

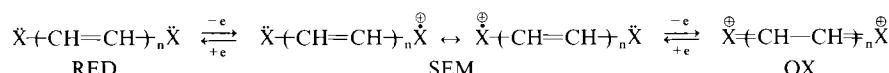
ANGEWANDTE CHEMIE

90. Jahrgang 1978
Heft 12
Seite 927–1018

Mehrstufige organische Redoxsysteme – ein allgemeines Strukturprinzip

Von Klaus Deuchert und Siegfried Hünig^[*]

Ein allgemeines Strukturprinzip für organische Verbindungen, die zur zweistufigen Elektronenübertragung befähigt sind, geht aus der folgenden Reaktionssequenz hervor:



Dabei können ein oder beide X durch Y[⊖] ersetzt sein. In diesen Systemen besitzt der radikalische Partner oft sehr große thermodynamische Stabilität. Wahl der Endgruppen X und Y, (teilweiser) Einbau des π-Systems in Ringe, Veränderung der Zahl der Vinylengruppen sowie Azasubstitution ermöglichen vielfältige Variationen. Durch dieses allgemeine Strukturprinzip lassen sich zahlreiche bekannte Verbindungen zusammenfassen und zugleich neue Redoxsysteme entwerfen. Die vorliegende Übersicht will seinen breiten Gültigkeitsbereich demonstrieren, auf seine Bedeutung für Wissenschaft und Technik hinweisen und einige Reaktionen beschreiben.

1. Reduktion und Oxidation – zwei wandelbare Begriffe

Oxidation und Reduktion gehören zu den chemischen Urphänomenen. Ihre begriffliche Erfassung hat Jahrhunderte gedauert, bis sie sich durch das „Phlogiston“¹¹, welches bei der Verbrennung *entweicht* und bei der Metallrückbildung wieder *aufgenommen* wird, erstmals unter einem einheitlichen Gesichtspunkt beschreiben ließen. Diese Vorstellungen hat bekanntlich erst *Lavoisier* ab 1774, fußend auf der Entdeckung des Sauerstoffs durch *Scheele* und *Priestley*, zu Fall gebracht. Seitdem galten Aufnahme und Entzug von Sauerstoff als Charakteristikum für Oxidations- und Reduktionsreaktionen. Diese enge Begriffsbildung hält sich selbst noch nach Entwicklung

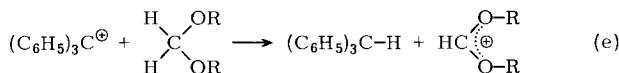
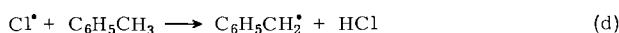
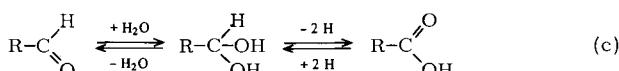
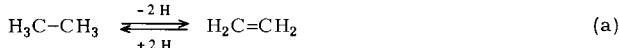
der Ionenlehre am Ende des vorigen Jahrhunderts. Nur zögernd werden die Begriffe Oxidation und Reduktion erweitert und schließlich als *Abgabe* und *Aufnahme* von Elektronen (besser: als *Übertragung*) definiert²¹ –, womit übrigens das „Phlogiston“ im neuen Gewande wieder erscheint.

Im Bereich der *Molekülchemie*, insbesondere der organischen Chemie, bleiben die Begriffe *Oxidation* und *Reduktion* weitgehend mit der *Aufnahme* bzw. *Abgabe* von *Sauerstoff* und der *Abgabe* bzw. *Aufnahme* von *Wasserstoff* verbunden.

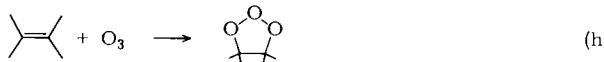
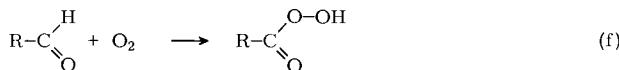
Der Sonderrolle des Wasserstoffs bei Reaktionen nach den Gleichungen (a) und (b) werden die Begriffe *Hydrierung* und *Dehydrierung* gerecht, die nach Gl. (c) sogar dann gelten, wenn die Gesamtreaktion formal in einer Abgabe bzw. Aufnahme von Sauerstoff besteht^[3].

Nicht nur die Reaktionen mit molekularem Wasserstoff, sondern auch die Übertragung von H-Atomen [Gl. (d)] oder Hydrid-Ionen [Gl. (e), vgl. auch $\text{NAD}^{\oplus} + \text{H}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{NADH}^{[4]}$] fallen unter diese Begriffe.

[*] Dr. K. Deuchert, Prof. Dr. S. Hünig
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

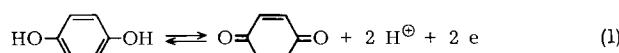
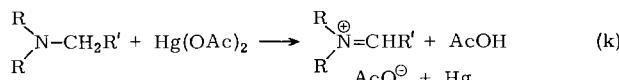
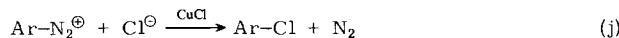
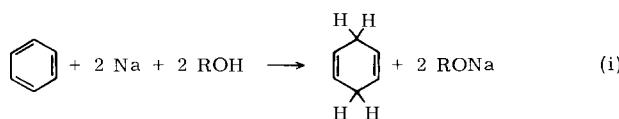


Diesen Wasserstoffübertragungen stehen als „wahre Oxidationen“ nur wenige Reaktionen mit Tripletts- oder Singulett-Sauerstoff [Gl. (f) und (g)]^[5] sowie mit Ozon [Gl. (h)] gegenüber.



In allen diesen Fällen erscheint es nicht sinnvoll, die Elektronenübertragung getrennt von der Elementübertragung zu betrachten.

Dennoch ist jeder einzelne Fall zu prüfen, denn bei den Reaktionen nach den Gleichungen (i)^[6], (j)^[7] und (k)^[8] – die formal den bisher besprochenen Reaktionen gleichen – findet bekanntlich zuerst die Elektronenübertragung statt, gefolgt von rascher Bindungsbildung und -lösung. Für die Umwandlung Hydrochinon \rightleftharpoons Chinon [Gl. (l)] sind die Geschwindigkeiten der Protonen- und der Elektronenübertragung genau bekannt^[9].



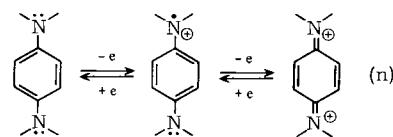
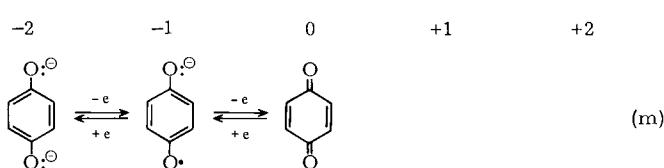
An organischen Verbindungen treten Redoxvorgänge als reine Elektronenübertragung erst dann in Erscheinung, wenn keine Bildung oder Lösung von Elektronenpaar-Einfachbindungen erforderlich ist. Dabei ist grundsätzlich mit der stufenweisen Übertragung jeweils eines Elektrons zu rechnen. Die vorliegende Übersicht will zeigen, daß solche mehrstufigen Elektronenübertragungen bei organischen Verbindungen häufiger sind als vielfach angenommen wird.

Im folgenden soll zunächst das STRUKTURPRINZIP von Verbindungen gezeigt werden, bei denen mehrstufige Elektronenübertragungen zu erwarten sind. Im Anschluß daran soll dieses allgemeine Strukturprinzip an einer größeren Anzahl scheinbar zusammenhangloser Beispiele erläutert werden.

2. Zweistufige Redoxsysteme mit gleichartiger Grundstruktur

2.1. Ableitung eines allgemeinen Strukturprinzips

Zweistufige Redoxsysteme mit stabilem Radikalion haben die Chemiker fast 50 Jahre lang unerkannt benutzt, denn die von Wurster 1879 entdeckten Farbsalze^[10] wurden erst 1925 von Weitz (durch Molekulargewichtsbestimmung!^[11]) als Radikalkationen im System der Gl. (n) erkannt. Das bei der Reduktion von Chinonen zunächst entstehende Radikalanion („Semichinon“) wurde wegen der Komplikation der Chihydrongbildung sogar erst 1938 von Michaelis^[12] im Redoxsystem der Gl. (m) nachgewiesen.



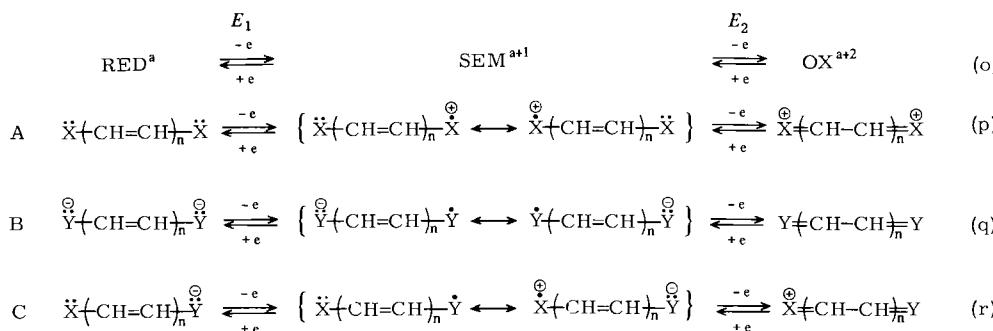
Hier wie im folgenden wird das Radikalion der Übersichtlichkeit halber mit fixiertem Einzelelektron gezeichnet, obwohl dessen starke Delokalisation die Stabilität derartiger Radikalionen mitbedingt, worauf Weitz bereits nachdrücklich hingewiesen hat^[11, 13]. Von ihm stammt auch die Ableitung einer allgemeinen Struktur, bei welcher die Existenz stabiler Radikalionen zu erwarten ist^[11, 13]. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen läßt sich das folgende Strukturprinzip entwickeln:

Reversible Redoxreaktionen unter Übertragung von zwei Elektronen in zwei getrennten Schritten (Stufen) sind an Verbindungen zu erwarten, bei denen die Endgruppen X und Y in der reduzierten Form (RED)

1. über ungebundene Elektronenpaare oder π -Systeme verfügen^[14, 15] und
2. über Vinylengruppen ($n=0, 1, 2, \dots$) miteinander verbunden sind.

