

Lösungsmittleffekt des Dipolmomentes disubstituierter Benzole.

Von Keniti HIGASI.

(Eingegangen am 30. September, 1941.)

Eine der erfolgreichsten Anwendungen des Dipolmomentes in der Chemie ist der wohlbekannte Versuch von Benzol nach hexagonaler Struktur. Da aber die meisten diesbezüglichen Studien⁽¹⁾ zu einer Zeit gemacht wurden, wo die Lösungsmittelwirkung bei dem Moment auf Null⁽²⁾ bewertet wurde, waren die damaligen Konklusionen nicht frei von Fehlern, die eben in diesen Lösungsmitteln ihren Ursprung hatten.

Im folgenden Artikel möchte ich deshalb eine erneute Untersuchung derselben anstellen. Da der Lösungsmittleffekt bei monosubstituierten Benzolen bereits früher gut dargestellt wurde,⁽³⁾ möchte ich mich einzig auf den Effekt bei disubstituierten Benzolen beschränken.

Dichlorbenzole: Die Dipolmomente der Dichlorbenzole sind bereits im Gaszustand von Groves und Sugden⁽⁴⁾ bestimmt worden. Ausserdem hat Müller⁽³⁾ den Lösungsmiteleinfluss auf das Moment von ortho Isomern studiert. Ich habe neuerdings die Momente des *o*- und *m*-Isomers in Äthyl-äther, einem Lösungsmittel von grosser Dielektrizitätskonstante gemessen. (siehe Tabelle.)

Tabelle. Dipolmomente Chlor- und Dichlorbenzole.

Lösungsmittel	DK	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	C ₆ H ₅ Cl
Vakuum	1.00	(2.16)	1.67	1.72
Hexan	1.91	2.30	—	1.59
Dekalin	2.16	2.26	—	1.54
Benzol	2.28	2.26	1.46	1.51
Schwefelkohlenstoff	2.64	2.10	—	1.42
Äthyläther	4.37	2.00	1.33	1.30

Beim ersten Blick auf die Tabelle bemerkt man, dass die beiden Dichlorbenzole einen negativen Lösungsmittleffekt aufweisen. (Der geringe Gaswert des *o*-Dichlorbenzols ist augenscheinlich ungenau.)

(1) Errera: *Physik. Z.*, **27** (1926), 764; Smyth, Morgan, und Boyce: *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 1936; Bergmann, Engel, und Sándor; *Z. physik. Chem.*, **B 10** (1930), 106; Tiganik: *ibid.*, **B 13** (1931), 425.

(2) Debye: "Polare Molekeln", Leipzig (1929) S. 53; Smyth: "Dielectric Constant and Molecular Structure," New York (1931), S. 32.

(3) Müller: *Physik. Z.*, **34** (1933), 689; Higasi: *Sc. Papers I.P.C.R. (Tokyo)*, **28** (1936), 284.

(4) Groves und Sugden: *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1782.

Die Kurven der zwei Dichlorbenzole unterscheiden sich nicht wesentlich von der Kurven des Chlorbenzols und zeigen, dass die ersteren einen etwas geringeren Lösungsmittelleffekt als die letzteren besitzen. (Fig. 1).

Dinitrobenzol: Ich habe die Momente von Hexan-, Benzol- und Äthyläther-Lösungen gemessen und habe die Resultate mit denen des Nitrobenzols⁽³⁾ verglichen. (Fig. 2). Auch in diesem Falle läuft die Abnahme des Dipolmomentes parallel der Zunahme der Dielektrizitätskonstante, jedoch etwas weniger ausgesprochen als beim Nitrobenzol.

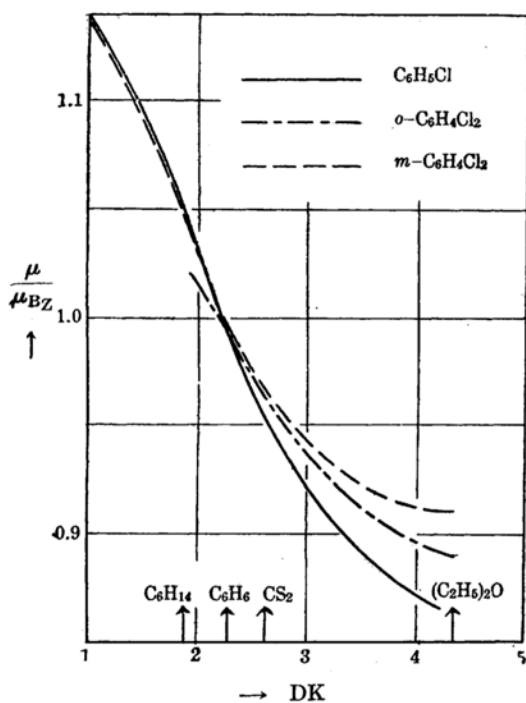


Fig. 1.

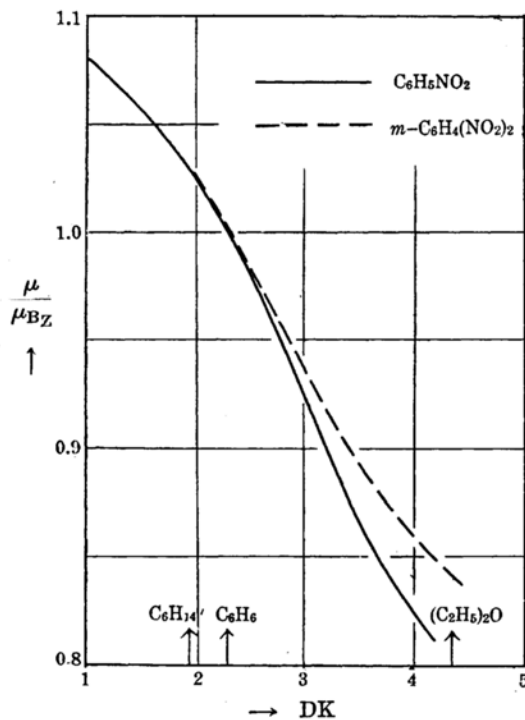


Fig. 2.

