

Elektronentransferchemie chinoider Verbindungen: Chemische, elektrochemische und UV/VIS-spektroelektrochemische Untersuchungen von Acenazulendionen¹⁾

Jörg Daub* und Josef Salbeck

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 28. Oktober 1988

Keywords: Quinones / Electron exchange / Radical ions / Cyclic voltammetry

Polycyclische Chinone (**Q**) mit azulenoiden Teilstrukturen dimerisieren bei der Reduktion zu den Radikalanionen. Die konstitutionsisomeren arenkondensierten Verbindungen zeigen dieses Verhalten nicht. Dies wird am Beispiel von Naphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (**1**), Azuleno[1,2-*b*]anthracen-6,13-dion (**8**), Benzazulendionen **10** und Benz[*a*]anthracen-7,12-dion (**9**) gezeigt. Erste Hinweise für die Ursache dieses Verhaltens stammen aus Untersuchungen mit der Cyclovoltammetrie. Eine Bestätigung dieser Ergebnisse erfolgt jetzt durch spektroskopische Daten (UV/VIS-Spektroelektrochemie) und durch die chemische Reduktion mit Natrium. Die Lage des Gleichgewichts $2 \text{Q}^{\cdot-} \rightleftharpoons (\text{Q-Q})^{2-}$ ist strukturabhängig. Die Strukturen der dimeren Dianionen (Q-Q^{2-}) und der Radikalanionen ($\text{Q}^{\cdot-}$) werden durch Elektronenspektroskopie und teilweise durch ¹H-NMR charakterisiert und zugeordnet. Die Stärke der zentralen Bindung der Radikalanionen ($\text{Q-Q}^{\cdot-}$), Dianionen (Q-Q^{2-}) und Radikaltrianionen ($\text{Q-Q}^{3\cdot-}$) wird qualitativ abgeschätzt. Über einige chemische und physikalische Eigenschaften des Radikalkations $1^{\cdot+}$ wird außerdem berichtet.

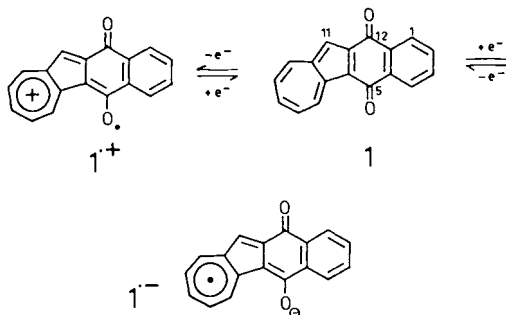
Größere Moleküle können aus einzelnen Teilfragmenten zusammengesetzt werden. Diese Strategie dient in der theoretischen Chemie, um Rechenzeiten zu sparen oder auch um anschaulich die Molekülorbitale höhermolekularer Verbindungen aus Basissätzen lokalisierter Orbitale zu entwickeln²⁾.

Wie verhalten sich nun tatsächlich Verbindungen, die aus teilweise recht unterschiedlichen Teilstrukturen aufgebaut sind? Welchen Einfluß haben die unterschiedlichen Teilfragmente auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Gesamtmoleküls? Ein Beitrag zu diesen Fragen läßt sich aus den hier beschriebenen Untersuchungen über das Elektronentransferverhalten der Acenazulendione (oder Acenazulenchinone) **1** erwarten. Die Verbindungen **1** sind aus drei für sich jeweils weit verbreiteten und eigenschaftsbestimmenden Strukturelementen aufgebaut: Erstens einem zur Elektronenübertragung geeigneten 1,4-chinoiden Strukturteil³⁾, zweitens einer azulenoiden (bzw. heptafulvenoiden) Teilstruktur⁴⁾, die zu einer Eigenabsorption bis weit in den sichtbaren Bereich führt, und drittens einem ausgedehnten planaren π -System, bestehend aus alternierendem und nichtalternierendem Teilgerüst⁵⁾. Um den Einfluß der Topologie

Electron-Transfer Behaviour of Quinoid Compounds: Acenazulenediones – A Study by Chemical and Electrochemical Methods and by UV/VIS Spectroelectrochemistry¹⁾

In contrast to arene-condensed benzoquinones, polycyclic 1,4-quinones (**Q**) containing azulenoid partial structures dimerize on reduction to their radical anions. These investigations were undertaken with naphth[2,3-*a*]azulene-5,12-dione (**1**), azuleno[1,2-*b*]anthracene-6,13-dione (**8**), benzazulenediones **10**, and with benz[*a*]anthracene-7,12-dione (**9**). Evidence which originally came from cyclovoltammetry is now confirmed by spectroscopic data (UV/VIS spectroelectrochemistry) and by chemical reduction with sodium metal. The equilibrium $2 \text{Q}^{\cdot-} \rightleftharpoons (\text{Q-Q})^{2-}$ depends strongly on structural details. In case of extended arene condensation it is shifted to the dimer. The structure and the electron transfer behaviour of the dimeric dianions (Q-Q^{2-}) are determined. The radical anions ($\text{Q}^{\cdot-}$) are characterized by their UV/VIS spectra obtained from UV/VIS spectroelectrochemistry. A qualitative evaluation of the strength of the central bond in the radical anions ($\text{Q-Q}^{\cdot-}$) as well as in the dianions (Q-Q^{2-}) and the radical trianions ($\text{Q-Q}^{3\cdot-}$) is given. Some chemical and physical properties of the radical cation $1^{\cdot+}$ are reported.

des Ringerüsts auf das Elektronentransferverhalten zu ermitteln, wurden auch konstitutionsisomere Chinone mit einerseits alternierendem und andererseits nichtalternierendem π -Gerüst in die Untersuchungen mit einbezogen.



Untersuchungen über das Elektronentransferverhalten von Verbindungen der Grundstruktur **1** schließen natürlich die spektroskopische Charakterisierung der dabei gebildeten Radikalkationen und der Radikalanionen ein und betreffen auch die Strukturänderungen, die mit der Oxidation und Reduktion von **1** zusammenhängen. Diese Ergebnisse sind

beispielsweise von Interesse für kovalent verknüpfte Porphyrin-Chinon-Moleküle, die als Modellsysteme für die photochemisch induzierte Ladungstrennung derzeit im Mittelpunkt von Untersuchungen stehen, und für die der direkte spektroskopische Nachweis einer Elektronenlokalisierung am Chinon teilweise mit Schwierigkeiten verbunden ist⁶⁾.

Ein Teil der hier berichteten Ergebnisse folgt aus elektrochemischen Untersuchungen und aus der Kopplung von Elektrochemie und Spektroskopie (hier UV/VIS-Spektroelektrochemie)⁷⁻⁹⁾. Außerdem werden rein chemisch geführte Reduktionen und Oxidationen vorgenommen¹⁰⁾.

Naphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (1), Azuleno[1,2-*b*]anthracen-6,13-dion (8) und Benz[*a*]anthracen-7,12-dion (9)

Bei der Reduktion von 1 unter aprotischen Bedingungen in Acetonitril/Tetrabutylammoniumperchlorat (AN/TBAP) an einer Platin-Scheibenelektrode wird das Cyclovoltammogramm in Abb. 1 erhalten.

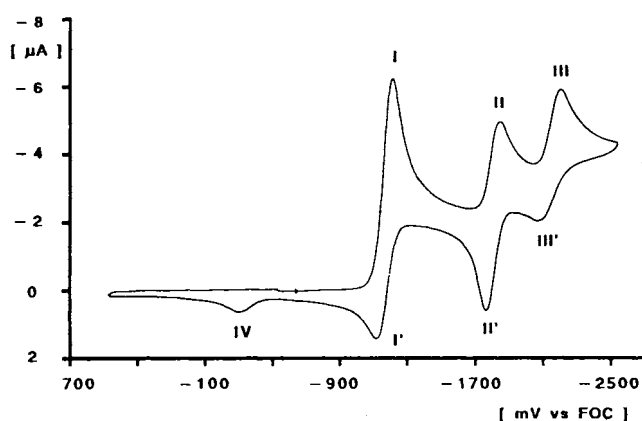


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von 1 in AN/TBAP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 50$ mV/s, Konzentration $c = 5.1 \cdot 10^{-4}$ M (FOC = Ferrocen)

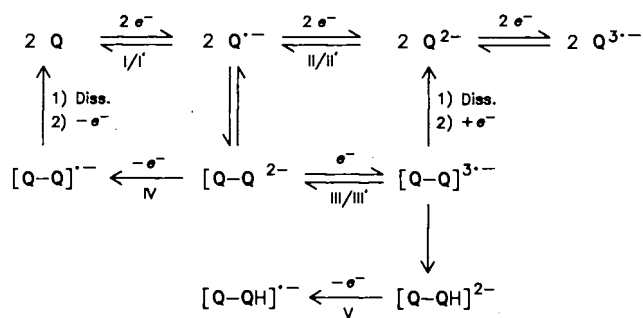
Die Reversibilität für die Einelektronenreduktion zum Radikalanion bei -1150 mV [$E_{1/2}$ vs Ferrocen (FOC)] wird durch eine schnelle homogene Folgereaktion gestört. Neben den Signalen für die reversible Bildung des Dianions bei -1830 bzw. -1750 mV (II und II') (Peakpotentiale vs FOC) tritt deswegen ein zusätzliches Redoxsignalpaar bei -2190 bzw. -2050 mV (III und III') sowie ein zusätzliches Signal bei -300 mV (IV) für die irreversible Oxidation des Produkts aus der Folgereaktion auf.