Diese in den Gleichungen (p) bis (r) gezeigten Strukturen besitzen auf den Stufen RED und OX weitgehend „lokalisierte“ π -Systeme. Auf der Stufe SEM hingegen ist das Einzelelektron stark delokalisiert. Man wird also nach Gl. (o) (a=Ladung der Verbindung) von der Form SEM folgendes erwarten dürfen:

1. Eine messbare thermodynamische Stabilisierung des Radikalions im Vergleich zu ähnlichen Radikalsystemen, bei denen das ungepaarte Elektron nicht delokalisiert ist, und 2. als Folge der Delokalisation des Radikalelektrons eine besonders langwellige UV/VIS-Absorption.



Die Systeme A und B unterscheiden sich lediglich durch zwei Ladungen, ansonsten sind sie iso- π -elektronisch. Das Radikal SEM erscheint bei A als Kation, bei B als Anion.

Durch „Kreuzung“ der Systeme A und B läßt sich formal das System C gewinnen. Dabei werden die Stufen RED und OX zu Mono-anionen bzw. -kationen, während SEM ein neutrales Radikal wird. Derartige Radikale sieht Katritzky^[16] als „merostabilisiert“ an, wobei er die Radikale in den Systemen A, B und C zu Cyanin-, Oxonol- bzw. Merocyanin-Farbstoffen in Beziehung setzt. Wegen ihrer Unsymmetrie (dipolare Grenzform) dürfte den Radikalen des Systems C eine geringere Stabilität zukommen als den vergleichbaren Radikalionen der Systeme A und B. Alle drei Redoxsysteme regen zu zahlreichen Variationen an:

1. Variation von X und Y (N-, O-, S-, P-, π -Systeme),
2. Variation der Zahl der Vinylengruppen ($n=0, 1, 2, \dots$),
3. Variation der Vinylengruppen durch Einbau in Ringsysteme:

 - a) beide Endgruppen stehen außerhalb des Ringsystems,
 - b) beide Endgruppen sind Teil der Ringsysteme,
 - c) eine Endgruppe ist Teil der Ringsysteme, und

4. Azasubstitution von Methingruppen.

Alle diese Variationen werden in den folgenden Abschnitten anhand von Beispielen aus möglichst unterschiedlichen Verbindungsklassen behandelt. Auf diese Weise soll deutlich werden, daß das allgemeine Strukturprinzip einen weiten Gültigkeitsbereich umfaßt und scheinbar zusammenhanglose Einzelfunde sinnvoll zu ordnen vermag.

Die behandelten Systeme werden im folgenden als Radikalstufe SEM gezeichnet. Sind auch die Stufen RED und OX bekannt, wird dies unter der Formel vermerkt. Diese Oxidationsstufen wurden entweder isoliert oder durch spektroskopische (NMR, UV/VIS, ESR) und elektrochemische Methoden (Polarographie, cyclische Voltammetrie) nachgewiesen. Soweit bekannt, ist die aus den Redoxpotentialen nach Gl. (s) bestimmte Semichinonbildungskonstante K [Gl. (t)] angegeben.

$$E_1 - E_2 = 0.059 \log K \quad (\text{V}, 25^\circ\text{C}) \quad (\text{s})$$

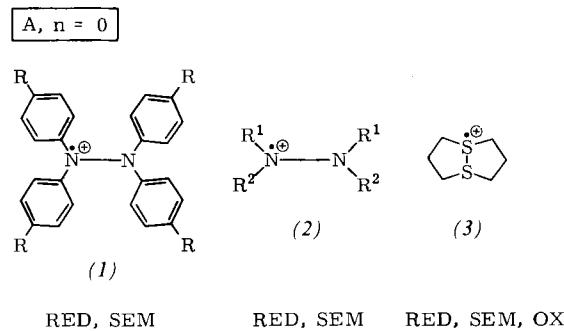
$$K = [\text{SEM}]^2 / [\text{RED}][\text{OX}] \quad (\text{t})$$

K beschreibt quantitativ die *thermodynamische* Stabilität des Radikals SEM innerhalb des Redoxsystems; die sehr unterschiedliche kinetische Stabilität (Persistenz) von SEM läßt sich nicht voraussehen.

2.2. Offenkettige, vinyloge Redoxsysteme

Alle Redoxsysteme vom Typ A-C [Gl. (p)-(r)], bei denen weder die Endgruppen noch die Vinylengruppen einem cyclischen π -System angehören, werden als „offenkettig“ bezeichnet.

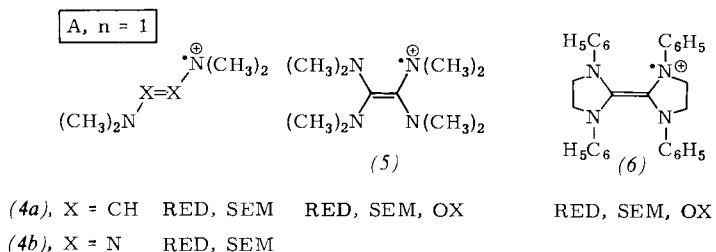
Hierzu gehören auch Systeme mit $n=0$, bei denen also die Endgruppen direkt miteinander verknüpft sind. Mit Stickstoff als Endgruppe liegen demnach Hydrazin-Derivate vor. Es ist sicherlich kein Zufall, daß Weitz bereits 1927^[17a] die ersten Hydrazinium-Salze (1) (Typ A, $n=0$) isoliert hat.



Zweifellos tragen die Arylgruppen zur Stabilisierung bei^[17b], denn die kurzlebigen Tetraalkylhydrazinium-Ionen (2) sind nur über ESR-Spektren und die Potentiale RED/SEM nachweisbar. Die reversible Weiteroxidation zum Dikation OX²⁺ ist bisher nicht gelungen^[18-20]. Der Energieaufwand ist offenbar wegen der Nachbarschaft der Ladungen zu hoch.

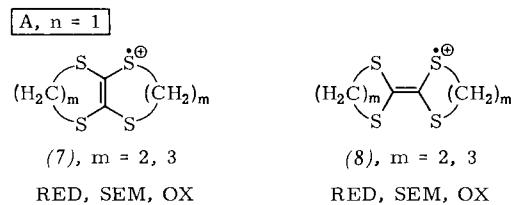
Formal läßt sich hier 1,5-Dithiacyclooctan eingliedern, das von Nitrosyltetrafluoroborat unter S-S-Verknüpfung zum langlebigen Radikalkation (3) oxidiert wird^[21]. Überschüssiges Oxidationsmittel erzeugt sogar das zugehörige Dikation^[21].

Vom Typ A, $n=1$, sind neben Derivaten des Vinylendiamins (4a)^[22a] sowie des Tetramethyltetrazens (4b)^[22b] vor allem Derivate des Vinylentetramins (5)^[23] und (6)^[24] eingehend untersucht worden. Hier verlängern Phenylgruppen ebenfalls die Lebensdauer der Radikalstufe SEM.

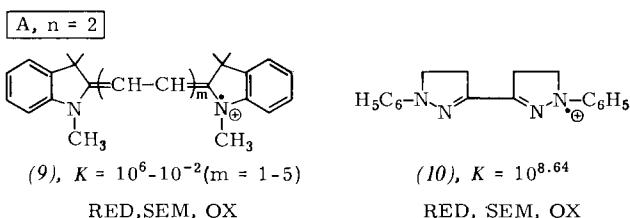


Auch Schwefel eignet sich als Endgruppe^[25], denn bei zweistufigen Oxidationen durch rasche cyclische Voltammetrie sind die isomeren Violene (7) und (8) glatt nachweisbar. Bei längerer Elektrolyse werden jedoch nur die Radikalkatio-

nen (8) erhalten; (7) lagert sich vermutlich über die Stufe OX in (8) um^[26].

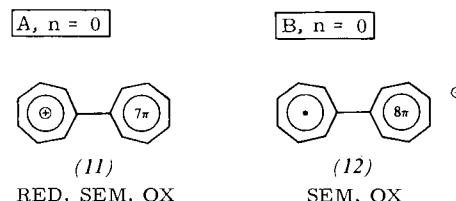


Das Beispiel (9), m=1^[27], ist als offenketiges Redoxsystem vom Typ A, n=2, zu betrachten, da die fünfgliedrigen Ringe, in die die Endgruppen eingebaut sind, die Konjugation der Vinylengruppen nicht beeinflussen können.

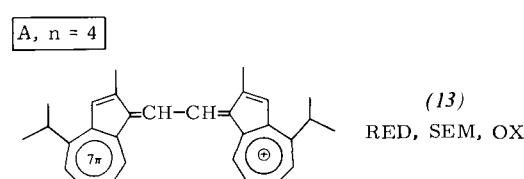


Als Diaza-Verbindung vom Typ A, n=2, kann das Bipyrazolinyl-Derivat (10)^[28] angesehen werden. (10) ist bisher das einzige Beispiel einer Bis-aza-Substitution in direkter Nachbarschaft der Endgruppen. Bei (9) und (10) tragen die aromatischen Gruppen zweifellos zur thermodynamischen Stabilität der Stufe SEM bei. So findet sich in (9), m=1, etwa 20 % der Spindichte im anellierten Benzolring^[27b]. Der Einfluß mehrerer Vinylengruppen ist an (9), m=1-5, genau untersucht worden^[27a].

