

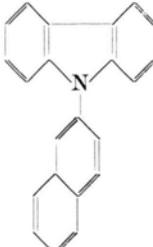
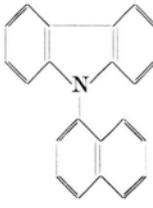
NOTIZEN

Über die Elektronenspektren von N-(β -Naphthyl)-carbazol

M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel
(Z. Naturforsch. 25 a, 440–441 [1970]; eingegangen am 10. März 1970)

In Fortführung unserer Arbeiten über die Elektronenspektren von N-Aryl-carbazolen^{1, 2} haben wir das N-(β -Naphthyl)-carbazol (Strukturformel siehe Tab. 1) untersucht. Die bislang in der Literatur nicht beschriebene Verbindung wurde aus Carbazol und 2-Jod-naphthalin mit einem Verfahren, das sich bei der Herstellung anderer N-Aryl-carbazole bewährt hat³, dargestellt.

Verbindung	Phosphoresenzspektrum ⁸ $\tau_{\text{phos}}^9 \Phi_p / \Phi_f^{10}$		
	(cm ⁻¹)	(sec)	
	0)	21 000	1,7
	1)	20 600	0,06
	2)	19 530	
	3)	18 150	
	0)	20 490	1,5
	1)	20 000	0,17
	2)	19 080	
	3)	17 730	

N-(α -Naphthyl)-carbazol

⁸ In EPA bei 77 °K.

⁹ Mittlere Phosphoreszenzlebensdauer.

¹⁰ Φ_p , Φ_f = Quantenausbeute der Phosphoreszenz bzw. Fluoreszenz.

Tab. 1.

An Hand von Moleküllmodellen und Abstandsberechnungen (siehe auch⁴) läßt sich abschätzen, daß das Ausmaß der sterischen Hinderung zwischen Carbazol-

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

¹ M. ZANDER, Z. Naturforsch. 23 a, 950 [1968].

² M. ZANDER, Z. Naturforsch. 24 a, 254, 870 [1969].

³ R. F. BRIDGER, D. A. LAW, D. F. BOWMAN, B. S. MIDDLETON u. K. U. INGOLD, J. Org. Chem. 33, 4329 [1968].

und Naphthalin-Rest im N-(β -Naphthyl)-carbazol und dem früher untersuchten N-(α -Naphthyl)-carbazol¹ annähernd gleich ist.

Die Ultraviolettspektren der beiden N-Naphthyl-carbazole sind zwar mit der Annahme einer weitgehenden Entkopplung der Chromophore, die auf Grund der sterischen Verhältnisse zu erwarten ist, vereinbar, doch deuten – besonders beim Spektrum des N-(β -Naphthyl)-carbazols (siehe Abb. 1) – einige Unterschiede gegenüber den Spektren der vollständig isolierten Chromophore⁵ auf schwache Wechselwirkungen hin. Der

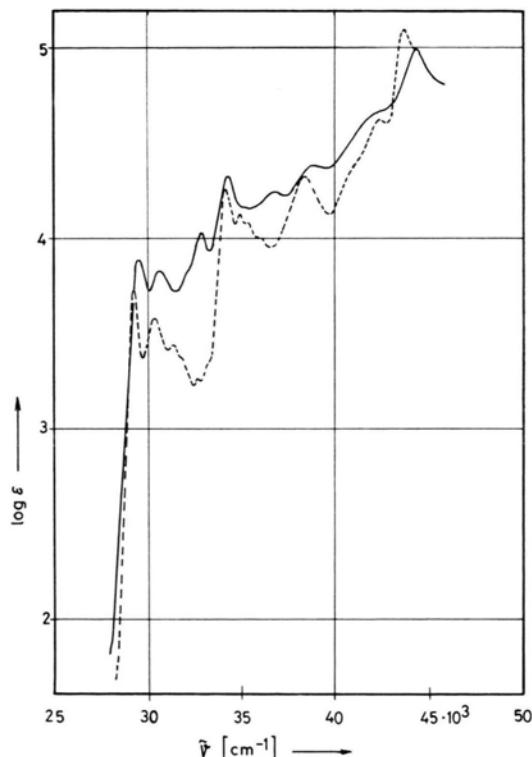


Abb. 1. Absorptionsspektren von N-(β -Naphthyl)-carbazol (—) und einer 1 : 1-Mischung von N-Methylcarbazol und β -Methylnaphthalin (---) in n-Heptan (Raumtemperatur).

längstwellige Übergang des Carbazolsystems wird im N-(β -Naphthyl)-carbazol etwas hypsochrom und hyperchrom verschoben und außerdem taucht eine neue Bande bei 32 790 cm⁻¹ (Heptan) auf, die nicht dem

⁴ M. KURAHASHI, M. FUKUYO, A. SHIMADA, A. FURUSAKI u. I. NITTA, Bull. Soc. Chem. Japan 39, 2564 [1966].

⁵ Es schien zweckmäßig, beim Spektrenvergleich die Spektren der Methyl-Derivate von Carbazol und Naphthalin zu verwenden (Abb. 1).

isolierten Carbazol- oder Naphthalin-Chromophor zuordnet werden kann. Daß es sich hierbei um eine von einer Verunreinigung stammende Bande handelt, konnte sicher ausgeschlossen werden.

Beide Naphthyl-carbazole weisen sehr ähnliche Phosphoreszenzspektren und Triplet-Lebensdauern auf (s. Tab. 1). Es ist eindeutig, daß die Phosphoreszenz in beiden Verbindungen ausschließlich aus dem gegenüber Carbazol niedriger liegenden Naphthalin-Triplet stammt und bei Erregung in den längstwelligen Übergang des Carbazols durch intramolekulare Triplet-Triplet-Energieübertragung zustande kommt (siehe l. c.¹).

Das Fluoreszenzverhalten des N-(β -Naphthyl)-carbazols entspricht sehr weitgehend dem früher beschriebenen der isomeren α -Naphthyl-Verbindung und des N-(9-Phenanthryl)-carbazols² und steht in naher Beziehung zu den von SCHNEIDER und LIPPERT⁶ am 9,9'-Dianthryl aufgefundenen Verhältnissen. Diese Verbindungen zeigen eine starke Rotverschiebung der Fluoreszenz mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels, obwohl hier für die isolierte Molekel kein oder nur ein geringes Dipolmoment im Anregungszustand zu erwarten ist. Die Verhältnisse sind auf der Basis eines charge-transfer-Mechanismus gedeutet worden^{6,7}. Nach den Untersuchungen von SCHNEIDER und LIPPERT⁶ ist der neue Fluoreszenzeffekt an folgende Voraussetzungen gebunden:

1. Das Molekül besteht aus zwei π -Systemen.
 2. Die beiden π -Systeme sind durch eine Einfachbindung verbunden.
 3. Die Systeme können durch sterische Hinderung keine planare Struktur einnehmen.
- ⁶ F. SCHNEIDER u. E. LIPPERT, Ber. Bunsenges. 72, 1155 [1968]. — F. SCHNEIDER, Dissertation, Berlin 1969.

Nuclear Quadrupole Resonance of ^{35}Cl and ^{37}Cl in Polycrystalline LiClO_3

J. KAUFMANN and F. SOHRE

Physikalisch Institut der Universität Tübingen, Germany
(Z. Naturforsch. 25 a, 441 [1970]; eingegangen am 27. Februar 1970)

The nuclear quadrupole resonance (NQR) transitions of ^{35}Cl and ^{37}Cl have been detected in polycrystalline LiClO_3 . Precision measurements have been performed at 26 °C; some preliminary investigations at different temperatures have been made.

The nuclear quadrupole resonance (NQR) frequencies of the isotopes ^{35}Cl and ^{37}Cl have been measured in LiClO_3 . This is the only alkali chlorate*, for which the NQR frequencies of chlorine have not yet been reported. The extremely hygroscopic lithium chlorate has been dried carefully in vacuo and sealed in a glass vessel, containing 25 g LiClO_3 . The ^{35}Cl NQR signal of this sample has been obtained by a superregenerative detector, and was just above noise when displayed

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. KAUFMANN, Physikalisches Institut der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Gmelinstraße 6.

* EMSHWILLER et al.¹ report on an unsuccessful attempt.

¹ M. EMSHWILLER, E. L. HAHN, and D. KAPLAN, Phys. Rev. 118, 414 [1960].

4. Die längstwellige Absorptionsbande beider Systeme liegt in demselben Wellenlängenbereich.

Diese Bedingungen sind beim 9,9'-Dianthryl für den Fall identischer π -Systeme, bei den N-Naphthyl-carbazolen und beim N-Phenanthryl-carbazol für den Fall nicht-identischer π -Systeme erfüllt.

Experimentelles

N-(β -Naphthyl)-carbazol: 3 g Carbazol, 6 g 2-Jod-naphthalin, 1,5 g (wasserfreies) Kaliumkarbonat und 0,15 g Kupferpulver werden in 15 cm³ Nitrobenzol 25 Stdn. unter Rückfluß und Röhren zum Sieden erhitzt. Anschließend wird noch heiß filtriert, das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben und der harzige Rückstand bei 10⁻³ Torr fraktioniert sublimiert. Die bei ca. 220° übergehende Hauptfraktion (2,95 g = 56% d. Th.) wird zur Reinigung aus Eisessig umkristallisiert.

— Schmp. 129–130°. Charakteristische IR-Banden (KBr): 848, 816, 761, 746, 722/cm (γ -CH). C₂₂H₁₅N (293,1)

Ber. C 90,07 H 5,15 N 4,78,
Gef. C 90,26 H 4,98 N 4,89.

Durchführung der Messungen siehe l. c.¹.

Den Herren Prof. Dr. E. LIPPERT und Dr. F. SCHNEIDER, Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin, sowie den Herren Prof. Dr. O. E. POLANSKY und Dr. F. MARK, Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Abtlg. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr, danke ich sehr für anregende Diskussionen, den Herren K. BULLIK und D. KAMPF für ihre Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

⁷ H. BEENS u. A. WELLER, Chem. Phys. Letters 3, 666 [1969].

on an oscilloscope. For precision measurements a lock-in-amplifier has been used. The NQR frequency of ^{35}Cl nucleus is at 26.0 °C:

$$\nu(^{35}\text{Cl}) = 30956.7(1.0) \text{ kHz}.$$

The line width (distance of the extrema of the derivative) was 3 kHz.

The ratio of the NQR frequencies of the two isotopes has been determined at 26 °C:

$$\nu(^{35}\text{Cl})/\nu(^{37}\text{Cl}) = 1.26877(3).$$

In the easily attainable temperature range from 20 °C to 46 °C the temperature dependence of the ^{35}Cl frequency has been measured. In this range, within the limits of error, the frequency is a linear function of temperature with a slope of

$$\Delta\nu/\Delta T = -2.6 \text{ kHz}/^\circ\text{C}.$$

Finally the resonance frequency at the temperature of liquid air has been determined:

$$\nu(^{35}\text{Cl}) T \approx 83^\circ\text{K} = 31367 \text{ kHz}.$$

Comparing our results with that of Ref. ¹, we find that the NQR frequency increases in the sequence KClO_3 , NaClO_3 , LiClO_3 in analogy to the corresponding bromates and iodates. The temperature coefficient decreases in the same sequence.

We like to thank Prof. Dr. H. KRÜGER for his support of this work.