellung am Imidazol erhöht das Oxydationspotential  $E_{1/2}^1$  um den gleichen Betrag. Dieser ist unabhängig vom Substituenten in 2-Stellung. Die Differenz der Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}^2$  der Verbindungen *Ila* und *Ilg* beträgt nur -81 mV. Die Erniedrigung von  $K$  wird demnach durch die Erniedrigung des Halbstufenpotentials  $E_{1/2}^2$  von *Ilg*

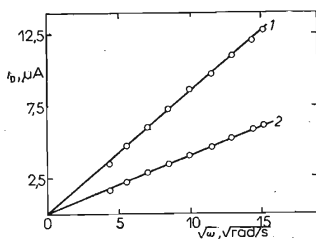


ABB. 3

Abhängigkeit der anodischen Grenzströme der Verbindung *Ila* von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode

$$c_L = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}, 1 \ i_D^2 + i_D^1, 2 \ i_D^1$$

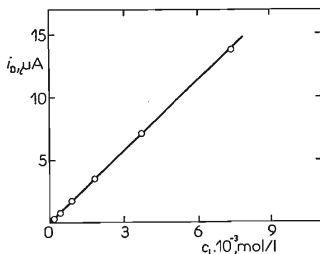


ABB. 4

Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms  $i_d^1$  der Verbindung *Ila*

hervorgehoben. Aus den Beträgen von  $K$  entnimmt man, daß die Imidazolyle thermodynamisch stabil sind. Die Verbindung *IVe* wurde in Substanz isoliert. Der Zusammenhang zwischen Struktur und Semichinonbildungskonstante wurde in letzter Zeit von mehreren Autoren erneut untersucht<sup>8,9</sup>. Eine eingehende Deutung unserer Ergebnisse ist in Vorbereitung.

Aus der Art der Grenzströme erhält man Hinweise auf das Verhalten der potentialbestimmenden Teilchen. Wir haben daher die Abhängigkeit des Grenzstroms von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode untersucht. Für rein diffusionskontrollierte Ströme erwartet man nach Levich<sup>10</sup> eine lineare Beziehung zwischen Grenzstrom und der Wurzel aus der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode (Gl. (2)),

$$i_d = 0,62nF a D^{2/3}v^{-1/6}w^{1/2}c_L \quad (2)$$

in des  $a$  die Fläche der Scheibenelektrode,  $v$  die kinematische Viskosität des Elektrolyten und  $w$  die Winkelgeschwindigkeit der Elektrode bedeuten. Die anderen Symbole haben die übliche Bedeutung. Wie man Abb. 3 entnimmt, ist diese Beziehung für beide anodische Grenzströme gut erfüllt.

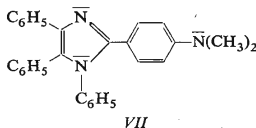
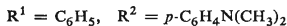
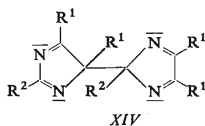
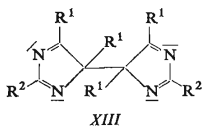
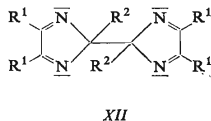
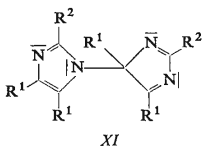
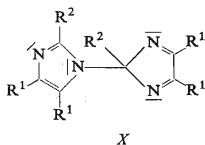
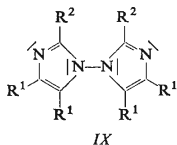
Beide anodischen Grenzströme sind nur durch Diffusion kontrolliert und enthalten keinen kinetischen Anteil. Dies zeigt, daß der Durchtrittsreaktion keine schnelle chemische Reaktion vorgelagert ist. Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms gibt Aufschluß darüber, ob der Depolarisator an einem Gleichgewicht entsprechend dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz beteiligt ist. Der Grenzstrom  $i_d^1$  ist im Bereich von  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}M$  der Konzentration des Natriumsalzes *Ila* proportional (Abb. 4).

