

The features of mass-spectra of molecules are discussed. From field-emission sources very simple spectra are obtained giving information about molecular mass and empirical formula. Fragment-spectra from electron impact sources show essentially the structure-sensitive unimolecular decay-mechanisms of excited molecular ions. Correlation of these data with an empirical thermodynamic interpretation of preferred decay-modes offers a powerful tool for the elucidation of molecular constitution. Typical examples of hydrocarbons, ketones, anhydrides and amino-acids are given. A juxtaposition of electron-impact- and high-frequency-spark-spectra reveals the generally more complex structure of the latter. On the other hand, thermolytically unstable amino-acids can be handled by the spark source whereas they must be esterified to yield usable electron impact spectra. The theoretical approaches for the understanding of fragmentation reactions are discussed.

High resolution spectra offer the advantage of much more detailed knowledge about the fragmentation mechanism. Their main purpose is, however, to obtain the accurate mass of parent ions and fragments from which the empirical formula can be deduced directly.

Inorganic high-temperature mass-spectrometry has been an active field for the last decade. It has provided insight into the complex nature of gaseous particles in thermal equilibrium with condensed phases. Besides thermochemical data on dissociation and solid-vapour-equilibria are secured.

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

145. Experimentelle und theoretische Untersuchung der angeregten Elektronenzustände einiger substituierter Benzole¹⁾

von H. Labhart und G. Wagnière

(22. IV. 63)

1. Einleitung. – Die Spektren substituierter Benzole sind in der letzten Zeit Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen²⁾³⁾ gewesen. Der Vergleich der Resultate der Theorie beschränkte sich bisher hauptsächlich auf die direkt aus den Spektren ablesbaren Merkmale, d. h. Banden-Lage und -Intensität. Die Richtung der Übergangsmomente und die bei der Anregung erfolgende Veränderung der Ladungsverteilung konnten bisher kaum im Zusammenhang mit experimentellen Daten

¹⁾ Teilweise vorgetragen an der Frühjahrsversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft in Basel am 23. Februar 1963.

²⁾ A. K. CHANDRA, J. Amer. chem. Soc. *83*, 4177 (1961); J. E. BLOOR, Canad. J. Chemistry *39*, 2256 (1961); B. J. McCLELLAND, Trans. Faraday Soc. *57*, 2073 (1961); K. FUKUI, M. MOROKUMA & T. YONEZAWA, Bull. chem. Soc. Japan *34*, 1178 (1961); A. F. TERPUGOVA, Dokl. Mezhvuz. Nauch. Konf. po Spektroskopii Tomskii Univ. *1960*, 131; Chem. Abstr. *56*, 8176g (1962); R. GRINTER & E. HEILBRONNER, Helv. *45*, 2496 (1962); I. FISCHER-HJALMARS, Referat, International Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Tokyo 1962.

³⁾ J. N. MURRELL, in Symposium on Status of Quantum Chemistry in the Interpretation of Organic Chemistry, Tetrahedron Suppl. *1963* (im Druck).

diskutiert werden. Die Beobachtung von Lösungen polarer aromatischer Molekeln unter dem Einfluss eines angelegten elektrischen Feldes⁴⁾⁵⁾ ermöglicht jetzt die Bestimmung der Richtung von Übergangsmomenten in bezug auf das Dipolmoment wie auch der Dipolmomentänderung bei Anregung in verschiedene höhere Elektronenzustände. Die letztgenannte Eigenschaft, welche sich auch aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionswellenlänge⁶⁾ und aus der elektrischen Fluoreszenz-polarisation⁷⁾ ermitteln lässt, kann als Charakteristikum der Ladungsverteilung im angeregten Zustand zum Vergleich mit der Theorie herangezogen werden.

Es ist bekannt, dass einfache Modelle, wie zum Beispiel das HÜCKEL'sche, nicht genügen, um mehrere Eigenschaften einer Molekel zugleich in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen. Besonders bei der Berechnung von Ladungsverteilungen ist die Anwendung von Näherungen, welche die Elektronenwechselwirkung explicite berücksichtigen, eine Notwendigkeit.

Da die Ladungsverteilung im tiefsten angeregten Singulett- oder Triplett-Zustand möglicherweise als Kriterium für die Photoreaktivität einer Substanz herangezogen werden kann, ist die Kenntnis dieser Eigenschaft von allgemeinem Interesse.

Wir versuchten deshalb, als Vorbereitung für die Behandlung grösserer Molekeln, zunächst die Eigenschaften der π -Elektronensysteme einiger mono- und di-substituierter Benzole möglichst vollständig und in möglichst guter Näherung zu berechnen, und gleichzeitig die Spektren dieser Substanzen experimentell soweit zu untersuchen, dass ein eingehender Vergleich mit der Theorie möglich wird.

2. Messungen. – Sofern die Dipolmomente im Grundzustand grösser als $2D$ waren, haben wir bei den in dieser Arbeit betrachteten Molekeln ausser dem Absorptionsspektrum auch den elektrisch induzierten Dichroismus von Lösungen gemessen⁸⁾. Dadurch war es möglich, die Richtung der Momente der Übergänge im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich experimentell festzulegen. Die mit der Anregung verbundenen Dipolmomentänderungen konnten für verschiedene Übergänge aus der Bandenverschiebung im elektrischen Feld ermittelt werden.

Die Messergebnisse werden im Abschnitt 4 mit den Resultaten verglichen.

