

273. Struktur und photochemische Reaktivität: Photohydrolyse von Trifluormethylsubstituierten Phenolen und Naphtholen¹⁾

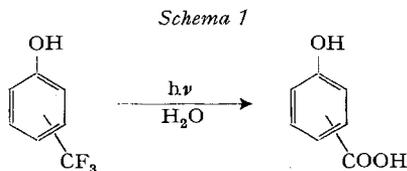
von P. Seiler²⁾ and J. Wirz

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(7. VIII. 72)

Summary. Irradiation of trifluoromethylphenols (three isomers) and -naphthols (eight isomers) in water solution yields the corresponding hydroxybenzoic and naphthoic acids, respectively. The reaction mechanism has been investigated by means of flash photolysis and quenching experiments. It is proposed that the photohydrolysis is initiated in the lowest excited singlet state by a heterolytic C–F bond cleavage. The observed photochemical and thermal reaction rates as well as the shifts of the lowest electronic transitions upon CF₃-substitution compare well with predictions from semiempirical π -electron calculations (PPP SCF CI). A rationale for the correlation between excited state charge densities and photochemical reactivity is given. pK values for the ground state and first excited singlet state are reported.

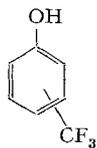
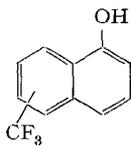
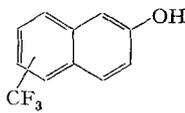
Die erste lichtinduzierte Substitution einer aromatischen Verbindung wurde 1956 durch *Havinga, de Jongh & Dorst* [2] beschrieben. Seither sind insbesondere durch die Arbeitsgruppe von *Havinga* [3], *Letsinger* [4] und *Zimmerman* [5] zahlreiche weitere Reaktionen dieses Types gefunden worden. Orientierungsregeln, welche die relativen Reaktivitäten von nicht äquivalenten Positionen am aromatischen Ring beschreiben, sind für thermische und photochemische Reaktionen verschieden. Während für den Grundzustand die qualitative Regel $o \sim p > m$ gilt, entspricht die Mehrzahl der Photoreaktionen dem Schema $m \gtrsim o > p$. So wird von mehreren identischen Abgangsgruppen eines Benzolderivates photochemisch bevorzugt diejenige in *m*-Stellung zur aktivierenden Gruppe substituiert. Entsprechend ist die Quantenausbeute der Photosubstitution *m*-disubstituierter Benzolderivate meist höher als die ihrer Stellungsisomeren. *Zimmerman* [5] hat die photochemischen Orientierungsregeln anhand von Ladungsverteilungen gedeutet, die sich für den ersten angeregten Zustand nach der HMO-Methode ergeben. Spätere Arbeiten haben gezeigt, dass die Voraussagen verschiedener Näherungsrechnungen (HMO mit Heteroparametern, PPP SCF CI mit verschiedenen Parametern, MIM) im wesentlichen übereinstimmen. Hingegen sei erwähnt, dass die qualitative Resonanztheorie die experimentellen Ergebnisse nicht erklären kann [6].



¹⁾ Vorläufige Mitteilungen: [1].

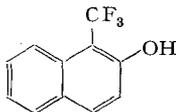
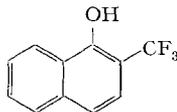
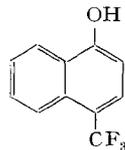
²⁾ Gegenwärtige Adresse: F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

Wir haben die Photohydrolyse (Schema 1) der Trifluormethylphenole **1**, **2** und **3** und der Trifluormethylnaphthole **4** bis **11** durch Blitzlichtphotolyse sowie bei kontinuierlicher Belichtung durch Zugabe von Löschern und Sensibilisatoren untersucht.

**1**: (*o*-OH, CF₃)**2**: (*m*-OH, CF₃)**3**: (*p*-OH, CF₃)**4**: (1-OH, 5-CF₃)**5**: (1-OH, 6-CF₃)**6**: (1-OH, 7-CF₃)**7**: (1-OH, 8-CF₃)**8**: (2-OH, 3-CF₃)**9**: (2-OH, 4-CF₃)**10**: (2-OH, 5-CF₃)**11**: (2-OH, 6-CF₃)

Die Einbeziehung von acht Isomeren Trifluormethylnaphtholen ermöglicht einen kritischen Vergleich der Voraussagen von Modellrechnungen mit den spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse.

1. Messergebnisse. - 1.1. *Hydrolyse im elektronischen Grundzustand.* Die Trifluormethylgruppe kann im allgemeinen nur durch Erhitzen in konzentrierten Säuren verseift werden. **1** (*o*-OH, CF₃) und **3** (*p*-OH, CF₃) werden jedoch schon in wässriger Natronlauge hydrolysiert [7]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten erster Ordnung betragen bei Zimmertemperatur $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bzw. $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und sind im pH-Bereich 12 bis 14 von der Hydroxylionenkonzentration unabhängig. Es werden neben geringen Mengen polymerer Produkte *o*- bzw. *p*-Hydroxybenzoesäure gebildet. **2** (*m*-OH, CF₃) ist auch in kochender, wässriger Natronlauge stabil. Die Trifluormethylnaphthole **4** bis **11** weisen nach 24 Std. Stehen in wässriger Natronlauge keine merkliche Zersetzung auf. Die Isomeren **12**, **13** und **14** sind dagegen sehr hydrolyseempfindlich [8].

**12****13****14**

1.2. *pK_a-Werte im elektronischen Grundzustand.* Die pK_a-Werte der Trifluormethylnaphthole (Tab. 1) wurden spektrophotometrisch in chloridionenhaltigen Standard-Pufferlösungen nach der Methode von *Bates & Schwarzenbach* [9] bestimmt.

1.3. *UV.-Spektren.* Für die erste (¹L_b)³ und zweite (¹L_a) Absorptionsbande von **1** bis **11** in 0.1N wässriger Schwefelsäure bzw. Natronlauge sind die Wellenlänge und der Extinktionskoeffizient der absoluten Maxima in Tab. 1 angegeben. Der Einfluss der Trifluormethylgruppe auf die Spektren der Stammverbindungen Phenol, 1- und 2-Naphthol ist gering. Die Verschiebungen der beiden ersten Absorptionsbanden, welche durch Trifluormethylsubstitution in verschiedenen Stellungen hervorgerufen werden, wurden anhand der Feinstruktur der in Cyclohexan aufgenommenen Spektren

³) Die Zuordnung der *Platt*'schen Nomenklatur geschah in Anlehnung an die Arbeit von *Foerster* [10].

Tabelle 1. Zusammenfassung der Messdaten

| Text | Messgrösse | Phenol | 1 | 2 | 3 | 1-Naphthol | 4 | |
|------|--|----------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|------------|--------------------|--------------------|
| 1.2. | pK _a | 9,99 ^{a)} | 8,25 | 8,95 ^{g)} | 8,68 ^{g)} | 9,40±0,01 | 8,81±0,02 | |
| 1.3. | d) { | 1. Bande { λ _{max} [nm] | 269 | 275 | 276 | 268 | 322 | ~323 ^{b)} |
| | | { log ε | 3,18 | 3,39 | 3,34 | 2,99 | 3,38 | 3,54 |
| | 2. Bande { | { λ _{max} [nm] | 210 | 213 | 216 | 223 | 294 | 302 |
| | | { log ε | 3,78 | 3,75 | 3,72 | 3,92 | 3,69 | 3,64 |
| | e) { | 1. Bande { λ _{max} [nm] | 287 | 297 | 297 | 280 | 333 | ~355 ^{b)} |
| | | { log ε | 3,41 | 3,59 | 3,59 | 3,2 | 3,88 | 3,65 |
| | 2. Bande { | { λ _{max} [nm] | 234 | 235 | 237 | 247 | ~323 ^{b)} | 334 |
| | | { log ε | 3,99 | 3,98 | 3,95 | 4,1 | 3,82 | 3,75 |
| 1.4. | f) { | 1. Bande Δν̄ [cm ⁻¹] | Ref. | -450 | -600 | +250 | Ref. | ±0 |
| | | 2. Bande Δν̄ [cm ⁻¹] | Ref. | +100 | -100 | -1000 | Ref. | -1200 |
| 1.4. | ν̄ _{F1uo,max} (Säure) [cm ⁻¹] | 34100 ^{a)} | 32500 | 32500 | 34000 | 27300 | 24300 | |
| | ν̄ _{F1uo,max} (Base) [cm ⁻¹] | 30000 ^{a)} | 28500 | 28000 | - | 20700 | 18500 | |
| | φ _{F1} ^{e)} | - | - | - | - | 0,13±0,02 | 0,008±0,003 | |
| 1.5. | pK* | 3,6 ^{a)} | 1,1 | 1,5 | (~2) | 1,8 | 0,7 | |
| 1.6. | φ _R ^{e)} | - | 0,5 ^{c)} | 0,8±0,1 | 0,01 ^{c)} | - | 0,56±0,07 | |
| 1.7. | a _{F1} (Natriumsorbat) [M ⁻¹] | - | - | - | - | 24±5 | 1,1±0,3 | |