π -Systeme als Endgruppen sind besonders wirksam, wenn auf den Stufen RED oder OX cyclische Systeme mit hoher Stabilisierungsenergie erzeugt werden. So ergibt die Oxidation von Heptafulvalen zunächst das Radikalkation (11)^[29], das zum Typ A, n=0, gerechnet werden kann. Allerdings ist Hepta-

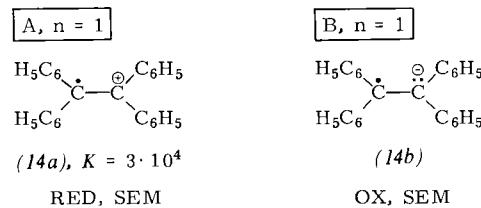


fulvalen auch reduzierbar – mit Kalium sogar dreistufig^[29b, 30]. Ob das symmetrische Radikal anion noch als (12) registriert werden darf^[29b], sei dahingestellt. Betrachtet man Azulen als einen Sonderfall des Tropolidens, so erscheint die recht stabile Form SEM (13)^[31] als Vinyloges von (11). Formal könnte (13) auch als System A, n=4, eingestuft werden.

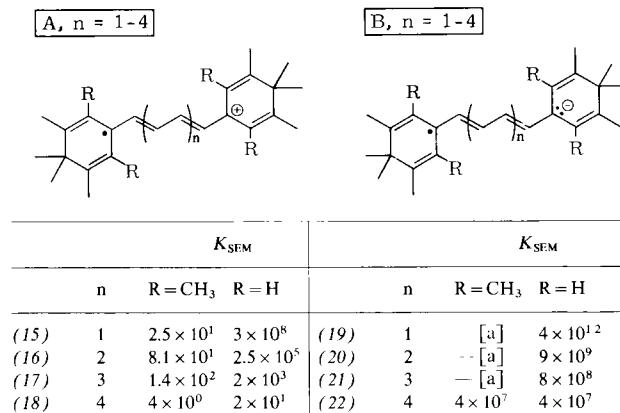


Im Tetraphenylethylen lassen sich die Phenylgruppen als Endgruppen ansehen. Die zweistufige Oxidation durchläuft

das Radikalkation (14a)^[32a]; die Reduktion führt zum roten Radikal anion (14b) (ESR)^[32b].

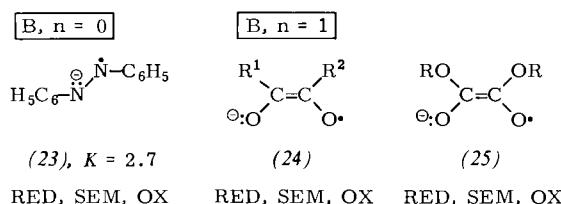


Eine Sonderstellung nehmen Polyene mit gekreuzt-konjugierten Doppelbindungen als Endgruppen ein. Diese Polyene lassen sich polarographisch nicht nur zweistufig oxidieren, sondern auch zweistufig reduzieren, ohne daß eine zusätzliche Stabilisierung durch cyclische Konjugation möglich ist^[33]. Damit gehören sie sowohl dem Typ A als auch dem Typ B an, mit (15), (16), (17), (18) bzw. (19), (20), (21), (22) als Radikal anionen^[34]. Wahrscheinlich kommt dem Pentadienylkation, -radikal und -anion eine wichtige Rolle für die Stabilisierung der Radikal anionen zu^[35]. Die Störung der Koplanarität dieser Systeme durch R=CH₃ führt zu einer drastischen Senkung der Stabilität der Radikal anionen.



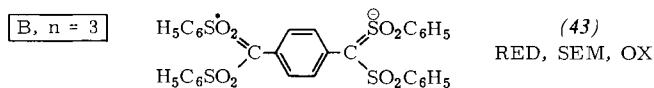
[a] Nur OX/SEM reversibel.

Beim Typ B der offenketigen Redoxsysteme finden sich ebenfalls altbekannte Verbindungen wieder. Mit n=0 ist als einfaches System das Dianion des Azobenzols (RED) und das Azobenzol (OX) zu nennen, dessen mittlere Oxidationsstufe SEM als planares Radikal anion (23)^[36] vorliegt.

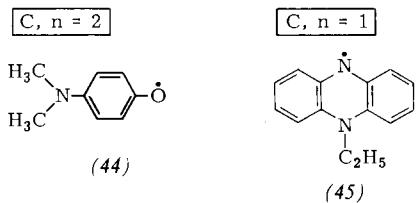


Auch die sehr leichte Bildung der Semidione (24) durch Oxidation von α -Hydroxyketonen oder Reduktion von 1,2-Diketonen wird verständlich, wenn man sie als Beispiele des Typs B, n=1, mit Sauerstoff als Endgruppe auffaßt. Über diese Stoffklasse liegt umfangreiches Material vor^[37], wobei die ESR-Spektren zur Klärung von E/Z-Isomeren und zur Konformationsanalyse alicyclischer Systeme ausgenutzt wurden. Für die von Oxalsäureestern abgeleiteten Bisalkoxy-semidione (25) gilt Ähnliches^[38].

Selbst der Sulfonylrest eignet sich als Endgruppe für derartige zweistufige Redoxsysteme, wie (43) zeigt. Bei diesem System werden vermutlich auch d-Orbitale des Schwefels benutzt^[59].



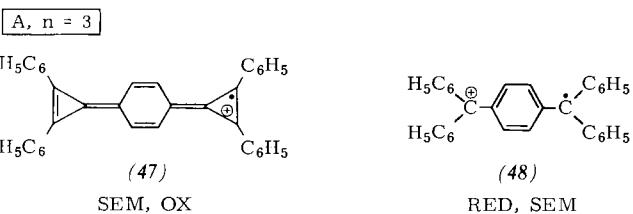
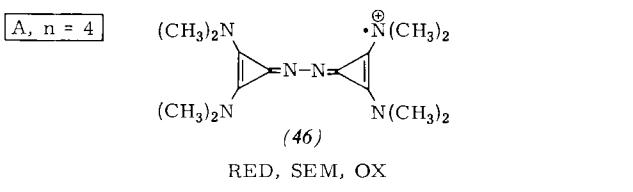
Zum Typ C (RED) lassen sich 4-Aminophenolat und seine Derivate rechnen. Von den zugehörigen Neutralradikalen, z. B. (44)^[60], liegen ausführliche ESR-Untersuchungen vor. Auch das lange bekannte Phenazylradikal (45) gehört hierher^[61].



2.3.2. Zweistufige Redoxsysteme vom inversen Wurster-Typ

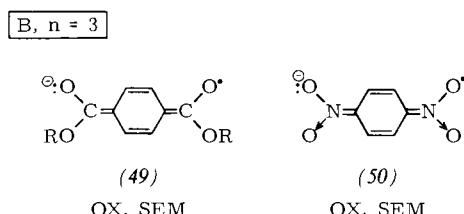
Als *inverser Wurster-Typ* werden zweistufige Redoxsysteme bezeichnet, bei denen die Endgruppen außerhalb eines cyclischen π -Systems stehen, das in der oxidierten Form aromatischen Charakter besitzt.

Cyclopropenylium-Ionen als aromatische Gruppen erfüllen formal die genannten Bedingungen. Das sehr stabile Radikalkation (46) ist an den Dreiringen mit $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen substituiert^[62, 63]. Weniger günstig sind die Verhältnisse beim Radikalkation (47), bei dem die Dreiringe als Endgruppen fungieren. Unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen lässt sich (47) jedoch durch reversible Reduktion des entsprechenden Dikations erzeugen^[64].

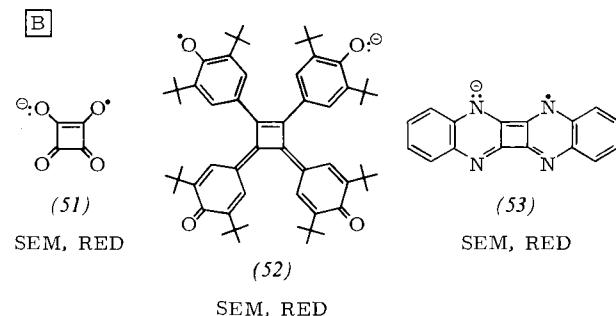


(48) ist ein weiteres Radikalkation^[30, 65], das sich von einem Kohlenwasserstoff ableitet.

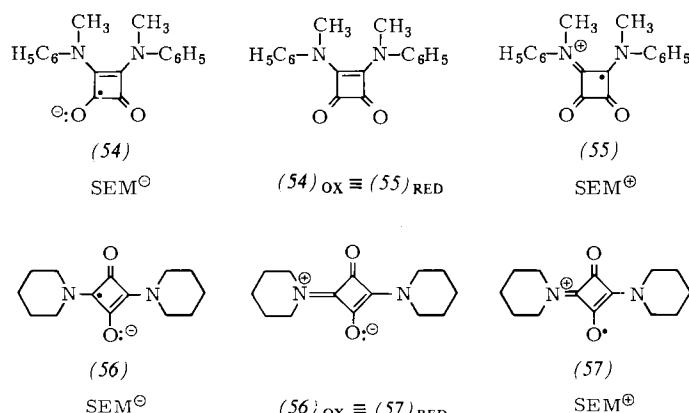
Diesen zweistufigen kationischen Redoxsystemen vom allgemeinen Typ A stehen anionische vom Typ B gegenüber, für die (49)^[38, 66] und (50)^[67] als charakteristische Beispiele gelten können.



Sieht man Cyclobutadien-Dikationen, die mit Donorgruppen substituiert sind, als aromatische Gruppen an, so lässt sich z. B. das Quadratsäure-Dianion als zweistufiges Redoxsystem vom Wurster-Typ verstehen. Das entsprechende Radikalanion (51) kann polarographisch nachgewiesen werden^[68]. Als Phenologes von (51) ist (52) ein recht stabiles Radikalanion in einem zweistufigen Redoxsystem^[69]. Ersatz des Sauerstoffs in (51) durch Stickstoff im Sinne von (53) führt zu einem Radikalanion ungewöhnlich hoher Stabilität ($K = 2 \cdot 10^{15}$)^[70].



