

Substituierte 2-Jodacetessigsäureanilide als Chelatbildner

Von

A. Kettrup und J. Abshagen

Aus dem Fachbereich 6, Gesamthochschule Paderborn und
dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum,
Bundesrepublik Deutschland

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 29. August 1974)

Substituted 2-Iodoacetoacetanilides as Chelating Compounds

A method of preparing various substituted 2-iodoacetoacetanilides is presented. The dissociation constants of these compounds and the stability constants of their copper chelates were determined by potentiometric pH-measurements. The influence of the substituents at the phenyl and also the chelate ring on the complexing behaviour of the 2-iodoacetoacetanilides is discussed.

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen über die chelatbildenden Eigenschaften substituierter Acetessigsäureanilide berichteten wir bereits über die 2-Chlor- und 2-Bromacetessigsäureanilide¹⁻³. In diesem Zusammenhang interessierte uns besonders der Einfluß, den stark elektronegative Substituenten in α -Stellung, wie z. B. die Halogene oder die Nitrogruppe, auf das komplexchemische Verhalten dieser Verbindungen ausüben. Während die Substitution der Methylengruppe durch Chlor, Brom oder Jod relativ gut möglich ist, blieben alle Versuche, ein Fluoratom durch Umsetzung der Acetessigsäureamide mit Metallfluoriden einzuführen, erfolglos.

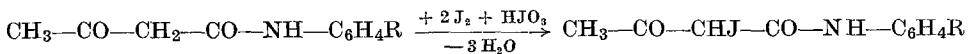
Experimenteller Teil

Die 2-Jodacetessigsäureanilide sind wesentlich weniger stabil als die entsprechenden brom- und chlorsubstituierten Chelatbildner. Sie müssen kühl und dunkel aufbewahrt werden. In äther. Lösung zersetzen sie sich nach wenigen Stunden unter Jodausscheidung. Sie gleichen in ihrer Empfindlichkeit dem α -Jodacetylaceton^{4, 5}. Die Jodierung der Acetessigsäureanilide erfolgte durch Modifizierung einer von *Avasare* et al. bei anderen

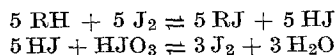
Tabelle 1. 2-Jodacetessigsäureanilide

2-Jodacetessigsäure-	Schmp., °C	Ausb., %	C ber. gef.	H	N	J
anilid	125	43	39,62 39,47	3,32 3,27	4,62 4,64	41,86 41,95
o-toluidid	126	28	41,66 41,68	3,81 3,89	4,41 4,46	40,01 40,27
m-toluidid	107	54	41,66 41,56	3,81 3,82	4,41 4,46	40,01 40,27
p-toluidid	120	47	41,66 41,58	3,81 4,09	4,41 4,65	40,01 40,15
o-anisidid	105	60	39,66 39,75	3,63 3,47	4,20 4,17	38,09 38,32
p-anisidid	128—129	87	39,66 39,59	3,63 3,53	4,20 4,29	38,09 38,20
o-chloranilid	98—100	33	35,58 35,57	4,12 2,63	5,69 4,28	37,60 37,85
m-chloranilid	121—123	64	35,58 35,67	2,69 2,81	4,15 4,21	37,60 37,71
p-chloranilid	135—137	62	35,58 35,63	2,69 2,77	4,15 4,26	37,60 37,85
2,5-dichloranilid	133	41	32,03 32,35	2,95 2,21	3,78 3,82	33,83 33,97
2,4-dimethylanilid	132—134	88	43,52 43,49	4,26 4,32	4,42 4,20	38,32 38,72
3,5-dimethylanilid	134	75	43,52 43,42	4,26 4,23	4,42 4,24	38,32 38,52
2-methyl-3-chloranilid	141	93	37,58 37,69	3,15 3,17	3,98 3,96	36,09 36,27
2-methyl-5-chloranilid	140	68	37,58 37,71	3,15 3,45	3,98 4,08	36,09 36,38
4-äthoxyanilid	124—126	76	41,52 41,53	4,07 4,03	4,03 3,92	36,56 36,73
naphthylamid	138	90	47,61 47,53	3,42 3,26	3,96 4,03	35,93 36,10
benzylamid	97	50	41,66 41,76	3,81 3,85	4,41 4,41	40,01 40,03

Verbindungen angewendeten Methode⁶ durch Umsetzung des Acetessigsäureanilides in Äthanol mit Jod und Jodsäure.



