

A. Mirlach, J. Salbeck, J. Daub

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Zusammenfassung

Das Verhalten der 2-Arylazulene 2a-c bei der elektrochemischen Reduktion und Oxidation wird untersucht und mit dem von Azulen 1, 1,4-Dimethyl-7-(isopropyl)azulen 3 und 4,6,8-Trimethylazulen 4 verglichen. Durch Cyclovoltammetrie wird gezeigt, daß die bei der Reduktion entstehenden Radikalanionen $2^{\cdot-}$ schnelle chemische Folgereaktionen geben unter Ausbildung σ -verknüpfter Dianionen 8. Die Lage des Monomer/Dimer-Gleichgewichtes hängt von den Substituenten im Arylrest ab und ist im Falle der para-Nitroverbindung am weitesten zum Radikalanion $2c^{\cdot-}$ verschoben. Für 1, 3 und 4 wird ebenfalls ein ec-Mechanismus bei der Reduktion nachgewiesen. Elektrochemische Oxidation von 2 führt zu Polymeren und zur Filmbildung. Diese können durch weitere Dotierung in einen elektrisch leitfähigen Zustand gebracht werden. Die Filme ändern ihre Beschaffenheit auch nach mehreren Cyclen nicht. Im reduktiven Bereich sind die Polymerfilme ebenfalls elektroaktiv. Die Filme weisen ausserdem elektrochrome Eigenschaften auf. Auf die mehrstufige Synthese der 2-Arylazulene 2 wird kurz eingegangen.

Summary

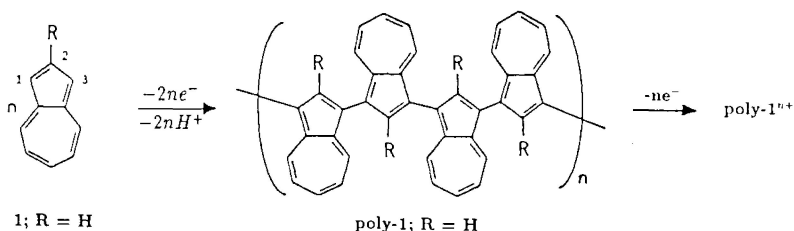
The syntheses of 2-arylazulenes 2a-c starting from 8-methoxyheptafulvene 5 are described. The electrochemical properties of 2 are investigated by cyclovoltammetry. On electrochemical reduction fast and substituent dependent equilibria of radical anions $2^{\cdot-}$ and covalently bonded dimer 8 are established. In case of the nitro compound 2c the equilibrium is shifted most far to the radical anion site. Electrochemical oxidation of 2 leads to polymeric films of poly-2, which are electroactive on oxidation and reduction. The films show electrochromic behaviour. For comparison electrochemical studies on azulene 1, 1,4-dimethyl-7-isopropylazulene 3 and 4,6,8-trimethylazulene 4 are included.

Résumé

Le comportement de la 2-arylazulène **2a-c** lors de la réduction et de l'oxydation électrochimique est analysé et comparé à celui de l'azulène **1**, de la 1,4-diméthyl-7-(isopropyl)azulène **3** et de la 4,6,8-triméthylazulène **4**. La cyclovoltamétrie montre que les anions radicaux $2c^{\cdot-}$ se formant lors de la réduction donnent des réactions chimiques rapides sous formation de dianions **8** à enchaînement σ . L'équilibre monomère/dimère dépend des substituants dans le reste d'aryle et est, dans le cas du para-nitrocomposé, le plus éloigné de l'anion radical $2c^{\cdot-}$. Un mécanisme ec est également prouvé lors de la réduction pour **1**, **3** et **4**. L'oxydation électrochimique de **2** conduit à des polymères et à la formation d'un film. Ceux-ci peuvent être amenés à un état électriquement conductible par une autre dotation. Les films ne changent pas de consistance, même après plusieurs cycles. Dans la plage réductrice, les films polymères sont également électroactifs. Les films font d'autre part preuve de propriétés d'électrochrome. Il est brièvement question de la synthèse de la 2-arylazulène **2**.

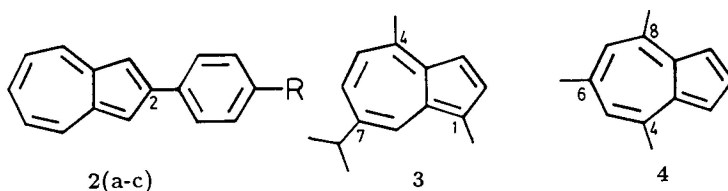
1. Polyaazulen - ein elektrisch leitendes Polymer

Elektrochemisch unter oxidativen Bedingungen entsteht aus Azulen **1** Polyaazulen **poly-1**. Durch weitere Oxidation wird dieses elektrisch leitfähig und ein Speicher für Elektronendefizit. Mit der Dotierung ändert sich ebenfalls das Absorptionsverhalten von **poly-1**. Anwendungen der Polyaazulene liegen somit beispielsweise auf dem Gebiet der Polymerelektroden, der Polymerbatterie und der elektrooptischen Displays/1,2/.



