

## Über die Reaktivität des Schwefeldioxid-Radikalanions gegenüber reduzierbaren Substraten

Dierk Knittel

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13,  
 Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 1. Februar 1985. Angenommen 25. Februar 1985)

### *Reactivity of Sulfurdioxide-Anion Radical Against Reducible Substrates*

A survey of reactions of the electrolytically prepared sulfurdioxide anion radical with various substrates containing reducible groups under aprotic and slightly protic conditions is presented. Beyond known reactions with mono-, vicinal and 1,ω-dihalides only α-halogencarbonyl-, polyhalide-, nitro- and nitrosocompounds are reducible by this reagent. Aldehydes and carboxylic acid halides react but retain their state of oxidation. Anhydrides, esters and ketones are almost inert. Mechanisms are discussed and the scope for the use of  $S_2O_4^{(\tau)-}$  as a nucleophile for the synthesis of sulfones and as a reducing agent is defined.

(*Keywords: Sulfurdioxide anion radical; Homogeneous reduction; Hydroxy-methanesulfonates; Hydroxylamino-N-sulfonates*)

### Einleitung

Durch elektrochemische Reduktion von Schwefeldioxid in aprotonischen Lösungsmitteln wie Acetonitril (*AN*) oder *N,N*-Dimethylformamid (*DMF*) ist das  $SO_2^{(\tau)-}$ -Anionradikal leicht darstellbar. Es bildet mit überschüssigem  $SO_2$  einen sehr stabilen, in *DMF* und *AN* tiefblauen Komplex von der Stöchiometrie  $S_2O_4^{(\tau)-}$  (Lit.<sup>1a-d</sup>) (Schema 1).

#### Schema 1



1



2

Diese Lösungen können außerhalb der elektrolytischen Produktion als Reagens eingesetzt werden, der Komplex kann aber auch direkt in Gegenwart eines Reaktionspartners erzeugt werden, so daß das Radikal **2**, falls es nur Elektronen überträgt, letztlich nur als sogenannter Mediator wirkt.

Kinetische Messungen haben gezeigt, daß nur **1** als reaktive Spezies auftritt. Das Gleichgewicht mit dem blauen Komplex **2** wird mit Konstanten von 230 l/mol bis 8400 l/mol charakterisiert<sup>2,3</sup>.

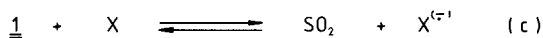
Die Ausnutzung der Anioneigenschaften von **1** durch Umsetzung mit organischen Halogeniden führt in guten Ausbeuten zur Darstellung von Sulfonen<sup>4a-c</sup>. Wille hat für diese Reaktionen gezeigt, daß es sich eindeutig um einen nucleophilen Substitutionsschritt und keinen SET-Mechanismus handelt<sup>5</sup>. Bei Verwendung von 1  $\omega$ -Dihalogeniden sind einstufig cyclische Sulfone bzw. Sulfin säureester zugänglich<sup>6</sup>, während bei vicinalen Dihalogeniden die Radikaleigenschaft des  $\text{SO}_2^-$  als Elektronenüberträger in den Vordergrund tritt. Die Redoxpotentiale der vic. Dihalogenide liegen in DMF oder AN um etwa 0.2–0.5 V (je nach Rest) negativer als das Redoxpotential des  $\text{SO}_2/\text{SO}_2^-$ -Paares (–0.88 V gegen ges. Kalomelektrode), so daß ein SET-Mechanismus, gefolgt von irreversibler Bildung der Olefine bevorzugt ablaufen kann<sup>7a,b</sup>.

Es sollte nun geklärt werden, zu welchen weiteren Umsetzungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen das Anionradikal **1**, bzw. sein Komplex **2**, genutzt werden kann. Untersucht wurde das Verhalten gegenüber C=O-Bindungen, aktivierten Halogenverbindungen, Polyhalogeniden und Nitrokörpern. Die hohe Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in aprotischen Lösungsmitteln (s. Exper. Teil) sichert, daß unabhängig vom exakten Wert der Gleichgewichtslage (Gl. b) praktisch nur das blaue Radikal **2** eingesetzt wird.

