

Kurze Mitteilungen

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Complex dielectric constant of binary mixtures of polar and unpolar organic liquids at 24 GHz*

Abstract

For a number of binary mixtures of nonpolar and polar solvents the complex electric susceptibility has been measured at 24 GHz. Both real and imaginary parts of the susceptibility are given as a function of the molar fraction of the polar component for the following binary systems: cyclohexane-tetrahydrofuran, cyclohexane-carbon disulfide, benzene-tetrahydrofuran, benzene-dioxane, carbontetrachloride-tetrahydrofuran, carbontetrachloride-dioxane.

It is found that the real part of the susceptibility follows a simple linear additive law over the whole concentration range. For the imaginary part no simple additive property could be found, although at low concentrations the expected linear behavior is observed.

Some of the binary mixtures investigated may be of use in ESR spectroscopy at K-band frequencies.

Introduction

Complex electric susceptibility data of pure organic liquids at K band and higher frequency are rather limited at present; compilations of data have been given by HARVEY¹, MORENO², LANDOLT-BÖRNSTEIN³ and others. Much of the body of modern data has been published by SMYTH in an elaborate series of papers, most of which consider dielectric relaxation of polar molecules in dilute solutions. In a recent paper⁴ SMYTH has reported results

on the dielectric behavior of binary mixtures of polar nonassociative liquids, which were analysed in terms of two different Debye type relaxation processes attributed to the molecules of both components. The relative weight of the two relaxation processes were found to approximate the molar fractions.

In this paper we report results of the measurement of the complex susceptibility of binary mixtures of organic liquids at room temperature, with one component being polar. Measurements at a fixed frequency of 23.80 ± 0.04 GHz were made in order to study the dependence of the susceptibility on the concentration of the polar component.

Most of the binary mixtures, chosen for this study might be useful as solvents for ESR spectroscopy at K band frequency; in this band choice of a suitable solvent is rather critical with respect to dielectric losses, which strongly influence the spectrometer's sensitivity.

Experimental Section

The investigated mixtures are collected in Table I. The pure liquids used for preparation of the mixtures were analytical grade⁵.

Measurement of the electric susceptibility was made by a cavity-method described elsewhere⁶, using a high resolution ESR spectrometer⁷.

* Received January 21, 1969.

¹ A. F. HARVEY, *Microwave Engineering*, Academic Press, New York 1963, chapter 6, p. 233.

² TH. MORENO, *Microwave Transmission Data*, Dover Publications Inc., New York 1958, chapter 12, p. 201.

³ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, Teil 6: *Elektrische Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin 1959.

⁴ E. FOREST, and C. P. SMYTH, *J. Physic. Chem.* 69 (1965) 1302.

⁵ Merck or Fluka manufacture.

⁶ Z. HANIOTIS, and Hs. H. GÜNTARD, *J. Appl. Phys. Math. (ZAMP)*, submitted for publication.

⁷ P. SCHMID, and Hs. H. GÜNTARD, *J. Appl. Phys. Math. (ZAMP)* 17 (1966) 404.

In principle the method consists in a direct measurement of the resonance curves of the cavity loaded with the empty and filled sample tube. The complex susceptibility $\chi_e = \chi_e' + i\chi_e''$ is then obtained through a second order perturbation theory from frequency shift $\delta\omega/\omega$ and Q factor deterioration $\delta(1/Q)$ of the cavity resonance by a coaxial cylindrical sample contained in a thin walled quartz tube.

In most cases sample tubes of approx. 2 mm i.d. and 0.2...0.3 mm wall thickness were used in a silvered brass cavity with $2R = H = 16.2$ mm and $Q = 5000$. The frequency of the VFO (Hewlett Packard D608) was measured with a hp524C counter. Since the brass cavity was not thermostated any thermal drift effects on its resonance frequency were minimized by displaying the quadrature part of the microwave bridge output signal with 50 Hz sweep modulation on the CRO. The frequency difference of the extremal points of the cavity's dispersion curve was then measured directly by using the VFO's frequency marker pips. It should be pointed that the accuracy of the procedure used in these measurements critically depends on a tight and accurate adjustment of the sample tube in the cavity. Use of a brass cavity may introduce noticeable deterioration of precision of the measurement of $\delta\omega/\omega$ and therefore of χ_e' owing to thermal drift of ω . The measurement of Q and χ_e'' respectively is much less effected however. Relative errors of measurement are estimated 2% for the real and less than 5% for the imaginary part of the susceptibility.

