

Chem. Ber. **114**, 3643–3654 (1981)Elektrochemische Synthesen, XVIII¹⁾**Reaktionen des Naphthalinradikalkations mit Nucleophilen***Heinz P. Fritz** und *Peter Ecker*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

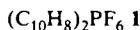
Eingegangen am 10. März 1981

Festes Naphthalinradikalkation-hexafluorophosphat reagiert bei -77°C in Dichlormethan mit Tetrabutylammonium-cyanid, -acetat, -thiocyanat und -chlorid mit bis zu 38% Stromausbeute zu den entsprechenden Naphthalinderivaten.

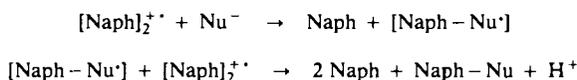
Electrochemical Syntheses, XVIII¹⁾**Reactions of the Radical Cation of Naphthalene with Nucleophiles**

Solid naphthalene radical cation hexafluorophosphate at -77°C reacts with tetrabutylammonium cyanide, acetate, thiocyanate, and chloride in dichloromethane in up to 38% current efficiency referred to the corresponding naphthalene derivatives.

Alle bisher bekannten Bildungsweisen des Naphthalinradikalkations, wie beispielsweise Photoionisierung, Oxidation mit starken Brönstedtsäuren oder Lewissäuren, machten chemische Studien dieser Spezies unmöglich. Die Isolierung von mit neutralem Naphthalin stabilisierten Naphthalinradikalkationsalzen²⁾, insbesondere von $(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\text{PF}_6$ (**1**) regt nun Umsetzungen des Radikalkations mit ausgewählten Nucleophilen an³⁾. Dabei lassen die Untersuchungen des Isomerenverhältnisses der Produkte Rückschlüsse auf den Mechanismus anodischer Substitutionsreaktionen zu, wenn das Naphthalinradikalkation als primäre, hochreaktive Zwischenstufe angenommen wird.



Allgemein zeigen Radikalkationen eine reiche Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten⁴⁾, wie etwa Elektronentransfer, Reaktion mit Nucleophilen, Aromaten und Olefinen, Dimerisierung und Wasserstoffabspaltung. Für den nucleophilen Angriff am Naphthalinradikalkation läßt sich folgender Mechanismus formulieren⁵⁾ [Naph = Naphthalin bzw. Naphthyl, Nu = Nucleophil]:

Chem. Ber. **114**(1981)

Ergebnisse und Diskussion

Das Salz $(C_{10}H_8)_2PF_6$ (**1**) läßt sich durch anodische Oxidation von Naphthalin bei $-78^\circ C$ und niedrigen Stromdichten in Dichlormethan/0.28 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat durch Elektrokristallisation an der Anode gewinnen, bei Verwendung von geteilten Zellen in nahezu quantitativer Stromausbeute. Das Radikalkationsalz wurde bei ca. $-77^\circ C$ mit dem jeweiligen Nucleophil (Molverhältnis ca. 2:1.5) im wenig nucleophilen Lösungsmittel Dichlormethan umgesetzt. Die rotviolette Farbe des Radikalkations bleibt in hochreinem Dichlormethan bei Raumtemperatur ca. 30 min erhalten, während sie in Acetonitril augenblicklich unter teilweiser Bildung von 1,1'-Binaphthyl verschwindet.

Wesentliche Versuchsdaten und Ergebnisse der nucleophilen Reaktionen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Bedingungen und Ergebnisse der Reaktionen von $(C_{10}H_8)_2PF_6$ (**1**) mit Nucleophilen in Dichlormethan

Nucleophil (Bu_4NX) X	Temp. [$^\circ C$]	Produkte ^{a)}	Material- ausb. ^{b)} (MA) (%)	Strom- ausb. ^{b)} (SA) (%)	Strom- ausb. ^{c)} (%)	Isomeren- verhältnis 1-/2-Quo- tient ^{b)}
CN^-	-77	Naphthalincarbonitrile	38	33	29	14.6
SCN^-	-78	1-Naphthylrhodanid	21	41	38	—
		2-Naphthylisothiocyanat	8	18	—	—
		1-Naphthylisothiocyanat	1.6	—	—	—
$MeCO_2^-$	-76	Essigsäure-naphthylester	23	10	4	27.6
OCN^-	-70	1-Chlornaphthalin	4.2	4.5	—	—
		1,1'-Binaphthyl	2.8	3.0	—	—
		[CHCl]-Addukt an Naphth.	<1	<1	—	—
Cl^-	-60	1-Chlornaphthalin	1.5	1	—	—

^{a)} Die Umsetzungen mit Cyanid, Rhodanid und Acetat führten auch zu 1–2% MA an 1,1'-Binaphthyl. — ^{b)} GC-Analyse. — ^{c)} Stromausbeute an isoliertem Produkt.

Die Umsetzung des festen **1** mit den angeführten Nucleophilen führt zu Naphthalinderivaten, deren Isomerenverhältnisse einen Vergleich mit der Produktzusammensetzung der direkten anodischen Cyanierung und Acetoxylierung einerseits und radikalischen Substitutionsreaktionen des Naphthalins andererseits nahelegen. Die Ergebnisse einer von uns bei $-44^\circ C$ in geteilter Zelle durchgeführten, direkten anodischen Oxidation ($i = 1 \text{ mA/cm}^2$) von 0.01 M Naphthalin in Dichlormethan/0.3 M Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat/0.022 M Tetrabutylammonium-cyanid (Stromdurchsatz 0.27 Ah) seien durch wichtige Daten aus der Literatur ergänzt (Tab. 2).

Orientierende Umsetzungen von **1** mit Acetat und Cyanid mit Materialausbeuten bis zu 40% wurden mittlerweile von *Ebersson* durchgeführt¹¹⁾. Das Naphthalinradikalkationsalz sollte aufgrund des von uns im Grundelektrolyten CH_2Cl_2/Bu_4NPF_6 gemessenen Halbstufenpotentials $E_{p1/2} = 1.74 \text{ V}$ sowohl das Cyanidion ($E_{p1/2} = 0.7 \text{ V gg. Ag/Ag}^+, 0.1 \text{ M}$)¹²⁾ als auch das Acetation ($E_{p1/2} = 1.4 \text{ V gg. Ag/Ag}^+$)¹²⁾ in einem diffusionskontrollierten Prozeß⁸⁾ zum jeweiligen Radikal oxidieren, das dann in sehr schneller und ebenfalls diffusionskontrollierter Reaktion das neutrale Naphthalin an-

Tab. 2. Eigene und Literaturergebnisse von polaren und radikalischen Substitutionen am Naphthalin^{a)}

Nucleophil/ Solvens	Reaktions- produkt [%] ^{b)}	Isomeren- verhältnis 1-/2-Quotient	Syntheseweg	Referenz
CN ⁻ /CH ₂ Cl ₂	Naph - CN (13) ^{c)}	11.5	anodisch, direkt ^{d)}	
CN ⁻ /MeOH	Naph - CN (17)	9	anodisch, direkt	6)
CN ⁻ /CH ₂ Cl ₂	Naph - CN (30 - 70)	6.1	Ag ^{II} -Oxidation	7)
[CN [·]]	Naph - CN (-)	1.6	Photolyse von Iodcyan	8)
[CN [·]]	Naph - CN (-)	1.5	Diazotierung von Cyanamid	8)
MeCO ₂ ⁻ MeCO ₂ H	Naph - OAc (25)	24	anodisch, direkt	9)
MeCO ₂ ⁻ MeCO ₂ H	Naph - OAc (190 ^{e)})	19	Ag ^{II} -Oxidation	10)

a) Naphthyl (C₁₀H₇⁻) = Naph. - b) Materialausbeuten. - c) Stromausbeute 27%; gaschromatographisch bestimmt. - d) Galvanostatisch. - e) Durch Ag^{II}-katalysierte Reaktion.

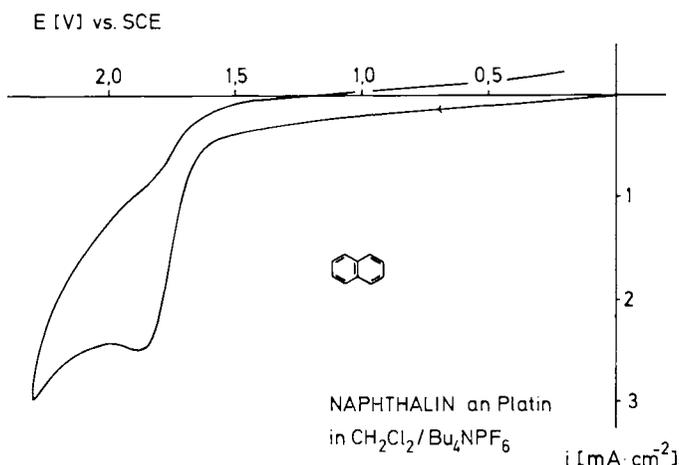


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von Naphthalin an Platin in CH₂Cl₂/0.2 M Bu₄NPF₆ bei Raumtemperatur. Referenzelektrode: Gesättigte Kalomelektrode (SCE), Schrittgeschwindigkeit 50 mV · s⁻¹

greifen kann. Nach Tab. 2 verlaufen derartige Radikalsubstitutionen am Naphthalin in homogenem Medium sehr wenig selektiv. Unsere Umsetzungen von **1** mit diesen Nucleophilen ergaben sehr gute Übereinstimmung der Isomerenverhältnisse mit denen bei der direkten, hoch selektiven anodischen Cyanierung und Acetoxylierung. Somit kann ein der Kernsubstitution vorgelagerter Elektronentransfer zwischen **1** und dem Nucleophil ausgeschlossen werden. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der potentialkontrollierten Naphthalinbromierung¹³⁾, bei der nur bei einem auch zur Oxidation des Aromaten ausreichenden Potential Bromnaphthaline isoliert werden konnten. Unsere

Ergebnisse widersprechen somit der von *Koyama et al.*¹⁴⁾ vorgeschlagenen homolytischen Substitution durch anodisch erzeugte Cyanoradikale und einem früheren Vorschlag, daß anodisch entstandene Acetoxyradikale mit dem neutralen Substrat nach einem Radikalmechanismus abreagieren¹⁵⁻¹⁷⁾, zumal die extreme Kurzlebigkeit des Acetoxyradikals aufgrund seiner sehr großen Decarboxylierungsgeschwindigkeit von $k = 1.6 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ (bei 333 K) bekannt ist¹⁸⁾. Somit können wir folgern, daß der anodischen Acetoxylierung und Cyanierung des Naphthalins ein ECE- und kein EEC-Mechanismus zugrundeliegt⁴⁾. Neben dem ECE-Mechanismus ist auch eine bimolekulare Kopplung zwischen Nucleophilradikal und Radikalkation denkbar, wengleich aufgrund der oben erwähnten Kurzlebigkeit des Acetoxyradikals weniger wahrscheinlich. Der Zusammenstoß zwischen dem Naphthalinradikalkation und einem Radikal wie beispielsweise CN^{\cdot} sollte dann aufgrund der Spindichteverteilung im Naphthalinradikalkation mit hoher Selektivität erfolgen. Das bei unseren Umsetzungen von **1** mit Thiocyanat und Cyanid gefundene Parathiocyanat $(\text{SCN})_x$ bzw. die sehr geringe Menge an Paracyan $(\text{CN})_x$ lassen sich möglicherweise darauf zurückführen, daß das Radikalkationsalz einen Teil des Nucleophils zu Radikalen oxidiert, die ihrerseits die anionischen Nucleophile unter Oligomerisierung oder Polymerisierung angreifen. Eine ähnliche Radikalstarterfunktion von **1** beobachten wir bereits in Tetrahydrofuran, das in Anwesenheit des Salzes vollkommen durchpolymerisiert.

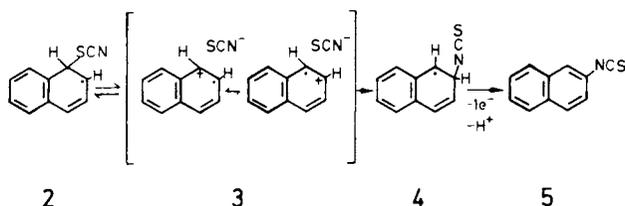
Ein Vergleich der eigenen Ergebnisse mit den Isomerenverhältnissen von Silber(II)-Oxidationen von Naphthalin (Tab. 2) legt das Naphthalinradikalkation als vermutete Zwischenstufe dieser Reaktionen nahe.

Aufgrund der in der Chemie der Radikalkationen herrschenden Konkurrenz zwischen Elektronentransferoxidation des Nucleophils und nucleophilem Angriff am Radikalkation deutete *Eberson*¹⁹⁾ unter Anwendung der Dewar-Zimmermann-Regeln den Mechanismus dieser Reaktionen. Demnach existiert für Halogenidionen, die sich mit ihrem p_z -Orbital suprafacial dem π -System des Naphthalins nähern, ein Verbot der Orbitalüberlappung mit dem Radikalkation, während andere Nucleophile, die antarafacial anzugreifen vermögen, durchaus nucleophile Reaktionen mit dem Naphthalinradikalkation eingehen können. Die Materialausbeuten unserer Umsetzungen (Tab. 1) bestätigen diese Theorie im wesentlichen. Daß Chlorid dennoch mit dem Naphthalinradikalkation nucleophil reagiert, wenn auch mit sehr geringer Ausbeute, kann nach *Rozhkov et al.*²⁰⁾ darauf zurückgeführt werden, daß trotz des Verbots des suprafacialen Angriffs des p_z -Orbitals das p_x -Orbital des Chlorids mit dem π -System des Rings eine energetisch günstige antarafaciale Wechselwirkung eingeht. Entsprechend konnten *Knunyants et al.*²¹⁾ auf dem Wege der anodischen Fluorierung immerhin 4–5% 1-Fluornaphthalin gewinnen. Für die Kinetik der Reaktionen des Perylenradikalkations mit Halogenidionen wurde die ermittelte Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung so gedeutet²²⁾, daß Chlorid und vielleicht auch Bromid das Radikalkation reduzieren, indem sie den Ring primär nucleophil angreifen und sich dann als Halogenatom vom Addukt wieder abspalten.

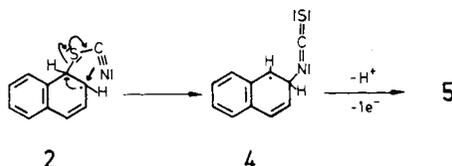
Die übrigen Nucleophile Cyanid, Thiocyanat und Acetat liefern mit **1** recht brauchbare Ausbeuten, was aufgrund der Reaktivitätskonstanten von *Pearson*²³⁾ erwartet werden kann: $n = 6.7$ (CN^-), 6.7 (SCN^-) und 4.3 (MeCO_2^-)²⁴⁾.

Die Umsetzung von **1** mit dem ambivalenten Thiocyanat bei tiefen Temperaturen führt in 21proz. Materialausbeute zum kinetisch kontrollierten Produkt 1-Naphthylrhodanid. Für die von verschiedenen Autoren^{25,26)} bestimmten Werte der Partialladungen der Atome des Thiocyanations NCS^- besteht keine befriedigende Übereinstimmung. Sie sind jedoch annähernd gleich (ca. -0.50 für Schwefel und Stickstoff). Der bevorzugte Angriff des Thiocyanats über das Schwefelatom (was die SCN-Gruppe nach *Pearson*²⁷⁾ als weiche Base und das Kohlenstoffatom der 1-Position im Naphthalinradikalkation als weiche Säure auszeichnet) ist möglicherweise damit zu erklären, daß der Schwefel durch seine freien d-Orbitale als besserer Akzeptor als der Stickstoff wirkt, was die Ausbildung des Übergangszustands mit der π -Elektronenwolke des aromatischen Rings erleichtern sollte. Von den stets angeführten, die Nucleophilie bestimmenden Faktoren wie beispielsweise Basizität, Polarisierbarkeit, alpha-Effekt und elektrostatische Anziehung wird somit die Polarisierbarkeit des Schwefels gegenüber der Basizität des Stickstoffs vom Kohlenstoffatom in 1-Stellung des Naphthalinradikalkations bevorzugt. Der Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemperatur, in dem die Reaktion stattfand, ließ bereits die bevorzugte Bildung von 1-Naphthylrhodanid erwarten. Die Rolle der Temperatur bei der relativen Reaktivität der beiden Zentren im Thiocyanation wurde von *Fava* et al.²⁸⁾ an $\text{S}_\text{N}2$ -Angriffen am benzylicischen Kohlenstoff untersucht, bei denen die Isothiocyanatbildung mit zunehmender Temperatur bevorzugt ist. Wir fanden bei schonender Aufarbeitung erwartungsgemäß auch die für Thiocyanierungen üblichen, thermodynamisch stabileren Isothiocyanate, und zwar mit 1.6% Materialausbeute an 1-Naphthylsenföhl und 8% an 2-Naphthylisothiocyanat. Die Bildung des 1-Naphthylsenföls dürfte auf eine kinetisch kontrollierte S_N -Reaktion zurückzuführen sein. Für die Entstehung des 2-Naphthylisothiocyanats vermuten wir jedoch eine nachgelagerte, thermodynamisch kontrollierte Isomerisierung, da ein Angriff des Stickstoffs des Thiocyanatanions am Kohlenstoffatom in 2-Stellung des Naphthalinradikalkations nicht aus dessen Ladungsverteilung folgt²⁹⁾. Die 2-Position im Ring hat nämlich eine höhere π -Elektronendichte als die 1-Position. Allgemein sinkt jedoch bei abnehmendem elektrophilem Charakter des Reaktionszentrums die Reaktivität des basischen Stickstoffs gegenüber dem polarisierbaren Schwefel²⁸⁾. Da die Umsetzungen des Naphthalinradikalkationsalzes mit Nucleophilen sehr selektiv verlaufen, ist aufgrund des relativ großen Anteils an 2-Naphthylsenföhl eine Isomerisierung aus 2-Naphthylrhodanid nahezu ausgeschlossen. Zudem lassen sich aufgrund der Arbeiten von *Fava*²⁸⁾ zwei dazu analoge Mechanismen für die Isomerisierung des 1-Naphthylrhodanids zum 2-Naphthylsenföhl zur Diskussion stellen, ohne daß wir dafür aufgrund fehlender kinetischer Studien einen Beweis antreten können:

1. Ionisierungsmechanismus



2. Cyclische Elektronenverschiebung

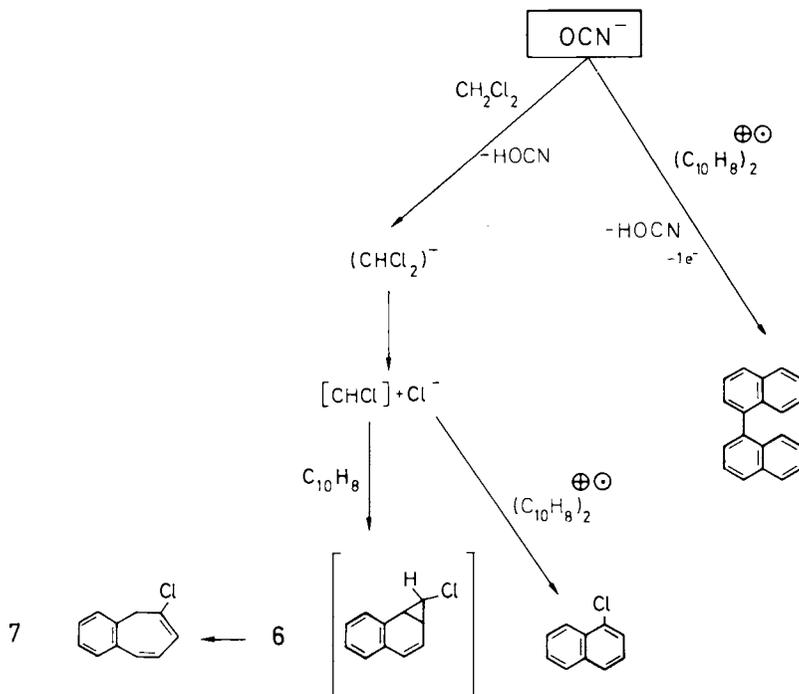


Der Ionisierungsmechanismus wurde bereits von drei Forschergruppen³⁰⁻³²⁾ der Isomerisierung von Alkylthiocyanaten zugrundegelegt. Sie fanden eine Parallele zwischen der Leichtigkeit der Isomerisierung und der Stabilität des Carboniumions einerseits und der katalytischen Wirkung durch elektrophile Reagentien andererseits. Während primäre Thiocyanate wie *n*-Butylrhodanid nicht über den Ionisierungsmechanismus isomerisieren³¹⁾, können tertiäre Thiocyanate (wie *tert*-Butylrhodanid) bereits leicht bei Raumtemperatur in Gegenwart von ZnCl_2 ³³⁾ isomerisieren.

Beim Ionisierungsmechanismus sollte der Angriff des Stickstoffs des Thiocyanations an der benachbarten 2-Stellung des Rings aus dem engen Paar beider Ionen des Übergangszustands **3** heraus erfolgen. Beim zweiten Mechanismus findet im fünfgliedrigen Übergangszustand **2** eine Molekülumlagerung durch cyclische Elektronenverschiebung statt, die die Isomerisierung bewirkt. *Mumm* und *Richter*³⁴⁾ destillierten das Rohprodukt der Reaktion von Crotylbromid mit Ammoniumthiocyanat unter Atmosphärendruck und erhielten in quantitativer Ausbeute Crotylisothiocyanat, dessen Bildung sie ebenfalls über eine cyclische Umlagerung erklärten.

Erstaunlich ist, daß diese Isomerisierung (28% der ursprünglich vorhandenen molaren Menge an 1-Naphthylrhodanid) bereits bei tiefen Temperaturen erfolgen soll. So isomerisiert beispielsweise 1-Naphthylmethylthiocyanat in 20 Stunden bei 50°C zu 62%³¹⁾. Isomerisierungen von Arylthiocyanaten sind jedoch noch nicht beschrieben. Bei tiefen Temperaturen erfolgt also durch die Isomerisierung eine teilweise thermodynamisch bedingte Produktkontrolle. Übereinstimmend damit ist die Temperaturschwelle besonders dann niedrig, wenn stabile Kationen (wie Triarylcarboniumionen, Aryldiazoniumionen) oder elektrophile Reagentien mit Mehrfachbindungen (wie das Naphthalinradikalkation) auftreten³⁵⁾. Die Umsetzung von **1** mit dem ebenfalls ambivalenten *Cyanation* bei -70°C in Dichlormethan führt aufgrund der schwachen Nucleophilie des Anions nicht zu Naphthylcyanaten (Tab. 1). Eine Analyse des Produktgemisches mit Hilfe gekoppelter GC/MS lieferte jedoch einige Hinweise zum Mechanismus der Reaktion. Wie bei den Reaktionen mit Cyanid, Rhodanid und Acetat entsteht auch hier – wengleich in geringfügig höherer Ausbeute von 2.8% – 1,1'-Binaphthyl, ferner 1-Chlornaphthalin (4.2%) und Spuren einer Verbindung (<1%), die wir aufgrund des Massenspektrums für ein umgelagertes Addukt aus Naphthalin und Monochlorcarben halten (Abbild. 2).

Das Fehlen des Naphthylfragments $m/e = 127$ schließt die Bildung eines 1-(Chlormethyl)naphthalins (gleiche Molmasse von 176) aus. Folgender mechanistischer Vorschlag würde die Entstehung des Carbenaddukts, des 1-Chlornaphthalins und des 1,1'-Binaphthyls erklären:



Die zum Cyanatanion konjugierte Säure HOCN wurde massenspektroskopisch nachgewiesen.

Das Addukt **6** ist durch Angriff des aufgrund der Baseneinwirkung des Cyanations auf Dichlormethan entstehenden Monochlorcarbens auf eine Naphthalindoppelbindung zu erklären. **6** sollte sich dann unter Ringexpansion in das Benzocycloheptatrien **7** umlagern. Das normalerweise mit der starken Base Butyllithium aus Dichlormethan erzeugte Monochlorcarben wird bei -25°C in guten Ausbeuten an Olefine addiert³⁶⁾. In der Literatur ist bereits die Anlagerung von Monochlorcarben an rückflußkochendes Benzol, die in Ausbeuten von ca. 20% zu Derivaten von Cycloheptatrien führt, beschrieben³⁷⁾. Die Addition an das Naphthalinsystem ist jedoch nur mit dem weniger reaktiven Dichlorcarben an 1- bzw. 2-Methoxynaphthalin bekannt³⁸⁾, sie führt im Temperaturbereich zwischen 0 und 25°C in 11proz. Ausbeute zu Chlortroponen. Eine thermische Umlagerung des Cyclopropanierungsproduktes **6** ist spätestens bei der von uns im Gaschromatographen verwendeten Säulentemperatur von 170°C zu erwarten, da die entsprechenden stabileren Addukte aus Dichlorcarben und 9-Methoxyphenanthren bereits bei 140°C thermisch zersetzt werden können und Ringerweiterungen von Addukten von Dichlorcarben an Methoxynaphthaline bereits unterhalb von 25°C erfolgen³⁸⁾. In der Literatur ist die Reaktion von Monochlorcarben mit unsubstituiertem Naphthalin unseres Wissens bislang noch nicht beschrieben. Die sehr geringe Ausbeute ($<1\%$) dürfte auf die schwache Basizität des Cyanatanions, die im Vergleich zu aliphatischen Doppelbindungen relativ wenig reaktive Doppelbindung im unsubstitu-

ierten Naphthalin, die niedrige Reaktionstemperatur und die im Vergleich zu Troponen geringere Stabilität des Benzocycloheptatriensystems zurückzuführen sein.

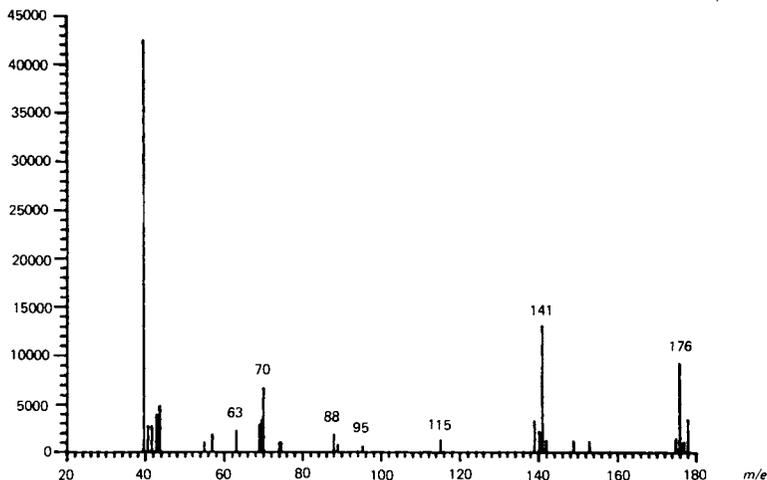
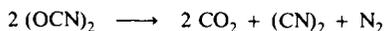


Abb. 2. Massenspektrum des umgelagerten Addukts aus Naphthalin und Monochlorcarben (70 eV, 175 °C)

Aufgrund der bis in die Gegenwart hinein umstrittenen Existenz des Dioxycyans $(OCN)_2$ war die Analyse des Produktgases von Interesse. Bei der Umsetzung von **1** mit Tetrabutylammoniumcyanat bei tiefen Temperaturen könnte Dioxycyan durch Dimerisierung des Cyanradikals entstehen, das durch Elektronenübertragung vom Cyanatanion auf das Naphthalinradikalkation gebildet wird. *Birkenbach* führte als erster Versuche zur Synthese des Dioxycyans auf dem Wege der anodischen Oxidation von Cyanat durch³⁹⁾. Nach *Hundt* entsteht Dioxycyan durch Umsetzung von Silbercyanat mit Iod und stellt eine farblose, nur unterhalb von ca. -12°C stabile Verbindung dar⁴⁰⁾. Gemäß jüngsten Untersuchungen zur anodischen Oxidation von Cyanat in Acetonitril scheint Dioxycyan äußerst instabil⁴¹⁾ zu sein und da als Endprodukt nur Dicyan nachgewiesen werden konnte, gelang selbst der Nachweis der intermediären Bildung von $(OCN)_2$ nicht eindeutig.

Das unter schonenden Bedingungen (100°C) aufgenommene Massenspektrum unseres Reaktionsgases liefert Bruchstücke wie CO_2 , $(\text{CN})_2$, HCN und HOCN. Hauptbestandteil ist CO_2 , das auch durch sein Infrarotspektrum nachgewiesen wurde. Die schwankenden Peakhöhenverhältnisse in den verschiedenen Massenspektren deuten darauf hin, daß sich die Bruchstücke zumindest teilweise bereits in der Reaktionslösung gebildet haben. Unter der Annahme einer intermediären Bildung von Dioxycyan ergibt sich folgende Reaktionsgleichung für dessen Zerfall:



(Die Masse für Stickstoff wurde nicht registriert, weil die Peaks für Sauerstoff und Stickstoff sowie das Massenspektrum des Dichlormethans mit Hilfe eines Rechners subtrahiert wurden.)

Die Ergebnisse unserer Reaktionen von **1** mit einigen Nucleophilen zeigen klar, daß deren Aktivität nicht ohne weiteres mit unabhängigen Eigenschaften des Nucleophils wie beispielsweise seinem Elektrodenpotential oder seiner Basizität, wie wir sie in der Gleichung von *Edwards*⁴²⁾ finden, korreliert werden kann. Wegen der hohen Reaktivität des Naphthalinradikalkations führten wir bislang noch keine kinetischen Studien durch. *Evans* und *Hurysz*⁴³⁾ stellten aufgrund von kinetischen Messungen fest, daß das längerlebige verwandte Perylenradikalkation gegenüber verschiedenen Nucleophilen nur ca. ein Sechstel so reaktiv wie Methyljodid ist.

Wir danken Herrn Dr. *Winkler* und Herrn *Krause* für die analytischen Untersuchungen mit der gekoppelten GC/MS-Methode und Herrn Dipl.-Chem. *P. Jandik* für die präparative HPLC-Trennung. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Lösungsmittel und Reagentien: CH_2Cl_2 (Fa. Merck, „Rotipuran“) wurde zweimal über P_4O_{10} an einer 80 cm hohen Kolonne (Füllkörper: Braunschweiger Wendel) destilliert und unter Argon aufbewahrt. Vor Einsatz in der Cyclovoltammetrie wurde das Lösungsmittel nochmals frisch über P_4O_{10} an einer Umlaufapparatur abdestilliert. Diethylether, *n*-Heptan und *n*-Pentan (zur Synthese; Fa. Merck) wurden über CaCl_2 vorgetrocknet, dann eine Woche über LiAlH_4 (Fa. Merck) unter Rückfluß gekocht, fraktionierend destilliert und über Molekularsieb (4 Å, Perflorm, 2 mm; Fa. Merck) unter Argon aufbewahrt. – Naphthalin (p. a., Fa. Merck) wurde ohne Sublimation eingesetzt. – Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat wurde quantitativ aus Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (purum, Fa. Fluka) und Kaliumhexafluorophosphat (Fa. Ega) dargestellt, zweimal aus wenig Methanol umkristallisiert, mit Pentan gewaschen und 48 h bei 120°C und $2 \cdot 10^{-6}$ mbar getrocknet. – Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat wurde quantitativ aus Tetrafluoroborwasserstoff (35proz., Fa. Merck) und Tetrabutylammoniumbromid (Fa. Fluka) dargestellt, zweimal aus Isopropylalkohol/Pentan (1:1) umkristallisiert und 48 h bei 100°C i. Hochvak. getrocknet. Tetrabutylammonium-cyanid, -rhodanid, -acetat, -cyanat und -chlorid (Fa. Fluka) wurden aus Essigester/Pentan umkristallisiert, mit Pentan gewaschen und 12 h bei 60°C i. Hochvak. getrocknet. Zu diesem Zweck wurde der über ausgeglühtem Kaliumcarbonat aufbewahrte Essigester 2 h über P_4O_{10} unter Rückfluß gekocht, dann bei Normaldruck fraktioniert und unter Schutzgas destilliert. Referenzsubstanzen für die gaschromatographische Analyse waren 1- bzw. 2-Naphthoesäurenitril (Fa. Fluka), 1- bzw. 2-Naphthylacetat (Fa. Fluka), 1-Naphthylisothiocyanat (Fa. Fluka) und 1- bzw. 2-Chlornaphthalin (Fa. Fluka), von denen jeweils die 1-Isomeren aus Ethanol umkristallisiert wurden. 1,1'-Binaphthyl wurde nach *Ullmann*⁴⁴⁾ synthetisiert und ebenfalls aus Ethanol umkristallisiert.

Geräte: Als Stromquelle diente ein als Galvanostat geschalteter „Wenking“-Potentiostat Modell HP 72 (Fa. Bank).

Für die cyclovoltammetrische Messung wurde ein „Wenking“-Potentiostat Modell 68 Fr. 0.5 (Fa. Bank), ein „Wenking“-Dreieckspannungsgenerator Modell VSG 72 (Fa. Bank) und ein X-Y-Schreiber Modell 7004 B (Fa. Hewlett-Packard) verwendet.

Die Spannungsaufzeichnung der Elektrolyse erfolgte mit einem Klopfeschreiber Elaviscrypt 3 (Fa. Hartmann & Braun).

Analytische Geräte: Analytischer Gaschromatograph Modell 3920 B (Fa. Perkin-Elmer) mit FID-Detektor, eine (1.8 m × 3.6 mm)-Säule, 2.5% SE 30 auf Chromosorb G AW-DMCS 80/100 mesh, ein mit einem Massenspektrometer (Fa. Varian, M 112 S) gekoppelter Gaschromatograph (Fa. Carlo Erba, Ser. 4160) mit SE-30-Kapillarsäule, ein IR-Spektrometer 577 (Perkin-Elmer), ein

¹H-NMR-Spektrometer EM-360 (Fa. Varian; als interner Standard diente TMS), ein UV-Spektrometer (Fa. Cary 17 D) und ein Massenspektrometer (Fa. Varian CH5, MAT GmbH).

Für die präparative Isomerentrennung wurde das HPLC-Gerät der Fa. Philips Pye Unicam HPLC-System mit UV-Detektor (255 nm) verwendet. Als Säulenmaterial diente Nucleosil 100-30 (Kieselgel, sphärisch 30 µm) der Fa. Macherey & Nagel, Länge der Säule 50 cm, Durchmesser 1.6 cm. Pumpgeschwindigkeit 20 ml/min.

Präparative Elektrolysen: Bei allen Elektrolysen wurde stets eine geteilte Glaszelle mit Keramikdiaphragma (Diapor 80G, Fa. Schumacher) benutzt, das mit Hilfe eines Thermokitts (Fa. Roth) in der Zelle fixiert wurde. Die Zelle kann ein Elektrolytvolumen von 50 ml (Anolyt) und 30 ml (Katholyt) aufnehmen. Für die Kristallzüchtung wurden zwei senkrecht zueinander angeordnete Platinblechelektroden (2.5 × 3.5 cm; Elektrodenabstand 1.5–2 cm), für die galvanostatische Naphthalinoxidation in Gegenwart von Tetrabutylammoniumcyanid jedoch ein kreisrundes Platinblech (7 cm², Fa. Degussa) als Anode und ein im Abstand von 1.5 cm parallel angeordnetes Platinnetz als Kathode verwendet. Bei letzterem Versuch wurde der Anolyt mit einem kleinen Magnetprüher versehen. Die Zelle befand sich in einem Ethanolbad, das durch eine Kupferschlange über einen Kryostaten gekühlt wurde.

Elektrokristallisation von (C₁₀H₈)₂PF₆ (1): Zur anodischen Synthese von **1** wurden 1.3–5 g Naphthalin eingewogen. Die Stromdichte betrug ca. 0.5 mA · cm⁻¹. (Siehe auch Lit.²⁾.) Das metallisch glänzende Anodenprodukt wurde vorsichtig vom Elektrolyten frei gewaschen. Durch gaschromatographische Bestimmung von dessen Gehalt an nicht umgesetztem Ausgangsprodukt wurde die molare Menge des Radikalkationsals bestimmt. In einigen Fällen wurde das Anodenprodukt jedoch auch vorsichtig bei –55 °C und 1.4 · 10⁻⁶ mbar getrocknet und abgewogen. Die Kristallmasse wurde unter Rühren mit einer vorgekühlten Dichlormethanolösung des Nucleophils versetzt. Die Stromausbeute für die Naphthalinsubstitutionsprodukte bezieht sich unter der Annahme eines 2-Elektronenschrittes auf den für die Synthese von **1** benötigten Stromumsatz.

Die dargestellten Verbindungen sind alle literaturbekannt und wurden durch vergleichende IR-, ¹H-NMR-, UV-Spektroskopie und Gaschromatographie identifiziert.

Die Umsetzung von **1** mit einem Nucleophil und die Produktisolierung wird durch das nachfolgende Beispiel beschrieben.

1-Naphthylthiocyanat: In zwei hintereinandergeschalteten geteilten Zellen wurden jeweils 4.5 g (0.035 mol) Naphthalin bei –60 °C in einer 0.28 M Lösung von Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat in Dichlormethan bei einer Stromdichte von 0.6 mA · cm⁻¹ galvanostatisch elektrolysiert (Stromdurchsatz 0.8 Ah). Nach Abbruch der Elektrolyse wurde das Anodenprodukt mit kaltem Dichlormethan gespült und vorsichtig getrocknet. 8.46 g (0.021 mol, entspr. 60% Material- und 69% Stromausbeute) einer kristallinen Substanz wurden isoliert und unter Rühren mit einer –78 °C kalten Lösung von 4.47 g (0.0148 mol) Tetrabutylammonium-thiocyanat in 200 ml Dichlormethan versetzt, wobei die Suspension eine schwach gelbbraune Farbe annahm. Nach Entfernen des Kühlbades und langsamer Temperatursteigerung wurde bereits bei –42 °C (nach ca. 20 min) eine klare, goldgelbe Lösung erhalten, die sich jedoch bei Raumtemp. orangerot trübte. (Selbst Verdoppelung des Lösungsvolumens ergab keine klare Lösung mehr.)

Nach Einengen der Lösung auf ein kleines Restvolumen wurde der darin unlösliche Anteil abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet. 150 mg orangerotes Pulver vom Schmp. >300 °C wurden so isoliert [IR(KBr): 1130–1300 cm⁻¹ st (konjug. CS-Doppelbindung)]. Nach Einengen des Filtrats wurde gründlich mit Pentan extrahiert. Die gaschromatographische Analyse lieferte zwei nahe beieinander liegende Produktpeaks im Verhältnis von ca. 7:3. Ein GC-Vergleich mit käuflichem 1-Naphthylisothiocyanat zeigt dessen Fehlen im Produktgemisch. Das IR-Spektrum einer CHCl₃-Lösung des blaßgelben Rohprodukts lieferte eine starke, scharfe Bande

bei 2160 cm^{-1} (1-Naphthylrhodanid) und eine intensive, breite Bande im Bereich von 2040 bis 2120 cm^{-1} (2-Naphthylsenföhl).

Die gekoppelte GC/MS bewies zusätzlich die identischen Molmassen der Produkte (Säulentemp. 150°C ; Vorlage des Rohprodukts als Pentanlösung):

1-Naphthylrhodanid: MS (70 eV, 170°C): $m/e = 185$ (100%, M^+), 159 (6%, $\text{M} - \text{CN}$), 158 (9%, $\text{M} - \text{HCN}$), 153 (15%, $\text{M} - \text{S}$), 141 (15%, $\text{M} - \text{CS}$), 127 (13%, $\text{M} - \text{SCN}$), 101 (4%, $127 - \text{C}_2\text{H}_2$).

2-Naphthylsenföhl: MS (70 eV, 170°C): $m/e = 185$ (100%, M^+), 169 (2%, $\text{M} - \text{CH}_4$), 158 (1.7%, $\text{M} - \text{HCN}$), 153 (9%, $\text{M} - \text{S}$), 141 (3.5%, $\text{M} - \text{CS}$), 127 (51%, $\text{M} - \text{NCS}$), 101 (6%, $127 - \text{C}_2\text{H}_2$).

Nach Abziehen des Pentans wurde das Naphthalin im Ölpumpenvakuum absublimiert und der fahlgelbe Produktrückstand in 6 ml Ether/Heptan (2:4) aufgenommen und so der präparativen HPLC-Trennung⁴⁵⁾ unterworfen.

Es wurden zwei Fraktionen aufgefangen, von denen die erste als Hauptbestandteil 2-Naphthylsenföhl enthielt (IR-Vergleich mit Literaturangaben⁴⁶⁾). Gaschromatographisch fand sich in dieser Fraktion noch eine geringe Menge (MA 1.6%) an 1-Naphthylisothiocyant.

Die zweite Fraktion lieferte 0.389 g (0.0021 mol , 20% MA, 38% SA) farblose, büschelförmige Kriställchen von 1-Naphthylrhodanid, deren Reinheit gaschromatographisch zu 99% bestimmt wurde. Der Schmp. betrug $53 - 54^\circ\text{C}$ (Lit. 54°C ⁴⁷⁾). – IR (1,2-Dichlorethan): 2160 cm^{-1} st, scharf, (SCN) (Lit.⁴⁸⁾). – UV (Ethanol): λ_{max} 225, 280, 288, 315 nm (Lit.⁴⁹⁾). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57 - 2.71$ (m). – Das Massenspektrum stimmte überein mit dem Spektrum des 1-Naphthylrhodanids der GC/MS-Analyse.

Die Umsetzungen mit dem Cyanid und Acetat verliefen analog, nur daß **1** nicht eigens getrocknet wurde. Isolierung des 1-Naphthalincarbonitrils erfolgte durch Destillation (95% des 1-Isomeren), die des 1-Naphthylacetats durch vorsichtiges Auskristallisieren aus Ethanol (98% des 1-Isomeren).

Cyclovoltammetrie: Als Zelle diente ein 110 ml fassendes, thermostatisierbares Glasgefäß, als Hilfselektrode ein durch eine Glasfritte (D4) von der Arbeitselektrode abgetrenntes Platinblech. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode K 401 (Fa. Radiometer) verwendet, die in einem Einsatz mit Haber-Luggin-Kapillare steckte. Die Öffnung der Kapillare wurde durch die Bodenmitte der Zelle von unten nahe an die Platinanode (Fläche 0.2 cm^2) herangeführt.

Die Messung wurde bei Raumtemp. unter Schutzgas vorgenommen. Als Grundlektrolyt diente eine 0.2 M Bu_4NPF_6 -Lösung in CH_2Cl_2 . Die Naphthalinkonzentration betrug $2 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, die Potentialvorschubgeschwindigkeit $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

- 1) XVII. Mittell.: H. P. Fritz, J. C. G. Thanos und D. W. Wabner, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1617 (1979).
- 2) H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich und U. Schubert, Angew. Chem. **90**, 305 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **90**, 275 (1979); sowie H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes und U. Schubert, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 498 (1978).
- 3) L. Ebersson und F. Radner, Acta Chem. Scand., Ser. B **34**, 739 (1980), berichten über die Umsetzung von **1** mit N_2O_4 .
- 4) A. J. Bard, A. Ledwith und H. J. Shine, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 155 (1976).
- 5) L. Ebersson und H. Schäfer, Fortschr. Chem. Forsch. **21**, 59 (1971).
- 6) K. Koyama, T. Susuki und S. Tsutsumi, Tetrahedron **23**, 2675 (1967); L. Ebersson und S. Nilsson, Discuss. Faraday Soc. **45**, 242 (1968).
- 7) L. Ebersson und B. Helgee, Chem. Scr. **5**, 47 (1974).
- 8) L. Ebersson und K. Nyberg, Acta Chem. Scand., Ser. B **32**, 235 (1978).
- 9) L. Ebersson und K. Nyberg, Acc. Chem. Res. **6**, 106 (1973).
- 10) K. Nyberg und L. G. Wistrand, Acta Chem. Scand., Ser. B **29**, 629 (1975).

- 11) L. Ebersson, persönliche Mitteilung.
- 12) L. Ebersson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 826.
- 13) J. P. Millington, J. Chem. Soc. B **1969**, 982.
- 14) K. Koyama, T. Susuki und S. Tsutsumi, Tetrahedron **23**, 2675 (1966); K. Koyama, T. Susuki und S. Tsutsumi, Tetrahedron Lett. **1965**, 627.
- 15) R. P. Linstead, J. C. Burt, B. C. L. Weedon und B. R. Shephard, J. Chem. Soc. **1952**, 3624.
- 16) C. L. Wilson und W. T. Lippincott, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4291 (1956).
- 17) D. R. Harvey und R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. **1964**, 4860.
- 18) L. Ebersson und K. Nyberg, Adv. Phys. Org. Chem. **12**, 1 (1976).
- 19) L. Ebersson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 826.
- 20) I. N. Rozhkov, N. P. Gambaryan und E. G. Galpern, Tetrahedron Lett. **1976**, 4819.
- 21) I. L. Knunyants, I. N. Rozhkov, A. N. Bukhtiarov, M. M. Gol'din und R. V. Kudryatsev, Bull. Acad. Sci. USSR, Divn. Chem. Sci. **1970**, 1155 [Chem. Abstr. **73**, 65752y (1970)].
- 22) H. J. Shine, B. K. Bandlish und M. T. Stephenson, Tetrahedron Lett. **1978**, 733; T. R. Evans und L. F. Hurysz, ebenda **1977**, 3103.
- 23) R. G. Pearson in Advances in Linear Free Energy Relationship (*Chapman-Shorter*), Bd. 6, S. 293, Plenum Press, New York, N.Y. 1972.
- 24) *n* bezieht sich auf die Reaktivität der Nucleophile mit CH₃I in CH₃OH bei 25°C.
- 25) A. P. Sadovski, L. N. Mazalov, T. I. Guzhavina, G. K. Parygina und B. Yu. Khel'mer, Zh. Strukt. Khim. **14**, 667 (1973) [Chem. Abstr. **79**, 141120g (1973)].
- 26) L. Di Sipio, L. Oleari und G. DeMichelis, Coord. Chem. Rev. **1**, 7 (1966).
- 27) R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963).
- 28) A. Fava in The Chemistry of Organic Sulfur Compounds (*Kharasch-Meyers*), Bd. II/3, S. 73 und 414, Pergamon Press 1966.
- 29) Dissertation G. Bockmair, Techn. Univ. München 1976, S. 43.
- 30) M. Renson, Bull. Soc. Ry. Sci. (Liege) **29**, 67 (1960).
- 31) A. S. Smith und D. W. Emerson, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3076 (1960).
- 32) A. Iliceto, A. Fava und U. Mazzucato, Tetrahedron Lett. **1960**, 27.
- 33) E. Schmidt, W. Striewsky, M. Seefeldler und F. Hitzler, Liebigs Ann. Chem. **568**, 192 (1950).
- 34) O. Mumm und H. Richter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 843 (1940).
- 35) R. Gompper, Angew. Chem. **76**, 412 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 560 (1964).
- 36) G. L. Closs und L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4996 (1959).
- 37) G. L. Closs und L. E. Closs, Tetrahedron Lett. **1960**, 38.
- 38) W. E. Parham, D. A. Bolon und E. E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. **83**, 603 (1961).
- 39) L. Birkenbach und K. Kellermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 787 (1925).
- 40) H. Hundt, J. Am. Chem. Soc. **54**, 907 (1932).
- 41) G. Cauquis und G. Pierre, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 977.
- 42) J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1540 (1954).
- 43) T. R. Evans und L. F. Hurysz, Tetrahedron Lett. **1977**, 3103.
- 44) F. Ullmann und J. Bielecki, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2184 (1901).
- 45) Siehe Dissertation P. Jandik, Techn. Univ. München 1981.
- 46) The Aldrich Library of Infrared Spectra, Ed. C. J. Pouchert, S. 995, Aldrich Chemical Comp. 1970.
- 47) Beilstein, Bd. VI/2, S. 588.
- 48) L. J. Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, S. 57–61, Methuen u. Co. Ltd., London 1968, und E. Lieber et al., Spectrochim. Acta **13**, 296 (1959).
- 49) J. G. Grasselli, Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds, S. B. 931–933, CRC Press, Cleveland 1973.

[103/81]