

Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, XI [1]

Elektrochemische Untersuchung einiger aromatisch substituierter Schwefeldiimide

Sulfur-Nitrogen Compounds, XI [1]

Electrochemical Investigations on Some Aromatic Substituted Sulfurdiimides

Gilbert Brands und Alfred Golloch

Universität – Gesamthochschule Duisburg
FB 6 – Chemie – Instrumentelle Analytik
Lotharstraße 65, D-4100 Duisburg 1

Z. Naturforsch. **37b**, 1137–1143 (1982); eingegangen am 11. März 1982

Sulfurdiimines, Electrochemical Reduction/Oxidation

The electrochemical reduction and oxidation of sulfurdiimines $R^1\text{--NSN--}R^2$ ($R^{1,2} = C_6H_5, C_6F_5, C_6H_5S, C_6F_5S$) in organic solvents is studied. Both reactions proceed in the sulfur-nitrogen system in a one-electron step. The influences of the substituents are, however, different.

Einleitung

Schwefeldiimide sind aufgrund ihrer Schwefel-Stickstoff-Doppelbindung einer Vielzahl von Reaktionen zugänglich. Einen Überblick über die typischen Reaktionen wie Cycloadditionen, Dehydrierungen, dipolare Additionen oder Transamidierungen liefert die von Kresze [2] veröffentlichte Zusammenfassung, während Komplexbildungsreaktionen mit Übergangsmetallen an anderer Stelle beschrieben werden [3]. Für das Verständnis dieser Reaktionen ist die Kenntnis der Elektronenstruktur in der --N=S=N-- -Gruppierung besonders wichtig. Neben einigen überwiegend theoretischen Arbeiten [4–8] gibt es nur wenige Publikationen, in denen über experimentelle Untersuchungen zur Elektronenstruktur berichtet wird. Mit Hilfe von vergleichender PE-Spektroskopie [9], ^{14}N -NMR-Spektroskopie [10] oder chemischer Reduktion [11] versuchte man einen Einblick in den Aufbau der Schwefeldiimidgruppe zu erhalten.

Infolge ihres Schwefel(IV)-Atoms und ihres ungesättigten elektronischen Systems sollten Schwefel(IV)diimide sowohl elektrochemischen Reduktionen wie Oxidationen zugänglich sein. Wir möchten nun die ersten Ergebnisse solcher Untersuchungen an einer Gruppe von 9 aromatisch substituierten Schwefeldiimiden $R^1\text{--NSN--}R^2$ ($R^{1,2} = C_6H_5, C_6F_5, C_6H_5S, C_6F_5S$), über deren Darstellung wir kürzlich berichtet haben [12], vorstellen (Verbindung $C_5H_5NSNSC_6H_5$ 7 s. u.).

Experimentelles

Die Schwefeldiimide wurden nach [12] dargestellt. $C_6H_5NSNSC_6H_5$ 7 konnte aufgrund seiner Instabilität [12] nicht in die Untersuchungen einbezogen werden.

Alle elektrochemischen Messungen wurden mit einem Polarographen E 506 der Firma Metrohm durchgeführt. Als Meßelektroden wurden die Quecksilbertropfelektrode, eine Glas-Kohlenstoffelektrode, eine Platin-Drahtelektrode sowie für coulometrische Messungen eine Boden-Quecksilberelektrode verwendet. Die Messungen mit der Pt-Drahtelektrode wurden in einer dreiteiligen Meßzelle [19] durchgeführt. Die Hilfselektrode wurde durch ein zusätzliches Diaphragma von der Arbeitselektrode abgeschirmt.

Methanol wurde mit Magnesium versetzt und über eine 1-m-Füllkörperkolonne destillativ gereinigt.

Dimethylsulfoxid p. A. getrocknet (Riedel de Haen) wurde mit Molekularsieb (3–4 Å) versetzt und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Acetonitril wurde über P_4O_{10} getrocknet und destillativ über eine 1-m-Füllkörperkolonne absolut und gereinigt [19].

$NaClO_4$ p. A. (Merck) wurde bei 100–150 °C im Vakuum getrocknet.

$LiNO_3$ suprapur (Merck) wurde bei 100–120 °C im Vakuum getrocknet.