Results

In table II both components $\chi_e' = \epsilon' - 1$ and $\chi_e'' = \epsilon''$ of the binary systems 1 to 6 (Table I) are represented as a function of the molar fraction x of the polar compo-

Table I. Binary mixtures

Nr.	Nonpolar component	Polar component	Max. x
1	cyclohexane	tetrahydrofuran (THF)	0.5
2	cyclohexane	carbon-disulfide (CS ₂)	1.0
3	benzene	THF	0.5
4	benzene	1,4-dioxane	1.0
5	CCl ₄	THF	0.4
6	CCl ₄	dioxane	1.0

Table II. Complex electric-susceptibility of binary mixtures. 22°C, 23.80 GHz

Mixture	1		2		3		4		5		6	
	χ_e'	$10^3 \chi_e''$										
0.000	1.04	0.7	1.04	0.7	1.28	2.1	1.28	2.1	1.24	6.8	1.24	6.8
0.030	1.18	20.2	—	—	1.50	22.01	—	—	1.36	54.5	—	—
0.050	1.29	37.0	1.06	4.8	1.63	128	1.29	9.4	1.45	95.0	1.26	10.6
0.060	—	—	—	—	1.67	142	—	—	1.57	116	—	—
0.070	1.30	67.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.080	—	—	—	—	1.77	170	—	—	1.62	156	—	—
0.100	1.40	80.0	1.10	9.3	1.78	177	1.30	12.8	1.65	170	1.27	12.6
0.150	1.59	135	—	—	2.06	255	1.30	15.6	1.69	217	1.28	14.8
0.200	1.74	162	1.15	11.0	2.23	305	1.30	17.1	1.95	251	—	—
0.300	2.21	242	1.21	12.2	2.58	320	1.32	18.4	2.33	298	1.30	19.6
0.400	2.66	277	1.28	12.5	2.76	365	—	—	2.73	335	1.32	20.4
0.500	3.21	305	1.34	13.1	3.15	378	1.34	20.1	—	—	—	—
0.650	—	—	—	—	—	—	1.35	20.8	—	—	1.36	20.9
0.800	—	—	1.50	13.5	—	—	1.37	21.2	—	—	—	—
1.000	—	—	1.64	13.8	—	—	1.39	21.4	—	—	1.39	21.4

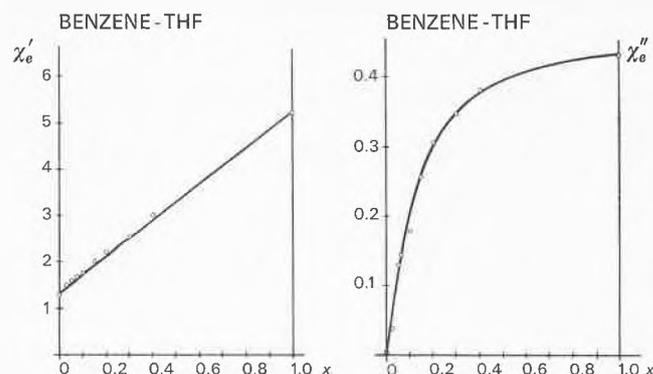


Fig. 1. Real and imaginary part of the electric susceptibility of the mixture Benzene-THF as function of the THF-concentration

nent. In some cases the measurements could not be extended throughout the whole domain, $0 \leq x \leq 1$, owing to high deterioration of the Q of the cavity at high concentrations of the polar component.

Fig. 1 as a representative example shows the dielectric behavior of the pair benzene-tetrahydrofuran in the concentration range $0 \leq x \leq 0.5$.

Discussion

As it may be seen, from the results, the real part of the electric susceptibility follows approximately a simple law of mixing of the type $\chi_e' = \sum x_i \chi_{e_i}'$, where the χ_{e_i}' are the real parts of the electric susceptibility, viz.

$$\chi_e'(x) = \chi_{e_1}' + (\chi_{e_2}' - \chi_{e_1}')x \quad (1)$$

This relation allows extrapolation to very low x values, where the measurement may become inaccurate owing to increase of relative error of $\delta\omega$ and $\delta(1/Q)$.

For the imaginary part $\chi_e''(x)$ of the systems considered in this paper no simple law of mixing seems to exist. At

low molar fractions of the polar component χ_e'' increases nearly linearly with x but at higher concentration ($x > 0.10$) strong deviations from linearity occur as a rule. The linear part is predicted by theory⁸, but the behavior at higher concentrations is strongly influenced by molecular interactions in the liquid.

At first sight this difference of the concentration dependence of χ_e' and χ_e'' seems rather surprising. SMYTH *et al.*⁴ found that 1-bromo naphthalene-benzene and 1-chloronaphthalene-benzene mixtures admit a Debye type representation of the complex dielectric constant with a single relaxation time, however these workers did not investigate the concentration dependence of ϵ' and ϵ'' . If the method of interpretation of these authors for nonpolar-polar systems is applied to mixtures 1...6, one would like to represent the observed concentration dependence of ϵ' and ϵ'' by

$$\epsilon'(x, \omega) = 1 + \chi_e'(x, \omega) = \epsilon(x, \infty) + \frac{\epsilon(x, 0) - \epsilon(x, \infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2')$$

$$\epsilon''(x, \omega) = \chi_e''(x, \omega) = [\epsilon(x, 0) - \epsilon(x, \infty)] \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2'')$$

If further on the linear mixing law observed for ϵ' is assumed to hold for $\epsilon(0)$ and $\epsilon(\infty)$, we obtain by comparison

$$\begin{aligned} \epsilon'(x, \omega) &= \epsilon_1(\infty) - [\epsilon_2(\infty) - \epsilon_1(\infty)] x \\ &+ \frac{\epsilon_1(0) - \epsilon_1(\infty) + [\epsilon_2(0) - \epsilon_2(\infty) - \epsilon_1(0) + \epsilon_1(\infty)] x}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ &= \epsilon_2'(\omega) + [\epsilon_2'(\omega) - \epsilon_1'(\omega)] x, \end{aligned} \quad (3')$$

$$\begin{aligned} \epsilon''(x, \omega) &= \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} [\epsilon_1(0) - \epsilon_1(\infty)] \\ &+ [\epsilon_2(0) - \epsilon_2(\infty) - \epsilon_1(0) + \epsilon_1(\infty)] x. \end{aligned} \quad (3'')$$

If (3') is to hold, then $1 + \omega^2 \tau^2$ has to be constant in the full concentration range. From the nonlinear behavior i.e. of ϵ'' we are then lead to conclude that the relaxation time τ depends markedly on x . Similar con-

clusions may be derived from the results obtained by SMYTH⁴ for halonaphthalene-benzene mixtures.

No simple way could be found to explain the χ_e'' concentration dependence in the basis of a Debye model. In this case $\tau = 4\pi\eta a^3/kT$, from which a values $\leq 1.2 \text{ \AA}$ would follow. Such unphysically small relaxation radii are common in the Debye model. In addition none of the many empirical formulae for the viscosity of binary mixtures⁹ was found to give the qualitatively correct behavior of the x -dependence of τ_2 . This finding supports SCHALLAMACH'S¹⁰ suggestion, that the relaxation process may involve relatively large clusters of polar molecules in the higher concentration ranges.

Acknowledgment

We wish to express our gratitude to Sandoz Inc., Basel, for generous financial support of this work. Furthermore one of us (Z.H.) acknowledges gratefully a stipend granted by the Swiss federal Government, Department of the Interior.

Zusammenfassung

Die komplexe elektrische Suszeptibilität von binären Mischungen polarer und unpolarer organischer Flüssigkeiten wurde bei 22°C und 24 GHz gemessen. Sowohl Real- als Imaginärteil der Suszeptibilität sind als Funktionen des Molenbruchs der polaren Komponente der Mischungen Cyclohexan-Tetrahydrofuran, Cyclohexan-Schwefelkohlenstoff, Benzol-Tetrahydrofuran, Benzol-Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff-Tetrahydrofuran, Tetrachlorkohlenstoff-Dioxan.

Es wird gezeigt, daß der Realteil der Suszeptibilität über den ganzen Konzentrationsbereich ein einfaches lineares Additivitätsgesetz befolgt.

Dagegen ließ sich für den Imaginärteil keine einfache Additivität finden, obgleich bei niedrigen Konzentrationen der polaren Komponente des erwartete lineare Grenzgesetz beobachtet wird.

Einige der untersuchten binären Mischungen können als Lösungsmittel für ESR bei K-Bandfrequenzen verwendet werden.

Z. HANIOTIS and Hs. H. GÜNTARD

Physical Chemistry Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology, 8006 Zürich (Switzerland)

⁸ C.P. SMYTH, *Dielectric Behaviour and Structure*, McGraw Hill, New York 1955, p. 63.

⁹ J.R. PARTINGTON, *Advanced Treatise of Physical Chemistry*, Longmans, London 1955, Vol. II, p. 119.

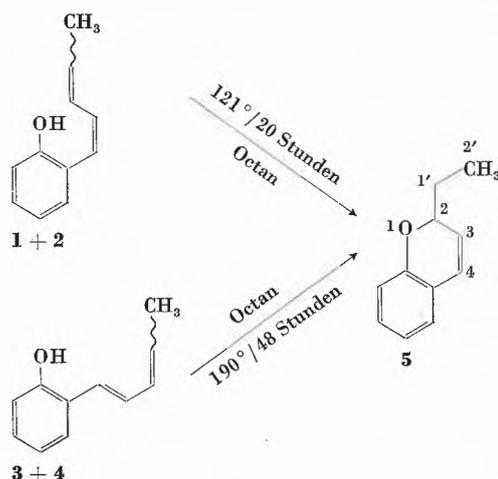
¹⁰ A. SCHALLAMACH, *Trans. Faraday Soc.* 42A (1946) 180.

Aromatische [1,7]-sigmatropische H-Verschiebungen in *o*-(Buta-1,3-dienyl)-phenolen¹

Summary

cis-o-(Penta-1,3-dienyl)-phenols (**1** und **2**) and their *trans*-isomers (**3** und **4**) on heating in octane at 121° and 190° respectively cyclise to 2-ethyl Δ^3 -chromene (**5**). *cis-o*- and *trans-o*-(Buta-1,3-dienyl)-phenols show the same behaviour and give 2-methyl Δ^3 -chromene. It is shown by deuterium labelling that the cyclisation of the phenols is induced by aromatic [1,7] and [1,5] sigmatropic H-shifts.