Aus unseren Messungen schließen wir, daß die Natriumsalze der Imidazole unter unseren Versuchsbedingungen praktisch vollständig dissoziiert sind. Die Dimerisierung der Imidazolyle *IV* (siehe<sup>1,2,11</sup>) verläuft so langsam, daß sie ohne Einfluß auf den Grenzstrom  $i_d^1$  ist. Die Assoziation der an der Elektrode gebildeten Kationen *VI* ist nach Angaben in der Literatur<sup>12</sup> so langsam, daß sie das Elektrodengleichgewicht nicht stört. Außerdem erscheint eine Assoziation der Kationen *VI* in Anbetracht der hohen Dielektrizitätskonstante von Benzonitril (25,2) sehr unwahrscheinlich. Die potentialbestimmenden Teilchen im reversiblen Redoxsystem  $II \rightleftharpoons IV \rightleftharpoons VI$  sind also tatsächlich die im Schema aufgeführten freien solvatisierten Ionen und keine Assoziante oder Ionenpaare. Die Bildung von Dimeren der Radikale *IV* beeinflusst das Redoxgleichgewicht nicht.

#### ELEKTROLYTISCHE UNTERSUCHUNGEN

Am Beispiel der Verbindung *Ila* wurden die langsamen chemischen Reaktionen untersucht, die der Elektrodenreaktion nachgelagert sind. Hierzu wurde die potentialkontrollierte Elektrolyse angewendet.

Führt man die Elektrolyse in einer Lösung von *IIa* bei einem Potential von 150 mV, d.h. im Bereich des Grenzstroms  $i_d^1$  aus, so erhält man tiefgrüne Lösungen des Imidazolyls *IVa*. Im Verlauf der Elektrolyse tritt Farbaufhellung ein, die auf die Bildung der Dimeren zurückzuführen ist. Diese lassen sich in der Lösung nach Beendigung der Elektrolyse polarographisch nachweisen. Man erhält eine anodische irreversible Stufe mit einem Halbstufenpotential bei 690 mV (Richtungsfaktor 87 mV). Dieser Wert liegt nahe beim Oxydationshalbstufenpotential von 2-*p*-Dimethylaminophenyl-4,5-diphenylimidazol *Ia* und vom 1,4,5-Triphenyl-2-*p*-dimethylaminophenylimidazol *VII*,\* die bei 684 bzw. 860 mV oxydiert werden. Aus den polarographischen Grenzströmen entnimmt man, daß die Dimeren in einem Zweielektronenschrift oxydiert werden. Diese Oxydation führt zu roten stabilen Lösungen.



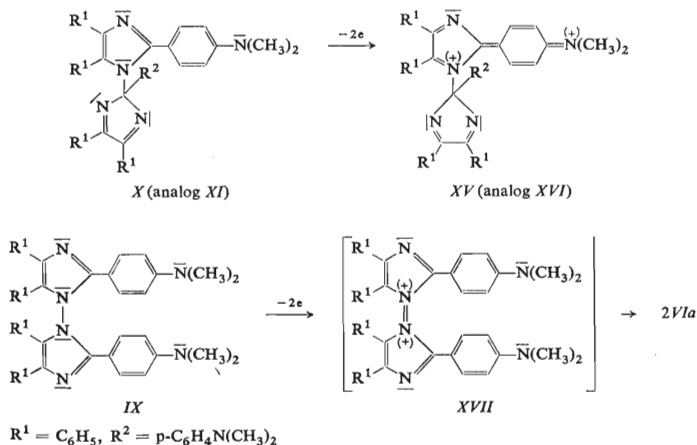
\* Wir danken Dipl.-Chemiker J. Heinze für die Überlassung der Verbindung *VII*.

Die Struktur der Dimeren wurde in der Literatur mehrfach diskutiert<sup>1,13,14</sup>. Folgende Strukturen *IX* bis *XIV* können auftreten. Die Unterschiede der thermodynamischen Stabilität der angeführten Strukturen sind gering. Bei der Dimerisierung der Radikale *IVa* könnten daher alle Dimeren *IX*–*XIV* entstehen.