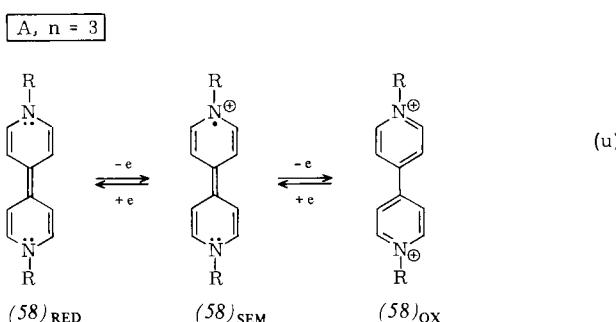
Zum Vergleich mit den bisher betrachteten allgemeinen Redox-Typen seien die 1,2- und 1,3-Quadratsäurediamide aufgeführt. Einige dieser Neutralverbindungen lassen sich sowohl einstufig reduzieren als auch oxidiieren, wie die Beispiele (54)/(55) und (56)/(57) zeigen^[70, 71].



2.3.3. Zweistufige Redoxsysteme vom Weitz-Typ

Als *Weitz-Typ* werden zweistufige Redoxsysteme bezeichnet, bei denen die Endgruppen Teil eines cyclischen π -Systems sind, das in der oxidierten Form aromatischen Charakter besitzt.

Weitz hat als erster die lange umstrittene Reduktion bisquarärrer 4,4'-Bipyridiniumsalze (58)_{OX} („Viologene“) zu violetten Lösungen, die sich bei stärkerer Reduktion wieder entfärbten,



als zweistufige Einelektronen-Übertragung [Gl. (u)] erkannt^[72, 11b].

Die systematischen Untersuchungen der letzten Jahre über den Weitz-Typ erfordern einen gesonderten Fortschrittsbericht^[73]. Hier seien nur einige Beispiele angefügt. Als einfachste Systeme haben sich die Radikalkationen (59)–(62)^[74–77] sowie das Radikal anion (63)^[78] fassen lassen.

A, n = 1



(59), X = NH; (60), X = NC₂H₅; (61), X = O; (62), X = S

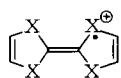
B, n = 1



(63)

Von weitreichendem Interesse sind die vom Tetrathio-^[79, 80] und Tetraselenofulvalen^[81] abgeleiteten stabilen Radikalkationen (64) bzw. (65) (vgl. Abschnitt 4). Die Vinylogenen (66) wurden kürzlich ebenfalls synthetisiert^[82].

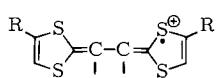
A, n = 1



(64), X = S; (65), X = Se

RED, SEM

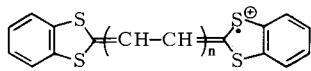
A, n = 2



RED, SEM

Auch die Benzoderivate (67)^[80] und (68)^[83] bilden stabile Radikalkationen.

A, n = 1, 2

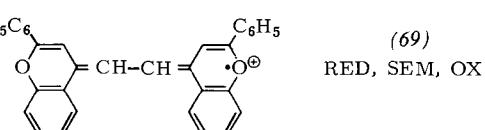


(67), n = 0; (68), n = 1

RED, SEM

Vinyloge Bisflavyliumsalze existieren ebenfalls als zweistufige Redoxsysteme, z.B. mit (69) als tiefblauem Radikalkation^[84].

A, n = 4

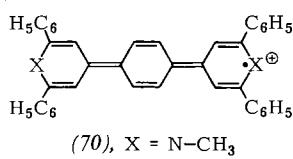


(69)

RED, SEM, OX

Eine Sonderstellung nehmen die Weitz-Systeme mit zwischengeschalteten p-Phenylengruppen ein, da diese ihren aromatischen Zustand in Abhängigkeit von der Länge des Systems entweder auf der Stufe OX [(70)^[85], (71)^[85], (72)^[86]] oder RED [(73), (74), (75)^[86]] erreichen.

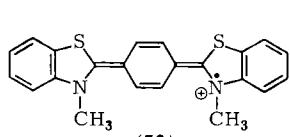
A, n = 5



(70), X = N-CH₃
(71), X = O

RED, SEM, OX

A, n = 3

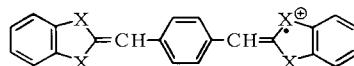


(72)

RED, SEM, OX

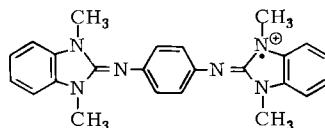
Demgemäß lassen sich (70)–(72) relativ leicht oxidieren, (73)–(75) hingegen leicht reduzieren. (76) ist ein thia-analoges Beispiel^[86].

A, n = 4



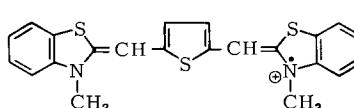
(73), X = N-CH₃
(74), X = S

RED, SEM, OX



(75)

RED, SEM, OX

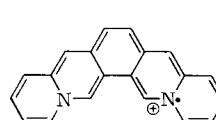


(76)

RED, SEM, OX

Schließlich gehören auch Heteroarene mit Brückenkopf-N-Atomen wie (77) zum Weitz-Typ^[87].

A

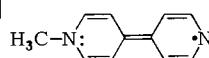


(77)

RED, SEM, OX

In einigen Fällen ist der allgemeine Redox-Typ C mit neutralem Radikal als mittlerem Glied auch als Weitz-Typ verwirklicht. (78) zeigt ein Beispiel^[88]. Infolge der geringen Symmetrie ist die Stabilität der Radikale im Vergleich zu (58) sowohl thermodynamisch als auch kinetisch stark herabgesetzt.

C, n = 3



(78)

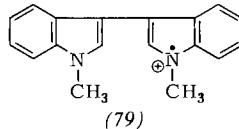
RED, SEM, OX

2.3.4. Zweistufige Redoxsysteme vom inversen Weitz-Typ

Als *inverser Weitz-Typ* werden zweistufige Redoxsysteme bezeichnet, bei denen (a) die Endgruppen Teil eines cyclischen π -Systems sind, das (b) in der reduzierten Form aromatischen Charakter besitzt.

Dieser Typ ist früher als „Hybrid-Typ“ bezeichnet worden, weil das Strukturmerkmal (a) des Weitz-Typs mit der Eigenschaft (b) des Wurster-Typs verknüpft ist. Als Beispiele sind vor allem Derivate des Indols und Indazols zu nennen. So liefert z.B. 1,1'-Dimethyl-3,3'-biindol, von dem inzwischen vier Vinyloge bekannt sind^[89], das stabile Radikalkation (79)^[89]. Für das azavinyloge Indazolderivat (80) gilt Entsprechendes.

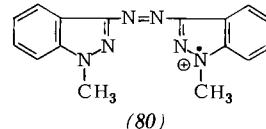
A, n = 2



(79)

RED, SEM, OX

A, n = 3

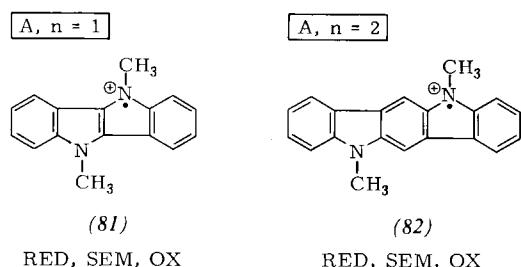


(80)

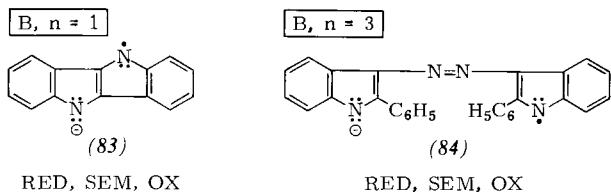
RED, SEM, OX

Die anellierten Indolringe im *N,N'*-Dimethylindoloindol besitzen die gleichen Strukturvoraussetzungen, so daß das sehr stabile Radikalkation (81) erzeugt werden kann^[90]. Das

verwandte Radikalkation (82) könnte auch dem Wurster-Typ zugerechnet werden^[90].



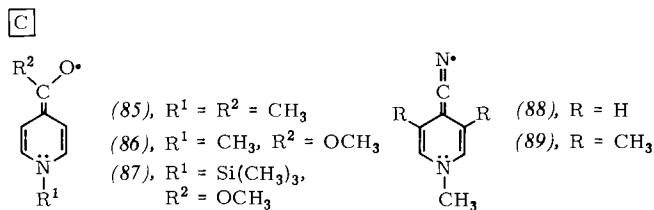
Der allgemeine Typ B ist hier ebenfalls verwirklicht, wie die stabilen Radikal-anionen (83)^[90] und (84)^[91] zeigen.



2.3.5. Zweistufige Redoxsysteme vom semi-Weitz-Typ

Als semi-Weitz-Typ werden zweistufige Redoxsysteme bezeichnet, bei denen nur eine Endgruppe Teil eines cyclischen π-Systems ist, das in der oxidierten Form aromatischen Charakter besitzt.

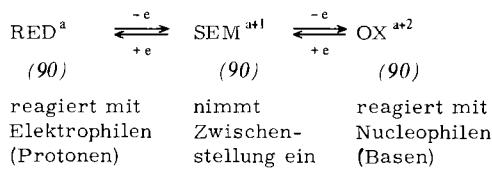
Dieses Strukturprinzip scheint bisher als allgemeiner Redox-Typ C verwirklicht zu sein. Die neutralen Radikale leiten sich vorwiegend von 4-substituierten Pyridinen ab [(85)–(87)][^{16, 92a}]. (87) ist grün.