Umsetzung des Natriumsalzes von Salicylaldehyd mit Triphenylcrotylphosphoniumbromid (*trans-cis*-Gemisch) in Dimethylformamid bei 0° nach E. E. SCHWEIZER *et al.*² liefert ein Gemisch von *cis,trans*-, *cis,cis*-, *trans,trans*- und *trans,cis-o*-(Penta-1,3-dienyl)-phenol (**1**, **2**, **3**, **4**). Durch Chromatographie an Kieselgel lassen sich zwei Isomergemische (A und B) erhalten, wobei A aus **1** und **2** im Verhältnis 7 : 3 und B aus **3** und **4** im Verhältnis 7 : 3 besteht. Das A-Gemisch zeigt im IR-Spektrum eine schwache Bande bei 985 cm⁻¹, wohingegen das B-Gemisch eine starke Bande bei 985 cm⁻¹ (*trans*-R-CH=CH-CH=CH-R)³ aufweist*. Bei 20stündigem Erhitzen auf 121° in der 100fachen Menge Octan lagert sich das Gemisch A quantitativ in 2-Äthyl- Δ^3 -chromen (**5**) (M⁺ 160 [13%], M⁺ - 28 [11%], M⁺ - 29 [100%]) um, wohingegen das *trans*-Gemisch B erst bei 48stündigem Erhitzen auf 190° in der 100fachen Menge Octan quantitativ in **5** umgewandelt wird**.



* Alle beschriebenen Verbindungen zeigten korrekte IR-, NMR- und MS-Spektren.

** Nach E. E. SCHWEIZER *et al.*² soll **5** bei 110° Basen-katalysiert, in einer Michael-artigen Zyklisierung nur aus *cis-o*-(Penta-1,3-dienyl)-phenol (**1** und/oder **2**) gebildet werden. Die entsprechenden *trans*-Verbindungen (**3** und/oder **4**) sollen keine Reaktion zeigen.

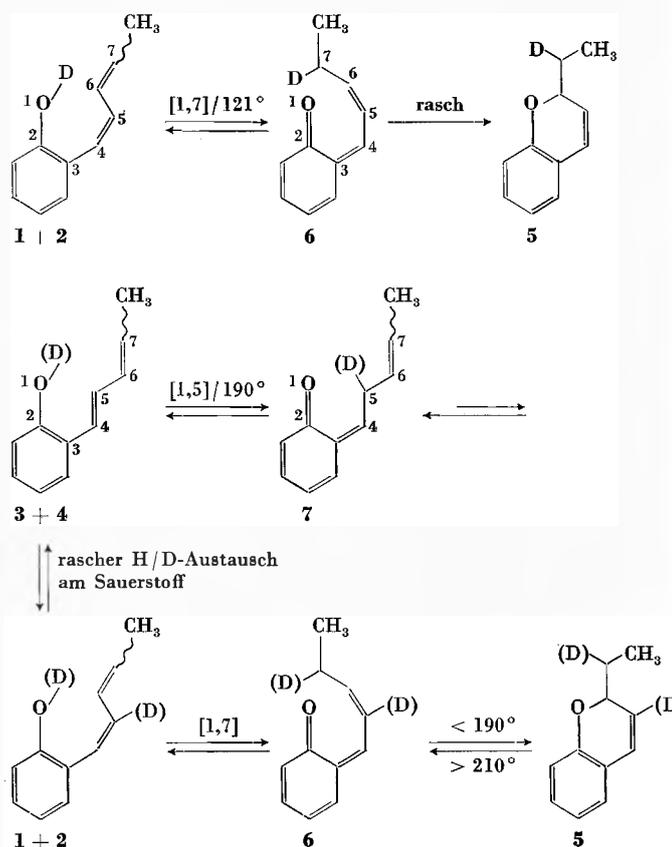
¹ Teilweise vorgetragen am Symposium über «Orbital Symmetry Correlations in Organic Reactions», Cambridge, 7. bis 9. Januar 1969, und an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Neuenburg, 15. Februar 1969.

² E. E. SCHWEIZER und C. J. BERNINGER, *Chem. Comm.* 1965, 92; E. E. SCHWEIZER, E. T. SHAFER, C. T. HUGHES und C. J. BERNINGER, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2907.

³ L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London 1962.

Dasselbe thermische Verhalten zeigen *cis*- und *trans*-(Buta-1,3-dienyl)-phenol, die 2-Methyl- Δ^3 -chromen bilden.

