

Massenspektroskopische Untersuchungen an Carbazolen

W. RIEPE

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund

und M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. 24 a, 2017–2018 [1969]; eingeg. am 16. Oktober 1969)

Über die Massenspektren von Carbazolen liegt bisher nichts in der Literatur vor. Wir haben im Rahmen systematischer Studien in der Carbazol-Reihe die Massenspektren und Auftrittspotentiale von 27 Carbazolen (Carbazol, N-Alkyl-carbazole, N-Aryl-carbazole, anellierte Carbazole) gemessen.

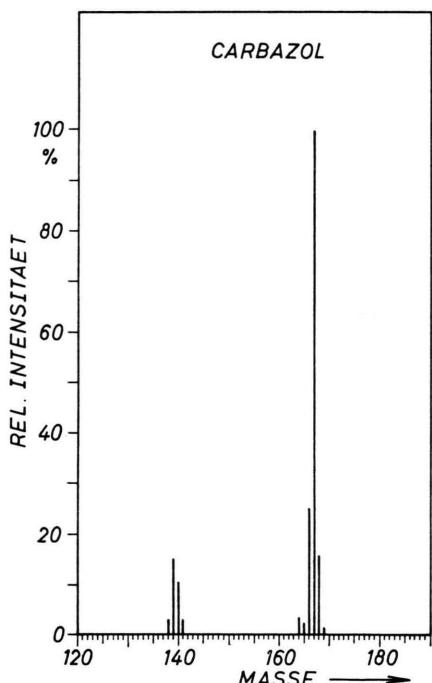
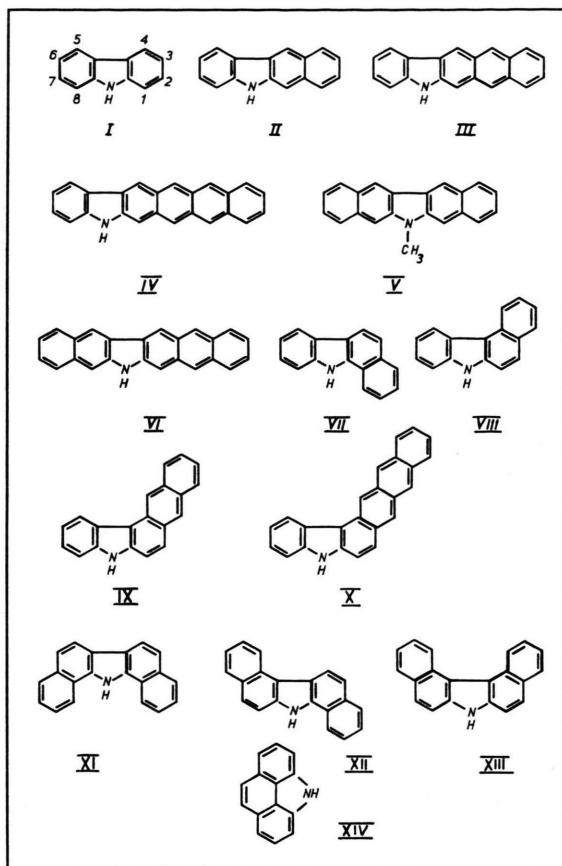


Abb. 1. Massenspektrum von Carbazol. — Aufnahmedaten: 30 eV, 300 μ A, R=1500, IQ Temp. 220 °C, 50 °C Ofenschleuse.

Wie die mit ihnen vergleichbaren aromatischen Kohlenwasserstoffe sind die Carbazole bei Elektronenbeschluß sehr stabil. Ihr Massenspektrum ist dementsprechend einfach; der Molekülpeak ist bei weitem am größten, Bruchstücke treten mit verhältnismäßig geringer Häufigkeit auf. Da alle untersuchten Carbazole ähnliche Massenspektren lieferten, ist in der Abbildung nur das Spektrum der Grundsubstanz Carbazol stellvertretend für alle anderen wiedergegeben. Neben dem Molekülpeak mit der Masse 167 ($C_{12}H_9N$) treten mit größerer Häufigkeit nur noch die Massen 139 ($C_{11}H_7$) und 140 ($C_{10}H_6N$) auf. Die Summenformeln der Bruch-

stückionen wurden aus der Massenvermessung exakt bestimmt. Es werden also aus dem Molekülion H_2CN



bzw. C_2H_3 abgespalten. Die Abspaltung von C_2H_3 ist nur beim Carbazol zu beobachten. Alle anderen untersuchten Substanzen außer den N-arylsubstituierten Verbindungen spalten nur H_2CN aus dem Molekülion ab. Die N-Methyl-substituierten Carbazole spalten sowohl die CH_3 -Gruppe als auch das Bruchstück H_2CN ab. Bei den N-Aryl-substituierten Carbazolen gibt es keine Substituentenabspaltung; damit ist auch die H_2CN -Abspaltung blockiert. Ganz allgemein nimmt die Abspaltung von H_2CN mit zunehmender Anellierung ab. Signifikante Unterschiede im Zerfallsschema bei linearer (2.3- und 6.7-Stellung) oder angularer (1.2-, 3.4-, 5.6- und 7.8-Stellung) Anellierung sind nicht festzustellen.

Aus den Messungen der Auftrittspotentiale ist in Tab. 1 ein repräsentativer Ausschnitt wiedergegeben. Bei N-Alkylierung und N-Arylierung nehmen die Auftrittspotentiale gegenüber den nicht-substituierten Verbindungen etwas zu. Auffallend ist, daß die Auftrittspotentiale im ganzen nur wenig strukturabhängig sind. Darin liegt ein signifikanter Unterschied zu den ent-

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. ZANDER, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen. So ändert sich das Auftrittspotential beim Übergang vom Carbazol (I) zum 2.3-Benzocarbazol (II) nur um ca. 0,15 eV, während die Auftrittspotentiale der entsprechenden Kohlenwasserstoffe⁶ Phenanthren und 1.2-Benzanthracen sich um ca. 1 eV unterscheiden.

Substanz	Auftrittspotential (eV)
Carbazol (I)	7,2
N-Methyl-carbazol	7,5
N-Phenyl-carbazol	7,7
2.3-Benzo-carbazol (II)	7,0 ₅
Naphtho-2'.3':2.3-carbazol (III) ¹	6,9 ₅
N-Methyl-naphtho-2'.3':2.3-carbazol ¹	7,2
Anthraceno-2'.3':2.3-carbazol (IV) ²	6,5
N-Methyl-2.3;6.7-dibenzo-carbazol (V) ³	6,9 ₅
2.3-Benzo-naphtho-2''.3'':6.7-carbazol (VI) ⁴	7,1
1.2-Benzo-carbazol (VII)	7,1
3.4-Benzo-carbazol (VIII)	7,3
Naphtho-2'.3':3.4-carbazol (IX) ¹	7,0
Anthraceno-2'.3':3.4-carbazol (X) ²	7,3
1.2;7.8-Dibenzo-carbazol (XI)	7,1
1.2;5.6-Dibenzo-carbazol (XII)	6,9
3.4;5.6-Dibenzo-carbazol (XIII)	7,1
4.5-Imino-phenanthren (XIV) ⁵	7,6

Tab. 1. Auftrittspotentiale von Carbazolen.

Experimentelles

Substanzen: Alle untersuchten Substanzen wurden sorgfältig bis zur Konstanz von Schmp. und optischen Spektren gereinigt.

¹ M. ZANDER u. W. H. FRANKE, Chem. Ber. **96**, 699 [1963];
² ebenda **97**, 212 [1964]; ³ ebenda **98**, 2814 [1965]; ⁴ ebenda **98**, 588 [1965]; ⁵ ebenda **99**, 1279 [1966].

Durchführung der Messungen: Für die Messungen wurde das doppelfokussierende Massenspektrometer SM 1 (Varian MAT, Bremen) verwendet.

Zur Messung der Auftrittspotentiale wurde mit einem XY-Schreiber (Variplotter 1110, EA I) in X-Richtung die Elektronenenergie und in Y-Richtung der zugehörige Ionenstrom aufgezeichnet. Das Auftrittspotential ergab sich daraus in bekannter Weise durch Extrapolation des linearen Teils der Kurve. Als Eichsubstanz für die eV-Achse wurde jedesmal Benzol mit aufgenommen und die Auftrittspotentiale der Carbazole darauf bezogen. Der Elektronenstrom betrug bei allen Auftrittspotentialmessungen 20 μ A. Zur Überprüfung des Meßverfahrens wurden die Auftrittspotentiale der Molekülionen einiger Kohlenwasserstoffe, ebenfalls bezogen auf Benzol, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 den Literaturwerten⁶ gegenübergestellt.

Substanz	Eigene Messung eV	Literaturwerte ⁶ eV
Naphthalin	8,4	8,3; 8,5; 8,6
	8,5	
	8,6	
Anthracen	7,7	7,5; 7,8; 8,4
	7,9	
Phenanthren	7,9	
	8,6	8,6
Tetraphen	8,0	7,5
	7,9	
	7,9	

Tab. 2. Auftrittspotentiale von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Standardabweichung des Meßverfahrens betrug 0,1 eV.

⁶ Siehe E. CLAR, Polycyclic Hydrocarbons, Academic Press, London-New York, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964, Vol. 1, S. 105 ff.