| 5 | 6 | 7 | 2-Naphthol | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-------------|------------|--------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 8,92±0,01 | 8,77±0,01 | 10,1±0,05 | 9,58±0,02 | 8,42±0,01 | 8,71±0,01 | 9,08±0,02 | 8,99±0,01 |
| 328 | 328 | ~324 ^{b)} | 329 | 336 | 332 | 330 | 328 |
| 3,49 | 3,54 | 3,48 | 3,24 | 3,33 | 3,46 | 3,34 | 3,08 |
| 299 | 299 | 301 | 274 | 274 | 278 | 278 | 279 |
| 3,61 | 3,59 | 3,62 | 3,64 | 3,56 | 3,61 | 3,61 | 3,68 |
| verdeckt | verdeckt | ~364 ^{b)} | 346 | 362 | 354 | 355 | 346 |
| - | - | 3,54 | 3,47 | 3,48 | 3,62 | 3,53 | 3,51 |
| 339 | 341 | 341 | 282 | 284 | 286 | 287 | 303 |
| 3,87 | 3,81 | 3,77 | 3,79 | 3,80 | 3,77 | 3,66 | 3,91 |
| -600 | -450 | -350 | Ref. | -800 | -400 | -250 | +150 |
| -500 | -500 | -1500 | Ref. | -150 | -600 | -550 | -550 |
| 26200 | 25800 | 24500 | 28000 | 26700 | 27500 | 26800 | 27700 |
| 18900 | 19200 | 18000 | 23700 | 22300 | 23400 | 21600 | 23000 |
| 0,019±0,005 | 0,092±0,02 | 0,004±0,002 | 0,25±0,03 | 0,20±0,02 | 0,36±0,04 | 0,28±0,03 | 0,37±0,04 |
| 1,1 | 1,3 | 1,0 | 3,0 | 1,1 | 2,3 | 1,5 | 2,2 |
| 0,025±0,002 | 0,14±0,01 | ~0,7 | - | 0,71±0,07 | 0,50±0,07 | 0,27±0,03 | <0,01 |
| 4±1 | 10±2 | 1,1±0,3 | 23±5 | 15±3 | 27±5 | 28±5 | 30±5 |

c) Entnommen aus [30]; b) Schulter; Lösungsmittel: c) 0,01 N HClO₄/H₂O; d) 0,1 N H₂SO₄/H₂O; e) 0,1 N NaOH/I₂O; f) Cyclohexan; g) Entnommen aus [42].

bestimmt (Tab. 1). Die 1L_a -Bande von unsubstituiertem Phenol ist auf der kurzwelligen Seite von den B-Banden überlagert. Auf Grund von Studien der Lösungsmittelabhängigkeit des Absorptionsspektrums von Phenol [11] kann abgeschätzt werden, dass der Schwerpunkt der 1L_a -Bande in Cyclohexan etwa mit der Schulter bei 46000 cm^{-1} und nicht mit ihrem Maximum zusammenfällt. Die Maxima der 1L_a -Banden der Trifluormethylphenole wurden mit diesem Wert verglichen.

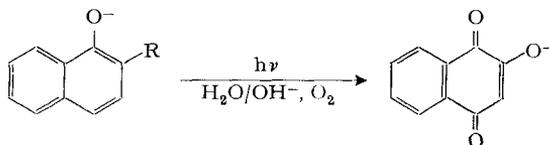
1.4. *Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzquantenausbeuten.* Die Fluoreszenzspektren (Tab. 1) der Lösungen von **1** bis **11** in 0.1 N wässriger Natronlauge wurden auf einem Zeiss-Spektrometer PMQ II/ZFM 4 (Beobachtung senkrecht zur Beleuchtung) ausgemessen. Die Fluoreszenz der korrespondierenden Säuren wurde anhand von Lösungen in 1.0 N wässriger Perchlorsäure (**1** bis **3**), 0.1 N alkoholischer Schwefelsäure (**4** bis **7**) und 0.1 N wässriger Schwefelsäure (**8** bis **11**) bestimmt. Die Spektren von **4** bis **11** wurden mittels Chininsulfat als Vergleichsstandard [12] für die spektrale Empfindlichkeit der Messanordnung korrigiert. Die Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_{Fl} von **4** bis **11** (Tab. 1) wurden durch Vergleich der integrierten, korrigierten Fluoreszenzspektren mit Chininsulfat ($\phi_{\text{Fl}} = 0.55$ [13]) erhalten.

1.5. *pK*-Werte im ersten angeregten Singulettzustand S_1 .* Die Dissoziationskonstanten im angeregten Zustand, pK^* (Tab. 1), wurden nach dem Foerster-Zyklus [14] bestimmt. Für die Lage des 0-0-Übergangs $\tilde{\nu}_{0-0}$ wurde das arithmetische Mittel der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima eingesetzt.

$$\text{pK}^* \cong \text{pK} - \frac{0,625}{T} (\tilde{\nu}_{0-0}^{\text{Säure}} - \tilde{\nu}_{0-0}^{\text{Base}}); [\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1} \quad (1)$$

1.6. *Photoreaktion, Quantenausbeuten.* Die trifluormethylsubstituierten Phenole **1**, **2** und Naphthole **4**, **5**, **6**, **8**, **9** und **10** werden bei Bestrahlung in wässriger Lösung quantitativ zu den entsprechenden Hydroxybenzoe- bzw. -naphthoesäuren hydrolysiert, sofern die Lösungen vor der Belichtung mit Stickstoff gespült werden. In Gegenwart von Sauerstoff verläuft die Reaktion etwa gleich schnell, aber es werden durch Photooxydation in geringer Menge farbige Neben- oder Folgeprodukte gebildet. So werden 1-Naphthol und 1-Hydroxy-2-naphthoesäure bei Bestrahlung in luftgesättigter, wässriger Base zu 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon oxydiert (Schema 2).

Schema 2



R = H, COO⁻

Die Quantenausbeute der Photohydrolyse ist vom pH der Lösung nur in den Umschlagsbereichen $\text{pH} \cong \text{pK}$ bzw. pK^* abhängig. Erwartungsgemäss ist die photochemische Reaktivität der Trifluormethylphenole und -naphthole kleiner als die ihrer korrespondierenden Basen. Ob jedoch die Photoreaktion im Bereich $\text{pK}^* < \text{pH} < \text{pK}$ ($\text{pH} \cong 3$ bis 9) ausschliesslich nach vorangegangener Protolyse im angeregten Zustand oder auch direkt erfolgt, konnte anhand der vorliegenden Messungen nicht entschieden werden. Um diese Interpretationsschwierigkeiten auszuschalten, wurden

die Quantenausbeuten der Photohydrolyse in 0.1N Natronlauge bestimmt, wo die Titelverbindungen schon im Grundzustand in ihrer basischen Form vorliegen.

Die Photoprodukte wurden durch ihre Absorption und Fluoreszenz in saurer und basischer Lösung identifiziert. Zudem wurden in verschiedenen Fällen die Schmelzpunkte, die chromatographischen Rf-Werte und die Farbreaktionen mit Eisenchlorid mit authentischen Proben verglichen.

7 und **11** liefern bei der Bestrahlung Gemische von Photoprodukten, die nicht analysiert wurden. In Tab. 1 sind daher für diese Verbindungen die globalen Quantenausbeuten der photochemischen Umsetzungen angeführt.

Zur spektrometrischen Bestimmung der Quantenausbeuten ϕ_R (Tab. 1) wurden $10^{-4}M$ Lösungen der Titelverbindungen in 0.1N wässriger Natronlauge bei Zimmertemperatur in einer Quarzszelle bestrahlt. Zuvor wurden die Lösungen während zehn Minuten mit Stickstoff gespült und versiegelt. Als Lichtquelle wurde eine Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanau St. 41) verwendet. Die Linien bei 365 nm (für **4** bis **11**) bzw. 289 nm (für **2**) wurden mittels eines Glasfilters (Zeiss, M 365) bzw. mit einem Monochromator (Zeiss PMQ II) isoliert. Die Quantenausbeuten von **1** und **3** konnten wegen der Dunkelreaktion (Abschnitt 1.1.) nur in saurer Lösung (265 nm) gemessen werden. Der Lichtfluss wurde durch Aktinometrie mit Ferrioxalat [15] bestimmt.

1.7. *Untersuchungen mit Löschern und Sensibilisatoren; kinetische Analyse.* Der geringe Einfluss von Sauerstoff auf die Quantenausbeuten sowie deren Abhängigkeit vom pH der Lösung (Abschnitt 1.6.) liessen vermuten, dass der primäre photochemische Prozess der Photohydrolyse vom ersten angeregten Singulettzustand ausgeht. Diese Hypothese konnte für die Trifluormethylnaphthole durch Experimente mit Löschern und Sensibilisatoren untermauert werden. Versuche, den Triplettzustand von **4** durch Sensibilisierung mit Aceton oder Triphenylen-1-sulfonsäure unter Umgehung des Singulettzustandes anzuregen, verliefen ergebnislos, d. h. es konnte keine durch Sensibilisierung bedingte Zunahme des photochemischen Umsatzes festgestellt werden. Folgende wasserlösliche Verbindungen wurden bezüglich ihrer Eignung als Löscher untersucht: a) Kupfer II-, Nickel II-, Eisen II- und Chrom III-sulfat in 0.1N Schwefelsäure; b) Natriumsorbat (2,4-Hexadienoat) in 0.1N Natronlauge; c) Sorbylalkohol (2,4-Hexadien-1-ol) in 5proz. alkoholischem Wasser (Sättigungsgrenze $\sim 10^{-3}M$).

Mit Löscherkonzentrationen $[Q]$ von weniger als $10^{-2}M$ wurde kein merklicher Einfluss auf die Quantenausbeuten festgestellt. Bei höheren Konzentrationen ($[Q] = 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-1}M$) wurden die Quantenausbeuten der Fluoreszenz (ϕ_{F1}) und der Photoreaktion (ϕ_R) im gleichen Verhältnis vermindert. Stern-Volmer-Diagramme für die Löschung der Photoreaktion bzw. der Fluoreszenz ergaben für jeden Löscher zwei Geraden (2) und (3), deren Steigungen a_R und a_{F1} für einen vorgegebenen Löscher jeweils innerhalb der Fehlergrenzen gleich gross waren.