3. Berechnungen. – Die Grundlage unserer Berechnungen bildet die Näherung von PARISER & PARR⁸⁾ und POPLE⁹⁾, wobei die Einelektronenfunktionen nach dem Verfahren von NESBET¹⁰⁾ und ROTHAN¹¹⁾ für den Grundzustand «self consistent» gemacht wurden. Ausgehend von diesem System von Basisfunktionen haben wir angeregte π - π^* -Zustände unter Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung

4) W. KUHN, H. DÜHRKOP & H. MARTIN, *Z. physikal. Chem.* **B45**, 121 (1940); W. LIPTAY & J. CZEKALLA, *Z. Elektrochem.* **65**, 721 (1961); J. CZEKALLA & G. WICK, *ibid.* **65**, 727 (1961); H. LABHART, IV. Internat. Kongress über Molekülspektroskopie, Bologna 1959, in *Advances in molecular Spectroscopy*, Ed. A. MANGINI, Vol. I, 255 (1962); H. LABHART, *Helv.* **44**, 447 (1961).

5) Zusammenfassender Bericht: H. LABHART, in *Symposium on Status of Quantum Chemistry*, Tetrahedron Suppl. **1963** (im Druck).

6) E. LIPPERT, *Z. Elektrochem.* **61**, 962 (1957).

7) J. CZEKALLA, *Z. Elektrochem.* **64**, 1221 (1960).

8) R. PARISER & R. G. PARR, *J. chem. Physics* **21**, 466, 767 (1953).

9) J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).

10) R. K. NESBET, *Proc. Roy. Soc. A* **230**, 312 (1955).

11) C. C. J. ROTHAN, *Rev. mod. Physics* **23**, 69 (1951).

zwischen den neun energetisch tiefsten, einfach angeregten Elektronenkonfigurationen behandelt. Abgesehen von der Energie und den Komponenten des Übergangsmomentes ermittelten wir die Ladungsverteilung in den angeregten Zuständen aus den durch Konfigurationswechselwirkung erhaltenen Mischfunktionen (siehe Anhang). Da die nichtbindenden Elektronen der Heteroatome nicht in die PARISER-PARR-Rechnungen einbezogen wurden, macht die Abschätzung der bei $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen entstehenden π -Elektronenverteilung eine besondere Rechnung notwendig. Wir werden darauf in einer späteren Arbeit zurückkommen.

Bei derartigen Rechnungen ist die geschickte Wahl von Atom- und Wechselwirkungsparametern sehr wichtig. Wir gingen dabei wie folgt vor:

1. Im Ausdruck für das COULOMB-Integral α_p des p -ten Atomrumpfes

$$\alpha_p = - (I_p + P_p) - \sum_{q \neq p} \gamma_{pq} \cdot Z_q$$

fassten wir die Summe von Ionisierungsenergie I_p und Eindringungsintegral P_p in einem anpassbaren Parameter I'_p zusammen. Wir achteten jedoch darauf, dass die Differenz des empirisch angepassten I'_p und des aus Atomspektren bestimmten I_p die Grössenordnung der Eindringungsintegrale nicht übersteigt. Die γ_{pq} , welche die COULOMB-Energie eines π -Elektrons auf dem Atom p mit einem solchen auf Atom q im Abstand r_{pq} bezeichnen, werden für Wechselwirkungen bis zum übernächsten Atom als anpassbare Parameter betrachtet, deren absolute und relative Werte jedoch mit ihrer physikalischen Bedeutung verträglich sein sollen. Für grössere Abstände benützen wir ungeachtet der Art der Atome p und q die Werte von BESSIS & CHALVET¹²⁾, welche schliesslich für grosse Abstände in eine $1/r_{pq}$ -Abhängigkeit einmünden. Z_q bedeutet die Ladung des q -ten Atomrumpfes. Die Werte der Austauschintegrale β werden ebenfalls als freie Parameter betrachtet.

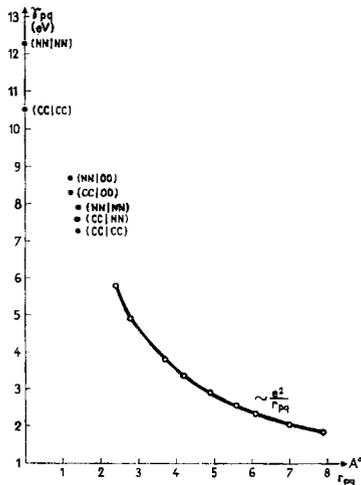


Fig. 1. COULOMB-Integrale γ_{pq}

¹²⁾ G. BESSIS & O. CHALVET, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 251, 2712 (1960).

2. Die eingeführten freien Parameter werden durch Berechnung von Molekülfragmenten wie >C=C< , >C=O , $-\text{NO}_2$ und , deren Spektren bekannt sind, so festgelegt, dass in diesen Fällen die optischen Elektronenanregungsenergien, die Ionisationsenergien und, wo Heteroatome vorhanden sind, auch die π -Dipolmomente mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Der auf diese Weise ermittelte Satz von Parametern ist aus Tabelle I und aus Figur 1 zu entnehmen. Die Werte von Tabelle II veranschaulichen den erreichten Grad der Übereinstimmung mit dem Experiment.

Es ist nun möglich, grössere Molekeln aus diesen Fragmenten «aufzubauen», indem die festgesetzten Atom- und Banden-Parameter verwendet werden. Die neu hinzukommenden Wechselwirkungskonstanten zwischen Atomen verschiedener Fragmente unterliegen keinen grossen Unsicherheiten, und ihre Werte beeinflussen das Endresultat nicht sehr empfindlich. Diese Methode ist somit derjenigen der «Molecules in molecules»²¹⁾ darin ähnlich, dass grössere Molekeln durch Kopplung von Fragmenten mit bekannten Spektren berechnet werden. Sie unterscheidet sich davon aber darin, dass hier die Kopplung der Fragmente auf Atom-Atom-Wechselwirkungen zurückgeführt werden, während dort die Fragmente soweit als möglich ohne Zurückgreifen auf Atom-Parameter in die Rechnung gezogen werden.

