

Methoxy-substituierte Acenazulene: Chemische und elektrochemische Reduktion in aprotischem Lösungsmittel – Charakterisierung von Radikalanionen, σ -verknüpften Dianionen und cyclisch konjugierten Dianionen¹⁾

Josef Salbeck und Jörg Daub*

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

Eingegangen am 13. März 1989

Key Words: Electron exchange / Radical ions / ec mechanism / Cyclovoltammetry / UV/VIS spectroelectrochemistry

Die Elektronentransfer-Redoxchemie der Di- und Trimethoxy-acenazulene **3**, **6** und **8** wurde mit elektrochemischen (Cyclovoltammetrie), chemischen (Natrium-Spiegel-Reduktion) und spektroskopischen (UV/VIS-Spektroelektrochemie, ¹H-NMR) Methoden untersucht. Die Radikalanionen $3^{\cdot-}$, $6^{\cdot-}$ und $8a^{\cdot-}$ bilden mit den σ -verknüpften Dianionen 5^{2-} , 7^{2-} und $9a^{2-}$ thermodynamische Gleichgewichte, deren Lage von Struktur und Substitution der Azulene abhängt. Die elektrochemische Oxidation von 5^{2-} , 7^{2-} und $9a^{2-}$ führt zur Rückbildung der Acenazulene **3**, **6** und **8a**, während bei der Weiterreduktion die Dianionen 3^{2-} , 6^{2-} und $8a^{2-}$ gebildet werden. 2-(1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenz[a]azulen-10-yl)-1,4-naphthochinon (**8b**) wird stufenweise über Semichinon $8b^{\cdot-}$ und Hydrochinondianion $8b^{2-}$ bis zum Trianion $8b^{3-}$ reduziert. Die elektrochemische Oxidation von Trimethoxybenzazulen **8a** führt über das Radikalkation $8a^{\cdot+}$ zu dem σ -verknüpften Dikation 10^{2+} , die wiederum im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Aus 10^{2+} wird durch Reduktion das Azulen **8a** vollständig zurückgebildet. Dianion 3^{2-} und das σ -verknüpfte Dianion $9a^{2-}$ wurden auf unabhängigem Wege durch Reduktion mit metallischem Natrium erzeugt und ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Acenazulene sind somit reversibel und selektiv arbeitende chemische Sonden für reduktive und oxidative Eielektronentransfer-Prozesse: Bei der Oxidation entstehen über die Fünfringe verknüpfte Dikationen, bei der Reduktion über die Siebenringe verknüpfte Dianionen. Mechanistische Aspekte werden kurz diskutiert, und Elektronenspektren von Radikalanionen und Dianionspezies sind angegeben.

Radikalanionen entstehen bei Elektronentransfer-Reaktionen (ET-Reaktionen) und sind produktbestimmende Zwischenstufen bei chemischen Synthesen und auch Intermediate bei Prozessen, die der Umwandlung von Strahlungsenergie in chemische oder elektrochemische Energie dienen²⁾. Um die Chemie entgegengesetzt geladener Radikalanionen nutzen zu können, muß Ladungstrennung vorliegen, das heißt, der meist schnelle Rückelektronentransfer muß anderen konkurrierenden Reaktionsschritten unterlegen sein. Schema 1 zeigt in allgemeinsten Formulierung die für eine Ladungstrennung notwendigen Teilschritte und zeigt die Möglichkeit an, die Radikalanionen als σ -verknüpfte dimere Spezies $A_2^{\cdot+}$ bzw. $A_2^{\cdot-}$ zu stabilisieren, um damit auch eine Ladungstrennung zu begünstigen.

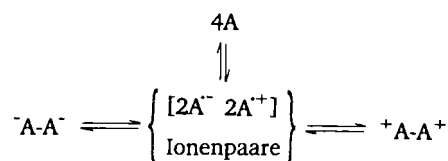
Die folgende Untersuchung betrifft nicht die Initiierung der Ladungstrennung³⁾, sondern die Umwandlung der pa-

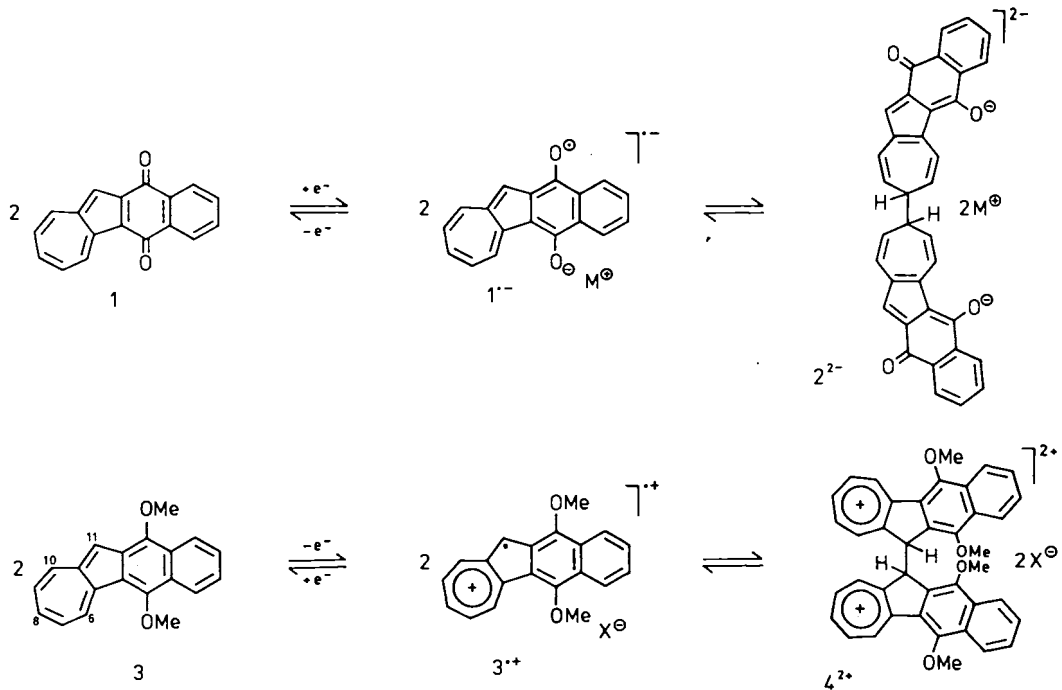
Methoxy-Substituted Acenazulenes: Chemical and Electrochemical Reduction in Aprotic Solvents – Characterization of Radical Ions, σ -Bridged Dianions, and Cyclic Conjugated Dianions¹⁾

Acenazulene radical anions $3^{\cdot-}$, $6^{\cdot-}$, and $8a^{\cdot-}$, generated on electrochemical reduction of dimethoxyacenazulenes **3**, **6**, and **8a**, are found to undergo reversible dimerization with formation of covalently bonded dianions 5^{2-} , 7^{2-} , and $9a^{2-}$. These results and additional information on the equilibria and the mechanisms are obtained from cyclovoltammetry and UV/VIS spectroelectrochemistry. Spectroscopic data of the intermediates are given. At higher negative reduction potential, dianions 3^{2-} , 6^{2-} , and $8a^{2-}$ are formed. Reoxidation yields acenazulenes **3**, **6**, and **8a**. The electrochemical reduction of 2-(1,4-dimethoxy-2,3-dimethylbenz[a]azulen-10-yl)-1,4-naphthoquinone (**8b**) occurs in a three-step process: **8b** \rightarrow semiquinone $8b^{\cdot-}$ \rightarrow hydroquinone dianion $8b^{2-}$ \rightarrow trianion $8b^{3-}$. By cyclovoltammetry and spectroelectrochemistry it is shown that trimethoxyazulene **8a** on oxidation leads to a fast and reversible equilibrium of radical cations $8a^{\cdot+}$ and covalently bonded dication $10a^{2+}$. Dianion 3^{2-} and the dimeric dianion 9^{2-} were independently synthesized by sodium-mirror reduction, and their structures were proven by ¹H NMR. It is demonstrated that acenazulenes are specifically and selectively working chemical sensors for oxidative and reductive one-electron-transfer processes due to their reversible ec behaviour.

ramagnetischen Radikalanionen $A^{\cdot+}$ bzw. $A^{\cdot-}$ in die diamagnetischen zweifach geladenen Spezies $A_2^{\cdot+}$ und $A_2^{\cdot-}$: Aus ein und derselben geeigneten Ausgangsverbindung werden Radikalkationen und Radikalanionen erzeugt und ihr Reaktionsverhalten nach einem ec-Mechanismus (e = Elektronentransferschritt gefolgt von c = chemischer Folgereaktion) durch Substituenten beeinflusst und optimiert.

Schema 1. Schematische Darstellung der Ladungstrennung unter Beteiligung von ec-Mechanismen





1,4-Chinone und 1,4-Hydrochinonether, die in ein azulenoides Grundgerüst einbezogen sind, zeigen reversibles Elektronentransferverhalten (ET-Verhalten) nach einem ec-Mechanismus. Dies wurde bisher für die Reduktion von Naphth[2,3-*a*]azulen-5,12-dion (1)^{1b,4)} und für die Oxidation von 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (3)⁵⁾ festgestellt: Die durch Elektronenübertragung gebildeten Radikalanionen 1^{•-} und 3^{•+} gehen ringspezifische C–C-Verknüpfungen unter Bildung der Verbindungen 2 und 4²⁺ ein. Durch Oxidation bzw. Reduktion werden aus 2 und 4²⁺ die Ausgangsverbindungen 1 und 3 zurückerhalten. Es konnte auch gezeigt werden, daß bei chinoiden Verbindungen der Struktur 1 mit Substituenten am Fünfring reversible oxidative Reaktionen nach ec-Mechanismen durch Cyclovoltammetrie und UV/VIS-Spektroelektrochemie nachgewiesen werden können.

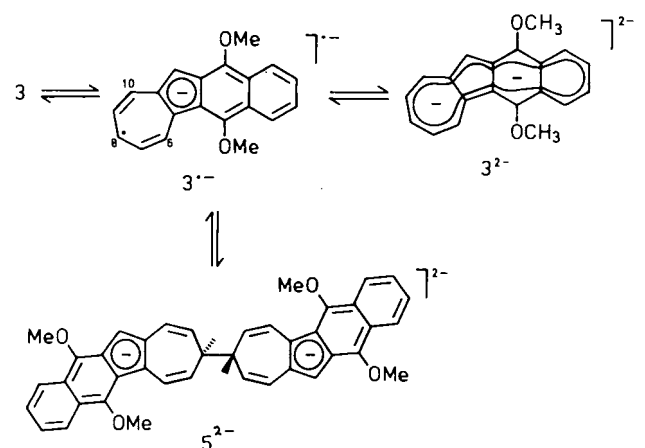
Die hier beschriebenen Untersuchungen betreffen die chemische und elektrochemische Reduktion der Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulene 3 und 6 und der Dimethoxybenz[*a*]azulene 8. Letztere Verbindungen werden auch bezüglich der Oxidation untersucht⁶⁾.

Elektrochemische Untersuchungen und UV/VIS-Spektroelektrochemie

5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (3) zeigt im reduktiven Bereich des Cyclovoltamogramms ein mit dem von Chinon 1 vergleichbares Redoxverhalten (Abb. 1)⁴⁾.

Wiederum ist die Reversibilität der Reduktion zum Radikalanion bei –1820 mV ($E_{1/2}$ vs FOC) durch eine homogene Folgereaktion eingeschränkt. Wird der Bereich cyclisch bis zu einem Umkehrpotential von –2380 mV durchlaufen, so tritt neben dem zur Oxidation des Radikalanions gehörenden Peak (I') ein zusätzliches Signal ($I_{\text{dim}}^{\text{ox}}$) bei –1260 mV (E_p vs FOC) auf. Die damit angezeigte Folgereaktion führt zur reversiblen Dimerisierung des Radikalanions 3^{•-}

unter Ausbildung der Verbindung 5²⁻, wie spektroskopische Untersuchungen noch zeigen werden. Die C–C-Verknüpfungen können außerdem noch an den Positionen C-6 und C-10 erfolgen. Ein weiterer elektrochemischer Hinweis auf die Dimerisierung ergibt sich aus der Konzentrationsabhängigkeit des Peakstromverhältnisses von Anoden- und Kathodenstrom ($i_{p,a}/i_{p,c}$), das sich aus den Signalintensitäten von I' und I ergibt. Mit steigender Konzentration wird eine Abnahme von $i_{p,a}/i_{p,c}$ gefunden (0,31 bei $c = 3,5 \cdot 10^{-3}$ M, 0,42 bei $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M. Wird das Umkehrpotential auf –3000 mV verlegt, so ist ein weiterer kathodischer Peak (II) bei –2590 mV zu erkennen, dem die Reduktion des Radikalanions zum cyclischen Dianion 3²⁻ zugeordnet wird. Den zusätzlich auftretenden Peak (*) bei –1100 mV bei der Rückoxidation bringen wir mit der Protonierung dieser Spezies, möglicherweise durch Reaktion mit dem Leitsalz, in Zusammenhang.



Aus den Verhältnissen der reduktiven Peakströme für 1 und 3 folgt, daß sich das σ -verbrückte Dianion 5²⁻ schneller

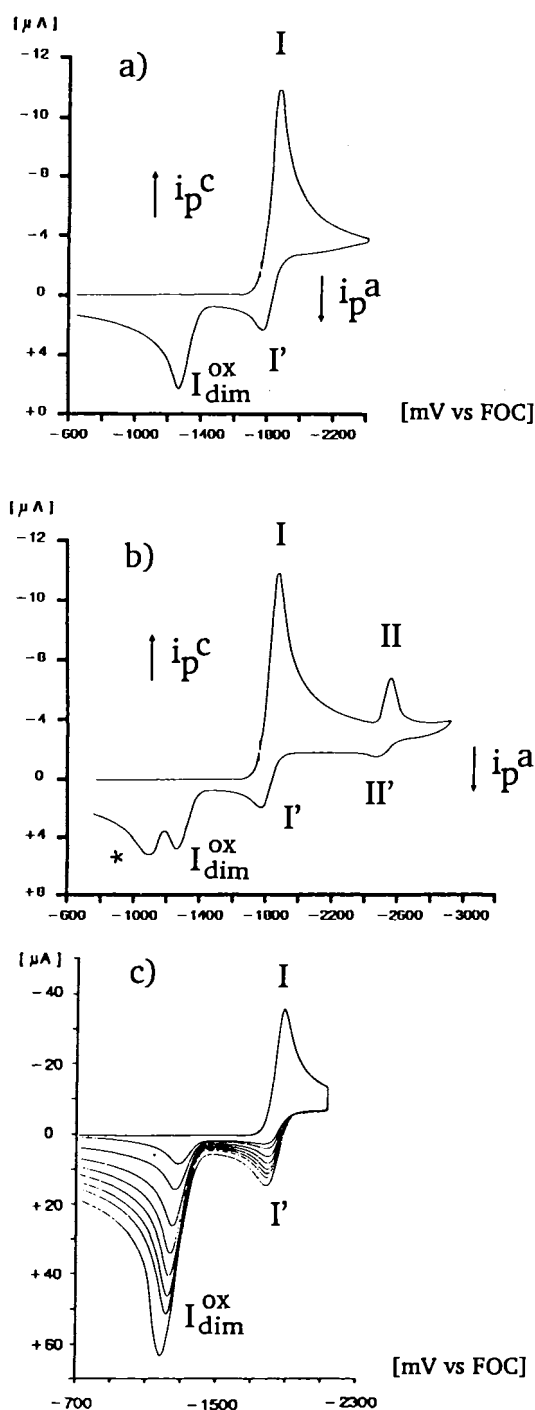


Abb. 1. Cyclische Voltammetrie von **3** in Acetonitril/Tetrabutylammoniumperchlorat (AN/TBAP) 0.1 N, $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M, $v = 250$ mV/s. a) Umkehrpotential vor Erreichen des Dianions 3^{2-} ; b) nach Dianionbildung; c) wie a), jedoch $c = 3.5 \cdot 10^{-3}$ M, trapezoides Potentialprogramm bis zum Umkehrpotential 250 mV/s, 10-s-Stop, Potentialrücklauf bei verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 mV/s (FOC = Ferrocen)

bildet als die entsprechende Spezies 2^{2-} . Das Gleichgewicht Radikalanion $\rightleftharpoons \sigma$ -verbrücktes Dianion ist demnach im Falle des Hydrochinon-dimethylethers stärker zum Dianion verschoben. Dies könnte auf eine höhere Spindichte im Siebenring des Hydrochinon-dimethylether-Radikalanions **3** zurückzuführen sein. Die Reversibilität der Dimerisierungs-

reaktion zeigt sich im Voltammogramm bei „Trapezoid-Scan“-Messungen⁷⁾. Dabei wurde mit 250 mV/s von -340 bis -2140 mV gefahren, dieses Potential für 10 s beibehalten und anschließend mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten wieder bis -340 mV zurückgefahren. Das Peakstromverhältnis i_p^{dim}/i_p^I für die Oxidation des dimeren Dianions 5^{2-} bzw. des Radikalanions 3^{*-} variiert dabei kontinuierlich von 1.1 bei 50 mV/s bis 3.0 bei 800 mV/s. Die für eine unter kinetischer Kontrolle ablaufende Monomerisierungsreaktion zu erwartende Plateaubildung ist unter diesen Bedingungen nicht zu beobachten, d. h. die Oxidation des Radikalanions liegt im Übergangsbereich zwischen kinetisch kontrollierter und diffusionskontrollierter Reaktion^{8,9)}.

