

MAXIMILIAN ZANDER

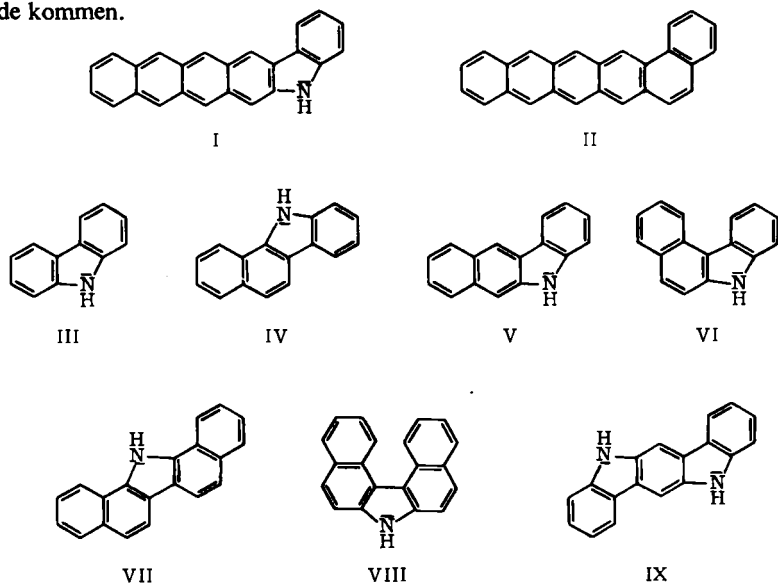
Phosphoreszenzspektren von Benzocarbazolen

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 8. Mai 1964)

Die Phosphoreszenzspektren von Carbazol (III), der Monobenzocarbazole IV–VI, der Dibenzocarbazole VII und VIII sowie von [Indolo-3':2':2.3-carbazol] (IX) wurden bei 77° K in fester Lösung gemessen. Die Lage des Phosphoreszenzüberganges hängt bei den Carbazolen von der Zahl und den Anellierungsrichtungen der Benzolkerne in ähnlicher Weise wie bei den entsprechenden Phenanthrenbenzologen ab; jedoch sind die Spektren der Carbazole gegenüber denen der Phenanthrenbenzologen nach kürzeren Wellen verschoben.

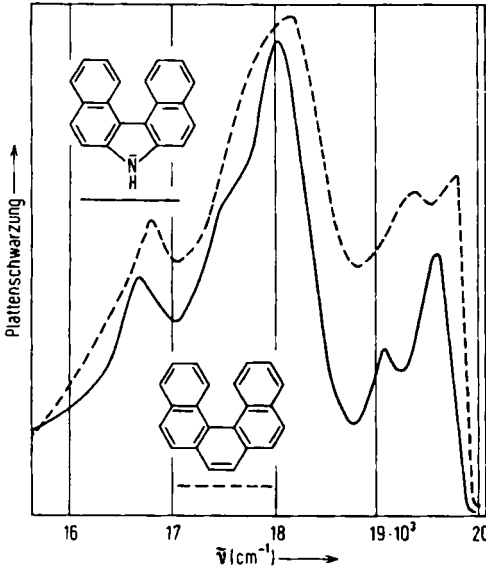
Die Ultraviolett-spektren von höheranellierten Carbazolen, z. B. I, weisen große Ähnlichkeit mit den Spektren der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe (II) auf¹⁾. Im Prinzip gleiche Verhältnisse liegen bei den kürzerwellig absorbierenden Mono- und Dibenzocarbazolen vor²⁾. Da die den einzelnen Elektronenübergängen entsprechenden Bandensysteme bei den Mono- und Dibenzocarbazolen nahe zusammenrücken und sich teilweise überlagern, ist die Klassifizierung der Übergänge und damit der Vergleich mit den Spektren der Kohlenwasserstoffe jedoch nicht in so eindeutiger Weise möglich wie bei den hochanellierten Systemen. Übersichtlichere Verhältnisse waren bei den Phosphoreszenzspektren zu erwarten, da diese im Gegensatz zu den Absorptionsspektren nur durch einen einzigen Elektronenübergang zustande kommen.



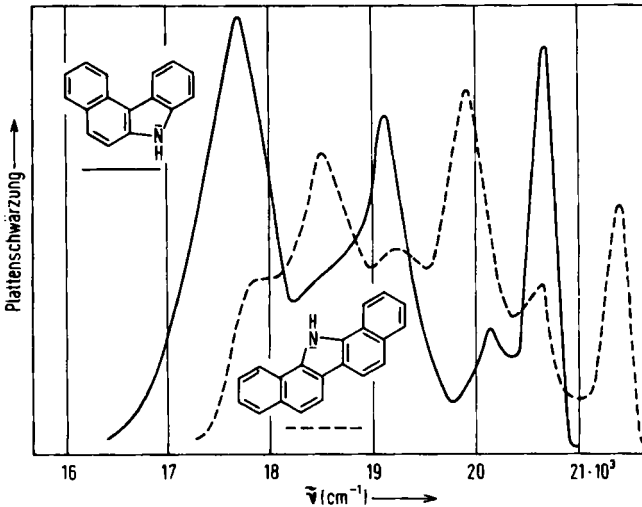
¹⁾ M. ZANDER und W. H. FRANKE, Chem. Ber. 97, 212 [1964].

²⁾ G. M. BADGER und B. J. CHRISTIE, J. chem. Soc. [London] 1956, 3438.

Die Phosphoreszenzspektren von Carbazol (III), 1,2-, 2,3- und 3,4-Benzo-carbazol (IV, V und VI), 1,2;7,8- und 3,4;5,6-Dibenzo-carbazol (VII und VIII) sowie von [Indolo-3':2':2,3-carbazol] (IX)³⁾ wurden bei 77° K in einer Alkohol/Isopentan/Äther-Mischung (EPA) bzw. Äthanol gemessen. Die Spektren sind in den Abbild. 1–3

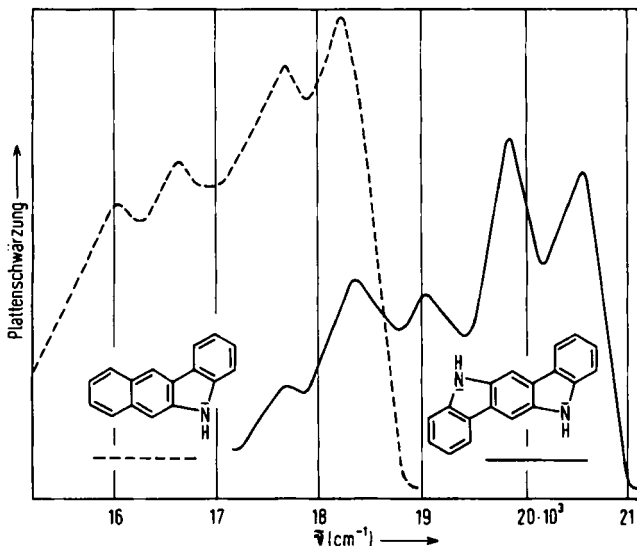


Abbild. 1
Phosphoreszenzspektren von 3,4;5,6-Dibenzo-carbazol (VIII) (—) in EPA und 3,4;5,6-Dibenzo-phenanthren (---) in Äthanol, beide bei 77° K. (Die Spektren wurden bei verschiedenen Belichtungszeiten erhalten, sind also hinsichtlich ihrer absol. Intensitäten miteinander nicht vergleichbar; das gleiche gilt für die in den Abbild. 2 und 3 wiedergegebenen Spektren.)



Abbild. 2. Phosphoreszenzspektren von 3,4-Benzo-carbazol (VI) (—) und 1,2;7,8-Dibenzo-carbazol (VII) (---), beide in EPA bei 77° K.

³⁾ H. M. GROTTA, C. J. RIGGLE und A. E. BEARSE, *J. org. Chemistry* **26**, 1509 [1961]; J. HARLEY-MASON und E. H. PAVRI, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 2504.



Abbild. 3. Phosphoreszenzspektren von [Indolo-3',2':2,3-carbazol] (IX) (—) und 2,3-Benzo-carbazol (V) (---), beide in Äthanol bei 77°K

wiedergegeben. Die Lage der Bandenmaxima (cm^{-1}) ist in der Tab. aufgeführt. Da die Phosphoreszenzspektren von 1,2- und 3,4-Benzo-carbazol innerhalb der Meßgenauigkeit identisch sind, wurde in den Abbild. nur das Spektrum des letzteren wiedergegeben.

Phosphoreszenzspektren von Carbazolen

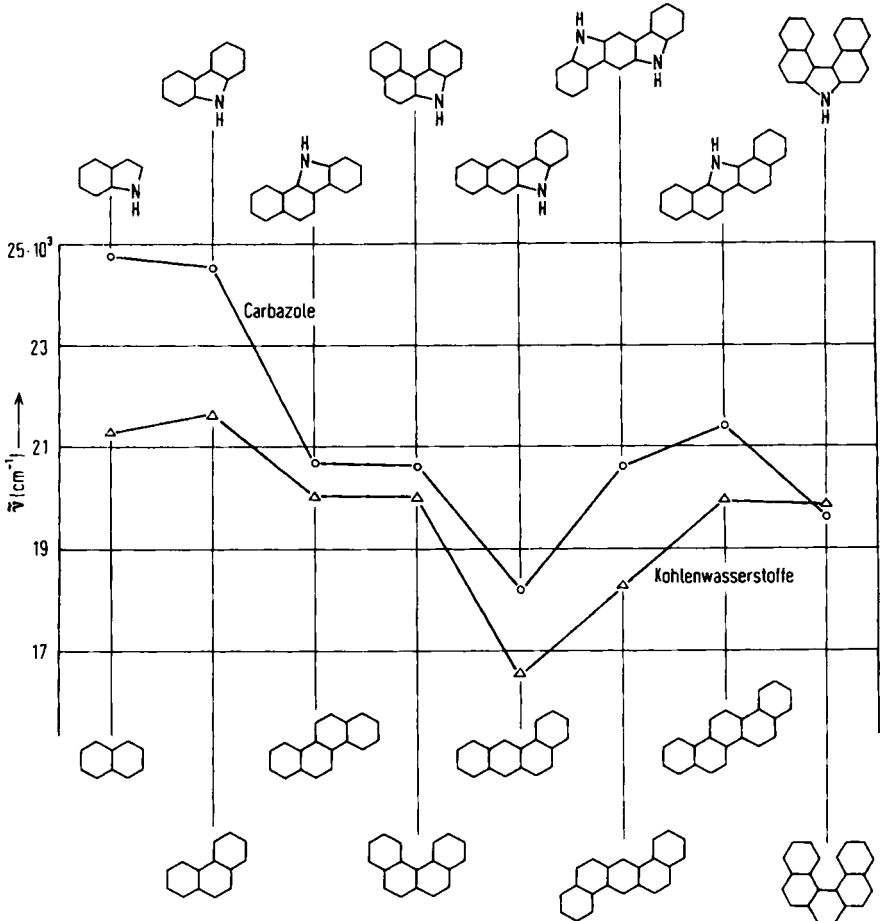
Verbindung	Phosphoreszenzbanden (cm^{-1}) ^{a)}		
Carbazol ^{b)} (III)	0) 24 510 3) 22 960 6) 21 350	1) 23 790 4) 22 180 7) 20 550	2) 23 260 5) 21 650
1,2-Benzo-carbazol (IV)	0) 20 700 3) 17 700	1) 20 200	2) 19 100
3,4-Benzo-carbazol (VI)	0) 20 700 3) 17 700	1) 20 160	2) 19 140
2,3-Benzo-carbazol ^{c)} (V)	0) 18 200 3) 16 000	1) 17 670	2) 16 660
1,2;7,8-Dibenzo-carbazol (VII)	0) 21 460 3) 19 280	1) 20 680 4) 18 490	2) 19 950 5) 17 830
3,4;5,6-Dibenzo-carbazol (VIII)	0) 19 610 3) 16 670	1) 19 080	2) 18 050
[Indolo-3',2':2,3-carbazol] (IX)	0) 20 620 3) 18 350	1) 19 880 4) 17 670	2) 19 050

a) Die angegebene Lage der Bandenmaxima ist auf ca. $\pm 50/\text{cm}$ genau; bei breiten Banden ist die Genauigkeit etwas geringer. — Bandenschultern wurden nicht aufgeführt.

b) Unsere Messung stimmt mit einer von R. C. HECKMAN (J. molecular Spectroscopy 2, 27 [1958]) publizierten innerhalb von ca. $\pm 30/\text{cm}$ überein.

c) Da die Phosphoreszenz des 2,3-Benzo-carbazols relativ schwach ist, wurde die Messung mit einem kleinen Glasspektrographen großer Lichtstärke und kleiner Auflösung durchgeführt. Die angegebenen Bandenmaxima sind hier nur auf ca. $\pm 100/\text{cm}$ genau.

Die Phosphoreszenzspektren von 3,4;5,6-Dibenzo-carbazol (VIII) und des entsprechenden Kohlenwasserstoffs, 3,4;5,6-Dibenzo-phenanthren, weisen bemerkenswert große Ähnlichkeit auf (siehe Abbild. 1 und Tab.). In allen anderen Fällen liegen die Phosphoreszenzspektren der Carbazole bei kürzeren Wellen als die der entsprechenden Kohlenwasserstoffe. In Abbild. 4 sind die 0-0-Banden der Phosphores-



Abbild. 4. Lage der 0-0-Banden der Phosphoreszenzspektren von Carbazolen (o) und Phenanthrenbenzolen (Δ). — Der Phosphoreszenzübergang von Indol ist entnommen R. C. HECKMAN, *J. molecular Spectroscopy* 2, 27 [1958]

zenzspektren der Carbazole und der zugehörigen Phenanthrenbenzolen aufgetragen. Man sieht, daß sich die Lage des Phosphoreszenzübergangs mit der Zahl und den Anellierungsrichtungen der Benzolkerne in beiden Verbindungsreihen in ähnlicher Weise ändert. Die Analogie zwischen Carbazolen und Phenanthrenbenzolen kommt erwartungsgemäß aus den Phosphoreszenzspektren eher deutlicher als aus den Ultraviolett-spektren heraus.

G. R. CLEMO und D. G. J. FELTON⁴⁾ haben in Fortführung einer Arbeit von E. A. BRAUDE⁵⁾ eine andere als die hier zugrunde gelegte Interpretation der Absorptionsspektren von Carbazol und Benzocarbazolen gegeben. Danach sollen die Spektren der Heterocyclen mit denen von Fluoren und der entsprechenden Benzofluorene vergleichbar sein. Daß die Spektren der Carbazole im allgemeinen bei längeren Wellen als die der Fluorene liegen, wird auf die Beteiligung des einsamen Elektronenpaars an der Resonanz der Heterocyclen zurückgeführt; unabhängig davon sollen aber in beiden Verbindungsreihen analoge Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Konstitution bestehen. Es zeigt sich, daß das Modell von CLEMO und FELTON zumindest für die Phosphoreszenzspektren nicht zutreffend ist. Danach sollten die Phosphoreszenzübergänge von 3.4- und 2.3-Benzo-carbazol annähernd gleiche Lage haben, wie dies in der Fluoren-Reihe beim 1.2- und 2.3-Benzo-fluoren⁶⁾ der Fall ist, und von dem Phosphoreszenzübergang des 1.2-Benzo-carbazols verschieden sein. Wie aus Abbild. 4 hervorgeht, ist jedoch das Umgekehrte der Fall.

Besonders soll noch auf das [Indolo-3'.2':2.3-carbazol] (IX)³⁾ hingewiesen werden. Diese Verbindung, der in der Kohlenwasserstoffreihe das 1.2;5.6-Dibenzo-anthracen entspricht, zeigt eine intensiv grüne Phosphoreszenz mit einer mittleren Lebensdauer von 5.7 ± 0.2 sec.

Dr. J. HARLEY-MASON, Cambridge, bin ich für die Überlassung einer Probe [Indolo-3'.2':2.3-carbazol] sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Substanzen: 1.2- und 3.4-Benzo-carbazol wurden nach TH. BUCHERER⁷⁾ synthetisiert; beim 2.3-Benzo-carbazol handelte es sich um ein aus Steinkohlenteer isoliertes Produkt (Rütgerswerke AG), das durch Heißchromatographie⁸⁾ (Al_2O_3 /Xylol) gereinigt wurde.

3.4;5.6-Dibenzo-carbazol wurde aus 2.2'-Dihydroxy-binaphthyl-(1.1') nach A. RIECHE und H. SEIFERT⁹⁾ erhalten und durch zweifaches Destillieren i. Vak. sowie mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. 1.2;7.8-Dibenzo-carbazol erhielt man nach BUCHERER¹⁰⁾ aus Naphthyl-(1)-hydrazin-hydrochlorid.

Durchführung der Messungen: Die Phosphoreszenzspektren wurden unter Verwendung eines Becquerel-Phosphoroskops und einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe Q 81 (Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau) als Erregerlichtquelle mit einem Quarzspektrographen Fuess 110c gemessen. Die Ausmessung der Platten erfolgte mit dem photoelektrischen Spektrenauswerter Fuess 118 S⁶⁾. — Die mittlere Phosphoreszenzabklingdauer des [Indolo-3'.2':2.3-carbazols] (IX) wurde unter Verwendung von Multiplier und Anzeigegerät zum Zeiss-Spektralphotometer PMQI durch visuelle Beobachtung bestimmt.

4) J. chem. Soc. [London] 1952, 1658; 1952, 1668.

5) Ann. Reports 42, 128 [1945].

6) E. CLAR und M. ZANDER, Chem. Ber. 89, 749 [1956].

7) TH. BUCHERER und E. F. SONNENBURG, J. prakt. Chem. [2], 81, 1 [1910]; TH. BUCHERER und FR. SEYDE, ebenda [2] 77, 403 [1908].

8) R. MEIER und J. FLETSCHINGER, Angew. Chem. 68, 373 [1956].

9) I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. A. RIECHE und H. SEIFERT), Dtsch. Reichs-Pat. 624 563 [1936]; C. 1936 II, 868.

10) TH. BUCHERER und M. SCHMIDT, J. prakt. Chem. [2] 79, 369 [1909].