### Ergebnisse und Diskussion

Präparative Umsetzungen im Sinne von Reduktionen eines Substrates X (s. Schema 2) sind bei negativerem Redoxpotential des Paares  $X/X^{\cdot-}$  verglichen mit  $\text{SO}_2/\text{SO}_2^-$  nur möglich, wenn in einem raschen Folgeschritt (z. B. Dimerisierung, Protonierung u. ä.) die Spezies  $X^{\cdot-}$  aus dem Gleichgewicht (Gl. d) entfernt wird. Daher wurden neben den streng

#### Schema 2



X = Substrat



Tabelle 1. Umsetzungen von  $S_2O_4^{2-}$  mit organischen funktionellen Gruppen

Substrat	Peak-potential (V) <sup>a</sup>	Variante	Temp. (°C)	Produkte (chem. Ausb. in % d. Th.)
4-Methyl- $\omega$ -bromacetophenon	-1.10 <sup>i</sup>	B	25	4-Methylacetophenon (71)
4-Chlor- $\omega$ -bromacetophenon	-0.9 <sup>i</sup>	B	25	4-Chloracetophenon (65)
CCl <sub>4</sub>	-1.25 <sup>i</sup>	A (DMF)	35	Chloroform (55)
—	—	B (DMF)	35	Chloroform (65)
CCl <sub>3</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0.9 <sup>ik</sup>	A,B	20	Dichloressigsäureester (74 – 93)
Benzoylchlorid	-1.42 <sup>j</sup>	A	25	Benzoesäure (> 90)
4-Methylbenzaldehyd	-1.82 <sup>j</sup>	A	60	Hydroxysulfonat <b>4a</b> (67)(90) <sup>b</sup>
4-Chlorbenzaldehyd	-1.45 <sup>j</sup>	A	40 – 60	Hydroxysulfonat <b>4b</b> (65)(95) <sup>b</sup>
Nitrobenzol	-1.2 <sup>r</sup>	A (DMF)	30	Anilin (26)
—	—	A	30	Anilin (63)
—	—	B	25	Hydroxylaminsulfonat <b>5</b> (<60)
4-Chlornitrobenzol	-1.14 <sup>r</sup>	A,B (DMF)	40	4-Chloranilin (45 – 60)
4-Bromnitrobenzol	-1.11 <sup>r</sup>	A	65	4-Bromanilin (35 – 42)
—	—	B (DMF)	65	4-Bromanilin (9)
4-Nitrobenzoesäure	-1.24 <sup>i</sup>	A	25	Hydroxylaminsulfonat <b>6</b> (<88)
1-Nitropropan	-1.69 <sup>i</sup>	C (DMF)	25	Propionaldehyd (37)
2-Methyl-2-nitropropan	-1.89 <sup>r</sup>	A,B	25	Hydroxylaminsulfonat
—	—	C	25	2-Amino-2-methylpropan (12)
Phenylnitromethan	-1.62 <sup>j</sup>	B	25	Hydroxylaminsulfonat <sup>c</sup>
$\omega$ -Nitrostyrol	-0.97 <sup>r</sup>	A	45	Phenylacetaldehyd (15)
4-Dimethylaminonitrosobenzol	-1.27 <sup>r</sup>	A	25	N,N-Dimethylphenylendiamin (39)
—	—	C	25	N,N-Dimethylphenylendiamin (58)

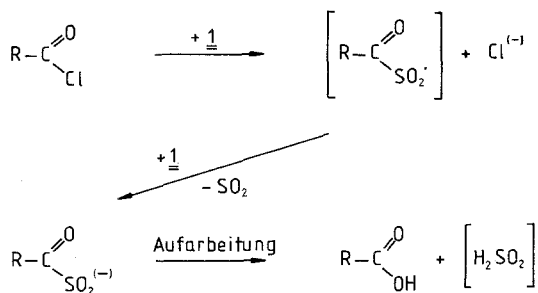
<sup>a</sup>) Cyclicvoltammogramm in AN 0.1 m TEA<sup>+</sup>, 50 mV · s<sup>-1</sup>; in DMF ca. 40 mV weniger negativ; r = reversibel bzw. quasi-reversibel, i = irreversibel, k = Beginn der Reduktion; <sup>b</sup>) Stromausbeute; <sup>c</sup>) nur qualitativ nachgewiesen

wasserfreien Experimenten auch Versuche mit Zusatz von H<sup>+</sup>-Donatoren durchgeführt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.

Höhere Reaktionstemperaturen bzw. eine stärkere Acidität können nicht angewendet werden, da sonst wegen zu geringer Stabilität von **1** bzw. **2** kaum Reaktionen außer der uninteressanten Reduktion des SO<sub>2</sub> bis zu elementarem Schwefel stattfinden.