Während (86) eine blaue, destillierbare feste Substanz ist, sind von (88) nur die Lösungen in Tetrahydrofuran tagelang haltbar. In Acetonitril dimerisiert (88) leicht unter Abstoßung der Cyanogruppen zum Weitz-System (58). (89) wird durch die *o*-ständigen Methylgruppen stabilisiert^[92b].

3. Reaktionen zweistufiger Redoxsysteme

Wegen des äußerst raschen Elektronentransfers^[9, 73, 93] stehen alle drei Formen des Redoxsystems (90) [vgl. Gl. (o)] für Reaktionen zur Verfügung, auch wenn im Gleichgewicht eine oder zwei der Oxidationsstufen nur in minimalen Konzentrationen vorliegen.

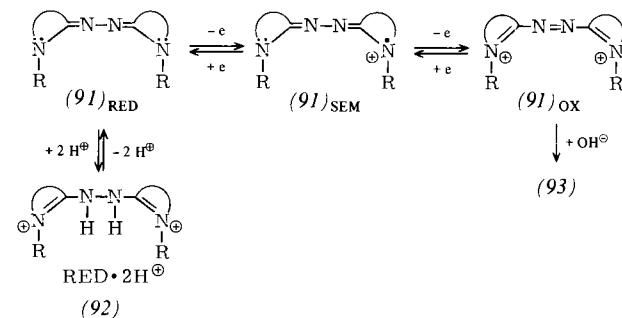


Da die Form RED unverbundene Elektronenpaare besitzt, ist sie grundsätzlich gegen Elektrophile (Protonen!) empfind-

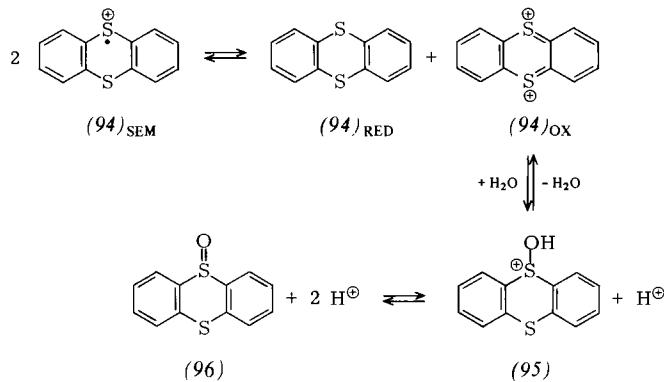
lich, und zwar um so stärker, je mehr negative Ladungen RED trägt und je negativer die Potentiale RED/SEM liegen.

Entsprechend muß die Form OX, die über zwei Elektronen weniger verfügt, grundsätzlich mit Nucleophilen (Basen!) reagieren können, und zwar um so leichter, je mehr positive Ladungen OX trägt und je positiver die Potentiale SEM/OX liegen.

Als Beispiel seien die Redoxsysteme (91) genannt. Entsprechend der Semichinonbildungskonstante $K = 10^6\text{--}10^{10}$ [siehe Gl. (t)] enthalten die Lösungen der violetten bis blauen Radikalkationen (91)_{SEM} nur Spuren von (91)_{RED} und (91)_{OX}. Dennoch verschwindet auf Zusatz von Säure die Radikalfarbe sofort: Es entstehen 50 % RED·2H[⊕] (92) und 50 % (91)_{OX}. Der Farbumschlag ist beim Neutralisieren vollständig reversibel und von dem eines Säure-Base-Indikators mit dem Auge nicht zu unterscheiden^[94]. Hydroxid-Ionen entziehen durch Angriff auf (91)_{OX} das Radikalkation (91)_{SEM} ebenfalls dem Gleichgewicht. Dabei entstehen 50 % (91)_{RED} und undefinierte Zersetzungprodukte (93) von (91)_{OX}^[95].

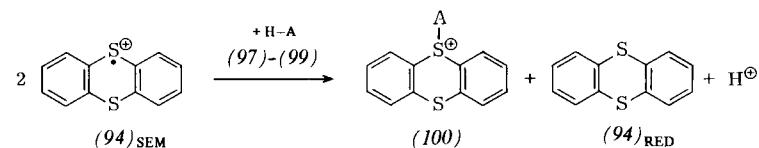


Besonders aufschlußreich sind die zahlreichen Versuche mit dem in Substanz eingesetzten Thianthren-Radikalkation (94)_{SEM}^[48]. Die stark positiven Potentiale $E_1 = 1.23 \text{ V}$ und $E_2 = 1.74 \text{ V}$ ($K = 4.4 \cdot 10^8$)^[96] zeigen bereits, daß (94)_{SEM}, vor allem aber (94)_{OX}, gegen Nucleophile sehr empfindlich sein muß. (94)_{SEM} hält sich nur in hochgereinigten, nichtbasischen Solventien^[97]; das Dikation (94)_{OX} ist nur in 100proz. Schwefelsäure beständig^[98]. Mit Wasser geht es über (95) in Thianthren-5-oxid (96) über, aus dem durch Rückreaktion (94)_{OX} entsteht. Infolgedessen läßt sich aus äquimolaren Mengen (94)_{RED} und (96) mit starken Säuren glatt (94)_{SEM} gewinnen^[99]. Auch (94)_{SEM} reagiert mit Wasser zu 50 % (94)_{RED} und 50 % (96), wobei die Kinetik anzeigt, daß das Nucleophil an (94)_{OX} angreift^[100].



Auch die C- und N-Nucleophile (97)^[101, 102], (98)^[103] und (99)^[104, 105] verbinden sich mit dem Thianthren-Schwefel, und zwar zu (100). Da keine radikalischen Produkte entstehen,

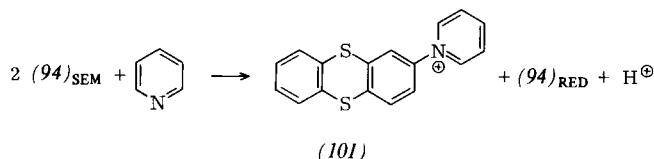
gilt durchweg die im Formelschema angegebene Stöchiometrie.



(97), $H-A = H-CH(R')-C=O$; (98), $H-A = H-\text{Ar}-R$ ($R = OCH_3, OH, NH_2$);

(99), $H-A = H-NHC(CH_3)_3$

Eine plausible Ausnahme bildet Pyridin, das nach der gleichen Stöchiometrie zu (101) reagiert^[106]:



Bei jedem Einzelfall ist dabei sorgfältig der Mechanismus zu prüfen. Während (101) sehr wahrscheinlich über (94)_{OX} entsteht^[106], greifen die Nucleophile (98) unmittelbar (94)_{SEM} an^[107].

4. Anwendungen zweistufiger Redoxsysteme

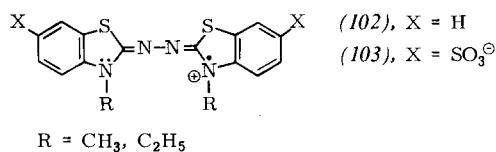
Aus den Beispielen wird deutlich, wie vielfältig sich das in den Gleichungen (p) bis (r) vorgestellte allgemeine Strukturprinzip abwandeln lässt. Damit sind Systeme zugänglich, die sich außerordentlich stark unterscheiden hinsichtlich der Lage der Redoxpotentiale E_1 und E_2 , der thermodynamischen und kinetischen Stabilität der Partner RED, SEM, OX, der UV/VIS-Absorption der Partner RED, SEM, OX, der Empfindlichkeit gegen Säuren und Basen^[108] und der Löslichkeit in verschiedenen Solventien.

Nimmt man hinzu, daß die Form SEM stets die bei weitem längstwellige Absorption aufweist und die Elektronenübertragung diffusionskontrolliert erfolgt^[9, 108], so bieten sich diese Redoxsysteme an als Redoxindikatoren, als Elektronenacceptoren oder -donoren, als Katalysatoren für Elektronenübertragungen, als lichtempfindliche Systeme und als Elektronenleiter.

Von diesen Anwendungsmöglichkeiten haben einige bereits technische Bedeutung erlangt, andere sind vielversprechend.

4.1. Redoxindikatoren

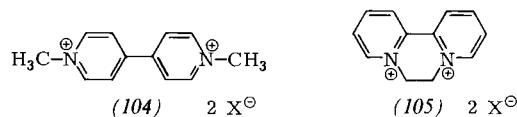
Bei der cerimetrischen Oxidation von Metall- und Komplexionen eignet sich das blaßgelbe (103)_{RED} gut als reversibler Redoxindikator^[109]. Die bei bromometrischen Methoden übliche Indikation des Äquivalenzpunktes durch oxidative Zersetzung eines Azofarbstoffs läßt sich vorteilhaft durch die reversible Bildung des violetten Radikalions (102) oder (103) ersetzen, z. B. bei der Titration von Ascorbinsäure^[110].



Die Anwendung solcher Redoxsysteme für (automatisierte) biochemische Analysenverfahren könnte lohnend sein.

4.2. Herbicide

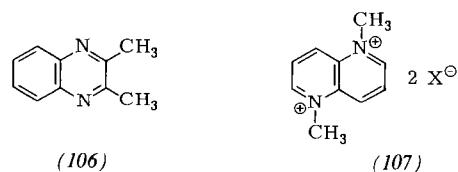
Die Herbicide Paraquat[®] (104) und Diquat[®] (105)^[111], welche bei Belichtung auf die grünen Teile aller Pflanzen wirken, haben inzwischen umfangreiche Anwendung gefunden. Sie entziehen der Pflanze die Primärenergie für die Photosyn-



these, indem sie Elektronen absangen und damit die Photophosphorylierung unterbinden^[112]. Ihre Wirkung ist u.a. an einen engen Potentialbereich ($E_2 = -0.3$ bis 0.5 V/gesättigte Kalomel-Elektrode) gebunden^[113]. Verbindungen dieser Art werden auch zum Studium der Photosynthese verwendet^[114].

4.3. Redoxkatalysatoren für photographische Zwecke

Redoxkatalysatoren werden in der Photographie hauptsächlich zur Aktivierung von Entwicklern verwendet. So kann man die Silberhalogenidreduktion bei den üblichen photographischen Verfahren durch Weitz-Systeme wie (104) und (105) beschleunigen^[115]. Auch für die Oxidation elementaren Silbers beim Silberfarbleichverfahren eignen sich nicht nur die lange bekannten Chinoxaline^[116] wie (106) (Typ B), sondern auch Weitz-Systeme wie (107)^[117] (Typ A) als Redoxkatalysatoren.



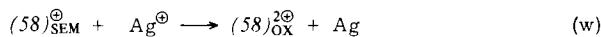
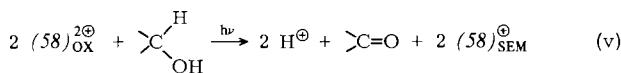
Auch Verbindungen, welche die Sensibilisierung^[118] oder Desensibilisierung^[119] von photographischem Material bewirken, werden durch Redoxkatalysatoren vom Weitz-Typ, z. B. (104) und (105), aktiviert.

4.4. Bilderzeugung mit zweistufigen Redoxsystemen

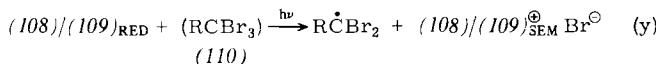
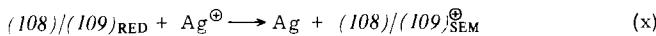
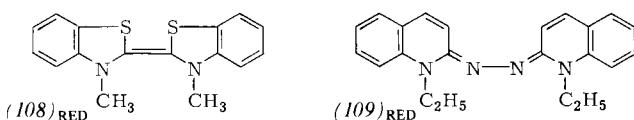
4.4.1. Photographische Systeme

Ein in einer vernetzten Polyvinylalkoholschicht gelöstes Bi-pyridylsalz (58)_{OX} vom Weitz-Typ wird, wie für primäre und sekundäre Alkohole schon länger bekannt^[120], durch den Alkohol beim Belichten ($\lambda < 360$ nm) zum Radikalzustand (58)_{SEM} reduziert [Gl. (v)]. Beim Nachbehandeln mit einer Silbersalzlösung reduziert (58)_{SEM} die Silberionen zu Silber

[Gl. (w)], das als Keim für eine anschließende physikalische Entwicklung der photographischen Negative dient^[121].

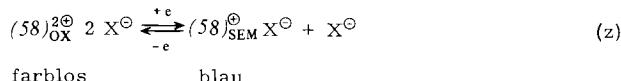


Ein direkt positiv arbeitendes photothermographisches Material lässt sich aus Silbersalzen langkettiger Carbonsäuren und Weitz-Systemen mit relativ hohem Potential in der Form RED aufbauen, z. B. (108) oder (109). Diese Verbindungen erzeugen beim Erhitzen nach Gl. (x) Silberkeime, welche die Reduktion der in Nachbarschaft befindlichen Silbersalze katalysieren. Die außerdem anwesenden Radikalbildner vom Typ (110) überführen beim Belichten die Keimbildner (108)/(109)_{RED} nach Gl. (y) in die Form SEM, in der sie nicht mehr als Reduktionsmittel wirksam sind, so daß schließlich ein positives Bild entsteht^[122].



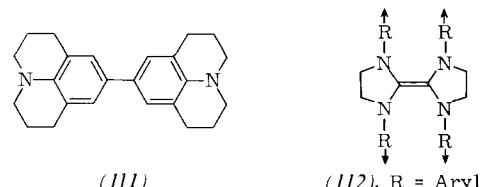
4.4.2. Elektrooptisches System

Die Möglichkeit, elektrische Information optisch sichtbar zu machen und wieder zu löschen, ist mit plattenförmigen Elektroden, von denen eine durchsichtig ist, zu verwirklichen. Zwischen diesen befindet sich eine Lösung, die u. a. ein Bipyridiniumsalz (58)_{OX} enthält. Beim Anlegen einer Gleichspannung entsteht innerhalb ≤ 10 ms auf der Kathode ein blauer Niederschlag des wesentlich schwerer löslichen Radikalsalzes (58)_{SEM} X^\ominus , falls die N-Alkylgruppen in (58) genügend lang sind. Durch Umpolung ist das Bild sofort wieder zu löschen [Gl. (z)]^[123].



4.5. Organische Halbleiter, organische Metalle^[124]

Dieses in stürmischer Entwicklung befindliche Anwendungsgebiet dürfte in der Zukunft große Bedeutung erlangen. Zwei Richtungen zeichnen sich ab: Man verwendet Weitz-Systeme als Salze der Form OX, z. B. (69)_{OX} und (71)_{OX}^[125], oder Wurster-Systeme in der Form RED, z. B. (111)_{RED}^[125], die in eine Polymerschicht eingebettet werden. Ein solches Redoxsystem vom Typ A kann auch als Polymer eingesetzt werden^[125], z. B. das über bifunktionelle Arene erzeugte Poly-



mer (112)_{RED}^[126]. Man kann auf diese Weise gezielt Halbleiterschichten mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $\approx 10^2$ – $10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ erzeugen, die für Thermistoren, Photohalbleiter und Sonnenbatterien verwendet werden können^[127]. Es genügt nämlich schon eine minimale „Dotierung“ der Formen OX oder RED mit dem Radikalion SEM, um die Leitfähigkeit stark ansteigen zu lassen^[128]. Damit sind derartige Schichten auch für xerographische Zwecke geeignet^[125, 126, 4].

Im zweiten Fall erzeugt man tieffarbige Salze aus Radikal-Kationen und Radikal-anionen. Unter diesen nimmt die Kombination SEM[⊕] aus Tetraethio- oder Tetraselenofulvalen (64) bzw. (65) und SEM[⊖] aus Tetracyano-chinodimethan (40) eine hervorragende Stellung ein. An Einkristallen wurden bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten von $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ erzielt, so daß für solche Verbindungen der Begriff „Organische Metalle“ geprägt wurde^[129]. Unterhalb 60 K scheint sogar Supraleitfähigkeit aufzutreten. Die Partner müssen definierte Voraussetzungen hinsichtlich Redoxpotential, Polarisierbarkeit, Größe usw. erfüllen. Vor allem aber müssen die beiden entgegengesetzten geladenen Radikalionen in einem völlig fehlerfreien Gitter jeweils in Säulen nebeneinander gestapelt sein. Die damit verbundenen außerordentlich hohen Reinheitsforderungen für alle verwendeten Substanzen sind zur Zeit das Haupthindernis für die Entwicklung dieser neuen Klasse von Elektronenleitern.

5. Ausblick

Auf der Basis des geschilderten allgemeinen Strukturprinzips läßt sich eine bisher kaum vermutete Vielfalt mehrstufiger Redoxsysteme entwerfen. Damit können in Abhängigkeit vom Molekülbau und von der Kristallstruktur die elektrochemischen, elektrischen und spektralen Eigenschaften sowie das Verhalten gegen Solventien und Substrate systematisch studiert werden (vgl. [130]). Die so erforschten Gesetzmäßigkeiten sollten es ermöglichen, Moleküle maßzuschneidern, deren Redoxcharakter ausschließlich auf Elektronenübertragung beruht.

Die zitierten Ergebnisse aus der eigenen Arbeitsgruppe sind den Mitarbeitern zu verdanken, deren Namen in den Literaturzitaten genannt wurden. Für die Förderung dieser Untersuchungen danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Dechema, Frankfurt, und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen.

Eingegangen am 22. November 1977 [A 247]

- [1] Vgl. E. Störker: Denkwege der Chemie. Verlag Karl Alber, Freiburg 1967, S. 110ff., S. 133.
- [2] B. J. Zwolinski, R. J. Marcus, H. Eyring, Chem. Rev. 55, 158 (1955), zit. Lit.
- [3] H. Wieland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 488, 2606 (1912); 54, 2356 (1921).
- [4] H. R. Mahler, E. H. Cordes: Biological Chemistry. Harper & Row, New York 1966, S. 357ff.; vgl. auch N. O. Kaplan: The Enzymes. Academic Press, New York 1958, Vol. 3, S. 105; R. H. Abeles, R. F. Hutton, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. 79, 712 (1957); 80, 5459 (1958).
- [5] Vgl. J. A. Howard in J. K. Kochi: Free Radicals. Wiley, New York 1973, Vol. II, S. 4ff.; K. Gollnick, G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4 Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967, Kap. 10.
- [6] R. G. Harvey, Synthesis 1970, 161.
- [7] J. B. Kochi: Free Radicals. Wiley, New York 1973, Vol. I, S. 666f.
- [8] S. Dayagi, Y. Degani in S. Patai: The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond. Interscience, London 1970, S. 119f.
- [9] H. Diebler, M. Eigen, P. Matthes, Z. Naturforsch. B16, 629 (1961).