Zur Abklärung des Mechanismus dieser neuartigen, aromatischen Zyklisierungsreaktion wurden die O-deuterierten Phenole in Octan erhitzt. Das *cis*-Gemisch A ergibt hierbei **5**, das laut NMR-Spektrum spezifisch 1 D in der 1'-Stellung der Äthylseitenkette enthält (MS: M⁺ + 2 [3%], M⁺ + 1 [7%], M⁺ 160 [5%], M⁺ - 28 [11%], M⁺ - 29 [100%]). Das *trans*-Phenolgemisch B liefert beim Erhitzen auf 190° in Octan **5**, das 0,5 D in 1'-Stellung der Äthylseitenkette und 0,4 D in 3-Stellung des Chromenringes inkorporiert hat (MS: M⁺ + 2 [6%], M⁺ + 1 [11%], M⁺ 160 [10%], M⁺ - 28 [57%], M⁺ - 29 [100%]).



Das Chromen **5**, erhalten aus dem deuterierten *cis*-Phenolgemisch A, zeigt unter den Umlagerungsbedingungen des B-Gemisches keine D-Verteilung. Erst 66stündiges Erhitzen auf 210° in Octan führt zu einer spezifischen D-Verteilung zwischen der 1'-Stellung der Seitenkette und der Stellung 3 des Chromenringes. Die Versuchsergebnisse stehen mit dem aufgeführten Reaktionsschema im Einklang, das durch aromatische [1,5]-

und [1,7]-sigmatropische H-Verschiebungen und Elektrozyklisierungen gekennzeichnet ist.

Aromatische [1,5]-sigmatropische H-Verschiebungen wurden in unserem Laboratorium auch an *o*-Vinylphenolen^{1,4} beobachtet. Die Zyklisierung 6 → 5 ist durch Beispiele an aliphatischen^{5,6} und aromatischen Systeme⁷ belegt. Die beschriebenen Reaktionen werden von uns weiter untersucht.

Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. Wir danken Frau cand. chem. H. REGEL-WILD für experimentelle Mitarbeit.

R. HUG, H.-J. HANSEN und H. SCHMID

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

⁴ H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

⁵ E. N. MARVELL, G. CAPLE, TH. A. GOSINK und G. ZIMMER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 619.

⁶ P. SCHISSLER, H. L. CHIA und CHR. SUTER, *Tetrahedron Letters* 1968, 5747.

⁷ J. B. FLANNERY jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 5660, Fußnote 46.

Untersuchungen zur Photochemie von 2-Methylindazol*

Summary

The photochemical isomerization of 2-methylindazole to 1-methylbenzimidazole is investigated with respect to the dependence of the quantum yield from wavelength of excitation, solvent, temperature and concentration. Theoretical considerations based on the change of bond orders upon excitation lead us to the assumption that the reaction starts from the lowest excited singlet-state. This is compatible with the results of experiments using sensitizers and quenchers.

Die Photoisomerisierung von 2-Methylindazol zu 1-Methylbenzimidazol wurde von H. TIEFENTHALER, W. DÖRSCHELN, H. GÖTH und H. SCHMID¹ erstmals beschrieben. Wir haben uns zur Aufgabe gestellt, den Mechanismus dieser Reaktion näher zu untersuchen.

Das Photoprodukt, 1-Methylbenzimidazol, entsteht in hoher Ausbeute, und sein Absorptionsspektrum unterscheidet sich deutlich vom Absorptionsspektrum des 2-Methylindazol (Abb. 1). Im Bereich zwischen 300 und 325 m μ kann der Reaktionsverlauf sehr gut durch Messung der optischen Dichte der bestrahlten Probe verfolgt werden. In Abb. 2 ist die Veränderung der Absorptionskurve einer 2-Methylindazolprobe im Laufe der Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe (Philips HPK 125 W im Abstand 35 cm) dargestellt. Wir bestimmten die Quantenausbeute, definiert als die Zahl der 2-Methylindazolmoleküle, die auf irgendeine Weise reagiert haben, dividiert durch die Zahl der vom 2-Methylindazol absorbierten Lichtquanten, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Die Zahl der eingestrahnten Lichtquanten wurde mit dem Ferrioxalat-Aktinometer bestimmt.

Die Quantenausbeute der Reaktion von 2-Methylindazol in Cyclohexan ist innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Wellenlänge (Tabelle 1). Mit Stickstoff-, Argon- oder Sauerstoffgas gesättigte Lösungen reagieren

Tabelle 1. Quantenausbeute für die Abnahme von 2-Methylindazol in Cyclohexan bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht (Raumtemperatur)

Wellenlänge m μ	265	297	302
Quantenausbeute φ	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,01

praktisch gleich, d. h. der gelöste Sauerstoff beeinflusst die Reaktion nur unwesentlich. Auch bei zehnmal größerer Konzentration von 2-Methylindazol und gleicher optischer Dichte der Probe verläuft die Reaktion gleich. Dies deutet auf eine monomolekulare Reaktion hin.