Die Zugabe von Jodsäure ist erforderlich, um den entstehenden Jodwasserstoff zu oxidieren, da sonst die Reaktion zum Stillstand kommen würde.



Die Darstellung der 2-Jodacetessigsäureanilide durch Umsetzung der Ausgangsverbindungen mit N-Jodsuccinimid ist ebenfalls möglich, führt jedoch zu stark verunreinigten Produkten.

Die von uns erstmalig dargestellten 2-Jodacetessigsäureanilide sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Struktur dieser Verbindungen geht aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hervor, die ein Signal der Methingruppe, nicht jedoch der Methylengruppe aufweisen.

In Tab. 2 sind die chemischen Verschiebungen und Enolgehalte von drei der dargestellten Chelatbildner aufgeführt.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($c \sim 0,3m$, $T = 300^\circ\text{K}$, $\text{Aceton-}d_6$)

2-Jodacetessigsäure-	$\text{CH}_3\text{-En.}$ δ , ppm	$\text{CH}_3\text{-K}$	CH	Ring	NH	OH	Enol- gehalt, %	K_K
anilid	2,28	2,45	5,04	7,07—7,71	9,51	—	4,9	0,051
o-anisidid	2,17	2,40	5,16	7,12—7,77	9,26	—	4,3	0,045
p-chloranilid	2,21	2,45	5,17	7,20—7,71	9,50	—	2,5	0,026

Aus dem Verhältnis der Intensitäten der Signale für die Methylgruppe der Enol- bzw. Ketoform lassen sich der Enolgehalt bzw. die Gleichgewichtskonstante K_K der Keto—Enolautomerie errechnen. Der Enolgehalt der 2-Jodacetessigsäureanilide ist wesentlich geringer als der entsprechend substituierter 2-Chlor- und 2-Bromverbindungen, die wir bereits beschrieben haben⁸.

Aus diesem Grunde ließ sich auch das Signal des Protons der Hydroxylgruppe nicht eindeutig lokalisieren.

1. Darstellung der 2-Jodacetessigsäureanilide

In eine heiße Lösung von 0,1 Mol Acetessigsäureanilid in 250 ml Äthanol trägt man 0,04 Mol Jod ein, fügt 0,02 Mol Jodsäure, in 5 ml heißem Wasser gelöst, hinzu und erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird der gelbe Niederschlag abgenutscht, mit kaltem Wasser, eiskaltem Äthanol (50 Vol%) sowie mit Petroläther ($P\ddot{A}$, Sdp. 40–60 °C) gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Nur in einigen Fällen war ein Umkristallisieren der Verbindung aus Äthanol notwendig.

2. Darstellung der Kupferchelate

Die Darstellung der Metallehelate erfolgte durch Umsetzung von Kupfer-2-äthylhexanoat(„-octoat“) mit dem Liganden in Diäthyläther.

Zu der siedenden Lösung von 10 mMol des Chelatbildners in 300 ml getrockn. (Molekularsieb) Äther läßt man langsam 5 mMol Kupferoktoat in Äther zutropfen und erhitzt die Reaktionsmischung 60 Min. unter Rückfluß. Dabei fällt das grüne Kupferchelate aus, das durch Extraktion mit $P\ddot{A}$ im Soxhlet gereinigt und bei 40 °C im Vak. getrocknet wird.

Die Reinigung der Metallkomplexe war schwierig, so daß die resultierenden Ausbeuten an analysenreiner Substanz häufig niedrig waren. Die Analysendaten einiger der dargestellten Kupferchelate sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. *Kupferchelate der 2-Jodacetessigsäureanilide*

