

Radikationen, 69 [1, 2]

Die elektrochemische Reduktion aromatischer Nitro-Verbindungen in aprotischer Lösung

Radical Ions, 69 [1, 2]

The Electrochemical Reduction of Aromatic Nitro Compounds in Aprotic Solution

Hans Bock* und Ulrike Lechner-Knoblach

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main

Professor Hans Kuhn zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **40b**, 1463–1475 (1985); eingegangen am 10. Dezember 1984

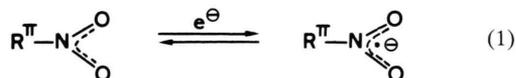
Aromatic Nitro Compounds, Cyclic Voltammetry, Electron Transfer

The reduction potentials of 40 aromatic nitro compounds $R^{\pi}(\text{NO}_2)_n$ with R^{π} = benzene, naphthalene, anthracene, fluorene and carbazole and $n = 1$ to 4 nitro groups are determined by cyclic voltammetry in DMF under aprotic conditions. The perturbation by the strongly electron accepting substituents can be rationalized *via* correlation with HMO eigenvalues. Based on reversibility criteria, the electrochemical behaviour is discussed and the compounds are classified with respect to reversible or irreversible one-electron transfer as well as up to 4 (*quasi*)-reversible reduction steps. The CV data measured can be used to predict redox reactions of aromatic nitro compounds in inert solvents.

Ausgangspunkt

Die Reduktion aromatischer Nitro-Verbindungen gehört zu den ausgiebig untersuchten Elektronentransfer-Reaktionen. Sie findet mannigfache Anwendung in der präparativen organischen Chemie, wird industriell z.B. bei der Herstellung von Farbstoffen genutzt und ist darüber hinaus wegen der Vielfältigkeit der beobachteten Reduktionsmechanismen von Interesse [3].

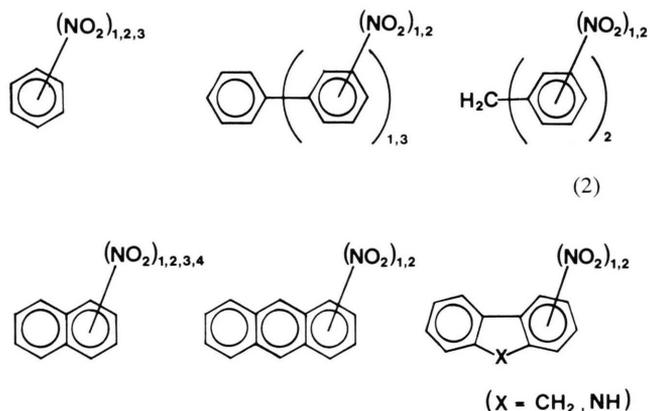
Die elektrochemische Reduktion aromatischer Nitro-Verbindungen ist abhängig vom Lösungsmittel, vom pH-Wert der Lösung, von der Temperatur und von der Art der Elektrode [3, 4]. Bei Einelektronen-Übertragung, die vorteilhaft unter aprotischen Bedingungen in inerten Lösungsmitteln durchgeführt wird, lassen sich Radikalanion-Zwischenstufen von Nitroaromaten ESR-spektroskopisch nachweisen [5, 6].



* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

Die Radikationen sind häufig stabil [3, 4]; nach den ESR-Daten ist die aufgenommene Ladung überwiegend an der Nitro-Gruppe lokalisiert [6].

Hier wird über cyclovoltammetrische Messungen an 40 Nitro-Aromaten der Verbindungsklassen



unter vergleichbaren aprotischen Bedingungen berichtet. Durch Korrelation ihrer Halbstufen-Reduktionspotentiale [7] mit HMO-Eigenwerten [8] sollen Substituenten-Effekte ermittelt und aus CV-Reversibilitätskriterien [9] Informationen über Bildung, Stabilität und Folgereaktionen der Reduktionsprodukte entnommen werden. Die zu elektrochemischen

Spannungsreihen zusammengefaßten Meßergebnisse ermöglichen die Voraussage bislang unbekannter Redox-Reaktionen.

A. Cyclovoltammetrische Halbstufen-Reduktionspotentiale

Alle CV-Untersuchungen werden im System Dimethylformamid (DMF)/Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAP) an einer Glaskohlenstoff-Elektrode (GCE) bei Raumtemperatur und unter ständigem Ar-Strom ausgeführt (vgl. Exp. Teil). Von den CV-Daten (Tab. I) werden zunächst die Halbstufen-Reduktionspotentiale der einzelnen Verbindungsklassen in elektrochemischen Spannungsreihen zu-

sammengefaßt (Abb. 1–3); in diesen ist zusätzlich die Reversibilität mit (r) für reversibel, (q) für *quasi*-reversibel und (i) für irreversibel gekennzeichnet (Tab. I).

Nitrobenzole und Nitrobiphenyle

Die zu einer elektrochemischen Spannungsreihe (Abb. 1) zusammengestellten Reduktionspotentiale lassen sich wie folgt diskutieren:

Gegenüber Benzol, dessen irreversibles Halbstufen-Redoxpotential bei -60 °C zu $-3,4\text{ V}$ bestimmt werden konnte [10], bewirkt die Einführung von 1 bis 3 Nitro-Gruppen, je nach Substitutionsmuster

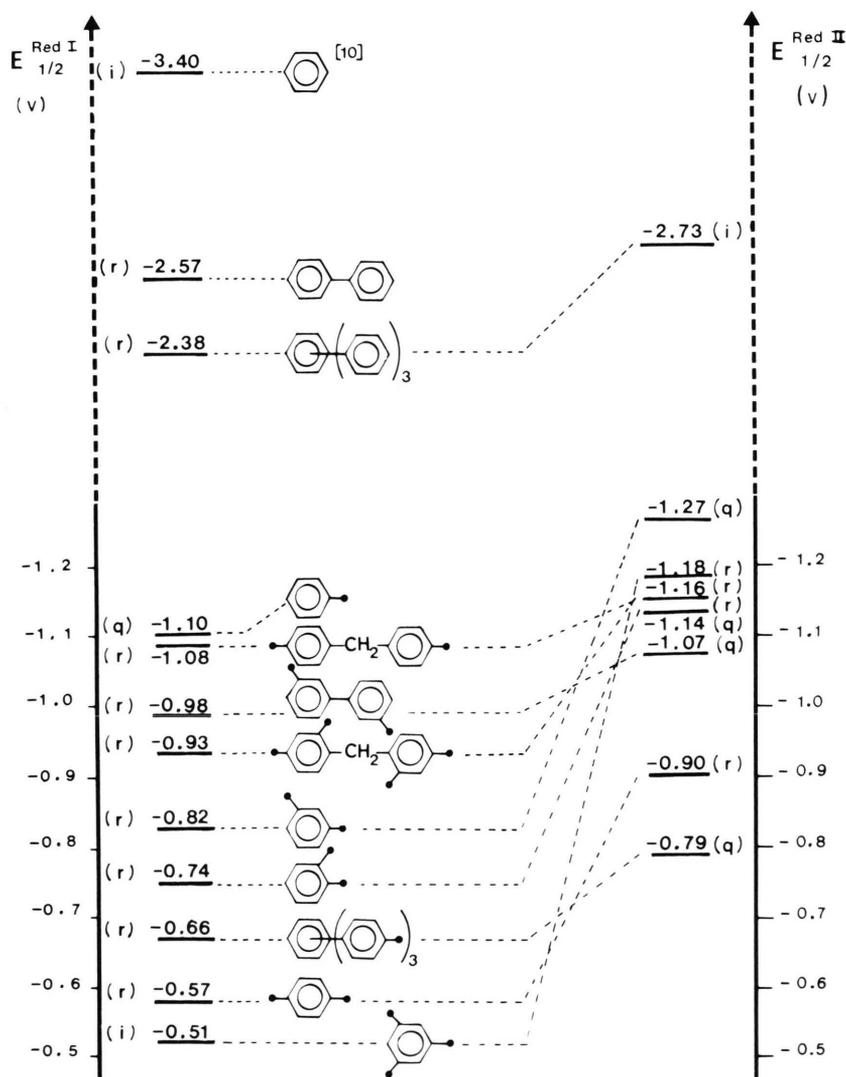


Abb. 1. Erste und zweite Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{Red I}}$ und $E_{1/2}^{\text{Red II}}$ (V) von Nitrobenzol-Derivaten (—● = NO_2) und von 3,3'-Dinitrobiphenyl in DMF/TBAP (0,1 m) gegen SCE.

eine um 2,3 V bis 2,9 V erleichterte Elektroneneinlagerung.