Verglichen mit den ausführlichen Untersuchungen über die chemisch verwandten Polyaromaten, wie beispielsweise Polypyrrol, Polythiophen oder Polyphenylen sind die Polyaazulene noch recht wenig bearbeitet, insbesondere auch im Hinblick auf die Frage, welchen Einfluß Substituenten auf die oxidative Elektropolymerisation und auf die Eigenschaften der dabei gebildeten Polymere haben/3/. Bekannt ist darüber nur, daß Substituenten an C-1 und C-3 des Azulens dessen Polymerisation unterbinden, das heißt die intermolekulare Verknüpfung muß über C-1, C-3 erfolgen /1/.

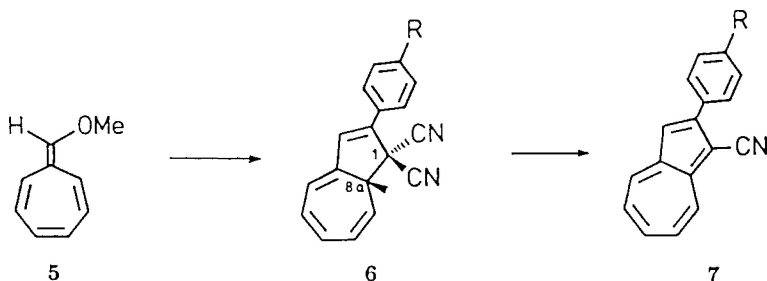
In Rahmen unserer Arbeiten über das Elektronentransferverhalten und über die elektrochemischen und spektroelektrochemischen Eigenschaften nichtalternierender Verbindungen/4/ haben wir auch mit Untersuchungen über die elektrochemischen Eigenschaften und über die Elektropolymerisation einfach und mehrfachsubstituierter Azulene begonnen. Der vorliegende Beitrag gibt einen Überblick über die ersten Untersuchungen, welche die C-2 arylsubstituierten Azulene **2** betreffen. Ein Ziel ist unter anderen, den Einfluß chiraler Arylreste auf die Eigenschaften des elektronentransferaktiven Polymers zu untersuchen/5/. Neben den 2-Arylazulenen wurden vergleichend Azulene **1**, 1,4-Dimethyl-7-(2-isopropyl)azulene **3** und 4,6,8-Trimethylazulene **4** in die Untersuchungen miteinbezogen, die sowohl die Elektropolymerisation als auch die Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften durch Cyclovoltammetrie (CV) und UV/VIS-Spektroelektrochemie betreffen/6/.



a: R = NH₂; b: R = H; c: R = NO₂

2. Ausgangsverbindungen und Synthesen

Die Azulene 1 (Aldrich) und 4 (Ega) wurden ohne weitere Reinigung für die Untersuchungen verwendet. Guajazulene 3 (Fluka) wurde vor der Verwendung durch Sublimation gereinigt. Die Synthese der C-2 Arylverbindungen 2 geht von 8-Methoxyheptafulven 5 aus/7/. Ein bereits in anderem Zusammenhang erprobtes Protokoll führt über die Reaktionssequenz [8+2]-Cycloaddition, Methanoleliminierung zu den Cyanoverbindungen 7/8/. Die Substitution der Nitrilgruppe in 7 durch Wasserstoff erfolgt durch Umsetzung mit Schwefelsäure/Phosphorsäure/9/. Die Arylazulene 2 können damit in ordentlichen Ausbeuten hergestellt werden.



3. Cyclovoltammetrie - reduktive Prozesse

Die Cyclovoltammetrie für die Reduktion der einzelnen Azulene weisen Ähnlichkeiten und auch durch die Substituenten geprägtes Verhalten auf. Exemplarisch sind in den Abb. 1, 2, 3 und 4 die CV-Diagramme für die Reduktion von 1, 4, 2b und 2c dargestellt.