NEBET hat für die numerische Berechnung der SCF-MO's im Grundzustand, ihrer Energieeigenwerte und der Wechselwirkungsintegrale $[ij/kl]$ zwischen Ein-elektronen MO's ein Maschinenprogramm geschrieben, welches er uns zur Verfügung stellte. Die Rechnungen wurden teilweise auf der IBM 7090 der IBM FRANCE, auf der IBM 709 des CERN und der IBM 704 des CENTRE DE MÉCANIQUE ONDULATOIRE APPLIQUÉE, Paris, durchgeführt. Die Berechnung der angeregten Zustände durch Konfigurationswechselwirkung, ihrer Übergangsmomente, Ladungsverteilungen und Dipolmomente erforderte die Aufstellung eines zusätzlichen FORTRAN-Programmes, welches auf der IBM 1620 des Rechenzentrums der Universität Basel verwendet wurde.

4. Resultate. – In diesem Abschnitt werden die Resultate der Berechnungen den Ergebnissen der Messungen gegenübergestellt.

In den Figuren ist jeweils die Absorptionskurve stark ausgezogen. Auf Grund der Messungen des Dichroismus im elektrischen Feld kann diese in verschieden polarisierte Komponenten zerlegt werden. Absorptionsbanden, deren Polarisationsrichtung einen Winkel von weniger als $54,8^\circ$ mit dem Dipolmoment im Grundzustand einschliesst, geben positiven Dichroismus. Sie sind als dünne durchlaufende Linien eingezeichnet. Die unterbrochenen Linien zeigen Banden an, deren Polarisation einen grösseren Winkel als $54,8^\circ$ mit dem Dipolmoment einschliesst. Falls die möglichen Polarisationsrichtungen nicht durch die Symmetrie der Molekel gegeben sind, wird die experimentell ermittelte Richtung angeschrieben.

Die vertikalen Balken veranschaulichen die berechneten Banden-Lagen und -Intensitäten. Ihre Höhe ist proportional dem berechneten f -Wert. Bezüglich der Darstellung der Polarisationsrichtung gelten dieselben Regeln wie bei den experimentellen Banden. Die Zuordnung zwischen beobachteten und berechneten Übergängen wird durch entsprechende römische Zahlen angedeutet.

Die π -Elektronendichten sind in Tausendsteln der Elektronenladung eingetragen. Negative Zahlen bedeuten Elektronenüberschuss.

²¹⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS & J. N. MURRELL, Proc. phys. Soc. (London) *A 68*, 601 (1955).

4.1. *Dimethylanilin* (Fig. 2). Die experimentelle Absorptionskurve stammt von KLEVENS & PLATT²²⁾. Das Dipolmoment im Grundzustand dieser Molekel ist zu klein, um eine Beobachtung des Dichroismus und der Bandenverschiebung im elektrischen Feld zu ermöglichen. Der Vergleich beschränkt sich deshalb auf die Banden-Lagen und -Intensitäten. Die Übereinstimmung ist so gut, dass die Zuordnung der beobachteten Banden zu den theoretischen Resultaten kaum in Frage steht.

Die berechnete Polarisation des langwelligsten Überganges steht senkrecht zum Dipolmoment der Molekel. Anhand gruppentheoretischer Betrachtungen der Substituenten-Einflüsse kam PETRUSKA²³⁾ zum selben Ergebnis.

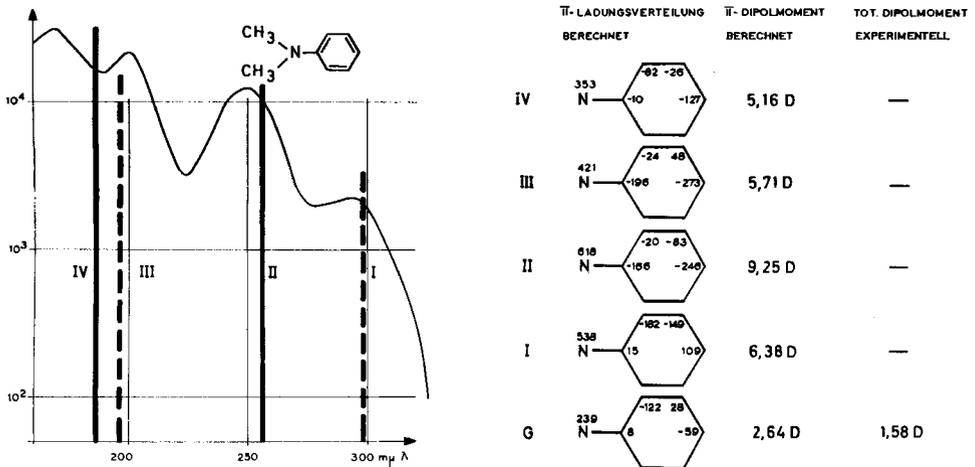


Fig. 2. UV.-Absorptionsbanden, Ladungsverteilungen und Dipolmomente von Dimethylanilin

Es fällt auf, dass das aus der π -Ladungsverteilung berechnete Dipolmoment im Grundzustand erheblich grösser ist als das totale experimentell gefundene. Dieser Unterschied kann wohl zum Teil damit erklärt werden, dass das σ -Moment der C-N-Bindung antiparallel zum π -Moment der Molekel steht. Im Anregungszustand I sind die *ortho*- und *meta*-Stellungen stark negativ geladen, während dies im Grundzustand in geringerem Masse für die *ortho*- und *para*-Stellungen zutrifft. Die übliche Hypothese, wonach elektrophile Substitution bevorzugt an Atomen mit hoher π -Elektronendichte auftritt, bewahrheitet sich beim Anilin bekanntlich für den Grundzustand. Entsprechend würde man erwarten, dass bei einer photochemischen elektrophilen Zweitsubstitution von Dimethylanilin vorwiegend *ortho*- und *meta*-Produkte auftreten. MURRELL³⁾ hat durch Vergleich der Spektren von Anilin, 2-Aminopyridin, 3-Aminopyridin und 4-Aminopyridin die mit Anregung I und II verbundene Änderung der Ladungsdichte auf den Ringatomen abgeschätzt. Unsere Resultate sind in Tabelle III mit seinen Daten verglichen. MURRELL weist auch darauf hin, dass nach der Methode der «Molecules in molecules» der Übergang II im wesentlichen als intramolekularer «Charge transfer» zu verstehen ist. Auch unsere Berechnungen ergeben, dass bei die-

²²⁾ H. B. KLEVENS & J. R. PLATT, Technical Report 1953–1954, Laboratory of molecular Structure and Spectra, Univ. of Chicago, S. 145.