Relativ zu Nitroalkylen wie Nitromethan und Nitro-*t*-butan, die irreversible Reduktionspotentiale um -1,7 V aufweisen [2], oder zu 1-Nitrocyclohexan-2 als Ethen-Derivat mit irreversibler Elektroneneinlagerung bei -1,27 V [2], ist der unter gleichen Bedingungen bestimmte CV-Meßwert für Mononitrobenzol nur um 0,6 V bzw. 0,17 V erniedrigt.

Die Unterschiede zwischen Mono- und Di-Substitution betragen 0,2 V bis 0,5 V; das *p*-Derivat wird am leichtesten und das *m*-Derivat am schwersten re-

duziert. 1,3,5-Dreifachsubstitution führt zu keiner nennenswerten weiteren Absenkung.

Zweite Elektroneneinlagerungen lassen sich im DMF-Lösungsmittelbereich bis -2,8 V nur für Di- und Tri-nitrobenzole messen. Die Sequenz der meist reversiblen (!) Halbstufen-Reduktionspotentiale entspricht wiederum den Disubstitutionsmustern $p > o > m$.

Bei den Dinitro-biphenyl-Derivaten, deren Halbstufen-Reduktionspotentiale zwischen -0,92 V (4,4') und -1,01 V (2,2') liegen (Tab. I), senkt eine Nitro-Gruppe pro Benzolring die Halbstufen-Re-

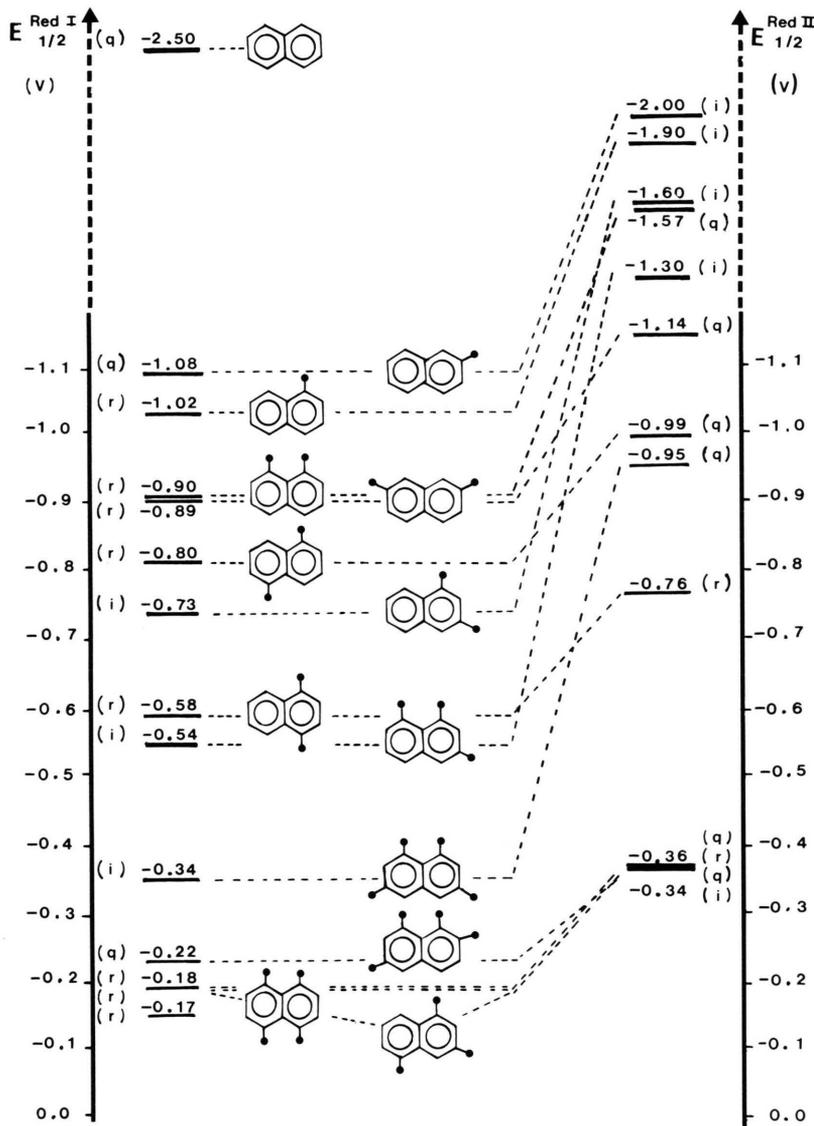


Abb. 2. Erste und zweite Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{Red I}$ und $E_{1/2}^{Red II}$ (V) von Nitronaphthalinen (● = NO₂) in DMF/TBAP (0,1 m) gegen SCE.

duktionspotentiale relativ zum unsubstituierten π -System um durchschnittlich 1,6 V ab. Gegenüber Mononitro-benzol (Abb. 1) erleichtert das vermutlich verdrehte größere Biphenyl- π -System die Reduktion nur geringfügig; das Substitutionsmuster hat keinen nennenswerten Einfluß.

1,3,5-Tri(*p*-nitrophenyl)benzol zeigt drei reversible Potentiale im schmalen Bereich zwischen $-0,66$ V und $-0,97$ V (Tab. I) – übereinstimmend mit der Erwartung eines gegenüber Mononitrobenzol zwar erweiterten, jedoch weitgehend ungestörte

Nitrophenyl-Substituenten enthaltenden π -Systems. Gegenüber der Mononitro-Substitution von Benzol ($\Delta E_{1/2}^{\text{Red}} = 2,3$ V) ist der Effekt von 3 NO_2 -Gruppen auf das π -System aus 4 Benzolringen mit $\Delta E_{1/2}^{\text{Red}} = 1,76$ V deutlich geringer.

Bei den Diphenylmethan-Derivaten macht sich die isolierende Wirkung der Methylen-Gruppe deutlich bemerkbar: So ist das Reduktionspotential von Di(*p*-nitrophenyl)methan dem von Nitro-benzol vergleichbar oder das von Di(*o,p*-dinitrophenyl)methan dem von 1,3-Dinitro-benzol.

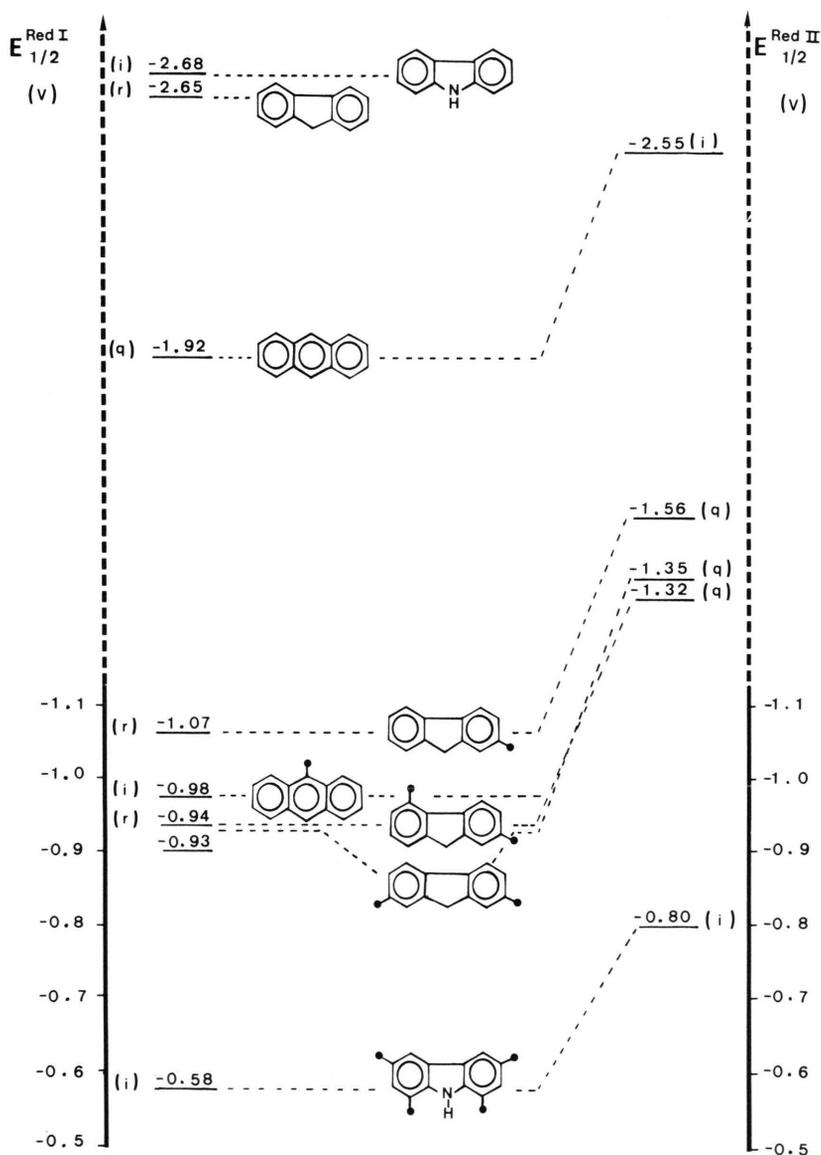


Abb. 3. Erste und zweite Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{Red I}}$ und $E_{1/2}^{\text{Red II}}$ (V) einiger Nitro-Derivate (\bullet = NO_2) von Anthracen, Fluoren und Carbazol in DMF/TBAP (0,1 m) gegen SCE.