Das zusätzliche Signal bei -300 mV tritt auch in Erscheinung, wenn nur die Stufe für die Radikalanionbildung durchfahren wird. Spuren von Feuchtigkeit haben zwar keinen Einfluß auf die Signale für die Chinon/Radikalanion-Stufe, jedoch verschwindet das Signal für die Rückoxidation des dimeren Radikaltrianions $(Q-Q)^{3\cdot-}$ bei -2050 mV, und ein neues Signal bei $+70$ mV erscheint (Protonierung). Weiterhin verschieben sich die Peakpotentiale für das Dianion zu positiveren Werten.

Wird der gleiche Potentialbereich mit unterschiedlichen Potentialänderungsgeschwindigkeiten durchfahren, so treten, wie zu erwarten, signifikante Änderungen in den Verhältnissen der einzelnen Peakströme auf.

Dieses elektrochemische Verhalten wird mit folgendem Mechanismus erklärt: Die Reduktion bei $E_{1/2} = -1150$ mV erfolgt diffusionskontrolliert und führt zum Radikalanion, welches einer raschen und reversiblen Folgereaktion unterliegt. Die Folgereaktion stellt eine reversible Dimerisierung zweier Radikalanionen dar. Der als Radikalanion vorliegende Anteil kann bei -1150 mV rückoxidiert bzw. bei $E_{1/2} = -1790$ mV vs FOC reversibel zum Dianion weiterreduziert werden. Das als Produkt der Folgereaktion gebildete dimere Dianion $(1-1)^{2-}$ wird sowohl schwerer oxidiert ($E_p = -300$ mV vs FOC) als auch schwerer weiterreduziert ($E_{1/2} = -2120$ mV vs FOC zum dimeren Radikaltrianion), als das primär gebildete Radikalanion. Das bei einem Peakpotential von -300 mV entstehende dimere Radikalanion dissoziiert rasch in ein Neutalmolekül 1 und ein monomeres Radikalanion $1^{\cdot-}$, welches bei dem vorliegenden Potential sofort ebenfalls zum Neutalmolekül 1 oxidiert wird (ece-Prozess). Eine derartige Monomerisierungsreaktion wurde bereits theoretisch behandelt¹¹⁾. Aus dem dimeren Dianion entsteht somit vollständig die Neutralverbindung 1 zurück. Mit der Weiterreduktion des dimeren Dianions $(1-1)^{2-}$ zum dimeren Radikaltrianion $(1-1)^{3\cdot-}$ ist eine Dissoziation verbunden, bei der monomeres Dianion 1^{2-} gebildet wird. Das gleichzeitig entstehende monomere Radikalanion $1^{\cdot-}$ nimmt beim vorliegenden Potential ein weiteres Elektron auf, ebenfalls unter Bildung des monomeren Dianions. Während die Dissoziation des dimeren Radikaltrianions sehr rasch erfolgt (kein Rückpeak auch bei schnellem scan), ist die Dissoziation des dimeren Radikaltrianions langsamer und nach Potentialumkehr der entsprechende Rückpeak für die Oxidation des Radikaltrianions noch zu erkennen.

Schema 1. Redoxverhalten von 1 – reduktiver Zweig



Das von den scan-Geschwindigkeiten abhängige Intensitätsverhältnis der Peakströme (i_p) von II und III, das dem Verhältnis der Konzentrationen von monomerem Radikalanion und dimerem Dianion entspricht, und auch das Peakstromverhältnis i_p^{II}/i_p^{III} unterstützen die obige Interpretation.

Die Summe $i_p^{II}/i_p^I + i_p^{III}/i_p^I$ schwankt dabei um einen Mittelwert von 0.79.

Bei schnellem Durchlauf ist die Dimerisierung noch nicht weit fortgeschritten, d. h. es liegt noch relativ viel monomeres Radikalanion neben relativ wenig dimerem Dianion vor (Peak II groß, Peak III klein). Bei kleinem scan ist die Zeitspanne zwischen Erzeugung des Radikalanions und Weiterreduktion zum Dianion größer, d. h. die Dimerisie-

Tab. 1. Peakstromverhältnisse in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit $v^a)$

Scan (v)	i_p^{II}/i_p^I	i_p^{III}/i_p^I	$i_p^{II'}/i_p^{II}$
500 mV/s	0.68	0.10	1.00
250 mV/s	0.61	0.20	1.00
150 mV/s	0.51	0.26	1.11
100 mV/s	0.44	0.32	1.21
50 mV/s	0.35	0.45	1.32

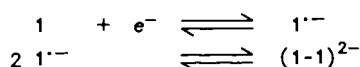
^{a)} $c = 0.0004$ M, in AN/TBAP an Pt.

zung ist weiter fortgeschritten, und der Peakstrom i_p^{II} hat zugunsten des Peakstromes i_p^{III} abgenommen. Die Zunahme des Peakstromverhältnisses i_p^{III}/i_p^{II} ist mit der zusätzlichen Bildung des monomeren Dianions durch Dissoziation des dimeren Radikaltrianions erklärbar.

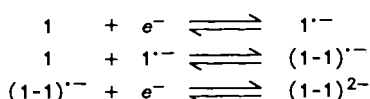
Die in dem Redoxzyklus beobachtbaren Stabilitätsverhältnisse der einzelnen Spezies erlauben eine Entscheidung über den Mechanismus der Radikalanion-Dimerisierung und der oxidativen Monomerisierung der Spezies $(1-1)^{2-}$. Die in Schema 2 formulierten beiden Mechanismen sind dabei zu diskutieren¹²⁾.

Schema 2. Mechanistische Alternativen

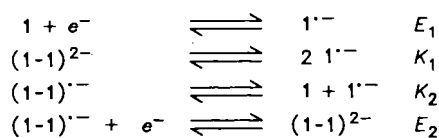
a) DIM 1: Radikal-Radikal-Kupplungs-Mechanismus



b) DIM 2: Radikal-Substrat-Kupplungs-Mechanismus



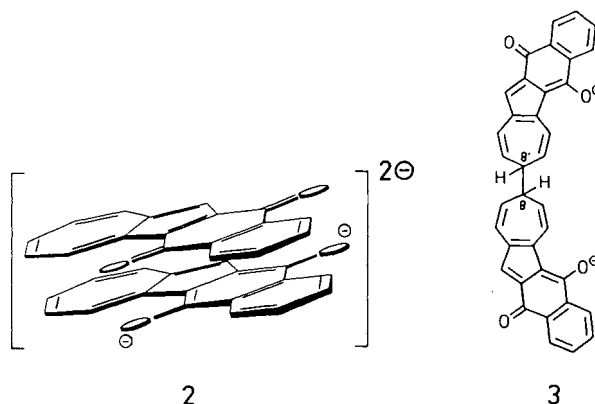
Schema 3. Elektrochemische und chemische Gleichgewichte bei der Bildung des dimeren Dianions



$$K_1 = \frac{[1^{\cdot-}]^2}{[(1-1)^{2-}]} \quad K_2 = \frac{[1] \cdot [1^{\cdot-}]}{[(1-1)^{\cdot-}]}$$

$$E_2 - E_1 = 0.0591 (pK_1 - pK_2) \quad \text{bei } 25^\circ\text{C}$$

(nur ein Regioisomeres dargestellt), gebildet durch die Dimerisierung über σ -Bindungen¹⁴⁾. Tatsächlich liegt eine Verknüpfung der Siebenringe über σ -Bindungen vor, wie später noch bewiesen wird. Da die Bildung von $(1-1)^{2-}$ reversibel ist, muß zudem eine kleine Bindungsenergie vorausgesetzt werden.



In Hexamethylphosphorsäuretriamid/Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (HMPA/TBAHFP) ist die reversible Bildung des monomeren Radikaltrianions $1^{\cdot-}$ bei -3020 mV ($E_{1/2}$ vs FOC) zu beobachten¹⁵⁾. Die Halbstufenpotentiale für die Radikalanion- und Dianionbildung liegen unter diesen Bedingungen bei -1200 und -2000 mV (vs FOC).

Spektroelektrochemische Untersuchungen an **1** führen während der Reduktion bei -1300 mV vs FOC zum Auftreten einer neuen Absorptionsbande bei 490 nm (Abb. 2). Weiterreduktion bei -2000 mV FOC ist mit einer Abnahme dieser Absorptionsbande und dem Auftreten von zwei neuen Banden bei 450 und 600 nm verbunden (Abb. 3). Rückoxidation bei -1300 mV restauriert die Bande bei 490 nm. Rückoxidation bei 0 mV ergibt das Spektrum der Ausgangsverbindung. Die volle Reversibilität des gesamten Redoxzyklusses wird durch diese Messungen deutlich.

Wird die blaugrüne Lösung von **1** in Acetonitril mit Natriummethylat versetzt, so färbt sie sich rot und zeigt eine Absorption bei 490 nm. Diese Bande wird dem Meisenheimer-Komplex **4** zugeordnet, der nahezu den gleichen Chromophor enthält wie die Verbindung **3**. Komplex **4** liegt wahrscheinlich als Gemisch regioisomerer Verbindungen

Es liegt somit entweder ein ec-(Elektronenübertragung mit anschließendem chemischen Reaktionsschritt)-Mechanismus (Schema 2,a) oder ece-Mechanismus (Schema 2,b) mit zwei verschiedenen Elektronentransferschritten vor. Wenn der chemische Schritt sehr schnell ist, ist eine Unterscheidung normalerweise nur schwer möglich. Da jedoch auch die Oxidation des dimeren Dianions $(1-1)^{2-}$ zu erkennen ist, kann aus den Potentialen E_1 und E_2 die Lage der Gleichgewichte mit $pK_2 \ll pK_1$, abgeschätzt werden, d. h. das Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstanten K_1 liegt mehr auf der Seite der dimeren Spezies als das Gleichgewicht mit K_2 . Damit ist es möglich, das experimentelle Voltammogramm mit den von Andrieux, Nadio und Savéant¹³⁾ berechneten Kurvenformen zu vergleichen¹⁰⁾. Daraus ergibt sich, daß die Reaktionsfolge (Schema 1) für die reduktive Bildung und den oxidativen Zerfall der Verbindung $(1-1)^{2-}$ als DIM 1-MON 2 zu beschreiben ist, d. h. als Dimerisierung zweier Radikalanionen und Rückoxidation des Dimeren unter Monomerisierung über einen ece-Prozeß (Umkehrung von DIM 2).

Für die Struktur des dimeren Dianions können zwei Vorschläge diskutiert werden: a) Chinhydronartiger Charge-Transfer-Komplex (π -Komplex) **2** und b) ein σ -Komplex **3**

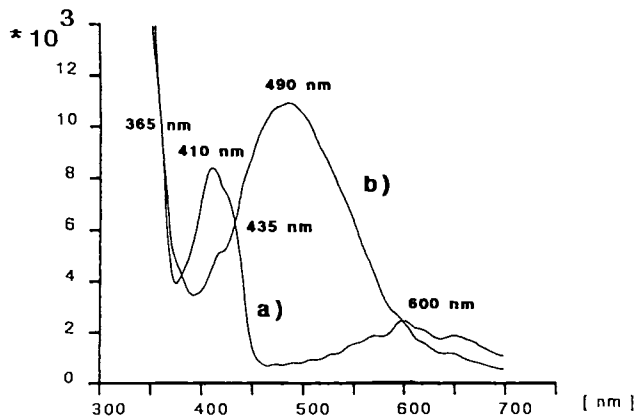


Abb. 2. UV/VIS-Spektroelektrogramm während der Reduktion von **1** in AN/Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAHFP), ($c = 1.5 \cdot 10^{-3}$ M) (a) vor und (b) nach der Reduktion bei -1300 mV vs FOC

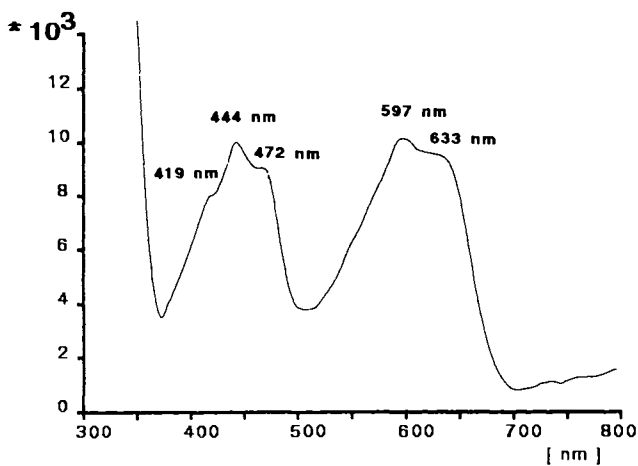
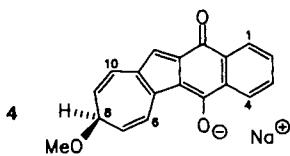


Abb. 3. UV/VIS-Spektroelektrogramm von **1** bei -2000 mV vs FOC ($c = 1.5 \cdot 10^{-3}$ M AN/TBAHFP)

vor, mit Verknüpfungen an C-6 bzw. C-8 bzw. C-10 des Siebenrings^{16,17}. Ansäuern mit Trifluoressigsäure zerstört den Komplex, wobei das Spektrum der Ausgangsverbindung zurückgebildet wird. Die Reversibilität der Komplexbildung wird durch das Auftreten mehrerer isosbestischer Punkte (365, 435, 600 nm) zusätzlich belegt.



Nach den bisherigen Befunden muß bei der Reduktion von **1** zum Radikalanion und durch die nachfolgende Dimerisierung eine im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachweisbare diamagnetische Spezies entstehen, wie es vergleichsweise für die Lithiummetall-Reduktion des Azulens bereits beschrieben ist¹⁸. **1** wurde deshalb mit der Natrium-Spiegel-Technik reduziert. Dabei zeigt sich die Bildung des Radikalanions an der Rotfärbung. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_{18}]\text{HMPTA}$ läßt sich der Struktur des dimeren Radikalanions, d. h. der Verbindung **3**, zuordnen. Das Hauptprodukt ist über C-8

und C-8' verknüpft. Da 7-H und 9-H als breite Dubletts, also mit kleinen Kopplungskonstanten zu 8-H erscheinen, muß angenommen werden, daß die Siebenringsubstituenten jeweils äquatorial angeordnet sind (Abb. 4)¹⁹.

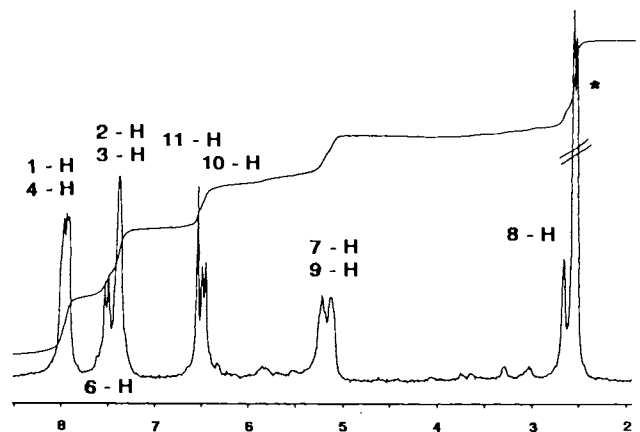
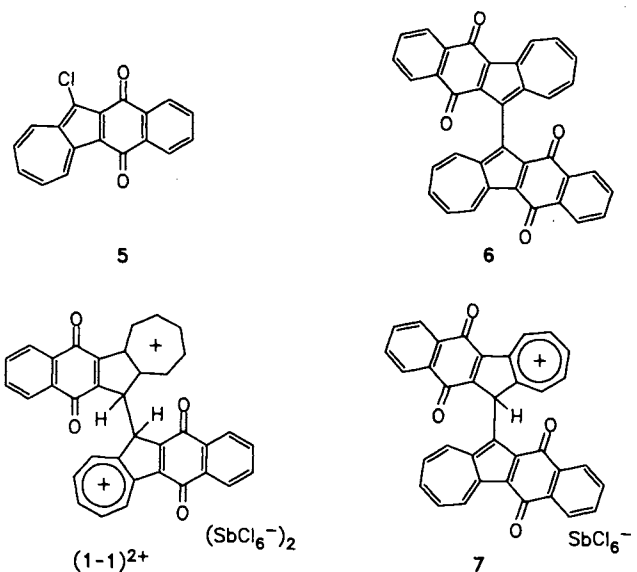


Abb. 4. 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** in $[\text{D}_{18}]\text{HMPA}$ nach der Reduktion durch einen Natrium-Spiegel; *: Lösungsmittelpeak

Die Oxidation von **1** zum Radikalkation erfolgt, von einer irreversiblen Folgereaktion begleitet, bei einem Peakpotential von $+1200$ mV vs FOC^{20,21}. Wird **1** in CH_2Cl_2 mit SbCl_5 oxidiert, so erhält man in 82proz. Ausbeute ein schwarzes Kristallpulver, dem nach der Elementaranalyse die Struktur eines Radikalkationsalses $\text{1}^+\text{SbCl}_6^-$ bzw. dem entsprechenden Dimeren $[\text{1-1}]^{2+}(\text{SbCl}_6^-)_2$ zukommt. Die Substanz ist in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich und löst sich in polaren Lösungsmitteln, z. B. Aceton, unter nahezu vollständiger Rückbildung der Ausgangsverbindung **1**. Eine Suspension des Radikalkations in Tetrachlormethan zeigt im NIR (scattered transmission spectrum) eine deutliche Absorption bei 1026 nm ($\log \epsilon = 4$). Zudem zeigt sich im ESR einer Pulverprobe ein Signal mit $g = 2.0$ G.

Beim Erhitzen des oxidativ erzeugten Radikalkations bildet sich bei 150°C eine schwarze Schmelze, die 11-Chlor-

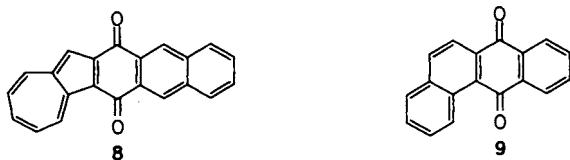


naphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (**5**) und 11,11'-Binaphth[2,3-*a*]azulen-5,5',12,12'-tetron (**6**) etwa im Verhältnis 1:1 enthält²²⁾.

Ein Pulverpreßling der durch Oxidation von **1** erhaltenen Probe zeigt eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit mit Halbleitercharakteristik (Zunahme des Widerstandes mit fallender Temperatur) und bei Wechselstrommessungen nichtlineares Verhalten über den vermessenen Frequenzbereich von $\omega = 500 - 5 \text{ s}^{-1}$.

Wird die Oxidation von **1** mit SbCl_5 in CH_2Cl_2 durchgeführt, welches über Kaliumcarbonat aufbewahrt wurde, so isoliert man mit 83% Ausbeute **7** als Reaktionsprodukt. Wird **7** auf über 150°C erhitzt, so spaltet sich, ohne daß die Probe schmilzt, Antimonchlorid und HCl ab, und zurück bleibt, neben Spuren von 11-Chlornaphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (**5**), 11,11'-Binaphth[2,3-*a*]azulen-5,5',12,12'-tetron (**6**).

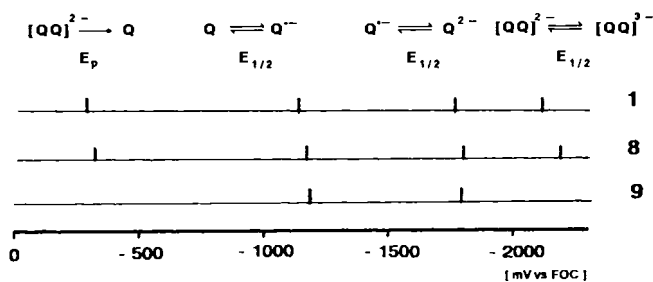
Die Anellierung eines weiteren Benzolringes an Naphthazulendion **1** führt zu Azuleno[1,2-*b*]anthracen-6,13-dion (**8**), dessen Redoxchemie derjenigen des Naphthazulendions gleicht. So erfolgt die Reduktion zum Radikalanion bei -1180 mV ($E_{1/2}$ vs FOC). Die Signale für die reversible Bildung des Dianions liegen bei -1840 und -1780 mV (Peakpotentiale vs FOC), während die Reduktion des dimeren Dianions bei -2200 mV ($E_{1/2}$ vs FOC) und die Oxidation bei -330 mV (Peakpotential vs FOC) stattfindet. Die Oxidation zum Radikalkation erfolgt bei einem Peakpotential von $+1100 \text{ mV}$ und ist wie bei **1** von einer schnellen irreversiblen Folgereaktion begleitet.



Die zum Naphthazulendion **1** konstitutionsisomere alternierende Verbindung Benz[*a*]anthracen-7,12-dion (**9**) zeigt das normale Redoxverhalten für Chinone unter aprotischen Bedingungen²³⁾ mit Halbstufenpotentialen von -1185 und -1795 mV (vs FOC) für die reversible Bildung des Radikalanions bzw. Dianions.

In der Spektroelektrochemie erscheint das Radikalanion mit einer langwelligen Absorption bei 606 nm . Das vergleichbare Absorptionsmaximum des Dianions liegt bei 545 nm und ist somit hypsochrom verschoben.

Schema 4. Graphischer Vergleich der Halbstufenpotentiale chinoider Verbindungen mit alternierendem und nichtalternierendem Grundgerüst



Die Ergebnisse aus den CV-Untersuchungen der Verbindungen **1**, **8** und **9** sind in Schema 4 zusammengefaßt.

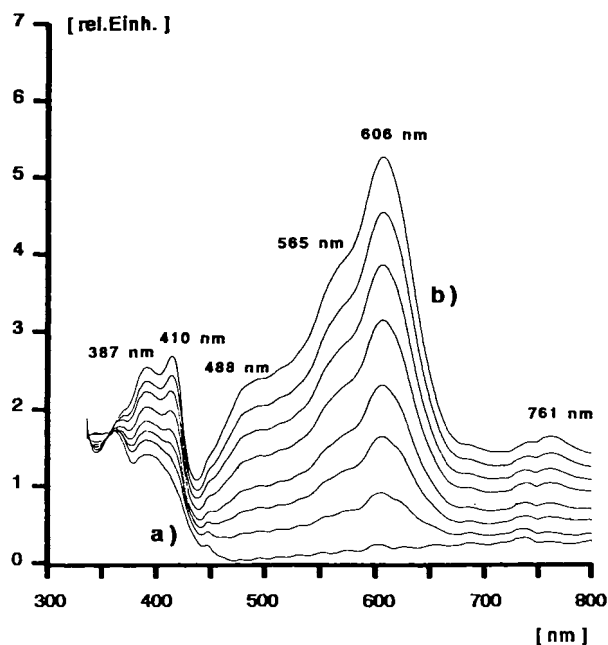


Abb. 5. UV/VIS-Spektroelektrogramm in AN/TBAHFP, $9 \rightarrow 9^{\cdot-}$, $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; a) -400 mV , b) -1400 mV vs FOC

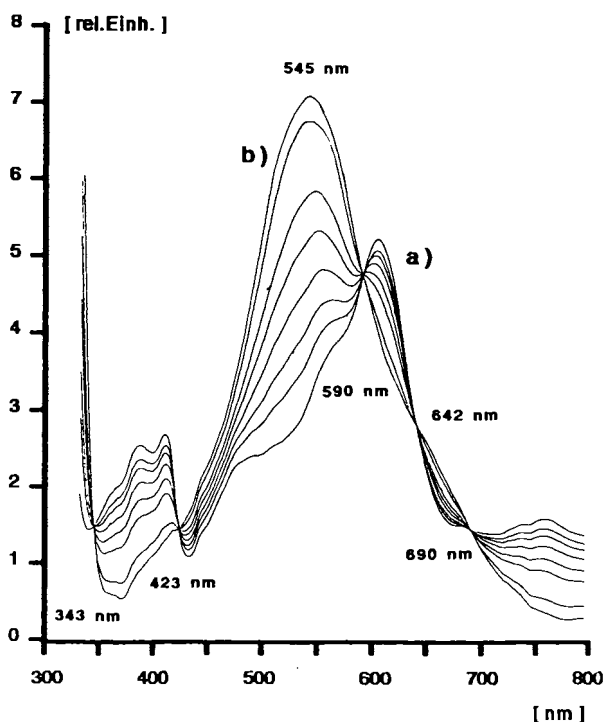


Abb. 6. UV/VIS-Spektroelektrogramm in 0.1 M AN/TBAHFP , $9^{\cdot-} \rightarrow 9^{2-}$, $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; a) -1400 mV , b) -2000 mV vs FOC

Benzazulendione

Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Radikalanion und der dimeren Spezies hängt sehr stark von der Struktur und den Substituenten im benzoiden Strukturteil ab, wie beispielsweise im folgenden durch die Benzazulendione **10** gezeigt wird.

Im üblichen Scanbereich von 50–500 mV/s erscheint **10a** im Voltammogramm (AN/TBAHFP) als normales zwei-stufiges Redoxsystem, dessen Radikalanion reversibel bei –1050 mV erzeugt und bei –1685 mV ($E_{1/2}$ vs FOC) reversibel zum Dianion weiterreduziert wird.

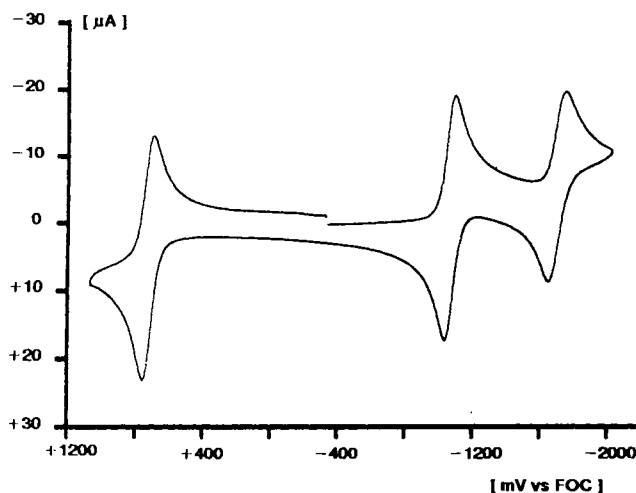


Abb. 7. CV von **10a** in 0.1 N AN/TBAHFP, $c = 6 \cdot 10^{-4}$ M, $v = 250$ mV/s

Wird das Potentialprogramm für die Voltammetrie jedoch dahingehend abgeändert, daß man als Startpotential einen Wert wählt, bei dem das Radikalanion erzeugt wird (–1200 mV vs FOC), und ändert das Potential nach 10 s mit 10 V/s in kathodische bzw. anodische Richtung, so ist sowohl das Signal für die Reduktion des dimeren Dianions (–2060 mV, E_p vs FOC) als auch das singuläre Signal für die irreversible Oxidation des dimeren Dianions zur Neutralverbindung bei –110 mV zu erkennen. Damit ist gezeigt, daß die reversible Dimerisierung des Radikalanions auch beim Benzazulendion stattfindet, jedoch die Kinetik und die Gleichgewichtslage im Vergleich zu **1** unterschiedlich sind.

Die Oxidation zum Radikalkation erfolgt reversibel bei +740 mV ($E_{1/2}$ vs FOC), während die Weiteroxidation zum Dikation, gefolgt von einer schnellen Folgereaktion, bei einem Peakpotential von +1185 mV stattfindet. Das entstehende Folgeprodukt gibt sich mit einem Signal bei –45 mV (E_p vs FOC) zu erkennen.

Während **10a** als Neutralverbindung im langwelligen Bereich bei 471 und 690 nm absorbiert, zeigt das in AN/TBAHFP elektrochemisch erzeugte Radikalanion eine Absorption bei 433 nm. Diese Bande ist vergleichbar mit der Absorption eines mit γ -Strahlen erzeugten Radikalanions von Azulen ($\lambda_{\max} = 440$ nm)²⁴). Da der mit Natriummethylat in Acetonitril erzeugte Meisenheimer-Komplex (vgl. Struktur **4**) bei 535 nm ($\log \epsilon = 4.0$) absorbiert, und dieser Chromophor auch für das Dianion (**10a-10a**)²⁻ zu erwarten ist, bestätigt das Ergebnis der Spektroelektrochemie die bereits cyclovoltammetrisch abgeleitete veränderte Gleichgewichtslage der Radikalaniondimerisierung. Während bei den Naphthazulendionen die dimere Spezies bevorzugt ist, liegt

beim Benzazulendion das Gleichgewicht auf der Seite des Radikalanions.

Die Weiterreduktion bei –1800 mV führt zum Verschwinden der Radikalanionbande bei 433 nm, und ein neues Absorptionssignal bei 494 nm erscheint. Die Rückoxidation bei 0 mV führt wieder zum Ausgangsspektrum der Neutralverbindung **10a** zurück.

Wie für **10a** zeigt auch das Cyclovoltammogramm für **10b** bei 250 mV/s zwei reversible Stufen, die der Bildung des Radikalanions bei –1180 mV ($E_{1/2}$ vs FOC) und des Dianions bei –1810 mV zuzuordnen sind. Der elektronen-

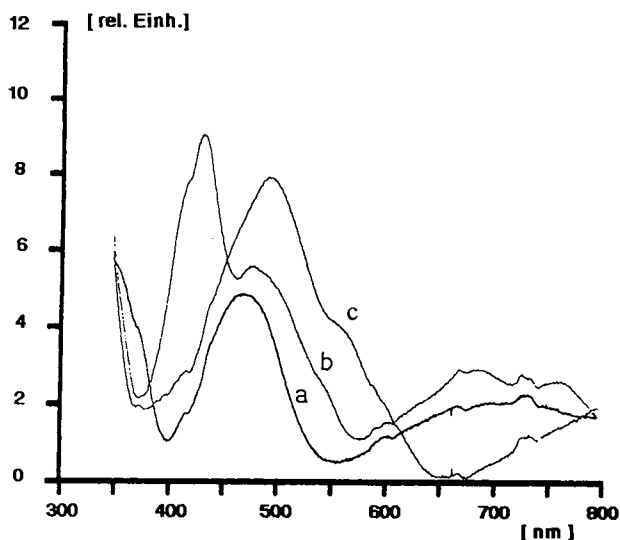
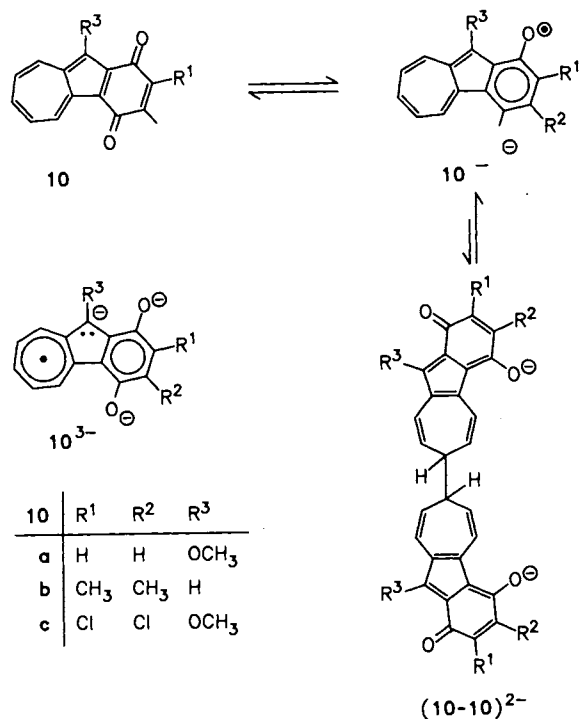


Abb. 8. UV/VIS-Spektroelektrogramm von **10a** in 0.1 N AN/TBAHFP, a) **10a** (–400 mV), b) **10a**^{•-} (–1300 mV), c) **10a**²⁻ (–1800 mV vs FOC), $c = 4.6 \cdot 10^{-3}$ M

schiebende Einfluß der beiden Methylgruppen äußert sich somit in einer Verschiebung der Redoxpotentiale zu negativeren Werten.

Wie für die anderen am 5-Ring unsubstituierten Verbindungen bereits festgestellt, ist die Oxidation zum Radikalkation von einer schnelleren Folgereaktion begleitet. Der diffusionskontrollierte Oxidationspeak erscheint bei +1050 mV (vs FOC).

In HMPA/TBAHFP kann **10b** bei -3120 mV ($E_{1/2}$ vs FOC) reversibel zum Radikaltrianion $10b^{3\cdot-}$ reduziert werden. Die Halbstufenpotentiale für die Radikalanion- und Dianionbildung liegen in HMPA bei -1220 und -2020 mV.