²³⁾ J. PETRUSKA, J. chem. Physics **34**, 1111, 1120 (1961).

Tabelle III. Änderung der Elektronendichte bei Anregung

		Übergang I			Übergang II			
		<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	
MURRELL ³⁾	a)	Anilin	0,07	0,10	-0,11	0,01	0,06	0,11
	b)	Anilin	0,07	0,08	-0,13	0	0,11	0,06
diese Arbeit		Dimethylanilin	0,06	0,18	-0,17	-0,10	0,11	0,18

a) Aus dem Vergleich der Spektren ermittelt

b) Nach der Methode «localized orbital with LE-CT mixing» berechnet

sem Übergang am meisten Ladung vom Stickstoff-Atom in den Ring fließt, was auch in dem entsprechend grossen Dipolmoment zum Ausdruck kommt. Die für Dimethylanilin berechnete Ionisationsenergie von 7,10 eV vergleichen wir mit dem an Anilin gemessenen Wert von 7,70 eV²⁴⁾. Es ist bekannt, dass Methylgruppen an π -Elektronen-Systemen die Ionisationsenergie erniedrigen. 7,70 eV setzen somit eine obere Grenze für die Ionisationsenergie von Dimethylanilin.

4.2. Nitrobenzol (Fig. 3). Die berechneten Übergänge II und III lassen sich auf Grund ihrer Lage, Intensität und Polarisation gut den eingezeichneten kurzwelligen zwei Absorptionsbanden zuordnen. Die schwache, in Richtung des Dipolmomentes polarisierte Bande I hat nach MURRELL²⁵⁾ wahrscheinlich $n\text{-}\pi^*$ -Charakter. Auch finden wir keinen theoretischen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang, welchem sie zugeordnet werden könnte. Ihre Polarisation parallel zum Dipolmoment lässt sich verstehen, wenn man annimmt, das sie infolge einer Torsions-Schwingung der NO_2 -Gruppe um die C-N-

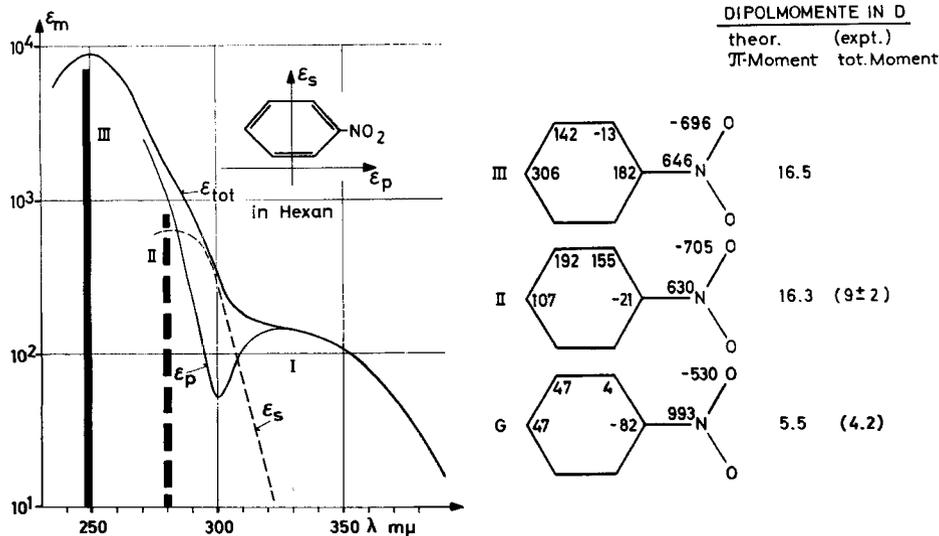


Fig. 3. UV.-Absorptionsbanden, Ladungsverteilungen und Dipolmomente von Nitrobenzol

24) K. WATANABE & J. R. MOTTL, J. chem. Physics 26, 1773 (1957).

25) J. N. MURRELL, persönliche Mitteilung.

Bindung vibronisch erlaubt wird. Unsere numerischen Resultate und Zuordnungen stimmen mit denjenigen von PEACOCK²⁶⁾ nicht überein. Auf Grund der Polarisationsmessungen erweist sich seine Deutung des Nitrobenzol-Spektrums als nicht haltbar.

Die Verlagerung von Elektronen aus dem Ring auf die Nitrogruppe ist bei den Übergängen II und III ungefähr gleich stark. Die sich dabei ergebende Ladungsverteilung im Ring ist aber deutlich verschieden.

Soweit der Vergleich der berechneten π -Dipolmomente mit experimentellen totalen Momenten möglich ist, scheinen wir durch unsere Parameterwahl die Elektro-negativität der Nitrogruppe etwas zu überschätzen. Die Ionisationsenergie ergibt sich zu 10,51 eV. Der experimentelle Wert beträgt 10,15 eV²⁷⁾.

4.3. Nitrosobenzol (Fig. 4). Ähnlich wie beim Nitrobenzol finden wir bei den zwei tiefsten π - π^* -Übergängen vergleichbar starke Elektronenverlagerung vom Ring zum Substituenten. Im Übergang III ändert sich hingegen die Ladung der Nitrosogruppe und damit auch das Dipolmoment nur wenig. Die berechnete Ionisationsenergie beträgt 9,81 eV. Ein experimenteller Wert ist uns nicht bekannt.

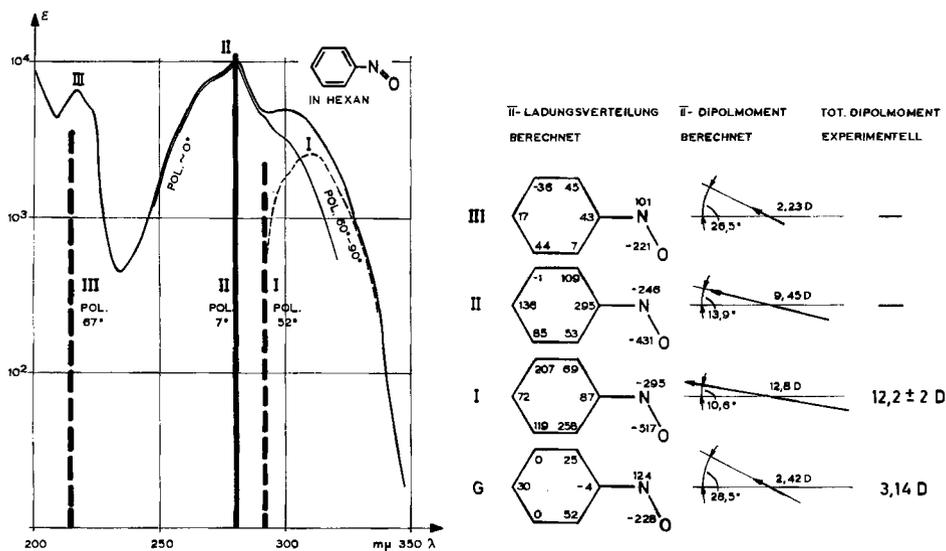


Fig. 4. UV-Absorptionsbanden, Ladungsverteilungen und Dipolmomente von Nitrosobenzol

4.4. Benzaldehyd (Fig. 5). Bei der Bande I handelt es sich wohl unbestritten um einen n - π^* -Übergang. Die Zuordnung der theoretischen Übergänge II und III zu den entsprechend bezeichneten Banden ist auf Grund der Banden-Lage, -Intensität und -Polarisation gewährleistet. Die berechneten π -Dipolmomente dieser Zustände stimmen gut mit den beobachteten überein. Dies lässt vermuten, dass auch die angegebenen Ladungsverteilungen der Wirklichkeit nahe kommen. Da die Molekel sehr rasch in den tiefer gelegenen n - π^* -Singulett- oder -Triplettzustand übergehen wird²⁸⁾,

²⁶⁾ PEACOCK, Proc. physic. Soc. 78, 460 (1961).

²⁷⁾ J. D. MORRISON, J. chem. Physics 19, 1305 (1951).

²⁸⁾ M. KASHA, Radiation Research, Suppl. 2, 243 (1960).

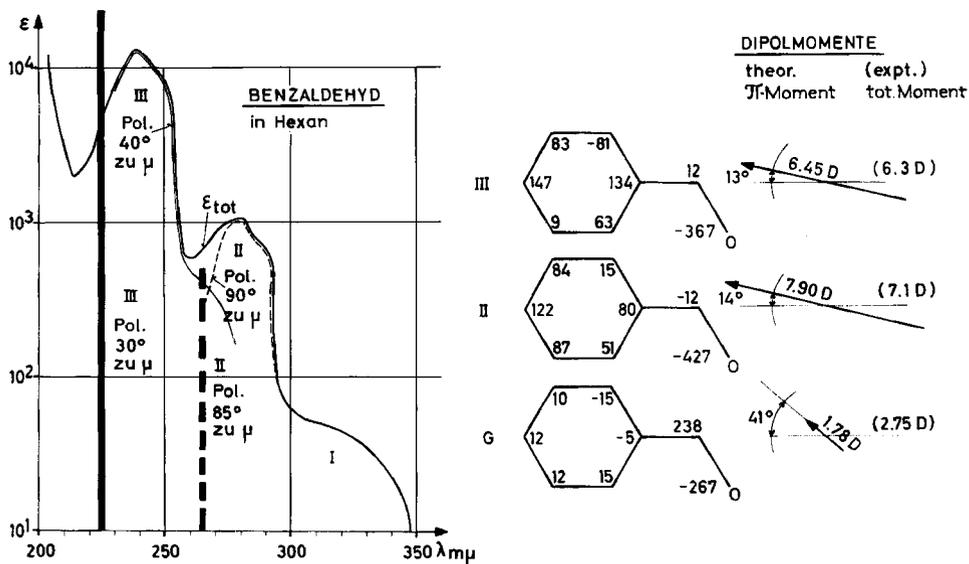


Fig. 5. UV.-Absorptionsbanden, Ladungsverteilungen und Dipolmomente von Benzaldehyd

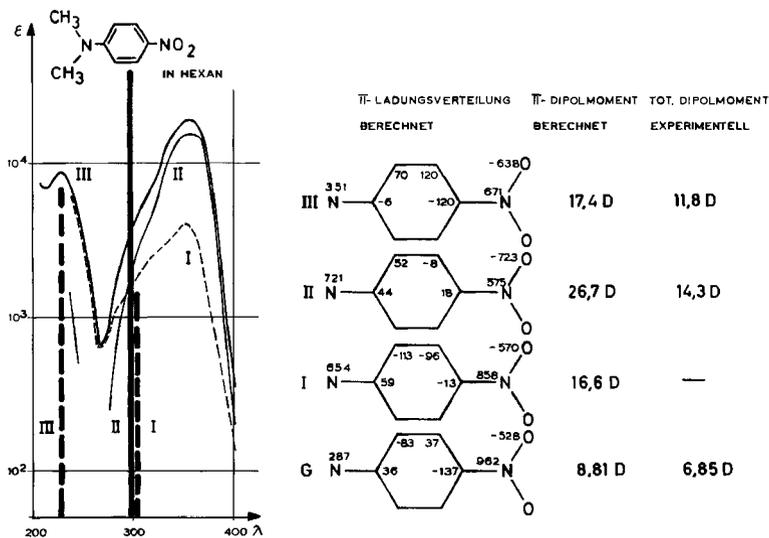


Fig. 6. UV.-Absorptionsbanden, Ladungsverteilungen und Dipolmomente von p-Nitro-dimethylanilin

hat es jedoch keinen Sinn, daraus Voraussagen über die Photoreaktivität ableiten zu wollen. Die berechnete und experimentelle Ionisationsenergie betragen beziehungsweise 9,58 eV und $9,63 \pm 0,09$ eV²⁹⁾.

4.5. p-Nitro-dimethylanilin (Fig. 6). Aus den Messungen des Dichroismus geht hervor, dass die langwelligste Absorptionsbande aus einer starken, parallel zum Dipol-

²⁹⁾ R. I. REED & M. B. THRONLEY, Trans. Faraday Soc. 54, 949 (1958).

moment polarisierten und einer schwachen, querpolarisierten Teilbande zusammengesetzt ist. Die Berechnung liefert dasselbe Resultat, wobei allerdings die Übergangsenergie um 0,5 eV zu hoch liegt. Wie beim Nitrobenzol sind die berechneten π -Dipolmomente gegenüber den beobachteten Werten zu gross. Es zeigen sich folgende wesentliche Ladungsverschiebungen: Beim Übergang I vom Amino-N in den Ring, beim

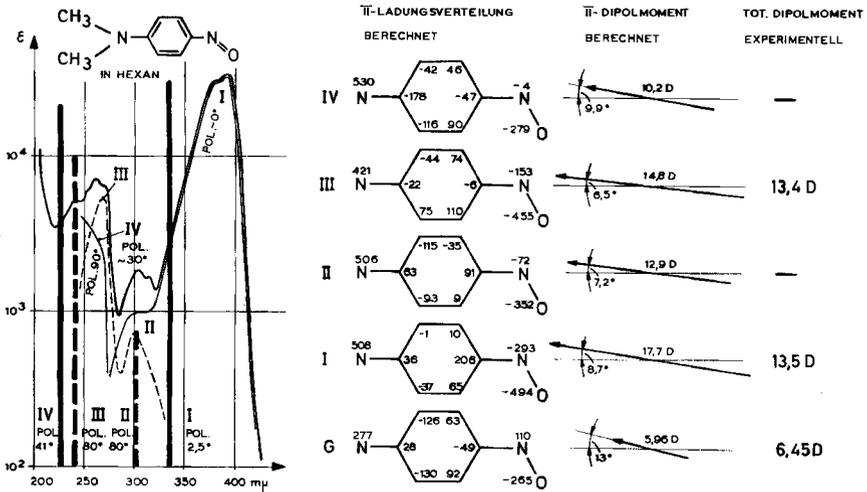


Fig. 7. UV.-Absorptionsbanden, Ladungsverteilungen und Dipolmomente von p-Nitroso-dimethylanilin

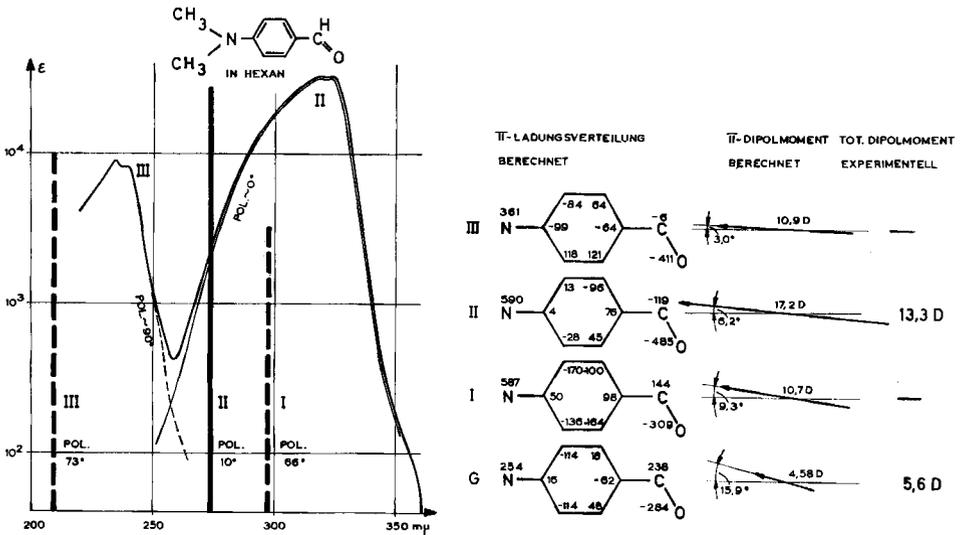


Fig. 8. UV.-Absorptionsbanden, Ladungsverteilungen und Dipolmomente von p-Dimethylaminobenzaldehyd

Übergang II vom Amino-N in die Nitrogruppe, beim Übergang III vom Ring in die Nitrogruppe. Die berechnete Ionisationsenergie beträgt 8,24 eV.

4.6. *p*-Nitroso-dimethylanilin (Fig. 7). Abgesehen vom Übergang IV sind die Zuordnungen zwischen Experiment und Theorie eindeutig. Bei Betrachtung der Ladungsverteilungen fällt auf, dass mit allen beobachteten π - π^* -Übergängen I, II und III eine Ladungsverschiebung vergleichbarer Grösse ($\approx 1/4$ Elektron) von der Amino- zur Nitroso-Gruppe verbunden ist. Im Sinne der Näherung «Molecules in molecules» bedeutet dies, dass die Grenzform $D^+ = \text{C}_6\text{H}_4 = A^-$ zu allen drei angeregten Zuständen in ähnlicher Stärke beiträgt. Die Ionisationsenergie wurde zu 7,61 eV berechnet.

4.7. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (Fig. 8). Die berechneten Übergänge II und III liegen gegenüber den beobachteten beträchtlich zu kurzweilig. Die Zuordnung ist jedoch auf Grund der Übereinstimmung in Intensität und Polarisationsrichtung wahrscheinlich gerechtfertigt. Den theoretischen Übergang I fanden wir experimentell um 330 $m\mu$ angedeutet. Die Messgenauigkeit reichte aber nicht aus, um die Existenz dieser ca. 10mal schwächeren querpolarisierten Absorptionsbande sicherzustellen. Die langwelligste Absorptionsbande wurde daher in der Zeichnung nicht in Komponenten aufgeteilt. In Anbetracht der ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei Dimethylanilin und Benzaldehyd sind die Abweichungen bei *p*-Dimethylaminobenzaldehyd auffallend. Andererseits stehen Theorie und Experiment in bezug auf die Dipolmomente in verhältnismässig gutem Einklang. Dies erlaubt den Schluss, dass das gewonnene Bild der Ladungsverteilungen im wesentlichen zutrifft. Die berechnete Ionisationsenergie beträgt 7,61 eV.

5. **Diskussion.** – Wir stellten fest, dass bei allen untersuchten Molekeln die berechneten Übergangsenergien gegenüber den beobachteten nie zu tief, sondern immer eher zu hoch liegen. Diese Abweichungen sind bei den disubstituierten Molekeln grösser als bei den monosubstituierten. Eine mögliche Erklärung für diese Erscheinung besteht darin, dass der nach der SCF-Methode berechnete Grundzustand der wahren Energie entsprechend näher liegt als die mit beschränkter Konfigurations-Wechselwirkung ermittelten angeregten Zustände. Da bei der Variationsmethode die wahre Energie immer eine untere Grenze bildet, folgt, dass die berechneten Übergangsenergien zu gross werden. Je grösser die Zahl der Atome in der Molekel ist, desto höher wird die Eigenwertdichte. Die Vernachlässigungen, welche mit der Berücksichtigung der Wechselwirkung einer festen Zahl von Konfigurationen verbunden sind, fallen daher mit steigender Atomzahl mehr und mehr ins Gewicht. Dieser Nachteil sollte durch Berechnung der angeregten Zustände nach der «Open-shell-SCF-Methode»³⁰⁾ weitgehend zu beheben sein. Inwiefern auch der Einfluss der σ -Polarisation³¹⁾ berücksichtigt werden sollte, bleibt zu untersuchen. Für die Photoreaktivität können unter Umständen Ladungsverteilungen in Triplet-Zuständen massgebend sein. Wir haben Berechnungen der π - π^* -Triplet-Energien und -Ladungsverteilungen in Benzaldehyd und *p*-Aminobenzaldehyd ausgeführt. Die Bedeutung dieser Resultate wird aber erst im Vergleich mit entsprechenden Daten der $n \rightarrow \pi^*$ -Triplets diskutiert werden können.

³⁰⁾ C. C. J. ROOTHAAN, *Rev. mod. Physics* **32**, 179 (1960).

³¹⁾ J. M. PARKS & R. G. PARR, *J. chem. Physics* **32**, 1657 (1960); P. G. LYKOS & R. G. PARR, *ibid.* **24**, 1166 (1956); **25**, 1301 (1956).

Anhang

Berechnung des Dipolmoments und der Ladungsverteilung in angeregten Zuständen. Wir betrachten ein System von $2N$ π -Elektronen. Die SCF-Berechnung der Energie des Grundzustandes liefert uns einen Satz von ein-Elektronen-Wellenfunktionen:

$$\pi_i = \sum_w C_{iw} \varphi_w.$$

φ_w bezeichnet die $2p_z$ -Funktion des w -ten Atoms. Im Grundzustand sind die N tiefsten dieser π -Orbitale doppelt besetzt. Die Konfiguration, bei welcher ein Elektron aus dem höchsten besetzten ins tiefste unbesetzte Orbital übergetreten ist, schreiben wir beispielsweise, je nachdem ob es sich um ein Singulett oder ein Triplett handelt,

$$\psi_{N(N+1)}^{1,3} = (2N!)^{-1/2} \{ |\pi_1 \bar{\pi}_1 \pi_2 \bar{\pi}_2 \dots \pi_N \bar{\pi}_{N+1}| \pm |\pi_1 \bar{\pi}_1 \pi_2 \bar{\pi}_2 \dots \pi_{N+1} \bar{\pi}_N| \}.$$

Wir berücksichtigen die Wechselwirkung zwischen den $(K+1)^2$ verschiedenen Konfigurationen, die durch Anregung eines einzelnen Elektrons aus den Orbitalen $\pi_{N-K}, \pi_{N-K+1} \dots \pi_N$ in die Orbitale $\pi_{N+1}, \pi_{N+2} \dots \pi_{N+K+1}$ entstehen. (In unseren Berechnungen setzten wir $K=2$.) Ein angeregter Zustand α des π -Elektronen-Systems wird entsprechend als Linearkombination solcher Konfigurationsfunktionen beschrieben:

$$\Psi_\alpha = \sum_{i=N-K}^N \sum_{j=N+1}^{N+K+1} d_{ij}^\alpha \psi_{ij}.$$

Der Ausdruck für das Dipolmoment im Zustand α ,

$$\langle \alpha | \vec{M} | \alpha \rangle \equiv \langle \alpha | \sum_y e \vec{r}_y | \alpha \rangle = \sum_{ij,kl} d_{ij}^\alpha d_{kl}^\alpha \langle ij | \vec{M} | kl \rangle,$$

zerfällt in die folgenden Glieder:

$$\langle \alpha | \vec{M} | \alpha \rangle = A^\alpha + 2 \left[\sum_{m=N-K}^{N-1} \sum_{n=m+1}^N B_{mn}^\alpha + \sum_{r=N+1}^{N+K} \sum_{s=r+1}^{N+K+1} C_{rs}^\alpha \right];$$

wobei

$$A^\alpha = \sum_{i=N-K}^N \sum_{j=N+1}^{N+K+1} (d_{ij}^\alpha)^2 \vec{M}_{ij}. \text{ Wir setzen } \vec{M}_{ij} \approx \sum_w [Z_w - q_w + C_{iw}^2 - C_{jw}^2] \vec{r}_w,$$

$$B_{mn}^\alpha = \sum_{j=N+1}^{N+1+K} d_{mj}^\alpha d_{nj}^\alpha \vec{\mu}_{mn} \approx \sum_w \sum_{j=N+1}^{N+1+K} d_{mj}^\alpha d_{nj}^\alpha C_{mw} C_{nw} \vec{r}_w,$$

$$C_{rs}^\alpha = \sum_{i=N-K}^N d_{ir}^\alpha d_{is}^\alpha \vec{\mu}_{rs} \approx \sum_w \sum_{i=N-K}^N d_{ir}^\alpha d_{is}^\alpha C_{rw} C_{sw} \vec{r}_w.$$

$(Z_w - q_w)$ bezeichnet die freie Ladung auf Atom w im Grundzustand, $\vec{\mu}_{mn}$ das Übergangsmoment $\langle m | \vec{M} | n \rangle$ zwischen π_m und π_n , \vec{r}_w den Lagevektor des w -ten Atoms. Die Summation über w kann vor den gesamten Ausdruck für $\langle \alpha | \vec{M} | \alpha \rangle$ gesetzt werden und führt zu einer Gleichung der Form

$$\langle \alpha | \vec{M} | \alpha \rangle = \sum_w Q_w^\alpha \vec{r}_w.$$

Q_w^α lässt sich dementsprechend als freie Ladung auf Atom w im Zustand α auffassen.

Herr Prof. R. K. NESBET, IBM, San José, Calif., stellte uns in sehr zuvorkommender Weise sein SCF-Maschinenprogramm zur Verfügung. Von Herrn Dr. C. MOSER, CENTRE DE MÉCANIQUE ONDULATOIRE APPLIQUÉE, Paris, haben wir wertvolle Hilfe bei der Überwindung einiger mit den Berechnungen verbundenen Schwierigkeiten erhalten. Die Firma IBM gewährte uns im Rahmen ihres Fonds zur Förderung der Forschung einige Stunden Rechenzeit auf einer Maschine vom Typ 709. Die zu den Experimenten verwendeten sehr reinen Substanzen entstammen grösstenteils dem Laboratorium von Herrn Dr. H. H. BOSSHARD, CIBA. Herr W. HÜGIN hat die Messungen mit viel Geschick und grosser Sorgfalt ausgeführt. All diesen Helfern, ohne deren Mitwirkung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, sprechen wir unseren aufrichtigen Dank aus.

SUMMARY

The polarization of the lowest electronic transitions and dipole moments of the corresponding excited states are determined in a series of mono- and di-substituted benzene compounds by measurement of the electric dichroism. The molecules considered are benzaldehyde, nitrosobenzene, nitrobenzene, *p*-dimethylamino-benzaldehyde, *p*-nitroso-dimethylaniline, *p*-nitro-dimethylaniline. A discussion of aniline is also included, although the smallness of the dipole moment prohibits measurement of the electric dichroism. The experimental data are compared with semi-empirical calculations of the PARISER-PARR-POPLE type. Parameters are adjusted on molecular fragments. Ground state properties are determined using a SCF-program written by Prof. R. K. NESBET for the IBM 704 computer. Transition moments and energies, dipole moments and charge distributions in the excited states are obtained by diagonalizing the interaction matrix of the nine lowest singly excited configurations. The latter calculations were performed on an IBM 1620.

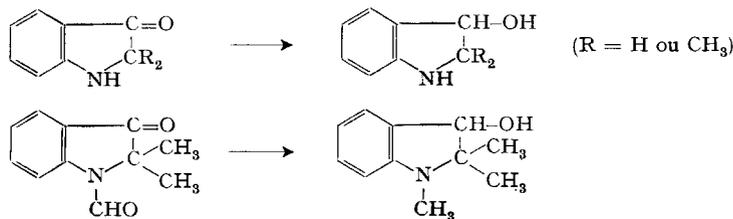
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT Basel,
Physikalische Laboratorien

146. De la constitution de quelques dérivés du méthyl-2-indoxyle¹⁾

par E. Giovannini, F. Farkas et J. Rosales

(22 IV. 63)

Nous avons décrit précédemment²⁾ trois hydroxy-3-indolines obtenues à partir des indoxyles correspondants par réduction catalytique ou au moyen de LiAlH_4 :



Désirant préparer aussi la méthyl-2-hydroxy-3-indoline nous avons, entre autre, essayé de synthétiser le méthyl-2-indoxyle.

a) *Essai de synthèse du méthyl-2-indoxyle par cyclisation réductrice de l'o-nitro-benzoyl-acétyle* (III). Selon KLOETZEL³⁾ la nitro-5-phényl-4-heptanone-2 (I), hydro-

¹⁾ Le contenu de ce mémoire a été présenté à l'Assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie à Scuol, le 8 septembre 1962 et un résumé a paru le 15 I 1963 dans *Chimia* 1963, p. 22. C'est seulement après cette date que nous avons eu connaissance d'un mémoire de A. HASSNER & M. J. HADDADIN, *J. org. Chemistry* 28, 224 (1963), dont les conclusions sont en parfaite concordance avec les nôtres.

²⁾ E. GIOVANNINI & TH. LORENZ, *Helv.* 40, 1553, 2287 (1957); 41, 113 (1958).

³⁾ M. C. KLOETZEL, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 2271 (1947).