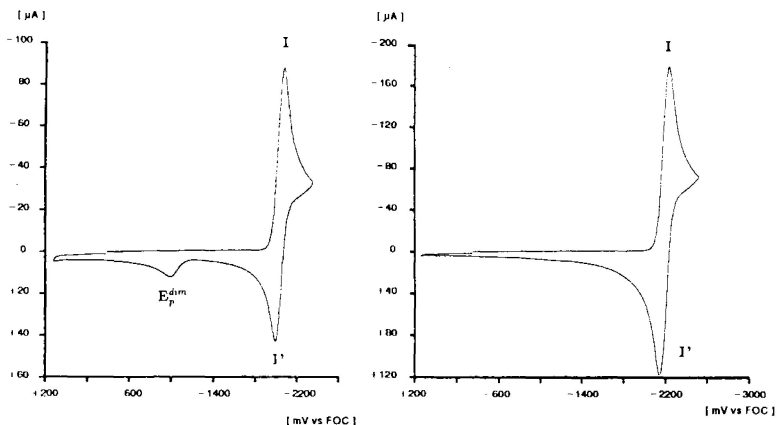
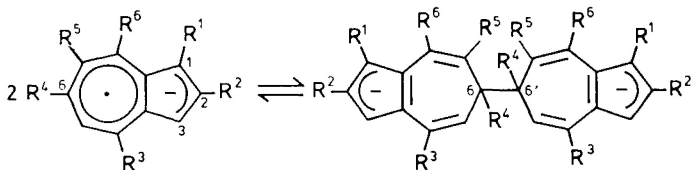


Abb. 1: CV für die Reduktion von Azulen 1 in AN/TBAHFP 0.1n, $\nu = 500 \text{ mV/s}$

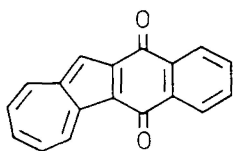
Abb. 2: CV für die Reduktion von Trimethylazulen 4 in AN/TBAHFP 0.1n; $c = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $\nu = 100 \text{ mV/s}$

In Acetonitril/Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (AN/TBAHFP) wird 1 bei -2040 mV ($E_{1/2}$ vs FOC) reversibel zum Radikalanion $1^{\cdot-}$ reduziert. Das Peakstromverhältnis i_p'/i_p beträgt bei 10 V/s 1.0 , nimmt jedoch mit kleiner werdendem scan ab (0.86 bei 1 V/s , 0.47 bei 50 mV/s), wobei ein neues Oxidationssignal ($E_p^{(dim)}$) bei -1100 mV entsteht. Da das Peakstromverhältnis bei ansonsten gleichen Bedingungen abhängig von der Konzentration ist (das Peakstromverhältnis nimmt mit steigender Konzentration an Azulen ab) wird somit gezeigt, daß die Reduktion von Azulen über einen ec-Mechanismus (e=Elektrontransferschritt; c=chemische Folgereaktion) abläuft, wobei der chemische Folgeschritt eine Reaktionsordnung >1 besitzt. Diese Folgereaktion stellt eine Dimerisierung des Radikalanions $1^{\cdot-}$ zum σ -verknüpften Dianion 8a dar. Ein derartiges Verhalten der Acenazulenderivate 9 und 10 wurde bereits durch elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchungen bewiesen/10/. Ein Dilithiumsalz von 8a wurde ausserdem bei der chemischen Reduktion von 1 mit Lithiummetall erhalten und dessen Struktur mittels NMR abgesichert/11/.

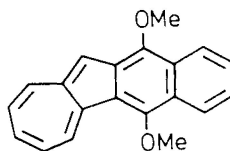
Die Alkylsubstituenten in 3 und 4 bewirken eine Verschiebung des Reduktionspotentials in negativer Richtung. So erscheint im Cyclovoltammogramm von Guajazulen 3 das Reduktionssignal bei -2200 mV ($E_{1/2}$ vs FOC). Die Reduktion erfolgt nahezu



- | | |
|--|----|
| 1 ⁻ : R ¹ bis R ⁶ = H | 8a |
| 2 ⁻ : R ² = Aryl; R ¹ , R ³ bis R ⁶ = H | 8b |
| 3 ⁻ : R ¹ = R ³ = Me; R ² , R ⁴ , R ⁶ = H; R ⁵ = <i>i</i> -Propyl | 8c |
| 4 ⁻ : R ¹ , R ² , R ⁵ = H; R ³ , R ⁴ , R ⁶ = Me | 8d |



9



10

reversibel, das Peakstromverhältnis i_p^I/i_p^{II} beträgt bei 250 mV/s 0.94 ($c = 4.4 \cdot 10^{-3}$ m) und nimmt sowohl bei größerem scan (3 V/s, $i_p^I/i_p^{II} = 0.85$) als auch bei kleinerer Vorschubgeschwindigkeit (50 mV/s, $i_p^I/i_p^{II} = 0.68$) ab. Zudem ist das Peakstromverhältnis konzentrationsabhängig und wird mit steigender Konzentration kleiner ($i_p^I/i_p^{II} = 0.97$ bei $c = 2.4 \cdot 10^{-3}$ m, 0.94 bei $4.4 \cdot 10^{-3}$ m und 0.90 bei $7.8 \cdot 10^{-3}$ m jeweils bei 250 mV/s gemessen). Ein Potentialstop-Experiment (5 sec stationäres Potential bei -2500 mV) lässt nach Potentialumkehr ein neues Oxidationssignal ($E_p^{(dim)}$) bei -1200 mV erscheinen, das Peakstromverhältnis beträgt in diesem Falle 0.83. Damit ist gezeigt, daß auch bei Guajazulen eine reversible Gleichgewichte zwischen den Radikalanionen 3⁻ und dem σ -verbrückten Dianion 8c vorliegt. Die C-C-Verknüpfung sollte wiederum bevorzugt an C-6 erfolgen. Das σ -verknüpfte Dianion 8c wird bei -1200 mV zu 3 rückoxidiert. Die Geschwindigkeit der Dimerisierung ist infolge der sterischen Hinderung durch die Substituenten im Siebenring herabgesetzt.

