

Elektrisches Moment und Struktur von Diphenylderivaten

Autor(en): **Bretscher, Egon**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **1 (1928)**

Heft V

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-109176>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Elektrisches Moment und Struktur von Diphenylderivaten

von Egon Bretscher.

(19. VI. 28.)

Inhalt: Um die räumliche Anordnung der beiden Benzolkerne des Diphenyls und einiger Para-disubstituierten Derivate desselben kennen zu lernen, wird deren elektrisches Moment bestimmt. Darstellungsweise der Präparate, Messmethode und Art der Berechnung werden angegeben. Ergebnis: pp'-Dichlor-, -Dibrom-, -Difluordiphenyl und Diphenyl selbst besitzen keines, das Diamido- und Dimethoxyderivat ein bedeutendes Moment.

Die Untersuchung der Struktur der Diphenylverbindungen hat durch die Behauptung KAUFLEER'S¹⁾, dass die beiden Phenylringe übereinander und nicht, wie man bisher angenommen hatte, nebeneinander gelagert seien, eine ganz ausserordentliche Förderung erfahren, insbesondere als es G. H. CHRISTIE und J. KENNER²⁾ gelang, optisch aktive Nitrodiphenylsäuren darzustellen, die ja auf Grund der KAUFLEER'Schen Anschauungen zu erwarten gewesen wären. Untersuchungen von E. E. TURNER haben zwar die Unhaltbarkeit der KAUFLEER'Schen Argumente nachgewiesen, die optische Aktivität aber blieb unverstanden. Ausgedehnte experimentelle Studien von CHRISTIE und KENNER, W. H. MILLS, J. MEISENHEIMER, R. KUHN haben die heute bestehende Anschauung fundiert, nach der bei Verbindungen vom Typus:

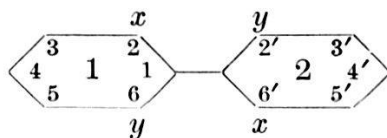


Fig. 1.

die freie Drehung um die gemeinsame, durch die Stellungen 44' gehende Achse aufgehoben werden kann. Man hat sich in diesem Falle Ring 2 als in der zu Ring 1 geneigt stehenden Ebene gelagert zu denken, und eine Drehung um die gemeinsame Achse kann bei

¹⁾ F. KAUFLEER, Ber. Deut. Chem. Ges. **40**, 3253, 1907. — Liebigs Annalen **351**, 151, 1907.

²⁾ G. H. CHRISTIE und J. KENNER, Journ. Chem. Soc. **121**, 614, 1922; **123**, 779, 1948, 1923 u. f.

genügender räumlicher Beanspruchung der Substituenten nicht mehr auftreten. (Siehe Berechnung mittels der Atomabstände bei J. MEISENHEIMER¹⁾.) Die beiden optischen Antipoden hätten dann folgendes Formelbild:

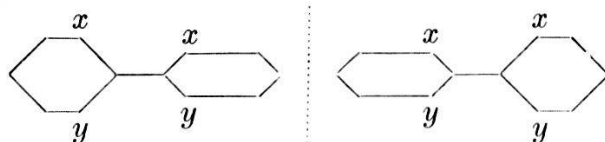


Fig. 2. Spiegelebene.

Sind die beiden Benzolkerne nicht ortho-substituiert, so ist die freie Drehbarkeit wieder hergestellt und optisch aktive Verbindungen treten nicht auf. Beim Diphenyl selbst können die beiden Ebenen der Ringe zusammenfallen oder gegeneinander geneigt sein.

Aus der bisherigen Entwicklung wäre nun durchaus zu schliessen, dass Para-disubstituierte Diphenylderivate symmetrisch gebaut sind. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, mittels der elektrischen Momente festzustellen, ob diese Annahme zutrifft. Wir wissen aus den Untersuchungen von K. HÖJENDAHL²⁾, J. W. WILLIAMS³⁾ und andern, dass die Einführung eines neuen Atomes oder einer ganzen Gruppe anstelle eines Wasserstoffatoms dem Benzolkern ein elektrisches Moment verleiht. Liegen aber zwei Substituenten vor, so kann es sein, dass, wie beispielsweise ERRERA⁴⁾ ⁵⁾ zeigen konnte, im Falle der Paradisubstitution bei Benzol das resultierende Moment Null wird, und das Molekül scheint dipolfrei. Diese Überlegung hat schon früher J. J. THOMSON⁶⁾ ausgesprochen. Vergleicht man para-disubstituierte Diphenylverbindungen nach der biplanaren KAUFLENER'schen Formel mit der heute angenommenen co-axialen:

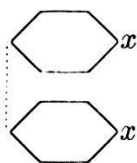


Fig. 3a. Kauflers Biplanare.

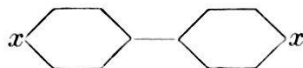


Fig. 3b. Co-axiale.

so ergibt sich, dass im ersten Falle die Verbindung ein sehr erhebliches Moment, im letzteren gar keines besitzen sollte. Wir haben

- 1) J. MEISENHEIMER und M. HÖRING, Ber. Deut. Chem. Ges. **60**, 1425, 1927.
- 2) K. HÖJENDAHL, Nature **117**, 892 (1926).
- 3) J. W. WILLIAMS, Phys. Z. **29**, 174 (1928).
- 4) ERRERA, Journ. d. Phys. **5**, 304 (1924); **6**, 390 (1925).
- 5) ERRERA, Phys. Z. **27**, 764 (1926).
- 6) J. J. THOMSON, Phil. Mag. **46**, 497 (1923).

nun festgestellt, dass pp'-Difluordiphenyl, pp'-Dichlordiphenyl, pp'-Dibromdiphenyl und Diphenyl selbst kein Moment besitzen, dass aber pp'-Diamidodiphenyl (Benzidin) und pp'-Dimethoxydiphenyl ein solches zukommt. Dabei soll die Frage zunächst noch offen gelassen werden, ob diese elektrische Unsymmetrie von einer Neigung der beiden Benzolkerne gegeneinander herrührt, oder ob die Ursache der Dipolnatur andern Gründen entspringt.

Bei der Bestimmung des elektrischen Momentes¹⁾ ist bis heute stets so vorgegangen worden, dass man die Dielektrizitätskonstante der Lösung der in Frage stehenden Substanz in einem dipolfreien Solvens mass. Daraus berechnete man nach der Relation

$$P_x = \frac{\mathcal{E} - 1}{\mathcal{E} + 2} \frac{1}{d} \left[M_s \frac{f_s}{f_x} + M_x \right] - P_s \frac{f_s}{f_x}$$

$$P_s = \frac{\mathcal{E}_s - 1}{\mathcal{E}_s + 2} \frac{M_s}{d_s}$$

M_s = Molekulargewicht des Lösungsmittels.

M_x = Molekulargewicht der gelösten Substanz.

f_s = Molenbruch des Lösungsmittels.

f_x = Molenbruch der gelösten Substanz.

P_s = Polarisation des Lösungsmittels.

die molekulare Polarisation P_x des gelösten Stoffes. Sie bleibt konstant bei verschiedenen Konzentrationen des gelösten Stoffes oder aber nähert sich im Falle der Assoziation mit zunehmender Verdünnung einem bestimmten Wert²⁾. Die so für unendliche Verdünnung festgestellte Polarisation des gelösten Körpers rührt nun teilweise von den Verschiebungselektronen her, teilweise stammt sie von der Einstellung der Dipole in die Feldrichtung. Der erstere Polarisationsanteil kann gefunden werden, indem man die Molekularrefraktionen mehrerer Frequenzen zur Frequenz Null extrapoliert. Da aber die Dispersion der Molekularrefraktion meist nicht sehr bedeutend ist, und überdies eine sichere Extrapolationsgleichung kaum angegeben werden kann, verwenden die meisten Autoren die Molekularrefraktion für die D-linie als Mass für die durch die Verschiebungselektronen erzeugte Polarisation. Infolgedessen erscheinen P_D und damit das elektrische Moment zu gross.

¹⁾ DEBYE, Handbuch der Radiologie D. 6, p. 614ff.

²⁾ L. LANGE, Z. Phys. 33, 169, 1925.

Die von der Gesamtpolarisation P_x nach Abzug des Elektronenanteils P_e übrigbleibende Polarisation P_D wird den Dipolen zugeschrieben, die der Temperaturbewegung halber sich nur teilweise in die Richtung der elektrischen Kraft einstellen. Daraus berechnet sich das Moment μ zu:

$$\mu = \sqrt{\frac{9 k T}{4 \pi N}} P_D = 0,2189 \sqrt{P_D} \cdot 10^{-18} \text{ für } T = 296 .$$

Experimenteller Teil.

Die oben erwähnten Verbindungen sind meist von uns selbst dargestellt worden und zwar nach folgenden Methoden:

1. Diphenyl aus Benzol beim Durchleiten durch ein glühendes Eisenrohr, nach HUBNER¹⁾ und LA COSTER SORGER²⁾. Die Substanz wurde sechsmal aus Alkohol umkrystallisiert. F. P. 71—72°.

2. pp'-Difluordiphenyl aus tetrazotiertem Benzidin nach dem ausgezeichneten Verfahren von G. BALZ und G. SCHIEMANN³⁾. F. P. 93—94°.

3. pp'-Dichlordiphenyl aus tetrazotiertem Benzidin nach dem SANDMEYER'schen Verfahren. Umkrystallisiert aus Alkohol. F. P. 147,5—148,5°.

4. pp'-Dibromdiphenyl durch Bromieren von reinem Diphenyl in Schwefelkohlenstofflösung nach CARNELLY und THOMSON⁴⁾ oder nach SANDMEYER aus Benzidintetrazotat. F. P. 164—165°.

5. pp'-Diamidodiphenyl; Benzidin zur Analyse von C. A. F. KAHLBAUM wurde im Hochvakuum getrocknet. F. P. 127—128°.

6. pp'-Dimethoxydiphenyl; Diphenyl-bis-diazoniumsulfat wurde verkocht⁵⁾ und das entstandene Diphenol mit Dimethylsulfat methyliert. Viermal aus Alkohol umkrystallisiert. F. P. 172—173°.

Als Lösungsmittel wurde Benzol zu Molekulargewichtsbestimmungen von KAHLBAUM verwendet.

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten der Lösungen wurde im wesentlichen mit der von JOACHIM (Fig. 4)⁶⁾ angegebenen Modifikation der NERNST'schen Brückenordnung (ohne

¹⁾ LIEBIGS Annalen **209**, 339.

²⁾ LIEBIGS Annalen **230**, 5.

³⁾ Ber. Deut. Chem. Ges. **60**, 1186, 1927.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. **47**, 587.

⁵⁾ Ber. Deut. Chem. Ges. **22**, 325.

⁶⁾ H. JOACHIM, Ann.-Phys. **60**, 570, 1919.

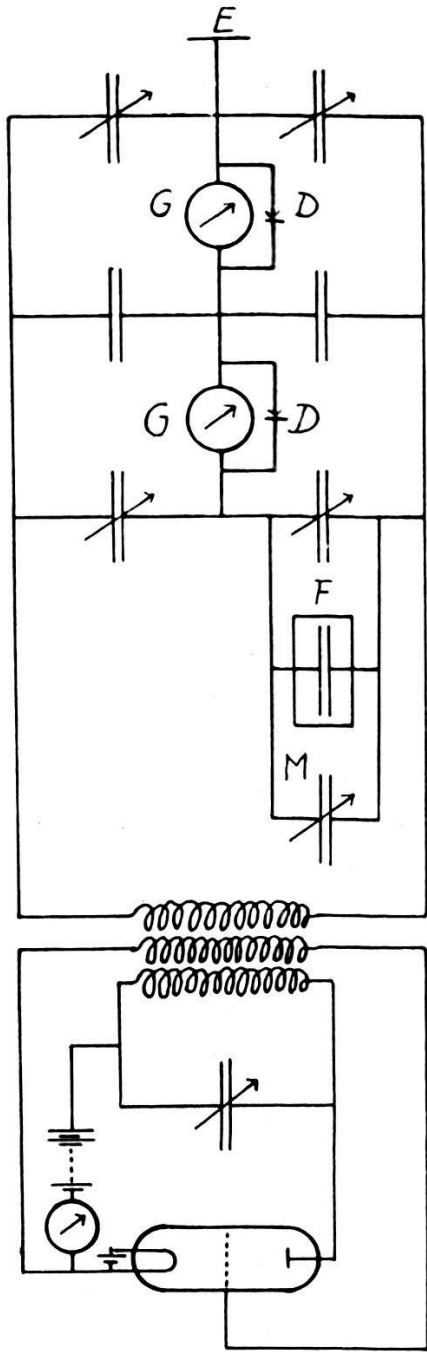


Fig. 4.
G = Spiegelgalvanometer. *D* = Detektor. *E* = Erdung. *F* = Flüssigkeitskondensator. *M* = Messkondensator.

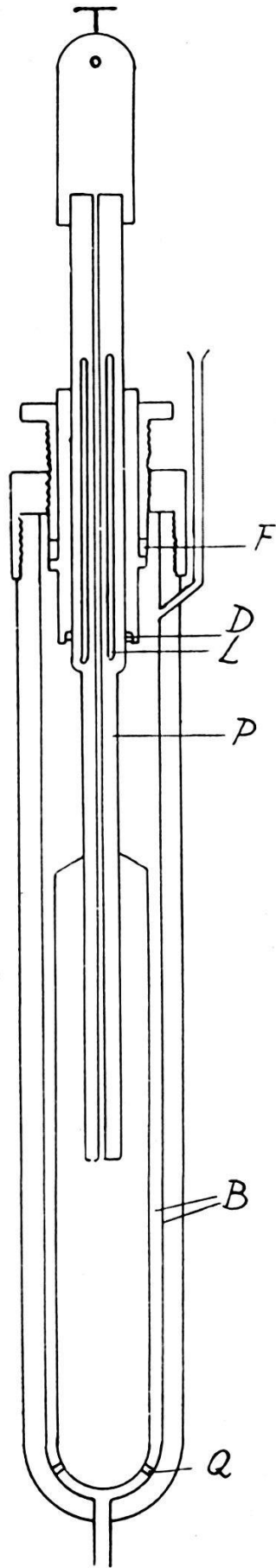


Fig. 5.
P = Pyrexrohr. *L* = Luftisolierung. *Q* = Quarzfusschen. *D* = Kupferamalgameichtung. *F* = Stahlfeder, versilbert.
B = Versilberte Wandung.

Kompensationswiderstände und mit Dreh- statt Glasplattenkondensatoren) ausgeführt. Als Indikator diente ein passend geshuntetes Spiegelgalvanometer mit Krystalldetektor¹⁾. Um die Brücke zu erden und gegen Kapazitätsänderungen der Umgebung zu schützen, wurde die WAGNER'sche Hilfsbrücke^{2) 3)} angebaut.

Der Flüssigkeitskondensator hatte in Hinsicht auf spätere Untersuchungen folgende Form (Fig. 5). Er fasst ca. 28 cm³ Flüssigkeit, besitzt eine Kapazität von 23 cm, die unabhängig von der Füllhöhe ist und kaum Kraftlinieneinzug zeigt. Er befand sich in einem Petrolbad, dessen Temperatur auf 1/10⁰ konstant gehalten wurde. Diese Definiertheit der Temperatur ist sehr wesentlich, weil der geringen Löslichkeit der Verbindungen halber die Änderungen der Dielektrizitätskonstanten gegenüber Benzol sehr klein sind und Dichtefehler bei der Berechnung von P_x dann sehr schwer ins Gewicht fallen.

Berechnet wurde die Dielektrizitätskonstante der Lösung nach der Formel von NERNST⁴⁾; unter Benutzung von Benzol als Aichflüssigkeit ($\epsilon_0 = 2,282$ bei 25⁰):

$$\epsilon_1 = 1 + (\epsilon_0 - 1) \frac{A_1 - A}{A_0 - A} .$$

A bedeutet die Kondensatorstellung in Luft,

A_0 „ „ Kondensatorablesung bei Benzolfüllung,

A_1 „ „ Kondensatorstellung mit der Lösung.

Es wurde stets darauf geachtet, dass die beiden Brücken zur völligen Stromlosigkeit gebracht werden konnten. Die manchmal auftretende Leitfähigkeit längs der Oberflächenhaut der Quarzfüsschen konnte durch Erhitzen des Kondensators auf 120⁰ und gleichzeitiges Evakuieren behoben werden.

In der nachstehenden Tabelle finden sich die gemessenen Polarisierungen (P_x totale Polarisation, P_e Verschiebungsanteil, P_D Dipolanteil, μ elektrisches Moment) zusammengestellt. Die P_x -Werte machen auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch, weil die molekulare Verdünnung, bei denen die Dielektrizitätskonstanten gemessen wurde (Genauigkeit $\sim 1^0/_{00}$) stets sehr bedeutend war (zwischen 0,003—0,005 beim Methoxy, Amino- und Bromderivat). Sie sind jedoch genau genug, um über die Dipolnatur entscheiden zu können.

¹⁾ H. SACK, Phys. Z. **28**, 199, 1927.

²⁾ K. W. WAGNER, E. T. Z. **32**, 1001, 1911.

³⁾ Phys. Z. **28**, 597, 1927.

⁴⁾ Z. phys. Ch. **14**, 622.

P_e wurde aus den Atomrefraktionen der Elemente für H , berechnet (Eisenrohr, Spektrochemie organischer Verbindungen). Beim Fluorderivat ist P_e gefunden worden aus der doppelten Molekularrefraktion des Fluorbenzols (für die D -Linie) durch Subtraktion von zwei H -Atomrefraktions-Äquivalenten. Dabei ist aber noch zu beachten, dass P_e in diesem Falle ganz speziell unsicher ist, weil die Dispersion der Atomrefraktion des Fluors im Sichtbaren negativ ist.

Verbindung	P_x cm ³	P_e cm ³	P_D cm ³	$\mu \cdot 10^{-18}$
Diphenyl	49,93	52,17	< 0	0
pp'-Difluordiphenyl .	53,44	49,61	2,68	0,35
pp'-Dichlordiphenyl .	64,50	62,13	2,37	0,33
pp'-Dibromidiphenyl .	67,45	68,23	< 0	0
pp'-Dimethoxydiphenyl	116,25	64,91	48,34	1,52
Benzidin	101,93	59,21	42,72	1,43

Herrn Prof. SCHERRER möchte ich für das stete Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, herzlich danken.

Zürich, Physikal. Institut der E. T. H., Juni 1928.