Tabelle 2 enthält die Resultate bezüglich der Lösungs- mittelabhängigkeit der Reaktion. Während in *n*-Hexan, Cyclohexan, Diäthyläther und Dioxan die Reaktion fast gleich schnell verläuft, ist sie in Äthanol und Wasser rund zweimal langsamer. In sauren wässrigen Lösungen (*pH*-Wert ≤ 3) ist die Isomerisierung nicht mehr zu beobachten. Es findet hier beim Bestrahlen eine andere Reaktion statt, deren Produkt oder Produkte wir nicht kennen.

Tabelle 2. Photoreaktionsgeschwindigkeit von 2-Methylindazol während der ersten zwei Minuten der Reaktion bei Raumtemperatur, bezogen auf die Lösung in *n*-Hexan (Fehler ± 5%)

	1-mm-Küvette		10-mm-Küvette	
	$c \sim 10^{-3}$	$\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$	$c \sim 10^{-4}$	$\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$
			Lösung mit N ₂ oder Ar gesättigt	Lösung mit O ₂ gesättigt
<i>n</i> -Hexan			1,00	
Cyclohexan	1,05		1,00	1,09
Diäthyläther	0,99		0,96	
Dioxan			1,02	1,16
Äthanol	0,52		0,52	
Wasser			0,58	

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 15. Februar 1969, Neuchâtel.

¹ H. TIEFENTHALER, W. DÖRSCHELN, H. GÖTH und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2244–58.

