

Zeitschrift für angewandte Chemie

43. Jahrgang, S. 663—678

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 713

26. Juli 1930, Nr. 30

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XIII. Über das elektrische Moment der Moleküle.

Von Dr. OTTO WERNER.

(Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Dahlem.)

(Eingeg. 19. Mai 1930)

Nach der stürmischen Entwicklung, die die Anwendung der Debye'schen Theorie der permanenten Dipole in den letzten Jahren gezeigt hat, einer Entwicklung, die im wesentlichen der Schaffung eines umfangreichen Tatsachenmaterials gewidmet war, ist gegenwärtig ein gewisses In-die-Breite-gehen und Durcharbeiten des gewonnenen Materials zu verzeichnen, das vielleicht den Versuch berechtigt erscheinen läßt, rückblickend einem größeren Leserkreise die Bedeutung, die Methoden und die Ziele dieses neuen und aussichtsreichen Zweiges der Molekularstrukturforschung näherzubringen.

Die Darstellung gliedert sich in zwei Hauptteile. Im ersten Teile wird die Theorie auseinandersetzt, der zweite Teil enthält die Behandlung der Ergebnisse sowie ihre Anwendung zur Beurteilung von Molekülstrukturen und damit in Zusammenhang stehender Fragen.

1. Die Debyesche Theorie der permanenten Dipole¹⁾.

Die klassische Theorie des Elektromagnetismus geht bekanntlich davon aus, die Molekel als ein System von Ladungen anzusehen, die unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes eine Verschiebung erleiden. Die gegenseitige Verschiebung der Ladungen hat die Entstehung eines Momentes m zur Folge, das wir in erster Näherung der am Molekül angreifenden Feldstärke F proportional annehmen können, d. h. es ist:

$$m = \alpha F$$

α ist hier eine individuelle molekulare Konstante, die wir als Polarisierbarkeit bezeichnen. Mittelt man über die Momente, die die in einem Mol enthaltenen Molekülen im Feld 1 annehmen, so hat man die Polarisierbarkeit α mit dem universellen Faktor $\frac{4}{3} \pi \cdot N$ ($N = \text{Loschmidt'sche Zahl}$) zu multiplizieren, und wir erhalten nunmehr einen Ausdruck, den wir als Molekularpolarisation P bezeichnen:

$$P = \frac{4}{3} \pi \alpha N$$

Die praktische Bestimmung der Polarisation erfolgt mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante ϵ ; sie ist mit der Polarisation P nach der Theorie von Clausius-Mosotti durch folgende Beziehung verknüpft:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi \alpha N$$

Für Gase, wo ϵ nahezu gleich 1 ist, vereinfacht sich die Gleichung zu $P = \frac{\epsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{d}$. Der Ausdruck hat die Dimension eines Volumens und wird in Kubikzentimetern gemessen. Wendet man die Gleichung zunächst nur auf Gase an (da nur hier die Moleküle genügend weit voneinander entfernt sind, so daß man ihren gegenseitigen

¹⁾ Dargestellt im Anschluß an P. Debye, Polare Moleküle, Leipzig 1929.

Einfluß vernachlässigen kann), und vergleicht den für erhaltenen Wert mit dem wahren Volumen Ω , das man mit Hilfe der van der Waals'schen Theorie berechnen kann (die van der Waals'sche Konstante b ist bekanntlich gleich 4Ω), so ergibt sich folgendes:

1. Es gibt eine Anzahl von Gasen, bei denen größtenteils eine gute Übereinstimmung zwischen den nach den beiden Methoden erhaltenen Werten besteht. Zu dieser Kategorie gehören neben den Edelgasen, z. B. Wasserstoff, Kohlensäure, gesättigte Kohlenwasserstoffe.

2. Darüber hinaus gibt es jedoch noch eine große Anzahl von Gasen, die sich selbst größtenteils nicht im entferntesten dieser Regelmäßigkeit unterordnen. Zu diesen gehören z. B. HCl, NH₃, SH₂ u. a.

Bei dieser zweiten Gruppe von Gasen liegt ganz augenscheinlich ein Versagen der klassischen Theorie vor. Dieses Abweichen von der klassischen Theorie soll noch durch zwei weitere Beispiele belegt werden. Das Analogon der Clausius-Mosotti'schen Gleichung im Gebiete optischer Frequenzen, wo nach Maxwell

$$\epsilon = n^2$$

wird, ist die Lorentz-Lorenzsche Gleichung für die Molekularrefraktion

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = P$$

Versucht man, P einmal auf optischem Wege, das anderemal nach Clausius-Mosotti auf elektrischem Wege zu berechnen, so erhält man wiederum die oben gekennzeichnete Aufspaltung in die beiden Gruppen.

Und endlich ergibt sich ein Versagen der klassischen Theorie, in ihrer Anwendung auf die zur Gruppe 2 gehörenden Gase, wenn man den Einfluß der Temperatur in Betracht zieht. Berechnet man die Molekularpolarisation P nach der Gleichung $\frac{\epsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{d} = P$ für verschiedene Temperaturen, indem man für ϵ und d die jeweils für diese Temperaturen maßgebenden Werte einsetzt, so erhält man bei den Gasen der Gruppe 1 Konstanz des Ausdrucks P , bei den Gasen der Gruppe 2 hingegen einen Gang, d. h. eine Temperaturabhängigkeit, die die klassische Theorie nicht zu erklären vermag.

Eine analytische Behandlung des Falles, daß sich eine kugelförmig gedachte Molekel in einem elektrischen Felde befindet, das eine Ladungsverschiebung unter Bildung eines induzierten Dipols hervorruft, ergibt, daß eine solche Molekel keine Temperaturabhängigkeit der Polarisation zeigen kann.

Diese Überlegungen führten Debye zur Aufstellung seiner Theorie der permanenten Dipole. Diese besagt kurz, daß bei den Molekülen der Gruppe 2 die inneren Ladungen nicht in einem gemeinsamen elektrischen Schwerpunkt zusammenfallen, d. h. sie sind räumlich voneinander getrennt, unter Bildung eines elektrischen Dipols auch bei Abwesenheit eines äußeren

Feldes. Dieser Dipol wird als fester oder permanenter Dipol bezeichnet, im Gegensatz zum induzierten Dipol.

Die Durchrechnung des Problems ergab die Auffindung einer quantitativen Gesetzmäßigkeit für die Temperaturabhängigkeit der Orientierung des permanenten Dipols in einem elektrischen Felde. Der Clausius-Mosotti'sche Ausdruck für die Polarisation wird hierdurch um ein temperaturabhängiges Glied erweitert:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi \cdot N \cdot a + \frac{4}{3} \pi \cdot N \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$$

An neuen Bezeichnungen kommen hinzu in dieser Gleichung: μ das Moment des Dipols, k die Boltzmann'sche Konstante und T die absolute Temperatur. Schreibt man diese Gleichung in der Form

$$P = a + \frac{b}{T}$$

indem man $a = \frac{4}{3} \pi \cdot N \cdot a$ und $b = \frac{4}{3} \pi \cdot N \cdot \frac{\mu^2}{3k}$ setzt, und trägt die Polarisation als Ordinate gegen $\frac{1}{T}$ als Abszisse auf, so erhält man eine Gerade, deren Neigungswinkel gleich b und deren Abschnitt auf der Y-Achse gleich a ist. a stellt den temperaturunabhängigen unveränderlichen Teil der Polarisation dar. Er setzt sich zusammen aus der Elektronenpolarisation P_e (aus den optischen Daten nach Lorentz-Lorenz zu berechnen) und der von Atomschwingungen im Ultraroten herrührenden Atompolarisation P_A . Diese ist einstweilen nur mehr oder weniger schätzungsweise zugänglich, stellt jedoch, auf die Gesamtpolarisation gerechnet, nur einen verhältnismäßig kleinen Beitrag dar. Das zweite temperaturabhängige Glied wird als Orientierungspolarisation P_O bezeichnet. Wir können also allgemein schreiben²⁾:

$$P = P_e + P_A + P_O$$

Die für die Beurteilung der Molekülsymmetrie wichtige Größe P_O ist demnach:

$$P_O = P - (P_e + P_A)$$

Aus $P_O = \frac{4}{9} \pi \cdot \frac{N}{kT} \cdot \mu^2$ berechnet man für das Moment:

$$\mu = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{P_O \cdot k \cdot T}{\pi \cdot N}}$$

Der absolute Wert von μ ist von der Größenordnung 10^{-18} e. s. E. entsprechend einer Elektronenladung ($4,77 \times 10^{-19}$) multipliziert mit einer Länge von molekulärer Größenordnung (10^{-8} cm).

Die vorstehenden Gleichungen, die nur für Gase gültig sind, versagen in ihrer Anwendung auf Flüssigkeiten und feste Stoffe. Hier sind die einzelnen Moleküle einander so weit genähert, daß die gegenseitigen Einflüsse nicht mehr vernachlässigt werden können. Man hilft sich in diesen Fällen (die weitaus in der Mehrzahl sind), indem man die zu untersuchenden Stoffe in einem dipolfreien Lösungsmittel auflöst und sich wesentlich auf die ganz verdünnten Lösungen beschränkt. Aus den Abweichungen der konzentrierteren Lösungen von den Debye'schen Gesetzmäßigkeiten lassen sich gewisse Rückschlüsse ziehen auf die in diesen Lösungsmitteln vorliegenden Assoziationsverhältnisse. Als Lösungsmittel kommen wesentlich Benzol, Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und vielleicht auch Dioxydiäthylen (Dioxan) in Frage.

Die praktische Bestimmung des elektrischen Moments erfolgt nach dem Vorstehenden also bei den Gasen durch Messung der Temperaturabhängigkeit der

²⁾ Vgl. vor allem L. Ebert, Ztschr. physikal. Chem. 113, 1 [1925].

Polarisation, bei Flüssigkeiten und festen Stoffen, soweit sie in einem der genannten dipolfreien Lösungsmittel löslich sind, durch Ermittlung der Polarisation, indem man die Dielektrizitätskonstantenänderungen sehr verdünnter Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration des gelösten Stoffes mißt. Auf gewisse Schwierigkeiten hinsichtlich der Berücksichtigung der durch Schwingungen im Ultraroten bewirkten Anteile P_A wurde bereits oben hingewiesen (s. a. L. Ebert, l. c.).

Auf eine nähere Behandlung der apparativen Grundlagen der verschiedenen Methoden muß aus Raumangel hier verzichtet werden. Nur soviel sei gesagt, daß der experimentellen Bestimmung des Momentes fast immer eine Messung der Dielektrizitätskonstante, sei es von Gasen, sei es von binären Flüssigkeitsgemischen, zugrunde liegt, wobei bei den Flüssigkeitsgemischen der Anteil des gelösten Stoffes durch eine geeignete Mischungsformel ermittelt werden muß. Eine Sonderstellung nimmt einzig die Molekularstrahlenmethode³⁾ ein, die vorläufig freilich nur erst qualitative Resultate liefert. Soweit sich bereits quantitative Schlüsse ziehen lassen, stimmen ihre Ergebnisse recht gut mit den nach der dielektrischen Methode erhaltenen Werten überein.

2. Besprechung der experimentellen Ergebnisse.

Die Zahl der organischen und anorganischen Verbindungen, deren Momente experimentell bestimmt wurden, beträgt heute schon nahezu dreihundert, wovon der weit aus größere Teil im Gebiete der organischen Verbindungen liegt. Dies hängt damit zusammen, daß die organischen Verbindungen wesentlich homöopolarer Natur und in den organischen Lösungsmitteln wesentlich leichter löslich sind, als die meisten anorganischen Verbindungen. Bei den anorganischen Verbindungen sind nach unserer heutigen Anschauungen die positiven und negativen Ladungsmittelpunkte vielfach so weit voneinander getrennt, daß wir bei der Mehrzahl von ihnen mit der Bildung von Ionengittern zu rechnen haben. Die Frage ist noch keineswegs geklärt, wie weit die oben entwickelten Vorstellungen auf typisch heteropolare Stoffe überhaupt anwendbar sind⁴⁾. Wir beschränken uns daher in den folgenden Betrachtungen auf die homöoparen Verbindungen. Wie aus der Grundannahme der Existenz eines permanenten Moments hervorgeht, sind auch bei den homöoparen Verbindungen die in der Molekel vorhandenen positiven und negativen Ladungen keineswegs immer innerlich so ausgeglichen, daß ihre Schwerpunkte zusammenfallen. Dies ist nur bei einer verhältnismäßig geringen Anzahl von Stoffen der Fall. Auf der anderen Seite ist aber auch die räumliche Trennung der Ladungsmittelpunkte bei diesen Verbindungen noch nicht so weit vorgeschritten, daß es zur Ausbildung selbständiger Ionen kommen kann. Die mit einem permanenten Moment behafteten homöoparen Verbindungen stehen also zwischen den absolut unpolaren, zentrale symmetrischen Molekülen einerseits und den typisch heteropolaren, ionogenen Molekülen andererseits. Mit diesem Satze ist bereits die wesentliche Bedeutung der Momentmessungen an homöoparen Molekülen zum Ausdruck gebracht. Die Messung der elektrischen Momente der Moleküle gestattet uns einen Rückblick auf die in dem betreffenden Molekül herrschenden Symmetrieverhältnisse. Es mag an dieser Stelle

³⁾ Vgl. J. Estermann, Ztschr. physikal. Chem. [B] 1, 161 [1928] und 2, 287 [1929].

⁴⁾ S. a. O. Werner, ebenda [B] 4, 312 [1929]. 312 [1929].

darauf hingewiesen werden, daß die Molekularchemie und -physik heute in einer wesentlich glücklicheren Lage sind als die Atomphysik. Während dort selbst über die einfachsten Modelle noch keineswegs Sicherheit und Einigkeit herrscht, ist man hier dank der Vorarbeit der organischen Chemie und ihrer bis zur Vollendung gebrachten Formelsprache, ferner durch die Ergebnisse der Röntgenographie und der Bandenspektroskopie über die hauptsächlichste Anordnung der Atome und Molekülgruppen innerhalb der Molekel weitgehend orientiert. Als jüngstes Glied in der Reihe der experimentellen Hilfsmittel ist nun die Methode der Dipolmomente hinzugekommen, die in vielen Fällen als eine wertvolle Ergänzung der älteren Methoden zu betrachten ist. Insbesondere in der Hand des physiko-chemisch interessierten Organikers scheint sie berufen zu sein, manche Fragen einer Entscheidung näherzubringen, die einer Behandlung nach rein organischen Gesichtspunkten schwer zugänglich sind. Ich nenne hier nur die Behandlung von Isomeriefragen, sowie vielleicht auch gewisser Fragen der Reaktionskinetik. Schon jetzt kann gesagt werden, daß die Beurteilung von Symmetrieverhältnissen mit Hilfe der Dipolmomente gezeigt hat, daß einer großen Zahl von Formeln mehr Realität hinsichtlich der Wiedergabe der wirklichen gegenseitigen räumlichen Anordnung der Atome in der Molekel zuzuerkennen ist, als ihrer etwas schematischen Aufstellung nach zunächst angenommen werden konnte. Dies geht insbesondere daraus hervor, daß es gelingt, mit Hilfe weniger plausibler Grundannahmen auf Grund der Formeln der organischen Chemie Dipolmomente selbst relativ komplizierter organischer Moleküle im voraus zu berechnen, die mit den experimentell bestimmten Momenten weitgehend übereinstimmen. Und selbst dort, wo größere Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment auftreten, lassen noch diese Abweichungen uns die Richtung erkennen, in welcher wir beim Ausbau unserer Vorstellungen vorzustoßen haben.

Betrachten wir zunächst die zentrale symmetrischen Stoffe, d. h. die Stoffe ohne Dipolmoment. Die folgende Tabelle enthält einige der hauptsächlichsten Vertreter dieser Gruppe:

Wasserstoffmolekül . . .	H_2
Kohlensäure	CO_2
Methan	CH_4
Tetrachlorkohlenstoff . .	CCl_4
Athylen	C_2H_4
Benzol	C_6H_6

Hier ist als besonders interessant hervorzuheben, daß die Kohlensäure das Moment Null hat, während das formal ganz ähnlich gebaute Wasser (OH_2) ein ausgeprägtes Moment hat. Dies legt für die Kohlensäure eine lineare Anordnung nahe $O-C-O$, im Gegensatz zu der

$\begin{array}{c} O \\ \backslash \quad / \\ H \quad H \end{array}$

dreieckig angeordneten Wassermoleköl. Bei Methan und Tetrachlorkohlenstoff ist auf Grund ihrer Tetraederanordnung Zentrale Symmetrie vorauszusehen. Auf ihre Substitutionsprodukte C_{n1} wird weiter unten noch kurz eingegangen werden. Beim Athylen ist interessant, daß die Doppelbindung keinen Beitrag zum Moment zur Folge hat. Schließlich ist auch beim Benzol das Nichtvorhandensein eines Momentes, d. h. völlige Zentrale Symmetrie, mit der Kekulé'schen Sechseckformel in bester Übereinstimmung.

Eine erhebliche Störung des Gleichgewichtes tritt jedoch auf, wenn wir in obige Verbindungen einseitig Substituenten einführen. Da die Verhältnisse beim Benzol besonders übersichtlich und der Rechnung leicht

zugänglich sind, wollen wir hier etwas näher darauf eingehen.

Substituieren wir in der Benzolmoleköl ein Wasserstoffatom z. B. durch Chlor, so findet eine Störung der Symmetrieverhältnisse statt unter Bildung eines ausgeprägten Momentes. Die Einführung eines zweiten Substituenten gestattet bekanntlich drei Isomeriefälle vorauszusehen, die ortho-, die meta- und die para-Stellung. Bereits J. J. Thomson⁵⁾ hat darauf hingewiesen, daß unter der Annahme, daß bei den bisubstituierten Derivaten des Benzols sich in der ortho-, der meta- und in der para-Stellung die Valenzen unter einem Winkel von 60° , 120° bzw. 180° ansetzen, man die Momente der betreffenden Verbindungen durch vektorielle Zusammensetzung berechnen kann, wenn man die weitere Annahme macht, daß das Moment der Monosubstitutionsprodukte allein durch den eingeführten Substituenten bedingt ist. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und den durch vektorielle Zusammensetzung errechneten Momenten in vielen Fällen zeigt, daß diese Annahmen mindestens in erster Annäherung richtig sind. Ist das Moment der Monosubstitutionsverbindung gleich a , so ist bei gleichen Substituenten das Moment der resultierenden Verbindung

$$\text{in ortho-Stellung } \mu = a/\sqrt{3}$$

$$\text{in meta-Stellung } \mu = a$$

$$\text{in para-Stellung } \mu = 0$$

Es ist klar, daß für die Berechnung der Bisubstitutionsprodukte zunächst die Momente der Monosubstitutionsprodukte bekannt sein müssen. Die folgende Tabelle gibt die Gruppenmomente, d. h. die Momente der Monosubstitutionsprodukte nach einer Zusammenstellung von J. W. Williams⁶⁾, erweitert nach Messungen von P. Walden und O. Werner⁷⁾ sowie von O. Werner⁸⁾:

Gruppe	Moment	Gruppe	Moment
NO_2	- 3,8	CN	- 3,85
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	- 2,8	OCH_3	- 1,2
OH	- 1,7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	- 0,9
Cl	- 1,55	CH_3	+ 0,4
Br	- 1,50	NH_2	+ 1,5
J	- 1,25		

Als Beispiel für die relativ gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment seien hier die Werte für die drei Dichlor- und die drei Dinitrobenzole nach einer Tabelle in der Arbeit von P. Walden und O. Werner (l. c.) wiedergegeben:

Verbindung	μ exp.	μ theor.	Δ (μ theor. - μ exp.)
o-Dichlorbenzol . . .	2,25	2,68	0,43
m- " . . .	1,48	1,55	0,07
p- " . . .	0	0	0
o-Dinitrobenzol . . .	6,05	6,58	0,53
m- " . . .	3,81	3,80	0,01
p- " . . .	0,3	0	< 0,3

Die größten Abweichungen beobachten wir immer in der ortho-Stellung; dies läßt sich wohl so erklären, daß hier die beiden gleichen Substituenten einander am meisten genähert sind. Infolge ihres gleichen elek-

⁵⁾ J. J. Thomson, Philos. Magazine 46, 513 [1923]. S. a. Hogenbach, Studies of Dipolemoment und Physikal. Ztschr. 30, 391 [1929].

⁶⁾ J. W. Williams, Physikal. Ztschr. 29, 271, 683 [1928].

⁷⁾ P. Walden u. O. Werner, Ztschr. physikal. Chem. [B] 2, 10 [1929].

⁸⁾ O. Werner, ebenda [B] 4, 371 [1929].

trischen Charakters wird eine gegenseitige Abstoßung eintreten, die die Grundaannahme eines Winkels von 60° in der ortho-Stellung nicht ganz gerechtfertigt erscheinen läßt. Der Winkel wird vielmehr etwas größer sein und läßt sich aus dem experimentell gefundenen Moment unschwer berechnen.

Sind die Substituenten nicht gleich, so berechnet man die Momente in den drei Stellungen vektoriell nach den folgenden Gleichungen:

$$\text{in ortho-Stellung } \mu = \sqrt{a^2 + b^2 + ab} \quad (-)$$

$$\text{in meta-Stellung } \mu = \sqrt{a^2 + b^2 - ab} \quad (+)$$

$$\text{in para-Stellung } \mu = a - b \quad (+)$$

a und b sind die Momente der entsprechenden Monosubstituierten Benzole. Die eingeklammerten Vorzeichen gelten für den Fall, daß die Gruppenmomente nicht nur verschieden sind, sondern auch verschiedenes Vorzeichen tragen (vgl. Tabelle S. 665). Daß auch unter diesen Umständen die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment recht befriedigend ist, möge die folgende Tabelle zeigen (zitiert nach Ch. Højendahl (l. c.) und J. W. Williams (l. c.)).

Verbindung	μ exp.	μ theor.	Δ (μ theor. - μ exp.)
o-Chlornitrobenzol . .	4,25	4,78	0,53
m- " . .	3,38	3,26	0,12
p- " . .	2,55	2,11	0,44
o-Nitrotoluol	3,75	3,61	0,14
m- "	4,20	4,10	0,10
p- "	4,30	4,20	0,10

Im ersten Falle ist das Moment der para-Verbindung am kleinsten, da die beiden Substituenten das gleiche Vorzeichen tragen, im zweiten Falle jedoch am größten, da die Substituenten verschiedenes Vorzeichen tragen und sich daher bei der vektoriellen Zusammensetzung addieren. Die Methode gestattet uns also, den elektrischen Charakter eines Substituenten zu bestimmen.

In einigen Fällen versagen freilich obige Berechnungen vollständig. Hierher gehören vor allem die Verbindungen mit einer oder zwei Metoxy- oder Hydroxylgruppen. Doch auch hier konnte K. L. Wolf⁹) zeigen, daß unter bestimmten Voraussetzungen und unter Beschränkung auf Verbindungen mit nur einer der genannten Gruppen sich Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erzielen läßt. Er benutzt die bereits von Højendahl (l. c.) und Williams (l. c.) gemachte Annahme, daß die beiden Valenzen am Sauerstoff in diesen Substituenten in ähnlicher Weise gewinkelt sind wie beim Wasser und den Äthern. Unter der Voraussetzung, daß dieser Winkel 110° beträgt, kommt er zu der folgenden Tabelle:

Verbindung	μ beob.	μ berechn.	Beobachter
p-C ₆ H ₄ CH ₃ OH . .	1,64	1,60	Williams
p-C ₆ H ₄ CH ₃ OCH ₃ . .	1,20	1,13	Williams
p-C ₆ H ₄ NO ₂ OCH ₃ . .	4,36	4,35	Højendahl
p-C ₆ H ₄ Cl-OH . .	2,40	2,47	Williams

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment kann in der Tat nicht besser erwartet werden. Bei den disubstituierten Benzolen mit zwei derartigen sauerstoffhaltigen Gruppen, z. B. den substituierten Hydrochinonen, versagen derartige Berechnungen einstweilen noch. Hydrochinondimethyläther und Hydrochinondiäthyläther sollten theoretisch das Moment

⁹⁾ K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. [B] 3, 128 [1929].

Null haben, wenn die Thomson'sche Vektorenzusammensetzung auch hier ihre Gültigkeit behielte. Das ist jedoch offenbar nicht der Fall. Nach Williams¹⁰) (s. a. O. Werner¹¹) besitzen diese Hydrochinonderivate Momente von der Größenordnung $2,7 \times 10^{-18}$. Rein qualitativ kann man natürlich auch hier die Winkelung der Substituenten in der Sauerstoffbindung für diese Abweichungen verantwortlich machen, doch bietet die quantitative Durchrechnung noch Schwierigkeiten. Wahrscheinlich sind die gemessenen Momente überhaupt nur als Mittelwerte anzusehen, wenn man voraussetzt, daß die CH₃ und C₂H₅-Gruppe um die Sauerstoffbindung zu rotieren imstande ist. (Für Versuche, diese freie Drehbarkeit durch Untersuchungen über eine Temperaturabhängigkeit des Momentes experimentell zu beweisen, vgl. O. Werner (l. c.). Theoretisch wurde diese Temperaturabhängigkeit nahezu gleichzeitig von Højendahl, Werner, Eucken und Meyer und K. L. Wolf vorausgesagt.)

Wir sahen im vorangehenden, daß bisweilen gewisse Schwierigkeiten auftreten, wenn man die Momente der bisubstituierten Verbindungen aus den Gruppenmomenten der Monosubstitutionsprodukte zu berechnen versucht. Solange man sich nur auf die aromatischen Verbindungen beschränkt, mag dieses Verfahren immerhin noch zulässig erscheinen, aber der Vergleich mit den aliphatischen Verbindungen zeigt, daß derselbe Substituent einmal in aromatischer und das andere Mal in aliphatischer Bindung ein sehr verschiedenes Gruppenmoment aufweisen kann. Als Beweis möge die folgende Tabelle nach J. W. Williams¹²) dienen:

Atom od. Gruppe	für C ₆ H ₅ α	für CH ₃ α	für H α
Cl	1,52	2,0	1,04
Br	1,51	1,86	0,79
J	1,25	1,6	0,38
CN	3,85	3,56	2,65
OH	1,65	1,64	1,7
NO ₂	3,9	3,1	—
NH ₂	1,5	—	1,53

Man erkennt, daß die Art der Substitution von erheblichem Einfluß auf das Moment ist. Unter Weiterführung dieser Vorstellungen kamen Eucken und Meyer¹³) dazu, nicht so sehr die Gruppe allein als maßgebend für die Größe des Momentes anzusehen, als vielmehr die spezielle Bindungsart. Sie sprechen daher nicht von Gruppenmomenten, sondern von Bindungsmomenten. Durch Vektorenzerlegung kommen sie zu der folgenden Tabelle für die charakteristischen Bindungsmomente:

Bindung	berechnet aus	Moment $\times 10^{-18}$
C-C	Äthan	0
H-O	H ₂ O, $\mu = 1,8$	1,6
C-O	Aceton, $\mu = 2,7$	2,3
H ₃ C-C	Williams	0,4
H-C	CH ₃	0,4
C-O	Äther, $\mu = 1,2$	0,7
C-Cl	C ₆ H ₅ Cl, $\mu = 1,5$	1,5

¹⁰⁾ J. W. Williams, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2332 [1928].

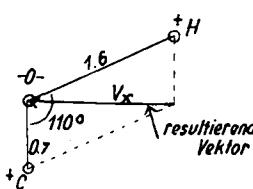
¹¹⁾ O. Werner, Ztschr. physikal. Chem. [B] 4, 393 [1929]; ferner O. Hassel u. E. Naeshagen, ebenda [B] 6, 152 [1929].

¹²⁾ J. W. Williams, ebenda 138, 75 [1928].

¹³⁾ A. Eucken u. L. Meyer, Physikal. Ztschr. 30, 397 [1929].

Diese Tabelle hat als Voraussetzung, daß der Winkel am Sauerstoff ebenso wie der Tetraederwinkel am Kohlenstoff 110° beträgt.

Mit Hilfe dieser Angaben berechnet man für das Moment des an C gebundenen Radikals $-\text{OH}$ den Wert 1,5. Die folgende Abbildung, die der Arbeit von Eucken und Meyer entnommen ist, möge diesen einfachen Fall veranschaulichen¹⁴⁾:



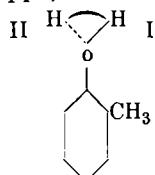
Die Richtung der Vektoren wird immer von positiv zu negativ hin gerechnet. Man erkennt aus der Abbildung, daß der Vektor der O-H-Bindung nahezu senkrecht auf dem der O-C-Bindung steht.

Als Beispiel für eine etwas kompliziertere Zusammensetzung möge die folgende Abbildung dienen.

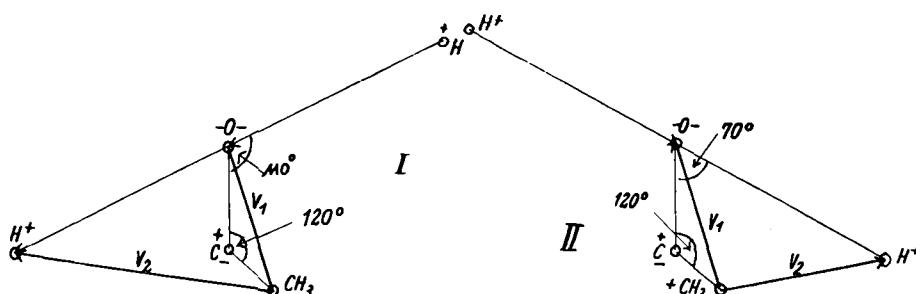
Es handelt sich um die Berechnung des Momentes der Ameisensäure. Mit Hilfe der beschriebenen Vektorenzusammensetzung erhalten wir für das Moment der Ameisensäure den Wert $\mu = 1,22$, während nach K. L. Wolf¹⁵⁾ der experimentell gefundene Wert $\mu = 1,21$ beträgt. Damit scheidet die Möglichkeit einer freien Drehbarkeit des H-Atoms in der $-\text{O}-\text{H}$ -Bindung (vgl. den folgenden Abschnitt) aus, da sonst für das andere Extrem ein weit höheres Moment resultieren würde^{15a)}.

Auch Eucken und Meyer machen den bereits oben erwähnten Unterschied zwischen Verbindungen mit Substituenten mit freier Drehbarkeit und ohne freie Drehbarkeit. Für den Fall der freien Drehbarkeit berechnen sie einen maximalen und einen minimalen Grenzwert und können zeigen, daß der experimentell gefundene Wert zwischen diesen beiden Gruppen liegt.

Als Beispiel sei hier die Berechnung der resultierenden Vektoren in einer Molekel mit freier Drehbarkeit der einen Gruppe, dem o-Kresol, wiedergegeben.



Formelmäßig sind die beiden nebenstehend gezeichneten Lagen I und II denkbar. Die Vektorenzusammensetzung geschieht dann in folgender Weise:



Für den Fall I berechnet man zunächst den Vektor v_1

$$v_1 = \sqrt{0,7^2 + 0,4^2 - 2 \times 0,7 \times 0,4 \cos 120^\circ} = \sqrt{0,93} = 0,965$$

¹⁴⁾ K. L. Wolf, Physikal. Ztschr. 31, 228 [1930].

¹⁵⁾ $V_x = \sqrt{1,6^2 + 0,7^2 - 2 \times 0,7 \times 1,6 \cos 110^\circ}$

^{15a)} Zu demselben Ergebnis kommt L. Meyer, Ztschr. physikal. Chem. [B] 8, H. 1/2 [1930].

Berechnung des Winkels C—O—CH₃

$$\cos C-O-CH_3 = \frac{0,7^2 + 0,965^2 - 0,4^2}{2 \times 0,7 \times 0,965} = 0,934 \quad C-O-CH_3 = 21^\circ$$

$$C-H-O-CH_3 = 70^\circ + 21^\circ = 91^\circ,$$

daraus erhält man schließlich

$$v_2 = \sqrt{1,6^2 + 0,965^2 - 2 \times 1,6 \times 0,965 \times \cos 91^\circ} = 1,9$$

Für den Fall II bleibt der Vektor v_1 derselbe, ebenso der Winkel C—O—CH₃ = 21°. Der Winkel H—O—CH₃ wird nunmehr $70^\circ - 21^\circ = 49^\circ$, und wir erhalten für v_2

$$v_2 = \sqrt{1,6^2 + 0,965^2 - 2 \times 1,6 \times 0,965 \times \cos 49^\circ} = 1,2$$

Der experimentell gefundene Wert beträgt $\mu = 1,45 \times 10^{-18}$, liegt also zwischen den beiden Extremen.

Die beiden folgenden Tabellen nach Eucken und Meyer enthalten die nach dieser Methode berechneten Momente.

Stoffe ohne freie Drehbarkeit.

Substanz	Moment ber.	Moment gef.
Acetaldehyd	2,7	2,7
Trans-CHCl=CHCl	0	0
Cis-CHCl=CHCl	1,9	1,9
para-Dichlorbenzol	0	0
meta-Dichlorbenzol	1,5	1,5
para-Xylo	0	0,06—0,2
meta-Xylo	0,4	0,46
ortho-Xylo	0,68	0,6
Phenol	1,5	1,6
para-Chlorphenol	2,3	2,4

Stoffe mit freier Drehbarkeit.

Substanz	berechnetes Moment Maximal	Moment gefunden
p-Kresol	1,5	1,5
m- „	1,9	1,2
o- „	1,9	1,2
p-Chlorphenol	2,3	2,3
o- „	2,9	0,7
Methylacetat	3,4	1,1
Pentaerythrit	ca. 6	0
		bis 2

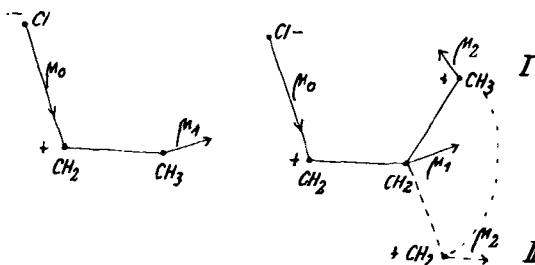
Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist tatsächlich überaus befriedigend. Freilich gibt es auch hier wiederum einige Ausnahmen, auf die Eucken und Meyer bereits selber hinweisen. Nach der Tabelle auf S. 666 sollen die Bindungsmomente für die C—H-Bindung und die C—CH₃-Bindung gleich sein. In praxi führt es aber in vielen Fällen zu Unstimmigkeiten, wenn man der C—CH₃-Bindung das gleiche Bindungsmoment zuerteilt wie der C—H-Bindung. Es sei hier erinnert an den oben besprochenen Fall der Berechnung des Momentes der Ameisensäure, die eine befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert ergab.

Gehen wir nunmehr zu der Essigsäure CH₃-COOH über, so sollte wegen der postulierten Gleichheit der Bindungsmomente C—CH₃ und C—H für die Essigsäure das gleiche Moment folgen wie für die Ameisensäure. Tatsächlich findet aber nach den Messungen von K. L. Wolf (l. c.) eine Abnahme des Momentes in der Reihe der Fettsäuren mit zunehmender Länge der aliphatischen Kette statt, wenigstens für die Anfangsglieder. Diese Unstimmigkeit läßt sich mit einem polarisierenden Einfluß der stark polaren COOH-Gruppe auf die Methylgruppe erklären, der ein zusätzliches induziertes Moment zur Folge hat. Schwächt man die Wirkung der COOH-Gruppe ab, indem man sie z. B. verestert, so läßt diese Rückwirkung nach, und man

findet wieder eine Abnahme des Momentes.

kann nunmehr wiederum das Moment des Methylacetates vektoriell berechnen (vgl. Eucken und Meyer (l. c.)).

Betrachtet man allgemein homologe aliphatische Reihen, so zeigt sich, daß der Verlauf des Momentes in diesen keineswegs einheitlich ist. Ursprünglich nahm man an, daß das Moment in homologen Reihen konstant bliebe, daß also die Länge der aliphatischen Kette ohne Einfluß auf das Moment sei. Dies trifft jedoch nur in einigen besonderen Fällen, z. B. bei den Alkoholen und den Ketonen (K. L. Wolf¹⁹), zu. In anderen Reihen dagegen nimmt das Moment teils zu, z. B. bei den Nitrilen (vgl. O. Werner²⁷), teils ab, wie bei den Äthern (vgl. Sänger und Steiger¹⁸) und den Säuren (K. L. Wolf¹⁹). H. Stuart²⁰ versucht, dies verschiedene Verhalten in ähnlicher Weise, wie bereits oben angedeutet, damit zu erklären, daß die aliphatischen Gruppen durch die Momente der charakteristischen polaren Gruppe polarisiert werden, derart, daß teils neue zusätzliche Momente induziert werden, teils die möglicherweise vorhandene freie Drehbarkeit einzelner Gruppen zugunsten bevorzugter Lagen minimaler potentieller Energie eingeschränkt wird. Er kommt unter diesen Annahmen zu einer plausiblen Erklärung für das verschiedene Verhalten der genannten homologen Reihen. Auch Werner (l. c.) konnte bereits früher zeigen, daß z. B. bei den Nitrilen der polarisierende Einfluß der CN-Gruppe über etwa 4 bis 5 C-Atome hinwegreicht²¹. Ein besonders abweichendes Verhalten zeigt die Reihe der aliphatischen Monochlorverbindungen. Hier findet zunächst ein Anstieg des Momentes vom Methylchlorid zum Äthylchlorid statt, dann jedoch wiederum eine Abnahme beim Übergang zum Propylchlorid. Stuart sucht in den beiden folgenden Bildern eine qualitative Erklärung für dieses Phänomen zu geben:



Beim Äthylchlorid ist zunächst eine Zunahme des Momentes gegenüber dem Methylchlorid zu erwarten und auch festgestellt. Es wird ein zusätzliches Moment μ_1 induziert. Beim Propylchlorid dagegen sind infolge der Winkelung am Kohlenstoff wohl die beiden Lagen I und II zu erwarten, wobei die Lage I einer Verminderung und die Lage II einer Zunahme des Momentes entspricht. Infolge der Anziehung zwischen dem negativen Cl- und der positiven CH₃-Gruppe wird die Stellung I gegenüber der Stellung II bevorzugt sein — „ein sinnfälliger Beweis für eine durch intramolekulare Kräfte eingeschränkte freie Drehbarkeit“. Die experimentellen Werte sind:

$$\text{CH}_3\text{Cl} : \mu = 1,89 \times 10^{-18}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} : \mu = 2,08 \times 10^{-18}$$

und $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} : \mu = 1,87 \times 10^{-18}$.

¹⁸) K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. [B] 2, 39 [1929].

¹⁷) O. Werner, ebenda [B] 4, 371 [1929].

¹⁸) Sänger u. Steiger, Helv. phys. Acta 1, 359 [1928].

¹⁹) K. L. Wolf, Physikal. Ztschr. 31, 228 [1930].

²⁰) H. Stuart, ebenda 31, 80 [1930].

²¹) Bekanntlich rechnet auch die Bjerrumsche Theorie der Dissoziationskonstanten organischer Säuren mit einem polarisierenden Einfluß der polaren Gruppe durch aliphatische Ketten hindurch. Vgl. N. Bjerrum, Ztschr. phys. Chem. 106, 220 [1923]; s. a. L. Ebert, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 175 [1925].

Auf die starke Polarisierbarkeit des Benzolringes, die fast immer eine Zunahme des Momentes in der aromatischen Reihe, verglichen mit den analogen Verbindungen in der aliphatischen Reihe, zur Folge hat, wurde bereits oben hingewiesen.

Die vorstehenden Beispiele sollten uns zeigen, wie das Studium der elektrischen Momente uns gestattet, neben einer Beurteilung der gegenseitigen Lage der in einer Molekel vorhandenen Einzelatome und Atomgruppen auch bestimmte Vorstellungen über die Art und Richtung ihrer gegenseitigen Beeinflussung zu gewinnen. In der Fortsetzung der Untersuchungen wird das Problem der freien Drehbarkeit voraussichtlich ein besonderes Interesse beanspruchen²²). Wie bereits oben erwähnt, müssen wir annehmen, daß im Falle des Vorhandenseins frei drehbaren Gruppen das bei einer Temperatur gemessene Moment einen Mittelwert darstellt, und daß bei einer Änderung der Versuchstemperatur das vorhandene Gleichgewicht in der einen oder anderen Richtung eine Verschiebung zu erleiden vermag. Eine erste Andeutung für das Vorhandensein eines derartigen Effektes bildet die Arbeit von O. Werner über die Temperaturabhängigkeit des Momentes des Hydrochinondiäthyläthers²³). Wenn auch diese Messung, als eine vorläufige, noch kein besonders hohes Maß an Sicherheit beanspruchen kann²⁴), so zeigt sie doch die Richtung, in der sich in der nächsten Zeit die Untersuchungen zu bewegen haben werden. Eine Temperaturabhängigkeit des Momentes ist ferner evtl. auch da zu erwarten, wo wir es tatsächlich mit Gleichgewichten zu tun haben, z. B. bei einer ganzen Reihe von Umlagerungen, wie den Keto-Enol-Umlagerungen, oder Säure-Lakton-Umlagerungen und dergleichen.

Derartige Messungen würden uns dann in das Gebiet der Reaktionskinetik führen. Einige erste Ansätze zur Bearbeitung dieses Gebietes findet man bei W. Hückel in der Arbeit „Dipolmoment und Reaktionsgeschwindigkeit“ (Leipziger Vorträge 1929), ferner bei W. A. Waters²⁵) und auch bei A. Wassermann²⁶).

Außer für die eben genannten Isomeriefälle, die experimentell freilich noch keine Bearbeitung gefunden haben, haben die Dipolmessungen eine praktische Bedeutung erlangt für die Beurteilung von Fragen, die mit der cis-trans-Isomerie in Verbindung stehen. Hier sind es besonders die cis-trans-Isomeriefälle bei den Dihalogenäthylenen, die von Errera²⁷) eingehend experimentell untersucht worden sind. Es läßt sich voraussehen und konnte von Errera bestätigt werden, daß bei gleichen Substituenten der trans-Form als der symmetrischeren, das Moment Null zukommt, während die cis-Form ein endliches Moment hat (vgl. auch die Diskussion dieser Fragen bei Estermann, Leipziger Vorträge 1929). Die Momentmessungen werden ferner von Bedeutung sein für eine ganze Anzahl von Fragen, die in Zusammenhang stehen mit der klassischen Stereochemie und der Spannungstheorie. Ansätze für eine Behandlung dieser Fragen finden sich z. B. bei K. L. Wolf²⁸) sowie Andeutungen bei

²²) Eine ausführliche Behandlung dieser Frage bei L. Ebert, Leipziger Vorträge 1929.

²³) O. Werner, Ztschr. physikal. Chem. [B] 4, 393 [1929].

²⁴) Nach einer brieflichen Mitteilung konnte O. Hassel dies Resultat nicht bestätigen. — Einen positiven Temperatur-Effekt fand neuerdings L. Meyer beim Äthylenchlorid.

²⁵) W. A. Waters, Phil. Mag. [7] 8, 436 [1929].

²⁶) A. Wassermann, Helv. chim. Acta 13, 217 [1930].

²⁷) J. Errera, J. Physique et Radium (6) 6, 390 [1925]; Physikal. Ztschr. 27, 764 [1926]; 29, 689 [1928].

²⁸) K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. [B] 3, 128 [1929].

A. Wassermann (l. c.) in seinen Untersuchungen über die Konfiguration der Polymethylenedicarbonsäuren. Schon heute weiß man, daß eine Vergrößerung der Winkelspannung im allgemeinen auch eine Zunahme des Moments zur Folge hat. Von stereochemischen Gesichtspunkten aus haben ferner auch die Messungen von Ebert, v. Hartel und Eisenschitz²⁹⁾, Williams³⁰⁾ sowie von Estermann³¹⁾ über die Symmetrieverhältnisse bei den Pentaerythriderivaten eine ganz besondere Bedeutung erlangt. Bekanntlich hat Weissenberg³²⁾ auf Grund röntgenographischer Untersuchungen für den Pentaerythrit und seine Derivate eine pyramidale Struktur angenommen, im Gegensatz zu den Forderungen der klassischen Stereochemie, die bekanntlich für C_{6s} -Verbindungen tetraedrische Struktur verlangt. Ebert, v. Hartel und Eisenschitz konnten nun zeigen, daß dem Pentaerythrit und seinen Derivaten ein endliches Moment zukommt (Estermann konnte mit Hilfe der Molekularstrahlenmethode dies Ergebnis bestätigen). Dies Resultat schien die Behauptung von Weissenberg zu bekräftigen. Indessen ist auch vom Standpunkte des Tetraedermodells ein endliches Moment denkbar, wenn man, wie unter anderem W. Hückel³³⁾ auseinander setzte, in Betracht zieht, daß die Substituenten an der Sauerstoffbindung frei drehbar sind. Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhange die Tatsache, daß nur sauerstoffhaltige C_{6s} -Derivate, wie z. B. das Pentaerythrittetraacetat $C(CH_2OOCCH_3)_4$ ein Moment haben, während sauerstofffreie Derivate, wie das Tetrachlor-methylmethan, symmetrisch gebaut sind und das Moment Null haben.

²⁹⁾ L. Ebert, v. Hartel u. Eisenschitz, Ztschr. physikal. Chem. [B] 1, 94 [1928].

³⁰⁾ J. W. Williams, Physikal. Ztschr. 29, 683 [1928].

³¹⁾ J. Estermann, Leipziger Vorträge 1929.

³²⁾ K. Weissenberg, Physikal. Ztschr. 28, 829 [1927].

³³⁾ W. Hückel, Ztschr. physikal. Chem. [B] 2, 451 [1929].

Es konnte mit diesem Aufsatz nicht beabsichtigt sein, einen erschöpfenden Überblick über das gesamte Gebiet zu geben. Für das nähere Studium sei auf die verschiedenen noch in allerletzter Zeit erschienenen Monographien verwiesen (Literaturzusammenstellung am Schluß). Aus Raumangst mußte leider auch die Behandlung der apparativen Seite unterbleiben, ebenso wie die Behandlung verschiedener weiterer mit den Momentmessungen in Zusammenhang stehender Fragen. Ich denke hier vor allem an das Thema Assoziation und Dipolmoment³⁴⁾, ferner Diskussion der Momente der Diphenylderivate³⁵⁾ und der Momente der anorganischen Verbindungen. Zweck dieser Abhandlung war vielmehr, einen größeren Leserkreis auf die Bedeutung der Dipolmessungen im allgemeinen und ihrer Anwendungen in der organischen Chemie im besonderen hinzuweisen.

[A. 68.]

Literatur:

1. P. Debye, Polare Moleküle, Leipzig 1929.
2. Dipolmoment und chemische Struktur, Leipziger Vorträge 1929. Herausgegeben von Prof. P. Debye.
3. Kr. Højendahl, Studies of Dipolmoment, Copenhagen 1928.
4. H. Sack, Dipolmoment und Molekularstruktur. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 8.
5. I. Estermann, Elektrische Dipolmomente von Molekülen. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 8.
6. J. W. Williams, Molekulare Dipolmomente und ihre Bedeutung für die chemische Forschung. Fortschritte der Chemie, Physik und der physikalischen Chemie. Herausgegeben von Prof. Dr. A. Eucken, Bd. 20, Heft 5.

³⁴⁾ Vgl. J. Rolinski, Physikal. Ztschr. 29, 658 [1928].

³⁵⁾ Vgl. J. W. Williams u. A. Weissenberg, Ztschr. physikal. Chem. [B] 3, 367 [1929]; ferner E. Bretscher, Helv. phys. Acta 1, 355 [1928]; 2 [1929]; sowie Hassel u. Naeshagen, Ztschr. physikal. Chem. [B] 6, 152 [1929].

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. III.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

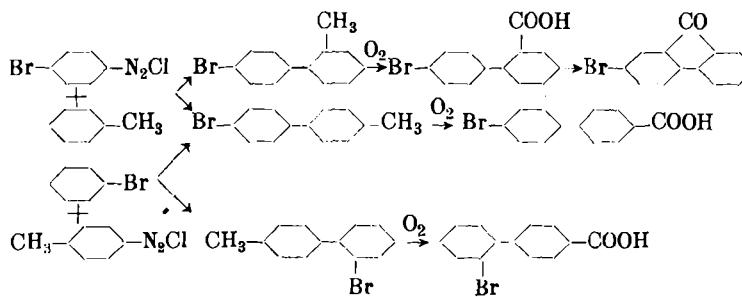
(Eingeg. 28. Februar 1930.)

(Fortsetzung aus Heft 29, S. 655.)

Inhaltsübersicht: 2. Aromatische Verbindungen: b) Polyphenylverbindungen: Diphenyl, Terphenyl, Polyphenylalkylene.

b) Polyphenylverbindungen. Diphenyl.

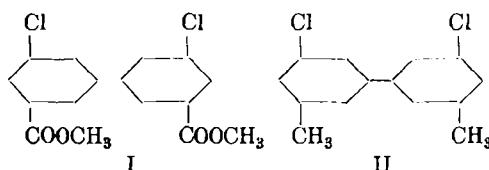
Zweifach p-substituierte Diphenylderivate besitzen kein elektrisches Moment, wenn die Teilmomente der einzelnen Ringe antiparallel gelagert sind; bei Vorhandensein eines elektrischen Moments müssen verschiedene Konfigurationsmöglichkeiten in Betracht gezogen werden. Nach E. Bretscher²⁷⁾ haben p,p'-Difluor-, -Dichlor-, -Dibromdiphenyl kein Dipolmoment, wohl aber p,p'-Dimethoxy- und Diaminodiphenyl. — M. Gomberg und Mitarbeiter²⁸⁾ gewinnen Methyl-diphenyle nach folgenden Reaktionen:



²⁷⁾ Helv. phys. Acta 1, 355.

²⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1372.

5,5'-Dichlordiphenyl-3,3'-dicarbonsäure I und 5,5'-Dichlor-3,3'-ditolyl II werden von F. B. McAlister und J. Kennen²⁹⁾ aus 3-Cl-5-J-toluol bzw. 3-Cl-5-J-benzoesäuremethylester dargestellt. —



4-Hydroxylamino-diphenyl gibt nach F. Bell und J. Kenyon³⁰⁾ mit HCl beim Erwärmen 4-Azoxodiphenyl. Die Diacetylverbindung III geht mit HCl in IV und V über. Das Halogen wandert also in die 3-Stellung. Wenn die Stellungen 4 und 4' gemäß der Kauflerschen Diphenylformel benachbart wären, sollte es in die 4'-Stellung überspringen. —

²⁹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 46, 218.

³⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 1239, 2711, 3044, 3050; 1927, 1127, 1695, 2234; 1928, 2770. W. H. Mills, Journ. Soc. chem. Ind. 45, 884; H. H. Hodgson, Journ. chem. Soc. London 1926, 1754. Vgl. Teil A. R. J. W. Le Fèvre u. E. E. Turner, ebenda 1926, 476, 1759, 2476, 2041; 1927, 2330; 1928, 245, 963; Journ. Soc. chem. Ind. 45, 831, 864, 883.