

Anodische Oxidation von 2-Cyanethanol zu Cyanessigsäure

Bernd Wermeckes und Fritz Beck*

Universität Duisburg – GH –, Fachbereich 6 – Elektrochemie,
Lotharstr. 63, D-4100 Duisburg 1

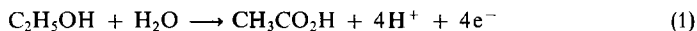
Eingegangen am 26. Oktober 1984

2-Cyanethanol (3-Hydroxypropionitril, **1**) wird in schwefelsauren, wäßrigen Elektrolyten an Platin- oder Bleidioxid-Anoden bei Stromdichten von 30–200 mA/cm² elektrochemisch zu Cyanessigsäure (**3**) oxidiert. Die Strom- und Materialausbeuten erreichen 60%. Als Nebenprodukte entstehen HCN über einen anodischen Angriff am β -CH₂ mit 8–15% und Cyanoacetaldehyd mit 3–13% Stromausbeute an Platin. Im Prinzip kann HCN in neues Edukt und Cyanoacetaldehyd in das Produkt übergeführt werden. Die Elektrooxidation an Platin findet an teilweise mit Platinoxiden bedeckten Anoden statt. Die hohen Überspannungen werden als Spannungsabfall in einer starren, organischen Adsorbatschicht gedeutet.

Anodic Oxidation of 2-Cyanoethanol to Cyanoacetic Acid

2-Cyanoethanol (3-hydroxypropiononitrile, **1**) has been oxidized electrochemically in aqueous sulfuric acid at platinum- and lead dioxide anodes with current densities of 30–200 mA cm⁻² to give cyanoacetic acid (**3**). Current efficiencies and material yields were up to 60%. Side products are HCN via an anodic attack at β -CH₂ with 8–15% and cyanoacetaldehyde with 3–13% current efficiency on platinum. In principle, HCN can be recycled to new starting material and cyanoacetaldehyde to yield further product. Electrooxidation at Pt takes place at an anode, which is partially covered with platinum oxides. High over-voltages are interpreted in terms of voltage drop in a rigid organic adsorbate layer.

Die anodische Oxidation von Ethanol zu Essigsäure wurde bereits 1801, also nur ein Jahr nach Bekanntwerden der Voltaschen Säule, von *Achim von Arnim* beschrieben¹⁾. Er steckte die Enden der Stromquelle in ein Glas mit Rotwein und konstatierte „völlige Säuerung in zwei Stunden“. Historisch gesehen war dies die früheste beschriebene organische Elektrosynthese. Die anodische Oxidation von Ethanol unter definierteren Elektrolysebedingungen wurde später von *Schoenbein* und von *Connell* untersucht²⁾. Der an glattem Platin oder Bleidioxid in wäßriger Schwefelsäure durchgeführte Elektrolyseprozeß führte schließlich in Materialausbeuten bis 85% und Stromausbeuten bis 80% zu reiner Essigsäure^{3–5)} nach der Bruttoreaktion (1).

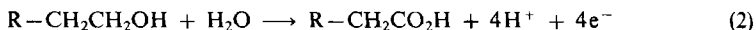


Die Reaktion spielte sogar zeitweilig als möglicher technischer Syntheseweg für Essigsäure eine Rolle^{4–6)}.

In alkalischer Lösung⁷⁾, in Gegenwart von Halogeniden^{8,9)} oder in Abwesenheit von Wasser¹⁰⁾ entsteht aus Ethanol an der Anode ein völlig anderes Produktspektrum. An katalytisch aktiven Elektroden, z. B. platinisiertem Platin, läuft die Bruttoreaktion (1) in verdünnter Mineralsäure bei wesentlich negativeren Potentialen ab^{11–16)}. Dies wird auf vor-

gelagerte Dehydrierungsschritte mit anschließender anodischer Auflösung des adsorbierten Wasserstoffs zurückgeführt. Zwischenprodukte, insbesondere Acetaldehyd, blockieren die Elektrode aber so nachhaltig, daß die Anwendung von Ethanol als Brennstoff in Brennstoffzellen bis heute illusorisch ist, zumal Essigsäure ein ziemlich stabiles Zwischenprodukt darstellt.

2-Substituierte Ethanole sind bisher nur wenig in bezug auf ihr elektrochemisches Verhalten an der Anode untersucht worden. Im Prinzip sollte man die Elektrosynthese von entsprechend substituierten Essigsäuren erwarten:



Ethylenglycol ($\text{R} = \text{OH}$) führte auf diese Weise u. a. zu Glycolsäure^{17,18)}. 2-Methoxyethanol ($\text{R} = \text{OCH}_3$) lieferte unter aprotischen Bedingungen u. a. aber Bis(2-methoxyethyl)formal¹⁹⁾. Ethylenchlorhydrin ($\text{R} = \text{Cl}$) sollte einen selektiven Weg zu Monochloressigsäure eröffnen, ist aber bisher nicht untersucht worden. Analog sollte Ethylencyanhydrin, $\text{R} = \text{CN}$ (3-Hydroxypropionitril, **1**) einen neuen, technisch einfachen Weg zur Synthese von Cyanessigsäure (**3**) darstellen. Der Einsatzstoff ist technisch zugänglich, vgl. Schlußbemerkung. Wir berichten hier über diese neue Elektrosynthese. Analoge indirekte, katalytische oder chemische Oxidationen sind nicht bekannt. Nur die enzymatische Luftoxidation von **1** zu **3** in Gegenwart bestimmter Bakterienstämme ist bisher in japanischen Patenten²⁰⁾ beschrieben worden.

Präparative Elektrolysen

Die Elektrolysen wurden im 0.15-mol-Maßstab in einer quasigeteilten Zelle bei konstanter Stromdichte durchgeführt. Die aus Gl. (2) folgende theoretische Strommenge von 4 F/mol 2-Cyanethanol (**1**) (100% ber. Stromumsatz) wurde aufgewandt. Die quantitative Bestimmung der Produkte und des nichtumgesetzten **1** erfolgte durch HPLC und durch Titration mit 1 M NaOH. Die analytischen Daten wurden durch destillative Abtrennung der Cyanessigsäure als Cyanessigsäuremethylester kontrolliert.

In Tab. 1 sind die Kennzahlen der durchgeführten Versuche und die analytischen Ergebnisse zusammengestellt. Während der Elektrolyse wird an der Anode eine leichte Gasentwicklung beobachtet. Der Elektrolyt färbt sich schwach gelb. Die Eduktkonzentration betrug standardmäßig am Anfang 0.84 M, die Schwefelsäurekonzentration war gewöhnlich 1.6 M. Das Hauptprodukt ist in allen Fällen Cyanessigsäure (**3**). Die angegebenen Materialausbeuten (MA) beziehen sich auf das umgesetzte **1**, das in der Tabelle getrennt ausgewiesen ist. Es entstanden zwei Nebenprodukte, Cyanwasserstoff und Cyanacetaldehyd, die titrimetrisch oder durch HPLC quantitativ bestimmt wurden.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß Platin (Versuche 1–15) als *Anodenmaterial* dem Bleidioxid (Versuche 16–18) überlegen ist. Allerdings sollte eine Platinanode in Gegenwart von HCN merklich schneller korrodieren als in reiner, verdünnter Schwefelsäure²¹⁾. Beim Versuch 6 (höchste Stromdichte) wurde ein Massenverlust des Platins von 10 mg bestimmt, entsprechend einer anodischen Korrosionsrate von 0.6 mg Pt/Ah, in Übereinstimmung mit Werten in Lit.²¹⁾, die in Gegenwart von Acrylnitril gemessen wurden. Gegebenenfalls würde es sich also lohnen, die

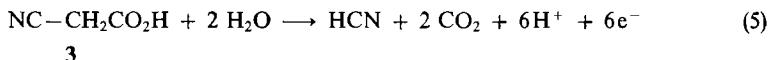
Tab. 1. Anodische Oxidation von 2-Cyanethanol (I) zu Cyanessigsäure (3) im 0.15-mol-Maßstab in einer quasigeteilten Zelle. Einsatzmenge an I 10 ml = 147 mmol, Strommenge 0.59 F (15.8 Ah), Elektrolyt: Wäßrige Schwefelsäure (MA = Materialausbeute, SA = Stromausbeute)