Kupfer-bis(2-jodacetessigsäure-	Zers., °C	Ausb., %	C ber. gef.	H	N
benzylamid	150—155	12	37,98	3,19	4,03
			37,13	3,32	3,72
anilid	130—132	13	35,98	2,72	4,20
			36,28	2,96	4,28
o-toluidid	118—122	3	37,98	3,19	4,03
			38,41	3,89	4,34
m-toluidid	124—129	16	37,98	3,19	4,03
p-toluidid	134—138	15	37,98	3,19	4,01
			38,34	3,44	4,03
			38,42	3,43	4,09
o-chloranilid	135—137	60	32,61	2,19	3,80
			32,66	2,43	3,92
m-chloranilid	135—137	49	32,61	2,19	3,80
			33,41	2,58	3,84
p-chloranilid	128—132	29	32,61	2,19	3,80
			33,00	2,59	3,83
2,5-dichloranilid	148—150	58	29,82	1,75	3,48
			29,74	2,03	3,51
o-anisidid	128—130	50	36,51	3,05	3,85
			36,17	3,25	3,82

3. Potentiometrische Messungen

Die potentiometrischen Titrationsen wurden mit einem Superpotentiographen E 436 der Fa. Metrohm in einer thermostatierten Meßzelle ($20 \pm 0,5$ °C) mit einer Einstabglaselektrode E 121 UX (0—14 pH, 15 bis 100 °C) durchgeführt. Die Elektrode enthielt eine gesätt. NaCl-Lösung. Die Genauigkeit der zur Eichung verwendeten Pufferlösungen betrug für den pH-Bereich $1—13 \pm 0,02$ pH-Einheiten. Zur Titration wurden 1 mMol $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 4 mMol Chelatbildner, 1 mMol HClO_4 sowie 12 mMol NaClO_4 in 100 ml eines Dioxan—Wassergemisches (70% Dioxan) vorgelegt. Die zur Titration verwendete carbonatfreie 1 N-NaOH floß mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/5 min zu.

4. NMR-Spektren

Zur Aufnahme der Protonenresonanzspektren diente ein 60 MHz-Gerät vom Typ Perkin-Elmer R 12. Die Untersuchungen wurden bei 300 °K durchgeführt, innerer Standard *TMS*, Hexadeuteroacetone und Trideuteroacetoneitril erwiesen sich als die geeignetsten Lösungsmittel.

5. Massenspektren

Die Messungen erfolgten an einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer S M 1 (Varian-MAT), das mit Perfluorkerosen geeicht wurde. Betriebstemp. der Ionenquelle 220 °C, Energie der Elektronen 30 eV. Alle Proben wurden vor der Messung jeweils 2 Stdn. bei 65 °C und 10^{-4} Torr ausgeheizt. Dann wurden sie durch Flashverdampfung bis maximal 400 °C in die Dampfphase übergeführt. Die auf Photoplatten aufgenommenen Spektren wurden mit einem automatischen Komparator SAM 1 (Leitz-Varian-MAT) ausgewertet und die Massen der Bruchstückionen durch Berechnung mit dem Computer (IBM 360/344) auf etwa 0,001 u genau ermittelt.

Tabelle 4. Dissoziationskonstanten pK_D der 2-Jodacetessigsäureanilide und Stabilitätskonstanten pK ihrer Kupferchelate (70proz. Dioxan; $J = 0,948$; $t = 20^\circ\text{C}$)

2-Jodacetessigsäure-	pK_D	pK_1	pK_{av}	pK_2
anilid	9,41	6,86	6,45	6,10
o-toluidid	9,19	6,76	6,29	5,86
m-toluidid	10,10	7,08	6,78	6,49
p-toluidid	10,14	7,16	6,87	6,55
o-anisidid	9,98	7,13	6,79	6,39
p-anisidid	10,12	7,24	6,91	6,53
p-äthoxyanilid	10,21	7,22	6,92	6,60
2-chloranilid	9,22	6,48	6,12	5,72
3-chloranilid	9,61	6,70	6,39	6,09
4-chloranilid	9,63	6,77	6,45	6,11
2,4-dimethylanilid	9,89	7,11	6,75	6,37
3,5-dimethylanilid	9,78	7,00	6,63	6,22
2-methyl-3-chloranilid	9,40	6,72	6,37	6,00
2-methyl-5-chloranilid	9,30	6,61	6,26	5,90
benzylamid	10,56	7,82	7,34	6,88
α -naphthylamid	9,63	6,81	6,44	6,03

6. Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen erfolgten bei 295 °K nach der Methode von *Guy*. Die Apparatur bestand aus einem Forschungsmagneten B-E 10 C 8 der Fa. Bruker in Verbindung mit einer Mikrowaage (Sartorius); Eichsubstanz $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$.

Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung der potentiometrischen Titrations sowie die Berechnung der Stabilitätskonstanten erfolgte — wie bereits in der Literatur beschrieben — nach der Methode von *Bjerrum*⁹⁻¹¹.

Die ermittelten Stabilitätskonstanten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Aus Tab. 3 geht hervor, daß die Stabilität der Kupferchelate durch den Substituenten am Phenylring beeinflußt wird. Substituenten in *para*-Stellung, die einen positiven mesomeren bzw. induktiven Effekt bewirken, erhöhen die Stabilität der gebildeten Kupferchelate. Eine Wechselwirkung zwischen den Substituenten am Phenylring und der Donatorwirkung der Sauerstoffatome des Chelatrings muß in gleichem Sinn die Elektronendichte am Stickstoffatom der Amidgruppe betreffen.

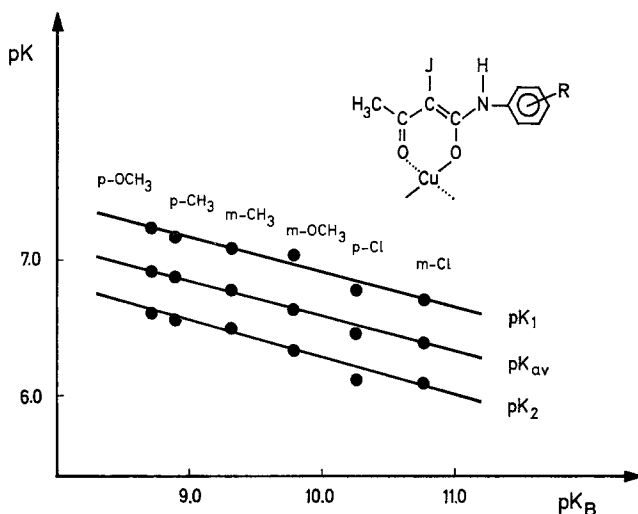


Abb. 1

Als Maß für die Elektronendichte am Amidstickstoff läßt sich die Basizitätskonstante pK_B der entsprechenden substituierten Aniline heranziehen. Eine Auftragung der Stabilitätskonstanten der Kupferchelate gegen die Basizitätskonstanten der Aniline ergibt eine lineare Beziehung (Abb. 1).

Elektronenziehende Substituenten am Phenylring, z. B. die Nitrogruppe, erniedrigen die Elektronendichte am Stickstoffatom der Amidgruppe, beeinflussen die Elektronenverteilung im Chelatring und damit die Stärke der Metall—Sauerstoffbindung. Da diese Wechselwirkung über eine relativ große Entfernung zustandekommt, sollte sie im wesentlichen auf mesomeren Effekten beruhen. Voraussetzung hierfür ist eine möglichst weitgehend coplanare Einstellung des Phenylrings und des Chelatrings als mesomeriefähige Systeme zueinander. Nur dann kann sich eine optimale Konjugation im gesamten Komplexmolekül ausbilden. Die coplanare Einstellung der Ringsysteme und eine weitgehende Konjugation im Molekül der Metallchelate konnte inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden^{12, 13}.

Die Substituenten am Phenylring beeinflussen in gleicher Weise die Lage des Keto—Enolgleichgewichts sowie die Dissoziation der Enolform des Chelatbildners, wie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen ergaben⁸. 2-Jodacetessigsäureanilide mit Substituenten in ortho-Stellung am Phenylring bilden wesentlich instabilere Metallchelate. Ihre Stabilitätskonstanten stehen nicht in linearer Beziehung zu den Basizitätskonstanten der freien Aniline, da bei ihnen neben