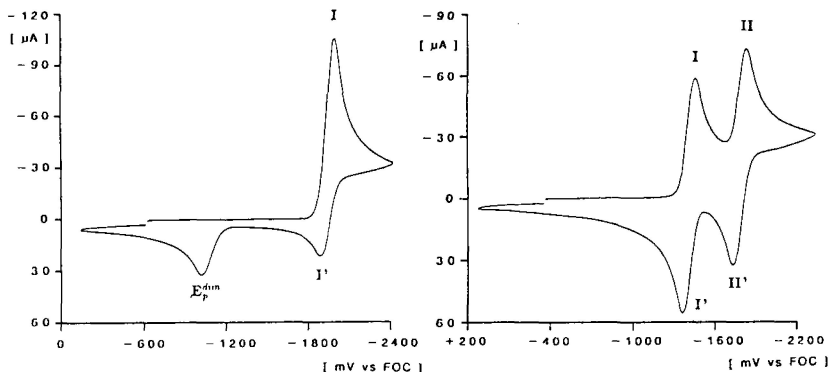
Das Radikalanion des Trimethylazulens 4 verhält sich sehr ähnlich dem des Guajazulens 3. Es entsteht in AN/TBAHFP (Abb. 2) bei -2260 mV und das Peakstromverhältnis im CV zeigt die gleiche Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit und der Konzentration wie 3 (Tab. 1) und deutet damit ebenfalls auf eine reversible Dimerisierung, unter Bildung von 8d hin.

Tab.1: Reduktion von 4; Peakstromverhältnis in Abhängigkeit von ν und c .

$c = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$		$c = 11.7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	
[mV/s]	i_p''/i_p'	[mV/s]	i_p''/i_p'
-	-	20	0.85
50	0.79	50	0.71
100	0.84	100	0.68
250	0.89	250	0.69
-	-	500	0.74
1000	0.96	-	-
2000	0.98	-	-

Ein Potentialstoppexperiment (5 s Stationärpotential bei -2650 mV und anschließender sweep mit 250 mV/s) zeigt das σ -verknüpfte Dianion 8d als neues Signal bei -1040 mV. Das Peakstromverhältnis liegt in diesem Experiment bei 0.57.

Bei der spektroelektrochemischen Messung in AN/TBAHFP treten während der Reduktion von 4 bei -2600 mV (vs FOC) neue Absorptionssignale bei 412 nm und 323 nm auf, die wiederum bei einer Änderung des Potentials auf -1500 mV (vs FOC) verschwinden. Eine vollständige Rückoxidation bei -300 mV restauriert das Ausgangsspektrum nicht völlig, was eine innerhalb dieser verlängerten Zeitskala zusätzlich ablaufende Nebenreaktion andeutet.

Abb. 3: CV für die Reduktion von 2b in AN/TBAHFP an Pt, $\nu = 250$ mV/sAbb. 4: CV für die Reduktion von 2c in AN/TBAHFP an Pt, $\nu = 250$ mV/s

Die Cyclovoltammogramme (reduktiver Bereich) der 2-Arylazulene 2a-c zeigen, daß ziehende Gruppen im Arylring das Monomer-Dimer-Gleichgewicht $2 \text{R}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-}$ in Richtung der monomeren Radikalanionen verschieben. Dies geht eindeutig aus dem Cyclovoltammogramm der para-Nitroverbindung 2c hervor. Sowohl die Bildung des Radikalanions als auch des Dianions erfolgt diffusionskontrolliert und ohne, daß ein Oxidationssignal für die σ -verbrückte Dianionspezies zu erkennen ist (Abb. 4) Dagegen werden für die para-Aminoverbindung 2a und für die Phenylverbindung 2b (Abb. 3) Diagramme gefunden, die vergleichbar sind mit dem für Azulen. Damit wird wiederum deutlich auf die Ausbildung der dimeren Spezies 8b hingewiesen. Zum Vergleich sind Peakpotentiale und Halbstufenpotentiale für die elektrochemische Reduktion der Verbindungen 1 - 4 in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Reduktion von 1, 2, 3 und 4, Angabe der Potentiale in mV vs FOC