Die Lage des Dimerisierungsgleichgewichtes auf der Seite des Radikalans zeigt sich auch wieder in der Spektroelektrochemie. So absorbiert das elektrochemisch erzeugte Radikalans bei 419 nm mit Schultern bei 459 und 510 nm,

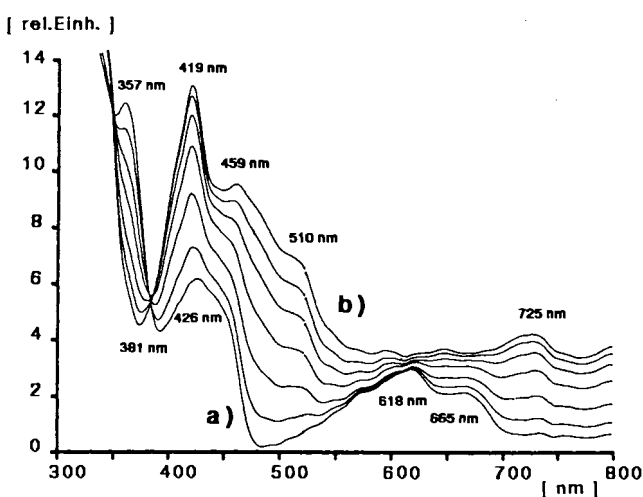


Abb. 9. UV/VIS-Spektroelektrogramm in 0.1 N AN/TBAHFP, $10b \rightarrow$ Radikalans $10b^{\cdot-}$, $c = 5 \cdot 10^{-3}$ M; a) -400 mV, b) -1400 mV vs FOC

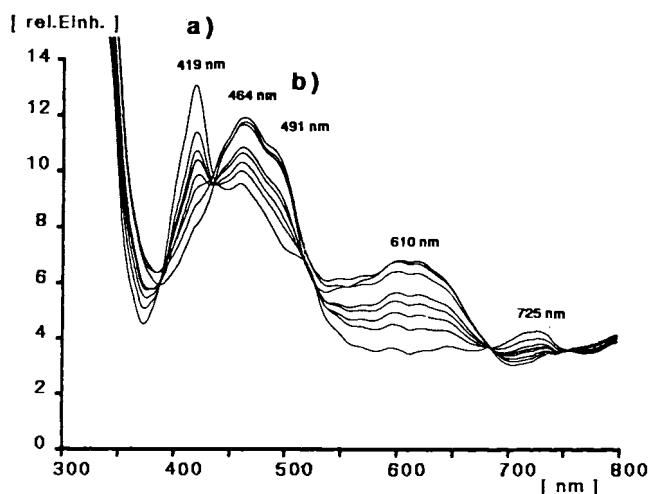


Abb. 10. UV/VIS-Spektroelektrogramm in 0.1 N AN/TBAHFP 0.1 N, Radikalans $10b^{\cdot-} \rightarrow$ Dianion $10b^{2-}$, $c = 5 \cdot 10^{-3}$ M; a) -1400 mV, b) -1950 mV vs FOC

während der entsprechende Meisenheimer-Komplex (mit Natriummethylat) eine Absorption bei 530 nm besitzt.

Bei der Reduktion der Neutralverbindung, deren Absorptionen bei 357 , 426 und 618 nm liegen, tritt ein isosbestischer Punkt bei 381 nm auf. Die Schulter bei 510 nm ist möglicherweise der im Gleichgewicht vorliegenden dimeren Spezies zuzuordnen (Abb. 9). Das Dianion $10b^{2-}$ weist Absorptionsmaxima bei 464 , 610 und 725 nm auf (Abb. 10).

Wird **10b** im NMR-Rohr in $[D_{18}]$ HMPA mit Natrium reduziert, so kann von der entstehenden rotviolettten Lösung ein 1 H-NMR-Spektrum mit ausgeprägter Verbreiterung der Signale für $(10b-10b)^{2-}$ erhalten werden. Wiederum liegt eine Verknüpfung über die C-7-Kohlenstoffatome vor.

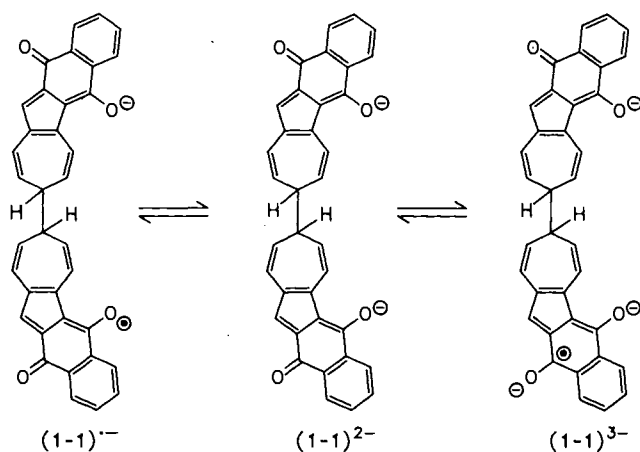
Ein Vergleich der Dichlorverbindung **10c** mit **10a** zeigt den elektronenziehenden Einfluß der beiden Chlorsubstituenten, welcher eine deutliche Verschiebung der Redoxpotentiale zu positiveren Potentialen bewirkt. So entsteht das Radikalans von **10c** bei -830 mV (Verschiebung um 220 mV) und das Dianion bei -1380 mV ($E_{1/2}$ vs FOC, Verschiebung um 305 mV). Aus den CV-Messungen ergibt sich kein Hinweis auf eine Dimerisierung, beide Redoxstufen sind völlig reversibel.

Die Oxidation zum Radikalkation erfolgt wiederum reversibel bei einem Halbstufenpotential von $+855$ mV (vs FOC). Eine Weiteroxidation zum Dikation mit anschließender Folgereaktion ist durch einen Peak bei $+1400$ mV gekennzeichnet.

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Mit den Acenazulendionen wird eine Substanzklasse beschrieben, bei denen reversible Elektronenübertragungen mit reversiblen chemischen Folgereaktionen verknüpft sind. Die Anwendung elektrochemischer, UV/VIS-spektroelektrochemischer und chemischer Methoden ermöglicht folgende Aussagen über das Elektronentransferverhalten dieser Chinone mit nichtalternierendem Grundgerüst: 1. Acenazulendion **1** wird nur geringfügig leichter zum Radikalans reduziert als das konstitutionsisomere „alternierende“ Acenazulendion **9**. Der azulenoide Strukturteil ermöglicht die reversible Bildung von monomeren Radikaltrianionen, wie am Beispiel der Verbindung **10b** gezeigt ist. 2. Im Gegensatz zu $9^{\cdot-}$ stehen die Radikalansien der Acenazulendione $1^{\cdot-}$, $8^{\cdot-}$ bzw. $10^{\cdot-}$ im thermodynamischen Gleichgewicht mit dimeren Spezies. Die Dimerisierung bei dem reduktiven Prozess erfolgt über eine ringselektive C-C-Verknüpfung der Siebenringe²⁵. 3. Die Gleichgewichtslage Monomer/Dimer hängt von den Substituenten und dem Anellierungsgrad ab. Höher kondensierte Verbindungen verlagern das Gleichgewicht weiter zu dimeren Spezies. Durch Auswertung der Temperaturabhängigkeit der durch UV/VIS-Spektroelektrochemie erhaltenen Elektronenspektren sollten Aussagen über die Stärke der zentralen Bindung zugänglich werden. 4. Mit der Cyclovoltammetrie und der UV/VIS-Spektroelektrochemie kann die dimere Spezies $(1-1)^{2-}$ erzeugt, detektiert und ihre Elektronentransferchemie untersucht werden. Erste Befunde [Fehlen des Rückpeaks zur Bildung von $(1-1)^{\cdot-}$ aus $(1-1)^{2-}$] ergeben, daß das dimere Radikalans $(1-1)^{\cdot-}$ im Vergleich zum Dianion $(1-1)^{2-}$ und zum Radikal-

kaltrianion $(1-1)^{3-}$ – eine deutlich schwächere zentrale C–C-Bindung aufweist. Für zukünftige Untersuchungen vorbehalten sind die Fragestellungen, ob die Spaltung der zentralen Bindung in den dimeren Spezies homolytisch oder heterolytisch erfolgt, und ob nach der Spaltung der σ -Bindung π -Komplexe gebildet werden²⁶⁾. 5. Die in Punkt 3 angesprochene Korrelation Monomer/Dimer-Gleichgewicht und Chinonstruktur ermöglicht die Bestimmung elektronenspektroskopischer Daten sowohl von Radikalanionen, beispielsweise der Verbindungen $10^{\cdot-}$, als auch der entsprechenden dimeren Spezies, zum Beispiel der Verbindung $(1-1)^{2-}$. Das Radikalanion von **10a** absorbiert bei 433 nm, während das dimere Dianion $(1-1)^{2-}$ eine starke Bande bei 490 nm aufweist. 6. Die reversible Elektronenübertragung bei Acenazulenchinonen kann bei fünfingrsubststituierten Verbindungen auch auf den oxidativen Bereich ausgedehnt werden. Die dabei durch Cyclovoltammetrie charakterisierten Chinonradikalkationen wurden auch chemisch hergestellt. Erste Untersuchungen lassen die Herstellung elektrisch leitfähiger Substanzen erwarten.



Prof. A. Merz danken wir für elektrochemische Messungen am Beginn dieser Untersuchungen und für wertvolle Diskussionsbeiträge. Prof. A. Vogler und Dr. H. Kunkely schulden wir Dank für das NIR-Spektrum ebenso wie Prof. Dr. W. Schoepe für die Leitfähigkeitsmessungen und Herrn M. Maulwurf für das ESR-Spektrum. An den experimentellen Arbeiten waren noch beteiligt: Frau E. Salbeck, Frau E. Kuchlbauer und F. Ellinger. Spektroskopische Messungen und analytische Bestimmungen erfolgten teilweise durch die Zentrale Analytik der Universität Regensburg: Dr. T. Burgemeister (NMR), Dr. K. Mayer (MS), G. Wandinger (Elementaranalyse). Diese Untersuchungen wurden durch die Stiftung Volkswagenwerk finanziell gefördert.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Büchi SMP 20 nach Dr. Tottoli und Kupferblock; unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1 bzw. 3. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker WM 250; TMS als interner Standard. – Elektronenspektren (UV/VIS): Shimadzu Spectronic UV 210A. – Massenspektren: Varian MAT CH-5, Varian MAT 311A. – Cyclovoltammetrie: Amel-568-Funktionsgenerator und Amel-553-Potentiostat. Die ungeteilte Meßzelle war mit einer Pt-Scheibenelektrode ($\varnothing \approx 3$ mm), einer Ag/AgCl-Quasireferenzelektrode und einer Pt-Spirale als Gegenelektrode bestückt. Die

Eichung der Quasireferenzelektrode wurde nach jeder Messung mit Ferrocen (FOC) durchgeführt²⁷⁾. – UV/VIS-Spektroelektrochemie⁹⁾: Apparative Angaben siehe Lit.^{9b,9c)}. – Dünnschichtchromatographie: DC-Aluminiumfolien, Fa. Merck 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0.2 mm. – Säulenchromatographie (Flash): Kieselgel 60, 43 bis 63 μ m, Fa. Merck.

Reinigung der Lösungsmittel: Acetonitril^{28,29)}, Dimethylformamid^{28,30)}, Dichlormethan³¹⁾, Tetrahydrofuran³²⁾, Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)³³⁾.

Herkunft und Reinigung der Leitsalze und Referenzsubstanzen: Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAP)³⁴⁾, Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAHFP)³⁵⁾, Ferrocen: EGA-Chemie.

Ausgangsmaterialien: Naphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (**1**)³⁵⁾, Azulenol[1,2-*b*]anthracen-6,13-dion (**8**)³⁵⁾, Benz[*a*]anthracen-7,12-dion (**9**)³⁶⁾, 10-Methoxybenz[*a*]azulen-1,4-dion (**10a**)³⁵⁾, 2,3-Dimethylbenz[*a*]azulen-1,4-dion (**10b**)³⁵⁾, 8-Methoxyheptafulven³⁷⁾.

Natrium-Spiegel-Reduktion: Der Natriumspiegel wird in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr mit Zweiweghahn im Hochvak. ($< 10^{-4}$ Torr) hergestellt. Die Lösung des Chinons wird dann unter Schutzgas zugegeben. Ansatz: Natrium ca. 50 mg; Chinon **1** bzw. **10b** ca. 30 mg in 1 ml [D₁₈]HMPA¹⁰⁾. Das ¹H-NMR-Spektrum von $(1-1)^{2-}$ ist in Abb. 4 dargestellt. – ¹H-NMR (250 MHz/[D₁₈]HMPA) der Umsetzung von **1** unter Bildung von $(1-1)^{2-}$: $\delta = 2.65$ (teilweise durch Lösungsmittelpeak verdeckt, 8-, 8'-H), 5.12 und 5.21 (m; 4H, 7-, 7'-H bzw. 9-, 9'-H), 6.47 (d, $J = 8.9$ Hz; 2H, 10-, 10'-H), 6.54 (s; 2H, 11-, 11'-H), 7.38 (m; 4H, 2-, 2'-, 3-, 3'-H), 7.51 (d, $J = 9.8$ Hz; 2H, 6-, 6'-H), 7.94–7.97 (m; 4H, 1-, 1'-, 4-, 4'-H). – ¹H-NMR (250 MHz/[D₁₈]HMPA) der Umsetzung von **10b** unter Bildung von $(10b-10b)^{2-}$: $\delta = 1.82$ (br. s; 6H, CH₃), ca. 2.55 (durch Lösungsmittel verdeckt, 7-, 7'-H), 4.95 und 5.09 (breite Singulett; 4H, 6-, 6'-, 8-, 8'-H), 6.22–6.35 (m; 4H, 9-, 9'-, 10-, 10'-H), 7.26 (d, $J = 9.1$ Hz; 2H, 5-, 5'-H).

*2,3-Dichlor-10-methoxybenz[*a*]azulen-1,4-dion (10c):* Zu einer Lösung von 1.1 g (8.20 mmol) 8-Methoxyheptafulven³⁷⁾ in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ wird unter Stickstoff eine Lösung von 4.5 g (25.4 mmol) 2,3-Dichlor-*p*-benzochinon in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ getropft und 2 d gerührt. Die Lösung wird mit Kieselgel versetzt, im Rotationsverdampfer zur Trockene gebracht und der verbleibende Rückstand durch Flashchromatographie an SiO₂ mit CH₂Cl₂ als Laufmittel aufgetrennt. Das Rohprodukt wird mit wäßriger NaOH und CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Petrolether (1:4) erhält man 860 mg (35%) **10c** in feinen schwarzen Nadeln, die sich bei 150°C zersetzen. – IR (KBr): 1660 cm⁻¹, 1645, 1560, 1525, 1185, 1125, 870, 760. – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): $\delta = 4.29$ (s; 3H, OCH₃), 7.63–7.45 (m; 2H, 6-, 8-H), 7.90 (m; 1H, 7-H), 8.71 (d, m; $J = 9.3$ Hz, 9-H), 9.70 (d, m; $J = 9.6$ Hz, 5-H). – UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 262 (4.2 s), 281 (4.3), 301 (4.3), 372 (3.7), 483 (3.7), 497 (3.6 s), 625 (3.0 s), 683 (3.2), 733 (3.1 s). – MS (12 eV): m/z (%) = 306 (100, M⁺), 307 (18, M⁺ ¹³C), 308 (68, M⁺ ³⁷Cl); 309 (13, M⁺ ¹³C, ³⁷Cl).

C₁₅H₈Cl₂O₃ (307.1) Ber. C 58.66 H 2.63
Gef. C 58.30 H 2.86

*Oxidation von Naphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (1) mit SbCl₅/CH₂Cl₂:* 260 mg (1.0 mmol) **1** in 70 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ werden mit 2 ml (1.0 mmol) einer frisch bereiteten Lösung von 1.3 ml frisch destilliertem Antimonpentachlorid in 20 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ versetzt. Die blaugrüne Lösung färbt sich violett, und es bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Nach 3 h wird abgesaugt, mit CH₂Cl₂ gewaschen und getrocknet. Man erhält 495 mg (82%) schwarzes

Kristallpulver, dem die Struktur eines Radikalkationsalzes zugeordnet wird. Die Substanz ist in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich und löst in polaren Lösungsmitteln, z. B. Aceton, unter nahezu vollständiger Rückbildung der Ausgangsverbindung. Dieses Verhalten verhinderte eine weitere Reinigung. — IR (KBr): 1665 cm^{-1} , 1587, 1560, 1430, 765, 730. — NIR (scattered transmission spectrum in CCl_4): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 1026 nm (4); [9746 cm^{-1}]. — ESR (Festkörper): deutliches ESR-Signal, $g = 2.0$ G.

$[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2]^+ \text{SbCl}_6^-$ (593.1) Ber. C 36.45 H 1.70
Gef. C 40.8 H 3.13

Leitfähigkeitsmessung: Ein Pulverpreßling, Dicke 1 mm, zwischen zwei Kupferscheiben (Durchmesser 10 mm), wurde durch Zusammenpressen von ca. 100 mg Substanz zwischen den Kupferscheiben (welche der späteren Kontaktierung dienen) in einer hydraulischen Presse (für IR-Preßlinge) bei 10 t hergestellt. Gleichstrommessung: 10 kV bei Raumtemp. 10 M Ω bei -77°C ; Zunahme des Widerstandes mit fallender Temperatur, d. h. Halbleiterverhalten. Bei Strömen von 1 μA sind starke Polarisierungseffekte beobachtbar; Wechselstrommessung (Meßtemp. -77°C): nichtlineares Verhalten über den vermessenen Frequenzbereich von $\omega = 500 - 5 \text{ s}^{-1}$. Eine Erhöhung der Meßfrequenz führt zu einer Abnahme des Widerstandes.

Beim Erhitzen der Substanz bildet sich bei 150°C eine schwarze Schmelze, die 11-Chlornaphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (5) und 11,11'-Binaphth[2,3-*a*]azulen-5,5',12,12'-tetron (6)²²⁾ etwa im Verhältnis 1:1 (DC) enthält.

Wird die Oxidation in Dichlormethan durchgeführt, das über Kaliumcarbonat aufbewahrt wurde, so isoliert man mit 83% Ausb. als Reaktionsprodukt 7. — IR (KBr): 1655 cm^{-1} , 1575, 1545, 1420, 740, 700.

$[\text{C}_{36}\text{H}_{19}\text{O}_4]^+ \text{SbCl}_6^-$ (850.0) Ber. C 50.82 H 2.25
Gef. C 48.59 H 2.55

Wird die Substanz auf über 150°C erhitzt, so spaltet sie, ohne zu schmelzen, SbCl_5 und HCl ab und zurück bleibt neben Spuren von 5 das Tetron 6²²⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 76319-75-0 / 1⁻: 119274-82-7 / 1²⁻: 119274-83-8 / 1³⁻: 119274-84-9 / 4: 119325-71-2 / 7: 119325-73-4 / 8: 87121-88-8 / 9: 2498-66-0 / 9⁻: 119274-85-0 / 9²⁻: 119296-21-8 / 10a: 76319-77-2 / 10a⁻: 119274-86-1 / 10a²⁻: 119274-87-2 / 10b: 87121-84-4 / 10b⁻: 119274-88-3 / 10b²⁻: 119274-89-4 / 10c: 119274-90-7 / Na: 7440-23-5 / Pt: 7440-06-4

- 1) M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **93** (1981) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 198.
- 2) Über die Verwendung dieses Prinzips in der theoretischen organischen Chemie siehe beispielsweise W. L. Jorgensen, L. Salem, *Orbitale organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 3) Übersicht: *The Chemistry of the Quinoid Compounds* (S. Patai, Ed.), Bd. 1 u. 2, Wiley, London 1974.
- 4) Übersicht: ^{4a)} K.-P. Zeller in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl, H. Kropf, Eds.), Bd. V/2c, S. 127, Thieme Verlag, Stuttgart 1985. — ^{4b)} D. Lloyd, *Nonbenzenoid Conjugated Carbonylic Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- 5) Vgl. hierzu chinoiden Verbindungen, die sich direkt vom azulenoiden Grundgerüst ableiten: L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 363.
- 6) Einige Arbeiten zu diesem Thema: ^{6a)} A. R. McIntosh, A. Siemiarz, J. R. Bolton, M. J. Stillman, Te-Fu Ho, A. C. Weedon, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7215. — ^{6b)} P. A. Liddell, B. Barrett, L. R. Makings, P. J. Pessiki, D. Gust, T. A. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5350. — ^{6c)} M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, *ACS Symp. Ser.* **321** (1986) 154. — ^{6d)} J. A. Schmidt, A. R. McIntosh, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, J. K. Hurley, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1733.
- 7) Übersicht Cyclovoltammetrie: ^{7a)} J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 831. — ^{7b)} A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York 1980.

- 8) Übersicht UV/VIS-Spektroelektrochemie: ^{8a)} T. Kuwana, W. R. Heinemann, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 241. — ^{8b)} Lit.^{7b)}
- 9) Über unsere bisherigen UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen: ^{9a)} J. Daub, J. Salbeck, I. Aurbach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 291. — ^{9b)} J. Salbeck, J. Daub, *Dechema Monographien*, **112** (1988) 193. — ^{9c)} J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub, *Dechema Monographien*, **112** (1988) 177. — ^{9d)} R. Hahn, J. Salbeck, J. Daub, *Chimia* **42** (1988) 107. — ^{9e)} J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1747. — ^{9f)} J. Daub, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **38** (1988) 896. — ^{9g)} J. Daub, L. Jakob, J. Salbeck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2187.
- 10) Ausschnitte aus J. Salbeck, *Dissertation*, Univ. Regensburg, 1988.
- 11) J. M. Savéant, E. Vianello, *Electrochim. Acta.* **12** (1967) 1545.
- 12) C. P. Andrieux, J. M. Savéant in *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions* (C. F. Bernasconi, Ed.), Bd. 6, Teil 2, S. 302, Wiley, New York 1986.
- 13) C. P. Andrieux, L. Nadio, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **26** (1970) 147.
- 14) J. Bindl, *Dissertation*, Univ. Regensburg, 1985.
- 15) Über das Trianion einer vergleichbaren Dicyanmethylenverbindung: J. Bindl, J. Salbeck, J. Daub, *Chimia* **39** (1985) 360.
- 16) J. Lemberg, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 1988.
- 17) Literatur über vergleichbare Verbindungen: ^{17a)} R. N. McDonald, H. E. Petty, N. L. Wolfe, J. V. Paukstelis, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1877. — ^{17b)} C. M. Lok, M. E. den Boer, J. Cornelisse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **92** (1973) 340.
- 18) U. Edlund, B. Eliasson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 950.
- 19) Über Bicycloheptatrienylverbindungen: ^{19a)} W. Bauer, J. Daub, E. Eibler, A. Gieren, V. Lamm, H. Lotter, *Chem. Ber.* **117** (1984) 809. — ^{19b)} J. Daub, A. Hasenhündl, E. Salbeck, A. Gieren, T. Hübner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1390.
- 20) Über Radikalkationen von Chinonen: ^{20a)} H. Chandra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 29. — ^{20b)} R. Gompper, R. Binder, H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 691. — ^{20c)} M. T. Craw, M. C. Depew, J. K. S. Wan, *Can. J. Chem.* **64** (1986) 1414. — ^{20d)} Lit.^{9b)}
- 21) Über Radikalkationen von Azulen: ^{21a)} Lit.^{9b,9c)} — ^{21b)} R. M. Dessau, S. Shih, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 3169. — ^{21c)} I. Nykl, A. Fojtik, P. Hobza, P. Carsky, R. Zahradnik, T. Shida, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **38** (1973) 1459. — ^{21d)} S. Takekuma, Y. Matsubara, H. Yamamoto, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 475.
- 22) J. Bindl, G. Pilidis, J. Daub, *Angew. Chem.* **96** (1984) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 314.
- 23) J. Q. Chambers in *The Chemistry of Quinoid Compounds* (S. Patai, Ed.), Bd. 2, S. 737, London 1974.
- 24) T. Shida, *J. Phys. Chem.* **73** (1969) 4311.
- 25) Vergleichbares Reaktionsverhalten bei anderen Substanzklassen: ^{25a)} A. Yildiz, H. Baumgärtel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81** (1977) 1177. — ^{25b)} M. D. Koppang, N. F. Woolsey, D. E. Bartak, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2799. — ^{25c)} J. R. Lenhard, R. L. Parton, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5808. — ^{25d)} Siehe auch Lit.^{9e,15,18)} — ^{25e)} A. Yamagishi, Y. Iida, M. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 3482.
- 26) Über Assoziat der Struktur $(\text{Q}_2)^{\cdot-}$: ^{26a)} R. F. Adams, T. L. Staples, M. Szwarc, *Chem. Phys. Lett.* **5** (1970) 474. — ^{26b)} T. Takiguchi, K. Suga, S. Aoyagui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 1529. — ^{26c)} P. B. Comita, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7591.
- 27) ^{27a)} G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 462. — ^{27b)} J. W. Diggle, A. J. Parker, *Electrochim. Acta* **18** (1973) 975.
- 28) J. F. Coetzee (Ed.), *Recommended Methods for Purification of Solvents and Test for Impurities*, Pergamon Press, Oxford 1983.
- 29) H. Kiesele, *Anal. Chem.* **52** (1980) 2230.
- 30) C. D. Ritchie, G. H. Megerle, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1447.
- 31) O. Hammerich, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4289.
- 32) A. J. Fry, W. E. Britton in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds.), S. 367, M. Dekker, New York 1984.
- 33) T. Fujinaga, K. Izutsu, S. Sakura in *Lit.*²⁸⁾, S. 38.
- 34) H. O. House, E. Feng, N. P. Peet, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 2371.
- 35) J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2408.
- 36) G. Heller, K. Schülke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41** (1908) 3627.
- 37) ^{37a)} W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1154. — ^{37b)} J. Daub, *Chimia* **41** (1987) 52.