Ergebnisse und Diskussion

a) Vorbemerkungen

Das Verhalten der Verbindungen bei elektrochemischer Reduktion wurde in Methanol und Dimethylsulfoxid (DMSO) an einer Quecksilbertropf-elektrode (DME) und teilweise an einer Glas-Kohlenstoffelektrode (GCE) untersucht. Für die Untersuchung der Oxidationsprozesse wurden Mes-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Brands oder Prof. Dr. A. Golloch.
0340–5087/82/0900–1137/\$ 01.00/0

Tab. I. Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) in Methanol (MeOH) und Dimethylsulfoxid (DMSO) an der Quecksilbertropfelektrode (DME), sowie in Acetonitril (AN) an einer rotierenden Platindrahtelektrode. Meßmethode: Gleichstromvoltammetrie (DC), Leitsalz: 0,1 N-NaClO₄, Referenzelektrode: Ag/AgCl/1 M-KCl, alle Angaben in mV.

Verbindung	Formel	Reduktionsbereich $E_{1/2}$ (MeOH)	$E_{1/2}$ (DMSO)	Oxidationsbereich $E_{1/2}$ (AN)
1	C ₆ H ₅ NSNC ₆ H ₅	—404	—916	1436
2	C ₆ F ₅ NSNC ₆ F ₅	—229	—426	1440
3	C ₆ H ₅ SNSNSC ₆ H ₅	—324	—724	1024
4	C ₆ F ₅ SNSNSC ₆ F ₅	—176/—280/—656	—288/—532	1518
5	C ₆ F ₅ NSNSC ₆ F ₅	—252/—396/—592	—284	1732
6	C ₆ H ₅ NSNC ₆ F ₅	—374	—690	1770
8	C ₆ H ₅ NSNSC ₆ F ₅	—350	—640	1436
9	C ₆ F ₅ NSNSC ₆ H ₅	—330	—92/—560	1456
10	C ₆ H ₅ SNSNSC ₆ F ₅	—288	—372	1195

sungen an einer rotierenden Platindrahtelektrode in Acetonitril (AN) als Lösungsmittel durchgeführt (Tab. I).

Die Verbindungen weisen bei ihren elektrochemischen Reaktionen überwiegend nur eine Halbwelle auf. Bei Verbindungen mit mehreren Halbwellen (4, 5, 9) konnte die auf den äquivalenten Reduktionsvorgang zurückzuführende Halbwelle aufgrund ihrer Form, ihrer Höhe und ihres Verhaltens bei weiteren Untersuchungen identifiziert werden (fettgedruckte Werte in Tab. I) [19]. Die anderen Halbwellen sind auf zur Zeit noch nicht weiter untersuchte Reduktionsvorgänge zurückzuführen.

Zur weiteren Diskussion der Meßwerte, besonders hinsichtlich der Substituenteneinflüsse, ist es zweckmäßig, Reduktions- und Oxidationsprozesse getrennt zu behandeln. Zur eingehenden Diskussion der Substituenteneinflüsse bei den Reduktionsprozessen sollen zunächst einige weitere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus vorgestellt werden, da dieser einen großen Einfluß auf das Modell der Substituenteneinflüsse hat.

b) Betrachtungen und Ergebnisse zum Mechanismus der Reduktion

Eingehendere Untersuchungen zur Ermittlung der Mechanismen der elektrochemischen und chemischen Reaktionen wurden zunächst nur im reduktiven Bereich durchgeführt. Dabei wurden folgende experimentelle Möglichkeiten genutzt:

- Einsatz der zyklischen Voltammetrie und der Voltammetrie nach Kalousek zur Ermittlung der elektrochemischen und chemischen Reversibilität.

- Einsatz der Coulometrie zur Ermittlung der Zahl der bei einer Reaktion ausgetauschten Elektronen.
- Variation der Matrix (Lösungsmittel, Reagenz zusätze) zur Ermittlung chemischer Reaktionen.

Die Halbstufenpotentiale der Verbindungen in Methanol und DMSO deuten bereits an, daß in protonenhaltigen Lösungsmitteln andere Gesamtreaktionen ablaufen als in protonenfreien Lösungsmitteln.

a) Zahl der ausgetauschten Elektronen

Die Bestimmung der im Primärschritt ausgetauschten Elektronenzahl mit Hilfe der Coulometrie und der Wendepunktssteigung bei Gleichstrom-(DC-)Polarogrammen (Tab. II) sowie durch die Differenz des Peak- und Halbweltenpotentials bei zyklischen Voltammogrammen [13, 14], die bei allen Verbindungen zwischen 50 mV und 65 mV lag, ergab bei allen Verbindungen einen Wert von eins. Eine Einelektronenreduktion wurde bereits auch bei anderen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen gefunden [11, 14–18].