Nitronaphthaline

Die cyclovoltammetrischen Halbstufen-Reduktionspotentiale der insgesamt 13 untersuchten Derivate (Tab. I) sind wiederum in einer elektrochemischen Spannungsreihe (Abb. 2) angeordnet, zu der angemerkt sei:

Mononitro-Substitution verschiebt das erste Reduktionspotential von Naphthalin um etwa 1,4 V auf einen dem Mononitro-benzol vergleichbaren Wert (Abb. 1). Dieser deutliche Hinweis auf die Ladungslokalisation in der Nitro-Gruppe läßt sich durch die CV-Werte für die Dinitro-naphthaline erhärten, die im gleichen Bereich wie die der Dinitro-benzole liegen (Abb. 1 und 2).

Bei den drei- und vierfach substituierten Nitro-Naphthalinen wird – mit Ausnahme des „*meta-peri*“ 1,3,8-substituierten Derivates – eine Reduktionserleichterung registriert, die ihr Maximum bei dem „*para-peri*“ 1,4,5,8-substituierten Derivat und den offensichtlich in der Ladungsstabilisierung vergleichbaren 1,4,5- und 1,3,5-Trinitro-naphthalinen erreicht.

Die zweite Elektronenaufnahme (Abb. 2) wird durch das gegenüber Benzol vergrößerte π -System der Naphthaline häufig erleichtert und führt z. B. bei den meisten trisubstituierten Derivaten zu einer Potentialerniedrigung um 0,8 V. Bei *mono*-, *meta*- oder *peri*-substituierten Naphthalin-Derivaten finden sich in der Regel größere Differenzen zwischen ersten und zweiten Halbstufenpotentialen.

Nitro-Derivate von Anthracen, Fluoren und Carbazol

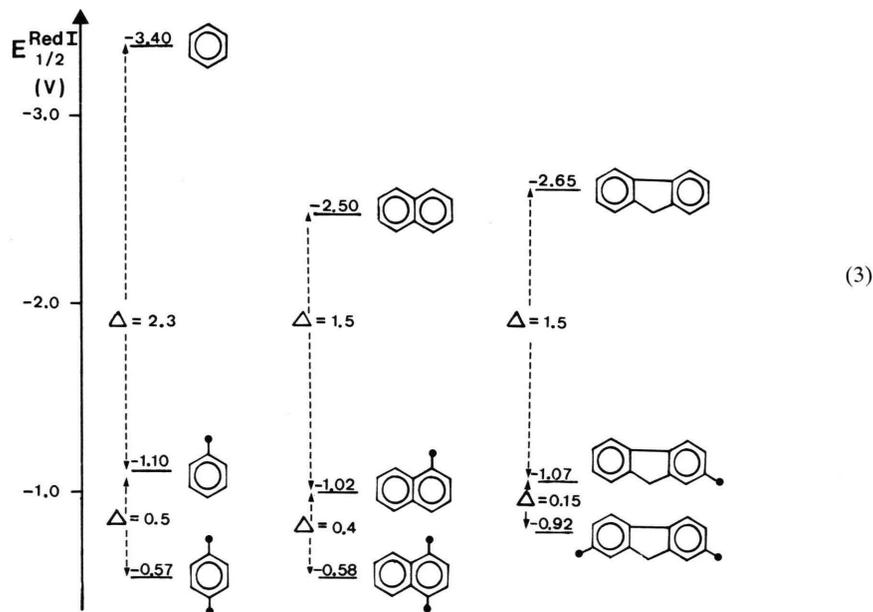
Die CV-Meßdaten (Tab. I) finden sich auszugsweise erneut in einer elektrochemischen Spannungsreihe (Abb. 3) zusammengestellt. Folgende Befunde seien hervorgehoben:

Nitrosubstitution von Anthracen erleichtert die Elektroneneinlagerung um weniger als 1 V, d. h. verglichen mit Benzol (Abb. 1: $\Delta E = 2,3$ V) und Naphthalin (Abb. 2: $\Delta E = 1,5$ V) deutlich geringer. Hinzuweisen ist auf die beobachtete Irreversibilität (Tab. I), welche eine energetisch begünstigte Folge-reaktion wie die Dimerisierung [11] nahelegt.

Dinitro-Substitution von Fluoren verschiebt das Reduktionspotential um 1,7 V; 2,5- und 2,7-Substitutionsmuster führen zu keiner Differenzierung. Tetranitro-Substitution von Carbazol senkt das Halbstufen-Reduktionspotential um 2,1 V ab; auch hier bedingen verschiedenartige Substitutionsmuster nur geringe Unterschiede.

B. Korrelation der Halbstufen-Reduktionspotentiale mit HMO-Eigenwerten

Die cyclovoltammetrisch unter vergleichbaren aprotischen Bedingungen bestimmten ersten Halbstufen-Reduktionspotentiale der hier untersuchten 40 Nitro-Aromaten liegen zwischen $-0,17$ V und $-1,10$ V. Wie nochmals im Diagramm (3: $\bullet = \text{NO}_2$)



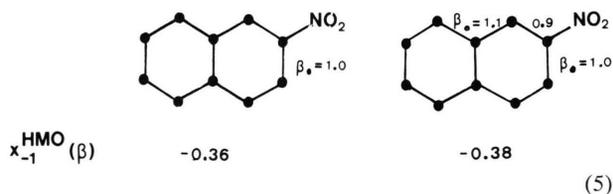
verdeutlicht, wird in gleichartig substituierten, cyclisch delokalisierten π -Systemen die Lage des Potentials im wesentlichen von der Anzahl der Nitro-Gruppen bestimmt. Die relative Größe des π -Systems spielt vor allem für die Potential-Differenz zwischen unsubstituierten und nitro-substituierten Verbindungen gleichen Typs eine Rolle. Insgesamt suggeriert der Potentialvergleich (3), daß die bei der Reduktion übertragene negative Ladung bevorzugt in der Nitro-Gruppe lokalisiert sein sollte. Die bei verschiedenartiger Mehrfachsubstitution beobachteten Potentialunterschiede (Abb. 1–3) sollen anhand des hierfür trotz der zahlreichen vereinfachenden Annahmen bewährten [6, 13, 14] HMO-Modells [12] diskutiert werden.

Die Spinverteilung in Nitrobenzol-Radikalanionen [13] läßt sich durch McLachlan-HMO-Rechnungen [15] mit dem Parameter-Satz [13]

$$\begin{aligned} \alpha_N &= +2,2 & \beta_{CN} &= 1,2 \\ \alpha_O &= +1,4 & \beta_{NO} &= 1,67 & \lambda &= 1,2 \end{aligned} \quad (4)$$

zufriedenstellend wiedergeben [6, 13]. Dieser hat sich auch für Korrelationen von Halbstufenpotentialen aromatischer Nitro-Verbindungen mit HMO-Eigenwerten bewährt [14] und wird daher unverändert übernommen. Folgende Variationen sind versuchsweise berechnet worden:

Bindungsalternanz: Nach Röntgenstruktur-Bestimmungen [16] schwanken die CC-Bindungsabstände des Naphthalins zwischen 136 bis 142 pm; die Winkel \angle CCC weichen dagegen nur wenig von 120° ab. Ausgehend von $\beta_o = 1,0$ für $d_{CC} = 139$ pm wird Verkürzung und Verlängerung von C–C-Bindungen mit $\beta = 1,1$ und $\beta = 0,9$ simuliert. Wie die Ergebnisse z. B. für 2-Nitro-naphthalin belegen:

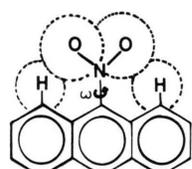


können Bindungsalternanzen in guter Näherung vernachlässigt werden.

