

Messung der Donorstärke substituierter 1-Naphthole

Hartmut Laatsch*, Christoph Sigel und Andreas Kral

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen

Eingegangen am 24. August 1993

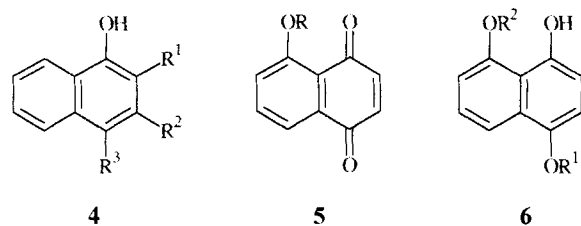
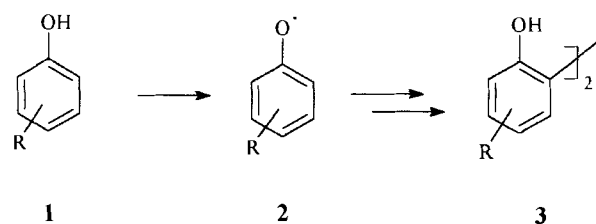
Key Words: Cyclovoltammetrie / Charge-transfer complexes / HOMO energy / Naphthols

Measurement of the Donor Strength of Substituted 1-Naphthols

The oxidation potential of various substituted naphthols is available by cyclovoltammetry. The donor strength of substituents on the oxidation potential may be explained on the base of substituent increments. When correlating the oxidation potential with the transition energy of charge transfer complexes with TCNE, 1-naphthols with 8-alkoxy substituents and naphthols without oxygen in position 8 are giving

different correlation curves. The experimental values correlate well with semiempirically calculated HOMO energies. Our measurements allow to predict the oxidation potentials of hitherto unknown substituted 1-naphthols with high probability. Thus, it may be possible to synthesize 1-naphthols with a defined oxidation potential.

Zahlreiche Naturstoffe enthalten ein Biaryl-Strukturelement, das in den *ortho*- oder *para*-Positionen durch Sauerstoff substituiert ist. Verbindungen dieses Typs können daher formal als Folgeprodukte von Phenolen betrachtet werden, und die meisten entstehen auch biosynthetisch über Sequenzen wie **1**→**2**→**3** durch deren oxidative Dimerisierung^[1,2].



4	R ¹	R ²	R ³	5	R	6	R ¹	R ²
a	H	H	H	a	H	a	Bz	CH ₂ CH ₂ Cl
b	H	H	OMe	b	CH ₂ CH ₂ Cl	b	Bz	<i>i</i> Pr
c	H	Me	OMe	c	<i>i</i> Pr	c	Me	<i>i</i> Pr
d	Me	H	OMe					

Im Gegensatz zu anderen Varianten der Biarylsynthese^[3] ist die präparative Umsetzung des Prinzips der oxidativen Dimerisierung bei brauchbaren Ausbeuten jedoch meist auf die Synthese symmetrischer Dimerer beschränkt^[4]. Zurückzuführen ist dieses Verhalten – wenn sterische Faktoren ausscheiden – auf die unterschiedlichen Oxidationspotentiale der beiden Monomeren, wodurch die entsprechenden Radikalspezies bei der Oxidation nicht *gleichzeitig* in ausreichender Konzentration vorliegen. Daher entstehen *nacheinander* fast ausschließlich nur die symmetrischen Produkte.

Breiter anwendbar auf gekreuzte Kupplungen wird die Phenol-Oxidation deshalb nur dann, wenn es gelingt, die Oxidationspotentiale unterschiedlicher Kupplungspartner durch wieder abspaltbare Schutz- und Hilfsgruppen (Halogene, Ester, Ether) so einander anzugleichen, daß bei der Co-oxidation gleichzeitig Radikale beider Spezies *nebeneinander* vorliegen. Um die Oxidationspotentiale gezielt verändern zu können, muß daher der Beitrag geeigneter Substituenten bekannt oder aus Meßgrößen vorhersagbar sein.

Zur Korrelation mit dem Oxidationspotential sind alle physikalischen Größen geeignet, die mit der HOMO-Energie in einem linearen Zusammenhang stehen. Dazu zählen außer elektrochemischen Daten auch das Ionisierungspotential oder die der langwelligen Absorptionsbanden geeigneter Charge-Transfer-Komplexe (CT-Komplexe) entsprechende Energie. Zwischen diesen Größen bestehen Lineare-Freie-Energiebeziehungen^[5].

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Substituenteneinfluß auf die Oxidationspotentiale einfacher Naphthole, wobei als Meßmethoden die Cyclovoltammetrie^[7] und Untersuchungen an CT-Komplexen dienten. Dadurch war es einerseits möglich, die Meßverfahren zu kontrollieren, um nicht-ideales Verhalten und systematische Abweichungen

zu erkennen. Andererseits ließen sich die Resultate beider Methoden linear korrelieren, wodurch sich die vergleichsweise aufwendigen elektrochemischen Messungen durch die Bestimmung von CT-Übergangsenergien ersetzen lassen.

Elektrochemische Messungen

Die cyclovoltammetrischen Messungen erfolgten in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) an Platinelektroden^[8] auf übliche Weise. Im Potentialbereich von -2 bis $+2$ V wurden für die Naphthole bei einem Spannungsanstieg von 0.1 V/s durch chemische Folgereaktionen der Primär-Radikale und erneute elektrochemische Reduktionen oder Oxidationen (ece-Reaktionen) allerdings sehr komplexe Kurven gemessen; ein auch für Phenole typisches Verhalten^[9–12] (Abb. 1).

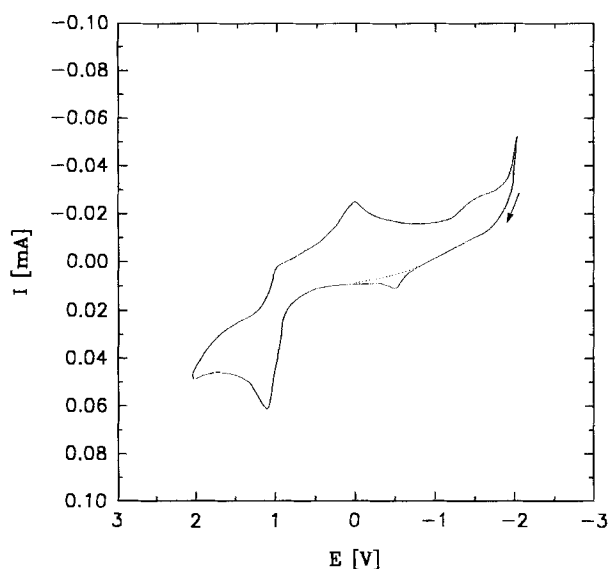


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von 4-Methoxy-1-naphthol (**4b**) in Acetonitril/0.1 M TBAP, $v = 0.1$ V/s, Pt-Elektrode vs. Ag/AgCl in EtOH/LiCl_{sat}. Potentialbereich -2 bis $+2$ V, zweiter Zyklus; die im ersten Durchlauf erhaltene Kurve ist mit (···) eingezeichnet

Übersichtlichere, für alle Naphthole in der Form ähnliche Kurven wurden jedoch erhalten, wenn das anodische Umkehrpotential bei nur ca. 200 mV oberhalb des ersten Spitzenpotentials gewählt und gleichzeitig die Reduktion ca. 300 mV unterhalb dieses Wertes abgebrochen wurde. Aus dem Vergleich beider Kurven ist zu schließen, daß der Peak bei ca. 1.1 V der Einelektronen-Oxidation des Naphthols **4b** zum Radikalkation entspricht. Da sich eine im Verhältnis zur Vorschubgeschwindigkeit schnelle chemische Folgereaktion anschließt, erhält man die für irreversible Oxidationsvorgänge charakteristische Kurvenform.

Bei der präparativen Phenol-Oxidation von **4b** entsteht dessen Dimeres (Typ **3**) als isolierbares Zwischenprodukt. Das sich aus **4b** durch Elektrooxidation bildende Dimere wird dementsprechend erst oberhalb des Monomeren (bei 1.16 V) oxidiert und ist daher für die sich bei 0.06–0.28 V aufbauenden Signale nicht verantwortlich.

Aus Cyclovoltammogrammen irreversibler Vorgänge können, im Gegensatz zu reversiblen, keine mit thermody-

namischen Werten korrelierbare Größen wie das Halbstufenpotential gewonnen werden. Wegen der je nach Substanzklasse unterschiedlichen Kurvenform gibt es auch keine einheitliche Auswertungsmethode zur Bestimmung des Oxidations- oder Reduktionspotentials.

Wir haben in dieser Arbeit die Lage des Peakmaximums als Maß für das Oxidationspotential gewählt. Dies ist bei strukturell einander ähnlichen Verbindungen gerechtfertigt, da ein jeweils ähnlicher Reaktions- und damit auch Kurvenverlauf angenommen (und letztlich auch beobachtet) werden kann. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßwerte wird vor allem durch zwei Faktoren bestimmt. Zum einen ist die Ermittlung des Peakmaximums bei den zum Teil relativ flachen Kurven fehlerbehaftet, zum anderen ist die Methode schon gegen kleine Störungen der experimentellen Bedingungen empfindlich, wie Temperaturschwankungen oder auch Wasserspuren. Da aber das Potential von 4-Methoxy-1-naphthol (**4b**) als Vergleichssubstanz vor Beginn einer Meßreihe stets von neuem überprüft und mit Abweichungen von maximal 10 mV bestimmt werden konnte, wird der Fehler der Meßwerte deshalb auf nicht mehr als ± 15 mV geschätzt.

Durch multiple Regression^[13] der Meßwerte aus 65 Naphtholen erhielten wir 44 Inkremente für Substituenten in unterschiedlichen Positionen des 1-Naphthol-Gerüsts (Tab. 1), aus denen für mehrfach substituierte Naphthole in guter Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten die Meßdaten innerhalb der Fehlergrenzen reproduziert werden können (s. Tab. 2). Die Voraussetzung, daß die Substituenten additive Einflüsse auf das Aromatgerüst ausüben, ist daher im untersuchten Datensatz erfüllt.

Mit Ausnahme der Halogene, Carbonylfunktionen und der Nitrogruppe erhöhen sämtliche Substituenten die π -Elektronendichte im aromatischen System und damit auch die HOMO-Energie; die Oxidation wird dadurch erleichtert. Geradkettige Alkoxy substituenten und die Benzyloxygruppe bewirken eine Absenkung des Oxidationspotentials gegenüber 1-Naphthol, die Isopropoxygruppe erniedrigt das Potential entsprechend ihres höheren (+)-I-Effektes stärker. Auch die β -Halogenalkoxy-Substituenten wirken als schwächere Donoren. Chlor in 5- oder 8-Stellung erhöht das Oxidationspotential wie zu erwarten, wenn auch nur um 30 mV. Donor-Substituenten an Gerüstpositionen mit hoher Ladungsdichte im HOMO sollten das Oxidationspotential des Naphthols stärker erniedrigen als an Positionen mit niedriger Ladungsdichte. In der Tat läßt sich der unterschiedlich große Einfluß der Methoxygruppe in 4- und in 5-Position mit einer in 4-Position erhöhten Ladungsdichte in **4a** korrelieren^[14]. Aufgrund der π -Elektronendichteverteilung erwartet man für die 8-Stellung einen ungefähr gleich großen Substituenteneinfluß wie für die 5-Stellung, was für Chlor- und Methylsubstituenten auch gefunden wird. Ethersubstituenten in 8-Position führen dagegen zu einer deutlich schwächeren Verschiebung des Potentials, weil die Wasserstoffbrücke mit der 1-Hydroxygruppe die Donorstärke des Alkoxyrestes herabsetzt und Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel einschränkt.

Tab. 1. Inkremente substituierter 1-Naphthole für Oxidationspotentiale in Acetonitril ($n = 64$, $r_{\text{mult.}} = 0.997$) und langwellige Absorptionsmaxima der CT-Komplexe mit TCNE in CH_2Cl_2 ($n = 63$, $r_{\text{mult.}} = 0.993$) und der Wellenzahl ($n = 63$, $r_{\text{mult.}} = 0.993$). Standardabweichungen = ± 33 mV, ± 18 nm, ± 356 cm^{-1} ; Basiswerte für 1-Naphthol: $E = 1.458$ V, $\lambda_{\text{max}} = 656.7$ nm, $\tilde{\nu} = 15193$ cm^{-1} (Bzl: Benzyl, Bz: Benzoyl)

Substituent	ΔE [V]	$\Delta \lambda$ [nm]	$\Delta \tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
2-Ac	0.227	-62.6	1409.2
2-Br	0.047	-36.7	784.4
2-Bzl	-0.120	-0.7	49.3
2-COOH	0.198	-70.7	2411.3
2-COCH ₂ CH ₃	0.213	-54.7	1417.3
2-Cyclohexyl	0.005	20.3	-422.7
2-Et	0.001	4.3	-107.6
2-Me	-0.048	14.3	-307.5
2-NO ₂	0.453	— [a]	— [a]
2- <i>n</i> Pr	-0.062	8.3	-156.7
2-OBzl	-0.316	60.3	-1246.7
2-OEt	-0.304	68.3	-1400.7
2- <i>i</i> Pr	-0.278	72.3	-1476.7
2-OMe	-0.295	65.3	-1343.7
2- <i>n</i> Pr	-0.304	68.3	-1400.7
3-Br	0.050	-84.0	1950.7
3-Me	-0.064	16.4	-254.4
4-OAc	0.232	-118.7	2391.9
4-OBzl	-0.324	91.6	-1730.8
4-OEt	-0.358	111.3	-2173.7
4-OCH ₂ CH ₂ Br	-0.302	74.7	-1482.6
4-OCH ₂ CH ₂ Cl	-0.316	79.2	-1563.0
4-OCH ₂ CF ₃	-0.217	28.3	-595.7
4- <i>i</i> Pr	-0.405	106.3	-2087.7
4-OCH(CH ₃)CH ₂ Cl	-0.343	78.3	-1588.7
4-OMe	-0.336	94.0	-1728.3
4- <i>n</i> Pr	-0.358	114.3	-2223.7
5-Cl	0.015	-2.3	-31.2
5-Me	-0.110	56.2	-1074.3
5-OBz	0.056	-39.2	1415.2
5-OBzl	-0.192	81.2	-1446.3
5-OMe	-0.181	80.0	-1554.2
6-Ac	0.126	-67.9	1688.6
6-Br	0.079	-58.2	1667.2
6-Me	-0.027	18.1	-253.9
6-OMe	-0.049	28.5	-576.2
7-Me	-0.035	63.1	-817.1
8-Cl	0.013	-10.3	143.2
8-Me	-0.114	50.2	-981.3
8-OBzl	-0.067	81.0	-1430.6
8-OCH ₂ CH ₂ Cl	-0.046	63.6	-1147.9
8- <i>i</i> Pr	-0.059	87.9	-1524.6
8-OMe	-0.085	84.1	-1509.2
<i>ortho</i> -Effekt ^[b]	0.128	-45.8	687.0

[a] Kein CT-Komplex beobachtet. — [b] Zusätzliches Inkrement bei Substitution in *ortho*-Position zu *peri*-Alkoxygruppen.

Im Ansatz geht jede Bestimmung von Redox-Inkrementen davon aus, daß die Substituenten voneinander unabhängige Einflüsse auf das System ausüben und daß die Meßmethode das Ergebnis nicht beeinflusst; dies ist jedoch nicht immer gegeben: Eine Sonderstellung nimmt 4-Methoxy-3-methyl-1-naphthol (**4c**) ein, das sowohl im Oxidationspotential als auch in der Lage des langstwelligen CT-Absorptionsmaximums (s.u.) stark von den Werten abweicht, die aufgrund unserer Inkremente erwartet werden: Die Rech-

nung ergibt formal einen starken (–)-I-Effekt der 3-Methylgruppe. Dieser Befund läßt sich jedoch dadurch erklären, daß der konjugative Beitrag der 4-Methoxygruppe zur HO-MO-Ladungsdichte vermindert ist, weil sie durch die 3-Methylgruppe aus der Coplanarität zum aromatischen System herausgedreht und dadurch die Konjugation vermindert ist; dies zeigen auch Kraftfeldrechnungen sowie die ¹³C-NMR-Daten für C-3 und die Methoxygruppe von **4b**, **4c** und **4d** (*ortho*-Effekt^[15]).

Insgesamt ähnliche vom Substitutionsort abhängige Substituenteneinflüsse hat man auch bei Phenolen gefunden. Allerdings wurden diese Untersuchungen hauptsächlich unter dem Aspekt der technischen Anwendbarkeit als Antioxidantien durchgeführt^[17–19] und sind untereinander kaum vergleichbar, da unterschiedliche Lösungsmittelsysteme und Elektroden verwendet wurden^[16]; Alle Autoren beobachteten jedoch übereinstimmend eine Abnahme des Einflusses von Methoxy- und Methylsubstituenten je nach Substitutionsort von der *para*- hin zur *meta*-Stellung.

Charge-Transfer-Messungen

Naphthole können als Verbindungen mit π -Elektronen-Donoreigenschaften mit genügend starken Elektronenakzeptoren farbige CT- π -Komplexe bilden, wobei im Grenzfall bei starken Donoren oder starken Akzeptoren ein Elektron vom Donor zum Akzeptor übergeht^[6]. Die Energie, die für einen CT-Übergang benötigt wird, hängt zwar nicht von der Energiedifferenz zwischen HOMO und NBMO ab, sondern von der Energiedifferenz des HOMOs zum LUMO des Akzeptors. Gemäß der Mulliken-Theorie^[6] ist diese Übergangsenergie jedoch direkt proportional zu der ersten Ionisierungsenergie, so daß auch zwischen Oxidationspotential und Übergangsenergie eine Lineare-Freie-Energiebeziehung besteht.

Wenn das LUMO des Akzeptors bei allen Messungen denselben energetischen Abstand zum NBMO hat, ist auch die CT-Übergangsenergie mit der HOMO-Energie linear korreliert. Dies ist der Fall, wenn der Donor nicht mit sterisch anspruchsvollen Gruppen substituiert wird, die den räumlichen Abstand zum Akzeptor verändern würden. Denn schon eine Abstandsänderung um 1 pm zwischen Donor und Akzeptor kann eine Verschiebung der Lage des Absorptionsmaximums um ca. 100 cm^{-1} zur Folge haben^[19]. Auch darf das Naphthol keine Substituenten tragen, die selbst mit dem Akzeptor in Wechselwirkung treten können.

Die Auswahl von Akzeptor und Lösungsmittel wurde aufgrund orientierender Vorversuche getroffen. Dabei zeigte sich, daß bei CT-Komplexen mit Chloranil oder Tetracyanquinodimethan (TCNQ) die Eigenabsorptionen dieser in Lösung farbigen Verbindungen (gelb bzw. grün) zu nahe an der CT-Bande lagen und diese teilweise überlagerten, was die Auswertung erheblich erschwerte. TCNE weist dagegen keine langwellige Eigenabsorption auf. Die Veränderung der CT-Absorptionen in unterschiedlichen Lösungsmitteln ist schwer abzuschätzen. Es ist aber bekannt, daß die CT-Banden in Dichlormethan längerwellig als in anderen Lösungsmitteln liegen^[20].

Bei CT-Komplexen substituierter Naphthaline beobachtet man zwei Absorptionsbanden, deren Ursache in der durch Substitution aufgehobenen Entartung des obersten besetzten Orbitals liegt^[21]. Das HOMO Ψ_5 und das zweithöchste Molekülorbital (NHOMO, Ψ_4) haben unterschiedliche Vorzeichen, und je nach Lage des TCNE-Moleküls im 1:1-Komplex ist der Übergang aus Ψ_5 oder Ψ_4 begünstigt. Wie Abb. 2 zeigt, hat Ψ_5 eine Knotenebene durch C-4a und C-8a und senkrecht zur Molekülebene sowie eine dazu senkrecht stehende, die die Bindung C-4a,C-8a halbiert. Bei Ψ_4 verlaufen die Knotenebenen durch C-1 und C-4 sowie durch C-5 und C-8. Das LUMO von TCNE ist spiegelsymmetrisch zur Ebene, die auf der zentralen C,C-Bindung senkrecht steht und diese halbiert (s. Abb. 2b).

Der langwellige Übergang wird dann beobachtet, wenn die zentrale Doppelbindung des TCNE parallel zur C-4a,C-8a-Bindung des Naphthalins über einem seiner Ringe angeordnet ist^[22,23] (Abb. 2). Beim kürzerwelligen Übergang liegt das TCNE-Molekül mit seiner Längsachse senkrecht zur 4a,8a-Bindung über einem der Ringe zentriert (Abb. 2).

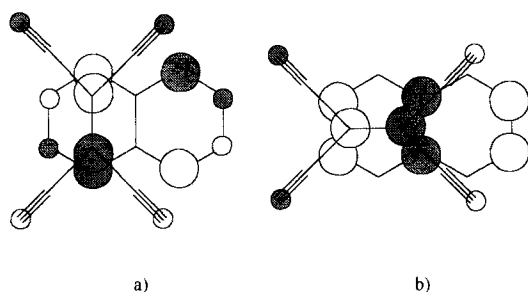


Abb. 2. 1:1-CT-Komplexe von Naphthalin mit Tetracyanethylen (TCNE). a) Langwelliger und b) kurzwelliger Übergang durch Wechselwirkung von Ψ_5 ($E_{\text{HOMO}} = -8.8354$ eV) bzw. Ψ_4 ($E_{\text{NHOMO}} = -9.4354$ eV) mit Ψ_2 ($E_{\text{LUMO}} = -2.6807$ eV) von TCNE

Die CT-Absorptionen der Komplexe aus 65 Naphtholen mit TCNE wurden durch multiple Regression^[13] ausgewertet, wobei wir nur die langwelligsten Übergänge berücksichtigt haben und davon ausgegangen sind, daß Folgereaktionen nicht zur Farbe beitragen und alle Komplexe die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung besitzen. Die auf diesem Wege erhaltenen Inkremente sind in Tab. 1 erfaßt. Die kurzwelligen CT-Banden waren stets sehr flach und gegenüber der Hauptbande um ca. 50–100 nm hypsochrom verschoben.

Die maximale Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten beträgt 18 nm (Tab. 2) und ist damit nicht viel größer als der maximale experimentelle Ablesefehler. Die Resultate korrelieren mit Untersuchungen von Lepley^[24] an CT-Komplexen methylsubstituierter Naphthaline mit TCNE. Auch den an Phenolen gemessenen Werten^[25] entsprechen unsere Inkremente in der Größenordnung, und alle anderen Resultate laufen den bereits aus den elektrochemischen Messungen erkennbaren elektronischen Einflüssen parallel. Da die Ionisationspotentiale den HOMO-Energien entsprechen, andererseits aber auch Wechselwir-

kungen mit tiefer liegenden Orbitalen wesentlich zur Stabilität der CT-Komplexe beitragen können^[22,23], war dies durchaus nicht selbstverständlich.

Korrelation zwischen CT-Absorptionsbanden und Oxidationspotentialen

Die Auftragung der Oxidationspotentiale gegen die Wellenzahl der längstwelligen CT-Absorptionsbanden von Komplexen mit TCNE in Dichlormethan ergibt für die untersuchten Naphthole überraschenderweise *zwei* lineare Beziehungen (Abb. 3): Die in 8-Stellung veretherten 1-Naphthole werden dabei durch die untere Ausgleichsgerade erfaßt, während für alle anderen Naphthole die obere gilt.

Im Gegensatz zu Dichlormethan beteiligt sich Acetonitril an Wasserstoffbrückenbindungen als Wasserstoff-Akzeptor und demnach formal als Elektronendonator^[26]. Die für chelierte und nicht-chelierte 1-Naphthole unterschiedlichen Ausgleichsgeraden sind daher durch die unterschiedlichen Lösungsmittel und eine in Acetonitril durch *intermolekulare* Wasserstoffbrücken heraufgesetzte Donorstärke *nicht*-chelierter 1-Hydroxygruppen erklärbar.

Formal zum gleichen Ergebnis führt auch die Annahme einer *verringerten* Donorstärke der 1-Hydroxygruppe in 8-Alkoxy-1-naphtholen durch verstärkte Wasserstoffbrückenbildung in Acetonitril. Dies ist jedoch unwahrscheinlich: Denn in Dichlormethan unterscheiden sich die CT-Inkremente für 5- und 8-Alkoxy substituenten anders als bei den elektrochemischen Messungen kaum, und auch die ¹H-NMR-Spektren des *intramolekular* stark chelierten 4,8-Dimethoxy-1-naphthols in [D₂]Dichlormethan und [D₃]Acetonitril sind anders als bei 4,5-Dimethoxy-1-naphthol nahezu deckungsgleich.

Eine statistische Auswertung ergab für die obere Gerade mit der Beziehung $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 6380.27 \text{ V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} E[\text{V}] + 6104.75 \text{ cm}^{-1}$ einen Korrelationskoeffizienten von $r = 0.963$ und eine Standardabweichung von 196.6 cm^{-1} . Der niedrigere Korrelationskoeffizient von $r = 0.884$ für die untere Kurve ($\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3186.35 \text{ V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} E[\text{V}] + 8605.48 \text{ cm}^{-1}$) kommt durch den im Verhältnis zur Standardabweichung von 109.8 cm^{-1} kleinen Meßbereich zustande.

In gleicher Weise ergab die Korrelation mit dem Hammett-Parametern σ für *meta*- und *para*-Substituenten^[27] die erwartete lineare Beziehung. Das Diagramm zeigt, daß die CT-Messungen zumindest für die in dieser Arbeit untersuchten Substituentenmuster eine gute Orientierungshilfe für das zu erwartende Oxidationspotential sind, wobei allerdings die 5- oder 8-alkoxy substituierten 1-Naphthole getrennt behandelt werden müssen.

Molekülorbitalberechnungen

Werte für HOMO-Energien sind leicht durch quantenmechanische Berechnungen zugänglich (Tab. 3). Sie sollten mit den gemessenen CT-Energien oder Oxidationspotentialen linear korrelieren, wenn alle Messungen unter konstanten Bedingungen erfolgten und Solvationseffekte somit einen gleichbleibenden Fehler verursachen. In dieser Arbeit wurden mit PM3-Rechnungen die besten Ergebnisse erhalten,

Tab. 2. Gemessene und berechnete^[13] Werte für die cyclovoltammetrisch bestimmten Oxidationspotentiale substituierter 1-Naphthole in Acetonitril gegen Ag/AgCl in EtOH/LiCl_{sat} und längstwellige Absorptionsmaxima der CT-Komplexe mit TCNE in CH₂Cl₂

Nr.	Substituenten	$E_{ox}^{gem.}$	$E_{ox}^{ber.}$	$\lambda_{max}^{gem.}$	$\lambda_{max}^{ber.}$	Nr.	Substituenten	$E_{ox}^{gem.}$	$E_{ox}^{ber.}$	$\lambda_{max}^{gem.}$	$\lambda_{max}^{ber.}$
1.	keine (1-Naphthol)	1.413	1.458	645	656.7	34.	4-OEt	1.100	1.100	768	768.0
2.	2-Me	1.441	1.410	659	671.0	35.	4-OnPr	1.100	1.100	771	771.0
3.	2-Et	1.430	1.459	662	661.0	36.	4-OiPr	1.053	1.053	763	763.0
4.	2-nPr	1.396	1.396	665	665.0	37.	4-OCH ₂ CH ₂ Cl	1.115	1.142	745	736.0
5.	2-Cyclohexyl	1.463	1.463	677	677.0	38.	4-OCH ₂ CH ₂ Br	1.135	1.156	737	731.5
6.	2-Bzl	1.338	1.338	656	656.0	39.	4-OCH(CH ₃)CH ₂ Cl	1.115	1.115	735	735.0
7.	2-OMe	1.163	1.163	722	722.0	40.	4-OBzl	1.094	1.134	768	748.4
8.	2-OEt	1.154	1.154	725	725.0	41.	4-OCH ₂ CF ₃	1.241	1.241	685	685.0
9.	2-OnPr	1.154	1.154	725	725.0	42.	2-Me 4-OMe	1.044	1.075	777	765.0
10.	2-OiPr	1.180	1.180	729	729.0	43.	3-Br 4-OMe	1.300	1.300	621	621.0
11.	2-OBzl	1.142	1.142	717	717.0	44.	3-Me 4-OMe	1.220	1.186	694	721.3
12.	2-Ac	1.669	1.685	601	594.2	45.	4,8-(OMe) ₂	1.045	1.038	829	834.9
13.	2-COCH ₂ CH ₃	1.671	1.671	602	602.0	46.	4-OBzl 8-OMe	1.065	1.049	823	832.4
14.	2-COOH	1.656	1.656	586	586.0	47.	4-OCH ₂ CH ₂ Cl 8-OMe	1.085	1.058	811	820.0
15.	2-NO ₂	1.911	1.911	—	—	48.	4-OCH ₂ CH ₂ Br 8-OMe	1.092	1.071	810	815.5
16.	2-Br	1.543	1.505	610	620.1	49.	4-OMe 8-Me	1.008	1.008	801	801.0
17.	5-OMe	1.310	1.277	719	736.7	50.	4-OMe 8-OBzl	1.056	1.055	836	831.8
18.	5-OMe 2-Ac	1.531	1.504	666	674.1	51.	4,8-(OBzl) ₂	1.068	1.067	823	829.3
19.	5-OMe 2-Et	1.309	1.279	740	741.0	52.	4-OMe 8-OiPr	1.059	1.064	839	838.7
20.	5-OMe 2,6-(Br) ₂	1.531	1.531	596	596.0	53.	4-OBzl 8-OiPr	1.080	1.075	836	836.3
21.	5-OMe 6-Ac	1.531	1.531	623	623.0	54.	4-OBzl 8-OCH ₂ CH ₂ Cl	1.088	1.088	812	812.0
22.	5-OBzl 2-Ac	1.741	1.741	555	555.0	55.	4,8-(OMe) ₂ 6-Me	1.011	1.011	849	853.0
23.	5,8-(OMe) ₂	1.133	1.193	798	820.8	56.	4-OBzl 6-Me 8-OMe	1.040	1.022	847	850.6
24.	5,8-(OMe) ₂ 2-Br 3-Me	1.147	1.175	824	800.5	57.	4-OMe 6-Me 8-OBzl	1.026	1.028	852	849.9
25.	5,8-(OMe) ₂ 2-Br 6-Me	1.330	1.340	743	756.4	58.	4,5-(OMe) ₂	0.957	0.942	857	830.7
26.	5,8-(OMe) ₂ 3-Me	1.122	1.128	841	837.2	59.	4-OMe 5-OBzl	0.930	0.930	832	832.0
27.	5,8-(OMe) ₂ 6-Me	1.286	1.293	812	793.1	60.	4-OMe 5-Me	1.012	1.012	807	807.0
28.	5,8-(OMe) ₂ 7-Me	1.267	1.285	860	838.1	61.	4,5-(OMe) ₂ 7-Me	0.924	0.906	872	893.9
29.	6-OMe	1.420	1.409	684	685.3	62.	4-OMe 5-Cl	1.115	1.138	752	748.5
30.	6-OMe 2-Ac	1.625	1.636	624	622.7	63.	4-OMe 8-Cl	1.130	1.136	750	740.5
31.	8-OMe	1.390	1.374	750	740.8	64.	4,8-(OMe) ₂ 5-Cl	1.076	1.053	829	832.5
32.	8-OBzl 4-OAc	1.623	1.623	619	619.0	65.	4,5-(OMe) ₂ 8-Cl	0.961	0.955	811	820.5
33.	4-OMe	1.084	1.123	765	750.8						

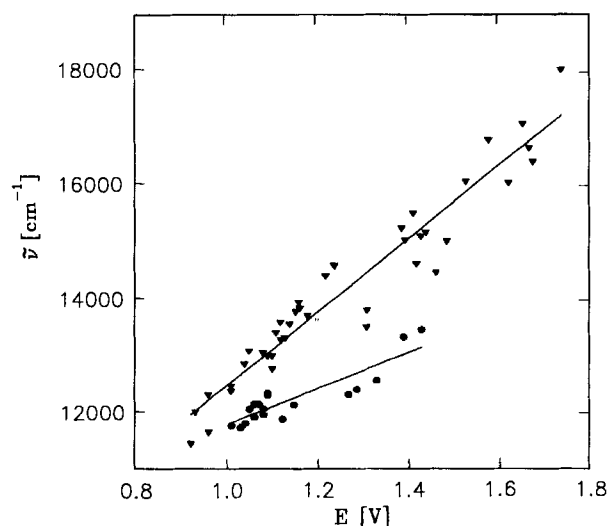


Abb. 3. Korrelation zwischen den längstwelligsten CT-Absorptionsmaxima von 1-Naphtholen mit TCNE in Dichlormethan und den entsprechenden Oxidationspotentialen in Acetonitril; • kennzeichnet 8-Alkoxy-1-naphthole

rechneten HOMO-Energie der 1-Naphthole gegen die längstwelligsten Absorptionsmaxima der entsprechenden CT-Komplexe mit TCNE in Dichlormethan (Abb. 4) ergibt eine lineare Korrelation. Die Auftragung der HOMO-Energie gegen die Oxidationspotentiale der 1-Naphthole führt zu einem ähnlichen Bild.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß sich die Oxidationseigenschaften substituierter Naphthole über Inkremente voraussagen und Verbindungen mit definiertem Oxidationspotential entwerfen lassen. Darüber hinaus gestattet die Korrelation der elektrochemischen Oxidationspotentiale mit CT-Messungen in gewissen Grenzen auch eine schnelle Abschätzung der Oxidierbarkeit bisher nicht untersuchter Substituenten und Substitutionsmuster, indem die einfach zugänglichen Komplexe mit TCNE gemessen werden und anhand der Korrelationsgeraden das entsprechende Potential ermittelt wird.

Zukünftigen Arbeiten bleibt vorbehalten, die Anwendbarkeit dieser Ergebnisse auf Synthesen zu überprüfen.

wobei die energetisch günstige Konformation der Moleküle zuvor durch Kraftfeldrechnungen mit dem Programm PCModel^[28] bestimmt wurde. Auch die Auftragung der be-

Herrn Dr. G. Remberg danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachmittel.

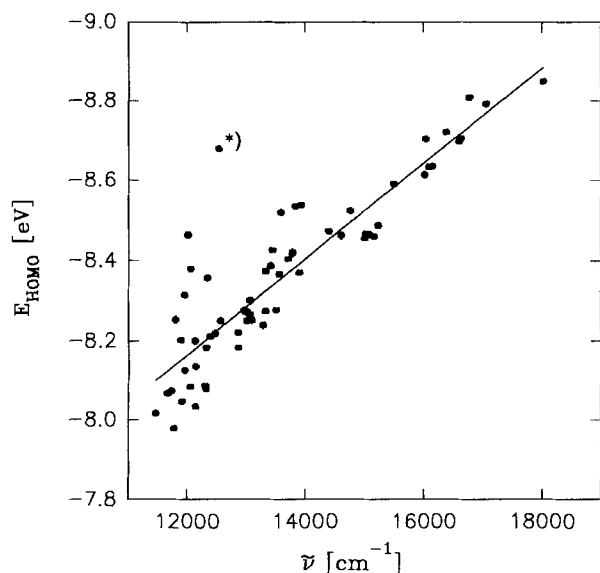


Abb. 4. Korrelation zwischen den HOMO-Energien und den längstwelligen Absorptionsmaxima der CT-Komplexe mit TCNE von 1-Naphtholen. *) Die Werte für 4-(2,2,2-Trifluorethoxy)-1-naphthol wurde wegen der schlechten Parametrisierbarkeit von Fluor bei der linearen Regression nicht berücksichtigt

Tab. 3. Energien des HOMO substituierter 1-Naphthole nach PM3-Rechnungen

Nr. Substituenten	$-E_{\text{HOMO}}$ [eV]	Nr. Substituenten	$-E_{\text{HOMO}}$ [eV]
1. keine (1-Naphthol)	8.5907	34. 4-OEt	8.2719
2. 2-Me	8.4603	35. 4-O n Pr	8.2749
3. 2-Et	8.4639	36. 4-O i Pr	8.2507
4. 2- n Pr	8.4663	37. 4-OCH ₂ CH ₂ Cl	8.3864
5. 2-Cyclohexyl	8.5242	38. 4-OCH ₂ CH ₂ Br	8.3670
6. 2-Bzl	8.4872	39. 4-OCH(CH ₃)CH ₂ Cl	8.5199
7. 2-OMe	8.5341	40. 4-OBzl	8.2496
8. 2-OEt	8.4179	41. 4-OCH ₂ CF ₃	8.6789
9. 2-O n Pr	8.4204	42. 2-Me 4-OMe	8.1835
10. 2-O i Pr	8.4038	43. 3-Br 4-OMe	8.6334
11. 2-OBzl	8.5378	44. 3-Me 4-OMe	8.4729
12. 2-Ac	8.7059	45. 4,8-(OMe) ₂	8.0834
13. 2-COCH ₂ CH ₃	8.6966	46. 4-OBzl 8-OMe	8.1352
14. 2-COOH	8.7917	47. 4-OCH ₂ CH ₂ Cl 8-OMe	8.1835
15. 2-NO ₂	9.3467	48. 4-OCH ₂ CH ₂ Br 8-OMe	8.3566
16. 2-Br	8.7207	49. 4-OMe 8-Me	8.2186
17. 5-OMe	8.3702	50. 4-OMe 8-OBzl	8.1257
18. 5-OMe 2-Ac	8.4538	51. 4,8-(OBzl) ₂	8.0336
19. 5-OMe 2-Et	8.2768	52. 4-OMe 8-O i Pr	8.0463
20. 5-OMe 2,6-(Br) ₂	8.8087	53. 4-OBzl 8-O i Pr	8.3128
21. 5-OMe 6-Ac	8.7041	54. 4-OBzl 8-OCH ₂ CH ₂ Cl	8.0861
22. 5-OBz 2-Ac	8.7053	55. 4,8-(OMe) ₂ 6-Me	7.9774
23. 5,8-(OMe) ₂	8.2500	56. 4-OBzl 6-Me 8-OMe	8.2531
24. 5,8-(OMe) ₂ 2-Br 3-Me	8.2005	57. 4-OMe 6-Me 8-OBzl	8.0727
25. 5,8-(OMe) ₂ 2-Br 6-Me	8.4256	58. 4,5-(OMe) ₂	8.0669
26. 5,8-(OMe) ₂ 3-Me	8.2023	59. 4-OMe 5-OBzl	8.4633
27. 5,8-(OMe) ₂ 6-Me	8.3009	60. 4-OMe 5-Me	8.2113
28. 5,8-(OMe) ₂ 7-Me	8.2206	61. 4,5-(OMe) ₂ 7-Me	8.0167
29. 6-OMe	8.4620	62. 4-OMe 5-Cl	8.2381
30. 6-OMe 2-Ac	8.6135	63. 4-OMe 8-Cl	8.2727
31. 8-OMe	8.3728	64. 4,8-(OMe) ₂ 5-Cl	8.3798
32. 8-OBzl 4-OAc	8.6350	65. 4,5-(OMe) ₂ 8-Cl	8.0786
33. 4-OMe	8.2650		

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Berl-Block (Electrothermal), offene Kapillaren, nicht korrigiert. – ¹H-NMR (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian FT 80 (80 MHz). – ¹³C-NMR (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian XL 100. – UV: Perkin-Elmer, Lambda-

2-Spektralphotometer. Zur Steuerung des Gerätes diente das Computerprogramm PECSS von Perkin-Elmer. – MS: EI-MS mit Varian MAT 311 A (70 eV). Hochauflösungen durch Peak-Matching mit Perfluorkerosin als Vergleichssubstanz (Auflösung 1000), Varian MAT 731. – Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (0.05–0.2 mm; Macherey-Nagel & Co.).

Hier nicht genannte Verbindungen sind bei Laatsch und Kral^[29] oder in vorangegangenen Arbeiten beschrieben.

5-(2-Chlorethoxy)-1,4-naphthochinon (5b): 1.0 g (5.7 mmol) Juglon (5a) in 40 ml CHCl₃ rührte man 12 h unter Rückfluß mit 1.1 g (5.7 mmol) 2-Chlorethyljodid^[30] und 7.0 g frisch gefälltem Silberoxid. Der Eindampfrückstand der vom Silberrückstand abgesaugten Lösung wurde chromatographisch mit Toluol an Kieselgel (Säule 3×30 cm) gereinigt und aus CH₂Cl₂/CH₃OH umkristallisiert. Man erhielt 0.80 g (55%) 5b als gelbe, bei 92°C schmelzende Prismen. – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 7.80 (dd, *J* = 7, *J* = 2 Hz; 1H, 8-H), 7.68 (t, *J* = 7 Hz; 1H, 7-H), 7.32 (dd, *J* = 7, *J* = 2 Hz; 1H, 6-H), 6.88 (s; 2H, 2,3-H), 4.38 (td, *J* = 6, *J* = 1 Hz; 2H, ClCH₂), 3.84 (td, *J* = 6, *J* = 1 Hz; 2H, diastereotope CH₂O-Gruppen). – C₁₂H₉ClO₃ (236.6): ber. C 60.90, H 3.83, Cl 14.98; gef. C 60.94, H 3.82, Cl 14.96.

Naphthohydrochinone – Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.0 g der Naphthochinone 5a–c wurden in jeweils 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 50 ml Diethylether, 25 ml Wasser und 2.0 g Natriumdithionit über die dunkle Chinhydronstufe hinaus bis zur Entfärbung der Etherphase geschüttelt. Die bei ca. 0.1 Torr getrockneten Eindampfrückstände der mit Wasser gewaschenen Etherphasen wurden nicht weiter gereinigt.

1-O-Monobenzilylierung 5-substituierter 1,4-Naphthalindiole – Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.0 g des jeweiligen Naphthohydrochinons wurde unter Rühren in 20 ml Isobutylmethylketon unter N₂ 15 h mit 4 ml Benzylchlorid, 2.0 g K₂CO₃ und 0.2 g KI auf 120°C erhitzt. Die mit 50 ml CHCl₃ verdünnte Reaktionsmischung extrahierte man mit Wasser und dampfte die organische Phase zur Trockene ein (ca. 0.1 Torr, 100°C). Der Rückstand wurde durch SC an Kieselgel aus Toluol (Säule 4×30 cm) gereinigt und aus CH₂Cl₂/CH₃OH umkristallisiert.

4-(Benzyloxy)-8-(2-chlorethoxy)-1-naphthol (6a): Aus 0.70 g des 5b-Hydrochinons erhielt man 0.80 g (82%) 6a als weiße, bei 121°C schmelzende Schuppen. – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 8.87 (s; 1H, OH), 8.04 (dd, *J* = 8, *J* = 1 Hz; 1H, 5-H), 7.62–7.26 (m; 6H), 6.95, 6.80 (AB, *J* = 8 Hz; 2H, 2-, 3-H), 6.92–6.80 (m; 1H, 7-H), 5.20 (s; 2H, CH₂Ar), 4.52 (td, *J* = 6, *J* = 1 Hz; 2H, ClCH₂), 3.99 (td, *J* = 6, *J* = 1 Hz; 2H, diastereotope CH₂O-Gruppen). – MS, *m/z* (%): 328 (26) [M⁺], 237 (100) [M⁺ – 91], 201 (25), 175 (28), 147 (7). – C₁₉H₁₇ClO₃: ber. 328.08697; gef. 328.0866 (MS).

4-(Benzyloxy)-8-isopropoxy-1-naphthol (6b): Ausb. 1.2 g (84%), weiße, bei 121°C schmelzende Schuppen. – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 9.40 (s; 1H, OH), 7.93 (dd, *J* = 8, *J* = 1 Hz; 1H, 5-H), 7.58–7.21 (m; 6H), 6.91–6.73 (m; 1H, 7-H), 6.87, 6.69 (AB, *J* = 8 Hz; 2H, 2-, 3-H), 5.16 (s; 2H, CH₂), 4.83 [sept, *J* = 6 Hz; 1H, CH(CH₃)₂], 1.49 (d, *J* = 6 Hz; 6H, 2 CH₃). – C₂₀H₂₀O₃ (308.4): ber. C 77.90, H 6.54; gef. C 77.84, H 6.66.

8-Isopropoxy-4-methoxy-1-naphthol (6c): In eine Lösung von 1.0 g (4.6 mmol) 5-Isopropoxy-1,4-naphthalindiol^[31] in 25 ml trocknem CH₃OH leitete man 15 min ohne Kühlung unter Feuchtigkeitsschluß Chlorwasserstoffgas ein (ca. 1 g/min). Aus der noch heiß in Wasser eingegossenen Lösung fiel ein violettes Öl aus, das bei ca. 0.1 Torr und 100°C zur Trockene gebracht wurde. Nach Kristallisation aus CH₂Cl₂/CH₃OH erhielt man 0.90 g (81%) 6c als weiße Schuppen mit Schmp. 94°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz):

$\delta = 9.42$ (s; 1H, OH), 7.88 (dd, $J = 8$, $J = 1$ Hz; 1H, 5-H), 7.36 (t, $J = 8$ Hz; 1H, 6-H), 6.89 (d, breit, $J = 8$ Hz; 1H, 6-H), 6.79 (s; 2H, 2-, 3-H), 4.87 [sept, $J = 6$ Hz; 1H, CH(CH₃)₂], 3.96 (s; 3H, OCH₃), 1.50 (d, $J = 6$ Hz; 6H, 2 CH₃). – C₁₄H₁₆O₃ (232.3): ber. C 72.39, H 6.94; gef. C 72.29, H 6.89.

¹³C-NMR-Spektren

4-Methoxy-1-naphthol (4b): ¹³C-NMR (CDCl₃, 5% [D₆]DMSO, 20 MHz): $\delta = 148.04$ (C-4), 146.02 (C-1), 125.67, 125.27 (C-4a, -8a), 124.89, 124.75, 121.18 (C-5, -6, -7), 107.09 (C-2), 103.6 (C-3), 55.1 (OCH₃).

4-Methoxy-3-methyl-1-naphthol (4c): ¹³C-NMR (CDCl₃, 5% [D₆]DMSO, 20 MHz): $\delta = 148.04$, 144.58 (C-1, -4), 127.32, 124.74 (C-4a, -8a), 124.84 (C-7), 122.32 (C-3), 122.64, 121.39, 120.07 (C-5, -6, -8), 109.59 (C-2), 59.63 (OCH₃).

4-Methoxy-2-methyl-1-naphthol (4d): ¹³C-NMR (CDCl₃, 5% [D₆]DMSO, 20 MHz): $\delta = 148.14$ (C-4), 143.09 (C-1), 126.63, 124.38 (C-4a, -8a), 125.37, 124.26 (C-6, -7), 121.98, 121.43 (C-5, -8), 118.23 (C-2), 107.90 (C-3), 55.51 (OCH₃).

Apparatur zur Cyclovoltammetrie: Die Meßapparatur bestand aus einem becherförmigen 50-ml-Titriergefäß (Metrohm) mit Platinblech-Elektroden, einem Potentiostaten (Modell Potentiostan Wenking POS 73, Bank Elektronik, Göttingen), einem Personal Computer mit AD/DA-Wandlerkarte (AP 19, IBS, Bielefeld) sowie einem Operationsverstärker. Die Steuerung des Meß- und Registriervorganges erfolgte mit Hilfe des Computerprogramms LUPINE^[32]. Als Referenzelektrode diente eine Silber/Silberchlorid-Elektrode in Double-junction-Bauweise (Metrohm), in der als Innenelektrolyt eine gesättigte Lösung von Lithiumchlorid in Ethanol, als Zwischenelektrolyt eine 0.1 M Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in Acetonitril verwendet wurde. Die Messungen wurden mit einem Abstand der Arbeitselektrode zur Referenzelektrode von 4 mm durchgeführt. Messungen mit einer Luggin-Kapillare ergaben keinen Unterschied in den Meßergebnissen. Als Lösungsmittel wurde über P₄O₁₀ vorgetrocknetes Acetonitril verwendet, das man zur weiteren Trocknung 8 h über CaH₂ unter Rückfluß erhitze, über P₄O₁₀ nachtrocknete und unter Inertgas auf Molekularsieb (0.4 nm) destillierte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum (0.1 Torr) entgast und unter Argon aufbewahrt. Das als Leitsalz dienende Tetrabutylammoniumperchlorat wurde 24 h bei 60°C und ca. 0.1 Torr getrocknet und im Vakuumexsikkator über P₄O₁₀ aufbewahrt.

Cyclovoltammetrische Messungen: Vor jeder Messung wurden die Elektroden mit Methanol gereinigt und kurz in der Flamme ausgeglüht. Die Meßapparatur wurde bei 150°C ausgeheizt und heiß im Stickstoffstrom zusammengebaut. Lösungen des Leitsalzes wurden jeweils frisch aus ca. 0.85 g Tetrabutylammoniumperchlorat und 25 ml Acetonitril unter Feuchtigkeitsausschluß im Stickstoffstrom in der Meßzelle angesetzt. Sauerstoff wurde durch 15 min. Spülen mit Stickstoff verdrängt. Danach leitete man den Stickstoffstrom über und nicht mehr durch die Lösung. Nach ca. 1 min, gegebenenfalls nach mehrmaligem Durchfahren des Scanbereiches von +2 bis -2 V, wurde die Grundlinie (Leerwert ohne die zu messende Substanz) erreicht. Für die Messung gab man $1-2 \cdot 10^{-5}$ mol der betreffenden Substanz in die Meßzelle und leitete zunächst etwa 1 min Stickstoff durch die Lösung, danach wieder über die Oberfläche. Nach 1 min wurde eine Messung, beginnend mit dem Startpotential 0 V bis zum Umkehrpotential +2 V, durchgeführt, um die ungefähre Lage der Peaks feststellen zu können. Die eigentliche Messung wurde im Bereich von ca. 200 mV ober- und unterhalb des Spitzenpotentials vorgenommen. Jede Messung wurde mindestens zweimal wiederholt, wobei man zwischen zwei Messungen je-

weils rührte und 30 s Stickstoff durch die Lösung leitete. Um Elektrodenbelegungen einzuschränken, wurde der Stromfluß durch die Meßzelle unmittelbar nach jeder Messung unterbrochen, indem man die anliegende Spannung auf den internen Ersatzwiderstand umschaltete. Die Spitzenströme der Cyclovoltammogramme betrugen 100–200 µA, die Vorschubgeschwindigkeit bei allen Messungen 100 mV/s. Bei Kontrollmessungen in Dichlormethan statt Acetonitril wurden die folgenden Oxidationspotentiale gefunden: 4-Methoxy-1-naphthol 0.973 V, 4-Methoxy-5-methyl-1-naphthol 0.914 V, 4-(Benzyloxy)-8-methoxy-5-methyl-1-naphthol 0.962 V.

Absorptionsspektren der CT-Komplexe: Zu $4 \cdot 10^{-5}$ mol des betreffenden Naphthols gab man eine etwa äquimolare Menge an festem Tetracyanethylen (98%, Janssen Chimica) und löste unter Schütteln in 2 ml Dichlormethan (p.A., Merck). Die dabei entstandenen je nach Substanz türkisblauen bis grasgrünen Lösungen wurden sofort im Meßbereich von 900–450 nm vermessen. Aus den Einzelwerten mehrerer Messungen, die sich um höchstens 5 nm unterschieden, wurde der arithmetische Mittelwert gebildet. Der Fehler durch Ungenauigkeiten beim Registriervorgang wird auf maximal ± 3 nm, der Gesamtfehler auf nicht mehr als ± 10 nm geschätzt.

MO-Rechnungen wurden mit MOPAC 6.0^[33] durchgeführt. Die für die PM3-Rechnung benötigte Geometrie der Moleküle wurde mit dem Programm PCModel (Seren Software, Version 4.0, enthält MMX-Parameter^[28]) ermittelt. Die Geometrien wurden mit den Routinen SIGMA und PRECISE bis zu einem Gradienten von ≤ 0.01 gerechnet und anschließend mit EF optimiert. Geradengleichungen für die Auftragungen der HOMO-Energie gegen die experimentell bestimmten Größen:

$$E_{\text{HOMO}} [\text{eV}] = -1.2 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] - 6.7297 \text{ eV}, \\ r = 0.9153 \text{ (s. Abb. 4);}$$

$$E_{\text{HOMO}} [\text{eV}] = -0.8910 \frac{\text{eV}}{\text{V}} E[\text{V}] - 7.7217 \text{ eV}, \quad r = 0.8540.$$

- [1] H. Musso, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 965–977.
- [2] H. Musso in *Organic Substances of Natural Origin* (Ed.: W. I. Taylor, A. R. Battersby), M. Dekker, New York, **1967**, Bd. 1, S. 1.
- [3] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1006–1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 977–991.
- [4] H. Laatsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1321–1347.
- [5] J. M. Masnovi, E. A. Seddon, J. K. Kochi, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 2552–2559.
- [6] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 811–827.
- [7] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823–840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 831–847.
- [8] Glassy-Carbon-Elektroden ergaben keine Unterschiede in der Kurvenform oder der Lage des Spitzenpotentials.
- [9] J. A. Richards, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 81, 171–187.
- [10] L. Papouchadou, J. Bacon, R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.* **1970**, 81, App. 1, 5.
- [11] K. Wiser, F. P. Bub, *Mikrochim.* **1980**, 145–157.
- [12] F. P. Bub, K. Wiser, W. J. Lorenz, W. Heimann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1973**, 77, 823–828.
- [13] Statistikprogramm SPSS/PC+, SPSS International B. V. Chicago, **1988**.
- [14] C. A. Coulson, A. Streitwieser, *Dictionary of π -Orbital Calculations*, Pergamon Press, Oxford, **1965**.
- [15] P. Zuman, *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York, **1967**.
- [16] J. C. Suatoni, R. E. Synder, R. O. Clark, *Anal. Chem.* **1961**, 33, 1894–1897.
- [17] G. E. Penketh, *J. Appl. Chem.* **1957**, 513–521.
- [18] A. E. Lutsikii, Yu. I. Beilis, V. I. Fedorschenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1973**, 43, 101–104; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1973**, 43, 97–99.
- [19] G. Briegleb, *Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe*, Springer Verlag, Berlin, **1961**.

- [20] P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, 2. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, **1927**.
- [21] L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1352–1353.
- [22] E. M. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3611–3617.
- [23] H. Kuroda, T. Amano, I. Ikemado, H. Akamadu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 89, 6056–6063.
- [24] A. R. Lepley, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2545–2549; **1962**, 84, 3577–3582; *Tetrahedron Lett.* **1964**, 39, 2823–2828.
- [25] H.-J. Timpe, W. Weschke, *J. Prakt. Chem.* **1981**, 323, 345–348.
- [26] Chr. Reichardt, *Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim.
- [27] C. G. Swain, E. C. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 90, 4328–4337.
- [28] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8127–8134.
- [29] A. Kral, H. Laatsch, *Z. Naturforsch., Teil, B*, **1993**, 48, 1401–1407.
- [30] F. L. M. Pattison, J. E. Millington, *Can. J. Chem.* **1956**, 34, 757–768.
- [31] H. Laatsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 251–274.
- [32] Th. Pienemann, Univ. Münster 1987: *LUPINE – Ein Programm für die cyclische Voltammetrie*.
- [33] R. Koch, B. Wiedel, QCMP 113, *QCPE Bull.* **1992**, 12, 4.
- [285/93]