Es ist bekannt, daß sich zwischen den Dimeren *IX*–*XIV* und den Radikalen *IV* ein thermisches Gleichgewicht einstellt. Das ist nur möglich, wenn die Bindung, die zur Dimerenbildung führt, reversibel homolytisch gespalten wird. Dieses Verhalten wird häufig an N–N- und C–C-Bindungen beobachtet<sup>15,16</sup>, die in den Strukturen *IX* und *XII*–*XIV* enthalten sind. Für C–N-Bindungen, wie sie *X* und *XI* aufweisen, ist die homolytische Spaltung ungewöhnlich. Oxydationshalbstufenpotentiale im Bereich von 600–900 mV erwartet man nur für Dimere, die Imidazolringe enthalten. Im Dimeren *IX* ist die quasiaromatische Struktur beider Imidazolringe erhalten. *X* und *XI* besitzen je einen Imidazol- und Isoimidazolring. In *XII*–*XIV* liegen nur Isoimidazolsysteme mit Dienstruktur vor. Aus unseren Ergebnissen entnehmen wir, daß die elektrolytisch entstehenden Dimeren wenigstens einen Imidazolring enthalten.

Dies ist in den Strukturen *IX*–*XI* der Fall. White und Sonnenberg<sup>14</sup> schließen aus IR-Daten, daß die chemisch erzeugten Dimeren des 2,4,5-Triphenylimidazolyls über C–C- und C–N-Bindungen verknüpft sind.

Für N–N- und C–N-Dimere kann die anodische Oxydation nach Schema 2 formuliert werden. Aus chemischen Untersuchungen ist bekannt, daß die Dikatio-



SCHEMA 2

nen *Va* stabile Verbindungen sind<sup>3</sup>. Die Kationen *XV* bzw. *XVI* enthalten dasselbe chinoide Strukturelement wie *Va*. Dikationen der Struktur *XVII* sind bisher nicht bekannt. Man sollte erwarten, daß sie in *VIa* dissoziieren. Die kathodische Stufe von *VIa* konnte in der oxydierten Dimerenlösung durch Gleichstrompolarographie nicht nachgewiesen werden. Der entsprechende Peak tritt auch im cyclischen Voltammogramm der Dimerenlösung nicht auf. Dimere, die im erwähnten Potentialbereich oxydiert werden, besitzen daher die Struktur *X* oder *XI*. Eine eindeutige Klärung der Struktur der Dimeren ist nur durch eine Totalsynthese der Verbindungen unter Umgehung der Imidazolyle möglich. Versuche in dieser Richtung hatten bisher keinen Erfolg.

Führt man die potentialkontrollierte Elektrolyse der Anionen *Ila* bei 550 mV im Bereich des Grenzstroms  $i_d^2$  aus, so beobachtet man an der Anode rote Schlieren, die in der Lösung entfärbt werden. Dies bedeutet, daß das Kation *VIa* an der Elektrode entsteht und in der Lösung abreagiert. Nach Beendigung der Elektrolyse mißt man in der gelben Lösung anodische Halbstufenpotentiale zwischen 660 und 720 mV. Aus den Grenzströmen entnimmt man, daß bei der Oxydation der gebildeten Verbindung zwei Elektronen umgesetzt werden. Bei der Elektrolyse entstehen offenbar auch Dimere. Ob diese die gleiche Struktur besitzen wie die durch radikalische Dimerisierung gebildeten Dimeren, ist noch nicht sicher. Für die chemische Reaktion der Kationen *VIa* mit den Anionen *Ila* müssen zwei Mechanismen in Betracht gezogen werden. Mechanismus 1: Durch Synproportionierung von *Ila* und *VIa* entstehen Imidazolyle *IVa*, die in einem zweiten Reaktionsschritt zu *IX* bis *XIV* dimerisieren. Mechanismus 2: Das Anion *Ila* greift nucleophil am Kation *VIa* an und bildet in einem Reaktionsschritt das Dimere. Eine Entscheidung, nach welchem Mechanismus die Dimerenbildung verläuft, konnten wir bisher noch nicht treffen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 2,4,5-Triarylimidazole *Ia*—*Ig*

Die 2,4,5-Triarylimidazole wurden nach den in früheren Arbeiten<sup>1-3</sup> zitierten Literaturvorschriften synthetisiert. Die Verbindungen *Ib* und *Ig* wurden in Analogie zur Synthese von Davidson<sup>17</sup> aus den entsprechenden 1,2-Diketonen und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd synthetisiert.

2-*p*-Dimethylaminophenyl-4,5-di-*p*-biphenylylimidazol (*Ib*) 19,9 g (55 mmol) 4,4'-Diphenyl-benzil und 8,25 g (55 mmol) *p*-Dimethylaminobenzaldehyd werden mit 98 g (1,27 mol) Ammoniumacetat in 360 ml Eisessig 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gießt man in wäßrigen konz. Ammoniak ein, der Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 21,4 g (80%) gelbe Kristalle aus Xylol. Smp. 253°C (unkorrigiert).  $C_{35}H_{29}N_3$  (491,6) berechnet: 85,51% C, 5,95% H, 8,55% N; gefunden: 85,40% C, 6,16% H, 8,65% N.

2-*p*-Dimethylaminophenyl-4,5-(9',10'-phenanthro)-imidazol (*Ig*) 11,5 g (55 mmol) Phenanthrenchinon werden mit 8,25 g (55 mmol) *p*-Dimethylaminobenzaldehyd analog *Ib* umgesetzt. Das



abgesaugte Präparat wird in Methylenchlorid gelöst und mit 2M-Natronlauge gewaschen. Die Methylenchloridphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Dioxan erhält man 11,9 g (64%) gelbe Kristalle. Smp. 304°C (unkorrigiert).  $C_{23}H_{19}N_3$  (337,5) berechnet: 81,87% C, 5,68% H, 12,46% N; gefunden: 81,71% C, 5,68% H, 12,59% N.

*Natriumsalze der 2,4,5-Triarylimidazole II a—g*: Zur Darstellung der Natriumsalze wurden die Imidazole *Ia—g* in siedendem Dioxan unter Stickstoff mit metallischem Natrium umgesetzt<sup>1</sup>.

#### Leitsalz und Lösungsmittel

Tetra-n-butylammonium-perchlorat wurde aus Tetra-n-butylammoniumhydroxid und Perchlorsäure hergestellt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser 9 : 1 und Trocknen am Hochvakuum (150°C, 12 Std.), erhält man ein farbloses Salz, Schmp.: 213—214°C, Lit.<sup>18</sup>, 207°C. Handelsübliches Benzonitril wurde mehrmals unter Zusatz von Phosphorpentoxid destilliert, dann im Vakuum über eine Kolonne fraktioniert (Sp. 65°C/11 Torr). Gaschromatographisch auf Reinheit geprüfte Fraktionen wurden von einem Gemisch aus 2,4,5-Triarylimidazol-Natrium und 2,4,5-Triarylimidazolyl abdestilliert und über Molekularsieb (Merck 4 Å) aufbewahrt.

#### Polarographische Messungen

Die Messungen wurden in wasserfreiem 0,1M Tetra-n-butylammonium-perchlorat in Benzonitril in einer geschlossenen Meßzelle durchgeführt. Wegen der geringen Leitfähigkeit der Lösung wurde mit einem Dreielektrodenverfahren<sup>19,20</sup> gearbeitet. Die Arbeitselektrode war eine rotierende Platin-Scheibenelektrode von 1,2 mm<sup>2</sup> Fläche, sie wurde vor jeder Messung mechanisch poliert. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten wurden zwischen 160 und 2500 U/min variiert. Die Gegenelektrode war ein Platinblech von 2 cm<sup>2</sup> Fläche. Als Bezugslektrode wurde eine Silber-Silberchloridelektrode<sup>21,22</sup> in Benzonitril, das mit Tetramethylammoniumchlorid gesättigt war, verwendet. Das Potential dieser Bezugslektrode war 24 Std. nach dem Ansetzen stabil und blieb über Wochen konstant. Die Potentialdifferenz  $E_{AgCl} - E_{Kalomele}$  zwischen der verwendeten Bezugslektrode und der wäßrigen gesättigten Kalomelelektrode wurde nach Strehlow<sup>23</sup> über das Redoxsystem Kobalticinium-Kobaltocen zu -418 mV bestimmt. Sowohl Bezugs- als auch Gegenelektrodenraum waren vom Anodenraum durch Glasfritten abgetrennt.

Zur Aufnahme der Gleichstrompolarogramme diente ein Polarecord E 261 der Firma Metrohm mit IR-Kompensator E 446. Der Spannungsvorschub betrug 160 mV/min.

Die cyclischen Voltammogramme wurden in der polarographischen Meßzelle aufgenommen. Hierzu wurden folgende Geräte verwendet: Polarographic Time Base Typ 205 der Fa. Chemtrix, Potentiostat nach Wenking Typ 68 TS 1, X—Y-Schreiber Hewlett-Packard Typ 7004 B.

Die in der Tabelle angegebenen Oxydationshalbstufenpotentiale wurden aus der Auftragung  $\log(i_d - i)/i$  gegen  $E$  bestimmt. Sie waren auf  $\pm 5$  mV reproduzierbar.

Die potentialkontrollierte Elektrolyse wurde in der polarographischen Meßzelle durchgeführt. Arbeitselektrode war ein Platinblech von 2 cm<sup>2</sup> Fläche. Zur Kontrolle des Potentials diente der Potentiostat nach Wenking Typ 68 TS 1.

*Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Personalmitteln.*

## LITERATUR

1. Baumgärtel H., Zimmermann H.: Z. Naturforsch. 18b, 406 (1963).
2. Baumgärtel H., Zimmermann H.: Chem. Ber. 99, 843 (1966).
3. Baumgärtel H., Zimmermann H.: Chem. Ber. 102, 1755 (1969).
4. Tomès J.: diese Zeitschrift 7, 198 (1935).
5. Brdička R.: Z. Elektrochem. 47, 314 (1941).
6. Adams R. N.: *Electrochemistry at Solid Electrodes*. New York 1969.
7. Sümmermann W., Baumgärtel H.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 19 (1970).
8. Hünig S., Gross J.: Tetrahedron Letters 21, 2599 (1968).
9. Čarský P., Hünig S., Scheutzow D., Zahradník R.: Tetrahedron 25, 4781 (1969).
10. Levich V. G.: Acta Physicochim. USSR 17, 257 (1942).
11. Hayashi T., Maeda K.: Bull. Chem. Soc. (Japan) 36, 1652 (1963).
12. Swarc M.: Progress Phys. Org. Chem. 6, 349 (1968).
13. Hayashi T., Maeda K.: Bull. Chem. Soc. (Japan) 35, 2057 (1962).
14. White D. M., Sonnenberg J.: J. Am. Chem. Soc. 88, 3825 (1966).
15. Goldschmidt S., Euler K.: Ber. 55, 616 (1922).
16. Lankamp H., Nauta W. Th., McLean C.: Tetrahedron Letters 1968, 249.
17. Davidson D., Weiss M., Jelling M.: J. Org. Chem. 28, 319 (1937).
18. Luder W. F., Kraus P. B.: J. Am. Chem. Soc. 58, 255 (1936).
19. Gerischer H., Käppel M.: Z. Physik. Chem. NF 20, 83 (1959).
20. Arthur P., Vanderkam R. H.: Anal. Chem. 33, 765 (1961).
21. Hanselmann R. B., Streuli C. A.: Anal. Chem. 28, 916 (1956).
22. Bruckenstein S., Kolthoff J. M.: J. Am. Chem. Soc. 78, 2974 (1956).
23. Koepp H. M., Wendt H., Strehlow H.: Z. Elektrochem. 64, 483 (1960).