

- [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

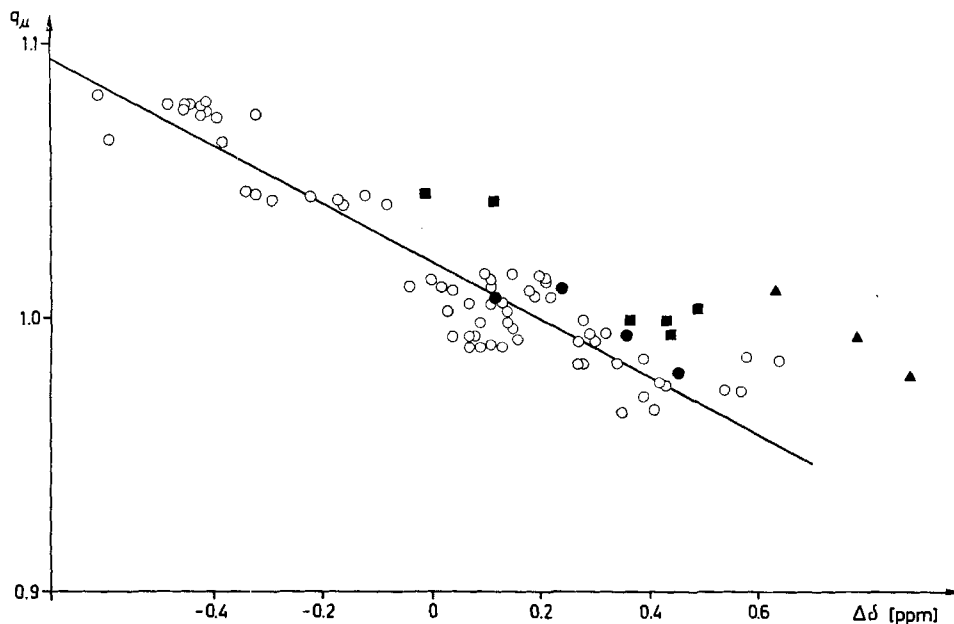
von **H. Huber, C. Pascual** und **J. Wirz**

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



vorgenommen werden, um den Rechenaufwand zu verringern. Die transannularen Protonenkopplungen wurden vernachlässigt und die Fluor-Protonen-Kopplungen nur in erster Ordnung gerechnet.

In Tab. 1 sind die chemischen Verschiebungen und in Tab. 2 die Kopplungskonstanten angegeben, die eine Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren von $\pm 0,01$ ppm bzw. 0,2 Hz ergaben. Bei vier Verbindungen, die nur in einem Ring substituiert sind, konnte die Lage der Protonen im unsubstituierten Ring bezüglich der Substituenten nicht bestimmt werden (siehe Fussnote ^{b)} in der Tab. 1).

Tabelle 1. Protonen- und Fluorverschiebungen von trifluormethylsubstituierten Naphthalinderivaten.
Alle Werte in ppm

Verbindung		Chemische Verschiebung								
		δH_1	δH_2	δH_3	δH_4	δH_5	δH_6	δH_7	δH_8	δF
–	–CF ₃									
	1		7,99 ^{a)}	7,47	7,85 ^{a)}	7,90	7,55	7,61	8,19	– 7,51
	2	8,12		7,62	7,90		7,57 ^{b)}	7,54 ^{a)}		– 4,98
–NO ₂	–CF ₃									
1	4		8,08 ^{a)}	7,96 ^{a)}			7,77	7,77		– 7,41
1	5		8,23	7,70	8,47		8,01 ^{c)}	7,74	8,65 ^{c)}	– 8,00
1	6		8,38	7,68	8,24	8,28		7,89	8,73	– 4,32
1	7		8,36	7,71	8,20	8,09	7,80		8,95	– 4,50
2	4	8,95		8,62		8,27	7,85	7,76	8,13	– 7,00
–NH ₂	–CF ₃									
1	4		6,69	7,65		8,15	7,58	7,51	7,82	– 8,80
1	5		6,86	7,41	7,65		7,84 ^{c)}	7,45	8,02 ^{c)}	– 7,46
1	6		6,88	7,37	7,37	8,08		7,59	7,90	– 4,89
1	7		6,82	7,37	7,32	7,85	7,58		8,11	– 5,23
1	8		6,89	7,34	7,34	7,93 ^{a)}	7,37	7,88 ^{a)}		– 14,39
2	4	7,07 ^{c)}		7,30 ^{c)}		8,02	7,41	7,33	7,62	– 7,36
–OCH ₃	–CF ₃									
1	2			7,64	7,65	7,87 ^{b)}	7,58 ^{b)}	7,57 ^{b)}	8,20 ^{b)}	– 7,24
2	3	7,19			8,06	7,79 ^{b)}	7,51 ^{b)}	7,38 ^{b)}	7,73 ^{b)}	– 4,80
2	5	7,19		7,28	8,09		7,70	7,44	7,89	– 7,56
2	6	7,14		7,21	7,80	8,04		7,58	7,78	– 5,30
–OH	–CF ₃									
1	5		6,88	7,43	7,77		7,87	7,40	8,44	– 7,43
1	6		6,91	7,38	7,50	8,09		7,62	8,29	– 4,83
1	7		6,85	7,39	7,44	7,88	7,64		8,54	– 5,11
1	8		6,98	7,38	7,49	7,96 ^{a)}	7,43	7,94 ^{a)}		– 11,62
2	3	7,25			8,07	7,81 ^{b)}	7,51 ^{b)}	7,39 ^{b)}	7,68 ^{b)}	– 5,84
2	4	7,28 ^{c)}		7,50 ^{c)}		8,09	7,48	7,44	7,70	– 7,33
2	5	7,21		7,22	8,10		7,69	7,41	7,80	– 7,56
2	6	7,18		7,18	7,82	8,05		7,57	7,77	– 5,16

^{a)} Zuordnung nicht sicher.

^{b)} Die Zuordnung der α -Protonen unter sich bzw. der β -Protonen unter sich ist nicht sicher.

^{c)} Die Zuordnung erfolgte nach der Korrelation (siehe Fig. 1).

Tabelle 2. Kopplungskonstanten von trifluormethylsubstituierten

Verbindung		Kopplungskonstante							
		J_{13}	J_{23}	J_{24}	J_{34}	J_{56}	J_{57}	J_{67}	J_{68}
-	-CF ₃								
	1		7,5 ^{a, b)}	1,1 ^{b)}	8,0 ^{a, b)}	8,2 ^{b)}	1,4 ^{b)}	6,9 ^{b)}	1,4 ^{b)}
	2	1,9 ^{b)}			8,3 ^{b)}	8,5 ^{a, b)}	1,2 ^{a, b)}	7,0 ^{b)}	1,4 ^{a, b)}
-NO ₂	-CF ₃								
	1	4	8,1			10,6 ^{b)}	1,0 ^{b)}	7,0 ^{b)}	1,7 ^{b)}
	1	5	7,6	0,9	8,7			7,4 ^{a)}	1,0
	1	6	7,6	1,2	8,3		1,9		
	1	7	7,7	1,2	8,2	8,6			1,8
2	4	2,3			8,7	1,1	7,0	1,3	
-NH ₂	-CF ₃								
	1	4	8,1			8,7	1,3	6,8	1,2
	1	5	7,4	0,9	8,7			7,4 ^{a)}	1,2
	1	6	6,8	2,1	8,3		2,0		
	1	7	7,5	1,1	8,0	8,7			1,8
	1	8	6,9	2,1	8,4	8,0 ^{a)}	1,1	7,5 ^{a)}	
2	4	2,4			8,5	1,5	6,8	1,1	
-OCH ₃	-CF ₃								
	1	2				7,9 ^{a, b)}	1,7 ^{a, b)}	6,9 ^{b)}	1,0 ^{a, b)}
	2	3				8,4 ^{a)}	1,2 ^{a)}	6,9	1,1 ^{a)}
	2	5	2,7		9,6			7,4	1,3
	6	2,6		9,2 ^{b)}		1,9			
-OH	-CF ₃								
	1	5	7,5	0,8	8,6			7,4	1,0 ^{b)}
	1	6	7,4	0,9	8,2		1,9		
	1	7	7,5	1,2	8,3	8,6			2,0
	1	8	7,5	1,1	8,0	8,1 ^{a)}	0,8	7,3 ^{a)}	
	2	3				8,4 ^{a)}	1,6 ^{a)}	6,8	1,2 ^{a)}
	2	4	2,6			8,3	1,7	6,8	0,9
	2	5	2,7		9,1			7,2	1,4
2	6	2,5		8,7		1,9			

a) Zuordnung entsprechend den chemischen Verschiebungen.

In der vorhergehenden Arbeit [1] wurden die Modellrechnungen von *Tichý & Zahradník* [2] nach der Methode von *Pariser, Parr & Pople* zur Beschreibung spektroskopischer und photochemischer Daten von trifluormethylsubstituierten Naphtholen und deren Anionen verwendet. In dieser Arbeit wurde versucht, den Einfluss der Substituenten auf die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen von trifluormethylsubstituierten Naphthylaminen und Naphtholen mit Hilfe von Ladungsverteilungen des π -Systems zu beschreiben, die nach derselben Methode [2] berechnet wurden. Die CF₃-Gruppe wurde in die Rechnung nicht explizit einbezogen. Ihr Einfluss als induktive Störung wurde durch eine Vergrößerung des Ionisationspotentials des benachbarten Ringkohlenstoffs berücksichtigt. Die Grösse dieser Störung wurde

Naphthalinderivaten. Alle Werte in Hz.

J_{78}	J_{1F}	J_{2F}	J_{3F}	J_{4F}	J_{5F}	J_{6F}	J_{7F}	J_{8F}
8,3 ^{b)}		0,7	0,7	0,7				2,2
8,2 ^{a, b)}	1,0		0,4	0,8				
7,0 ^{b)}		0,5	0,5		2,1			
8,9 ^{a)}				1,9		0,7	0,8	0,7
9,2					0,9		0,4	0,9
8,4	0,5		0,7		0,9	0,4		0,9
8,4					2,0			
8,6		0,8	0,8		2,1			
8,6 ^{a)}				2,3		0,7	0,7	0,7
8,9					1,0		0,5	0,8
					0,9	0,3		0,9
					0,5 ^{a)}	1,0	1,1 ^{a)}	
8,7	0,7		0,7		2,3			
8,9 ^{a, b)}			0,7	0,7				
8,2 ^{a, b)}	0,7			0,8				
8,3				2,1		0,7	0,7	0,7
8,7					0,9		0,4	0,7
8,4				2,3		0,7	0,7	0,7
8,7					0,8		0,3	0,9
					0,8	0,3		0,7
					0,6 ^{a)}	0,9	1,1 ^{a)}	
8,3 ^{a)}	0,7			0,8				
8,8	0,7		0,7		2,3			
8,4				2,1		0,7	0,7	0,7
8,7					0,9		0,3	0,8

^{b)} Fehler $\pm 0,4$ Hz.

als Parameter zur Optimierung der im folgenden beschriebenen Korrelation variiert. Der so erhaltene Wert von +0,5 eV ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem in [1] ermittelten Wert von 0,8 eV, der sich aus Störungsrechnungen zur Beschreibung der Elektronenspektren ergab.

Die Differenzen zwischen den chemischen Verschiebungen der Protonen der Tri-fluormethyl-naphthylamine und -naphthole (siehe Tab. 1) und den chemischen Verschiebungen von α -H bzw. β -H (7,66 bzw. 7,30 ppm) in Naphthalin sind in Fig. 1 gegen die Ladungsdichten am jeweiligen benachbarten C-Atom aufgetragen.

Bei Protonen in *peri*-Stellung zu einem Substituenten wird die chemische Verschiebung wesentlich durch Effekte beeinflusst, die durch die Ladungsverteilung im

Naphthalinkern nicht beschrieben werden. Die Regressionsgerade der Fig. 1 wurde deshalb ohne Berücksichtigung dieser Protonen (■, ▲ bzw. ● bedeutet *peri*-Stellung zu CF_3 , OH bzw. NH_2) berechnet zu

$$q_\mu = 0,1058 \cdot \Delta\delta + 1,0202.$$

Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,935, die mittlere Abweichung der experimentellen Werte von der berechneten Geraden beträgt 0,12 ppm.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass die chemischen Verschiebungen der Protonen in *peri*-Stellung zu einem Substituenten (■, ▲ und ●) von der Regression zum Teil eine deutliche Abweichung aufweisen. Diese ist für jeden Substituenten annähernd konstant und erlaubt eine Abschätzung des zusätzlichen Einflusses der *periständigen* Substituenten. Die Korrekturen, die nötig sind, um diese Werte in die Regression einzubeziehen, betragen $-0,26$, $-0,53$ bzw. $-0,11$ ppm für CF_3 (■), OH (▲) bzw. NH_2 (●). Es sei darauf hingewiesen, dass eine entsprechende, zusätzliche Korrektur bei den Protonen in *ortho*-Stellung zu einem Substituenten sich im Rahmen dieses Modells nicht als notwendig erweist.

Experimentelles. – Die Kernresonanzspektren wurden mit einem *Varian* HA-100 D-Spektrometer aufgenommen. Es wurden Lösungen von ca. 30 mg Probe in 0,5 ml Deuteriochloroform verwendet. Die Protonenspektren wurden mit Tetramethylsilan, die Fluorspektren mit 1,1-Difluortetrachloräthan als innere Referenz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Fluorsignale, die bei tieferem Feld als die Referenz erscheinen, wurden mit negativen Vorzeichen angegeben.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.477.71 des *Schweizerischen Nationalfonds*. Der Firma *CIBA-GEIGY AG* (Basel) danken wir für ihre Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Seiler & J. Wirz, *Helv.* 56, 2693 (1972).
 [2] M. Tichý & R. Zahradník, *J. phys. Chemistry* 73, 534 (1969).

275. Die Photochemie von Diazo-dibenzoylmethan Eine wellenlängen- und temperaturabhängige Photoreaktion

von N. Baumann

Forschungsabteilung der CIBA-GEIGY, Photochemie AG, Fribourg

(3. VII. 72)

Summary. Diazo-dibenzoylmethane I undergoes two primary photochemical processes leading to α -phenyl- α -benzoyl-methane II and dibenzoylmethane III. The formation of II is related to the lowest excited singlet state of I and the formation of III is related to the lowest excited triplet state of I. The quantum yields of both processes (Φ_{II} , Φ_{III}) are strongly wavelength dependent. It is unambiguously demonstrated, that the population of the two excited states depends on the energy of the exciting light, thus causing a wavelength effect. There is shown to be an activation barrier controlling the rate of intersystem crossing from the S_1 to the T_1 level of I.