Konformative Verdrillungen: Die Winkel-Abhängigkeit von Eigenwerten ist bei Diederwinkeln $\omega > 30^\circ$ nicht mehr vernachlässigbar. Bei den untersuchten Nitro-Aromaten betrifft dies die sterisch er-

zwungene Drehung der Nitro-Gruppe aus der π -Molekülebene in Verbindungen wie 1,2-Dinitro-benzol, 1,8-Dinitro-naphthalin oder 9-Nitro-anthracen sowie die Verdrillung der Phenylringe gegeneinander wie in Biphenyl oder 1,3,5-Tri(nitrophenyl)benzol-Derivaten.

Die Verdrillung von Nitro-Gruppen aus der π -Molekülebene durch *peri*-Wasserstoffe führt, wie Berechnungen für 9-Nitro-anthracen belegen, zu folgenden HMO-Eigenwert-Differenzen:

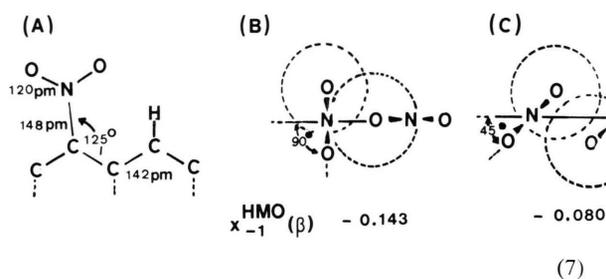


ω	β_{CN}	$x_{-1}^{\text{HMO}}(\beta)$
0°	1,2	-0,22
41°	0,9	-0,27
48°	0,8	-0,29

(6)

Nach der Korrelation $E_{1/2}^{\text{Red}} / -x_{-1}^{\text{HMO}}$ (Abb. 11) entspricht $\Delta\beta = 0,1$ einer Potentialdifferenz von $E_{1/2}^{\text{Red}} = 0,03$ V.

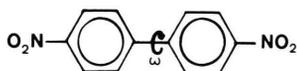
Verdrillungseffekte *peri*-ständiger Nitro-Gruppen werden für 1,4,5,8-Tetranitro-naphthalin berechnet. Ausgangspunkt sind die literaturbekannten Strukturdaten (7:A) für 1-Nitro-naphthalin [16]; der Interferenzradius für Sauerstoff beträgt etwa 140 pm [12]. Die Abschätzung erfolgt in zwei Varianten durch ein mittleres $\omega = 45^\circ$ für alle vier Nitro-(7:B) sowie durch $\omega = 0^\circ$ für die 1,4-ständigen und $\omega = 90^\circ$ für die 5,8-ständigen (7:C):



Wie ersichtlich, führt die Konformation mit vier jeweils gleichmäßig verdrillten Nitro-Gruppen (7:B) innerhalb der HMO-Näherung zu stärkerer Absenkung des unbesetzten Molekülorbitals als die mit zwei eingeebneten und zwei stärker verdrillten (7:C). Diese Annahme wird – sofern dynamische Effekte ausgeschlossen werden können – durch das ESR-Spektrum [6] bestätigt, das ein Protonenquin-

tett aufweist. Gegenüber der sterisch völlig planaren Konformation, für die $x_{-1}^{\text{HMO}} = -0,084$ berechnet wird, bleibt das unterste unbesetzte Molekülorbital nahezu unverändert – ein unerwartet geringer Effekt.

Die Verdrillung zweier Phenylringe gegeneinander wird am Beispiel des 4,4'-Dinitro-biphenyls untersucht:



ω	β_{CC}	$x_{-1}^{\text{HMO}}(\beta)$
0°	1,0	-0,27
25°	0,9	-0,28

Innerhalb der HMO-Näherung ist daher dieser Effekt für Auslenkung bis zu etwa $\omega < 30^\circ$ vernachlässigbar.

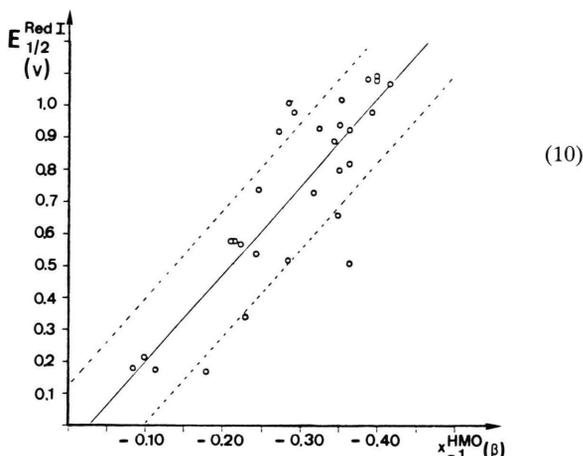
Zusammenfassend kann im Rahmen des hier verwendeten HMO-Modells die Bindungsalternanz von Nitroaromaten (5) ebenso unberücksichtigt bleiben wie die Verdrillung benachbarter Nitrogruppen gegeneinander (7); bei *peri*-Stellung ist die gleichsinnige Auslenkung offensichtlich bevorzugt. Dagegen läßt sich das Herausdrehen von Nitrogruppen aus der π -Ebene bei sterischer Überfüllung z.B. bei beidseitiger Flankierung durch *peri*-Wasserstoffe im 9-Nitro-anthracen (6) nicht vernachlässigen. Bei nur einseitiger Nachbarschaft kann – wie die Strukturdaten für 1-Nitro-naphthalin (7:A) zeigen – seitlich in der π -Ebene ausgewichen werden.

Wegen der diskutierten Unzulänglichkeiten des HMO-Modells, das insbesondere Strukturveränderungen während der Elektroneneinlagerung sowie Solvationseffekte nicht berücksichtigt [12], werden die Eigenwert-Berechnungen – mit Ausnahme für 9-Nitro-anthracen (6) – mit dem unveränderten Literatur-Parametersatz (4) durchgeführt. Bei der Korrelation $E_{1/2}^{\text{Red I}}/x_{-1}^{\text{HMO}}$ werden die Regressionen für die Grund-Kohlenwasserstoffe R^{H} und für die Nitro-Aromaten $R^{\pi}(\text{NO}_2)_n$ wegen ihrer verschiedenartigen Solvation im Lösungsmittel DMF voneinander getrennt. Die zugehörigen Geradengleichungen

$$\begin{aligned} R^{\text{H}}: & E_{1/2}^{\text{Red I}} = 1,066 + 2,037(x_{-1}^{\text{HMO}}); \text{SE} = 0,022 \\ R^{\pi}(\text{NO}_2)_n: & E_{1/2}^{\text{Red I}} = 0,051 + 2,69(x_{-1}^{\text{HMO}}); \text{SE} = 0,166 \end{aligned} \quad (9)$$

zeigen erwartungsgemäß für die Kohlenwasserstoffe

eine weit geringere Standardabweichung als für die Nitro-Derivate.



Im Korrelationsdiagramm (10) ist für die Nitro-Aromaten der für den Achsenabschnitt berechnete mittlere Fehler von $\pm 0,08$ gestrichelt eingetragen. Außerhalb dieses Bereiches liegen die ersten Halb-stufen-Reduktionspotentiale folgender sieben Nitro-Aromaten:

2,2'- und 4,4'-Dinitro-biphenyl, 9-Nitro-anthracen sowie 1,4,5,8- und 1,3,6,8-Tetranitro-naphthalin, in denen vermutlich beträchtliche konformative Verdrillungen vorliegen.

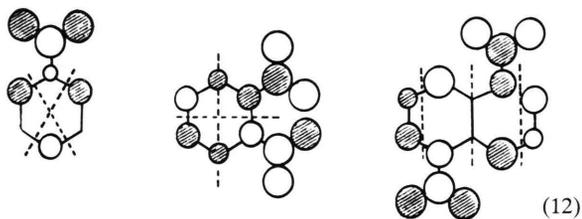
Die 1,3,5-trisubstituierten Benzol-Derivate, die in der HMO-Näherung unter D_{3h} -Symmetrie berechnet werden und deren unterste unbesetzte Molekülorbitale daher entartet sind. Hingewiesen sei darauf, daß sich auch die ESR-Spinpopulationen für 1,3- und 1,3,5-substituierte Nitrobenzol-Radikalanionen nicht mehr mit HMO-Koeffizientenquadraten korrelieren lassen [17].