Nr.	Anode	H ₂ SO ₄ c/M	j/mAcm ⁻²	T/°C	n _i /mmol umgesetzt	MA/ % 3	SA/ % 3	SA/% Cyan- acetaldehyd	SA/ % HCN	Σ SA/%	Zahl der Vers.
1	Pt	1.6	30	5	143	64	62	5	11	78	3
2	Pt	1.6	75	9	133	58	59	5	13	77	2
3	Pt	1.6	30	35	110	36	27	11	13.5	51.5	2
4	Pt	1.6	75	35	117	56	45	4	14	63	1
5	Pt	1.6	120	35	125	54	46	11	14.5	71.5	2
6	Pt	1.6	200	35	122	57	46	13	14	73	1
7	Pt	1.6	30	50	71	23	11	2.5	9	22.5	1
8	Pt	1.6	75	50	92	38	23	14	16	53	1
9	Pt	0.02	30	6	85	40	23	2	17	42	1
10	Pt	0.1	30	6	113	29	22	3	17	42	1
11	Pt	0.4	30	6	107	50	37	7	16	60	1
12	Pt	1.0	30	6	126	50	43	9.5	12	64.5	1
13	Pt	1.6	30	6	129	65	57	7.5	8	72.5	1
14	Pt	3.0	30	6	129	65	62	5.5	8.5	76	1
15	Pt	4.5	30	6	129	72	64	8.5	8.5	81	1
16	PbO ₂	1.6	30	5	114	65	50	0	8	58	1
17	PbO ₂	1.6	30	35	98	51	34	2	13.5	49.5	2
18*)	PbO ₂	1.6	75	35	360	42	34	0	11	45	1

*) Bei diesem Versuch war die Anfangskonzentration an I 2.7 M, Einsatzmenge 444 mmol, Strommenge 1.77 F.

Tab. 2 zeigt, daß an PbO_2 das durch Gl. (3) und (4) geforderte Molverhältnis $n_{\text{HCN}}:n_{\text{CO}_2} = 1:2$ gefunden wird.

An Platin käme auch ein anodischer Abbau der Cyanessigsäure (3) selbst in Frage, vgl. Tab. 3. Nach der Bruttogleichung (5) würden wiederum — über die Stufe des Formaldehydcyanhydrins — HCN und CO_2 im Molverhältnis 1:2 entstehen.



Bei den PbO_2 -Versuchen erreicht die Summe der Stromausbeuten für 3, HCN und CO_2 etwa 100%, so daß praktisch kein Sauerstoff entwickelt wird. Bildet man für die Platinversuche gemäß Tab. 2 etwa die Summe $\text{SA}_3 + 2 \text{SA}_{\text{HCN}} + \text{SA}_{\text{Cyanacetaldehyd}}$, so erhält man, mit Ausnahme der Versuche 7–10, Werte von 70–90%, die anzeigen, daß auch hier der Sauerstoffanteil relativ gering ist.

Bei einer Reihe von Elektrolyseversuchen wurde die Schwefelsäure durch destillierbare Carbonsäuren ersetzt. Die wesentlich geringere Leitfähigkeit sollte durch den Einsatz der Kapillarspaltzelle²¹⁾ mit Graphitkathoden aufgefangen werden. Deshalb wurden diese Experimente auch mit gleich großen Graphit-Gegenelektroden durchgeführt, um eventuell ablaufende kathodische Reaktionen zu simulieren. Wie jedoch aus Tab. 3 hervorgeht, war in allen drei Fällen ein erheblicher anodischer Abbau der Carbonsäure selbst festzustellen, so daß diese Variante wenig sinnvoll ist. Die Zellspannung stieg in allen drei Fällen während der Elektrolyse erheblich an.