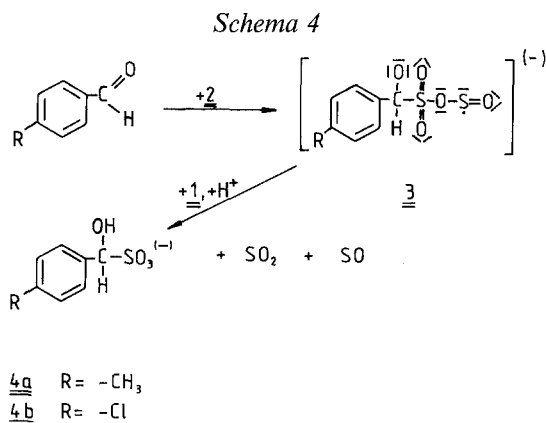
$\alpha$ -Halogenketone bzw. die Polyhalogene als Substrat erfüllen gut die oben geschilderten Überlegungen, so daß in diesen Fällen SO<sub>2</sub><sup>-</sup> zur reduktiven Enthalogenerung präparativ einsetzbar ist (vgl. die direkte

Schema 3

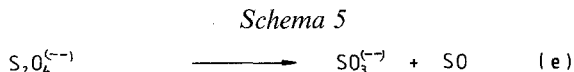


elektrochemische Reduktion von Trichloressigsäure in wäßrigem Medium<sup>8</sup>). Die Bildung von Benzoesäure hingegen aus dem Säurehalogenid ist nur über Anioneigenschaften des  $\text{SO}_2^-$ -Ions nach Schema 3 denkbar (Benzaldehyd oder dimere Reduktionsprodukte treten nicht auf).

Die relativ rasche Reaktion von Aldehyden mit den blauen Radikallösungen **2** (Ketone sind dagegen inert!) führt überraschend zu einem, während der Reaktion kristallin ausfallendem Material, das unter  $\text{N}_2$  aufgearbeitet, dieselbe Oxidationsstufe wie das ursprüngliche  $\text{SO}_2$  aufweist. Die hohen Stoff- und Stromausbeuten schließen einen Störeinfluß aus. Verträglich mit diesen Resultaten ist Formelschema 4.



Die Annahme, der blaue Komplex **2** besitze eine S—S-Verknüpfung, wird durch die nahe formelmäßige Verwandtschaft zum Dithionit-Ion nahegelegt<sup>9</sup>, sie erscheint aber ungeeignet, die Bildung der Hydroxysulfonate **4 a, b** zu deuten. Eine S—O—S-Bindung in **2** und daraus abgeleiteten Zwischenstufen wie etwa **3** erleichtert sicher eine Fragmentierungsreaktion zur Aldehydbisulfittstufe. Die gewählte Formulierung erinnert an eine Zersetzungsreaktion für elektrolytisch gebildetes Dithionit, die *Gardener et al.*<sup>3</sup> entsprechend Schema 5 postulierten.



Zur Stützung einer derartigen Fragmentierung wurde versucht, Reaktionen zum chemischen Nachweis von Schwefelmonoxid zu unternehmen. Von den bekannten Fängern für SO (Ylide<sup>10a</sup>, Azide<sup>10b</sup>, Diene<sup>10c</sup>) werden die beiden ersten Stoffklassen bereits selbst durch  $\text{SO}_2^-$  angegriffen. Umsetzungen bei Raumtemperatur von Aldehyden mit **2** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien verliefen

bisher negativ, was vermutlich durch die nur geringe Löslichkeit der Olefine und durch vielfältigen anderen Zersetzungsmöglichkeiten eines etwaig gebildeten freien S-monoxids bedingt ist<sup>11</sup>.

