

NOTIZEN

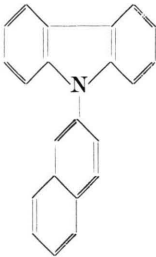
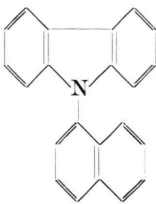
Über die Elektronenspektren von
N-(β -Naphthyl)-carbazol

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	Phosphoreszenzspektrum ⁸ (cm ⁻¹)	τ_{phos} ⁹ (sec)	Φ_p/Φ_f ¹⁰
 N-(β -Naphthyl)- carbazol	0) 21 000	1,7	0,06
	1) 20 600		
	2) 19 530		
	3) 18 150		
 N-(α -Naphthyl)- carbazol	0) 20 490	1,5	0,17
	1) 20 000		
	2) 19 080		
	3) 17 730		

⁸ In EPA bei 77 °K.⁹ Mittlere Phosphoreszenzlebensdauer.¹⁰ Φ_p , Φ_f = Quantenausbeute der Phosphoreszenz bzw. Fluoreszenz.

Tab. 1.

An Hand von Molekülmodellen 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. MIDDELTON 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 Ultravioletspektren 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

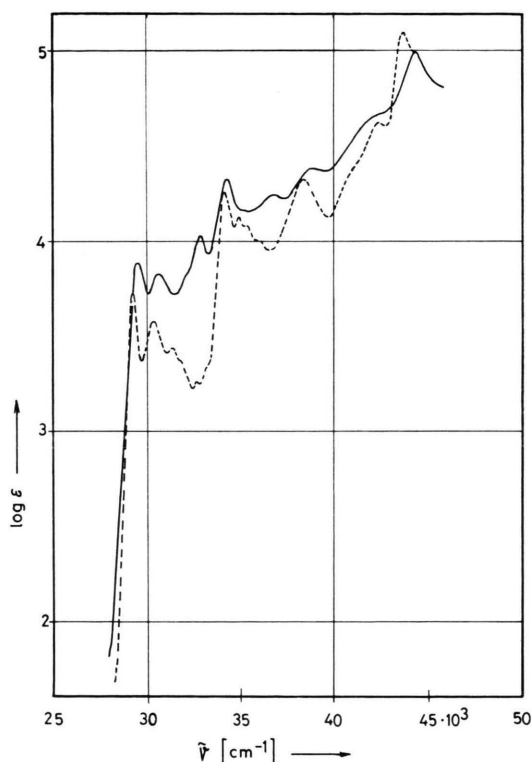


Abb. 1. Absorptionsspektren von N-(β -Naphthyl)-carbazol (—) und einer 1 : 1-Mischung von N-Methylcarbazol und β -Methylnaphthalin (---) in n-Heptan (Raumtemperatur).

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).

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.

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.

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.

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.

isolierten Carbazol- oder Naphthalin-Chromophor zugeordnet 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 Triplett-Lebensdauern auf (s. Tab. 1). Es ist eindeutig, daß die Phosphoreszenz in beiden Verbindungen ausschließlich aus dem gegenüber Carbazol niedriger liegenden Naphthalin-Triplett stammt und bei Erregung in den längstwelligen Übergang des Carbazols durch intramolekulare Triplett-Triplett-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)-carbazols ² und steht in naher Beziehung zu den von SCHNEIDER und LIPPERT ⁶ 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 LIPPERT ⁶ 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 ³⁵Cl and ³⁷Cl in Polycrystalline LiClO₃

J. KAUFMANN and F. SOHRE

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

The nuclear quadrupole resonance (NQR) transitions of ³⁵Cl and ³⁷Cl have been detected in polycrystalline LiClO₃. 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 ³⁵Cl and ³⁷Cl have been measured in LiClO₃. 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 LiClO₃. The ³⁵Cl 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.

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

¹ M. Emswiler, 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-Jodnaphthalin, 1,5 g (wasserfreies) Kaliumkarbonat und 0,15 g Kupferpulver werden in 15 cm³ Nitrobenzol 25 Stdn. unter Rückfluß und Rühren 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 Kohlenforschung, 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 ³⁵Cl 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 ³⁵Cl 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 KClO₃, NaClO₃, LiClO₃ 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.