Werden diese erklärbaren Sonderfälle vernachlässigt, so resultiert für die Nitro-Aromaten $R^{\pi}(\text{NO}_2)_n$ die lineare Regression

$$E_{1/2}^{\text{Red I}} = -0,1066 + 2,906(x_{-1}^{\text{HMO}}); \text{SE} = 0,091 \quad (11)$$

mit wesentlich geringerer Standardabweichung.

Eine Durchsicht der zugehörigen HMO-Diagramme ergibt, daß bei nitrosubstituierten π -Systemen erwartungsgemäß die Grenze von Störungsbeobachtungen erreicht wird: Zwar bleibt wie in nachstehenden Beispielen der Typ des untersten unbesetzten Molekülorbitals in der Regel erhalten:



Insbesondere bei einseitigen Substitutionsmustern können sich die π -Knotenebenen jedoch beträchtlich verschieben.

C. Elektrochemisches Reaktionsverhalten

Die Halbstufen-Reduktionspotentiale der cyclovoltammetrisch untersuchten Nitro-Aromaten sind mit qualitativen Reversibilitätskriterien in elektrochemischen Spannungsreihen zusammengestellt (Abb. 1 bis 3); die zugehörigen Zahlenwerte finden sich im Exp. Teil (Tab. I) angegeben. Die Halbstu-

fen-Redoxpotentiale der ersten Elektroneneinlagerung sind etwa zur Hälfte ($\Delta E = 60 \pm 5$ mV) reversibel, die restliche Hälfte ist zu etwa gleichen Teilen *quasi*-reversibel ($65 \text{ mV} < \Delta E < 120 \text{ mV}$) oder irreversibel ($\Delta E > 120 \text{ mV}$). Bei den nachfolgenden Reduktionsstufen nimmt die Tendenz zur *quasi*- oder irreversiblen Elektroneneinlagerung zu. Die cyclovoltammetrisch untersuchten aromatischen Nitro-Verbindungen lassen sich nach ihrem elektrochemischen Reduktionsverhalten zweckmäßig wie folgt unterteilen:

- (I) Reversible oder *quasi*-reversible Einelektronen-Reduktion;
- (II) unter den Meßbedingungen irreversible erste Reduktionsstufe;
- (III) mehrere reversible oder *quasi*-reversible Reduktionsstufen.

An Cyclovoltammogrammen typischer Beispiele (Abb. 4) soll diese Klassifizierung näher erläutert werden.

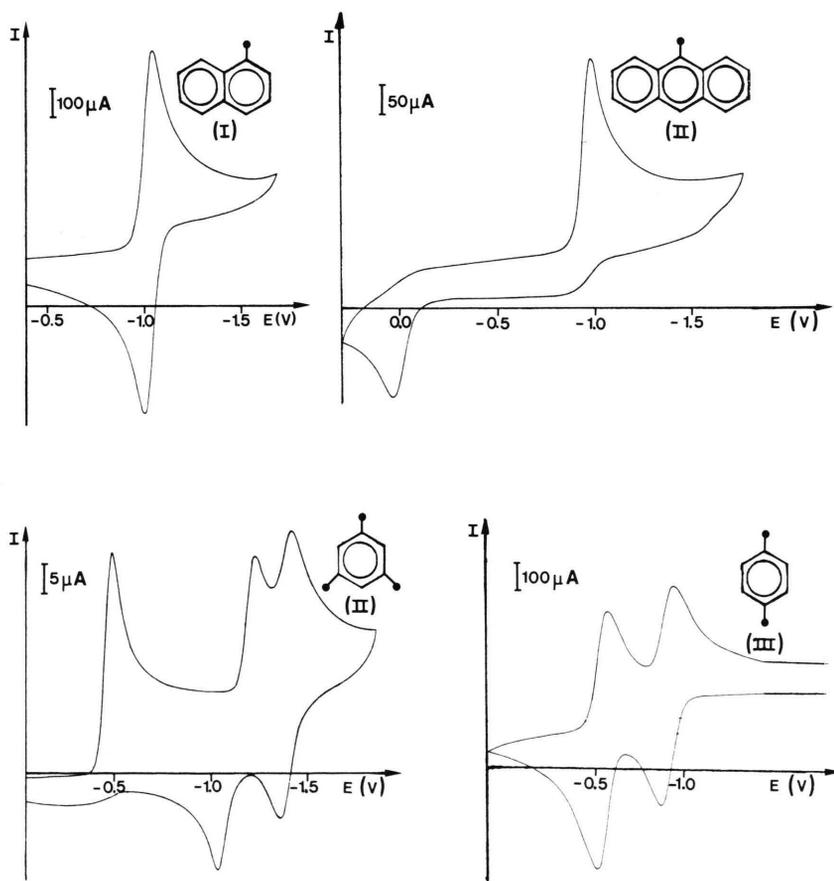


Abb. 4. Cyclovoltammogramme der Reduktion von 1-Nitronaphthalin (I), 9-Nitroanthracen (II), 1,3,5-Trinitrobenzol (IIb) sowie 1,4-Dinitrobenzol (III) in TMF/TBAP (0,1 m) bei 300 K an einer GCE gegen SCE mit $v = 100 \text{ mV/s}$.

(I) Reversible oder quasi-reversible Einelektronen-Reduktion

Im Cyclovoltammogramm von 1-Nitro-naphthalin (Abb. 4: Ia) sind ein kathodischer und ein anodischer Peak $\Delta E = 60$ mV voneinander entfernt. Zu diesem Typ I gehören alle Derivate mit nur einer Nitro-Gruppe (Abbn. 1 bis 3) sowie alle untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Selbst größere π -Systeme wie Anthracen oder 1,3,5-Triphenyl-benzol können häufig nur eine negative Ladung delokalisieren; bei Aufnahme einer weiteren Ladung in das gebildete Radikalanion entstehen Folgeprodukte. Dies gilt auch für die Radikalanionen der zum Typ I gehörigen Mononitro-Aromaten, die sich in der Regel zwar ein zweites Mal, jedoch nur irreversibel reduzieren lassen: Bei der Abreaktion zu Folgeprodukten wird vermutlich die Nitro-Gruppe abgespalten.

(II) Irreversible erste Reduktionsstufe

Zum Typ II gehören außer den Derivaten mit aliphatischen Nitro-Gruppen in *meta*-Positionen wie 1,3,5-Trinitro-benzol (Abb. 1) oder 1,3,8-Trinitro-naphthalin (Abb. 2) viele Nitro-Fluorene und Carbazole (Abb. 3).

Die irreversible Reduktion von 9-Nitro-anthracen wird nach [11] durch Radikalanionen-Dimerisierung in Anthracen-10-Position bedingt. Das Cyclovoltammogramm (Abb. IIa) ist hiermit im Einklang: 9-Nitro-anthracen wird bei $-0,98$ V zum Radikalanion reduziert, welches zum Dianion dimerisiert. Bei $0,098$ V findet Reoxidation zu Nitro-anthracen statt, welches erneut in die Reduktionsschleife eingeht.

1,3,5-Trinitro-benzol wird nur in der ersten Stufe irreversibel reduziert, bei weiterer Reduktion folgen jedoch zwei *quasi*-reversible Stufen (Abb. 4: IIa). Vermutlich verliert die „hochnitrierte“ Verbindung bereits bei der ersten Elektronenaufnahme eine Nitro-Gruppe und das entstandene 1,3-Dinitro-benzol wird reversibel weiter reduziert. 1,3,8-Trinitro-naphthalin verhält sich ähnlich: Die erste Reduktion verläuft irreversibel, gefolgt von einer *quasi*-reversiblen Elektronenaufnahme. Das Halbstufenpotential der zweiten Stufe liegt bei $-1,3$ V und damit im Bereich des 2. Halbstufenpotentials von 1,8-Dinitro-naphthalin. Derartige Vergleiche lassen sich auf weitere aromatische Nitro-Verbindungen ausdehnen (vgl. Tab. I).

Für aliphatische Nitro-Verbindungen ist aus ESR-spektroskopischen Untersuchungen [18] bekannt, daß ihre Radikalanionen kurzlebig sind.