	$E_p^{(dim)}$	$E_{1/2}(\text{R} \rightleftharpoons \text{R}^-)$	$E_{1/2}(\text{R}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-})$
1	-1100	-2040	
2a	-1270	-2045	
2b	-1080	-1940	
2c	-	-1420	-1790
3	-1200	-2200	
4	-1040	-2260	

4. Elektropolymerisation

Die elektrochemische Oxidation von Azulen 1 ist im Gegensatz zur Reduktion bereits ausführlicher untersucht/2/. Der Ablauf der Gesamtreaktion hängt von den jeweiligen Reaktionsbedingungen ab. Aus diesem Grunde wurden die Azulene 1 - 4 einer cyclovoltammetrischen Untersuchung unter vergleichbaren Bedingungen unterzogen.

Bei der Oxidation von 1 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAHFP}$ entsteht bei +650 mV (E_p vs FOC) das Radikalkation 1^+ (Abb. 5), welches über C-1,C-1' dimerisiert unter Bildung von 11/11/. Das beim ersten Potentialrücklauf auftretende Signal bei -420 mV entspricht möglicherweise der Reduktion des σ -verknüpften Dikations 11. Dafür spricht, daß dieses Signal in CH_2Cl_2 aber nicht in dem stärker basischen Acetonitril auftritt, zudem verläuft die Elektropolymerisation in Acetonitril wesentlich schneller als in CH_2Cl_2 wie die unten abgebildeten Kurven (Abb. 6) zeigen. Mit fortschreitender Polymerisation verschwindet das Signal bei -420 mV, dafür erscheint ein neues bei -800 mV.

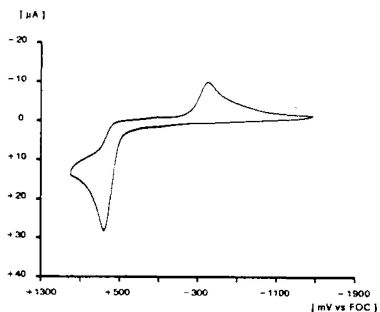


Abb. 5: CV für die Oxidation von Azulen 1 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAHFP}$, $\nu = 250 \text{ mV/s}$

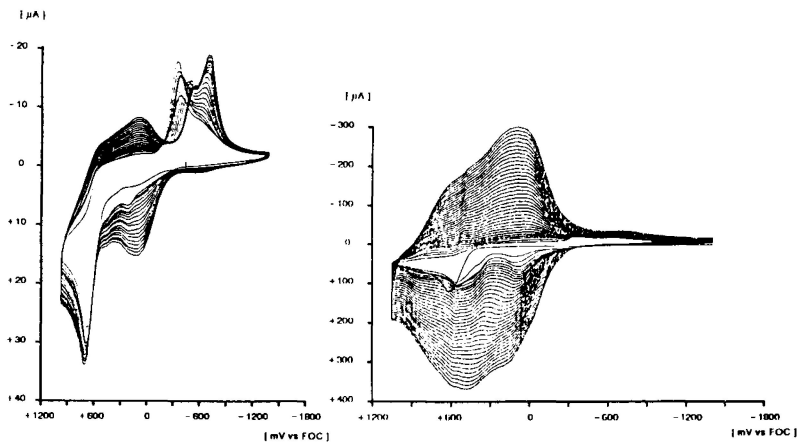
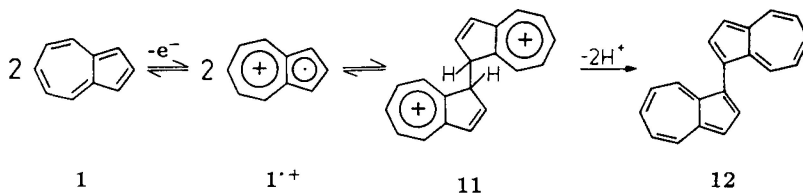


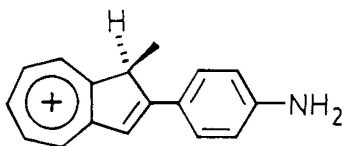
Abb. 6: Elektropolymerisation von Azulen 1, Leitsalz TBAHFP, 0.1n Lösung; Mehrfachzyklus, $\nu = 250 \text{ mV/s}$; a) in Dichlormethan; b) in Acetonitril

Nach dem ersten Durchlauf ist in CH_2Cl_2 bei der Oxidation ein neuer Peak bei +200 mV (vs FOC) zu erkennen, der bei den nachfolgenden Zyklen wieder verschwindet, dieses Signal wird der Oxidation des im ersten Zyklus gebildeten 1,1'-Biazulenyls 12 zugeordnet/2,12/.

In AN/TBAHFP erfolgt die Oxidation von Guajazulen 3 bei einem Peakpotential von +400 mV (vs FOC). Das Radikalkation ist instabil und führt zu einer Reihe von Folgesignalen bei -350 mV, -610 mV, -790 mV und -840 mV. Daß die chemische Oxidation von Guajazulen zu einem breiten Produktspektrum führt, wurde bereits an anderer Stelle beschrieben/13/. Eine Elektropolymerisierung wie bei Azulen ist bei Guajazulen wie auch bei den Acenazulenen 9 und 10 nicht möglich, da die zweite Fünfringposition durch einen Substituenten blockiert ist.

Da die 1- und 3-Positionen bei 4 nicht blockiert sind, wird bei der Oxidation zum Radikalkation wiederum Elektropolymerisation beobachtet/14/.

Sämtliche 2-Arylazulene 2 ergeben Polymere bei der elektrochemischen Oxidation wie Abb. 7-9 zeigen. Die 4'-Aminoverbindung 2a reagiert dabei am langsamsten. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, daß die Deprotonierung teil des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Elektropolymerisation ist. Denn aufgrund des stabilisierenden Substituenten im Arylring sollte die Protonabspaltung bei der Zwischenverbindung 13 langsam erfolgen.



13

5. Stabilitätsverhältnisse und Elektronentransfereigenschaften der Polyazulene

Die Ladekapazität der durch Oxidation aktivierten Form verändert sich bei allen Verbindungen auch nach mehreren Cyclen nicht. Einige interessante Aspekte ergeben sich für den reduktiven Bereich. Wir haben gefunden, daß im Verlauf des reduktiven Potentialvorschubs bei zwei verschiedenen Potentialen elektrische Leitfähigkeit oder elektrische Aufladung zu beobachten sind, wie Abb. 11, 13 und 15 zeigen.

Die Polyazulene poly-2 weisen elektrochromes Verhalten auf, wobei sowohl die reduktive als auch die oxidative Dotierung der Polyazulenschichten von deutlich sichtbaren, reversiblen Farbänderungen begleitet wird. Beispielsweise im Falle von poly-2c ändert sich die grünlich-gelbe Farbe des neutralen Polymerfilms bei der Oxidation nach grau bzw. schwarz, während bei der Reduktion eine intensive Violettfärbung zu beobachten ist. Erste Untersuchungen mittels UV/VIS-Spektroelektrochemie (Abb. 16) ergeben ebenfalls spektrale Veränderungen, die auf die elektrochromen Eigenschaften hinweisen.

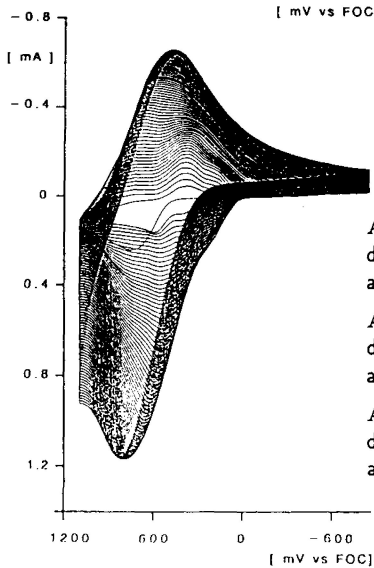
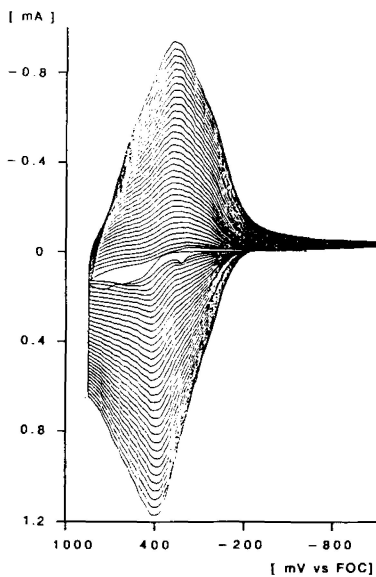
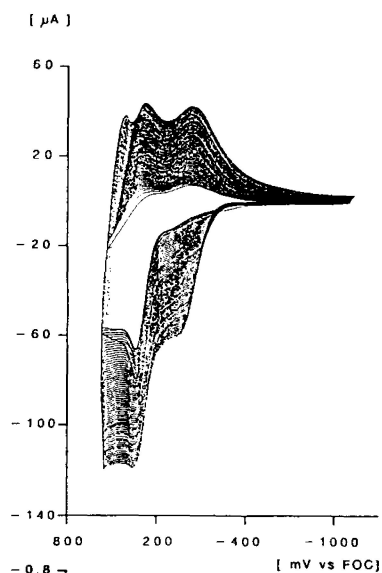


Abb. 7: Cyclovoltammogramm während des Polymerwachstums von 2a in AN/TBAHFP an Pt, $\nu = 250$ mV/s.

Abb. 8: Cyclovoltammogramm während des Polymerwachstums von 2b in AN/TBAHFP an Pt, $\nu = 250$ mV/s.

Abb. 9: Cyclovoltammogramm während des Polymerwachstums von 2c in AN/TBAHFP an Pt, $\nu = 250$ mV/s.

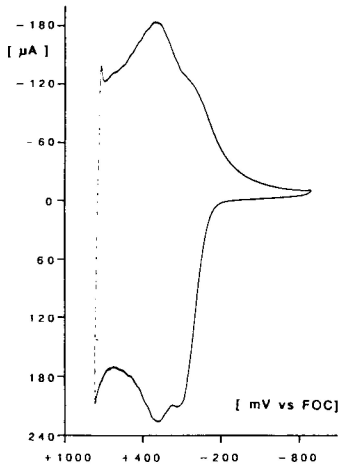


Abb.10: Cyclovoltammogramm des Polymerfilms aus 2a an Pt in monomer freier Lösung während der oxidativen Dotierung (AN/TBAHFP), $\nu = 250$ mV/s.

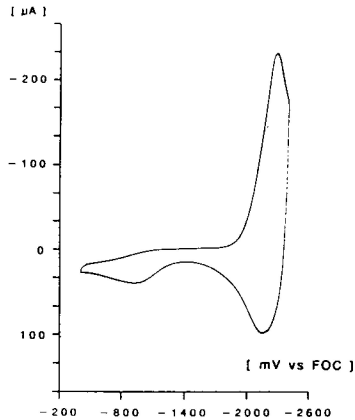


Abb.11: wie Abb.10, jedoch reduktive Dotierung

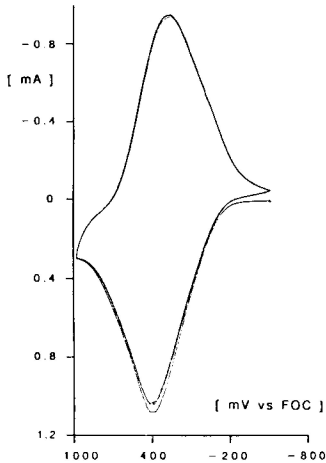


Abb.12: Cyclovoltammogramm des Polymerfilms aus 2b an ITO (Indiumoxid dotiert mit Zinnoxid) in monomerfreier Lösung während der oxidativen Dotierung (AN/TBAHFP), $\nu = 250$ mV/s

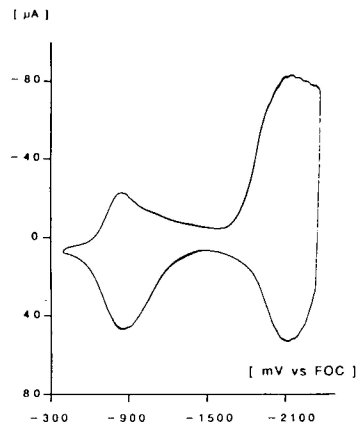


Abb.13: Cyclovoltammogramm des Polymerfilms aus 2b an Pt in monomerfreier Lösung während der reduktiven Dotierung (AN/TBAHFP), $\nu = 250$ mV/s

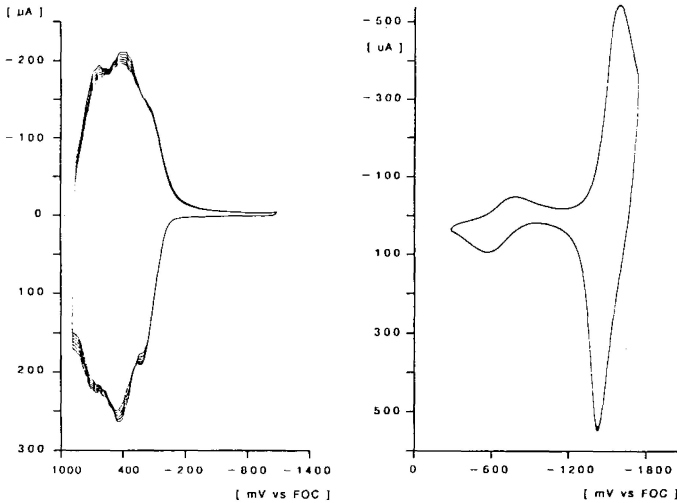


Abb.14: Cyclovoltammogramm des Polymerfilms aus 2c an Pt in monomerfreier Lösung während der oxidativen Dotierung (AN/TBAHFP), $\nu = 250 \text{ mV/s}$

Abb.15: wie Abb.14, jedoch reduktive Dotierung (AN/TBAHFP), $\nu = 250 \text{ mV/s}$