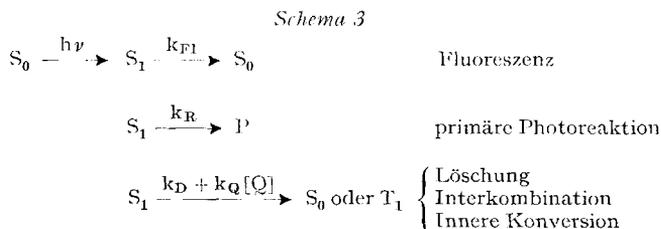
$$\phi_R/\phi_R^Q = 1 + a_R [Q] \quad (2)$$

$$\phi_{F1}/\phi_{F1}^Q = 1 + a_{F1} [Q] \quad (3)$$

Es wurde daher postuliert, dass die Reaktion nicht über den Triplettzustand verläuft, sei es, weil die strahlungslose Interkombination $S_1 \rightarrow T_1$ zu langsam ist, oder weil der Triplettzustand nicht reaktiv ist. Im Prinzip ist noch eine andere Annahme

mit der Beobachtung ($a_{\text{F1}} = a_{\text{R}}$) vereinbar: Alle Molekeln, die durch Interkombination zum Triplettzustand gelangen, reagieren innerhalb weniger als ca. 10^{-8} Sek., bevor sie durch eine Kollision mit Q gelöscht werden. Letztere Hypothese ist jedoch unwahrscheinlich und mit den negativen Ergebnissen der Sensibilisierungsversuche kaum vereinbar.

Die Messdaten wurden demnach anhand des einfachen kinetischen Schemas 3 ausgewertet, das davon ausgeht, dass die Photohydrolyse ausschliesslich vom fluoreszierenden Zustand S_1 aus abläuft.



Daraus ergibt sich für den photostationären Zustand ($[S_1] = \text{const.}$):

$$\phi_{\text{F1}} = k_{\text{F1}} \cdot {}^1\tau^0 \quad (4)$$

$$\phi_{\text{R}} = k_{\text{R}} \cdot {}^1\tau^0 \quad (5)$$

$$a_{\text{F1}} = a_{\text{R}} = k_{\text{Q}} \cdot {}^1\tau^0 \quad (6)$$

$${}^1\tau^0 = 1/(k_{\text{R}} + k_{\text{F1}} + k_{\text{D}}) \quad (7)$$

${}^1\tau^0$ ist die Lebensdauer des Zustandes S_1 ohne zugesetzte Löscher. Zur Bestimmung der vier unbekanntenen Geschwindigkeitskonstanten k_{F1} , k_{R} , k_{D} und k_{Q} anhand des Gleichungssystems (4) bis (7) wurde zusätzlich zu den Werten ϕ_{F1} , ϕ_{R} und a_{F1} bzw. a_{R} (Tab. 1) noch eine vierte Messgrösse benötigt. Dazu anboten sich folgende Möglichkeiten:

a) Bestimmung von k_{F1} durch Integration der ersten Absorptionsbande nach Foerster⁴⁾. Infolge gegenseitiger Überlagerung der beiden ersten Banden beim 1-Naphtholat-Anion und seinen Trifluormethylderivaten **4** bis **7** konnten nur Werte für die 2-Naphtholat-Anionen bestimmt werden: k_{F1} (2-Naphtholat) = $2,3 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$, k_{F1} (**8**⁻) = $2,3 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$, k_{F1} (**9**⁻) = $3,1 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$, k_{F1} (**10**⁻) = $2,2 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$ und k_{F1} (**11**⁻) = $2,5 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$.

b) Direkte Messungen der Fluoreszenzlebensdauer ${}^1\tau^0$. Weller [16] gibt folgende Werte für die Naphtholat-Anionen in wässriger Lösung an: ${}^1\tau^0$ (1-Naphtholat) = $8,4 \cdot 10^{-9} \text{s}$, ${}^1\tau^0$ (2-Naphtholat) = $8,0 \cdot 10^{-9} \text{s}$. Messungen mit der «single photon counting»-Methode⁵⁾ an Lösungen von drei Trifluormethylnaphtholen in 0,1 N Natronlauge ergaben folgende Werte: ${}^1\tau^0$ (**7**⁻) < $1 \cdot 10^{-9} \text{s}$, ${}^1\tau^0$ (**8**⁻) = $(10 \pm 2) \cdot 10^{-9} \text{s}$, ${}^1\tau^0$ (**9**⁻) = $(9 \pm 2) \cdot 10^{-9} \text{s}$.

c) Die Diffusionsgeschwindigkeit von Anionen in wässriger Lösung bei Raumtemperatur beträgt nach Debye [17]: $k_{\text{diff}} \cong 2 \cdot 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Es wurde angenommen,

⁴⁾ s. [15], S. 22.

⁵⁾ Wir danken Herrn G. Beddard, Royal Institution, London, für die Ausführung dieser Messungen.

dass die Geschwindigkeit der Fluoreszenzlöschung durch Natriumsorbat für die Anionen von **4** bis **11** nahezu diffusionskontrolliert ist: $k_Q \cong k_{diff} \cong 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dies schien gerechtfertigt auf Grund der Beobachtung statischer Löschung [18] bei Konzentrationen $[Q] > 10^{-1} \text{ M}$ sowie durch die Arbeit von *Hammond et al.* [19], die bimolekulare Löschgeschwindigkeiten im Bereich von 10^7 bis $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Fluoreszenzlöschung von Naphthalin durch alkylierte Diene beobachtet haben.

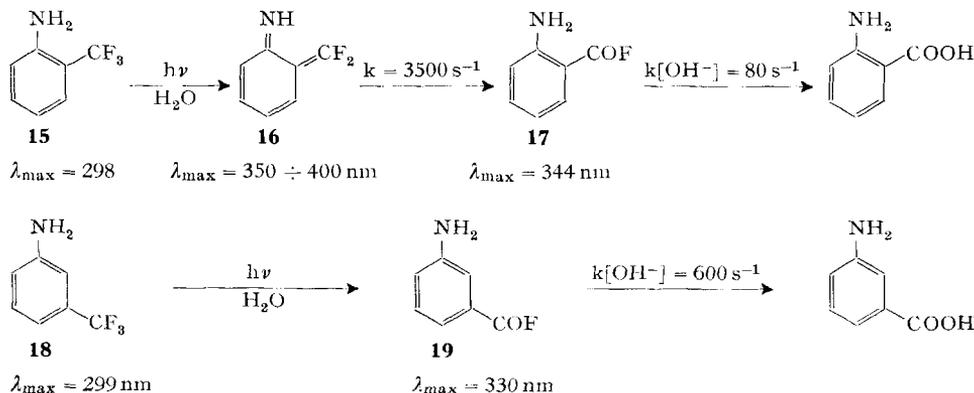
Das Gleichungssystem (4) bis (7) wurde durch Einsetzen der Messwerte a_{F1} (Natriumsorbat), ϕ_{F1} und ϕ_R (Tab. 1) mit k_Q (Natriumsorbat) = $2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nach den Geschwindigkeitskonstanten k_{F1} , k_R und k_D aufgelöst. Die Ergebnisse stimmen mit den nach a) und b) direkt ermittelten Werten für k_{F1} und τ^0 innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die photochemischen Reaktivitäten k_R der Trifluormethylnaphtholat-Anionen sind in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2. Photochemische Reaktivitäten k_R der Trifluormethylnaphtholat-Anionen **4** bis **11** im Zustand S_1

| | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|------------------------------------|-------------|---------------|---------------|------------|-------------|-------------|---------------|-----------|
| $k_R \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ | 90 ± 30 | $1,3 \pm 0,4$ | $2,8 \pm 0,6$ | ~ 120 | $8,2 \pm 2$ | $4,2 \pm 1$ | $2,1 \pm 0,5$ | $< 0,1$ |

1.8. *Blitzlichtphotolyse*. Der Mechanismus der Photohydrolyse der Trifluormethylphenole **1** und **2** wurde im pH-Bereich 8 bis 14 durch konventionelle, spektrographische [20] und kinetische [21] Blitzlichtphotolyse untersucht. Die Energie des Photolyseblitzes betrug bei den spektrographischen Versuchen ca. 900 J, bei den kinetischen ca. 300 J ($\tau_{1/2} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}$). Der Spektroblitz von 70 J wurde mit einer vorwählbaren Verzögerung von 10^{-5} bis 10^{-2} s gegenüber dem Maximum des Photoblitzes gezündet. Die Lösungen wurden nicht entgast. Bei beiden Verbindungen konnte ein Zwischenprodukt Z (**Z (1)**: $\lambda_{max} < 370 \text{ nm}$, **Z (2)**: $\lambda_{max} = 345 \text{ nm}$) beobachtet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung von **Z (1)** war vom pH der Lösung unabhängig und betrug bei Zimmertemperatur 3 s^{-1} . Dagegen hing die Zerfallsgeschwindigkeit von **Z (2)** von der Hydroxyionenkonzentration ab: $k[\text{OH}^-] = 300 \text{ s}^{-1}$. Entsprechende Zwischenprodukte **Z₂ (15)** und **Z (18)** wurden auch bei der Blitzlichtphotolyse von *o*- und *m*-Trifluormethylanilin (**15** und **18**) beobachtet. **Z₂ (15)** konnte

Schema 4



aus neutraler Lösung isoliert und als Anthranoylfluorid (**17**) identifiziert werden. Den Zwischenprodukten Z (**1**), Z (**2**) und Z (**18**) wurden dann die analogen Strukturen *o*- bzw. *m*-Hydroxybenzoylfluorid-Anion und *m*-Aminobenzoylfluorid (**19**) zugeordnet. Ausgehend von **15** wurde zusätzlich ein kurzlebiges Zwischenprodukt Z₁ (**15**) beobachtet, dem versuchsweise die Struktur *o*-Iminochinondifluoromethid (**16**) zugeordnet wurde (Schema 4).

In 0,1 N wässriger Schwefelsäure sowie in nichtwässrigen Lösungsmitteln (Äthanol, Äther, Hexan) konnten durch konventionelle Blitzlichtphotolyse von **1** und **2** keine Zwischenprodukte festgestellt werden.

Mit 3-Trifluormethyl-2-naphthol (**8**) wurden einige Messungen auf einer kinetischen Laserblitzanlage mit einer Zeitauflösung von ca. 10^{-8} s durchgeführt. Der Photoblitz mit einer Halbwertszeit von ca. $2 \cdot 10^{-8}$ s, einer Energie von ca. 50 mJ und der Wellenlänge 347 nm wurde durch einen gepulsten Rubinlaser erzeugt, der mit einem Q-Schalter und einem Frequenzverdoppler ausgerüstet war. Einzelheiten der Apparatur sind in [22] beschrieben. In einer Voruntersuchung wurden die kurzlebigen Absorptionen von **8** und von 2-Naphthol in entgasten und luftgesättigten Lösungen in Cyclohexan bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich von 400 bis 650 nm beobachtet. Es ergaben sich keine nennenswerten Unterschiede zwischen beiden Verbindungen. Ein qualitativer Vergleich der Aufnahmen von Lösungen in 0,1 N Natronlauge zeigte, dass **8** zwei zusätzliche Zwischenprodukte Z₁(**8**) und Z₂(**8**) liefert, die bei 2-Naphthol nicht auftreten.

Die bei der Photolyse von 2-Naphthol beobachteten kurzlebigen Absorptionen konnten aufgrund früherer Blitzlicht-Untersuchungen an dieser Verbindung [23] folgenden Spezies zugeordnet werden:

I. 2-Naphthol im angeregten Triplettzustand, breite Bande von 400 bis 500 nm ($\lambda_{\max} = 432$ nm).

II. 2-Naphtholat-Anion im angeregten Triplettzustand, breite Bande von 400 bis 520 nm ($\lambda_{\max} = 460$ nm).

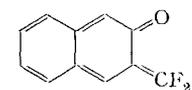
III. 2-Naphthoxyl-Radikal, scharfe Bande bei 465 nm.

IV. Solvatisierte Elektronen, sehr breite Bande im ganzen sichtbaren Bereich ($\lambda_{\max} = 720$ nm, $\log \epsilon_{\max} = 4,2$).

Der pK des Gleichgewichts $I \rightleftharpoons II$ beträgt 8,1 [24a]. IV tritt nur in wässriger Lösung auf. I, II und IV werden in luftgesättigter Lösung innert $2 \cdot 10^{-6}$ s praktisch vollständig gelöscht. Oberhalb ca. 550 nm absorbiert nur IV.

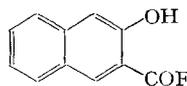
Solvatisierte Elektronen (e_{-aq}) wurden auch ausgehend von **8** in 0,1 N Natronlauge beobachtet, allerdings in geringerer Ausbeute als bei 2-Naphthol. Ihre Reaktionskonstante erster Ordnung wurde bei 600 nm zu $1,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ in entgaster, bzw. $5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ in luftgesättigter Lösung bestimmt. Die beobachtete Löschung der Absorption von e_{-aq} und des Triplettzustandes von **8**-Anion ($T_1(\mathbf{8}^-)$) durch Sauerstoff beeinflusst die Quantenausbeute der Photohydrolyse nicht merklich. Die Teilnahme dieser Spezies an der Photoreaktion kann somit ausgeschlossen werden. Eine grobe Abschätzung der Quantenausbeute $\phi(e_{-aq})$ ergab eine obere Grenze von 2%. Im Bereich von 500 bis 550 nm wurde eine starke Absorption Z₁(**8**) mit einer Lebensdauer von einigen 10^{-6} s beobachtet, die bei 2-Naphthol nicht aufgetreten war. In luftgesättigtem Phosphatpuffer (pH = 6,8) betrug die Lebensdauer von Z₁(**8**) ca. $5 \cdot 10^{-5}$ s und hob sich deutlich

von den Absorptionen von e_{-aq} und $T_1(8)$ ab, die innert $2 \cdot 10^{-6}$ s verschwanden. Versuchsweise wurde dem Zwischenprodukt $Z_1(8)$ die Struktur des Naphthochinon-difluoromethids **20** zugeordnet.



$$\lambda_{\max} = 500 \div 550 \text{ nm}$$

20



$$\lambda_{\max} < 420 \text{ nm}$$

21

Oberhalb 400 nm wurde ausserdem eine Restabsorption $Z_2(8)$ gefunden, die auf der Submillisekunden-Zeitskala keinen Zerfall aufwies. Diesem Zwischenprodukt wurde die Struktur 3-Hydroxy-2-naphthoylfluorid (**21**) zugeordnet. In saurer Lösung konnte der Zerfall von **21** bequem auf dem Spektrographen verfolgt werden. Die Lebensdauer in 0,1N Schwefelsäure betrug 100 s bei Zimmertemperatur.

2. Vergleiche mit quantenchemischen Näherungsrechnungen. – Die Modellrechnungen für das System der π -Elektronen wurden für die Stammverbindungen Phenol, 1- und 2-Naphthol und deren korrespondierende Basen ohne Berücksichtigung der Trifluormethylgruppe durchgeführt. Für die Berechnungen nach dem HMO-Verfahren wurden die Parameter von *Streitwieser* [24] verwendet: $h_{OH} = h_C + 1,5\beta$, $h_{O^-} = h_C + 2\beta$, $k_{C-OH} = k_{C-O^-} = k_{C-C}$. *Tichy & Zahradnik* [25] haben geeignete Parameter (Tab. 3) für Berechnungen nach der Methode von *Pariser, Parr & Pople* (PPP SCF CI) vorgeschlagen und damit eine ausgezeichnete Reproduktion der experimentellen Bandenlagen und -intensitäten von Phenol, Phenolat-Anion, Anilin und je dreizehn Benzologen erzielt. Diese Rechnungen wurden reproduziert, um die Ladungsverteilungen in den drei Singulettzuständen S_0 , S_1 und S_2 zu bestimmen. Die niedrigste angeregte Elektronenkonfiguration $\chi(m + 1 \leftarrow m)$, die im Rahmen des HMO-Modells dem ersten angeregten Zustand entspricht, trägt auch nach der CI-Rechnung am meisten zum Zustand S_1 der Anionen von Phenol, 1- und 2-Naphthol bei. Demzufolge sind die Ladungsverteilungen, die sich aus der CI-Rechnung für den Zustand S_1 ergeben (Schema 5), denjenigen des HMO-Schemas ähnlich.

Tabelle 3. Parameter für die PPP SCF CI Rechnungen von **1 bis 11 und 16, 20 und 23**

| Atom μ | Gruppe | I_μ [eV] | $\gamma_{\mu\mu}$ [eV] | $\beta_{\mu C}$ [eV] | Z | $1_\mu C$ [Å] |
|------------|-------------------|--------------|------------------------|----------------------|---|---------------|
| C | >C= | -11,42 | 10,84 | -2,318 | 1 | 1,4 |
| O | Ar-OH | -32,9 | 22,9 | -2,318 | 2 | 1,4 |
| O | Ar-O ⁻ | -21,0 | 11,5 | -2,318 | 2 | 1,4 |
| O | >C=O | -13,6 | 11,3 | -2,318 | 1 | 1,4 |
| N | >C=NH | -14,1 | 12,3 | -2,318 | 1 | 1,4 |
| F | >C-F | -33,58 | 17,81 | -2,318 | 2 | 1,33 |

I_μ = Valenzzustands-Ionisationspotential

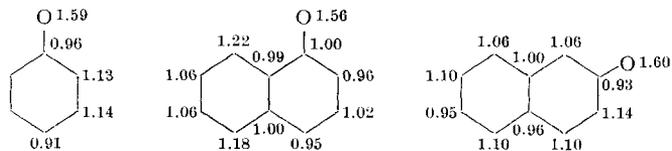
$\gamma_{\mu\mu}$ = Einzentren-Coulombintegral

$\beta_{\mu C}$ = Resonanz-Integral

Z = Anzahl π -Elektronen

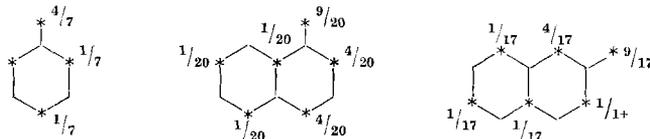
$1_\mu C$ = Bindungsabstand

Zweizentrenintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ nach *Mataga* [34]. Es wurden alle einfach angeregten Konfigurationen berücksichtigt.

Schema 5: Ladungsverteilung im Zustand S_1 (PPP SCF CI)

Die Ladungsverteilung im elektronischen Grundzustand ergibt sich am einfachsten anhand der isokonjugierten Modelle nach der Methode von *Longuet-Higgins* [26] (Schema 6). Durch eine SCF-Rechnung werden die Unterschiede der Ladungsdichten etwas ausgeglichen, aber qualitativ nicht wesentlich verändert.

Schema 6: Ladungsverteilung im Grundzustand (HMO)



Die unterschiedliche Empfindlichkeit der Verbindungen **1** bis **14** gegen thermische Hydrolyse (Abschnitt 1.1) stimmt qualitativ mit den Voraussagen der Modellrechnung [26] überein. Die «chemical non-crossing rule» [27] erlaubt die Abschätzung der relativen Aktivierungsenergien für die heterolytische Abspaltung eines Fluoridions anhand der Ladungsdichte der π -Elektronen beim Trifluormethyl-Substituenten. Für die leicht hydrolysierbaren Isomeren findet man einen Ladungsüberschuss von 0,14 bis 0,23 Elektronenladungen an der Substitutionsstelle der Trifluormethylgruppe.

Die pK_a -Werte der Trifluormethylnaphthole (Abschnitt 1.2) können ebenfalls mit Hilfe der einfachen Modellrechnung [26] nach dem Verfahren von *Dewar & Grisdale* [28] abgeschätzt werden. Die berechneten stimmen mit den experimentellen Werten gut überein.

Die relativ geringen Verschiebungen der ersten Absorptionsbanden von Phenol, 1- und 2-Naphthol infolge Substitution durch eine Trifluormethylgruppe (Tab. 1) können im Rahmen der Modellrechnungen als Störung nachträglich in Betracht gezogen werden. Da die Stammverbindungen eine ungleichmässige Ladungsverteilung besitzen, ist anzunehmen, dass der induktive Effekt (erster Ordnung) gegenüber dem mesomeren Effekt (zweiter Ordnung) überwiegt. Für die HMO-Rechnung ergibt eine Störungsrechnung erster Ordnung folgende Änderung der Übergangsenergie ΔE ($m + 1 \leftarrow m$):

$$\delta \Delta E (m + 1 \leftarrow m) / \delta \alpha_\mu = c_{m+1, \mu}^2 - c_{m, \mu}^2 \quad (8)$$

Bei Einbeziehung der Konfigurationswechselwirkung lässt sich mittels Störungsrechnung kein einfacher Zusammenhang zwischen Energie und Ladungsdichte herleiten. Nach einer mehr intuitiven Argumentation von *Julg* [29] gilt jedoch die Näherung (9) für beliebige Eigenfunktionen ψ , sofern das Störpotential V_μ schwach und auf einen kleinen Bereich μ beschränkt ist.

$$\delta E(\psi) = \int \psi^* V_\mu \psi d\tau \simeq k \int_{\text{Bereich } \mu} \psi^* \psi d\tau \quad (9)$$

Somit können die Bandenverschiebungen auch im Rahmen des PPP SCF CI-Modells als induktive Störung beschrieben werden:

$$\delta \Delta E(i \leftarrow 0) \cong k\{q_{\mu}({}^1\psi_i) - q_{\mu}({}^1\psi_0)\} \quad (10)$$

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Verschiebungen der 1L_a - und 1L_b -Banden von Phenol, 1- und 2-Naphthol ist zufriedenstellend (Fig. 1). Die Abweichung der Regressionsgeraden vom Nullpunkt ist nicht signifikant. Ihre Steigung beträgt $0,15 \pm 0,02$ Elektronenladungen pro 1000 cm^{-1} . Das Störpotential V_{μ} der Trifluormethylgruppe am benachbarten Kohlenstoffatom C_{μ} beträgt demnach etwa 0.8 V.

In Fig. 2 wurden die photochemischen Reaktivitäten der Trifluormethylnaphthole im Zustand S_1 (Tab. 2) den Ladungsdichten gegenübergestellt, die sich aus der PPP SCF CI-Rechnung für das dem Reaktionszentrum benachbarte Kohlenstoff-Atom im Zustand S_1 ergaben (Schema 5).

Für die bei der Blitzlichtphotolyse beobachteten Zwischenprodukte **16** und **20** wurden ebenfalls PPP SCF CI-Rechnungen ausgeführt. *Edwards, Kolc & Becker* [31] haben bei einer Reihe von Chinonmethidderivaten eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Spektren erzielt, indem sie für alle C-C-Bindungslängen $1,4 \text{ \AA}$ und für die C-C-C-Bindungswinkel 120° einsetzten. In dieser Arbeit wurden daher auch idealisierte Geometrien verwendet. Die Parameter für die Fluor-Atome wurden der Arbeit von *Chalvet & Leibovici* [32] entnommen. Für das Stickstoffatom der Iminogruppe von **16** wurden die von *Zahradnik* [33] für Aza-Stickstoff

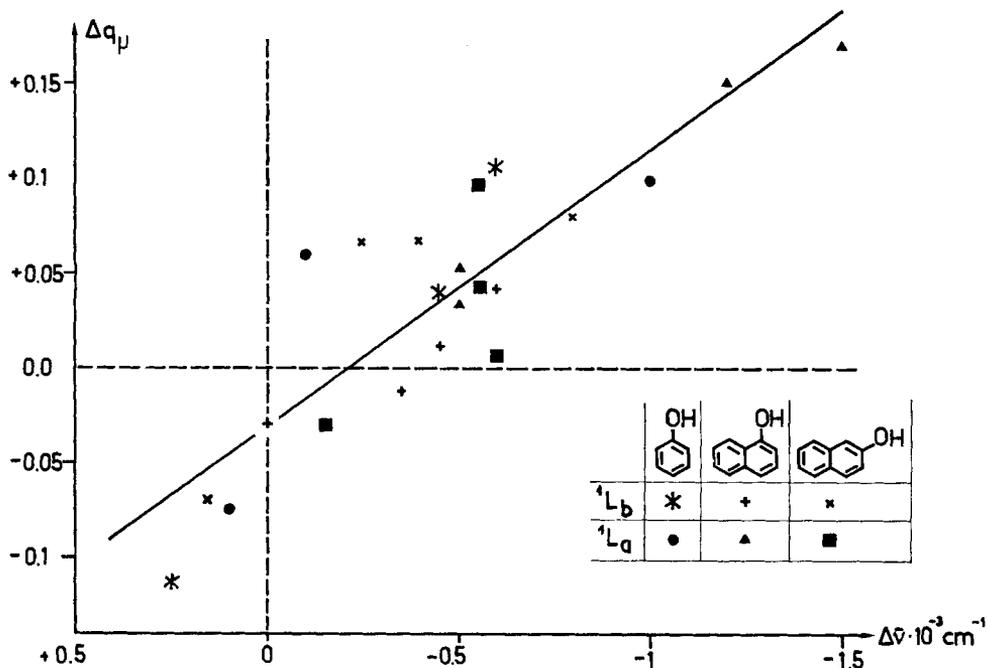
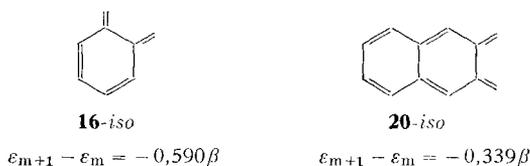


Fig. 1. Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Bandenverschiebungen infolge CF_3 -Substitution

vorgeschlagenen Werte eingesetzt. Eine Zusammenstellung der Parameter ist in Tab. 3 gegeben. Für die erste Absorptionsbande wurden so folgende Wellenlängen berechnet: 412 nm für **16** und 554 nm für **20**. Dies stimmt recht gut mit den beobachteten, kurzlebigen Absorptionen Z_1 (**15**) und Z_1 (**8**) überein und stützt deren Zuordnung zu den Strukturen **16** bzw. **20**. Der Zustand S_1 von **16** und **20** wird in der Modellrechnung fast ausschliesslich durch die Konfiguration χ ($m+1 \leftarrow m$) beschrieben, die dem ersten Übergang im *Hueckel*-Schema entspricht. *Heilbronner & Murrell* [35] haben gezeigt, dass zwischen den HMO-Übergangsenergien ($\epsilon_{m+1} - \epsilon_m$) und der Lage der 1L_a -Bande von aromatischen Kohlenwasserstoffen eine bemerkenswert gute Korrelation (11) besteht.

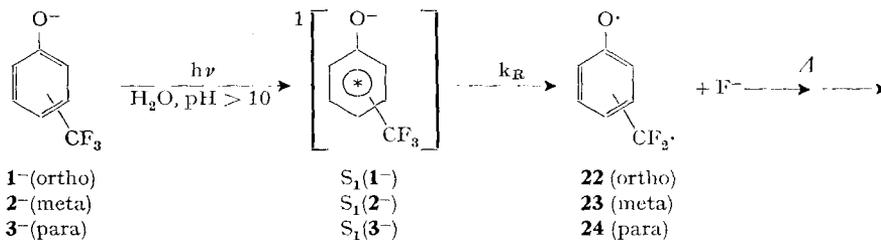
$$\tilde{\nu}_{\text{exp}} = 8200 + 22000 (\epsilon_m - \epsilon_{m+1}) [\text{cm}^{-1}] \quad (11)$$

Anhand der isokonjugierten Modelle **16-iso** und **20-iso** findet man durch Einsetzen der HMO-Übergangsenergien in Gleichung (11) 21200 bzw. 15700 cm^{-1} , entsprechend 470 bzw. 640 nm, für die Lage der ersten Absorptionsbande von **16** bzw. **20**.



3. Diskussion. – Die Ergebnisse der Blitzlichtphotolyse und der Experimente mit verschiedenen Löschern lassen kaum daran zweifeln, dass die Photohydrolyse der Trifluormethylphenole und -naphthole durch einen heterolytischen C-F Bindungsbruch ausgehend vom ersten angeregten Singulettzustand eingeleitet wird (Schema 7).

Schema 7



Die photochemischen Reaktivitäten k_R der Naphtholderivate **4** bis **11** konnten durch kinetische Analyse direkt ermittelt werden. Es hat sich gezeigt, dass die Geschwindigkeiten der Konkurrenzreaktionen ausgehend vom Zustand S_1 (Fluoreszenz, innere Konversion und Interkombination) für alle Isomeren von vergleichbarer Grössenordnung sind, so dass auch die Quantenausbeuten ein ungefähres Mass für die photochemischen Reaktivitäten darstellen.

Aus den Korrelationen von charakteristischen Grössen quantenchemischer Näherungsrechnungen mit pK-Werten und Hydrolysegeschwindigkeiten im Grundzustand sowie mit spektroskopischen Daten geht hervor, dass die verwendeten Modellrechnungen eine vernünftige Beschreibung der π -Elektronenstruktur im Grundzustand und in den ersten angeregten Singulettzuständen liefert. Wie aus Fig. 2 entnommen

werden kann, besteht auch zwischen den photochemischen Reaktivitäten k_R und der Ladungsverteilung im Zustand S_1 eine signifikante Korrelation.

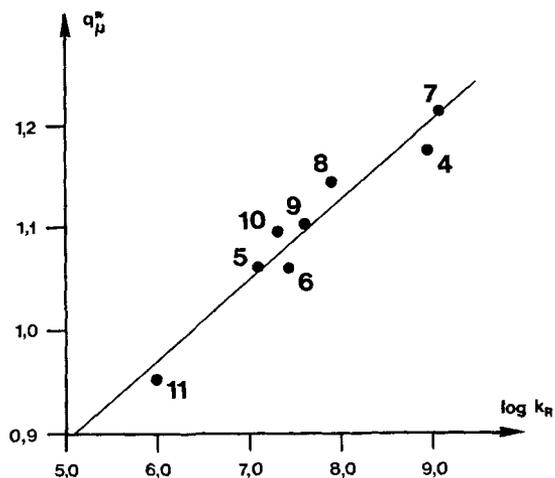


Fig. 2. Vergleich zwischen photochemischer Reaktivität und Ladungsdichte im Zustand S_1 beim Reaktionszentrum

Geht man von der Annahme aus, dass dem heterolytischen Bruch einer C-F- σ -Bindung in einem angeregten Zustand des Typs $\pi\pi^*$ eine Aktivierungsbarriere ähnlicher Grössenordnung wie im Grundzustand im Wege steht, so lässt sich die Reaktion nur so interpretieren, dass der Bindungsbruch ausgehend von vibratorisch hoch angeregten Niveaus des elektronischen Grundzustandes nach der inneren Konversion erfolgt («hot ground state reaction», Fig. 3). In diesem Fall wäre die Ursache

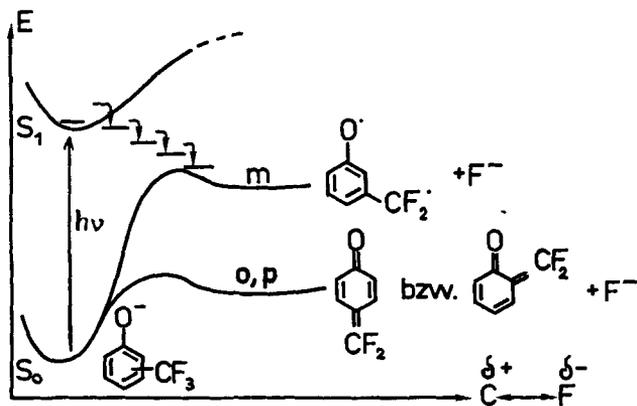


Fig. 3. Diabatischer Verlauf der Photohydrolyse

für einen Zusammenhang zwischen der photochemischen Reaktivität und der Ladungsverteilung im angeregten Zustand keineswegs klar [36]. Es wäre dann eher zu erwarten, dass diejenigen Isomeren bevorzugt reagieren, die im Grundzustand eine hohe Aktivierungsbarriere und daher einen relativ geringen Energieunterschied

zwischen den Potentialflächen S_0 und S_1 aufweisen. Eine derartige, den *Woodward-Hoffmann*-Regeln analoge Beziehung ist jedoch in der vorliegenden Verbindungsklasse nicht erfüllt, wie schon die vergleichbaren photochemischen Reaktivitäten von **1** und **2** beweisen.

Anhand einer qualitativen Abschätzung des Verlaufs der Energiehyperflächen entlang der Reaktionskoordinate (Fig. 4) soll aber gezeigt werden, dass die heterolytische Abspaltung eines Fluoridions im angeregten Zustand exotherm und ohne Überschreitung einer hohen Aktivierungsbarriere verlaufen kann. Die Diskussion wird im folgenden auf die Trifluormethylphenole **1** bis **3** beschränkt; die Argumente lassen sich jedoch ohne weiteres auf die Naphthole **4** bis **11** übertragen. Zunächst soll die Aktivierungsenergie der Fluoridion-Abspaltung im Grundzustand abgeschätzt werden. Die Hydrolysegeschwindigkeiten erster Ordnung von **1** und **3** betragen ca. 10^{-2}s^{-1} (Abschnitt 1.1). Die Aktivierungsenergie des ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritts kann daraus anhand der *Arrhenius*-Gleichung durch Einsetzen eines Frequenzfaktors von 10^{13}s^{-1} zu ungefähr 20 kcal/Mol bestimmt werden. Die mit der Elimination des Fluoridions verbundene Vergrößerung des π -Systems bewirkt eine Stabilisierung des Übergangszustandes. In Abschnitt 2 wurde gezeigt, dass einfache Modellrechnungen für das π -System die unterschiedliche Empfindlichkeit der Verbindungen **1** bis **14** gegen thermische Hydrolyse qualitativ richtig beschreiben.

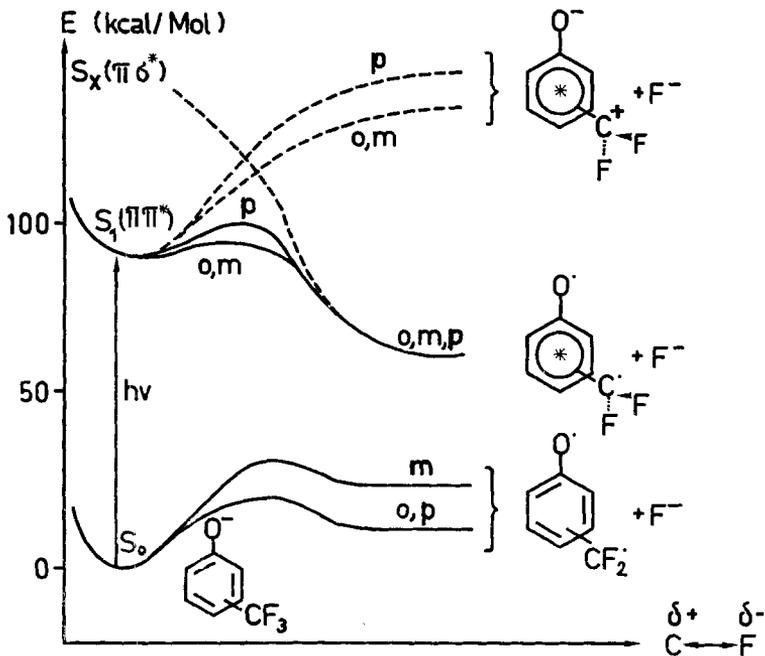


Fig. 4. *Adiabatischer Verlauf der Photohydrolyse*

Um eine Abschätzung der Grössenordnung dieser Stabilisierung zu erhalten, werden als Modelle für die Übergangszustände der Fluoridion-Elimination die isokonjugierten Chinodimethane **22-iso**, **23-iso** bzw. **24-iso** verwendet. In Schema 8 ist die Gesamt-

gen (Abschnitt 2) zu 70 ± 10 kcal/Mol geschätzt. Die erste Absorptionsbande von *p*-Chinodimethan **24-iso** [38] und von stabilen Chinonmethidderivaten [32] ist auffallend breit und glockenförmig. Nach dem *Franck-Condon*-Prinzip bedeutet dies, dass die Kernkonfigurationen, die dem Potentialminimum in den Zuständen S_0 und S_1 entsprechen, sich wesentlich von einander unterscheiden. Die oben angegebene Schätzung für die Anregungsenergie von **22** und **24** entspricht der vertikalen Übergangsenergie für die planaren Systeme mit alternierenden Bindungslängen und ist wesentlich höher als die Energie der angeregten Systeme mit relaxierter Kernkonfiguration. Eine HMO-Rechnung für die Systeme **22-iso**, **23-iso** und **24-iso** ergibt, dass die Gesamtenergie der π -Elektronen im angeregten Zustand (E_{π}^*) abnimmt, wenn eine der beiden Methylengruppen aus der Ebene des π -Systems herausgedreht wird (**25**, Schema 8). Auf Grund dieser Überlegungen wird postuliert:

1. Der erste angeregte Zustand der primären Photoprodukte **22**, **23** und **24** liegt energetisch tiefer als der angeregte Zustand der Edukte **1**⁻, **2**⁻ und **3**⁻ und kann in einer adiabatischen, exothermen Reaktion photochemisch erreicht werden.

2. Die Difluormethylengruppe hat im angeregten Zustand der Photoprodukte eine niedrige Rotationsbarriere und steht im relaxierten Zustand wahrscheinlich senkrecht zum π -System. Die Energie der angeregten Photoprodukte ist daher von der relativen Stellung der Substituenten in erster Näherung unabhängig.

3. Auch wenn die Photoreaktion über den Zustand S_1 der Photoprodukte abläuft, wird die Fluoreszenz der Photoprodukte kaum beobachtbar sein, da diese sehr schnell strahlungslos desaktiviert werden, wenn die Difluormethylengruppe senkrecht zum π -System steht.

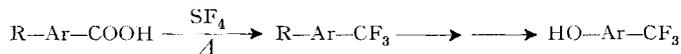
Es bleibt noch, den Verlauf der Potentialfläche des Zustands S_1 im Bereich zwischen Edukt und Produkt zu skizzieren. Dazu nehmen wir zunächst willkürlich an, die Elimination eines Fluoridions könne nur in der Symmetrieebene SE des π -Systems erfolgen. Wir finden dann, dass die tiefsten angeregten Zustände S_1 und S_2 des Produkts (antisymmetrisch zu S_E) mit hochangeregten Zuständen des Edukts vom Typ $\pi\sigma^*$ (antisymmetrisch) korrelieren, während die $\pi\pi^*$ -Zustände des Edukts (symmetrisch) in zwitterionische, angeregte Zustände des Produkts (symmetrisch) übergehen. Die heterolytische Abspaltung eines Fluoridions *in der Symmetrieebene SE* ist somit im angeregten Zustand *symmetrieverboten* (gestrichelte Linien in Fig. 4). Die Abspaltung wird also nicht in der Symmetrieebene ablaufen und die Aktivierungsbarriere dadurch wesentlich erniedrigt werden (ausgezogene Linien in Fig. 4). Dennoch sei noch einmal die hypothetische Reaktion in der Symmetrieebene betrachtet. In Fig. 4 ist die Energie der gestrichelten Linie ausgehend vom Zustand S_1 des Edukts zum zwitterionischen Produkt für das *o*- und *m*-Isomere tiefer als für das *p*-Isomere gezeichnet. Dies ist eine Folge der induktiven Stabilisierung des Zustandes S_1 durch die sich aufbauende, positive Ladung am Reaktionszentrum.

$$\delta E(S_1) = q_{\mu}^* \delta \alpha_{\mu} \quad (12)$$

Diese Stabilisierung muss sich auch im Bereich der Reaktionskoordinate, die nicht in der Symmetrieebene SE liegt, auswirken. Die Aktivierungsenergie der adiabatischen, photochemischen Fluoridabspaltung wird von der Ladungsdichte q_{μ}^* abhängig sein.

Präparativer Teil. – Trifluormethylnaphthole sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. Zur Einführung der Trifluormethylgruppe an das Naphthalingerüst wurde die Methode der Fluorierung von Carbonsäuren mit Schwefeltetrafluorid gewählt [39].

Schema 10



R = –H, –OCH₃, –NO₂; nicht –OH

Die als Ausgangsverbindungen benötigten Derivate der Naphthoesäuren sind alle bekannt und leicht zugänglich; zudem bot dieser Weg den Vorteil, dass die zur Identifikation der Photolyseprodukte benötigten Hydroxynaphthoesäuren als Zwischenprodukte anfielen, oder aus diesen in ein bis zwei Stufen gewonnen werden konnten. Im folgenden werden zunächst allgemeine Arbeitsvorschriften für die verschiedenen Umsetzungen angegeben. Danach werden für die einzelnen Verbindungen der gewählte Synthesweg, spezielle Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsmethoden sowie die erzielten Ausbeuten beschrieben.

Die Struktur von bisher nicht beschriebenen Verbindungen wurde unter Zuhilfenahme von Daten der Infrarot-, Massen-, Kernresonanz- und Ultraviolettspektroskopie bestimmt. Die Protonen- und Fluorkernresonanzspektren wurden mit Hilfe eines Rechenautomaten analysiert. Sie werden in der nachfolgenden Arbeit [40] eingehend behandelt. Die Infrarotspektren wiesen die zu erwartenden, charakteristischen Schwingungsbanden der funktionellen Gruppen auf, waren jedoch zur Unterscheidung zwischen Stellungsisomeren wenig geeignet. Im Massenspektrum aller Verbindungen war das Signal des Molekellions deutlich erkennbar und bildete häufig das Basissignal höchster Intensität. Die Trifluormethylgruppe erzeugt eine charakteristische Zerfallsreihe: $M^+ - 19$, $- 20$, $- 21$, $- 50$, $- 69$ entsprechend $M^+ - \text{F}$, $-\text{HF}$, $-\text{H}_2\text{F}$, $-\text{CF}_2$, $-\text{CF}_3$. Die relativen Intensitäten dieser Signale sind deutlich von der Struktur abhängig. Die Nitro-trifluormethylnaphthaline sind schwach gelb, alle übrigen beschriebenen Derivate von Trifluormethylnaphthalin farblos.

a) *Fluorierungen.* Käufliches Schwefeltetrafluorid (The Matheson Co., USA, oder Baker Chemikalien, BRD) enthielt 10 bis 20% Sulfonylfluorid, das jedoch die Fluorierung nicht beeinflusste. Die Reaktionen wurden nach der Vorschrift von *Smith* [39] in heizbaren Schüttelautoklaven aus rostfreiem Stahl (V4A) mit Metaldichtungen durchgeführt. Die verwendeten Bombenrohre wiesen nach über fünfzig Versuchen nur geringfügige Korrosion auf.

Die Zugabe eines Überschusses an Schwefeltetrafluorid (≥ 4 Mol SF₄ pro Mol Carbonsäure) führte im allgemeinen zu einer wesentlichen Verbesserung der Ausbeuten. Die Probe musste langsam aufgeheizt werden (höchstens 1° pro Min.), da sonst der erste Reaktionsschritt, die Bildung des Carbonsäurefluorids, zu heftig ablief und zur Verkohlung der Substanz führte. Zugabe von wasserfreier Flußsäure oder Benzol zum Reaktionsgemisch hatte keinen deutlichen Einfluss auf die Ausbeuten. Dagegen bewirkte die Zugabe von Bortrifluorid eine Verkohlung des Ausgangsmaterials.

Zur Aufarbeitung wurde der Inhalt des Bombenrohres in Methylchlorid aufgenommen. Die erhaltene Lösung wurde mit verdünnter, wässriger Na₂CO₃-Lösung gewaschen, mit Aktivkohle und wasserfreiem Natriumsulfat versetzt, filtriert und eingedampft. Meist blieb ein gelb- bis dunkelbraunes Öl zurück. Das Rohprodukt wurde an einer Silikagelsäule chromatographiert. Als Elutionsmittel wurde für die Methoxyverbindungen Petroläther, für die Nitroverbindungen Petroläther/Methylchlorid 4:1 verwendet. Die Trifluormethylverbindungen wiesen stets die kürzeste Retentionszeit auf, während die Naphthooylfluoride und andere Nebenprodukte auf der Säule blieben. Zum Schluss wurden die Produkte am Hochvakuum bei 50 bis 150° sublimiert oder destilliert.

b) *Nitrierung von 1- und 2-Trifluormethylnaphthalin.* Ein Gemisch von 15 ml 65proz. Salpetersäure und 20 ml 96proz. Schwefelsäure wurde unter Rühren und Kühlen langsam zu 28 g Trifluormethylnaphthalin so getropft, dass die Temperatur nie über 40° anstieg und danach 30 Min. auf dem Wasserbad stetig bis 70° erwärmt. Das Gemisch wurde dann rasch abgekühlt und auf 500 g Eis gegossen, worauf das Produkt als orangefarbiger Brei ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Methylchlorid aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Die weitere Aufarbeitung wird bei den einzelnen Verbindungen (s. u.) beschrieben.

c) *Reduktion der Nitro-trifluormethylnaphthaline*. Die Nitroverbindungen wurden nach einer Vorschrift von Dewart [41] mit Hydrazin und Pd/C reduziert. Die Reinigung der Amine erfolgte durch Umkristallisation aus Petroläther, durch Chromatographie an einer Silikagelsäule mit Methylenchlorid und durch Vakuumdestillation bei ca. 100°.

d) *Diazotierung und Hydrolyse der Trifluormethylnaphthylamine*. Eine Lösung von 1 g (4,73 mMol) Amin in 10 ml Eisessig wurde langsam und unter heftigem Rühren einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 0,64 g Nitrosylschwefelsäure zugetropft ($T \leq 20^\circ$). Die diazotierte Lösung wurde 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt und dann zu 1 l fast kochender 2N Schwefelsäure gegossen. Das schäumende Gemisch wurde kurz aufgekocht, heiss filtriert, mit Eis rasch abgekühlt und möglichst schnell mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Silikagel mit Methylenchlorid chromatographiert, wobei die Trifluormethylnaphthole immer zuerst eluiert wurden. Sie wurden dann aus Petroläther umkristallisiert und durch Sublimation am Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit.

e) *Ätherspaltung von Methoxytrifluormethylnaphthalinen*. 1 g des Eduktes wurde in 10 ml Eisessig gelöst, mit 10 ml 57proz. Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7$) und 5 ml Acetanhydrid versetzt und am Rückfluss gekocht. Danach wurden 50 g Eis zugegeben und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Reinigung des Produkts, siehe d).

Die Namen von Naphthalinderivaten werden im folgenden durch eine Abkürzung ersetzt, die Art und Stellung der Substituenten wiedergibt: 5-CF₃-1-OH steht z.B. für 5-Trifluormethyl-1-naphthol.

5-CF₃-1-OH (4) und 8-CF₃-1-OH (7). Fluorierung von 1-COOH (15 Std., 120°) gab flüssiges 1-CF₃ (80% d. Th.). Nitrierung und Chromatographie des Reaktionsgemisches an Silikagel mit Petroläther/Benzol 1:1 lieferte als erstes Eluat 5-CF₃-1-NO₂ (40%, Smp. 107°), dann wenige Prozente eines nicht identifizierten Isomeren und schliesslich 8-CF₃-1-NO₂ (40%, Smp. 102°). 5-CF₃-1-NO₂ konnte auch durch Fluorierung von 5-COOH-1-NO₂ (30 Std., 130°) dargestellt werden (70%). Reduktion gab 5-CF₃-1-NH₂ (80%, Smp. 72°), Diazotierung und Verkochung → **4** (60%, Smp. 140°). Zur Reduktion von 8-CF₃-1-NO₂ musste 30 Min. am Rückfluss gekocht werden. Man erhielt 8-CF₃-1-NH₂ (80%, Smp. 52°) und schliesslich **7** (50%, Smp. 97°). Die Fluorierung von 8-COOH-1-NO₂ oder 8-COOH-1-OCH₃ gelang nicht.

6-CF₃-1-OH (5) und 7-CF₃-1-OH (6). Fluorierung von 2-COOH (30 Std., 120°) gab 2-CF₃ (50%, Smp. 65°). Das durch Nitrierung erhaltene Produktgemisch konnte nur durch Gas-Chromatographie in 6-CF₃-1-NO₂ (Smp. 60°) und 7-CF₃-1-NO₂ (Smp. 68°) aufgetrennt werden. Reduktion des Gemisches und Trennung der Isomeren durch Chromatographie an Silikagel mit Benzol gab als erstes Eluat 7-CF₃-1-NH₂ (30%, Smp. 78°) und als zweites 6-CF₃-1-NH₂ (30%, Smp. 85°). Durch Diazotierung und Verkochung erhielt man **6** (30%, Smp. 89°), bzw. **5** (40%, Smp. 95°).

2-CF₃-1-OCH₃. Fluorierung von 2-COOH-1-OCH₃ (14 Std., 115°) gab flüssiges 2-CF₃-1-OCH₃ (80%). Bei der Ätherspaltung wurde 2-CF₃-1-OH nur spurenweise neben dem Hauptprodukt 2-COOH-1-OH erhalten.

4-CF₃-1-NH₂. Fluorierung von 4-COOH-1-NO₂ (40 Std., 130°) führte zu 4-CF₃-1-NO₂ (80%, Smp. 45°). Reduktion lieferte 4-CF₃-1-NH₂ (15%, Smp. 85°). Bei der Diazotierung und Verkochung wurde die CF₃-Gruppe hydrolysiert.

Die Fluorierung von 1-COOH-2-OCH₃ (20 Std., 130°) lieferte neben 1-COF-2-OCH₃ nur Spuren von 1-CF₃-2-OCH₃.

3-CF₃-2-OH (8). Fluorierung von 3-COOH-2-OCH₃ (8 Std., 120°) gab 3-CF₃-2-OCH₃ (40%, Smp. 45°). Ätherspaltung (90 Min. Rückfluss) führte zu **8** (70%, Smp. 91°).

4-CF₃-2-OH (9). Fluorierung von 4-COOH-2-NO₂ (24 Std., 130°) gab 4-CF₃-2-NO₂ (60%, Smp. 126°). Durch Reduktion erhielt man 4-CF₃-2-NH₂ (80%, Smp. 54°) und Diazotierung und Verkochung ergab **9** (50%, Smp. 60°).

5-CF₃-2-OH (10). Fluorierung von 5-COOH-2-OCH₃ (2 Mol SF₄ pro Mol Säure; 24 Std., 120°) gab flüssiges 5-CF₃-2-OCH₃ (10%). Ätherspaltung durch 1 Std. Kochen am Rückfluss ergab **10** (70%, Smp. 88°).

6-CF₃-2-OH (11). Fluorierung von 6-COOH-2-OCH₃ (24 Std., 130°) gab 6-CF₃-2-OCH₃ (10%, Smp. 72°) und durch Ätherspaltung erhielt man **11** (60%, Smp. 99°).

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.477.71 des *Schweizerischen Nationalfonds*. Der Firma CIBA-GEIGY AG danken wir für finanzielle Unterstützung. Prof. Sir *George Porter* danken wir für die Erlaubnis, seine Blitzlichtphotolyse-Apparaturen an der Universität in Sheffield und an der Royal Institution, London, zu benutzen und für seine wertvollen Ratschläge. Nicht zuletzt möchten wir Herrn Prof. *E. Heilbronner* für seine massgebliche Unterstützung dieser Arbeit unseren herzlichen Dank aussprechen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. Grinter, E. Heilbronner, T. Petzilkka & P. Seiler*, Tetrahedron Letters 1968, 3845; *P. Seiler & J. Wirz*, Tetrahedron Letters 1971, 1683.
- [2] *E. Havinga, R. O. de Jongh & W. Dorst*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 378 (1956).
- [3] Photoreactions of Aromatic Compounds XXII: *C. M. Lok, J. Lugtenburg, J. Cornelisse & E. Havinga*, Tetrahedron Letters 1970, 4701 und vorangehende Arbeiten.
- [4] Photoinduced Substitution XI: *R. L. Letsinger & A. L. Colb*, J. Amer. chem. Soc. 94, 3665 (1972) und vorangehende Arbeiten.
- [5] *H. E. Zimmerman & V. R. Sandel*, J. Amer. chem. Soc. 85, 915 (1963); *H. E. Zimmerman & S. Somasekhara*, *ibid.* 922 (1963).
- [6] *R. Grinter & E. Heilbronner*, Helv. 45, 2496 (1962).
- [7] *R. G. Jones*, J. Amer. chem. Soc. 69, 2346 (1947).
- [8] *J. Wirz*, Diss. ETH Nr. 4614, S. 36 (1970).
- [9] *R. G. Bates & G. Schwarzenbach*, Helv. 37, 1069 (1954); *R. G. Bates & R. Gary*, J. Res. Nat. Bur. Stand. A65, 495 (1961).
- [10] *E. Dölle, Th. Förster & H. Renner*, Z. physikal. Chem. (Frankfurt) NF 15, 34 (1958).
- [11] *H. Baba & S. Suzuki*, J. chem. Physics 35, 1118 (1961).
- [12] *E. Lippert, W. Nägele, I. Seibold-Blankenstein, U. Staiger & W. Voss*, Z. analyt. Chem. 170, 1 (1959).
- [13] *W. H. Melhuish*, J. opt. Soc. Amer. 54, 183 (1964).
- [14] *Th. Förster*, Z. Elektrochem. 54, 42 (1950).
- [15] *C. A. Parker*, Photoluminescence of Solutions, Elsevier 1968, p. 208.
- [16] *A. Weller*, Z. physikal. Chem. (Frankfurt) NF 17, 224 (1958).
- [17] *P. Debye*, Trans. electrochem. Soc. 82, 265 (1942).
- [18] *A. Weller*, Progr. Reaction Kin. 1, 187 (1961).
- [19] *D. A. Labianca, G. N. Taylor & G. S. Hammond*, J. Amer. chem. Soc. 94, 3679 seq. (1972).
- [20] *G. Porter*, Proc. Roy. Soc. London A 200, 284 (1950).
- [21] *G. Porter & M. R. Wright*, J. Chim. physique 55, 705 (1958).
- [22] *G. Porter & M. R. Topp*, Proc. Roy. Soc. London A 315, 163 (1970).
- [23] a) *G. Jackson & G. Porter*, Proc. Roy. Soc. London A 260, 13 (1961); b) *C. R. Goldschmidt & G. Stein*, Chem. Phys. Letters 6, 299 (1970); c) *R. L. de Groot*, Mol. Photochem. 3, 1 (1971).
- [24] *A. Streitwieser Jr.*, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons 1961, p. 135.
- [25] *M. Tichy & R. Zahradnik*, J. physic. Chem. 73, 534 (1969).
- [26] *H. C. Longuet-Higgins*, J. chem. Physics 18, 265 seq. (1950).
- [27] *R. D. Brown*, Quart. Reviews (London) 6, 63 (1952).
- [28] *M. J. S. Dewar & P. J. Grisdale*, J. Amer. chem. Soc. 84, 3548 (1962).
- [29] *A. Julg*, J. Chim. physique 52, 377 (1955).
- [30] *W. Bartok, R. B. Harman & P. J. Lucchesi*, Photochem. Photobiol. 4, 499 (1965).
- [31] *L. Edwards, J. Kolc & R. S. Becker*, Photochem. Photobiol. 13, 423 (1971).
- [32] *O. Chalvet & C. Leibovici*, Theoret. chim. Acta 13, 297 (1969).
- [33] *R. Zahradnik*, persönliche Mitteilung, 1970.
- [34] *N. Mataga & K. Nishimoto*, Z. physikal. Chem. (Frankfurt) NF 13, 140 (1957).
- [35] *E. Heilbronner & J. N. Murrell*, J. chem. Soc. 1962, 2611.
- [36] *G. Porter*, Diskussion des Vortrages von R. Daudel in: Proc. 13th Conf. Chem., Brussels 1965, Interscience (1967), S. 72.
- [37] *E. Heilbronner & H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Band I (1968).

- [38] J. M. Pearson, H. A. Six, D. J. Williams & M. Levey, J. Amer. chem. Soc. 93, 5034 (1971).
 [39] W. C. Smith, Angew. Chem. 74, 742 (1962).
 [40] H. Huber, C. Pascual & J. Wirz, Helv. 56, 2712 (1972).
 [41] M. J. S. Dewar & T. Mole, J. chem. Soc. 1956, 2556.
 [42] C. L. Liotta, D. F. Smith Jr., H. P. Hopkins Jr. & K. A. Rhodes, J. physic. Chem. 76, 1909 (1972).

274. Notiz über die Kernresonanzspektren von trifluormethyl-substituierten Naphthalinderivaten

von H. Huber, C. Pascual und J. Wirz

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel,
 Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel

(7. VIII. 72)

Summary. The proton and fluorine NMR. spectra of 25 trifluoromethyl substituted naphthalene derivatives have been analysed. The proton chemical shifts of the trifluoromethyl naphthylamines and naphthols have been correlated with calculated π -electron charge densities (PPP SCF).

Zur Strukturaufklärung der in der vorhergehenden Arbeit [1] beschriebenen trifluormethylsubstituierten Naphthalinderivate wurden die Protonen- und Fluorresonanzspektren aufgenommen. Aus diesen Spektren war die Bestimmung der relativen Stellung der Substituenten am Naphthalingerüst im allgemeinen nur mit Hilfe einer rechnerischen Analyse möglich. Diese wurde mit einem *Laocoon-II*-Programm durchgeführt. Da es sich um Neunspinsysteme handelt, mussten einige Vereinfachungen