Die coulometrischen Messungen wurden durch eine offenbar durch die Elektrolyseprodukte katalysierte Zersetzung der Schwefeldiimide in der Elektrolysezelle erschwert, so daß nur wenige Meßwerte zur Verfügung stehen. So ist zum Beispiel eine Lösung von 3 in Methanol bei Raumtemperatur über mehr als 24 h ohne Zersetzung des Diimids stabil. Nach einer Elektrolysezeit von ca. 5 min tritt jedoch trotz Abschaltung der Elektrolysespannung in den folgenden 30–60 min eine vollständige Entfärbung der anfangs kräftig gelbgefärbten Lösung ein.

$\beta)$ Reversibilität der Reaktionen

Bei Untersuchungen mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie zeigen alle Verbindungen in DMSO ein ausgeprägtes reversibles Verhalten (Abb. 1 a). In Methanol wurde die Reoxidation der Verbindungen stark unterdrückt (Abb. 1 b). Untersuchungen mit Hilfe der Polarographie nach Kalousek (Abb. 2, I) zeigen ein vollreversibles Verhalten der Verbindungen in DMSO (Abb. 2, III), während in Methanol die Reoxidation vollständig unterdrückt wird (Abb. 2, II b).

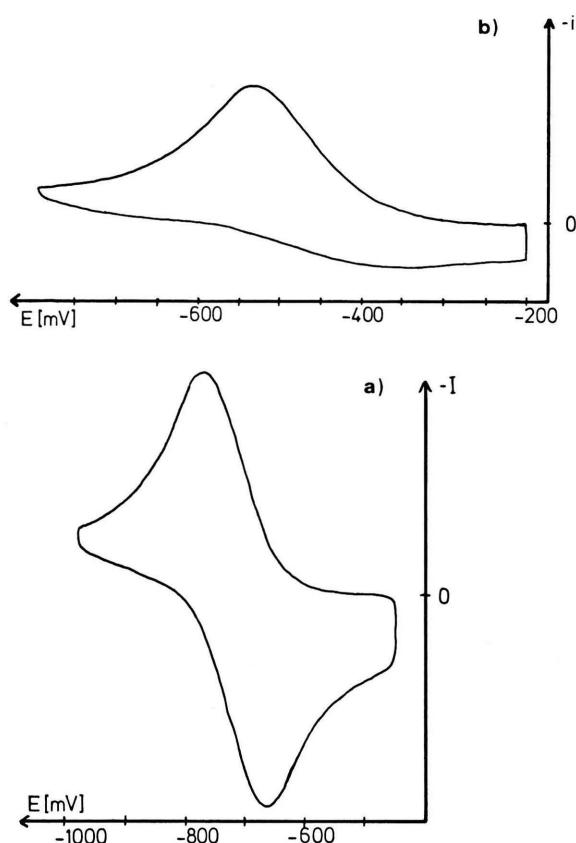


Abb. 1. Typische Beispiele für CV-Messungen. a) 6 in DMSO, HDME, single sweep 734 mV/s; b) 6 in Methanol, HDME, ingle sweep 519 mV/s.

Die Befunde sprechen für eine reversible Elektronenübertragung (keine Durchtrittsüberspannung), gefolgt von einer chemischen Reaktion in Methanol (Reaktionsüberspannung, EC-Mechanismus). Die Lösungsmittel-eigenschaften (s.o.) weisen darauf hin, daß die Reaktionspartner Wasserstoffionen sein können.