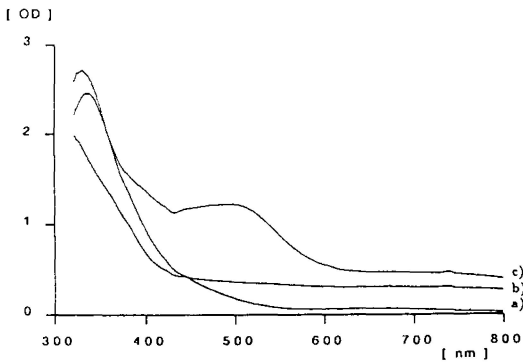


Abb. 16: UV/VIS-Spektroelektrogramm eines Polymerfilms aus 2c an ITO in AN/TMAP (Tetramethylammoniumperchlorat), TBAP (Tetrabutylammoniumperchlorat); a) neutraler Film, b) oxidativ dotiert bei +900 mV vs. FOC, c) reduktiv dotiert bei -1600 mV vs FOC.

6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Substituenten an C-2 in den monomeren Azulenen erlauben die Elektropolymerisation der Verbindungen. Die Bildung der Polyazulene erfolgt somit, wie bereits in einer früheren Arbeit von Bargon, Mohmand und Waltman/2/ gezeigt, über die Verknüpfung von C-1 und C-3. Polyazulene wurden ausgehend von drei 2-Arylazulenen 2 hergestellt. Diese Polyazulene werden durch eine weitere Oxidation leitfähig. Ein weiterer Befund ist, daß ebenfalls Zonen für die reduktive Beladung auftreten.

7. Finanzielle Förderung und Danksagung

Der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung. An den experimentellen Arbeiten war Frau M. Feuerer beteiligt, die Formelzeichnungen wurden teilweise von Frau G. Surek ausgeführt.

8. Literatur

/1/ Übersichtsartikel: R.J.Waltman, J. Bargon: *Can. J. Chem.* 64 (1986), 76; A. F. Diaz, J. Bargon in *Handbook of Conducting Polymers* (T.A.Skotheim, Ed.), Band 1, S. 81, M. Dekker, New York 1986.

/2/ G. Tourillon, F. Garnier: *J. Electroanal. Chem.* 135 (1982), 173; J. Bargon, S. Mohmand, R.J. Waltman: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 93 (1983), 279; S. Hayashi, S. Nakajima, K. Kaneto, K. Yoshino: *J. Phys. Soc. Jpn.* 55 (1986), 3995; T. Osaka, K. Naoi, T. Hirabayashi: *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987), 2645; S. Bruckenstein, J. W. Sharkey: *J. Electroanal. Chem.* 241 (1988), 211; R.J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon: *J. Electrochem. Soc.* 131(1984), 740; R.J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon: *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984), 1452; T. Hirabayashi, K. Naoi, T. Osaka: *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987), 758.

/3/ *Handbook of Conducting Polymers* (T.A.Skotheim, Ed.), Band 1 und Band 2, M. Dekker, New York 1986.

/4/ J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub: *Chem. Ber.* 120 (1987), 1747; J. Salbeck, J. Daub: *Dechema Monographien*, Band 112, S. 193, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988; R. Hahn, J. Salbeck, J. Daub: *Chimia* 42 (1988), 107; J. Daub, J. Salbeck: *Chem. Ber.*, im Druck.

/5/ Über chirale Elektronentransferverbindungen: J. Daub, J. Salbeck, I. Aurbach: *Angew. Chem.* 100 (1988) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27(1988) 291; J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub: *Dechema Monographien*, Band 112, S. 177, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.

/6/ Ausschnitte aus J. Salbeck: Dissertation Universität Regensburg, 1988 und A. Mirlach: Diplomarbeit, Universität Regensburg, in Planung.

/7/ Übersicht: J. Daub: *Chimia* 41 (1987), 52; A. Hasenhündl, K. M. Rapp, J. Daub: *Chem. Lett.* 1979, 597; J. Daub, G. Hirmer, L. Jakob, G. Maas, W. Pickl, E. Pirzer, K. M. Rapp: *Chem Ber.* 118 (1985), 1836.

/8/ J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz: *Chem. Ber.* 119 (1986), 2631; A. Bäuml, J. Daub, W. Pickl, W. Rieger: *Chem. Ber.* 118 (1985), 1857.

/9/ Vgl. T. Nozoe, K. Takase, S. Fukuda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971), 2210.

/10/ Vgl. hierzu zweites Zitat in /4/.

/11/ U. Edlund, B. Eliasson: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 950.

/12/ Mechanistische Deutung der elektrochemischen Oxidation von 1, siehe auch erstes Zitat in /4/.

/13/ T. Nozoe, S. Takekuma, M. Doi, Y. Matsubara, H. Yamamoto: *Chem. Lett.* 1984, 627; M. Pailer, H. Lobenwein: *Monatsh. Chem.* 102 (1971), 1558.

/14/ Vgl. auch zweites Zitat in /2/.