- [10] C. Würster, E. Schobig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12, 1807 (1879); C. Würster, ibid. 12, 528 (1879); C. Würster, R. Sendtner, ibid. 12, 1803 (1879).
- [11] a) Vgl. E. Weitz, Angew. Chem. 66, 658 (1954); b) E. Weitz, K. Fischer, ibid. 38, 1110 (1925).
- [12] Vgl. L. Michaelis, Chem. Rev. 16, 243 (1935); L. Michaelis, E. S. Hill, J. Am. Chem. Soc. 55, 1481 (1933); L. Michaelis, M. P. Schubert, R. K. Reber, J. A. Kuck, S. Granick, ibid. 60, 1678 (1938).
- [13] E. Weitz, K. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 436 (1926).
- [14] S. Hünig, Pure Appl. Chem. 15, 109 (1967).
- [15] S. Hünig, H. J. Friedrich, D. Scheutzw. W. Brenninger, Tetrahedron Lett. 1964, 181; S. Hünig, Justus Liebigs Ann. Chem. 676, 32 (1964).
- [16] R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky, F. Sotí, Heterocycles 1973, 67; J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 1422.
- [17] a) H. Wieland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 4261 (1907); E. Weitz, H. W. Schwechten, ibid. 60, 1213 (1927); vgl. auch G. A. Abakumov, L. L. Pomeranceva, Zh. Obshch. Khim. 36, 1921 (1966). b) Eine Zwischenstellung nehmen N,N'-Dialkyl-N,N'-diarylhydrazinradikalkationen ein: F. A. Neugebauer, H. Weger, J. Phys. Chem. 82, 1152 (1978).
- [18] C. Jackson, N. K. D. Patel, Tetrahedron Lett. 1967, 2255.
- [19] D. Romans, W. H. Bruning, C. J. Michejda, J. Am. Chem. Soc. 91, 3859 (1969); S. F. Nelsen, P. J. Hintz, J. M. Buschek, G. R. Weisman, J. Am. Chem. Soc. 97, 4933 (1975), zit. Lit.
- [20] S. F. Nelsen, P. J. Hintz, J. Am. Chem. Soc. 94, 7108 (1972); 93, 7106 (1971).
- [21] W. K. Musker, T. L. Wolfard, J. Am. Chem. Soc. 98, 3055 (1976); W. K. Musker, P. B. Roush, ibid. 98, 6746 (1976); vgl. die ähnliche Situation bei Radikalreaktionen aus N,N,N',N'-Tetraalkyl-1,8-naphthylen diaminen: R. W. Alder, R. Gill, N. C. Goode, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 973.
- [22] a) B. C. Gilbert, R. H. Schlossel, W. M. Gulick jr., J. Am. Chem. Soc. 92, 2974 (1970); b) W. K. Musker, T. L. Wolfard, P. B. Roush, J. Am. Chem. Soc. 100, 641 (1978).
- [23] K. Kuwata, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc. 86, 2101 (1964); N. Wiberg, persönliche Mitteilung; N. Wiberg, J. W. Buchler, Z. Naturforsch. B 19, 5 (1964); Chem. Ber. 96, 3223 (1963).
- [24] D. M. Lemal, K. J. Kawano, J. Am. Chem. Soc. 84, 1761 (1962); H. W. Wanzlick, E. Schikora, Chem. Ber. 94, 2389 (1961).
- [25] D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett, N. D. Canfield, J. Am. Chem. Soc. 93, 2258 (1971).
- [26] R. M. Harnden, P. Ricker Moses, J. Q. Chambers, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 11.
- [27] a) S. Hünig, F. Linhart, D. Scheutzw. Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 2089; b) ibid. 1975, 2102.
- [28] F. Pragst, I. Schwertfeger, J. Prakt. Chem. 316, 795 (1974); F. Pragst, Z. Chem. 14, 236 (1974); F. Pragst, B. Vieth, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 257, 849 (1976).
- [29] a) W. v. E. Doering, D. W. Wiley, Tetrahedron 11, 183 (1960); b) M. D. Sevilla, S. H. Flajser, G. Vincow, H. J. Dauben, Jr., J. Am. Chem. Soc. 91, 4139 (1969); c) I. S. Akhrem, E. I. Fedin, B. A. Kvasov, M. E. Volpin, Tetrahedron Lett. 1967, 5265.
- [30] N. L. Bauld, Chiu-Shan Chang, J. H. Eilert, Tetrahedron Lett. 1973, 153.
- [31] S. Hünig, D. Scheutzw. H. J. Friedrich, Angew. Chem. 76, 818 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 701 (1964).
- [32] a) W. Sümmermann, G. Kothe, H. Baumgärtel, H. Zimmermann, Tetrahedron Lett. 1969, 3807; b) J. E. Benett, A. G. Evans, J. C. Evans, E. D. Owen, B. J. Tabner, J. Chem. Soc. 1963, 3954.
- [33] R=CH₃: S. Hünig, P. Schilling, Justus Liebigs Ann. Chem. 1967, 1103; R=H: H. Berneth, B. Hagenbruch, S. Hünig, unveröffentlichte Versuche 1978.
- [34] S. Hünig, M. Horner, P. Schilling, Angew. Chem. 87, 548 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 556 (1975); Ch. Jutz, W. Müller, E. Müller, Chem. Ber. 99, 2479 (1966).
- [35] H. Hart und R. Willer haben kürzlich das Polyen n=0 synthetisiert: Tetrahedron Lett. 1977, 2307, und persönliche Mitteilung.
- [36] G. A. Russell, R. Konaka, E. T. Strom, W. C. Danen, K. Y. Chang, G. Kaupp, J. Am. Chem. Soc. 90, 4646 (1968).
- [37] G. A. Russell, R. L. Blankespoor, K. D. Trahanovsky, C. S. C. Chung, P. R. Whittle, J. Mattox, C. L. Myers, R. Penny, T. Ku, Y. Kosugi, R. S. Givens, J. Am. Chem. Soc. 97, 1906 (1975).
- [38] J. Voss, Tetrahedron 27, 3753 (1971).
- [39] O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc. 84, 3678 (1962); P. H. Rieger, I. Bernal, G. K. Fraenkel, ibid. 83, 3918 (1961).
- [40] S. F. Nelsen, J. P. Gillespie, J. Org. Chem. 40, 2391 (1975); vgl. auch S. F. Nelsen, Tetrahedron Lett. 1967, 3795.
- [41] A. Zweig, A. K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 85, 2736 (1963).
- [42] Vgl. K. Scheffler, H. B. Stegmann: Elektronenspinresonanz. Springer, Berlin 1970, S. 321ff.
- [43] V. Dvorak, I. Nenec, J. Zymka, Microchem. J. 12, 324 (1967).
- [44] J. K. S. Wan, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 245 (1968).
- [45] R. Willstätter, M. Goldmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 3765 (1906); D. H. Anderson, R. M. Elofson, H. S. Gutowsky, S. Levine, R. B. Sandin, J. Am. Chem. Soc. 83, 3157 (1961).
- [46] a) U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau, A. Müller, Justus Liebigs Ann. Chem. 672, 78 (1964); b) A. Zweig, W. G. Hodgson, W. H. Jura, D. C. Maricle, Tetrahedron Lett. 1963, 1821.
- [47] a) H. M. Buck, W. Bloemhoff, L. J. Oesterhoff, Tetrahedron Lett. 1960, 5; b) B. Williamson, W. H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc. 63, 3018 (1941).
- [48] Vgl. A. J. Baird, A. Ledwith, H. J. Shine, Adv. Phys. Org. Chem. 13, 155 (1976).
- [49] R. F. Nelson, D. W. Leedy, E. T. Seo, R. N. Adams, Z. Anal. Chem. 224, 184 (1967).
- [50] J. P. Billon, Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, 1784; E. R. Biehl, H. Chiou, J. Keepers, S. Kennard, P. C. Reeves, J. Heterocycl. Chem. 12, 397 (1975); B. K. Bandish, H. J. Shine, J. Org. Chem. 42, 561 (1977).
- [51] U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau, Chem. Ber. 97, 498 (1964); B. Lamotte, A. Rassat, P. Servoz-Gavin, C. R. Acad. Sci. 255, 1508 (1962).
- [52] E. A. Lucken, J. Chem. Soc. 1962, 4963; H. J. Shine, T. A. Robinson, J. Org. Chem. 28, 2828 (1963); W. Rundel, K. Scheffler, Tetrahedron Lett. 1963, 993; A. Fava, P. B. Sogo, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. 79, 1078 (1957); J. J. Silber, H. J. Shine, J. Org. Chem. 36, 2923 (1971).
- [53] M. Klessinger, W. Lüttke, Tetrahedron 19, Suppl. 2, 315 (1963); F. Bruin, F. W. Heineken, M. Bruin, J. Org. Chem. 28, 562 (1963); F. W. Heineken, M. Bruin, F. Bruin, Tetrahedron 19, Suppl. 2, 439 (1963); G. Russell, G. Kaupp, J. Am. Chem. Soc. 91, 3851 (1969).
- [54] a) F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt, H. Seidl, Helv. Chim. Acta 51, 707 (1968); F. Gerson, U. Krynicz, H. Bock, ibid. 52, 2512 (1969); b) W. Kaim, H. Bock, J. Am. Chem. Soc. 100, 6504 (1978).
- [55] D. S. Acker, W. R. Hertler, J. Am. Chem. Soc. 84, 3370, 3374 (1962); I. Haller, F. B. Kaufman, ibid. 98, 1464 (1976).
- [56] R. C. Wheland, E. L. Martin, J. Org. Chem. 40, 3101 (1975).
- [57] J. Dieckmann, W. R. Hertler, R. E. Benson, J. Org. Chem. 28, 2719 (1973); D. J. Sandman, A. F. Garito, ibid. 39, 1165 (1974).
- [58] J. W. Happ, E. G. Janzen, J. Org. Chem. 35, 96 (1970).
- [59] W. R. Hertler, R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc. 84, 3474 (1962).
- [60] A. Rieker, K. Scheffler, R. Mayer, B. Narr, E. Müller, Justus Liebigs Ann. Chem. 693, 10 (1966).
- [61] Mc. Ilwain, J. Chem. Soc. 1937, 1704.
- [62] Prof. S. Yoneda, persönliche Mitteilung.
- [63] Z. Yoshida, Japan Kokai 76, 65134 (Cl. C 09 B27/00); Chem. Abstr. Abstr. 85, 123419 (1976).
- [64] Th. Eicher, H. Berneth, Tetrahedron Lett. 1973, 2039.
- [65] H. Hart, J. S. Fleming, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc. 86, 2079 (1964).
- [66] Ortho-Isomer vgl. S. F. Nelsen, Tetrahedron Lett. 1967, 3795.
- [67] D. H. Geske, J. L. Ragle, M. A. Bambenek, A. L. Balch, J. Am. Chem. Soc. 86, 987 (1964); D. H. Geske, J. L. Ragle, ibid. 83, 3532 (1961); R. D. Allendoerfer, P. H. Rieger, ibid. 88, 3711 (1966).
- [68] R. West, H. Y. Niu, M. Ito, J. Am. Chem. Soc. 85, 2584 (1963); R. West, E. V. Patton, J. Phys. Chem. 77, 2652 (1973); vgl. auch M. Horner, Dissertation, Universität Würzburg 1977.
- [69] S. K. Koster, R. West, Chem. Commun. 1971, 1380; S. K. Koster, R. West, J. Org. Chem. 40, 2300 (1975).
- [70] S. Hünig, H. Pütter, Angew. Chem. 85, 143 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 149 (1973); Chem. Ber. 110, 2532 (1977).
- [71] H. Ehrhardt, S. Hünig, H. Pütter, Chem. Ber. 110, 2506 (1977).
- [72] E. Weitz, K. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 432 (1926).
- [73] S. Hünig, H. Berneth, Fortschr. Chem. Forsch., im Druck.
- [74] F. Halverson, R. C. Hirt, J. Chem. Phys. 19, 711 (1951).
- [75] T. J. Curphay, J. Am. Chem. Soc. 87, 2063 (1965).
- [76] G. A. Russell, R. Tanikaga, E. R. Talaty, J. Am. Chem. Soc. 94, 6125 (1972).
- [77] G. A. Russell, E. R. Talaty, M. C. Young, J. Phys. Chem. 70, 1321 (1966).
- [78] R. S. Hay, D. J. Pomery, Aust. J. Chem. 24, 2287 (1971); M. Itoh, T. Okamoto, Chem. Pharm. Bull. 15, 435 (1967); K. B. Wiberg, Th. P. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 92, 7154 (1970).
- [79] Vgl. M. Narita, C. U. Pittman, Synthesis 1976, 489; G. Schukath, Le Van Hin, E. Fanghänel, Z. Chem. 16, 360 (1976); D. C. Green, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 161; S. Hünig, G. Kießlich, D. Scheutzw. R. Zahradník, P. Carsky, Int. J. Sulf. Chem. Part C 6, 109 (1971).
- [80] S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast, D. Scheutzw. Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 310.
- [81] E. M. Engler, V. V. Patel, J. Am. Chem. Soc. 96, 7376 (1974); K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 937; A. N. Bloch, D. O. Cowan, K. Bechgaard, R. E. Pyle, R. H. Banks, T. O. Poehler, Phys. Rev. Lett. 34, 1561 (1975); M. V. Lakohmihantham, M. P. Cava, J. Org. Chem. 41, 882 (1976).
- [82] R. Mayer, H. Kröber, J. Prakt. Chem. 316, 907 (1974).
- [83] G. Kießlich, Dissertation, Universität Würzburg 1968.
- [84] J. A. van Allan, G. A. Reynolds, Tetrahedron Lett. 1969, 2047.
- [85] S. Hünig, G. Ruider, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1415.
- [86] E. Fleckenstein, Dissertation, Universität Würzburg 1969.
- [87] S. Hünig, J. Groß, E. Lier, H. Quast, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 339.

- [88] N. G. Sheremet, G. S. Supin, B. A. Khaskin, N. N. Melnikov, Zh. Anal. Khim. 28, 1422 (1973); vgl. auch L. Roullier, E. Lavoron, Electrochim. Acta 1976, 421.
- [89] S. Hünig, H.-Chr. Steinmetzer, Tetrahedron Lett. 1972, 643; Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1060.
- [90] S. Hünig, H.-Chr. Steinmetzer, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1090.
- [91] M. Colonna, L. Greco, Gazz. Chim. Ital. 99, 351, 940 (1969).
- [92] a) A. R. Katritzky, F. Sotí, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 1427; b) L. Grossi, F. Minisci, ibid. I 1977, 943.
- [93] C. F. Bernasconi, Hsien-chang Wang, J. Am. Chem. Soc. 99, 2214 (1977). Auch zwischen ungleichen Partnern wie Tetramethyl-p-phenylenediamin und Tetracyano-chinodimethan werden Elektronen nahezu diffusionskontrolliert ausgetauscht (A. Yamagishi, F. Watanabe, T. Mashi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 273).
- [94] S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, A. Schott, Justus Liebigs Ann. Chem. 676, 52 (1964).
- [95] S. Hünig, W. Brenninger, unveröffentlichte Versuche.
- [96] O. Hammerich, V. Parker, Electrochim. Acta 18, 537 (1973).
- [97] Y. Murata, H. J. Shine, J. Org. Chem. 34, 3368 (1969); U. Svanholm, V. D. Parker, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1976, 1567.
- [98] H. J. Shine, D. R. Thompson, Tetrahedron Lett. 1966, 1591.
- [99] W. Rundel, K. Scheffler, Tetrahedron Lett. 1963, 993.
- [100] H. J. Shine, Y. Murata, J. Am. Chem. Soc. 91, 1872 (1969); vgl. auch B. K. Bandlish, K. Kim, H. J. Shine, J. Heterocycl. Chem. 14, 209 (1977); B. K. Bandlish, S. R. Mani, H. J. Shine, J. Org. Chem. 42, 1538 (1977).
- [101] K. Kim, H. J. Shine, Tetrahedron Lett. 1974, 4413.
- [102] K. Kim, S. R. Mani, H. J. Shine, J. Org. Chem. 40, 3857 (1975). Entsprechende Reaktionen am 10-Methyl-phenothiazin-Radikalkalation siehe A. G. Padilla, B. K. Bandlish, H. J. Shine, ibid. 42, 1833 (1977).
- [103] K. Kim, V. J. Hull, H. J. Shine, J. Org. Chem. 39, 2534 (1974).
- [104] H. J. Shine, K. Kim, Tetrahedron Lett. 1974, 99.
- [105] J. J. Silber, H. J. Shine, J. Org. Chem. 36, 2923 (1971).
- [106] H. J. Shine, J. J. Silber, R. J. Bussey, T. Okuyama, J. Org. Chem. 37, 2691 (1972).
- [107] U. Svanholm, O. Hammerich, V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc. 97, 101 (1975); U. Svanholm, V. D. Parker, ibid. 98, 997 (1976); vgl. auch J. F. Evans, H. N. Blount, ibid. 100, 4191 (1978).
- [108] L. M. Dorfman, Acc. Chem. Res. 3, 224 (1970).
- [109] H. Lang, H. Hönel, H. Hahn, Z. Anal. Chem. 201, 321 (1964).
- [110] Vgl. G. Hartmann, S. Hünig: Chemische Grundlagen der Biologie. Kurspraktikum für Studenten der Medizin und Biologie. Als Manuscript gedruckt, Würzburg 1975.
- [111] Handelsnamen der LC.I. Vgl. W. R. Boon, Endeavour 26, 27 (1967).
- [112] A. D. Dodge, Endeavour 30, 130 (1971). Die zusätzliche Wirkung von etwa gebildetem Wasserstoffperoxid ist fraglich: J. S. Bellin, R. Alexander, R. D. Mahoney, Photochem. Photobiol. 17, 17 (1973).
- [113] R. F. Homer, G. C. Mees, T. E. Tomlinson, J. Sci. Food Agric. 11, 309 (1960).
- [114] Vgl. die Übersicht von H. T. Witt, Q. Rev. Biophys. 4, 365 (1971). Vgl. auch die Modellreduktion von $\text{Co}(\text{en})_3^{+}$ mit (104) als Katalysator: Y. T. Fanchiang, E. S. Gould, J. Am. Chem. Soc. 99, 5226 (1977); E. J. Land, A. J. Swallow, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 436 (1975).
- [115] L. A. Williams (Kodak), Res. Disclosure 1971, 61; I. Fuji et al., DOS 2348695 (1973); Jap. Priorität 27, 9, 1972 (96927).
- [116] Vgl. M. Schellenburg, H. P. Schlunke, Chem. Unserer Zeit 10, 131 (1976).
- [117] S. Hünig, H. Hellmann, R. Bergthaler, DOS 2038008 (1970), Agfa-Gevaert, Leverkusen; Redoxeigenschaften: S. Hünig, H. Dresch, I. Hahn, noch unveröffentlicht.
- [118] S. S. Collier, C. G. Jones, P. B. Gilman, Jr., Res. Disclosure 1974, 71.
- [119] J. A. Haefner, DOS 2101647 (1971), Kodak.
- [120] C. S. Johnson, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 39, 58 (1963); A. S. Hopkins, A. Ledwith, M. F. Stam, Chem. Commun. 1970, 494.
- [121] T. D. Douglas, J. W. F. Van Ingen, G. D. Short, DOS 2224372 (1972), ICI.
- [122] C. A. Goffe, Res. Disclosure 1974, 40.
- [123] C. J. Shoot, J. J. Ponjee, DOS 2129104 (1971), Philips; H. T. van Dam, J. J. Ponjee, J. Electrochem. Soc. 1974, 1555; M. Yamana, Appl. Phys. Lett. 29, 570 (1976).
- [124] Vgl. den informativen Überblick von J. H. Perlstein, Angew. Chem. 89, 534 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 519 (1977).
- [125] G. A. Reynolds, J. A. Van Allan, Fr. Pat. 7127768 (1971).
- [126] Res. Disclosure 1971, 122.
- [127] Vgl. H. Naarmann, Naturwissenschaften 56, 308 (1967).
- [128] H. Naarmann, DOS 1953899 (1969), BASF.
- [129] Vgl. A. F. Garito, A. J. Heeger, Acc. Chem. Res. 7, 232 (1974).
- [130] Vgl. hierzu F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, J. Am. Chem. Soc. 94, 670 (1972).