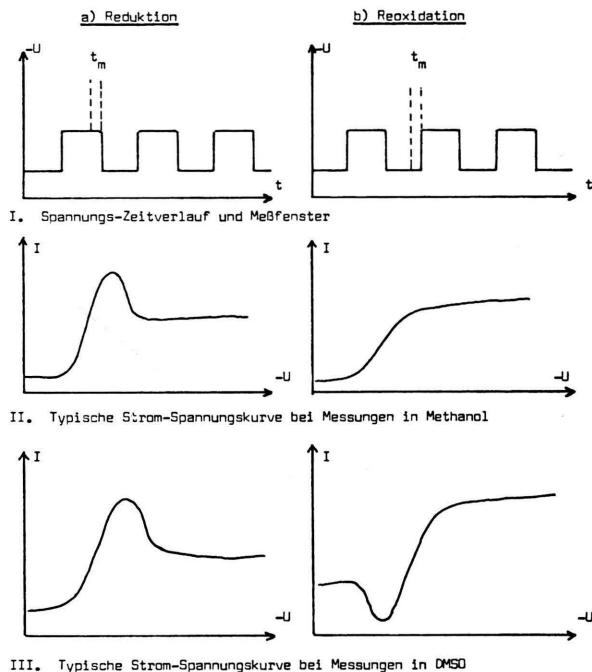


Abb. 2. Meßprinzip und typische Ergebnisse der Voltammetrie nach Kalousek an der DME. Während der Lebensdauer eines Hg-Tropfens wird der DC-Spannung eine Rechteckspannung aufmoduliert. Der Strom wird nur an bestimmten Stellen selektiv gemessen. Bei Bildung eines neuen Tropfens wird eine neue DC-Spannung eingestellt.

$\gamma)$ Einfluß von Wasserstoffionen

Zur Untersuchung des Einflusses der Wasserstoffionenkonzentration in Methanol auf die Lage der

Tab. II. Elektronenaustauschzahlen bei Reduktionsvorgängen,
a) aus der Wendepunktssteigung bei DC-Polarogrammen,
b) aus coulometrischen Messungen mit einer Quecksilber-Bodensatz-Elektrode in gerührter Lösung.
Referenzelektrode: Ag/AgCl/1M - KCl; alle Potentiale in mV.

Verbindungsgruppe	a) Wendepunktssteigung		b) Coulometrie		Lösungsmittel
	n(MeOH)	n(DMSO)	n	E _{el.}	
1	0,90	0,78	-	-	-
2	1,00	0,43	1,00	-400	MeOH
3	1,00	0,62	-	-	-
4	1,00	0,84	0,79	-200	MeOH
5	1,00	0,53	0,60	-510	DMSO
6	1,03	0,71	-	-360	MeOH
8	1,00	0,37	-	-	-
9	0,92	0,27	1,10	-250	DMSO
10	1,00	0,87	-	-	-

Halbstufenpotentiale wurden Polarogramme der Verbindungen mit verschiedenen Säurezusätzen aufgenommen (Abb. 3-4) (Tab. III). Bei Zusatz von

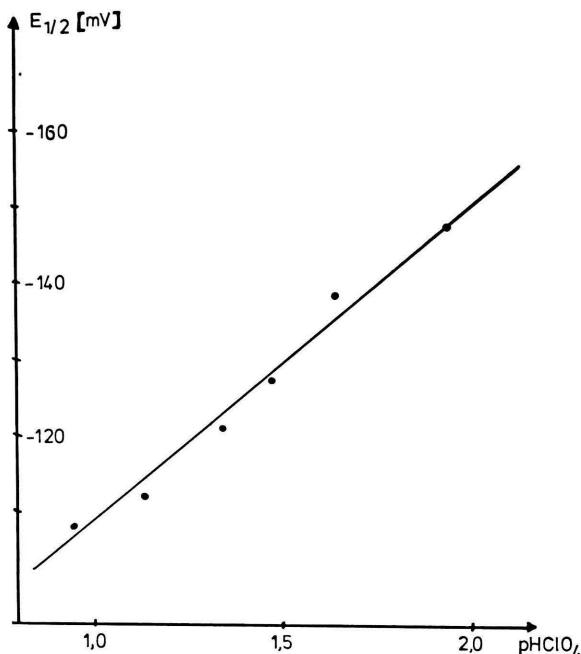


Abb. 3. Verschiebung des Halbstufenpotentials von **5** in Methanol bei Perchlorsäurezusatz (logarithm. Darst.), Meßelektrode DME.

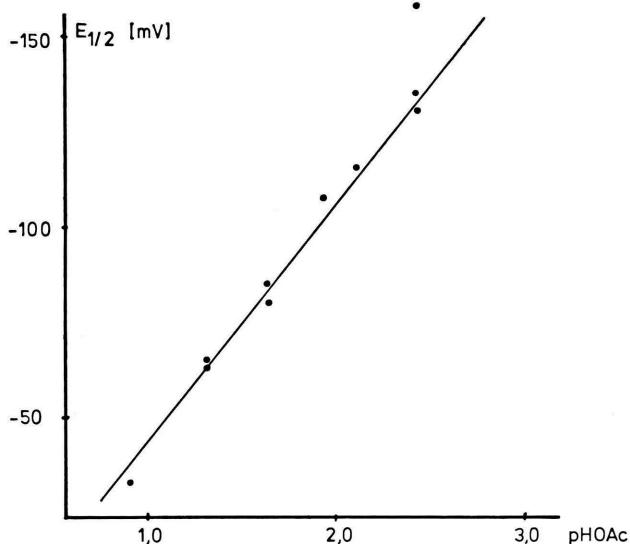


Abb. 4. Verschiebung des Halbstufenpotentials von **6** in Methanol bei Essigsäurezusatz (logarithm. Darst.), Meßelektrode DME.

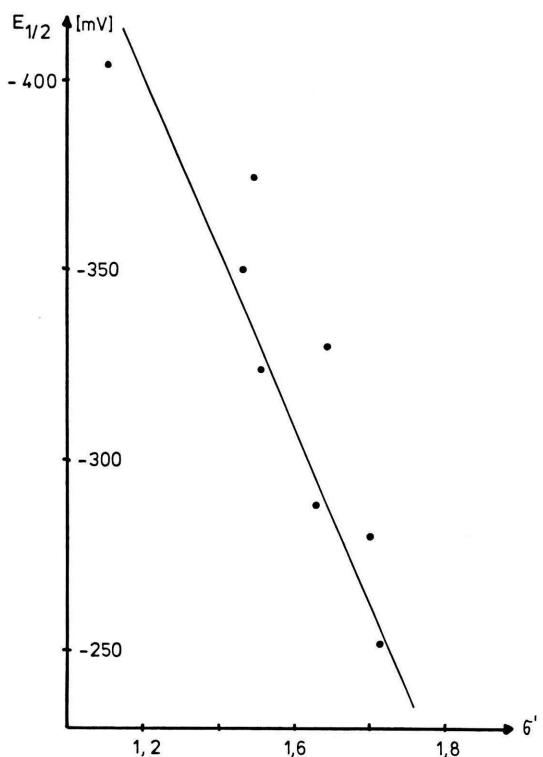


Abb. 5. Funktioneller Zusammenhang zwischen Halbstufenpotential und Hammett-Parametern der Substituenten (Summe der Parameter), Ergebnisse für Methanol, DME.

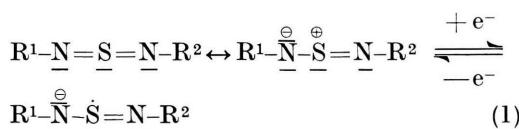
HClO₄ wurden außer bei Verbindungen, die sowohl eine Phenyl- als auch eine Pentafluorophenylgruppe enthalten, Werte zwischen $-40 \text{ mV/lg} [\text{HClO}_4]$ und $-70 \text{ mV/lg} [\text{HClO}_4]$ für den Differentialquotienten $d E_{1/2}/d \lg [\text{HClO}_4]$ gefunden, die nach (3) einer chemischen Reaktion unter Beteiligung eines Wasserstoffions entsprechen [19]. Der Grund für die größeren Werte bei den anderen Verbindungen wurde

Tab. III. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Protonenkonzentration. Lösungsmittel: Methanol.

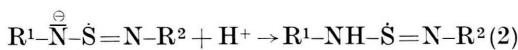
Verbindung	$d E_{1/2}$ $d \lg [\text{HClO}_4]$	$d E_{1/2}$ $d \lg [\text{CH}_3\text{COOH}]$
1	— 33,3	— 46,7
2	— 46,9	—
3	— 47,0	— 81,1
4	— 73,0	— 9,8
5	— 41,6	— 6,3
6	— 116,7	— 76,5
8	— 173,3	— 188,8
9	— 174,4	— 8,3
10	—	— 101,0

nicht weiter untersucht, da hier mehrere Möglichkeiten bestehen, zu deren Unterscheidung eine genauere Untersuchung der Reaktionsprodukte notwendig ist. Die Werte bei den Messungen mit Essigsäurezusatz sind möglicherweise ebenfalls auf weitere Reaktionen unter Einschluß des Acetations zurückzuführen.

Die Ergebnisse lassen sich dahingehend deuten, daß zunächst in einer elektrochemischen Reaktion reversibel ein Elektron in ein freies Molekülorbital des Diimidsystems übertragen wird [19] (1).



