

84. Untersuchung reversibler Photoprozesse durch Blitzlichtphotolyse IV. Triplettzustände des 1, 3, 6', 8'-Tetramethyl-dehydrodianthrone¹⁾²⁾

von J. R. Huber, U. Wild und Hs. H. Günthard

(17. II. 67)

1. Einleitung. – In einem kürzlich erschienenen ersten Teil [1] dieser Arbeit berichteten wir über das photochrome Verhalten des 1,3,6',8'-Tetramethyl-dehydrodianthrone (TMD) in verschiedenen Lösungsmitteln und in Plexiglasmatrizen. In der vorliegenden Mitteilung diskutieren wir die Ergebnisse einer Untersuchung des Triplettzustandes.

Die Lebensdauer des tiefsten angeregten Triplettzustandes eines grösseren aromatischen Systems in flüssigen Lösungsmitteln wird hauptsächlich durch diffusionskontrollierte bimolekulare «Quench»-Prozesse mit Sauerstoff oder anderen unspesifizierten Verunreinigungen bestimmt. In erstarrten organischen Gläsern oder in Kunststoffmatrizen [2] werden diese Quenchprozesse wirksam unterdrückt, und in diesen Medien wird eine weitgehend molekülspezifische Lebensdauer erreicht. Die Natur des photochromen Zustands von TMD ist zur Zeit noch offen. **Es wird** vermutet, dass es sich um eine konformere Form des Grundzustandes handelt. Es stellt sich nun die Frage, ob bei Molekeln, welche Photochromie zeigen, auch noch Triplettzustände beobachtet werden können und ob die Bildung des photochromen Zustandes über einen Triplettzustand oder direkt aus dem ursprünglich angeregten Singlettzustand erfolgt.

In dieser Arbeit charakterisieren wir den Triplettzustand von TMD durch Triplett-Triplett-Absorptions- und durch Phosphoreszenz-Messungen in Plexiglas. Weiter stellen wir durch Messungen im Lösungsmittel Triacetin den kinetischen Zusammenhang dieses Triplettzustands mit dem photochromen Verhalten des TMD fest.

Experimentelles. – 2.1. *Materialien.* Die Herstellung und Reinigung des TMD, das Einpolymerisieren dieser Substanz in Plexiglas sowie die Reinigung des Lösungsmittels Triacetin (Glycerintriacetat) wurden in [1] beschrieben.

2.2. *Apparaturen.* Zusätzlich zu den in [1] beschriebenen Apparaturen wurden für die Phosphoreszenz- und Fluoreszenz-Messungen ein AMINCO-BOWMAN Spektrophotofluorometer mit Photomultiplier 1P21 (S-4) und Tieftemperatur-Messeinheit verwendet.

3. Resultate. – 3.1. *TMD in Plexiglasmatrizen.* – *Blitzlichtspektroskopie.* Das Absorptionsspektrum von 10^{-5} M TMD in Plexiglas wurde $5 \mu\text{s}$ bis 1 s nach dem Anregungsblitz (400 J) aufgenommen (Photoplatte Ilford HP 3). Fig. 1 zeigt ein solches Spektrum. Bei ungefähr $21\,000\text{cm}^{-1}$ (475 nm) kann eine Absorption durch einen kurz-

¹⁾ Dritte Mitteilung siehe [1].

²⁾ Diese Arbeit wurde an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 1. Oktober 1966 in Solothurn in gekürzter Form vorgetragen und enthält Teile der Dissertation von J. R. HUBER, ETH Zürich, Nr. 3930.

lebigen Zustand festgestellt werden. Nachweisbare photochemische Zersetzungsprodukte traten auch bei mehrmaligem Beblitzen nicht auf. Blindversuche mit leeren Plexiglasmatrizen zeigten im ganzen Spektralbereich keine kurzzeitigen Änderungen der optischen Dichte.

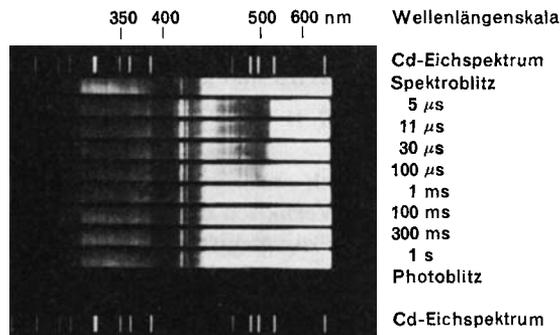


Fig. 1. Aufnahmeserie der Triplet-Triplett-Absorption von 10^{-5} M TMD in einer Plexiglasmatrix ($l = 10$ cm) bei Zimmertemperatur. Rechts neben den Spektren sind die Verzögerungszeiten zwischen Photoblitz (400 J) und Spektroblitz angegeben.

Kinetische Spektrophotometrie. Im Frequenzgebiet von 29000 bis 14500 cm^{-1} und bei Temperaturen zwischen 330 und 120°K wurden die Triplet-Triplett-Absorptionen von verschiedenen Plexiglasstäben mit einer TMD-Konzentration von 10^{-5} bis $6 \cdot 10^{-5}$ M untersucht:

a) Oberhalb 180°K liess sich der Zerfall dieses Tripletzustandes weder mit einer Kinetik erster oder zweiter Ordnung noch erster und zweiter Ordnung gemischt beschreiben. Auch mit einem Rechenprogramm für zwei und mehr überlagerte e -Zerfälle konnten die Kurven nicht analysiert werden.

b) Unterhalb 180°K gehorcht der Tripletzerfall streng einer Kinetik erster Ordnung. Unter diesen Bedingungen ist die Zerfallskonstante k frequenzunabhängig. Bei 140°K beträgt $k = 11,30 + 0,10 \text{ s}^{-1}$. Das punktweise ermittelte «Absorptionsspektrum» (Änderung der optischen Dichte ΔD_0)³⁾ des Tripletzustandes 3A_1 ist in Fig. 2 dargestellt. Weiter war zwischen 180°K und 120°K nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstante erster Ordnung festzustellen. Nach ARRHENIUS ergab sich eine Aktivierungsenergie von ca. 55 cal/mol. Aktivierungsenergien dieser Grössenordnung für den Tripletzerfall sind üblich und schon mehrfach veröffentlicht worden [3].

Wie Fig. 2 zeigt, ergeben sich für das Stoffpaar 1A_1 und 3A_1 zwei isobestische Punkte bei 28600 und 24700 cm^{-1} (ΔD_0 ist dort Null). Die Absorption unterhalb 22500 cm^{-1} ist ausschliesslich auf Triplet-Triplett-Übergänge, die Absorption bei höheren Frequenzen hauptsächlich auf Singlett-Singlett-Übergänge zurückzuführen. Die Kenntnis des Extinktionskoeffizienten von 1A_1 bei 26000 cm^{-1} ($1,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) erlaubt eine Abschätzung des Triplet-Extinktionskoeffizienten bei 20600 cm^{-1} .

$$^3\epsilon_1 (20600 \text{ cm}^{-1}) \leq 2,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

³⁾ Näheres über ΔD_0 siehe [1].

Weiter kann abgeleitet werden, dass bei einer Anregungsenergie von 225 J mindestens 10% der TMD Molekeln Tripletzustände bevölkerten. Bei 625 J Anregungsenergie waren es über 30%.

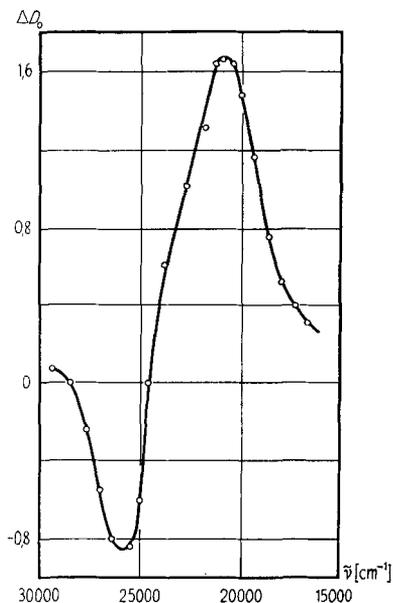


Fig. 2. Triplet-Triplett-Absorptionsspektrum von $6 \cdot 10^{-5}$ M TMD in einer Plexiglasmatrix ($l = 10$ cm) bei 140°K (Anregungsenergie 225 J)

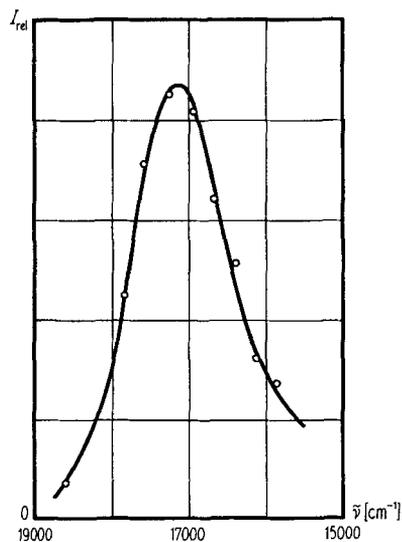


Fig. 3. Phosphoreszenzspektrum von $6 \cdot 10^{-5}$ M TMD in einer Plexiglasmatrix bei 140°K (Anregungsenergie 400 J)

Kinetische Phosphoreszenzmessungen. Das Phosphoreszenzspektrum von TMD in einer Plexiglasmatrix (TMD-Konzentration $6 \cdot 10^{-5}$ M) wurde im Frequenzbereich von 18500 bis 15900 cm^{-1} bei 140°K mit einer Blitzenergie von 400 J aufgenommen. Die Intensität I wurde punktweise nach der in [4] beschriebenen Methode ermittelt. Die Frequenzabhängigkeit der Empfindlichkeit des Photomultipliers EMI 9552 B (S-13) ist im Phosphoreszenzspektrum (Fig. 3) nicht berücksichtigt. Die Emissionskurven liessen sich mit einer Kinetik erster Ordnung gut beschreiben. Die daraus errechneten Zerfallskonstanten k stimmten mit den aus den Triplet-Triplett-Absorptionsmessungen erhaltenen gut überein. Im Frequenzgebiet von 16400–15900 cm^{-1} und bei 140°K liegt k zwischen 10,0 und 11,9 s^{-1} . Die leeren Plexiglasmatrizen phosphoreszieren grünlich, was aber unsere, in einem längerwelligen Gebiet ausgeführten Phosphoreszenzmessungen des TMD nicht beeinflusste.

Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren. Mit einem Spektrophotofluorometer wurden die Fluoreszenz- und die Phosphoreszenz-Emissionsspektren und Anregungsspektren bestimmt. Die Messungen wurden mit einem 10^{-4} M TMD-Plexiglasstab in einem Wellenzahlenbereich von 33300 bis 14200 cm^{-1} bei Zimmertemperatur und 77°K ausgeführt (Fig. 4). Bei beiden Temperaturen liegt das Intensitätsmaximum der Fluoreszenz (Anregungsfrequenz 26200 cm^{-1}) bei 22000 cm^{-1} . Bei 77°K konnte gegenüber Zimmertemperatur eine Intensitätszunahme um ungefähr das 10fache

beobachtet werden. Phosphoreszenz war bei Zimmertemperatur nicht messbar. Bei 77°K liegt das Intensitätsmaximum der relativ schwachen Phosphoreszenz bei 17000 cm⁻¹. Die Anregungsspektren sind bezüglich der Form und der Frequenzlage mit dem TMD-Absorptionsspektrum identisch. Messungen mit leeren Plexiglasstäben zeigten, dass bei der hier verwendeten Anregungsfrequenz von 26200 cm⁻¹ diese Matrizen im oben erwähnten Frequenzgebiet nicht emittieren. Das mittels kinetischer Spektrophotometrie erhaltene Phosphoreszenzspektrum stimmt mit dem hier erhaltenen gut überein (vgl. Fig. 3 und Fig. 4).

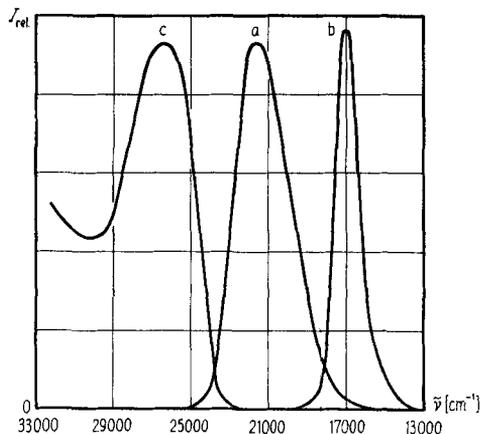


Fig. 4. Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und Anregungsspektren von 10⁻⁴M TMD in einer Plexiglasmatrix bei 77°K

a) Fluoreszenzspektrum. Anregung bei 26200 cm⁻¹. b) Phosphoreszenzspektrum. Anregung bei 26200 cm⁻¹. c) Anregungsspektrum der Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Beobachtung bei 22000 bzw. 17000 cm⁻¹. Der Ordinatenmaßstab der einzelnen Spektren ist willkürlich.

3.2. *TMD in Triacetin*. In Plexiglasmatrizen kann unter den Bedingungen der Blitzlichtphotolyse der photochrome Zustand nur sehr schwach bevölkert werden. Zur Untersuchung des kinetischen Zusammenhangs zwischen Triplettzustand und photochromem Zustand ist die Plexiglasmatrix nicht geeignet. Viel günstiger liegen die Verhältnisse beim Lösungsmittel Triacetin. Wie in [1] gezeigt wurde, kann bei Zimmertemperatur der photochrome Zustand mit Blitzlichtphotolyse in guter Ausbeute bevölkert werden. Bei tiefer Temperatur im glasförmig erstarrten Triacetin wird praktisch ausschliesslich der Triplettzustand beobachtet. Mit den folgenden Experimenten wurde versucht, in einem mittleren Temperaturbereich den photochromen Zustand und den Triplettzustand gleichzeitig zu beobachten und so den gegenseitigen Zusammenhang festzulegen.

Blitzlichtspektroskopie. 2,5 · 10⁻⁵M TMD-Triacetinlösungen wurden im Temperaturintervall von 240 bis 200°K blitzspektroskopisch untersucht. Während bei 240°K nur die photochromen Zustände beobachtet werden konnten, wird bei 200°K im erstarrten Triacetinglas nur der Triplettzustand nachweisbar gebildet. Bei einer Temperatur von 215°K waren hingegen die photochromen Zustände und der Triplettzustand sichtbar.

Kinetische Spektrophotometrie. Messungen bei einer Temperatur von 215°K wurden für den photochromen Zustand ${}^1A_1^*$ bei 13000 cm^{-1} , für den Triplettzustand bei 20000 cm^{-1} durchgeführt. Fig. 5a und Fig. 5b zeigen das Ergebnis dieser Messungen:

a) Der photochrome Zustand ${}^1A_1^*$ ist unmittelbar nach der Lichtanregung voll bevölkert.

b) Der Triplettzustand zerfällt mit einer Lebensdauer von ca. 60 ms. Die Differenz zwischen den 100% Transmissionslinien vor und nach Messung der Zerfallskurve ist auf die Absorption durch die neu erzeugten photochromen Zustände zurückzuführen. Die Lebenszeit dieser photochromen Zustände liegt bei 215°K in der Grössenordnung von einer Stunde. Die hier gemessene Lebenszeit des Triplettzustandes von TMD stimmt gut mit den Plexiglasdaten überein.

Damit ist direkt bewiesen, dass der photochrome Zustand ${}^1A_1^*$ nicht über den tiefsten Triplettzustand bevölkert wird. Bei einer Bildung aus dem Triplettzustand würde die Konzentration des photochromen Zustandes mit der Zerfallskonstante des Triplettzerfalls ansteigen, was im Gegensatz zu unseren Messungen steht.

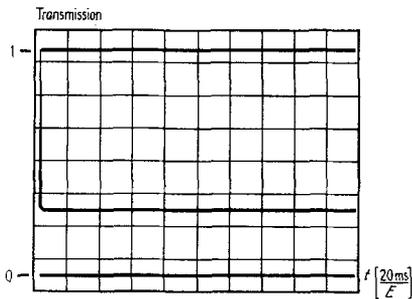


Fig. 5a. Bildung des photochromen Zustandes ${}^1A_1^*$ in Triacetin bei 215°K und 13000 cm^{-1}

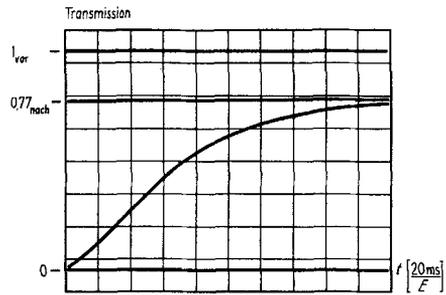


Fig. 5b. Triplettzerfall in Triacetin bei 215°K und 20000 cm^{-1}

Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Messungen. Mit einem Spektrophotofluorometer wurden von 10^{-4}M entgasten TMD-Triacetinlösungen die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz, sowie deren Anregungsspektren bestimmt. Die Messungen werden bei Zimmertemperatur und bei 77°K im Frequenzbereich von 33300 bis 14200 cm^{-1} ausgeführt. Bei Zimmertemperatur und mit der für das TMD optimalen Anregungsfrequenz von 26200 cm^{-1} liegt das Intensitätsmaximum der Fluoreszenz bei 21000 cm^{-1} . Bei 77°K verschiebt sich dieses Maximum nach 22000 cm^{-1} , wobei eine Intensitätszunahme um das ca. 15fache beobachtet wird. Phosphoreszenz war bei Zimmertemperatur nicht feststellbar. Bei 77°K liegt das Intensitätsmaximum der relativ schwachen Phosphoreszenz bei 17000 cm^{-1} . Die Anregungsspektren sind bezüglich der Form und der Frequenzlage mit dem TMD-Absorptionsspektrum identisch.

4. Diskussion. – 4.1. *Termschema.* Fig. 6 zeigt das von uns für TMD postulierte Termschema mit den photochromen Zuständen ${}^1A_1^*$ und ${}^1A_1^+$. Für TMD in Plexiglasmatrizen ist $k_{12,11^*} + k_{12,11^+}$ viel kleiner als $k_{12,31}$, während in niederviskosen Lösungsmitteln $k_{12,11^*} + k_{12,11^+}$ grösser als $k_{12,31}$ ist.

4.2. *Lösung der Bewegungsgleichung.* Die kinetischen Gleichungen für den allgemeinen Fall wurden bereits im ersten Teil dieser Arbeit aufgeführt. Hier betrachten wir ein System mit den Zuständen 1A_1 , 1A_2 , 3A_1 und ${}^1A_1^*$. Die zeitliche Änderung

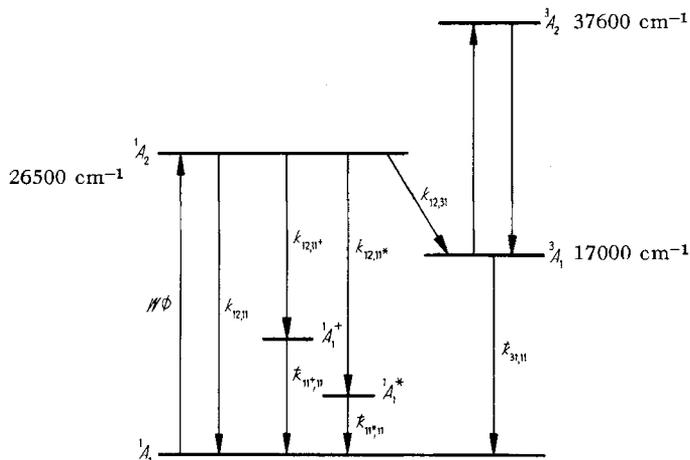


Fig. 6. Termschema von TMD mit den Singlettzuständen 1A_n , den Tripletzuständen 3A_m und den photochromen Zuständen ${}^1A_1^*$ und ${}^1A_2^*$

Die Energieniveaus von ${}^1A_1^*$ und ${}^1A_2^*$ sind relativ zum Grundzustand 1A_1 geschätzt [5]

der optischen Dichte des angeregten Systems wird nach dem Lichtpuls, in einem Frequenzgebiet wo der Extinktionskoeffizient ${}^1\varepsilon_1$ des Grundzustandes Null ist, durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\Delta D(t, \tilde{\nu}) = l \cdot {}^3\varepsilon_1(\tilde{\nu}) \cdot [{}^3A_1]_0 \cdot e^{-\tilde{k}_{31,11} \cdot t} + l \cdot {}^1\varepsilon_1^*(\tilde{\nu}) \cdot [{}^1A_1^*]_0 \cdot e^{-\tilde{k}_{11^*,11} \cdot t}. \quad (1)$$

Bei der Ableitung von (1) wurde angenommen, dass der Triplet- bzw. der photochrome Zustand unmittelbar nach dem Lichtpuls eine Anfangskonzentration von $[{}^3A_1]_0$ bzw. $[{}^1A_1^*]_0$ erreicht habe. Einflüsse von 1A_2 können vernachlässigt werden, da die Lebensdauer dieses Zustandes nur Bruchteile einer Mikrosekunde beträgt.

Bei tieferen Temperaturen und in Plexiglasmatrizen ist $\tilde{k}_{11^*,11}$ klein gegenüber $\tilde{k}_{31,11}$, so dass für Zeiten, welche klein sind gegenüber $1/\tilde{k}_{11^*,11}$, folgende Approximation gilt:

$$\Delta D(t, \tilde{\nu}) = l \cdot {}^3\varepsilon_1(\tilde{\nu}) \cdot [{}^3A_1]_0 \cdot e^{-\tilde{k}_{31,11} \cdot t} + l \cdot {}^1\varepsilon_1^*(\tilde{\nu}) \cdot [{}^1A_1^*]_0. \quad (2)$$

Dieses Verhalten ist in Fig. 5b dargestellt. Vor dem Blitz ist ΔD Null und die Transmission hat den Wert 1. Unmittelbar nach dem Blitz wird die Abnahme der optischen Dichte und die damit verbundene Zunahme der Transmission durch den ersten Term in (2) bestimmt. Nach längerer Zeit erreicht die optische Dichte einen stationären Wert. In unserem Fall beträgt der entsprechende Transmissionswert 0,77.

4.3. *Verhalten von TMD in Plexiglas und in Triacetin.* Ausser einer schwachen Bildung des photochromen Zustandes ${}^1A_1^*$ wird in Plexiglas bei Blitzlichtanregung hauptsächlich der Tripletzustand 3A_1 gebildet. Die Lebensdauer von 3A_1 beträgt bei Zimmertemperatur ungefähr 100 μ s. Die Zerfallskinetik bei dieser Temperatur

ist kompliziert. Erst bei tiefen Temperaturen gehorcht der Zerfall streng einer Kinetik erster Ordnung. Triplett-Triplett-Absorptions- und Phosphoreszenz-Messungen führen für den Triplettzustand übereinstimmend zu einer Lebensdauer von 88 ms. Bei 215°K konnte im Triacetinglas direkt gezeigt werden, dass der photochrome Zustand ${}^1A_1^*$ nicht über den Triplettzustand bevölkert wird. Wir schliessen daher, dass der Zustand ${}^1A_1^*$ wie auch ${}^1A_1^+$ direkt vom angeregten Singlettzustand aus beladen werden⁴⁾. Die Besetzungsverhältnisse $[{}^3A_1]_0/[A_0]$, $[{}^1A_1^*]_0/[A_0]$ und $[{}^1A_1^+]_0/[A_0]$ verhalten sich dabei wie ihre Bildungskonstanten $k_{12,31}$, $k_{12,11}^*$ und $k_{12,11}^+$. Mindestens eine der Bildungskonstanten der photochromen Formen ist dabei abhängig von der Art des Lösungsmittels und dessen Viskosität [1]. Im Lösungsmittel Cyclohexan konnte nur die photochrome Form ${}^1A_1^*$ beobachtet werden, während in Triacetin (oder Acetonitril) neben dieser Form noch ein zweiter angeregter Zustand ${}^1A_1^+$ gebildet wird [1] [7].

Die photochromen Formen ${}^1A_1^*$ und ${}^1A_1^+$ sind, aus den Resultaten dieser Arbeit zu schliessen, weder Triplettzustände der Grundform des TMD, noch irgend welche andere Triplettzustände. Ein direkter Beweis für diese Schlussfolgerung kann mit optischen Methoden nicht erbracht werden, doch sprechen die nachfolgend nochmals zusammengefassten Ergebnisse alle gegen einen Triplettzustand: a) Die photochromen Formen können mit Sauerstoff nicht gequenchet werden. b) Die extrem langen Lebenszeiten von ${}^1A_1^*$ und ${}^1A_1^+$ widersprechen empirischen Regeln über die Triplett-Lebensdauer [8]. c) Neben den photochromen Zuständen haben wir in dieser Arbeit einen angeregten Triplettzustand beschrieben. Bei diesen photochromen Formen handelt es sich wahrscheinlich um Konformere des TMD.

4.4. *Bemerkungen zur Thermochromie des Dehydrodianthrone.* Beim unsubstituierten Dehydrodianthron (D) kann ein reversibler grüner Zustand auch thermisch erzeugt werden [9]. Das Absorptionsspektrum dieser thermochromen Form ${}^1A_1^*$ des D stimmt mit demjenigen der photochromen Form ${}^1A_1^*$ des TMD überein. Diese beiden Formen werden daher als identisch betrachtet [7] [10]. Verschiedene Autoren [3] [11] sind der Ansicht, dass dieser Zustand ein tiefliegendes Triplett ist. Nachdem man nun am TMD zeigen konnte, dass ${}^1A_1^*$ mit grösster Wahrscheinlichkeit kein Triplettzustand ist und da die optischen Eigenschaften des TMD und D praktisch identisch sind, darf angenommen werden, dass es sich auch bei der thermochromen Form des Dehydrodianthrone nicht um einen Triplettzustand handelt.

Verdankungen: Wir danken der Firma SANDOZ AG für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit. Dem Rechenzentrum der ETH sind wir für die kostenlose Durchführung umfangreicher Rechenarbeiten zu Dank verpflichtet. Ferner möchten wir Herrn U. BRÜHLMANN für die Ausführung zahlreicher Messungen danken.

SUMMARY

By means of the flash photolysis technique, transient absorption spectra attributed to tetramethyl-dehydrodianthrone (TMD) in both the photochromic and triplet states have been investigated in polymethylmethacrylate matrices and in the solvent triacetin. In polymethylmethacrylate matrices and in rigid glasses of triacetin the triplet state of TMD is heavily populated. Triplet-triplet absorption and phosphor-

⁴⁾ Im Gegensatz dazu wird bei *o*-Alkyl-Benzophenon-Verbindungen die photochrome Form (Enolform) über den Triplettzustand erreicht; vgl. ZWICKER und Mitarb. [6].

escence measurements show that below 180°K the triplet decay follows first order kinetics with the decay constant $k = 11,3 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$. In incompletely solidified triacetin glass it is possible to monitor the transient absorption of the photochromic and the triplet state simultaneously. It is shown that the photochromic state ${}^1A_1^*$ is not generated via the triplet state. Therefore the authors suggest a kinetic scheme characterised by a direct singlet state – photochromic state transition.

Laboratorium für Physikalische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. R. HUBER, U. WILD & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* **50**, 589 (1967).
- [2] G. OSTER, N. GEACINTOV & AHSAN ULLAH KHAN, *Nature* **196**, 1090 (1962).
- [3] S. K. LOWER & M. A. EL-SAYED, *Chem. Rev.* **66**, 199 (1966).
- [4] U. WILD & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* **48**, 1843 (1965).
- [5] G. KORTÜM, *Angew. Chem.* **70**, 14 (1958).
- [6] E. F. ZWICKER, L. I. GROSSWEINER & N. C. YANG, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2671 (1963).
- [7] G. KORTÜM & G. BAYER, *Ber. Bunsenges.* **67**, 24 (1963).
- [8] W. SIEBRAND, *J. chem. Physics* **44**, 4055 (1966); R. E. KELLOGG & N. C. WYETH, *ibid.* **45**, 3156 (1966).
- [9] J. H. DAY, *Chem. Rev.* **63**, 65 (1963).
- [10] Y. HIRSHBERG & E. FISCHER, *J. chem. Soc.* **1953**, 629.
- [11] J. F. MILLS & S. C. NYBURG, *J. chem. Soc.* **1963**, 927.

85. Magnetische Kernresonanz- und „Molecular Orbital“- Untersuchungen über die Struktur von MEISENHEIMER-Komplexen

8. Mitteilung über nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen [1]

von P. Caveng, P. B. Fischer, E. Heilbronner, A. L. Miller und H. Zollinger

(17. II. 67)

Bei der Reaktion von Alkoholat-Ionen mit Trinitrophenoläthern sind bereits um die Jahrhundertwende von JACKSON, MEISENHEIMER u. a. [2] Additionsprodukte gefunden worden. Auf ihre potentielle Rolle im Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution gehen wir am Schluss einer folgenden Arbeit [3] ein. In diesem Zusammenhang ist es von grundsätzlichem Interesse zu untersuchen, ob durch Messung der magnetischen Kernresonanz Erkenntnisse über die Struktur – speziell über die Stereochemie – derartiger Addukte in ähnlicher Weise erhalten werden können, wie dies in unsern früheren Arbeiten für Zwischenprodukte der elektrophilen aromatischen Substitution möglich war [4].

Wir berichten im ersten Abschnitt dieser Arbeit über NMR.-Untersuchungen an Additionsprodukten von 2,4-Di- und 2,4,6-Tri-nitro-1-anisol mit Methanolat-Ionen. Gleichzeitig und unabhängig von uns sind von verschiedenen Gruppen [5–14] die gleichen oder ähnliche Probleme bearbeitet worden. Wir sind dabei jedoch zum Teil zu andern Schlüssen gekommen, für deren Stützung wir HMO-Berechnungen der Ladungsordnungen, der Atom-Atom-Polarisierbarkeiten und π -Elektronenpopula-