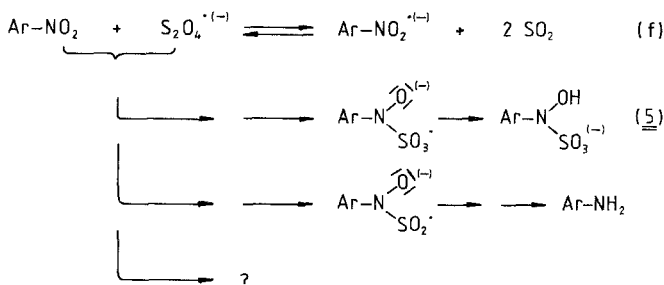
In wäßrigem, basischen Milieu liefert die Reduktion von Aldehyden und Ketonen durch überschüssiges Na-dithionit bei Temperaturen über 85°C in sehr guten Ausbeuten Alkohole<sup>12</sup>. Als Reaktionsweg wird in Lit.<sup>12</sup> ein Elektronentransfer von **1** (gebildet durch Dissoziation des Dithionits) auf die Carbonylgruppe, Vereinigung des neugebildeten C-Radikals mit weiterem **1** zu Hydroxysulfonaten und deren thermischer Zerfall zum Alkohol diskutiert. Daß unter den hier verwendeten aprotischen Bedingungen keine derartige Reduktion der C=O-Gruppe eintritt, mag an der Reaktionstemperatur liegen, eher aber daran, daß hier die angreifende Spezies der Komplex **2** sein wird, wobei dann von einem Zwischenprodukt ähnlich der Formel **3** ein anderer Zerfallsweg bevorzugt wird, als in Abwesenheit von überschüssigem Schwefeldioxid.

Aromatisch gebundene Nitrogruppen reagieren schnell mit dem Komplexradikal **2**, aliphatische nur bei höheren Temperaturen. Für Reduktionen bis zur Aminstufe ist **2** auch bei verstärktem Zusatz von Protonen nur wenig geeignet (Stromausbeuten unter 35%). Der Hauptumsatz scheint nur in Richtung der Hydroxylamino-*N*-sulfonate wie **5** oder **6** zu gehen, wenngleich derartige Produkte nicht immer isolierbar sind.

Die Reduktion von Nitroaromaten und die Abreaktion daraus gebildeter Anionradikale in homogener Lösung ohne Anwesenheit von S-Oxo-anionen ist gut untersucht<sup>13,14</sup>. Im hier vorliegenden System sind jedoch andere Zwischenstufen zu erwarten, da die Schwefelsauerstoffionen große Affinität zu N=O-Gruppierungen besitzen<sup>15</sup>.

Es lassen sich für den Reaktionsanfang die in Schema 6 gezeigten Schritte formulieren.

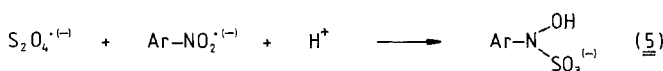
Schema 6



Alle angeführten Radikale sind auf unabhängigem Weg in Lösung darstellbar und ESR-spektroskopisch gut zu beobachten. Ihr Auftreten während der Umsetzung von Nitroverbindungen mit **2** wäre demnach, wenn sie dabei eine Rolle spielen, sicher nachweisbar.

Wird die Reaktion von Nitroaromaten mit **2** in einer ESR-Meßzelle verfolgt, so beobachtet man nur das völlige Abklingen des Signals von **2**; andere radikalische Spezies sind trotz Ausmitteln nicht nachweisbar. Startet man mit dem Nitrobenzylradikalanion (Gl. f), so würde man in nichtwäßrigem Medium nach Lage der Redoxpotentiale den Elektronentransfer unter Bildung von  $S_2O_4^{(-)}$  erwarten. Es verschwindet jedoch nur das Signal des Nitroanions. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß das  $S_2O_4^{(-)}$ -Radikal mit dem Nitroanionradikal kombiniert und unter Protonbeteiligung dann das Hydroxylaminsulfonat bildet (s. Schema 7).

Schema 7



Ob dabei N—S- oder N—O—S-Strukturen eine Rolle spielen, kann derzeit nicht entschieden werden. Die Verbindungen **5** oder **6** sind, sobald gebildet, unter den Reaktionsbedingungen gegen Weiterreduktion stabil. Das Auftreten von Nitrosobenzol als Zwischenstufe, das etwaig vorhandenes Hydrogensulfid addieren würde, ist nach den Angaben über die Nitroreduktionen<sup>13,14</sup> unwahrscheinlich. Bei welcher Stufe die Bildung der Amine aus den Nitrokörpern abzweigt, ist ungewiß.

Zur Klärung dieser Probleme und zur besseren Isolierung von N-Hydroxylaminsulfonaten aus den Reaktionsgemischen sollen weitere Untersuchungen angeschlossen werden.

Weitere, gegenüber der Reaktion mit den Schwefeldioxidanionradikal getestete Substanzen, wie Dichlormethan, aliphatische Ketone, Acetophenone, Ester und Benzoesäureanhydrid, zeigen im Bereich von 25—40 °C keine Reaktion; Acetanhydrid, Chloroform und Anthrachinon reagieren vernachlässigbar langsam.

Das Reagens  $S_2O_4^{(-)}$  (**2**) erweist sich somit als mäßig geeignet zur Reduktion von Nitroverbindungen. Jedoch als präparatives Verfahren zur reduktiven Enthalo-genierung von  $\alpha$ -Halogenketonen und von Polyhalogeniden ist es gut einzusetzen. Auch für die homogen ablaufende Deblockierung von durch Halogenaddition geschützten Doppelbindungen<sup>6</sup> zeigt es gute Möglichkeiten und gute Selektivität (vgl. die direkte elektrochemische Schutzgruppenabspaltung von Schäfer et al.<sup>16</sup>). Durch die Inertheit vieler funktioneller Gruppen gegenüber **2** ergibt sich, daß für die eingangs erwähnte Sulfonsynthese aus Halogeniden und dem Schwefeldioxidanionradikal eine breite Palette verschiedenartig substituierter Substrate herangezogen werden kann (selbst Aldehyde behalten ihre Oxidationsstufe), ohne daß unerwünschte Veränderungen an anderer Stelle des Moleküls zu befürchten sind.

### Experimenteller Teil

*DMF*, *AN* und Tetraalkylammoniumsalze wurden nach<sup>17</sup> gereinigt. Andere Chemikalien wurden in käuflicher p.A.-Qualität eingesetzt. Für Elektrolysen diente eine in<sup>18</sup> beschriebene 20—40 ml fassende Zelle oder eine 150 ml fassende übliche H-Zelle mit Pt-Kathoden. Potentialangaben beziehen sich auf die Verwendung einer gesättigten Kalomelektrode.

Die präparativen Versuche wurden nach drei Varianten durchgeführt:

A) Durch 20—40 ml Solvens, 0.1 M an *TEA*-Salz wird bei 25—60 °C

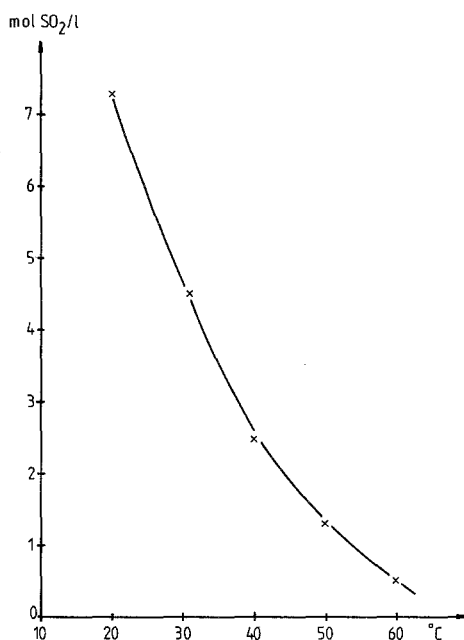


Abb. 1. Löslichkeit von SO<sub>2</sub> in Acetonitril/0.1 M *TEAB*

Schwefeldioxid durchgeleitet und nach Erreichen der Sättigung galvanostatisch mit einer Stromdichte von 15—45 mA/cm<sup>2</sup> entsprechend einer Menge von 500 As das blaue Komplexradikal **2** erzeugt. Nach Zugabe von umzusetzendem Substrat wird die Entfärbung der Lösung abgewartet, weitere Radikalmengen erzeugt und wiederholt Substrat bis zu 5 mmol Umsatz und einer kleinen stabilen Restfarbe von **2** zugegeben.

B) Wie Variante A unter Zusatz von 1—10% H<sub>2</sub>O.

C) Analog zu A unter Zusatz von 1—5% *AcOH* und Substratzugabe vor Beginn der galvanostatischen Radikalproduktion. Abb. 1 gibt die Löslichkeit von SO<sub>2</sub> in *AN* an; bei Temp. über 50 °C ist demnach kein ausreichender SO<sub>2</sub>-Überschuß zur Stabilisierung von **2** mehr gegeben, so daß eher mit niedrigen Stromdichten zu arbeiten ist und Substrat von vorneherein im Reaktionsansatz vorliegen soll.