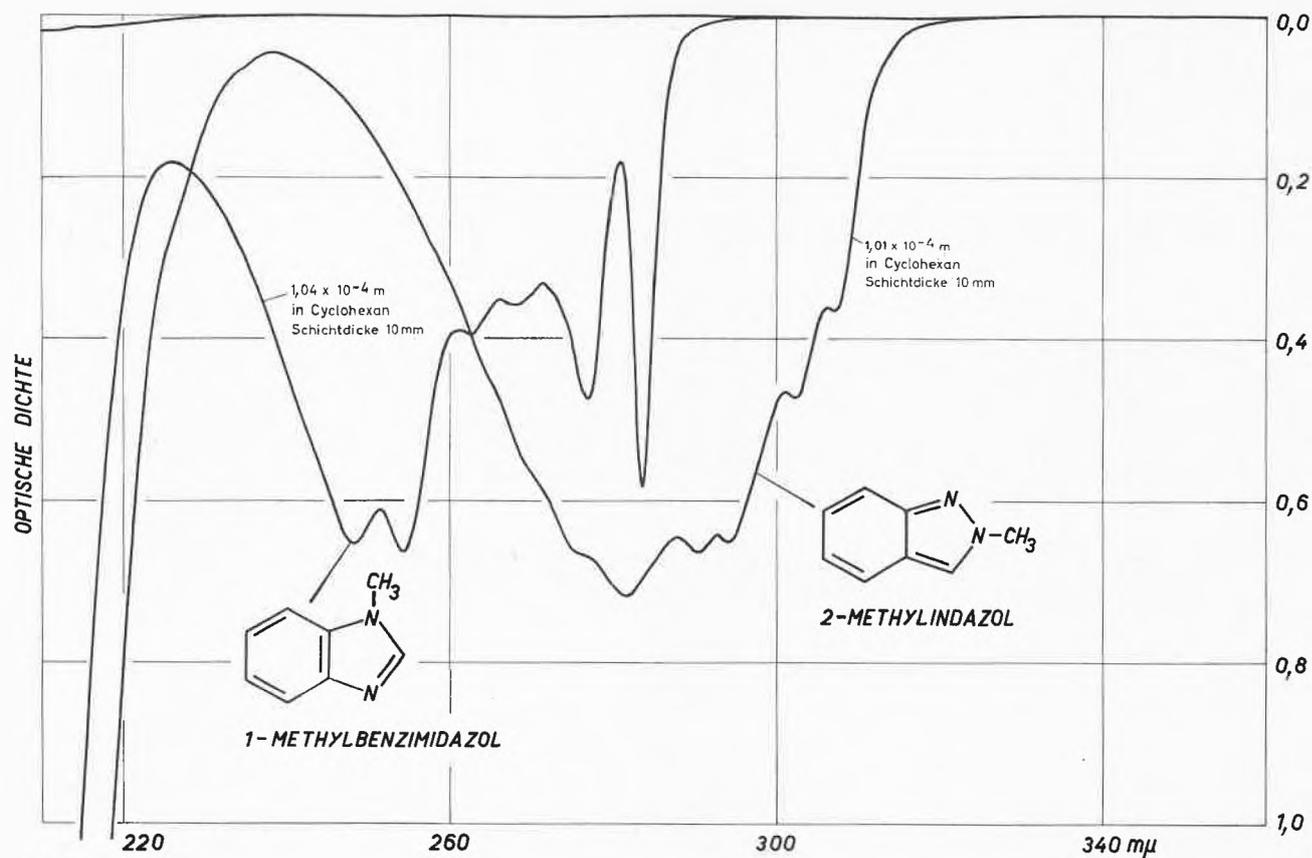


Abb. 1

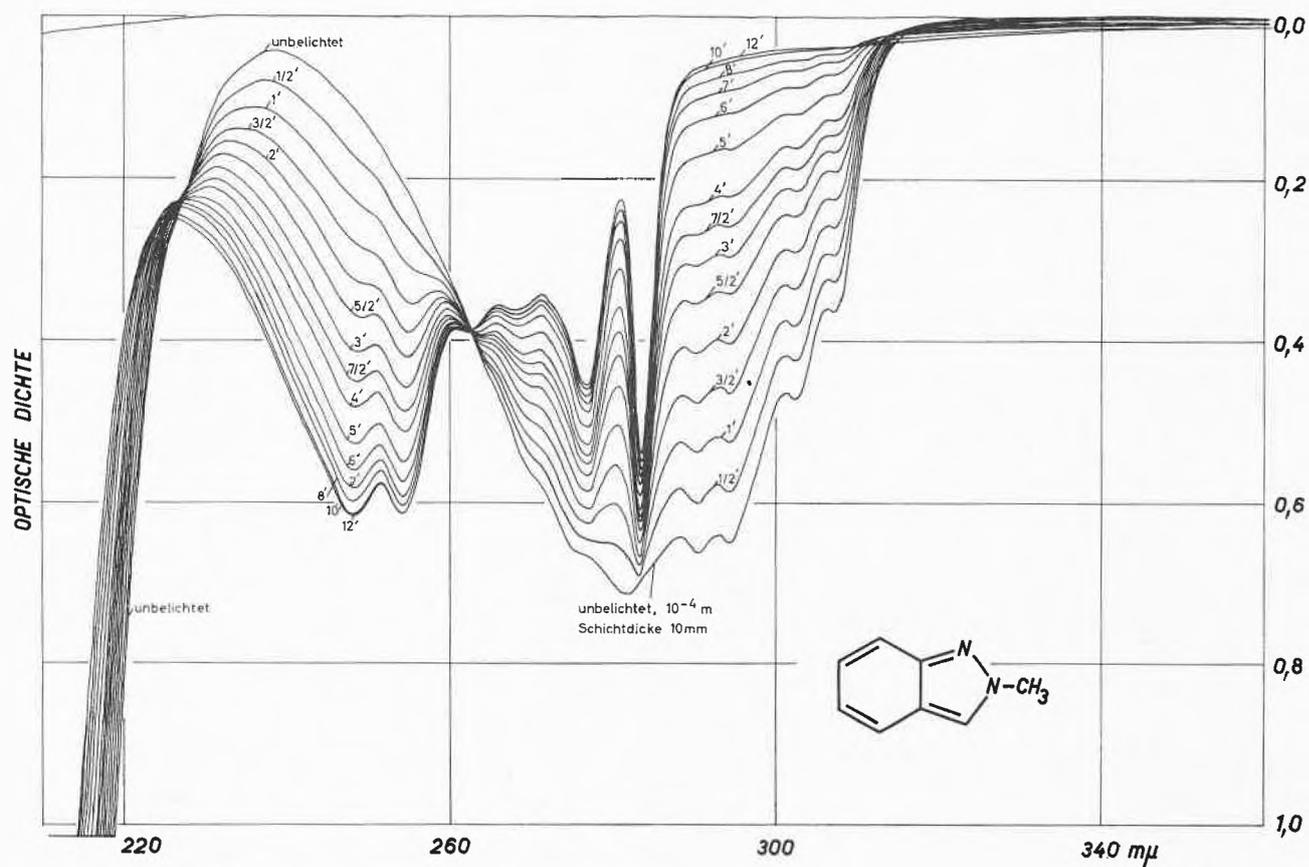


Abb. 2. Photoisomerisierung von 2-Methylindazol in Cyclohexan

Die Quantenausbeute ist auch von der Temperatur der bestrahlten Probe abhängig (Abb.3). Da die Reaktion in kristallisiertem Cyclohexan bei 0°C noch gut zu beobachten ist, kann der Einfluß der Viskosität nicht wesentlich sein. Bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff findet in Gläsern keine Isomerisierung mehr statt. Man findet aber auch nur sehr wenig Phosphoreszenz-emission (deutlich unter 1%), welche unter Umständen auch von einer Verunreinigung herkommen könnte.