Dieser Übergangsbereich zwischen kinetischer Kontrolle und Diffusionskontrolle zeigt sich auch darin, daß der Peakstrom für die Oxidation des Radikalanions nicht die normale Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit ($i_p \sim v^{1/2}$ bzw. $i_p/v^{1/2} = \text{const.}$) zeigt, sondern daß $i_p^I/v^{1/2}$ mit steigender Vorschubgeschwindigkeit kontinuierlich abnimmt.

Eindeutig nachweisbar ist auch der Zusammenhang zwischen der Lage des Oxidationspeaks (I_{dim}^{ox}) und der Potentialvorschubgeschwindigkeit. Das Signal (I_{dim}^{ox} , -1260 mV bei 250 mV/s), das die Information über einen ece-Mechanismus enthält, wandert linear mit 54 ± 2 mV pro zehnfacher Zunahme der Potentialvorschubgeschwindigkeit. Im normalen Cyclovoltammogramm (ohne Potentialstop) verschwindet unter den vorliegenden Bedingungen bei Potentialvorschubgeschwindigkeiten von 10 V/s und schneller das Signal für die Oxidation des dimeren Dianions. Das Peakstromverhältnis i_p^I/i_p^I ist unter diesen Bedingungen 0.8. In gleichem Maße wie i_p^I/i_p^I mit größer werdendem Scan anwächst, steigt auch das Peakstromverhältnis i_p^{II}/i_p^I , was die Zuordnung dieses zweiten Signals für die Weiterreduktion des Radikalanions zum Dianion bestätigt.

Ein Multisweep-Experiment über den Bereich von -340 bis -2140 mV bringt keine Änderung der Linienform, d. h. bei der Oxidation von Dianion 5^{2-} wird 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (**3**) vollständig zurückgebildet.

In Tetrahydrofuran mit Natriumtetraphenylborat als Leitsalz wurden 15 mg **3** bei konstantem Potential von -2140 mV (vs FOC) elektrolysiert (in AN/TBAHFP unterliegt das Radikalanion einer weiteren langsamen Folgereaktion, welche nach ungefähr 30 min zum Auftreten eines zusätzlichen Signals bei -1080 mV führt). Nach Durchfluß von 1 F/mol ist die ursprünglich grüne Lösung tiefrot gefärbt, und der Stromfluß kommt zum Erliegen. Das Cyclovoltammogramm dieser Lösung (Abb. 2) zeigt erneut, daß das Gleichgewicht $2\ 3^{*-} \rightleftharpoons 5^{2-}$ extrem nach rechts verschoben ist. Beispielsweise ist das Signal für die Oxidation des Radikalanions 3^{*-} nur andeutungsweise zu erkennen. Das bei -2330 mV aus dem monomeren Radikalanion gebildete Dianion 3^{2-} hat außerdem unter diesen Versuchsbedingungen anders als in AN/TBAHFP eine höhere Stabilität. Wird das Potential der großflächigen Arbeitselektrode in dieser Lösung auf -1500 mV gesetzt, ist ein zeitlich konstanter anodischer Strom zu beobachten, der von der Oxidation des im Gleichgewicht vorhandenen Radikalanions herrührt, das aus der dimeren Spezies 5^{2-} laufend

nachgeliefert wird. Im Experiment wurde die Oxidation bis zu einem Umsatz von 25% bei diesem Potential durchgeführt und voltammetrisch kontrolliert. Anschließend wurde die Oxidation bei -350 mV beschleunigt abgeschlossen. Das CV dieser Lösung zeigt die Rückbildung der Ausgangsverbindung **3**.

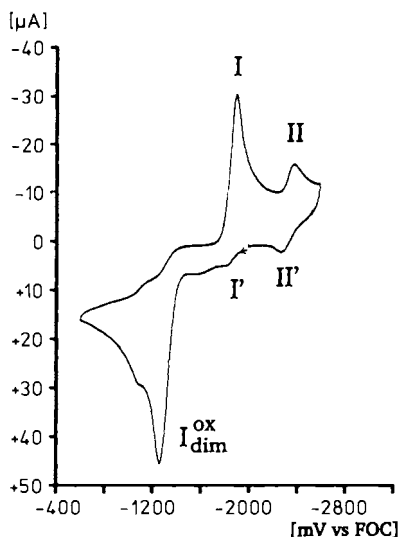


Abb. 2. Cyclovoltammogramm (CV) der reduzierten Lösung von **3** in THF/NaBPh₄ 0.1 N, $c = 4 \cdot 10^{-3}$ M, $v = 250$ mV/s

Im UV/VIS-Spektrum der durch Reduktion von **3** bei -2200 mV erhaltenen Lösung in AN/TBAHFP ist eine Absorption bei 460 nm mit einer Schulter bei 410 nm und einem breiten Ausläufer bis 650 nm zu sehen. Da das Gleichgewicht $2 \text{ 3}^{\cdot-} \rightleftharpoons \text{5}^{2-}$ auf seiten des Dimeren liegt, ist die starke Absorptionsbande bei 460 nm dem Dianion 5^{2-} zuzuordnen (zum Vergleich: Die entsprechende dimere Spezies 2^{2-} , hergestellt durch Reduktion von **1**, absorbiert bei 490 nm)^{4a)}.

Die bereits bei der Elektrolyse festgestellte Reversibilität der Dimerisierung ist auch spektroelektrochemisch nach-

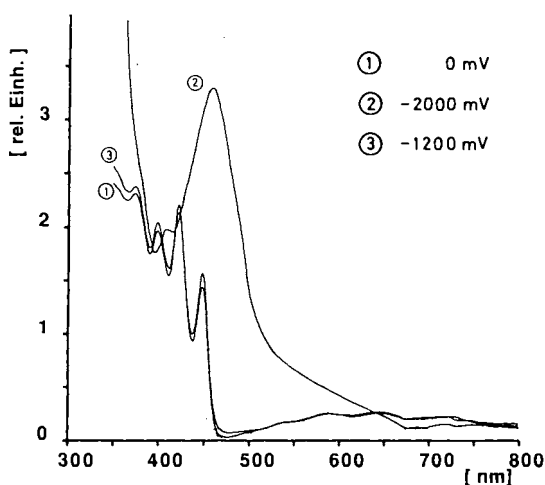
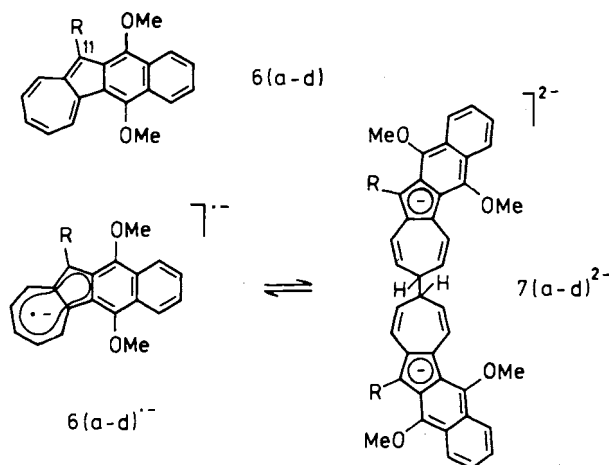


Abb. 3. UV/VIS-Spektroelektrogramm von **3** in 0.1 N AN/TBAHFP bei potentiostatischer Reduktion und anschließender Reoxidation, $c = 3 \cdot 10^{-3}$ M

vollziehbar. Bei der Rückoxidation wird das Spektrum der Ausgangsverbindung vollständig zurückgebildet.

Der Einfluß von Substituenten an C-11 auf das Verhalten der Naphthazulene bei der Reduktion wurde mit den Verbindungen **6a–d** untersucht. Bedingt durch den stark elektronenziehenden Effekt der Nitrilgruppe am 5-Ring ist das Reduktionspotential von 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen-11-carbonitril (**6a**) im Vergleich zu der unsubstituierten Verbindung **3** positiv verschoben. So erscheint der erste Reduktionspeak bei -1600 mV (Tab. 1). Die sich anschließende Folgereaktion ist außerdem schneller, da selbst bei einem Potentialvorschub von 2 V/s die Rückoxidation des Radikalanions nur andeutungsweise zu erkennen ist. Ebenso ist die Weiterreduktion zum Dianion nur als intensitätsarmes Signal bei -2360 mV angezeigt. Interessanterweise wird das Verhältnis der Peakströme für die Bildung von Dianion 6a^{2-} und Radikalanion $\text{6a}^{\cdot-}$ $[i_p^{(II)}/i_p^{(I)}]$ bei einer Veränderung des Potentialvorschubs um das 10fache (von 500 auf 50 mV/s) kaum beeinflusst, so daß die noch vorliegende Radikalanionmenge möglicherweise die Gleichgewichtskonzentration der nachfolgenden reversiblen Folgereaktion ($2 \text{ 6a}^{\cdot-} \rightleftharpoons \text{7a}^{2-}$) darstellt.