Tab. 3. Carbonsäuren als Leitelektrolyt. Standardversuche an Platin, $j = 30 \text{ mA/cm}^2$, $T = 8^\circ\text{C}$, 100% theoretischer Stromumsatz in bezug auf die eingesetzte 1-Menge von 147 mmol

Carbonsäure	Anfangskonz. M	Anfangsmenge mmol	Endmenge mmol	Elektro- chemisch gebildetes 3/ mmol
HCO_2H	2.50	449		9
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	3.00	580		0
$\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (3)	1.40	244	163	0

Stromspannungskurven

In Abb. 1 sind die Tafeldiagramme einiger Stromspannungsmessungen an unserem System wiedergegeben. Die Kurven wurden mit einer Spannungsgeschwindigkeit von 5 mVs^{-1} aufgenommen. Die Bezugsspannung wurde zuerst in positiver Richtung, beginnend bei $U_{\text{H}} = 300 \text{ mV}$, verändert. Bei Platin wurden Hysteresen beobachtet, bei PbO_2 praktisch nicht. Ausgewertet für Abb. 1 wurden die Kurventeile mit abnehmender Stromdichte, bei der die Platinelektrode schon mit einer stationären Platinoxidschicht bedeckt war.

Die Grundkurven an Pt und PbO_2 verlaufen mit einer Tafelneigung von etwa 120 mV pro Stromdekade. Dieser Befund wird mit einer Hydroxylierung der

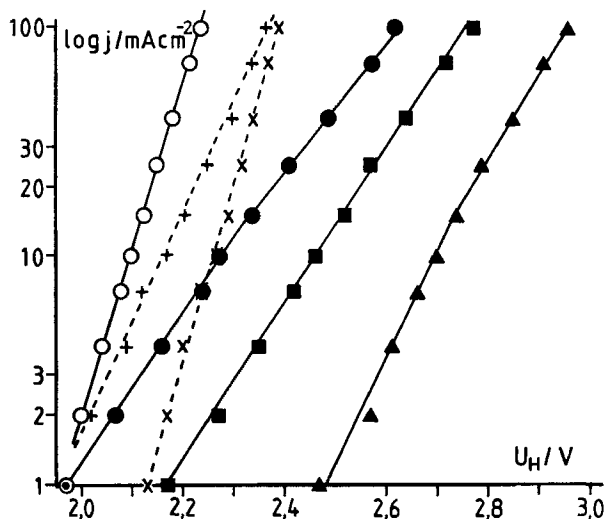
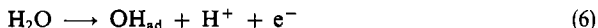


Abb. 1. Stromspannungskurven in halblogarithmischer Darstellung (Tafeldiagramm) für Anoden aus Pt (—) bzw. PbO₂ (-----) in 1 M H₂SO₄ bei 20°C, teilweise in Gegenwart von 1 (Analoga)

○—○ Pt, Grundkurve (1 M H₂SO₄); ●—● + 1 M CH₃CH₂OH; ■—■ + 1 M NC—CH₂CH₂OH (1); ▲—▲ + 1 M NC—CH₂CH₃ (Propionitril); ×—× PbO₂, Grundkurve (1 M H₂SO₄); +—+ + 1 M I

Elektrodenoberfläche im geschwindigkeitsbestimmenden Primärschritt der Sauerstoffentwicklung gedeutet:



Die genaue Sequenz der Folgereaktionen an der Sauerstoff-Anode ist bisher nicht aufgeklärt. Ein möglicher Mechanismus wäre der chemische Zerfall von oberflächlich gebildeten höheren Oxiden in niedere Oxide und Sauerstoff (Redoxkatalyse, vgl. Lit.²⁵⁾), jedoch wird dies gerade bei den hier verwendeten klassischen Anodenmaterialien ausgeschlossen²⁶⁾.

In Gegenwart der organischen Verbindungen wird an *Platin* eine sehr starke Verschiebung der Stromspannungskurve in positiver Richtung festgestellt. Sie ist bei Propionitril am stärksten und bei Ethanol am schwächsten. 1 nimmt eine Mittelstellung ein. Bei verschiedenen Nitrilen, insbesondere Acrylnitril wurde diese Potentialverschiebung schon früher beobachtet²⁷⁾. Sie ist indikativ für eine starke Elektrosorption der organischen Verbindungen, insbesondere der Nitrile, am Platin.

An *Bleioxid* ergibt sich hingegen eine deutliche Depolarisation der Grundkurve in Gegenwart von 1. Mit Ethanol wurde auf einem Konzentrationsniveau von 1 M eine noch größere negative Potentialverschiebung gefunden²⁸⁾.

Die Tafelneigungen an Platin werden unter diesen Bedingungen anomal hoch, etwa 300 mV pro Stromdekade. Dieser Verlauf der Stromspannungskurve ist nicht mehr allein durch eine Durchtrittspolarisation mit überlagerter Diffusionsüber-

spannung zu erklären. Vielmehr ist sie wiederum ein Zeichen für eine starre Adsorbatschicht, in der ein Ohmscher Spannungsabfall bei Stromfluß erzeugt wird. Bei einer Dicke von 1 nm genügt ein spezifischer Widerstand von ca. $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, um die beobachteten Spannungseffekte zu erklären. Die Überlagerung einer Exponentialfunktion mit einer Widerstandsgeraden führt zu einem Abbiegen der Tafelgeraden in der in Abb. 1 gefundenen Art.

Daß die Elektrosynthese effektiv an einer oxidbedeckten Platinanode abläuft, konnten wir durch die Untersuchung des modifizierten Deckschichtendiagramms der Platinelektrode nachweisen, vgl. Abb. 2. Die Grundkurve zeigt die bekannte cyclische Stromspannungskurve im System Pt/1 M H_2SO_4 . In Gegenwart von 1 M **1** steigt der anodische Strom erst im Bereich der PtO_x -Bildung an. Man beobachtet dann aber gleichzeitig eine deutliche Stromverstärkung. Dies bedeutet, daß PtO_x und die organischen Oxidationsprodukte *nebeneinander* gebildet werden, wobei die Menge an PtO_x längs der dynamischen Kurve zunimmt. Sie erreicht aber bei weitem nicht die Menge in der Grundkurve, wie der Reduktionspeak ausweist. Vermutlich bildet sich PtO_x in einem elektrochemischen Teilschritt, während es in einer chemischen Folgereaktion wieder verbraucht wird (Redoxkatalyse²⁵). Die bei der Reduktion gefundene PtO_x -Menge hängt allerdings nur vom Umkehrpotential (Abb. 2), jedoch nicht von der Spannungsgeschwindigkeit ab.

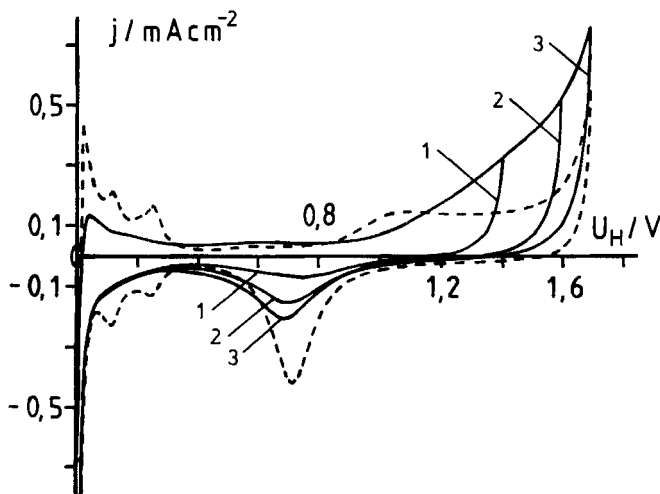


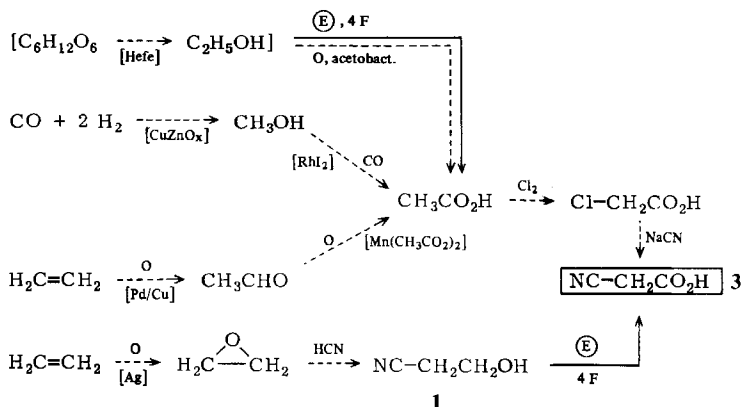
Abb. 2. Cyclisches Voltammogramm an glattem Platin, Spannungsgeschwindigkeit 100 mVs^{-1} , bei 20°C

----- Grundkurve, 1 M H_2SO_4 ; — 3 Meßkurven 1 M H_2SO_4 + 1 M **1** mit drei verschiedenen positiven Umkehrpotentialen

In Gegenwart von **1** verschwinden auch die Wasserstoffpeaks am negativen Ende des Diagramms fast vollständig. Dies ist auf eine Vergiftung der Platinelektrode durch das Nitril und/oder das im Gleichgewicht befindliche HCN zurückzuführen.

Schlußbemerkung: Cyanessigsäure (3) ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der organischen Chemie. Es wird technisch über Essigsäure und Chloressigsäure dargestellt. Betrachtet man die beiden technischen Wege zu Essigsäure, so ergibt sich jeweils eine Vierstufenreaktion, vgl. Schema 1.

Schema 1. Routen zu Cyanessigsäure (3)



Die hier beschriebene anodische Synthese startet von 3-Hydroxypropionitril (1). Dieses ist wiederum durch Umsetzung von Ethylenoxid mit HCN gut zugänglich²⁹⁾. Die Umsetzung wurde lange Zeit im Rahmen einer Acrylnitrilsynthese im technischen Maßstab durchgeführt³⁰⁾. Insgesamt ergibt sich gemäß Schema 1 die Einsparung einer Reaktionsstufe. Die Verhältnisse sind analog bei der Elektrosynthese des Adiponitrils im Vergleich zu den bisher durchgeführten rein chemisch/katalytischen Verfahren.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung einer HPLC-Anlage.

Experimenteller Teil

1. Elektrosynthese

Apparatur: 250-ml-Planschliffzelle mit Kühlmantel, Fa. Normag, Wertheim, Planschliffdeckel mit $1 \times \text{NS } 29$ und $4 \times \text{NS } 14.5$; Arbeitselektrode, 2 Gegenelektroden, Thermometer und Rückflußkühler (Leitungswasser), IKA-Magnetrührer. — Gleichstromversorgung mit Galvanostaten der Firma Philips (PE 1512) bzw. Hewlett Packard (6269 B) für Stromstärken von $0 - 3$ bzw. $0 - 50$ A. — Thermostatisierung mit Kryostat Lauda RC 3.

Arbeitselektroden (Anoden): Platinblech, blank, 0.1 mm , $A = 2 \times 20 \text{ cm}^2$, Vorbehandlung Chromschwefelsäure, 10 min bei 110°C und anschließend Auskochen, ca. 1 h in konz. Salzsäure (p. a.). Bleiblech, 1 mm , anodisch formiert in 10% Schwefelsäure bei $j \approx 10 \text{ mA/cm}^2$ über 20 h, $A = 2 \times 22.5 \text{ cm}^2$.

Gegenelektroden (Kathoden): Zwei Pt-Drahtelektroden, $A = 2 \times 0.3 \text{ cm}^2$, im Abstand von je ca. 1.5 cm von der Arbeitselektrode bei symmetrischer Anordnung. Da sich die

Stromdichten an diesen Kathoden im Bereich von 2–13.5 A/cm² einstellen, sind die Diffusionsgrenzströme, zumindest bezüglich der Produkte, weit überschritten, so daß diese Zelle wie eine geteilte Zelle wirkt („quasigeteilte Zelle“). In einigen Fällen wurden aber auch zwei gleichgroße Graphitplatten im Abstand von je 1.5 cm als Kathoden eingesetzt, um die Verhältnisse in der ungeteilten Kapillarspaltzelle zu simulieren.

Durchführung: Die Reaktionsmischung wird aus 150 ml bidest. Wasser, 15 ml 97proz. H₂SO₄ (p. a.) und 10 ml 3-Hydroxypropionitril (**1**), Fluka, pract. (entsprechend 147 mmol) hergestellt. Auf diese Weise betrug die Schwefelsäurekonzentration 1.6 M und die Anfangskonzentration an **1** 0.84 M. Für 100% theor. Stromumsatz ist eine Strommenge von 4 F/mol **1**, d. h. 15.8 Ah, notwendig. Bei $j = 75 \text{ mA/cm}^2$, also $I = 3.0 \text{ A}$, ist die Laufzeit der Elektrolyse also beispielsweise 5 h und 16 min.

2. Analytik

HPLC: Die Anlage besteht aus einer Hochdruckpumpe 6000 A (Waters); Injektor 7161 (Rheodyne); Metallsäulen (Fertigsäulen) der Firma Knauer, 25 cm, $d = 8 \text{ mm}$, Füllmaterial: LiChrosorb RP 18 (C₁₈-Alkan auf Silicagel), Partikelgröße 5 µm; Detektor: Differential-Refraktometer ERC – 7510 (ERMA Optical Works, Ltd.)³¹⁾; Integrator: Sekonic S 200 GP (Milton Roy).

200 µl des Elektrolyseauszugs werden im Verhältnis 1:25 mit dem Laufmittel (0.1 N H₂SO₄) verdünnt. Hiervon werden 20 µl injiziert und bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 2 ml/min chromatographiert. Unter diesen Bedingungen gelingt eine saubere Trennung des Produkts (Cyanessigsäure, **3**) vom nichtumgesetzten Edukt (3-Hydroxypropionitril, **1**); die Retentionszeiten waren ca. 6 min (Cyanacetaldehyd), ca. 7 min (**1**) und ca. 8 min (**3**). Zur Erstellung der Eichkurve für Cyanacetaldehyd wurde diese Substanz nach Lit.³²⁾ aus Acetaldehyd über Bromacetaldehyd-diethylacetal synthetisiert.

Titration: Das Nebenprodukt HCN wurde titrimetrisch mit 1 N NaOH bestimmt (Potentiograph, Metrohm, Stufe bei $pK_a = 9.3$).

3. Produktisolierung

Zur Kontrolle der HPLC-Resultate bezüglich Cyanessigsäure (**3**) wurden die Elektrolyseauszüge im Perforator 24 h mit Ether extrahiert, und der Etherextrakt wurde mit Diazomethan zu Cyanessigsäure-methylester umgesetzt. Nach Abziehen des Ethers wurde bei 17 Torr fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion ging als Cyanessigsäure-methylester bei 92–96°C über (Lit. Sdp. 94°C/17 Torr). Der Gehalt an Cyanessigsäure-methylester in den Fraktionen wurde via GC ermittelt. Die Ausb., bezogen auf die HPLC-Resultate, betrug 85%.

4. Elektrochemische Messungen

Als Meßelektrode diente eine blanken Pt-Drahtelektrode, $A = 0.3 \text{ cm}^2$, Vorbehandlung siehe oben. Eine analoge Elektrode wurde mit 100 µm PbO₂ beschichtet²¹⁾. Die Potentiale wurden über eine Lugginkapillare gegen die Quecksilber/Quecksilber(I)-sulfat-Elektrode in 1 M H₂SO₄ gemessen; sie sind aber in den beiden Abbildungen gegen die Standardwasserstoffelektrode („U_H“) umgerechnet. Die Meßzelle aus Glas enthielt die übliche Dreielektrodenanordnung. Die stationäre Kurve wurde unter Rühren bei einer Spannungsgeschwindigkeit von 5 mVs⁻¹ aufgenommen. Bei den dynamischen Kurven betrug die Spannungsgeschwindigkeit 20–200 mVs⁻¹. Der Meßplatz für (dynamische) Stromspannungskurven bestand aus einem Potentiostat 551 (Amel), einem Funktionsgenerator 566 (Amel) und einem XY-Schreiber 7034 A (Hewlett & Packard).

- ¹⁾ L. A. von Arnim, Ann. Physik **8**, 257 (1801).
- ²⁾ C. F. Schoenbein, Pogg. Ann. **47**, 563 (1839); A. Connell, J. Prakt. Chem. **25**, 275, 279 (1842).
- ³⁾ K. Elbs und O. Brunner, Z. Elektrochem. **6**, 608 (1900).
- ⁴⁾ P. Askenasi, R. Leiser und N. Grünstein, Z. Elektrochem. **15**, 846 (1909).
- ⁵⁾ G. Zeller, Trans. Electrochem. Soc. **92**, 335 (1947).
- ⁶⁾ Ältere Patentliteratur siehe F. Fichter, Organische Elektrochemie, S. 88/89, Th. Steinkopff Verlag, Dresden und Leipzig 1942.
- ⁷⁾ E. Müller und A. Rius, Z. Elektrochem. **27**, 54 (1921).
- ⁸⁾ E. Müller und R. Loebe, Z. Elektrochem. **10**, 409 (1904).
- ⁹⁾ H. Lund, Acta Chem. Scand. **14**, 1927 (1960).
- ¹⁰⁾ G. Sundholm, J. Electroanal. Chem. **31**, 265 (1971).
- ¹¹⁾ G. A. Bogdanovskii und A. I. Schlygin, Zhur. Fiz. Khim. (engl. Übersetz.) **34**, 26 (1960).
- ¹²⁾ C. Liang und T. C. Franklin, Elektrochim. Acta **9**, 517 (1964).
- ¹³⁾ R. A. Rightmire, R. L. Rowland, D. L. Boos und D. L. Beals, J. Electrochem. Soc. **111**, 242 (1964).
- ¹⁴⁾ M. Hollnagel und U. Lohse, Z. Physik. Chem. (Leipzig) **232**, 237 (1966).
- ¹⁵⁾ P. Shideswaran, J. Electroanal. Chem. **38**, 101 (1972).
- ¹⁶⁾ B. I. Podlowtschenko, T. D. Galischewa, W. F. Stenin und W. I. Levina, Elektrokimiya (russ.) **1973**, 1680 [Chem. Abstr. **80**, 55283 b (1974)].
- ¹⁷⁾ C. Neuberg, Biochem. Z. **17**, 270 (1909).
- ¹⁸⁾ Siemens-Schuckert Werke AG und Varta Pertrix-Union GmbH, Brit. Pat. 1051614 (14. 12. 1966) [Chem. Abstr. **66**, 81920 (1967)].
- ¹⁹⁾ S. D. Ross, J. E. Barry, M. Finkelstein und E. J. Rudd, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2193 (1973).
- ²⁰⁾ ^{20a)} Nitto Chemical Industry Co., Ltd. (Erf. I. Watanabe und M. Kumakura), Jap. Pat. 7829995 (20.3.1978) [Chem. Abstr. **89**, 22325 z (1978)]. — ^{20b)} Nitto Chemical Industry Co., Ltd., Jap. Pat. 8121595 (27. 7. 1979/28. 2. 1981) [Chem. Abstr. **95**, 59936 z (1981)].
- ²¹⁾ F. Beck, Elektroorganische Chemie, S. 97, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- ²²⁾ Council of Scientific and Industrial Research (India) (Erf. H. V. Udupa, V. Krishnan und K. Ragupathy) Ind. Pat. 144404 (29. 4. 1978) [Chem. Abstr. **92**, 147201 (1980)].
- ²³⁾ F. B. Ahrens, Z. Elektrochem. **3**, 99 (1898).
- ²⁴⁾ E. Sokolova, Electrochim. Acta **20**, 323 (1975).
- ²⁵⁾ F. Beck und H. Schulz, Electrochim. Acta **29**, 1569 (1984).
- ²⁶⁾ P. Rasiyah und A. C. C. Tseung, J. Electrochem. Soc. **131**, 803 (1984).
- ²⁷⁾ F. Beck, J. Appl. Electrochem. **2**, 59 (1972).
- ²⁸⁾ F. Beck und W. Gabriel, J. Electroanal. Chem. **182**, 355 (1985).
- ²⁹⁾ E. Erlenmeyer, Liebigs Ann. Chem. **191**, 268 (1878).
- ³⁰⁾ K. Weissmerl und H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, S. 250, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- ³¹⁾ Unter weniger günstigen Trennbedingungen war ursprünglich der Einsatz eines UV-Detektors, Kratos Spectroflow 773, $\lambda = 210$ nm, zusätzlich erforderlich.
- ³²⁾ W. H. Hartung und H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2520 (1927).

[333/84]