(III) Mehrere reversible oder quasi-reversible Reduktionsstufen

Zu diesem Typ gehören zahlreiche Nitro-Aromaten: zwei reversible Reduktionsstufen zeigen z. B. die Dinitro-Benzole (vgl. Abb. 4: III), die meisten Dinitro-Naphthaline, zwei der untersuchten Dinitro-biphenyle sowie Dinitro-diphenylmethan (vgl. hierzu [19]), drei Stufen 1,4,5-Trinitro-naphthalin oder 1,3,5-Tris(*p*-nitrophenyl)benzol und vier Stufen das Tetranitro-diphenylmethan (vgl. Tab. I sowie Abbn. 1 bis 3).

Die unterschiedlichen CV-Daten für die Dinitro-biphenyle (Tab. I) lassen sich wie folgt erläutern: Das 2,2'-Derivat zeigt je eine reversible und eine *quasi*-reversible Stufe; seine vollständige Reduktion führt zu 9,10-Diazaphenanthren [20], ein Reduktionsverhalten, das sich nicht auf 3,3'- oder 4,4'-Dinitro-biphenyl übertragen läßt. Die Halbstufen-Reduktionspotentiale von 3,3'-Dinitro-biphenyl liegen nur 15 mV auseinander. Das 4,4'-Derivat zeigt nur ein CV-Maximum (Tab. I), unter dem möglicherweise jedoch zwei reversible Reduktionsstufen liegen, die bei den verwendeten Registriergeschwindigkeiten zwischen 5 und 500 mV/s nicht aufgelöst werden.

Das Cyclovoltammogramm von 2,2',4,4'-Tetranitro-diphenylmethan zeigt 4 reversible Halbstufen-Reduktionspotentiale. Bei geeigneter Reduktionsmethode – Kalium kann wegen der aziden CH_2 -Protonen [21] nicht eingesetzt werden – z. B. der elektrochemischen „intra muros“-Technik, sollten sich daher sowohl Radikalmono- wie -trianionen erzeugen und ESR-spektroskopisch nachweisen lassen [22].

D. Einelektronen-Transferreaktionen

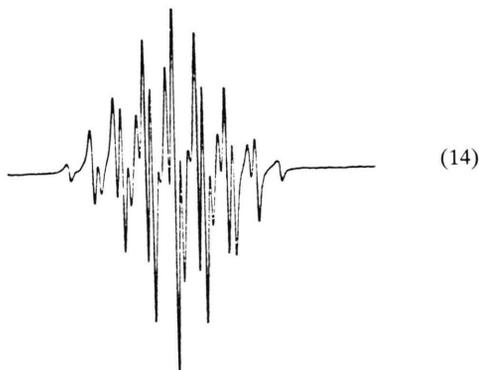
Ein Vergleich der in DMF cyclovoltammetrisch ermittelten Halbstufen-Reduktionspotentiale von Nitroaromaten (Abbn. 1 bis 3; Tab. I) mit bereits bekannten und unter vergleichbaren Bedingungen bestimmten Potentialen anderer Redox-Systeme ermöglicht es, thermodynamisch erlaubte Redox-Reaktionen in aprotischen Lösungen vorauszusagen [23].

Kaliumhyperoxid bietet sich für einen Versuch an: Sein Cyclovoltammogramm in DMF mit Dicyclohexyl-18-Krone-6 als zusätzlichem Lösungsvermittler weist einen *quasi*-reversiblen ($\Delta E = 80 \text{ mV}$) Elektronenübergang bei $E_{1/2}^{\text{Red}} = -0,83 \text{ V}$ aus [23], und das Redox-System



sollte daher alle Nitro-Verbindungen mit einem niedrigeren Halbstufenpotential reduzieren können. Der entstehende Sauerstoff (13) wird bei der Proben-Vorbereitung zum ESR-spektroskopischen Nachweis des gebildeten Nitroaromaten-Radikal-anions durch Evakuieren entfernt.

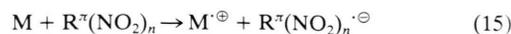
Als Nitro-Verbindungen werden 1,4- und 1,2-Dinitro-benzol sowie 1,8-Dinitro-naphthalin ausgewählt, da ihre Halbstufenpotentiale mit $-0,75 \text{ V}$, $-0,74 \text{ V}$ und $-0,90 \text{ V}$ (Abbn. 1 und 2) beidseitig das Reduktionspotential des Hyperoxid-Systems eingrenzen und ihre ESR-Spektren literaturbekannt sind [24]. Bei Umsetzung mit KO_2 in DMF unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-Krone-6 tritt bei 1,2- und 1,4-Dinitro-benzol sofort die Farbe ihres Radikal-anions auf, dessen Nachweis ESR-spektroskopisch erfolgt, z. B. für 1,4-Dinitro-benzol-Radikal-anion [24]:



1,8-Dinitro-naphthalin reagiert dagegen – in Übereinstimmung mit den Halbstufen-Redoxpotentialen beider Halbsysteme – nicht mit Kaliumhyperoxid.

Die hier untersuchten Nitro-Aromaten, deren Halbstufen-Reduktionspotentiale sich über den Bereich von $-0,17 \text{ V}$ bis $-1,10 \text{ V}$ erstrecken, bieten sich daher für Redox-Reaktionen unter aprotischen

Bedingungen z. B. zur Erzeugung von Radikalkationen



als selektive Einelektronentransfer-Reagenzien an.

Experimenteller Teil

Nitro-Verbindungen: Alle kommerziell erhältlichen Derivate werden aus Ethanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Die 1,3,5-, 1,3,8- und 1,4,5-Trinitro- sowie die 1,2,6,8- 1,3,6,8- und 1,4,5,8-Tetranitro-naphthaline sind nach Literaturvorschriften [25a–e] hergestellt und ihre Reinheit NMR-spektroskopisch in CDCl_3/TMS überprüft worden:

[1,3,5]: $\delta = 8,8 \text{ ppm}$ (1H, d), $\delta = 9,5 \text{ ppm}$ (2H, dd), $\delta = 9,8 \text{ ppm}$ (1H, s), $\delta = 10,2 \text{ ppm}$ (1H, s);

[1,3,8]: $\delta = 8,7 \text{ ppm}$ (1H, dd), $\delta = 9,3 \text{ ppm}$ (1H, d), $\delta = 9,5 \text{ ppm}$ (1H, d), $\delta = 9,6 \text{ ppm}$ (1H, s), $\delta = 10,2 \text{ ppm}$ (1H, s);

[1,4,5]: $\delta = 8,3 \text{ ppm}$ (3H, m), $\delta = 8,6 \text{ ppm}$ (1H, d), $\delta = 9,8 \text{ ppm}$ (1H, d);

[1,2,6,8]: $\delta = 8,2 \text{ ppm}$ (1H, d), $\delta = 8,6 \text{ ppm}$ (1H, d), $\delta = 9,1 \text{ ppm}$ (1H, d), $\delta = 9,2 \text{ ppm}$ (1H, d);

[1,3,6,8]: $\delta = 9,2 \text{ ppm}$ (2H, d), $\delta = 9,9 \text{ ppm}$ (2H, d);

[1,4,5,8]: $\delta = 9,5 \text{ ppm}$ (4H, s).

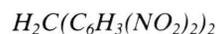
Die Darstellung von 4,4'-Dinitro- und 2,2',4,4'-Tetranitro-biphenylmethan erfolgt ebenfalls nach Literaturvorschriften [26]:



Ber. C 60,5 H 3,9 N 10,9,

Gef. C 60,0 H 3,9 N 10,7.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7,0 \text{ ppm}$ (2H, d), $\delta = 7,7 \text{ ppm}$ (2H, d), $\delta = 4,7 \text{ ppm}$ (2H, s).



Ber. C 44,8 H 2,3 N 16,1,

Gef. C 44,7 H 2,1 N 15,8.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4,7 \text{ ppm}$ (2H, s), $\delta = 7,5 \text{ ppm}$ (2H, d), $\delta = 8,3 \text{ ppm}$ (2H, dd), $\delta = 8,7 \text{ ppm}$ (2H, d).

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ sind mit einem Varian T 60 aufgenommen worden.

Cyclovoltammetrische Messungen werden mit einer Apparatur der Princeton Applied Research (PAR) durchgeführt: Den Potentiostaten PAR 173

Tab. I. Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{Red}}$ nitro-substituierter aromatischer π -Systeme in DMF/TBAP (0,1 m) an einer GCE gegen SCE mit $v = 100$ mV/s.

Tab. I/I. Benzol-, Diphenylmethan-, Biphenyl- und 1,3,5-Triphenylbenzol-Derivate.

bindung	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (mV)	$E_{1/2}^{\text{I}}$ (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (mV)	$E_{1/2}^{\text{II}}$ (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (mV)	$E_{1/2}^{\text{III}}$ (V)	$E_{\text{Red}}^{\text{IV}}$ (V)
Benzol-Derivate													
$[\text{I}_3\text{-}1,3,5\text{-(NO}_2)_3]$	-	-0,51	-	-0,51	-1,03	-1,24	210	-1,18	-1,35	-1,43	80	-1,39	-
$[\text{I}_4\text{-}1,4\text{-(NO}_2)_2]$	-0,54 ₅	-0,60 ₂	57	-0,57	-0,86 ₅	-0,93	65	-0,90					
$[\text{I}_4\text{-}1,2\text{-(NO}_2)_2]$	-0,71	-0,77	60	-0,74	-1,10	-1,17	70	-1,13 ₅					
$[\text{I}_4\text{-}1,3\text{-(NO}_2)_2]$	-0,79	-0,85	60	-0,82	-1,22 ₅	-1,31	85	-1,27					
$[\text{I}_5\text{-NO}_2]$	-1,02	-1,17	150	-1,09 ₅									
Diphenylmethan-Derivate													
$[\text{X(C}_6\text{H}_3\text{-}2,4\text{-(NO}_2)_2)]$	-0,95	-0,90	50	-0,92 ₅	-1,12	-1,17	50	-1,15 ₅	-1,29	-1,34	50	-1,31 ₅	-1,47
$[\text{X(C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-NO}_2)_2]$	-1,05	-1,11 ₅	60	-1,08	-1,11 ₅	-1,18	65	-1,15					
Biphenyl-Derivate													
$[\text{H}_8\text{-}4,4'\text{-(NO}_2)_2]$	-0,88	-0,96	80	-0,92									
$[\text{H}_8\text{-}3,3'\text{-(NO}_2)_2]$	-0,95	-1,01	60	-0,98	-1,03	-1,11	80	-1,07					
$[\text{H}_8\text{-}2,2'\text{-(NO}_2)_2]$	-0,98	-1,04	60	-1,01	-1,31	-1,39	80	-1,35					
$[\text{H}_{10}]$	-2,54	-2,60	60	-2,57									
1,3,5-Triphenyl-benzole													
$[\text{I}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-NO}_2)_3]$	-0,64	-0,68	40	-0,66	-0,75	-0,82	70	-0,78 ₅	-0,94	-1,00	60	-0,97	
$[\text{I}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$	-2,35	-2,41	60	-2,38	-	-2,73	-	-2,73					

Tab. I/II. Naphthalin-Derivate.

bindung	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (mV)	$E_{1/2}^{\text{I}}$ (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (mV)	$E_{1/2}^{\text{II}}$ (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (mV)	$E_{1/2}^{\text{III}}$ (V)	$E_{\text{Red}}^{\text{IV}}$ (V)
$[\text{H}_5\text{-}1,3,5\text{-(NO}_2)_3]$	-0,14	-0,20	60	-0,17	-0,32	-0,39	70	-0,33 ₅	-	-0,70	-	-0,70	
$[\text{H}_5\text{-}1,4,5\text{-(NO}_2)_3]$	-0,15	-0,20	50	-0,17 ₅	-0,32	-0,38	60	-0,35	-0,52	-0,63	110	-0,58	-1,26
$[\text{H}_6\text{-}1,8\text{-(NO}_2)_2]$	-0,15	-0,21	60	-0,18	-0,32	-0,40	80	-0,36	-1,35	-1,45	100	-1,40	-
$[\text{H}_4\text{-}1,2,6,8\text{-(NO}_2)_4]$	-0,13	-0,30	170	-0,21 ₅	-	-0,34	-	-0,34	-0,54	-0,63	90	-0,58	-
$[\text{H}_4\text{-}1,3,6,8\text{-(NO}_2)_4]$	-	-0,34	-	-0,34	-0,89	-1,00	110	-0,94 ₅	-	-1,15	-	-1,15	-
$[\text{H}_5\text{-}1,3,8\text{-(NO}_2)_3]$	-	-0,54	-	-0,54	-1,20	-1,40	120	-1,30					
$[\text{H}_6\text{-}1,4\text{-(NO}_2)_2]$	-0,60	-0,55	50	-0,57 ₅	-0,73	-0,79	60	-0,76					
$[\text{H}_6\text{-}1,3\text{-(NO}_2)_2]$	-	-0,73	-	-0,73	-1,30	-1,60	300	-					
$[\text{H}_6\text{-}1,5\text{-(NO}_2)_2]$	-0,77	-0,83	60	-0,80	-0,95	-1,03	80	-0,99					
$[\text{H}_6\text{-}1,8\text{-(NO}_2)_2]$	-0,87	-0,93 ₂	62	-0,90	-1,53	-1,61	80	-1,57					
$[\text{H}_6\text{-}2,7\text{-(NO}_2)_2]$	-0,86	-0,92	60	-0,89	-1,10 ₅	-1,18	75	-1,14					
$[\text{H}_7\text{-}1\text{-NO}_2]$	-0,99	-1,05	60	-1,02	-	-2,00	-	-2,00					
$[\text{H}_7\text{-}2\text{-NO}_2]$	-1,05	-1,12	70	-1,08 ₅	-	-1,90	-	-1,90					
$[\text{H}_8]$	-2,41	-2,59	180	-2,50									

Tab. I/III. Anthracen-, Fluoren- und Carbazol-Derivate.

Verbindung	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (mV)	$E_{1/2}^{\text{I}}$ (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (mV)	$E_{1/2}^{\text{II}}$ (V)
1. Anthracen-Derivate								
$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{-}9\text{-NO}_2$	-	-0,98	-	-0,98				
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	-1,88	-1,96	80	-1,92	-	-2,55	-	-2,55
2. Fluoren-Derivate								
$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{-}2,7\text{-(NO}_2)_2$	-	-0,93	-	-0,93	-1,30	-1,40	100	-1,35
$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{-}3,8\text{-(NO}_2)_2$	-	-0,94	-	-0,94	-1,25	-1,39	140	-1,32
$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{-}3\text{-NO}_2$	-1,04	-1,10	60	-1,07	-1,44	-1,68	240	-1,56
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	-2,62	-2,67	50	-2,64 ₅				
3. Carbazol-Derivate								
$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N-}1,3,5,8\text{-(NO}_2)_4$	-	-0,58	-	-0,58	-	-0,77	-	-0,77
$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}$	-	-2,68	-	-2,68				

steuert ein PAR-175-Programmer. Als I/U-Konverter diente zunächst ein Modell PAR 178, später ein PAR 276; zur Aufzeichnung ein XY-Schreiber PAR RE 0074. Folgende Elektroden werden verwendet: Arbeitselektrode Glaskohlenstoff, Gegenelektrode Pt-Drahtspirale (PAR) und als Referenz gesättigte Kalomelektrode SCE(PAR). Die Glaskohlenstoff-Arbeitselektroden werden aus glasartigen Kohlezylindern von 0,6 cm Durchmesser (Sigri Elektrographit GmbH, Meitingen) hergestellt: Mit einem elektrisch leitfähigen Silberkleber (Fa. Epoxy GmbH, Fürth/Odenwald) wird ein Cu-Draht auf den Kohlezylinder auf- und beide in ein Glasröhrchen mit NS 14,5-Schliff eingeklebt. Die Kohleoberfläche wird zunächst mit Hilfe einer Schleifscheibe plan geschliffen, und schließlich mit Diamantpaste (Fa. Struers Scientific Instr., Kopenhagen) 2,5 und 1 auf Hochglanz poliert. Die Arbeitselektrode wird vor jeder Messung gesäubert und bei beobachteten Adsorptionserscheinungen erneut poliert. Die SCE-Referenz- und Pt-Gegenelektroden sind während der Messung über eine Leitsalzbrücke, die den gleichen Elektrolyten wie die Meßlösung enthält, mit der Leitsalzlösung verbunden. Vor Beginn jeder Messung wird die Leitsalzlösung mindestens 15 min mit getrocknetem Ar durchspült, um Restsauerstoff aus der Lösung zu entfernen, und anschließend der IR-Abfall kompensiert.

Das verwendete Lösungsmittel DMF wird nach Literaturvorschriften [27] gereinigt und in Schlenck-

Kolben unter Ar und Lichtausschluß aufbewahrt. Das Leitsalz Tetra-*n*-butylammonium-perchlorat (TBAP) wird mehrfach aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und mehrere Tage in einer Hochvakuumanlage getrocknet.

ESR-Spektren werden mit einem Varian E 9 registriert. Die Eichung und g-Faktor-Bestimmung in einer Doppelcavity erfolgt relativ zu dem Vergleichsradikal Perylen.

HMO-Rechnungen zur näherungsweise Wieder-gabe der Halbstufen-Reduktionspotentiale sind mit Hilfe des HMO-Programmes (Autor: Dr. B. Roth) an der DEC 1091 des Hochschulrechenzentrums Frankfurt durchgeführt worden.

Elektrochemische Daten finden sich nach Substanzklassen und innerhalb derselben nach steigenden Reduktionspotentialen geordnet in Tab. I aufgelistet.

Ergänzend seien die irreversiblen Potentiale $E_{pc}(V)$ folgender Alkylnitro-Verbindungen unter gleichen Meßbedingungen angegeben: 2-Nitrocyclohexen $-1,27$ V, Nitromethan $-1,65$ V und Nitro-*tert*-butyl $-1,75$ V [2].

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Adolf-Messer-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie vom Land Hessen gefördert. Der Hoechst AG danken wir für die Überlassung der Polynitro-Carbazole.

-
- [1] 68. Mitteilung: H. Bock und U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] Teil der Diss. U. Lechner-Knoblauch, Universität Frankfurt 1984.
- [3] Aus der Vielzahl zusammenfassender Übersichten seien ausgewählt: a) „The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups“ (H. Feuer Ed.), Teil I und II, J. Wiley and Sons, New York 1969; b) C. K. Mann und K. Barnes, „Electroanalytical Reactions in Nonaqueous Systems“, Kap. 2, Marcel Dekker, New York 1970; c) M. R. Rifi und F. H. Covitz, „Introduction to Electrochemistry“, Kapitel 4.2., Marcel Dekker, New York 1974; d) „Treatise on Analytical Chemistry“, Vol. 16, Teil II, (J. M. Kolthoff und P. J. Elving Ed.), J. Wiley and Sons, New York 1980.
- [4] Vgl. z.B. a) L. Holleck und H. J. Exner, *Z. Elektrochem.* **56**, 677 (1952); b) L. Holleck und H. Schmidt, *Z. Elektrochem.* **59**, 56, 1039 (1955); c) H. Schmidt und L. Holleck, *Z. Elektrochem.* **59**, 114, 531 (1955); d) L. Holleck, R. Schindler und O. Löhr, *Naturwissenschaften* **46**, 625 (1959); e) B. Kastening und L. Holleck, *Z. Elektrochem.* **63**, 166 (1959); f) R. N. Boyd und A. A. Reidlinger, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 611 (1960); g) J. T. Gary und R. A. Day, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 616 (1960); h) G. W. Jackson und J. S. Dereska, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1218 (1965); i) Z. Kublik und R. Cyransk, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim.* **10**, 131 (1962); k) M. Breaud und J.-C. Merlin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 53; l) A. Tallec und D. Peltier, *C. R. Acad. Sci.* **259**, 400 (1964); m) H. Sumahara und T. Ishizuka, *Rev. Polarogr.* **14**, 176 (1967); n) A. Tallec, *Anal. Chim. (Paris)* **3**, 347 (1968).
- [5] L. H. Piette, P. Ludwig und R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3909 (1961) und **34**, 916 (1962).
- [6] Vgl. die Zusammenfassungen in a) K. Scheffler und H. B. Stegmann, „Elektronenspinresonanz“, Springer, Heidelberg 1970, S. 399f. oder b) F. Gerson, „Hochauflösende ESR-Spektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 128f. und die umfangreich zitierte Literatur.

- [7] Vgl. z.B. A. H. Maki und D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1852 (1961).
- [8] Vgl. hierzu H. Bock, B. Roth und R. Schumaker, *Phosphorus and Sulfur* **21**, 79 (1984).
- [9] Vgl. z.B. A. J. Bard und L. R. Faulkner, „*Electrochemical Methods*“, Wiley and Sons, New York 1980.
- [10] J. Mortensen und J. Heinze, *Angew. Chem.* **96**, 64 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 84 (1984).
- [11] O. Hammerich und V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.* **B 35**, 341 (1983).
- [12] Vgl. z.B. E. Heilbronner und H. Bock, „*Das HMO-Modell und seine Anwendung*“, Band I, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978 oder A. Streitwieser, „*Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*“, Wiley and Sons, New York 1961. Die elektrochemische Reduktion eines ungesättigten Neutalmoleküls zu seinem Radikalanion M^{\ominus} wird im HMO-Bild durch Einlagerung eines Elektrons der Arbeitselektrode in das unterste unbesetzte π -Orbital beschrieben und dabei u. a. folgende vereinfachende Annahmen getroffen: Für die in der Nernst-Gleichung eingehenden Aktivitätskoeffizienten soll gelten $f_{\text{Ox}} \sim f_{\text{Red}}$ und für die Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Ox}} \sim D_{\text{Red}}$; das Potential der Referenzelektrode wird durch eine Konstante K berücksichtigt. Entropie-Effekte werden vernachlässigt und insbesondere angenommen, daß die Unterschiede in den Solvationsenergien von Neutralverbindung und Radikalanion vergleichbar sind, d. h. ΔG_{solv} näherungsweise als konstant betrachtet werden kann. Strukturänderungen beim Elektronentransfer bleiben unbeachtet und bei Korrelation der Elektronenaffinität $EA \sim nF\Delta E_{1/2}$ mit den topologischen HMO-Eigenwerten für die π -Systeme werden σ -Wechselwirkungen bestenfalls über die Wahl der Parameter α und β einbezogen. Trotzdem führen lineare Regressionen $E_{1/2}^{\text{Red}} = a + b(x_{-1}^{\text{HMO}})$ auch für Nitroaromaten [13, 14] zu zufriedenstellend geringen Standardabweichungen.
- [13] P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **39**, 609 (1963).
- [14] Vgl. a) T. M. Krygowski, M. Stencel und Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* **39**, 395 (1976);
b) A. E. Brodsky, L. L. Gordienko und L. S. Degtiarev, *Electrochim. Acta* **13**, 1095 (1968) oder
c) T. Fujinaga, Y. Deguchi und K. Umemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37**, 822 (1964).
- [15] A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **1**, 282 (1958).
- [16] Vgl. z.B. „*Molecular Structures and Dimensions*“ (O. Kennard, D. G. Watson, F. H. Allen, N. W. Isaacs, W. D. Motherwell, R. C. Pettersen und W. G. Town Ed.), International Union of Crystallography 1972.
- [17] P. H. Fischer und C. A. McDowell, *Can. J. Chem.* **43**, 3400 (1965).
- [18] Vgl. z.B. C. Lagercrantz, K. Torssell und S. Wold, *Ark. Kemi* **25**, 567 (1966) sowie [3b].
- [19] J. Q. Chambers III und R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.* **9**, 400 (1965).
- [20] J. W. Rogers und W. H. Watson, *Anal. Chim. Acta* **54**, 41 (1971).
- [21] C. Lagercrantz und M. Yhland, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1807 (1962).
- [22] ESR/ENDOR-Untersuchungen werden z. Zt. von B. Hierholzer, Univ. Frankfurt, durchgeführt.
- [23] Vgl. z.B. H. Bock und D. Jaculi, *Angew. Chem.* **96**, 74 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 305 (1984) und Lit. zit.
- [24] J. H. Freed und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **40**, 1815 (1964); vgl. auch [6] oder [17] und Lit. zit.
- [25] a) A. Laurent, *Liebigs Ann. Chem.* **41**, 98 (1842);
b) A. de Aguiar, *Chem. Ber.* **5**, 372, 897 (1872);
c) F. Beilstein und A. Kuhlberg, *Liebigs Ann. Chem.* **169**, 81 (1873);
d) W. Will, *Chem. Ber.* **28**, 369 (1895);
e) S. N. Dhar, *J. Chem. Soc.* **117**, 1001 (1920).
- [26] a) R. Fittig, *Liebigs Ann. Chem.* **124**, 275 (1862);
b) C. Engler und H. E. Berthold, *Chem. Ber.* **7**, 1123 (1874);
c) R. Willstätter und L. Kalb, *Chem. Ber.* **39**, 3478 (1906).
- [27] Vgl. z.B. *Techniques of Chemistry Vol. VII, „Organic Solvents“* (A. Weissberger Ed.), Wiley Interscience, New York 1971 oder C. K. Mann, *Electroanal. Chem.* **3**, 57 (1969).