- a: R = CN b: R = CH=C(CN)₂ c: R = CHO
d: R = 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl

Tab. 1. Elektrochemische Reduktion der Acenazulene **1**, **3**, **6**, **8** und **14**. Reduktionspotentiale in mV (vs FOC)

| | I_{dim}^{ox} | A → A ^{·-} | A ^{·-} → A ²⁻ | A ²⁻ → A ³⁻ |
|-----------|----------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | -300 ^{a,c)} | -1150 ^{a,b)} | -1790 ^{b,c)} | -3070 ^{a,d)} |
| 3 | -1260 ^{a,c)} | -1820 ^{a,b)} | -2590 ^{b,c)} | |
| 6a | -935/-1100 ^{a,c)} | -1600 ^{b,c)} | -2360 ^{b,c)} | |
| 6b | -420/-550 ^{a,c)} | -1305 ^{b,c)} | | |
| 6c | -600 ^{a,c)} | -1520 ^{b,c)} | -2380 ^{b,c)} | |
| 6d | -1270 ^{a,c)} | -1840 ^{a,b)} | -2560 ^{b,c)} | |
| 8a | -1300 ^{a,c)} | -1980 ^{a,b)} | -3000 ^{b,a)} | |
| 8b | | -1120 ^{a,b)} | -1770 ^{a,b)} | -2345 ^{b,c)} |
| 14 | | -1165 ^{a,b)} | -1810 ^{a,b)} | -3120 ^{a,d)} |

a) Halbstufenpotential $E_{1/2}$. – b) 0.1 N AN/TBAP, $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M, $v = 250$ mV/s. – c) Peakpotential E_p . – d) 0.1 N HMPA/TBAHFP.

Die nach der Radikalanionbildung einsetzende Folgereaktion führt zu zwei neuen Signalen für die Oxidation des gebildeten Folgeproduktes bei -1100 und -935 mV. Ob diese beiden Signale der sukzessiven Abgabe der beiden Elektronen des über die Dimerisierung gebildeten dimeren Dianions $7a^{2-}$ zuzuordnen sind oder ob ein zweites regioisomeres Folgeprodukt dafür verantwortlich ist, konnte mit den vorliegenden elektrochemischen Messungen nicht geklärt werden. Die beiden Oxidationspeaks verschmelzen zu einem Signal ($E_p = -900$ mV) bei einem scan von 10 V/s.

Wird die Reduktion zum Radikalanion spektroelektrochemisch verfolgt, so erscheint eine breite Bande im Absorptionsspektrum bei 427 nm, und ein weiteres Signal bei 361 nm ist neben einer scharfen, intensiven Absorption bei 321 nm zu erkennen. Isosbestische Punkte liegen bei 405 , 490 und 550 nm.

(5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen-11-ylmethyl)propandinitril (**6b**) wird bei -1305 mV (E_p vs FOC) zum Radikalanion reduziert. Ein korrespondierender Rückpeak (I') ist auch bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten nicht zu erkennen. Wiederum treten bei der Rückoxidation zwei Signale bei -550 und -420 mV auf. Ein Kombinationsexperiment mit Cyclovoltammetrie und unter Cottrell-Bedingungen⁷⁾ zeigt, daß die Reduktion von **6b** zum Radikalanion $6b^{\cdot-}$ eindeutig ein Eielektronentransferschritt ist ($n = 1.00 \pm 0.02$). Ein Multisweep-Experiment über einen Bereich von -1700 bis $+250$ mV deutet auf eine Rückbildung der Ausgangsverbindung im Verlauf der Rückoxidation hin.

Das Signal für die Reduktion von 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen-11-carboxaldehyd (**6c**) liegt bei -1520 mV (vs FOC). Das dabei gebildete Radikalanion geht eine schnelle und irreversible Folgereaktion ein.

Im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **3** wird 11-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-5,12-dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (**6d**) bei geringfügig negativerem Potential reduziert. Das Radikalanion $6d^{\cdot-}$ wird bei -1840 mV ($E_{1/2}$ vs FOC) gebildet und bei -2560 mV (E_p vs FOC) zum Dianion $6d^{2-}$ weiterreduziert. Charakteristisch sind die Geschwindigkeiten für die Radikalaniondimerisierung. Während elektroenziehende Substituenten die Folgereaktion deutlich beschleunigen, wird sie durch den Cycloheptatrien-Substituenten verlangsamt. Das Peakstromverhältnis i^v/i^i beträgt bereits bei 250 mV/s 0.75 . Das gebildete σ -verknüpfte Dianion $7d^{2-}$ wird bei -1270 mV (vs FOC) oxidiert, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Signal bei -1250 mV für die Verbindung **5**²⁻ steht. Aufgrund der langsamen Folgereaktion ist auch die Signalthöhe für die Dianionbildung $6d^{2-}$ entsprechend groß. Das Dianion erweist sich wieder als instabil und ergibt ein neues Oxidationssignal bei -1120 mV. Auch dieses Signal ist in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Signal von **3**²⁻, welches bei -1100 mV erscheint und als Protonierungsprodukt des Dianions betrachtet wird.

1,4,10-Trimethoxy-2,3-dimethylbenz[*a*]azulen (**8a**) verhält sich bei der elektrochemischen Reduktion wiederum wie der Hydrochinon-dimethylether **3**. Die Erzeugung des Radikalanions $8a^{\cdot-}$ erfolgt in AN/TBAHFP bei -1980 mV ($E_{1/2}$ vs FOC), das anschließend gebildete Folgeprodukt

$9a^{2-}$ ist als zusätzlicher Oxidationspeak (I_{dim}^{ox}) bei -1290 mV zu erkennen. Das noch vorhandene Radikalanion wird bei -3000 mV (E_p vs FOC) zum Dianion weiterreduziert, welches unter den Reaktionsbedingungen eine schnelle und irreversible Folgereaktion (Protonierung) eingeht. In einem Multisweep-Experiment über den Bereich von -500 bis -2500 mV zeigt sich, daß bei der Oxidation des nach der Bildung des Radikalanions entstandenen Folgeprodukts $9a^{2-}$ die Ausgangsverbindung **8a** zurückgebildet wird. Dianion $9a^{2-}$, hergestellt in AN/TBAHFP bei einem Stationärpotential von -2250 mV vs FOC, absorbiert bei 453 nm.

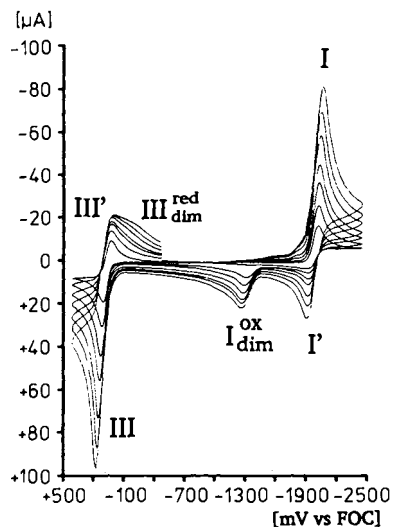


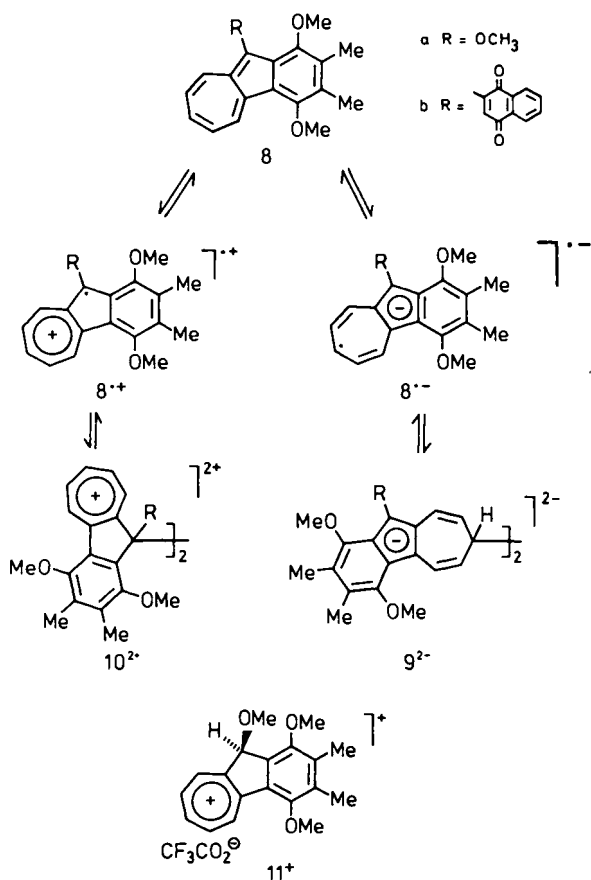
Abb. 4. Cyclische Voltammetrie von **8a** in AN/TBAHFP, $v = 20, 50, 100, 150, 200, 250, 350$ und 500 mV/s

Die Oxidation von **8a** zum Radikalkation in AN/TBAHFP ist ein diffusionskontrollierter Vorgang bei $+70$ mV ($E_{1/2}$ vs FOC), wobei das Peakstromverhältnis i_p^c/i_p^a von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig ist. Interessanterweise erreicht das Peakstromverhältnis bei kleinem scan (10 mV/s) den Wert 1.0 , während es bei größer werdenden scan kontinuierlich abnimmt und bei 250 mV/s beispielsweise den Wert 0.46 besitzt. Bei schnellen Potentialänderungen deutet sich zudem bei der Rückreduktion ein neues Signal als Schulter bei -200 mV an. Das heißt, der Oxidation zum Radikalkation schließt sich eine rasche aber reversible Folgereaktion an, wobei die Rückreaktion bei kleinem scan der elektrochemischen Reduktion des Radikalkations folgen kann. Wir weisen der bei der chemischen Folgereaktion gebildeten Verbindung die Struktur $10a^{2+}$ zu.

Wird das Umkehrpotential auf $+850$ mV erhöht, so ist ein weiterer Oxidationspeak bei $+620$ mV zu beobachten. Dieser Oxidation, die wahrscheinlich zu $8a^{2+}$ führt, folgt eine rasche irreversible Folgereaktion, deren Reaktionsprodukt durch das Reduktionssignal bei -80 mV charakterisiert ist.

Ein spektroelektrochemisches Experiment bei einem Stationärpotential von $+250$ mV ergibt eine Absorptionsbande bei 416 nm mit einer Schulter bei 400 nm. Bei der

anschließenden Reduktion wird das Spektrum der Ausgangsverbindung wiedererhalten. Ein nahezu übereinstimmendes Spektrum mit einer Absorption bei 415 nm ($\log \epsilon = 5.0$) und einer Schulter bei 400 nm erhält man nach Zugabe von Trifluoressigsäure zu einer Acetonitrillösung von **8a**. Wie bei früheren Experimenten⁵⁾ wird dem Protonierungsprodukt die Struktur **11⁺** zugewiesen und damit der bei der elektrochemischen Oxidation von **8a** entstehenden Spezies die Struktur **10a²⁺**.



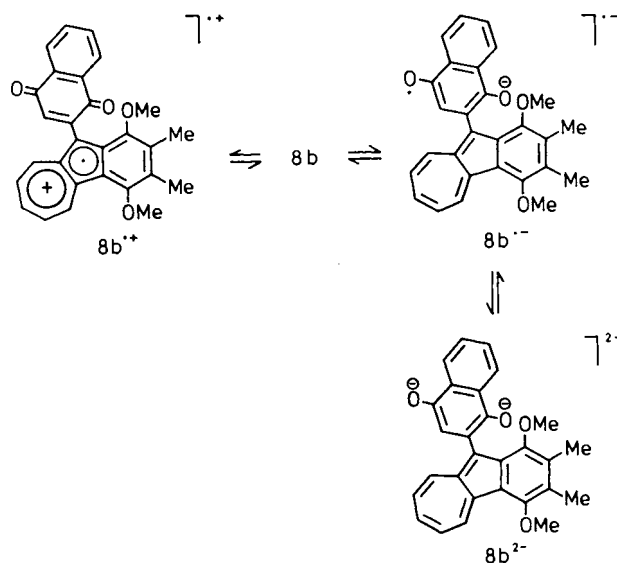
Analog zum Verhalten von **3** tritt somit eine Dimerisierung der entstehenden Radikalkationen über den 5-Ring des Azulenteils als Folgereaktion auf. Im Unterschied zum Hydrochinonderivat **3**, bei dem die Dimerisierung innerhalb der CV-Zeitskala irreversibel abläuft und erst die Reduktion des σ -verbrückten Dikations unter Zerfall die Ausgangsverbindung zurückbildet⁵⁾, erweist sich die Dimerisierung von **8a⁺** selbst als reversibel. Die Rückreduktion könnte somit direkt über das Radikalkation erfolgen.

Damit zeigt sich **8a** als eine Verbindung, bei der sowohl Radikalanion **8a⁻** als auch Radikalkation **8⁺** reversible Dimerisierungen mit regiochemisch unterschiedlichem Ausgang eingehen.

Die Reduktion von 2-(1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenz[*a*]azulen-10-yl)-1,4-naphthochinon (**8b**) wird vom Naphthochinonstrukturteil dominiert. Die beiden reversiblen Elektronenübertragungen bei -1120 und -1770 mV ($E_{1/2}$ vs FOC in AN/TBAHFP) sind der Bildung von Semichinon **8b⁻** und Hydrochinondianion **8b²⁻** zuzuordnen. Wie es für

die Elektronentransferchemie der Chinone bereits bekannt ist, reagieren die Halbstufenpotentiale für die Reduktion empfindlich auf Spuren von Wasser¹⁰⁾. Auf den azulenoiden Strukturteil wird bei $E_p = 2345$ mV ein Elektron unter Ausbildung des Trianions **8b³⁻** übertragen. Aufgrund der Signalform kann wiederum auf eine schnelle Folgereaktion geschlossen werden, die der bei **8a** nachgewiesenen C–C-Verknüpfung am Siebenring entsprechen könnte. Die elektrochemischen Befunde werden durch Ergebnisse der UV/VIS-Spektroskopie bestätigt. **8b⁻** absorbiert bei 396 und 469 nm^{11,12)}. Dianion **8b²⁻** geht, wie die Spektroelektrochemie zeigt, unter den Reaktionsbedingungen eine Folgereaktion ein.

Bezeichnend für das Elektronentransferverhalten von **8b** bei der Oxidation ist die reversible Bildung des Radikalkations **8b⁺** ($E_{1/2} = 470$ mV), das, wie aus der Linienform eindeutig hervorgeht, wiederum zur σ -überbrückten dimeren Spezies **10b⁺** weiterreagiert. Offensichtlich erschwert der Naphthochinonstrukturteil jedoch diese C–C-Verknüpfung, denn durch Spektroelektrochemie werden Absorptionen bei 390, 481 und 696 nm mit isosbestischen Punkten bei 528 und 604 nm erhalten. Wir ordnen diese Banden dem Radikalkation **8b⁺** zu¹³⁾.

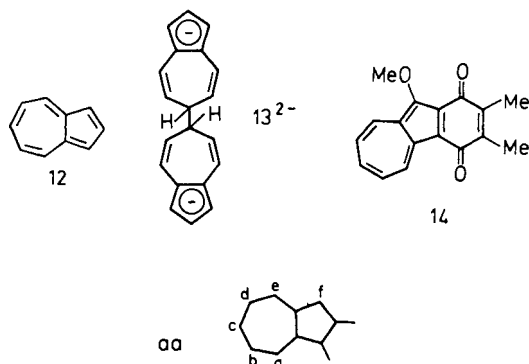


Reduktion mit Natrium

Die Umsetzung von 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (**3**) mit elementarem Natrium in $[\text{D}_2]\text{THF}$ läßt sich an den Farbänderungen der Lösung verfolgen. Die anfänglich grüne Lösung wird zunächst rot und geht dann nach Grün über. Die dabei ablaufenden Strukturänderungen sind ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbar. Eindeutig ist das σ -verknüpfte Dimere **5²⁻** aufgrund seiner typischen Signale zu erkennen (Tab. 2). Dies zeigt auch der Vergleich mit dem Dianion **13²⁻**, über dessen spektroskopische Eigenschaften Edlund und Eliasson berichteten¹⁴⁾.

13²⁻ wurde aus Azulen (**12**) durch Reduktion mit Lithium erhalten¹⁴⁾. Das aus Natrium und **3** im ersten Reaktionsschritt gebildete Radikalanion **3⁻** reagiert also ebenfalls unter Bildung des diamagnetischen Folgeprodukts **5²⁻**. Ne-

ben 5^{2-} , das in zwei diastereomeren Formen entstehen kann, müssen in geringeren Mengen weitere C–C-verknüpfte Dimere entstehen, wie aus der Zahl der Methoxysignale hervorgeht. Der Fortgang der Reduktion und damit der Übergang zu der grünen Lösung führt zur Vereinfachung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums. Die Hochfeldlage sämtlicher Protonen im Vergleich zur Ausgangsverbindung **3** (Abb. 5), das



Tab. 2. Einige δ -Werte (in ppm, jeweils obere Reihe) und Kopplungsmuster (J in Hz, untere Reihe) der Siebenring- und Fünfringprotonen von **3**, **8a** und **12** und den bei deren Reduktion entstehenden Verbindungen^{a)}

| | H-a | b | c | d | e | f | Solvens |
|--------------------|-----------------|----------------|---------------|----------------|-----------------|-----------|-------------------------------------|
| 3 | 8.38 | 6.79 | 6.79 | 6.53 | 7.52 | 7.29 | $[\text{D}_6]\text{THF}^{\text{b)}$ |
| 5^{2-} | 7.65 d, 7.8 | 5.54 m | 2.93 s, br | 5.38 m | 6.81 | 5.23 s | |
| 3^{2-} | 3.50 d, 11.5 | 4.0 m | 1.10 m | 2.37 dd | 1.38 d, 8.4 | 3.71 | $[\text{D}_6]\text{THF}$ |
| 8a | 8.52 d, 7.9 | 6.75 m | 6.88 m | 6.50 m | 7.73 d, 11.0 | | $[\text{D}_6]\text{THF}$ |
| 9a^{2-} | 7.36 d, 8.4 | 5.39 m | 2.54 m | 4.90 m | 6.79 d, 9.9 | | $[\text{D}_6]\text{THF}$ |
| 13^{2-c) | 6.58 | 5.03 | 2.54 | 5.03 | 6.58 | 5.78 | |
| 12^{2-c) | 2.66 d, 10 | 3.47 9.8/10 | 0.77 d, 7 | 3.47 9.8/10 | 2.66 d, 10 | 4.25 d | $[\text{D}_6]\text{THF}$ |

^{a)} Bezifferung nach **aa**. — ^{b)} Abweichende Werte zu Lit.⁵⁾ aufgrund unterschiedlicher Lösungsmittel. — ^{c)} Lit.¹⁴⁾

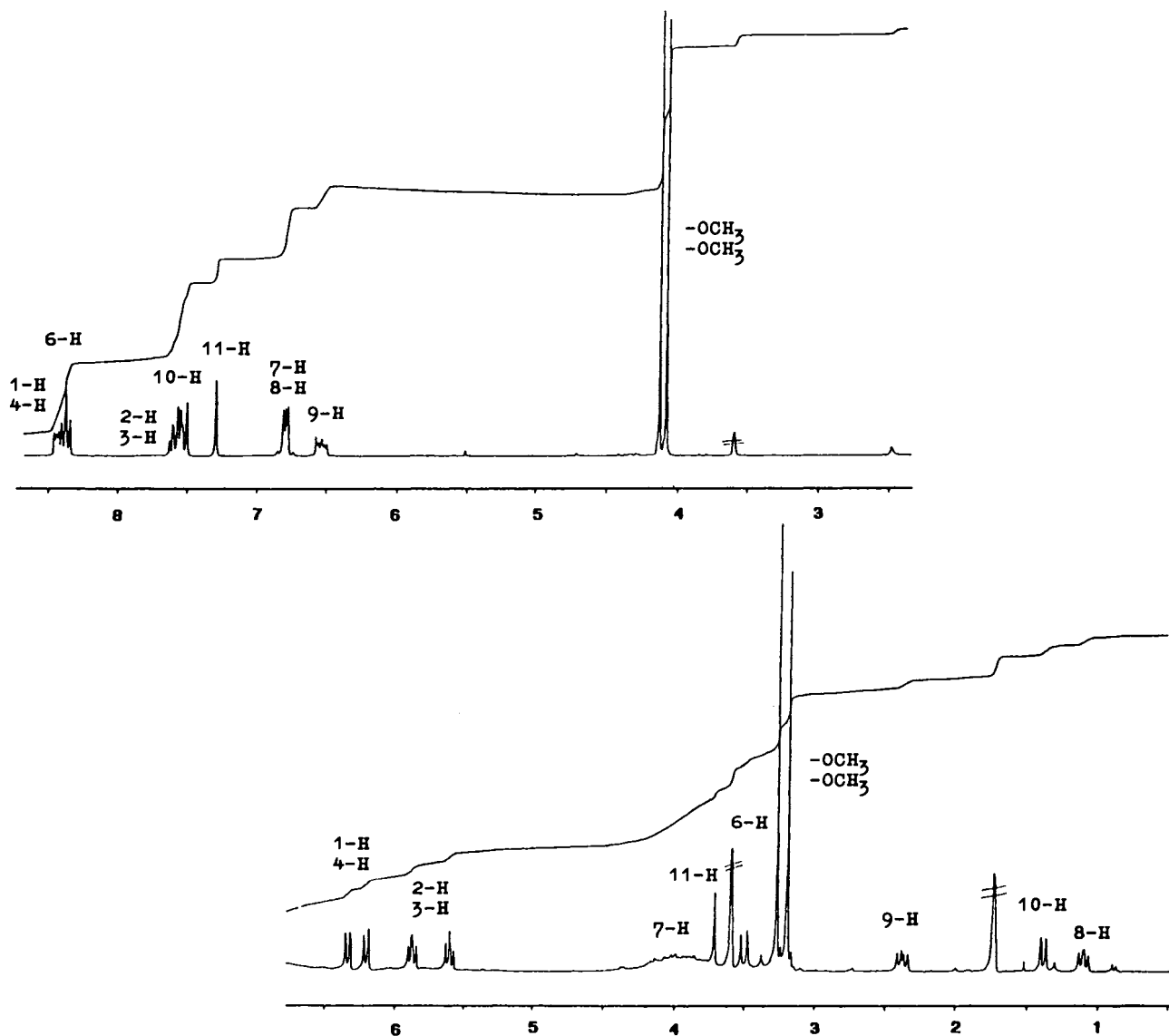


Abb. 5. Natrium-Spiegel-Reduktion von **3** zu 3^{2-} , $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_6]\text{THF}$

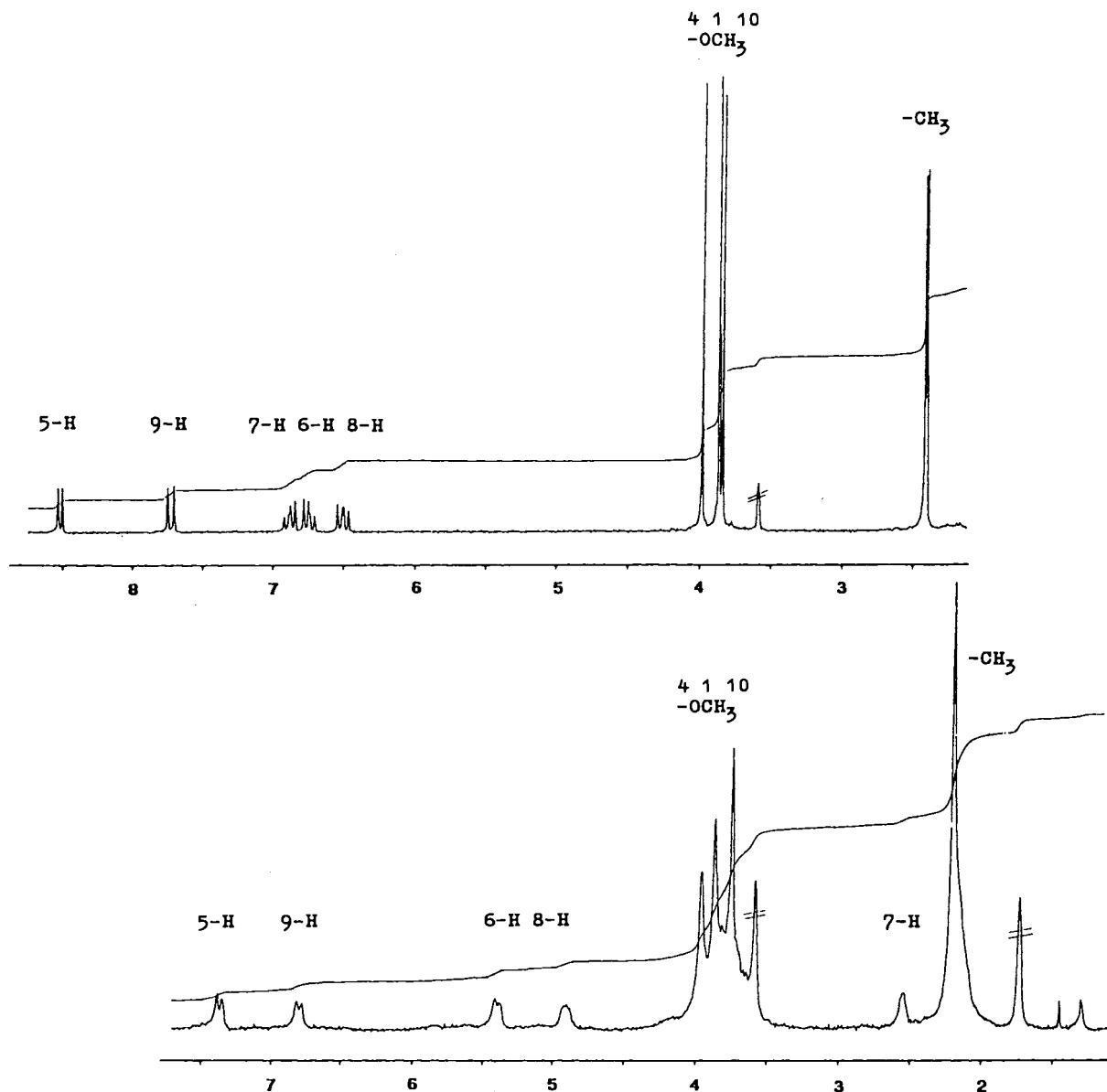


Abb. 6. Natrium-Spiegel-Reduktion von **8a** zu 9^{2-} , $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$

Aufspaltungsmuster der Signalgruppen und auch der Vergleich mit dem Dianion des Azulens $12^{2-14)}$ (Tab. 2) zeigen, daß das Dianion 3^{2-} vorliegt¹⁵⁾.

1,4,10-Trimethoxy-2,3-dimethylbenz[*a*]azulen (**8a**) verhält sich bei der Reduktion am Natrium-Spiegel und in $[\text{D}_8]\text{THF}$ dem Naphthazulen **3** sehr ähnlich. Die anfangs grüne Lösung färbt sich ebenfalls rot. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser roten Lösung weist zwar deutliche Signalverbreiterungen auf, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei 3^{2-} ist das Spektrum jedoch einfacher und ausschließlich der Dianionspezies $9a^{2-}$ zuzuordnen. Die sterische Hinderung an C-9 könnte im Gegensatz zur Reduktion von **3** für die höhere Regioselektivität verantwortlich sein. Die „symmetrische“ Verknüpfung in $9a^{2-}$ folgt aus den beiden Dubletts bei 7.36 ($J = 8.4$ Hz) und 6.79 ppm ($J = 9.8$ Hz), die den Protonen an C-5(5') und C-9(9') zuzuordnen sind und dem

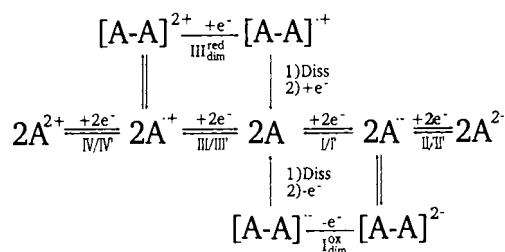
Signal für die tertiären Protonen 7-H bzw. 7'-H bei $\delta = 2.54$. Aufgrund der Schwerlöslichkeit konnte das bei der Weiterreduktion entstehende Dianion $8a^{2-}$ spektroskopisch nicht erfasst werden.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Analytische Untersuchungen mit Cyclovoltammetrie, UV/VIS-Spektroelektrochemie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie geben Aufklärung über den Zusammenhang von Elektronenübertragungsschritten und Strukturänderungen bei den Dimethoxy- und Trimethoxyacenazulenverbindungen **3**, **6** und **8**. Vergleichbares Verhalten wurde schon bei den Acenazulendionen (z. B. **1**) gefunden^{4a)}. Der azulenoide Strukturteil ist demnach die strukturelle Ursache. Die reduktiv oder oxidativ erzeugten Radikationen stehen in Gleichgewichten mit σ -verknüpften dimeren Spezies, d. h. sowohl Elektronende-

fizit als auch Elektronenüberschuß werden somit in Form diamagnetischer Spezies lokalisiert. Mechanistisch bedeutet dies, daß ein Reaktionsablauf nach einem ec-Mechanismus mit einem verzweigten Zusammenspiel der kinetischen Teilschritte vorliegt. Die Struktur der gebildeten σ -verknüpften Dikationen (Bis-, Wheland-Komplex⁴) bzw. Dianionen (Bis-, Meisenheimer-Komplex⁴) wurden aufgeklärt. Die Regiochemie wird durch die Stabilisierung von einerseits des Tropylium-Ion-Strukturteils im Falle des Dikations und andererseits des Cyclopentadienid-Strukturteils im Falle des Dianions bestimmt. Die Ausbildung der intermolekularen C-C-Bindungen ist somit ringspezifisch. Die Elektronentransfer-Redoxchemie der Azulene weist einen engen Zusammenhang zwischen Elektronentransferchemie und Änderung der chemischen Struktur (Assoziationsverhalten) auf, hervorgerufen auch durch die hohe Reaktivität der Azulenradikalkationen^{13,16} und der Azulenradikalanionen^{4,17}. Diese Vorgänge sind reversibel (Schema 2). Ein mehrstufiger und zweifacher Redoxkreislauf wird sowohl für die Einelektronoxidation als auch für die Einelektronreduktion des Acenazulens (A) gefunden.

Schema 2. Redoxverhalten der Dimethoxy- und Trimethoxyacenazulene **3**, **6** und **8** – Reduktiver und oxidativer Zweig



Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf Gleichgewichtslage und Reversibilität ergaben, daß die Trimethoxyverbindung **8a** am ausgeprägtesten ein Verhalten nach Schema 2 zeigt: Die „Schwachstelle“, die zur irreversiblen chemischen Folgereaktion führt, wird in **8a** durch den Methoxy substituenten am Fünfringkohlenstoff behoben.

Nach Lit.^{4a)} verhalten sich die Acenazulendione ebenfalls nach Schema 2, allerdings sind sie im Vergleich zu den Hydrochinonderivaten schwerer zu oxidieren, und die dabei entstehenden Radikalkationen gehen schnelle und chemisch irreversible Folgereaktionen ein. Die Hydrochinonether wiederum werden leichter oxidiert, dagegen erst bei negativerem Potential reduziert. Es ist auch bei den Hydrochinon-dimethylethern nicht gelungen, auf elektrochemischem Weg das Trianion A^{3-} reversibel zu erzeugen und nachzuweisen oder die Spezies $[A-A]^{2-}$ zum entsprechenden dimeren Trianion zu reduzieren, wie es bei den Chinonen möglich ist.

Um die Elektronentransfer-Redoxchemie der azulenoiden Chinone und Hydrochinonether zu vergleichen, werden abschließend 1,4,10-Trimethoxy-2,3-dimethylbenz[*a*]azulen (**8a**) und 10-Methoxy-2,3-dimethylbenz[*a*]azulen-1,4-dion (**14**) in Tab. 3 gegenübergestellt: Beide Verbindungen verhalten sich chemisch reversibel, und beide weisen den zwei-

Tab. 3. Acenazulendione und Acenazulenhydrochinonether im Vergleich: Elektrochemische Eigenschaften

| | $A^{\cdot+} \rightarrow A^{2+}$ | $A \rightarrow A^{\cdot+}$ | $A \rightarrow A^{\cdot-}$ | $A^{\cdot-} \rightarrow A^{2-}$ | $A^{2-} \rightarrow A^{3-}$ |
|-----------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 8a | +620 ^{b,c)} | +70 ^{a,b)} | -1980 ^{a,b)} | -3000 ^{a,b)} | |
| 14 | +1110 ^{b,c)} | +660 ^{a,b)} | -1165 ^{a,b)} | -1810 ^{a,b)} | -3120 ^{a,d)} |

^{a)} Halbstufenpotential $E_{1/2}$. – ^{b)} 0.1 N AN/TBAP. ^{c)} $c = 1 \cdot 10^{-3}$ M, $v = 250$ mV/s. – ^{d)} Peakpotential E_p . – ^{d)} 0.1 N HMPA/TBAHFP.

fachen Redoxkreislauf auf. Bei der Trimethoxyverbindung **8a** liegt das Gleichgewicht Radikalanion \rightleftharpoons σ -verbrücktes Dianion auf der Seite der Dianionstufe. Keine Aussagen können wir derzeit über die Lage des Gleichgewichts Radikalanion \rightleftharpoons σ -verbrücktes Dianion im Falle der Verbindung **14** machen. Das Cyclovoltammogramm kann so interpretiert werden, daß die Bildung des Radikalanions ein rein diffusionskontrollierter Prozeß ist, bezeichnet als DO (diffusion only) nach Lit.^{8b)}, es wäre aber durchaus auch denkbar, daß sich der Radikalanionbildung eine extrem schnelle reversible Dimerisierung anschließt, bezeichnet als DE (diffusion and fast equilibrium) nach Lit.^{8b)}, so daß in der CV-Zeitskala das Gleichgewicht vollständig in Richtung σ -verbrücktes Dianion verschoben ist. Durch weitere Untersuchungen mit einer meßtechnisch schnelleren UV/VIS-Spektroelektrochemie sollte dies zu klären sein. Während bei der Oxidation von **8a** zum Radikalkation die schnelle Folgereaktion unter Bildung des σ -verbrückten dimeren Dikations 10^{2+} nachgewiesen wurde, konnten wir den entsprechenden Nachweis für das Radikalkation von **14** mit der derzeitigen Meßausrüstung ebenfalls nicht erbringen.

Die EDV- unterstützte Meßeinrichtung wurde in Zusammenarbeit mit dem Rechenzentrum der Universität Regensburg aufgebaut. Diese Untersuchungen wurden durch die Stiftung Volkswagenwerk finanziell gefördert.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker WM 250, TMS als interner Standard. – Elektronenspektren (UV/VIS): Shimadzu Spectronic UV 210 A. – 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) durchgeführt. – UV/VIS-Spektroelektrochemie: Apparative Angaben siehe Lit.^{4a,12b)}.

Reinigung der Lösungsmittel und Leitsalze: Acetonitril^{18,19)}, Tetrahydrofuran²⁰⁾, Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAHFP)²¹⁾, Natrium-tetraphenylborat²²⁾.

Natrium-Spiegel-Reduktion: Die Probenbereitung erfolgte wie in Lit.^{4a)} beschrieben.

Ausgangsmaterialien: 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (**3**)²³⁾, (5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen-11-ylmethyl)propandinitril (**6b**)²⁴⁾, 5,12-Dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen-11-carboxaldehyd (**6c**)²⁴⁾, 11-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-5,12-dimethoxynaphth[2,3-*a*]azulen (**6d**)²⁴⁾, 1,4,10-Trimethoxy-2,3-dimethylbenz[*a*]azulen (**8a**): Schmp. 65–66 °C²⁵⁾; 2-(1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbenz[*a*]azulen-10-yl)-1,4-naphthochinon (**8b**): Schmp. 112–115 °C²⁵⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 76319-75-0 / $1^{\cdot-}$ · Bu₄N⁺: 121920-85-2 / 2^{2-} · 2 Bu₄N⁺: 121921-00-4 / 2^{3-} · 3 Bu₄N⁺: 121921-02-6 / 3: 89398-67-4 / $3^{\cdot-}$ · Bu₄N⁺: 121920-87-4 / $3^{\cdot+}$ · ClO₄⁻: 121961-61-3 / 3^{2-} : 121921-17-3 / 3^{2-} · 2 Na⁺: 121921-21-9 / 4^{2+} · 2 ClO₄⁻: 121921-19-5 / 5^{2-} · 2 Na⁺: 121935-54-4 / 5^{2-} · 2 Bu₄N⁺: 121921-04-8 / **6a**: 121920-81-8 / $6a^{\cdot-}$ · Bu₄N⁺: 121920-89-6 / **6b**: 110330-29-5 / $6b^{\cdot-}$ · Bu₄N⁺: 121920-91-0 / **6c**: 110318-81-5 / $6c^{\cdot-}$ · Bu₄N⁺: 121920-93-2 / **6d**: 109532-51-6 / $6d^{\cdot-}$ · Bu₄N⁺: 121920-95-4 / $7a^{2-}$ · 2 Bu₄N⁺: 121921-06-0 / $7c^{2-}$ · 2 Bu₄N⁺: 121935-56-6 / $7d^{2-}$ · 2 Bu₄N⁺: 121962-52-5 / **8a**: 121920-82-9 / $8a^{\cdot-}$ · Bu₄N⁺: 121920-97-6 / **8e**⁺ · ClO₄⁻: 121961-59-9 / **8b**: 121920-83-0 / $8b^{\cdot-}$ · Bu₄N⁺: 121920-99-8 / $8b^{2-}$ · 2 Bu₄N⁺: 121921-08-2 / $8b^{3-}$ · 3 Bu₄N⁺: 121935-58-8 / $9a^{2+}$ · 2 Na⁺: 121920-84-1 / $9a^{2-}$ · 2 Bu₄N⁺: 121921-16-2 / **10a**²⁺ · 2 ClO₄⁻: 121935-60-2 / **14**: 87121-85-5 / $14^{\cdot-}$ · Bu₄N⁺: 121961-63-5 / $14^{\cdot+}$ · ClO₄⁻: 121921-10-6 / 14^{2-} · 2 Bu₄N⁺: 121921-14-0 / 14^{2+} · 2 ClO₄⁻: 121935-62-4 / 14^{3-} · 3 Bu₄N⁺: 121921-12-8

¹⁾ Vorläufige Mitteilungen: ^{1a)} J. Bindl, J. Salbeck, J. Daub, *Chimia* **39** (1985) 360. — ^{1b)} J. Salbeck, J. Daub, *Dechema Monographien*, Bd. 112, S. 193, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.

²⁾ ^{2a)} L. Ebersson, *Reactivity Struct. Concepts Org. Chem.* **25** (1987) 1; J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1227.

³⁾ Diese Fragestellung ist angesprochen in folgenden Veröffentlichungen. — ^{3a)} I. Aurbach, P. P. Ponti, E. Salbeck, H. Schmuck, J. Daub, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1101. — ^{3b)} J. Salbeck, H. Kunkely, H. Langhals, R. W. Saalfrank, J. Daub, *Chimia* **43** (1989) 6.

⁴⁾ ^{4a)} J. Daub, J. Salbeck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 727. — ^{4b)} M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **93** (1981) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 198.

⁵⁾ J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1747.

⁶⁾ Ausschnitte aus der Dissertation J. Salbeck, Universität Regensburg, 1988.

⁷⁾ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York 1980.

⁸⁾ ^{8a)} J. M. Savéant, E. Vianello, *Electrochim. Acta* **12** (1967) 1545. — ^{8b)} C. P. Andrieux, L. Nadio, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **26** (1970) 147.

⁹⁾ Zu den Begriffen diffusionskontrollierte Reaktion und durchtrittskontrollierte Reaktion vgl. J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 831.

¹⁰⁾ ^{10a)} J. Q. Chambers in *The Chemistry of the Quinoid Compounds* (S. Patai, Ed.), Bd. 2, S. 737, Wiley, London 1974. — ^{10b)} J. H. Wilford, M. D. Archer, *J. Electroanal. Chem.* **190** (1985) 271.

¹¹⁾ Das Semichinon von 1,4-Naphthochinon absorbiert bei $\lambda_{\max} = 390, 408, 465$ und 572 nm; J. Salbeck, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹²⁾ Vgl. auch Lit. ^{3a)} und ^{12a)} J. Daub, J. Salbeck, I. Aurbach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 291. — ^{12b)} J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub, *Dechema Monographien*, Bd. 112, S. 177, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.

¹³⁾ Dem Radikalkation von 1,3-Di-*tert*-butylazulen werden Absorptionen bei etwa 385 und 666 nm zugeordnet: I. Nykl, A. Fojtik, P. Hobza, P. Čásky, R. Zahradník, T. Shida, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **38** (1973) 1459.

¹⁴⁾ U. Edlund, B. Eliasson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 950.

¹⁵⁾ Übersicht über die Eigenschaften von Dianionen: ^{15a)} M. Rabinovitz, Y. Cohen, *Tetrahedron* **44** (1988) 6957. — ^{15b)} K. Müllen, *Angew. Chem.* **99** (1987) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 204. — ^{15c)} J. Klein, *Tetrahedron* **44** (1988) 503.

¹⁶⁾ Über Radikalkationen von Azulenolen siehe auch: ^{16a)} R. M. Des-sau, S. Shih, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 3169. — ^{16b)} G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **135** (1982) 173; R. J. Waltman, J. Bargon, *Can. J. Chem.* **64** (1986) 76. — ^{16c)} A. Mirlach, J. Salbeck, J. Daub, *Dechema Monographien*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, im Druck. — ^{16d)} S. Takekuma, Y. Matsubara, H. Yamamoto, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 475.

¹⁷⁾ Über Radikal-anionen von Azulenverbindungen: ^{17a)} T. Shida, *J. Phys. Chem.* **73** (1969) 4311. — ^{17b)} H. Sakurai, H. Umino, A. Okada, *Chem. Lett.* **1973**, 671. — ^{17c)} G. Felix, J. Dunogues, M. Petraud, B. Barbe, *J. Organomet. Chem.* **258** (1983) C 49. — ^{17d)} F. Gerson, J. Heinzer, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 95; F. Gerson, J. Jachimowicz, C. Jutz, *ibid.* **57** (1974) 1408; F. Gerson, J. Jachimowicz, I. Murata, K. Nakasuji, K. Yamamoto, *ibid.* **58** (1975) 2473.

¹⁸⁾ J. F. Coetzee (Ed.), *Recommended Methods for Purification of Solvents and Test for Impurities*, Pergamon Press, Oxford 1983.

¹⁹⁾ H. Kiesele, *Anal. Chem.* **52** (1980) 2230.

²⁰⁾ A. J. Fry, W. E. Britton, in *Laboratory Techniques in Electro-analytical Chemistry* (P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds.), S. 367, M. Dekker, New York 1984.

²¹⁾ T. Fujinaga, K. Izutsu, S. Sakura in Lit. ¹⁸⁾, S. 38.

²²⁾ R. W. Kunze, R. M. Fuos, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 385.

²³⁾ U. Seitz, J. Daub, *Synthesis* **1986**, 686.

²⁴⁾ U. Seitz, W. Bauer, J. Bindl, J. Daub, *Chem. Ber.* **120** (1987) 2023.

²⁵⁾ ^{25a)} J. Bindl, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1985. — ^{25b)} Siehe auch Lit. ⁵⁾ und ^{25c)} J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2408.

[74/89]