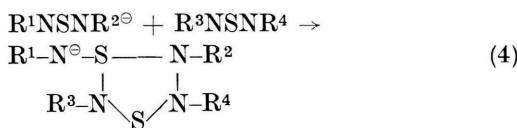
Das Diimidsystem ist dabei möglicherweise polarisiert [8, 18] und unterstützt damit die Elektronenaufnahme. An diese elektrochemische Reaktion schließt sich in protonenhaltigen Lösungsmitteln eine schnelle irreversible Protonierung des Radikal-anions an (2):



Bei Änderung der Wasserstoffionenkonzentration ändert sich die Lage des Halbwellenpotentials bei diesem Reaktionsverlauf unter Annahme hoher Reaktionsgeschwindigkeiten nach

$$E'_{1/2} = E^0_{1/2} - 58 \text{ pH} \quad [\text{mV}] \quad (3)$$

In DMSO laufen möglicherweise neben anderen Reaktionen Dimerisierungen von Schwefeldiimiden ab [3, 4] (4):



Tab. IV. Messungen an Gemischen von Schwefeldiimiden in DMSO. Die Messungen wurden mit der DC-Polarographie durchgeführt. Infolge des begrenzten Auflösungsvermögens der Methode stehen weitere Meßergebnisse nicht zur Verfügung.

Diimid a	Diimid b	[b]/[a]	z(a)	i _d /i _{do} (a)
5	8	0,0	0,8	1,00
5	8	1,5	0,8	1,24
2	6	0,0	0,77	1,00
2	6	2,76	0,83	1,11
2	6	5,38	0,95	1,20

Tab. V. Berechnete Werte der Parameter aus (5). Für $\sigma(C_6H_5)$ wurde ein Ausgangswert von 0,55 [19] angenommen und in der weiteren Rechnung so wenig wie möglich variiert. Alle anderen Werte wurden mit diesem Startwert aus den Meßdaten berechnet.

$R^{1,2}$	$\sigma(R^{1,2})$ Methanol	DMSO
C ₆ H ₅	0,555	0,550
C ₆ F ₅	0,930	0,950
C ₆ H ₅ S	0,755	0,750
C ₆ F ₅ S	0,900	0,990

$$E_{1/2}(\text{Methanol}) = \frac{221,4(\sigma(R^1) + \sigma(R^2)) - 668,6}{r} [\text{mV}];$$

$r = 0,920$

$$E_{1/2}(\text{DMSO}) = 650,4(\sigma(R^1) + \sigma(R^2)) - 1643,9 \text{ [mV]};$$

$r = 0,904$

Hinweise auf Reaktionen dieser Art finden sich in den gemessenen kleinen Elektronenaustauschzahlen (kleiner als 1) trotz hoher Reversibilität sowie in der Erhöhung des Diffusionsgrenzstromes und der Wendepunktssteigung (DC-Polarogramme) bei der Vermessung von **5** in Gegenwart von **8** und **2** in Gegenwart von **6** (Tab. IV). Die Anwesenheit anderer Schwefeldiimide sollte bei Vorliegen von Reaktionen wie (4) zu einer Zunahme der Effektivwerte von Strom und Wendepunktssteigung infolge der Bildung von Hybriden führen.

c) Substituenteneinflüsse bei der elektrochemischen Reduktion

Der vorgeschlagene Mechanismus (1) der elektro-chemischen Reduktion der Schwefeldiimide bedingt einen starken Einfluß der Substituenten auf die Lage des Halbwellenpotentials. Die Elektronen-übertragung auf das Zentrum des Schwefeldiimid-systems führt zu einem gleichwertigen Einfluß bei-der Substituenten. Zur quantitativen Beschreibung der Substituenteneinflüsse wurde daher eine Ham-mett-Gleichung mit äquivalenten Substituenten-parametern gewählt [20]:

$$E_{1/2}(\text{Red.}) = o_{\text{LM}}(\sigma(R^1) + \sigma(R^2)) + o^0_{\text{LM}} \quad (5)$$

ρ_{LM} , ρ^0_{LM} ... Reaktionsparameter

$\sigma(R^1, R^2) \dots$ Substituentenparameter.

Die Substituentenparameter $\sigma(R^1)$, $\sigma(R^2)$ beschreiben induktive Einflüsse und Resonanzwechselwirkung des Substituenten auf das Diimidsystem [20]. Auf eine Aufspaltung in diese beiden Anteile wurde jedoch aufgrund des beschränkten Datenmaterials und des Fehlens entsprechender Literaturdaten verzichtet.

Die Auswertung der Meßdaten mit Hilfe von Regressionsmethoden ergibt die in Tab. V dargestellten Substituenten- und Reaktionsparameter

(Abb. 5–6). Die Parameterwerte für einen bestimmten Substituenten stimmen in beiden Lösungsmitteln im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

Die Substituenten unterstützen die Reduktion in der Reihenfolge



Aus ^{19}F -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren [21] läßt sich ableiten, daß Resonanzeffekte innerhalb einer Kette von Schwefel(II)-Atomen stark geschwächt werden. Ähnliches gilt für die Pentafluorphenylgruppe [22]. Die gefundenen Substituenteneinflüsse auf die elektrochemische Reduktion sind daher vermutlich vorwiegend induktiver Natur (Unterstützung der Polarisierung nach (1)).

Der Einfluß von DMSO auf $E_{1/2}$ ist um den Faktor 3 größer als der des Methanols (siehe Reaktionsparameter). Dies ist vermutlich auf zwei Effekte zurückzuführen: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Methanol und Schwefeldiimid können die Polarisierung der Diimidgruppen abschwächen; das größere Dipolmoment von DMSO kann sich hingegen als Verstärkungsfaktor auswirken [19, 23–26].

d) Weitere Meßergebnisse bei elektrochemischer Reduktion

Neben den in Tab. I dargestellten Messungen wurden die Schwefeldiimide in Methanol auch in Gegenwart eines anderen Leitsalzes (LiNO_3) und teilweise an einer anderen Elektrode (GCE) vermessen.

Bei Messungen mit LiNO_3 als Leitsalz zeigte sich bei Verbindungen mit der Schwefel-Stickstoff-Kette $-\text{N}=\text{S}=\text{N}-$ (1, 2, 6) eine Verschiebung des Halbwellenpotentials gegenüber den Messungen mit NaClO_4 zu positiveren Werten (Tab. VI). Beispieldiagramm einiger Verbindungen an der GCE zeigen eine starke Verschiebung von $E_{1/2}$ zu negativeren Werten (Tab. VII).

Komplexierungseffekte durch die Schwefeldiimide sind hier nicht auszuschließen [3].

Tab. VI. Messungen im System Methanol/0,1 N LiNO_3 . Abweichende Halbstufenpotentiale in reduktiven Bereich gegenüber Tab. I.

Verbindung	$E_{1/2}$ [mV]
1	—340
2	—184
6	—305

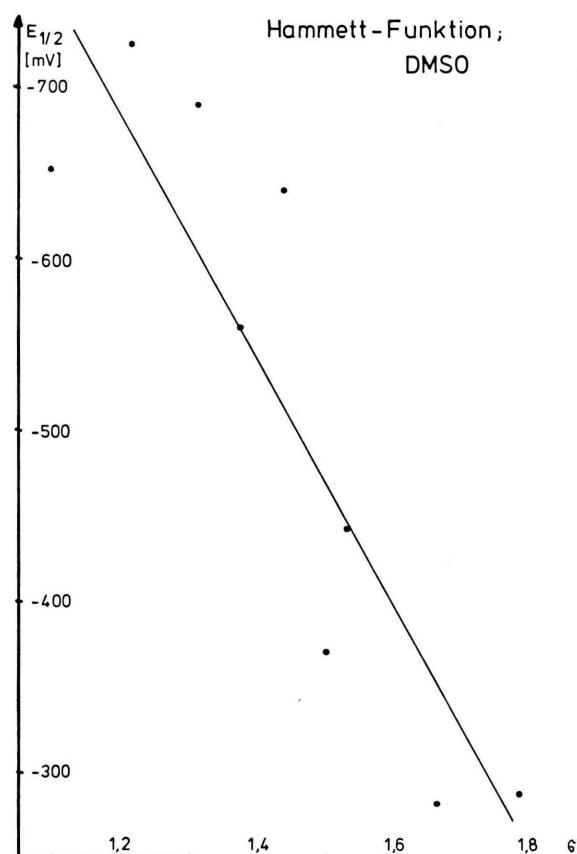


Abb. 6. Wie Abb. 5, Ergebnisse für DMSO, DME.

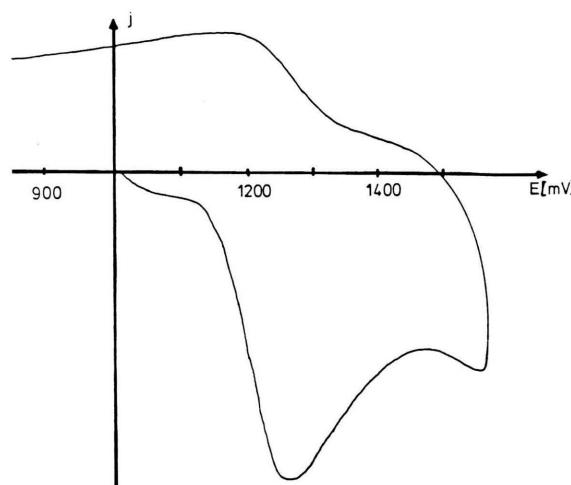


Abb. 7. Typisches Beispiel für CV-Messungen in AN, Pt-Elektrode, 10 904 mV/s.

Tab. VII. Messungen im System Methanol/0,1 N NaClO₄ mit der GCE. Halbstufenpotentiale einiger Verbindungen im reduktiven Bereich.

Verbindung	$E_{1/2}$ [mV]
5	—660
8	—735
3	—678
4	—630

e) Oxidation in Acetonitril

Die Oxidationspotentiale der Schwefeldiimide liegen alle relativ hoch (größer als +1,0 V) und ändern sich sehr unsystematisch bei der Variation der Substituenten. Es scheint wiederum nur ein Elektron

ausgetauscht zu werden, der Reversibilitätsgrad ist jedoch gering (Abb. 8).

Eine Beschreibung der Substituenteneinflüsse analog (5) ist nicht möglich (Versuchsrechnungen ergaben einen Korrelationskoeffizienten von 0,84).

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Oxidationsreaktionen an anderen Molekülorbitalen ablaufen als die Reduktionsreaktionen. Da die Substituenten offenbar nur einen geringen Einfluß ausweisen, kommt als Reaktionsort möglicherweise ein freies Elektronenpaar des zentralen Schwefelatoms in Frage.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung.

- [1] G. Brands und A. Golloch, Phosph. Sulfur, im Druck (X. Mitteilung).
- [2] G. Kresze in C. S. M. Stirling (ed.): *Organic Sulfur Compounds*, Butterworth, London 1975.
- [3] K. Vrieze und G. van Koten, Rec. **99**, 145 (1980).
- [4] J. R. Grunwell und W. C. Danison, Tetrahedron Lett. **1971**, 5315.
- [5] J. R. Grunwell und W. C. Danison, Int. J. Sulfur Chem. **8**, 379 (1973).
- [6] S. Kroner, W. Strack, F. Holsboer und W. Kosbahn, Z. Naturforsch. **28b**, 188 (1973).
- [7] A. Schouten und A. Oskam, Inorg. Chim. Acta **22**, 149 (1977).
- [8] B. Solouki, H. Bock und O. Glemser, Z. Naturforsch. **33b**, 284 (1978).
- [9] R. Bartetzko und R. Gleiter, Angew. Chem. **90**, 481 (1978).
- [10] J. R. Mason, W. van Bronswijk und O. Glemser, J. Phys. Chem. **82**, 463 (1978).
- [11] S. A. Hunter, B. King, W. E. Lindsell und M. A. Neish, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1980**, 880.
- [12] G. Brands und A. Golloch, Z. Naturforsch. **36b**, 551 (1980).
- [13] J. J. Zipper und S. P. Perone, Anal. Chem. **45**, 452 (1973).
- [14] M. D. Ryan, J. Electroanal. Chem. **79**, 105 (1977).
- [15] V. Geronov, R. V. Moshtev und B. Puresheva, J. Electroanal. Chem. **108**, 335 (1980).
- [16] A. G. Turner und J. W. Tveh, Inorg. Chim. Acta **47**, 121 (1981).
- [17] M. Hojo, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 2856 (1980).
- [18] Z. Czerwic und J. Bogaczek, Z. Anal. Chem. **293**, 415 (1978).
- [19] G. Brands, Dissertation Universität-Gesamthochschule Duisburg 1980.
- [20] P. Zuman, *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York 1967.
- [21] G. Brands und A. Golloch, in Vorbereitung.
- [22] R. Filler, Fluorine Chem. Rev. **8**, 1 (1977).
- [23] R. W. Taft und M. J. Kamlet, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2886 (1976).
- [24] M. J. Kamlet und R. W. Taft, J. Chem. Soc. Perkin II **1979**, 349.
- [25] O. F. de Tar, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7988 (1980).