ESR-Messungen wurden mit „*in situ*“ Radikalerzeugung in einer AEG-Flachzelle mit einem Bruker-ER-200-D-Spektrometer vorgenommen.

Die Produktidentifizierung und Ausbeutebestimmung erfolgte, soweit nicht extra angeführt, mittels GC bzw. HPLC an Nucleosil 100-7 und Nucleosil 7 C 18 Säulen durch Vergleich mit authentischen Substanzen.

*Tetraethylammoniumsalz der 4-Tolyl-hydroxymethansulfonsäure (4a)*

Aus Koelektrolyse von SO<sub>2</sub> und 4-Tolylaldehyde bei 60 °C als während der Elektrolyse ausfallender Niederschlag. Isolierung der Kristalle unter N<sub>2</sub>. Ausb. 67% (bezogen auf investierte Ladung bis zu 95%). Schmp. 149—151 °C (aus AN).

IR (KBr): 3 270 (OH), 1 505, 1 485, 1 150—1 210 cm<sup>-1</sup>.

*Tetraethylammoniumsalz der 4-Chlorphenyl-hydroxymethansulfonsäure (4b)*

Analog zu **4a** in 65% chemischer Ausbeute und bis zu 90% Stromausbeute. Schmp. 168—173 °C (aus AN).

IR (KBr): 3 450, 3 460, 3 300 (OH), 1 485, 1 160—1 235 cm<sup>-1</sup>.

*Tetraethylammoniumsalz der N-Phenyl-hydroxylamino-N-sulfonsäure (5)*

Durch Schütteln methanolischer Lösungen von Nitrosobenzol mit leichtem Überschuß an schwach alkalischer Tetraethylammoniumhydrogensulfidlösung und Abziehen des Solvens. Empfindliche Kristalle von Schmp. 164—167 °C (aus AN). Als Lösung in AN durch Umsetzung von Nitrobenzol mit S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> bei 1—5% Wassergehalt im Solvens.

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (318.4). Ber. C 52.81 H 8.23 N 8.80 S 10.07.

Gef. C 52.91 H 8.36 N 8.83 S 10.08.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O/TMSPS-Na): δ 7.10 (m, 5 H), 2.98 (q, *J* = 7 Hz, 8 H), 1.10 (tt, *J* = 7 Hz, *J*<sub>N</sub> = 2 Hz, 12 H).

IR (KBr): 3 270 (OH), 1 610, 1 500, 1 270, 1 240, 1 060, 900 cm<sup>-1</sup>.

*Tetraethylammoniumsalz der N-(4-Carboxyphenyl-)-hydroxylamino-N-sulfonsäure (6)*

In bis zu 88% Ausbeute als kristalliner Niederschlag während der Koelektrolyse von SO<sub>2</sub> und 4-Nitrobenzoesäure. Schmp. 221—223 °C (aus AN).

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S (346.4). Ber. C 52.00 H 7.56 N 8.09 S 9.35.

Gef. C 52.12 H 7.51 N 8.05 S 9.90.

Äquiv.-Masse 355 (konduktometr. Titration).

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O/TMSPS-Na): δ 7.57 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>), 3.27 (q, *J* = 7 Hz, 8 H), 1.30 (tt, *J* = 7 Hz, *J*<sub>N</sub> = 2 Hz, 12 H).

IR (KBr): 3 260 (OH), 2 400—2 800 (COOH-Dimer), 1 680 (C=O), 1 310, 1 235, 1 160, 1 000 cm<sup>-1</sup>.

*Nitrobenzol-Radikalanion* wurde durch Elektrolyse von Nitrobenzol in Acetonitril/TEAB nach Literaturangaben in einer ESR-Meßzelle präpariert<sup>13</sup>.

*Phenylhydroxylamin-N-sulfonyl-Radikalanion* wurde durch Oxidation mittels MnO<sub>2</sub> in schwach basischem Milieu aus dem Hydroxylaminsulfonat **5** präpariert. Es zeigt analog zu den Literaturangaben ein 36 Linien ESR-Spektrum (*a*<sub>N</sub> = 1.22, *a*<sub>H,o</sub> = *a*<sub>H,p</sub> = 0.24, *a*<sub>H,m</sub> = 0.095 mT), vgl. Lit.<sup>19</sup>.