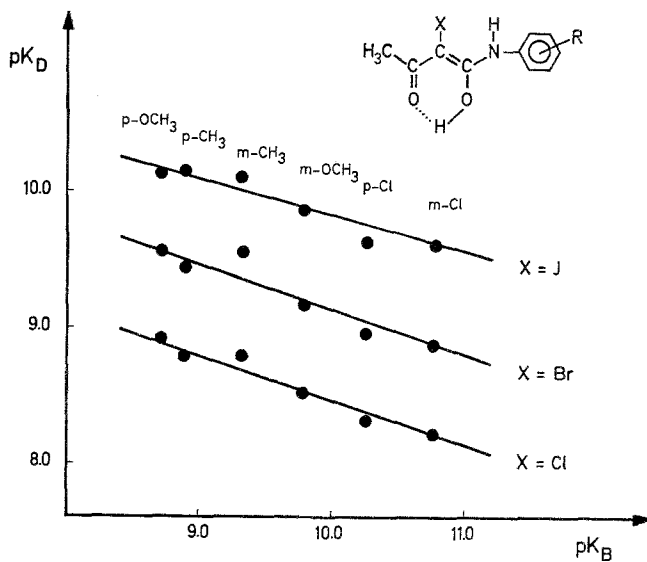


Abb. 2

induktiven und mesomeren Effekten auch sterische Effekte eine Rolle spielen, welche die coplanare Einstellung der Ringsysteme erschweren.

Bei den Metallchelaten der 2-Halogenacetessigsäureanilide muß neben dem Einfluß, den die Substituenten am Phenylring auf die Stabilität ausüben, auch der Einfluß des Halogenatoms am Chelatring berücksichtigt werden.

Trägt man die Dissoziationskonstanten der 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Jodacetessigsäureanilide gegen die Basizitätskonstanten der entsprechend substituierten Aniline auf, so erhält man Geraden, die eine deutliche Abstufung der Dissoziation des Chelatbildners in Abhängigkeit vom Halogenatom in 2-Stellung zeigen.

Die Dissoziationskonstanten pK_D der Chelatbildner und die Stabilitätskonstanten pK_2 der zweiten Stufe der Komplexbildung weisen im Hinblick auf den Substituenten in 2-Stellung die Abstufung

$$J > \text{Br} > \text{Cl}$$

auf.

Sowohl im Chelatbildner HA als auch im Metallchelate CuA_2 liegen ungeladene Verbindungen vor, die im Ring weitgehend kovalente Bindungen und relativ frei bewegliche Elektronen aufweisen. Obwohl das Chloratom sowohl einen stark elektronenziehenden Einfluß ausübt als auch den größten $+M$ -Effekt unter den betrachteten Halogenen aufweist, scheint bei der Beeinflussung der Ringstabilität der induktive Einfluß zu überwiegen, wie die Abstufung der Werte für die Dissoziations- und Stabilitätskonstanten pK_2 zeigt.

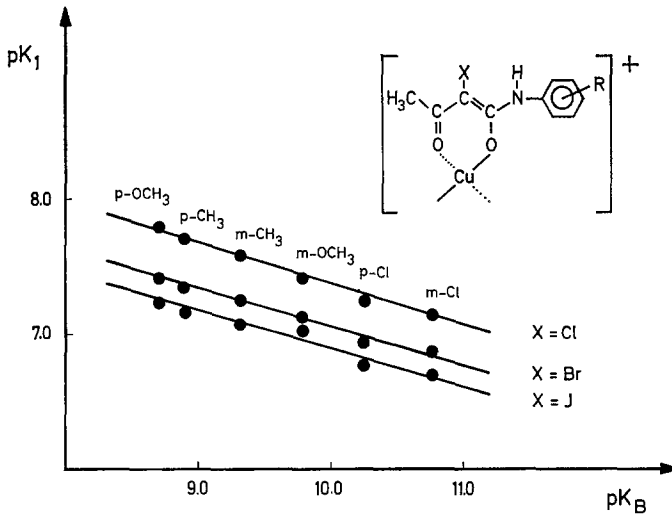


Abb. 3

Für die Abstufung der pK_1 -Werte dagegen findet man die Abstufung



d. h. eine genaue Umkehrung im Vergleich zu den pK_D - und pK_2 -Werten.

Die Erklärung für diesen Befund liegt wohl darin, daß die pK_1 -Werte die Gleichgewichtslage für die Anlagerung eines Liganden A^- an das Kupfer(II)-Ion beschreiben. Es entsteht die Species CuA^+ , in der das Zentralatom eine positive Ladung trägt, die eine Polarisierung des Chelatrings mit sich bringt. Andererseits zieht das Halogen in α -Stellung durch seinen $-I$ -Effekt die Bindungselektronen an und wirkt der Polarisierung durch das Zentralatom entgegen. Diese Kompensation wird bei den 2-Chloracetessigsäureaniliden sicher stärker sein als im Fall der übrigen Halogenatome, so daß der Chelatring der Species CuClA^+ die geringste Fixierung der Bindungselektronen aufweist und somit mit den Elektronen des Phenylrings in Wechselwirkung treten

kann. Daraus resultiert eine Stabilitätserhöhung im Vergleich zu den Species CuBr_4^{+} und CuJA^{+} .

Bei allen von uns untersuchten Metallchelaten kommt der Elektronendichte am Amidstickstoff eine wesentliche Bedeutung für die Stabilität dieser Verbindungen zu, wie die Abb. 1—3 zeigen.

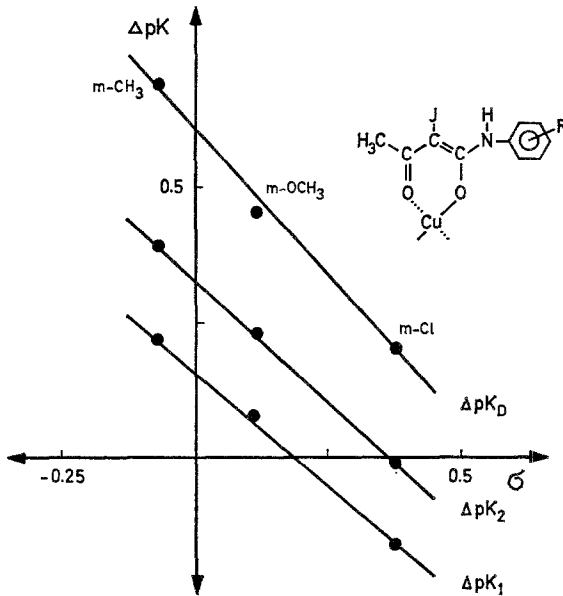


Abb. 4

Dieser Zusammenhang wird verdeutlicht, wenn man auf die Zahlenwerte der Stabilitätsmessungen die *Hammett*-Beziehung

$$\log K - \log K_0 = \rho \cdot \sigma$$

anwendet.

Darin ist unter $\log K$ die Stabilitätskonstante eines Kupferchelats mit am Phenylring substituierten und unter $\log K_0$ die Stabilitätskonstante eines Kupferchelats mit dem unsubstituierten 2-Jodacetessigsäureanilid zu verstehen.

Die Substituentenkonstante σ beschreibt den Einfluß, den der Substituent am Phenylring auf das Reaktionszentrum, den Stickstoff der Amidgruppe ausübt¹⁴⁻¹⁶. Der absolute Wert der Reaktionskonstanten ρ stellt ein Maß für die Empfindlichkeit einer Reaktion gegenüber Änderungen der Elektronendichte am Reaktionszentrum dar,

d. h. für die Empfindlichkeit der Chelatbildung gegenüber der Änderung der Elektronendichte am Amidstickstoff. Ein negativer Wert für ρ bedeutet, daß die Reaktion durch die Erhöhung der Elektronendichte am Reaktionszentrum erleichtert wird.

Die Werte für die Reaktionskonstanten erhält man als Geradensteigung aus der Auftragung $\Delta \text{p}K$ gegen σ , wie das in der Abb. 4 für am Phenylring metasubstituierte 2-Jodacetessigsäureanilide dargestellt ist.

Sowohl für die Wasserstoffchelate ($\text{p}K_D$) als auch für die 1. und 2. Bildungsstufe der Kupferchelate ($\text{p}K_1$, $\text{p}K_2$) erhält man negative Werte für die Reaktionskonstante. Das gilt auch im Fall der Kupferchelate mit parasubstituierten 2-Jodacetessigsäureaniliden. Das negative Vorzeichen aller Reaktionskonstanten besagt, daß die Bildung der Metallchelate mit steigender Elektronendichte am Amidstickstoff erleichtert wird, und die Stabilität der gebildeten Metallchelate wächst.

Einschränkend muß jedoch bemerkt werden, daß wir zur Ermittlung der Reaktionskonstanten einerseits die von *Hammett*¹⁵ und *Jaffe*¹⁶ an anderen Systemen und in einem anderen Lösungsmittel bestimmten Substituentenkonstanten verwendet haben, und zum anderen eine Beeinflussung der Substituenten am Phenylring durch das Reaktionszentrum nicht grundsätzlich auszuschließen ist.

Die Reinigung der Metallkomplexe war schwierig, so daß die resultierenden Ausbeuten an analysenreiner Substanz häufig niedrig waren. Die Analysendaten einiger der dargestellten Kupferchelate sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die massenspektroskopische Untersuchung der Metallchelate zeigte, daß in keinem Fall der Molekülpeak sowie kupferhaltige Bruchstückionen auftraten. Das entspricht den bereits an Metallchelaten der Acetessigsäureanilide festgestellten Ergebnissen, daß Metallchelate mit niedrigen Stabilitätskonstanten ($\text{p}K_{av} < 8,5$) keinen Molekülpeak liefern und somit eine massenspektroskopische Stabilitätsbestimmung nicht möglich ist¹⁷.

Tabelle 5. *Magnetische Momente von Kupferchelaten*

	$\mu_{\text{eff.}} \mu_B$
(Acetessigsäure-p-chloranilid) ₂ Cu(II)	2,22
(2-Chloracetessigsäure-p-chloranilid) ₂ Cu(II)	1,75
(2-Bromacetessigsäure-p-chloranilid) ₂ Cu(II)	1,75
(2-Jodacetessigsäure-p-chloranilid) ₂ Cu(II)	2,10

Wie zu erwarten war, sind die Kupferchelate der 2-Halogenacetessigsäureanilide paramagnetisch. Als d⁹-System besitzt das Kupfer(II)-

ion ein ungepaartes Elektron, das ein magnetisches Moment von 1,8 bis 2,2 μ_B bewirkt. Die Komplexe des Kupfer(II)-ions sind quadratisch planar gebaut. Die magnetischen Momente einiger der von uns dargestellten Metallchelate sind in Tab. 5 aufgeführt.

Alle gefundenen Werte liegen in dem Bereich für quadratisch planare Komplexe und weisen die gleiche Größenordnung auf wie das magnetische Moment des (Acetylaceton)₂Cu(II), das zu 1,91 μ_B angegeben wird¹⁸.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden aus Mitteln des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

Literatur

- ¹ A. Kettrup und J. Abshagen, Z. Naturforsch. **25 b**, 1386 (1970).
- ² A. Kettrup und J. Abshagen, Z. Naturforsch. **25 b**, 1382 (1970).
- ³ J. Abshagen, Dissertation, Univ. Bochum 1972.
- ⁴ W. D. Kumler, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 856 (1938).
- ⁵ L. Birkenbach, K. Kellermann und W. Stein, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1074 (1932).
- ⁶ M. D. Avasare, M. L. Shah und N. M. Sheet, J. Indian Chem. Soc. **29**, 709 (1952).
- ⁷ A. Kettrup und H. Marsmann, Z. Anal. Chem. **260**, 243 (1972).
- ⁸ A. Kettrup und J. Abshagen, Z. Anal. Chem. **268**, 357 (1974).
- ⁹ J. Bjerrum und P. Andersen, Kgl. dansk Vidensk. Selsk. **22**, 1 (1945).
- ¹⁰ M. Calvin und K. W. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2003 (1945).
- ¹¹ G. van Uitert, W. C. Fernelius und B. E. Douglas, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2736 (1953).
- ¹² A. Kettrup und B. Krebs, unveröffentlicht.
- ¹³ A. Kettrup, C. Krüger und T. Neustadt, unveröffentlicht.
- ¹⁴ L. P. Hammett, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 96 (1937).
- ¹⁵ L. P. Hammett, Trans. Farad. Soc. **34**, 156 (1938).
- ¹⁶ H. H. Jaffe, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).
- ¹⁷ A. Kettrup und W. Riepe, Z. Anal. Chem. **252**, 1 (1970).
- ¹⁸ J. J. Fritz und R. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4484 (1958).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. A. Kettrup
Lehrstuhl für Anorganische Chemie
Ruhruniversität Bochum
Postfach 2148
D-4630 Bochum-Querenburg
Bundesrepublik Deutschland