Ausserdem besitze ich bezüglich von 3 Isomeren nur Daten von Chlornitrobenzolen,⁽⁵⁾ welche alle einen negativen Lösungsmittelleffekt aufweisen.

Beim Berechnen der oben erwähnten Momente ist die Voraussetzung $P_A = 5\%$ von P_E gebraucht.⁽⁶⁾ Diese Voraussetzung lässt sich rechtfertigen aus der Tatsache, dass der Unterschied in der Wahl P_A die obige Konklusion ganz wenig ändert.

Aus obigem können wir schliessen, (1) dass sich der Lösungsmittelleffekt von disubstituierten Benzolen von denen der entsprechenden mono-

(5) Groves und Sugden: *loc. cit.* (4); "A Table of Dipole Moment," *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), Appendix.

(6) Sugden: *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 734; Groves und Sugden: *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1779.

substituierten nicht sehr unterscheidet und (2) dass die klassischen Werke von Errera, Smyth, und anderer⁽¹⁾ als Werke erster Annäherung betrachtet werden müssen, weil sie stets Benzol als Lösungsmittel benützt haben.

Demnächst werden wir den Unterschied der Lösungsmittelleffekte zwischen den Dipolmomenten der monosubstituierten Benzole und denen der disubstituierten besprechen. Sehr wesentlich für die Lösungsmittelleffekte sind die Raumerfüllung und die Dipolinduktion in der umgebenden Flüssigkeit. Im Lösungsmittel liegen um einen Dipol induzierte Dipole.

Wenn das Dipolmolekül kugelförmig ist, gleichen diese induzierten Momente sich aus, und nicht, bei nichtsphärischen Molekülen. Falls das Molekül ein grosses Radikal an der Dipolachse besitzt (z.B. Chlorbenzol, Nitrobenzol) bewirken die induzierten Dipole eine Herabsetzung des Dipolmomentes⁽³⁾; falls sie in einer Ebene senkrecht dazu liegen (z.B. Triäthylamin), so werden sie ein erhöhtes Dipolmoment verursachen.⁽⁷⁾ Diese Klassifikation von Molekülen nach geometrischen Typen findet in den Messungen allgemeine Bestätigung.⁽⁸⁾

Aus den Figuren ist ersichtlich, dass der Lösungsmittelleffekt bei para-disubstituiertem Benzol demjenigen bei monosubstituiertem Benzol

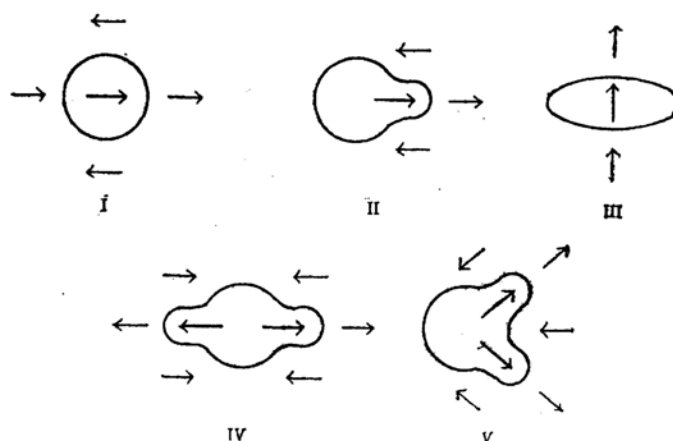


Fig. 3. — I. spärliches Molekül, II. Chlorbenzol (neg. L.E.), III. Triäthylamin (pos. L.E.), IV. *p*-Chlorbrombenzol (neg. L.E.), V. *o*- und *m*-Dichlorbenzole (neg. L.E.). L.E. = Lösungsmittelleffekt.

sehr ähnlich ist, jedoch derselbe Effekt bei ortho- bzw. meta-Verbindung von dem bei monosubstituiertem sich dagegen ziemlich unterscheidet. Vom geometrischen Standpunkt aus ist anzunehmen, dass die Lösungs-

(7) Cowley und Partington: *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1598; Higasi: *Sc. Papers I.P.C.R.*, (Tokyo), **31** (1937), 311.

(8) Frank: *Proc. Roy. Soc., A* **152** (1935), 171; Cowley und Partington: *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1184; **1937**, 130; **1938**, 1598; Glasstone: *Annual Reports*, **33** (1936), 117; Higasi: *Sc. Papers I.P.C.R.*, **28** (1936), 284; **31** (1937), 311, 317; *Bull. I.P.C.R.*, **13** (1934), 1167, **14** (1935), 146; **15** (1936), 776.

mittelwirkung dieser letzteren Verbindungen etwas geringer ist. (Fig. 3). Dies stimmt mit den oben erwähnten Kurven des Dipolmomentes (Fig. 1 u. Fig. 2) gut überein.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Katayama und Herrn Prof. Mizushima für ihr Interesse an dieser Arbeit zu danken.

Anmerkung bei der Korrektur: Neulich hat Dr. Watanabe das Dipolmoment des *o*-Dichlorbenzols im Gaszustand gemessen und er fand ein verhältnissmässig grösseres Moment von 2.53D. Das ausführliche Ergebnis wird bald von ihm berichtet.

*The Institute of Physical and Chemical Research
Hongo, Tokyo.*