*Phenylhydroxylamin-N-sulfinyl-Radikalanion* wurde durch Zugabe von  $\text{SO}_2$  zu einer durch Elektrolyse aus Nitrosobenzol in DMF gebildeten Lösung des Phenylnitroxidradikalanions erhalten. 36 ESR-Linien ( $a_{\text{N}} = 1.13$ ,  $a_{\text{H,o}} = a_{\text{H,p}} = 0.25$ ,  $a_{\text{H,m}} = 0.083$  mT), vgl. Lit.<sup>20a,b</sup>.

### Literatur

- <sup>1</sup> a) *Rinker R. G., Lynn S.*, Ind. Eng. Chem. **8**, 338 (1969); b) *Martin R. P., Sawyer D. T.*, Inorg. Chem. **11**, 2644 (1972); c) *Magno F., Mazzocchin G. A., Bontempelli G.*, J. Electroanal. Chem. **57**, 89 (1974); d) *Kastening B., Gostiša-Mihelčić B.*, J. Electroanal. Chem. **100**, 801 (1979).
- <sup>2</sup> *Gostiša-Mihelčić B., Kastening B.*, Z. Phys. Chem. NF **98**, 443 (1975).
- <sup>3</sup> *Gardener C. L., Fouchard T. T., Fawcett W. R.*, J. Electrochem. Soc. **28**, 2337 (1981).
- <sup>4</sup> a) *Knittel D., Kastening B.*, J. Appl. Electrochem. **3**, 291 (1973); b) *Knittel D., Kastening B.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **77**, 883 (1973); c) *Wille H. J., Knittel D., Kastening B., Mergel J.*, J. Appl. Electrochem. **10**, 489 (1980).
- <sup>5</sup> *Wille H. J.*, Dissertation, Universität Hamburg, 1980.
- <sup>6</sup> *Knittel D.*, Monatsh. Chem. **113**, 37 (1982).
- <sup>7</sup> a) *Simonet J., Michel M. A., Lund H.*, Acta Chem. Scand. **B 29**, 489 (1975); b) *Andrieux C. P., Blocman C., Dumas-Bouchiat J. M., Saveant J.*, J. Amer. Chem. Soc. **101**, 3431 (1979).
- <sup>8</sup> *Iyversen P. E.*, J. Chem. Educ. **48**, 136 (1971).
- <sup>9</sup> *Adams W. A., Gardener C. L., Fouchard D. T.*, 7<sup>th</sup> Conf. Int. Spectrosc. Raman, Ottawa, 1980, Elsevier; Chem. Abstr. **94**, 74050 d (1981).
- <sup>10</sup> a) *Bonini F., Maccagnani G., Mazzanti G., Pedrini P., Piccinelli P.*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I **1979**, 1720; b) *Bonini F., Maccagnani G., Mazzanti G.*, Tetrahedron Lett. **1977**, 1185; c) *Dodson R. M., Sauers R. F.*, Chem. Comm. **1967**, 1189; *Chao P., Lemal D. M.*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 920 (1973).
- <sup>11</sup> *Gmelin*, Handbuch d. Anorg. Chemie, Erg. Band **3**. Berlin: Springer. 1980.
- <sup>12</sup> a) *De Vries J. G., Kellog R. M.*, J. Org. Chem. **45**, 4126 (1980); b) *De Vries J. G., Van Bergen T. J., Kellog R. M.*, Synthesis **1977**, 246.
- <sup>13</sup> *Mann C. K., Barnes K. K.*, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems. New York: Marcel Dekker. 1970.
- <sup>14</sup> *Kastening B.*, Zeitschr. anal. Chem. **224**, 196 (1967).
- <sup>15</sup> *Seel F.*, in: Fortschritte Chem. Forschung **4**, 301 (1963). Berlin: Springer. 1963.
- <sup>16</sup> *Husstedt U., Schäfer H. J.*, Synthesis **1979**, 964.
- <sup>17</sup> *Knittel D.*, Monatsh. Chem. **115**, 523 (1984).
- <sup>18</sup> *Knittel D., Hemming A.*, Monatsh. Chem. **115**, 391 (1984).
- <sup>19</sup> *Latakos B., Turcsanyi B., Tüdös F.*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **70**, 225 (1971).
- <sup>20</sup> a) *Mulvey D., Waters W. A.*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1974**, 772; b) *Russell G. A., Geels E. J., Smentowski F. J., Chang K. Y., Reynolds J., Kaupp G.*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3821 (1976).