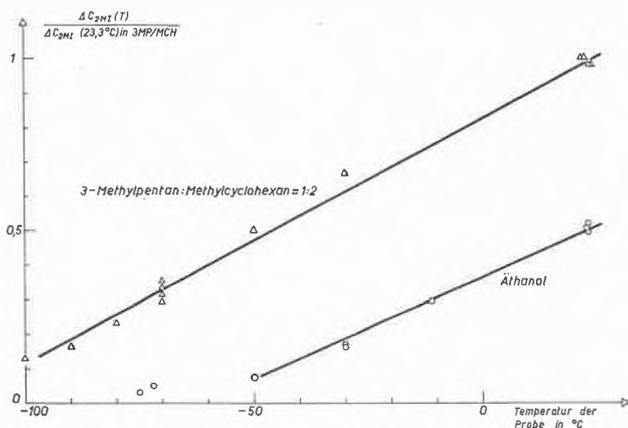


Abb.3. Temperaturabhängigkeit der Photoreaktionsgeschwindigkeit von 2-Methylindazol während der ersten Minute der Reaktion

Ob die Reaktion vom ersten angeregten Singulett- oder Triplettzustand ausgeht, ist immer noch ungewiß. Versuche, die Reaktion zu sensibilisieren oder zu quenchen, verliefen bisher ohne Erfolg. Allerdings kann das Molekül möglicherweise vom ersten Triplettzustand aus so schnell reagieren, daß die Begegnung mit einem Quencher-Molekül, auch bei hohen Konzentrationen, im Mittel wesentlich später erfolgt als die Reaktion aus dem Triplettzustand.

Wir haben die Bindungsordnungen im Grundzustand und im ersten angeregten Singulett- und Triplettzustand nach der Methode von PARISER, PARR und POPLÉ berechnet. Dabei sind auch die Resonanzintegrale zwischen nicht benachbarten Atomen berücksichtigt worden. Wird eine Bindungsordnung zwischen zwei Atomen größer, so kann das Molekül im ersten Moment nach der Anregung Energie gewinnen, wenn sich die beiden Atome nähern. Der Energiegewinn bei einer gegebenen kleinen Verrückung ist proportional dem Produkt aus der Änderung der Bindungsordnung und dem Betrag des Resonanzintegrals zwischen den beobachteten Atomen. Diese Produkte sind in Abb.4 für den tiefsten angeregten Singulettzustand und in Abb.5 für den tiefsten Triplettzustand eingezeichnet. Im ersten angeregten Singulettzustand von 2-Methylindazol wird Energie frei, wenn die Bindungen 2-8, 2-9 und 1-3 kürzer, die Bindungen 2-1 und 2-3 länger werden. Das ist aber nur

möglich, wenn die planare Struktur des Fünfrings gestört wird. Über einen solchen nicht mehr ebenen Übergangszustand könnten dann die Atome Nr.1 und 3 sowie die Atome Nr.2 und 9 miteinander gebunden werden.

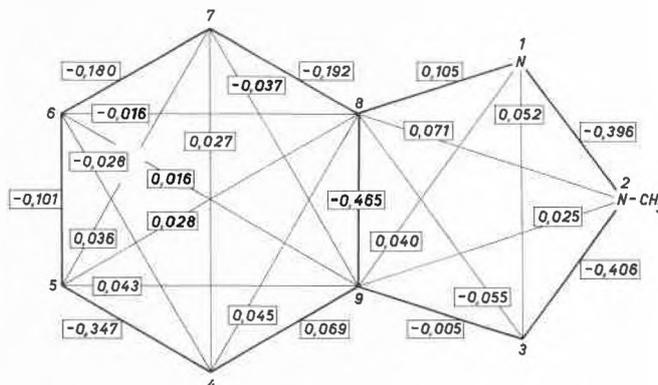


Abb.4. Änderung der Bindungsordnung ΔP_{ij} ($S_0 \rightarrow S_1$), multipliziert mit dem Betrag des Resonanzintegrals $|\beta_{ij}|$

Im tiefsten Triplettzustand nimmt die Energie auch ab, wenn die Bindungen 2-8, 2-9 und 1-3 kürzer werden. Die N-N-Bindung wird dagegen nicht geschwächt. Die Erklärung der Atomumstellung aus dem Triplettzustand aufgrund unserer Vorstellungen und Rechnungen ist dabei nicht möglich.

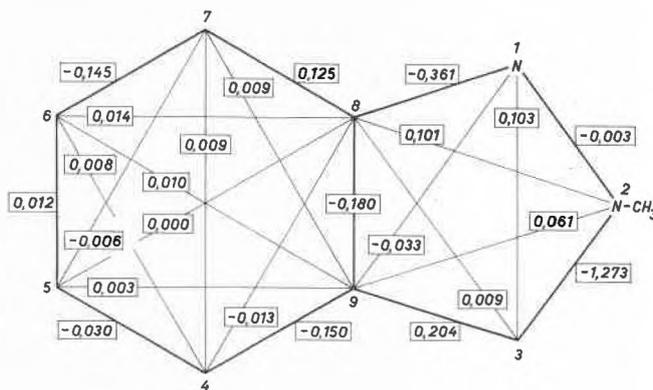


Abb.5. Änderung der Bindungsordnung ΔP_{ij} ($S_0 \rightarrow T_1$), multipliziert mit dem Betrag des Resonanzintegrals $|\beta_{ij}|$

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

J. P. DUBOIS und H. LABHART

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich