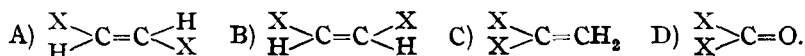


89. Ernst Bergmann, Leo Engel und Hermann Meyer: Dipolmessungen an Substanzen mit doppelten Bindungen¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

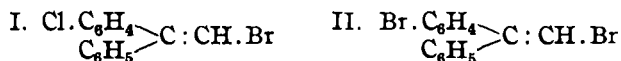
(Eingegangen am 22. Januar 1932.)

I. Die Feststellung, daß man jeder Bindung eines organischen Moleküls ein charakteristisches elektrisches Moment zuordnen kann, und daß man durch vektorielle Addition dieser Teilmomente das Dipolmoment des Moleküls erhält, ist von besonderer Wichtigkeit für die Konfigurations-Bestimmung von substituierten Äthylenen. Beim Vergleich der beiden *cis-trans*-isomeren Moleküle A) und B) ergibt sich z. B., daß das erste das



Dipolmoment 0 besitzen muß, das zweite ein endliches^{1a)}: in beiden scheiden die H-Momente, weil sie konventionsgemäß Null gesetzt werden, aus der Betrachtung aus; im ersten heben die X sich als entgegengesetzt gleich auf, während im zweiten die Teilmomente der X sich nicht kompensieren. Letzterenfalls ist das Dipolmoment μ des Moleküls gegeben durch die Resultante aus den Vektoren der X, wenn man sie unter dem richtigen Winkel zusammensetzt: aus μ ergibt sich also der Winkel und umgekehrt. Sinngemäß lassen sich diese Überlegungen auf höher substituierte Moleküle übertragen.

Die Bestimmung der Dipolmomente erlaubt somit eine exakte Konfigurations-Bestimmung von Äthylenen, was bekanntlich mit Hilfe der bisher dazu verwendeten Kriterien²⁾ nicht immer möglich ist, weil diese Kriterien empirischer Natur sind, sich aber physikalisch nicht streng begründen lassen. Wir möchten nur ein Beispiel anführen³⁾: Im allgemeinen wird von *cis-trans*-isomeren Äthylenen das mit dem höheren Schmelzpunkt als die *trans*-Form betrachtet. Wir haben nun im Verlaufe andersgerichteter Versuche die beiden *cis-trans*-isomeren *p*-Chlor-diphenylvinylbromide (I) vom Schmp. 92–93° bzw. 43–44° und die beiden *p*-Brom-diphenylvinylbromide (II) vom Schmp. 107 bzw. 42–44°⁴⁾ dargestellt und ihre Dipolmomente bestimmt. Die beiden niedrigschmelzenden Verbindungen haben das Moment 1.28 bzw. 1.22, die beiden hochschmelzenden das Moment 2.27 und 2.43; die niedrigschmelzenden Verbindungen sind also die *trans*-, die hochschmelzenden die *cis*-Formen, wobei die Konfigurations-Bezeichnung auf die polaren Gruppen (Halogenphenyl und Brom) sich bezieht.



Diese sichere Feststellung ist angesichts der Eigenschaften insbesondere der Verbindungen II nicht so überraschend, wie es auf den ersten Blick

¹⁾ 6. Mittell. über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. 5. Mittell. vergl. Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 85 [1931].

^{1a)} Dabei müssen die X reguläre Substituenten sein, d. h. ihre Symmetrie-Achse muß mit dem Valenzstrich zusammenfallen, der vom Kohlenstoff zu ihnen führt. Ferner ist angenommen, daß sie gleiches Vorzeichen besitzen.

²⁾ Zusammenstellung bei Wittig, Stereochemie, S. 127ff. (Leipzig 1930).

³⁾ Wir werden demnächst an anderer Stelle ausführlicheres Material veröffentlichen.

⁴⁾ Die Verbindungen II sind bereits von Stoermer u. Simon, B. 87, 4163 [1904]; A. 342, 1 [1905], kurz beschrieben worden.

scheinen könnte. Ihre Entdecker Stoermer und Simon⁴⁾, die allein auf Grund der Schmp. die niedriger schmelzende Verbindung als *cis*-, die andere als *trans*-Form ansehen, haben bereits darauf hingewiesen, daß hier der durch ultraviolettes Licht zu bewirkende Übergang der hochschmelzenden Form in die niedriger schmelzende (also der „*trans*-Form“ in die „*cis*-Form“ in ihrer Bezeichnungsweise) sich umgekehrt abspiele wie der der Malein- in Fumarsäure, der unter den gleichen Bedingungen sich vollzieht^{4a)}. Im Sinne unserer Konfigurations-Bestimmung ist aber in beiden Fällen die photochemische Reaktion gleichartig durch das Schema *cis* → *trans* darzustellen. Ebenso wie hier wird in jedem einzelnen Fall bezüglich der „klassischen“ Konfigurations-Bestimmungen Vorsicht geboten sein.

Es mag übrigens hervorgehoben werden, daß in dem behandelten Falle auch das bekanntlich⁵⁾ für homogene Substanzen angegebene Kriterium, daß *cis*-Formen geringere Molekularrefraktion besitzen als *trans*-Formen, nicht zutrifft; allerdings wird hier in Lösung gearbeitet.

II. Dipolmessungen gestatten aber auch über den Rahmen dessen hinaus, was die klassische Stereochemie als Konfigurations-Bestimmung bezeichnet, ein Eindringen in den Bau von Äthylen-Derivaten. Sie ermöglichen nämlich auch gewisse Aussagen über die Winkel zwischen den einzelnen Liganden. Wir haben schon vor einiger Zeit darauf hingewiesen⁶⁾, daß das von Errera⁷⁾ zu 1.18 gefundene Moment des *asymm.* Dichlor-äthylens sich deuten läßt durch die Annahme, daß die beiden C—Cl-Bindungen, die allein das Moment des Moleküls bedingen — die C=C-Bindung und konventionsgemäß auch die =C—H-Bindung hat das Moment 0 — einen Winkel von 133° einschließen, und daß genau derselbe Winkel⁸⁾ sich aus der interferometrischen Abstands-Bestimmung der beiden Chloratome nach Debye⁹⁾ ergibt¹⁰⁾. Wir haben diese Frage weiter verfolgt, weil bisher nur sehr vage und unbegründete Annahmen über den Winkel zwischen den beiden Liganden eines Äthylen-Kohlenstoffatoms gemacht werden konnten¹¹⁾, und haben folgende Dipolmomente bestimmt:

^{4a)} