

# Photochemisches Verhalten und spektroskopische Eigenschaften von Anilino-naphthalinen

F. Fratev\* und O. E. Polansky

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr

und M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. 31 a, 987—989 [1976]; eingegangen am 11. Juni 1976)

## Photochemical Behaviour and Spectroscopic Properties of Anilino Naphthalenes

From the fluorescence and phosphorescence spectra of several aromatic amines it is concluded that the conjugation between nitrogen and aryl groups in the excited state is restricted. With this result a sterical explanation for the lack of the expected photochemical carbazole ring closure of 1- and 2-anilino naphthalene is given.

Die bekannten Photoringschlüsse von Diphenylamin, N-Methyldiphenylamin und Triphenylamin zu Carbazol, N-Methylcarbazol und N-Phenyl-carbazol<sup>1</sup> verlaufen, wie vor allem Grellmann und Mitarb.<sup>2</sup> gezeigt haben, in luftgesättigten Lösungen nach dem in Abb. 1 dargestellten Schema. Für die Durchgangsspezies Dihydrocarbazol (DHC) ist aufgrund spektroskopischer Untersuchungen<sup>2,3</sup> die Konstitution I vorgeschlagen worden.

Für das bei einigen (in den Benzolringen substituierten) Aminen beobachtete Ausbleiben des Carbazolringschlusses sind im Rahmen des Grellmannschen Schemas vor allem zwei Gründe geltend gemacht worden:

1. Bei Aminen mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten ist die Besetzung des Amin-Tripletts gering<sup>4</sup>.
2. Bei Aminen mit Triplettenergien < 66 kcal/Mol findet der Übergang vom Amintriplett zum DHC-Triplett nicht statt<sup>3,5</sup>.

Wir fanden jetzt, daß im Gegensatz zum 2,2'-Dinaphthylamin (IV), das sich in Lösung bei Raumtemperatur zum Dibenzo[c,g]carbazol (V) photochemisch cyclisieren läßt<sup>6</sup>, die unsymmetrischen Amine 1- und 2-Anilino-naphthalin (II und III) keinen Carbazolringschluß (Cyclohexan, Raumtemperatur, Anwesenheit von Luftsauerstoff) eingehen (siehe auch l. c.<sup>7</sup>). Das Ausgangsmaterial wird

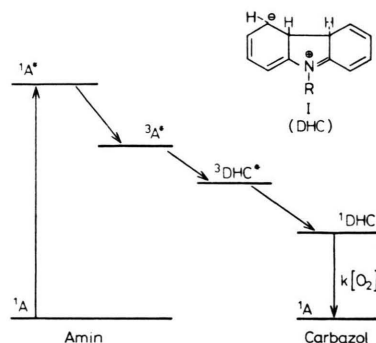
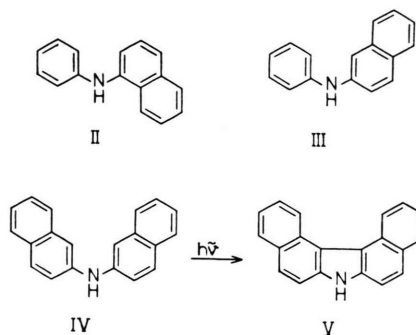


Abb. 1. Schema der photochemischen Carbazolbildung (das Schema ist etwas vereinfacht, für Details siehe l. c.<sup>3</sup>).



quantitativ zurückerhalten. Die analytische Nachweisgrenze (siehe experimenteller Teil) für die erwarteten Benzo-carbazole im zurückgewonnenen Material lag bei 0,1%. – In der vorliegenden Arbeit versuchen wir eine Erklärung des Ausbleibens des Photoringschlusses beim 1- und 2-Anilino-naphthalin zu geben.

Um zu prüfen, ob die erste der beiden genannten Einschränkungen des Photoringschlusses im vorlie-

\* Ständige Anschrift: Institut für Organische Chemie, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia 1113, Bulgarien.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. E. Polansky, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftsstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.




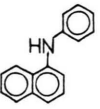
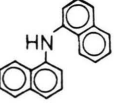
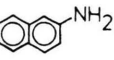
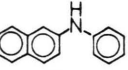
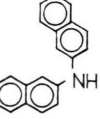
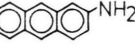
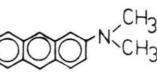
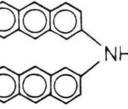
genden Fall zutrifft, wurden von den Aminen II, III und IV die Fluoreszenzquantenausbeuten in nicht-entgastem Cyclohexan-Lösungen bei Raumtemperatur, d. h. unter den Bedingungen des photochemischen Experiments, gemessen. Sie weisen keine signifikanten Unterschiede auf und liegen niedrig (II: 0,09, III: 0,07, IV: 0,09). II und IV haben, wie sich aus den Absorptionsspektren ergibt, praktisch gleiche Oszillatorenstärken ihres  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs, so daß der Effekt der Sauerstofflöschung auf die Fluoreszenz in beiden Verbindungen vergleichbar sein sollte<sup>8</sup>. Aus den Daten ergibt sich kein Hinweis auf eine unterschiedlich starke Triplettbesetzung bei den drei Aminen in fluider Lösung. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß das Amintriplett bei II und III stärker durch  $O_2$  gelöscht wird als bei IV, was jedoch nicht plausibel erscheint.

Bezüglich der zweiten bekannten Einschränkung des Photoringschlusses ergibt sich, daß die Triplettenergien bei allen drei untersuchten Aminen deutlich  $< 66$  kcal/Mol sind (Tab. 1) und somit eine Diskriminierung zwischen ringschließenden und nicht-ringschließenden Aminen anhand der Regel<sup>3, 5</sup> hier nicht möglich ist.

Stilbene unterscheiden sich von den hier untersuchten Diarylaminen in photochemischer Hinsicht dadurch, daß sich Stilbene sowohl mit identischen wie verschiedenen Aryl-Resten photocyclisieren lassen. In photophysikalischer Hinsicht unterscheiden sich Stilbene und Diarylamine insofern, als beim Übergang vom Vinyl-aromaten zum 1.2-Diaryl-äthylen starke bathochrome Verschiebungen in der Fluoreszenz beobachtet werden<sup>9</sup>, was auf Konjugation der Aryl-Reste über die Äthylendoppelbindung im angeregten Zustand hinweist (siehe auch<sup>10</sup>), während im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurde, daß bei Ersatz eines Wasserstoffatoms der  $NH_2$ -Gruppe im 1- und 2-Naphtylamin resp. 2-Amino-anthracen durch Aryl-Reste keine signifikante Verschiebung des Fluoreszenz- und Phosphoreszenzübergangs stattfindet (Tabelle 1). Hieraus folgt, daß der Chromophor Naphtylamin resp. Anthrylamin bei Ersatz eines Amin-Wasserstoffs durch eine weitere Aryl-Gruppe nicht merklich geändert wird. Wie im Grundzustand sind Diarylamine daher auch im angeregten Zustand sicherlich nicht eben.

Für die photochemische Carbazolbildung aus Diarylaminen ist deshalb ein propellerartiger Übergangszustand wahrscheinlich. Die ortho-Wasser-

Tab. 1. Lumineszenzdaten.

Verbindung		$\tilde{\nu}_{\text{Fluor.}}^*$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{\text{Phos.}}^*$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tau_{\text{Phos.}}^*$ [s]
 1-Amino-naphtalin		24630	19150	1.0
 1-Anilino-naphtalin		25360	19010	1.0
 1,1'-Dinaphthylamin		24270	18850	1.0
 2-Amino-naphtalin		25610	19960	1.6
 2-Anilino-naphtalin		25580	20040	1.3
 2,2'-Dinaphthylamin		25300	19690	1.6
 2-Amino-anthracen		21050	—	—
 N-Dimethyl-2-amino-anthracen		21010	—	—
 2,2'-Di-anthrylamin		21100	—'	—

\* Alle Messungen in Äthanol (77 K).

stoffe bewirken die Verdrillung der Ebenen der Arylgruppen. Je besser das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs mit einer Arylgruppe konjugiert, um so kleiner wird der Verdrillungswinkel sein. Für den Fortgang der Reaktion ist die Differenz zwischen den Verdrillungswinkeln  $\vartheta_1$ ,  $\vartheta_2$  der beiden Arylreste entscheidend. Diese wird immer Null sein, wenn die beiden Arylgruppen identisch sind, bei Ungleichheit aber von Null abweichen, bedingt durch die stärkere Konjugation des Stickstoffs mit dem besseren Elektronenacceptor. Wegen der Abstoßung der ortho-Wasserstoffe bewirkt im übrigen eine

kleinere Verringerung des Verdrillungswinkels der einen Aryl-Gruppe eine stärkere Vergrößerung des Verdrillungswinkels der anderen. Bei unterschiedlichen Verdrillungswinkeln  $\vartheta_1$ ,  $\vartheta_2$  nehmen aber die beiden Aryl-Gruppen eine für die Carbazolbildung ungünstige räumliche Lage ein, worin die mögliche Ursache für das Ausbleiben des Ringschlusses beim 1- und 2-Anilino-naphthalin liegen könnte.

Es sei noch erwähnt, daß sich Unterschiede in der Konjugation zwischen dem Stickstoff und den Aryl-Gruppen in den C-N-Bindungsordnungen und Charakterordnungen<sup>11</sup> derjenigen Bruchstücke bemerkbar machen sollten, die eine Aryl-Gruppe und das Stickstoffatom enthalten.

### Experimentelles

**Substanzen:** Alle untersuchten Amine und Carbazole stammten aus der Sammlung des spektroskopischen Laboratoriums der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel, und waren bis zur Konstanz von Schmp., UV-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum gereinigt.

**Photochemische Versuche:** In allen Fällen wurde jeweils 1,00 g Amin (II, III resp. IV) in 1700 ml Cyclohexan unter Luftzutritt und kräftigem Rühren 40 Std. mit einer Hg-Hochdruck-Tauchlampe (Typ Hanau TQ 150) bestrahlt. Zur Verfolgung der Reaktion nahm man in Abständen von 5 Std. Proben und untersuchte sie UV-spektroskopisch. Nach Ende der Reaktion (40 Std.) wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer unter Vakuum vollständig entfernt, wobei 0,97 g Rückstand anfielen. Gewogene Mengen der Rückstände wurden dünnschichtchromatographisch (Adsorbens: Kieselgel/Fertigfolie Polygam SIL N—HR UV<sub>254</sub>; Macherey u. Nagel; Fließmittel: Benzol-Hexan 1:1) aufgetrennt, die Zonen mit den  $R_f$ -Werten der jeweils erwarteten Carbazole mit einer abgemessenen Menge Benzol (Uvasol/Merck) eluiert und die Fluoreszenzspektren der Lösungen an einem Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter (Schichttiefe: 1 cm) vermessen. Für das

gesamte Analysenverfahren wurde für das aus II resp. III. erwartete Benzo[a]- resp. Benzo[c]carbazol durch entsprechende Eichmessungen die Nachweisgrenze bestimmt (0,1% im eingesetzten Rückstand). Zur Kontrolle wurden die 40 Std. belichteten Lösungen vor dem Abtreiben des Lösungsmittels quantitativ UV-spektroskopisch vermessen. Nach beiden Methoden ließen sich bei dem photochemischen Experiment mit II und III keine Carbazole nachweisen, wohl aber das Ausgangsmaterial. Bei IV wurde die Bildung von Dibenzo[c,g]carbazol (V) in einer Ausbeute von 18% d. Th. beobachtet. Analoge Ergebnisse erhielt man, wenn bei den photochemischen Experimenten ein polares Lösungsmittel (n-Propanol) verwendet wurde. Dibenzo[c,g]carbazol (V), Benzo[a]- und Benzo[c]-carbazol sind photochemisch stabil.

**Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren:** Zur Messung der Spektren diente ein Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter, im Falle der Phosphoreszenzmessungen unter Verwendung eines Aminco-Keirs-Phosphorskops. Die Mehrzahl der Spektren wurde zusätzlich und mit übereinstimmenden Ergebnissen an einem Hitachi-Perkin-Elmer-Fluoreszenzspektrometer MPF-2A aufgenommen.

**Quantenausbeuten:** Zur Bestimmung der Fluoreszenzausbeuten (in Cyclohexan, 23 °C) von II, III und IV wurden die Fluoreszenzspektren der drei Amine sowie von Anthracen an Lösungen gleicher Extinktion bei der Anregungswellenlänge vermessen. Zur Auswertung wurden die Registrierkurven in bekannter Weise<sup>12</sup> in Energiespektren umgezeichnet, die Flächen unter den Spektren durch Planimetrieren bestimmt und auf die bekannte Quantenausbeute des Anthracens<sup>13</sup> bezogen.

**Phosphoreszenzlebensdauern:** Die Abklingzeitmessungen wurden, wie bei l.c.<sup>14</sup> beschrieben, durchgeführt.

Der eine von uns (F. F.) dankt der A. v. Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung. Der andere (M. Z.) dankt den Herren K. Bullik (spektroskopische Messungen) und D. Kampf (präparative Arbeiten) für wertvolle experimentelle Hilfe.

<sup>1</sup> C. A. Parker u. W. J. Barnes, *Analyst* **82**, 606 [1957].

<sup>2</sup> K. H. Grellmann, G. M. Sherman u. H. Linschitz, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1881 [1963]; H. Linschitz u. K. H. Grellmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 303 [1964]; K. H. Grellmann, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **73**, 827 [1969]; E. W. Förster u. K. H. Grellmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 634 [1972]; E. W. Förster u. K. H. Grellmann, *Chem. Phys. Letters* **14**, 536 [1972]; E. W. Förster, K. H. Grellmann u. H. Linschitz, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3108 [1973]; G. Fischer, E. Fischer, K. H. Grellmann, H. Linschitz u. A. Temizer, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6267 [1974].

<sup>3</sup> Th. Wolff, Dissertation, Göttingen 1975.

<sup>4</sup> W. Lamm, W. Jugelt u. F. Pragst, *J. prakt. Chem.* **317**, 284 [1975].

<sup>5</sup> E. W. Förster, Dissertation, Stuttgart 1971.

<sup>6</sup> M. Zander u. W. Franke, *Chem. Ber.* **99**, 2449 [1966].

<sup>7</sup> W. Carruthers, *Chem. Comm.* **1966**, 272.

<sup>8</sup> J. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York 1965.

<sup>9</sup> M. Zander, unveröffentlichte Messungen.

<sup>10</sup> F. Fratev, *J. Mol. Structure* **30**, 217 [1976].

<sup>11</sup> O. E. Polansky u. F. Fratev, *Chem. Phys. Letters* **37**, 602 [1976].

<sup>12</sup> O. Dann u. P. Nickel, *Liebigs Ann. Chem.* **667**, 101 [1963].

<sup>13</sup> J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, John Wiley, London 1970.

<sup>14</sup> M. Zander, *Phosphorimetry*, Academic Press, New York 1968.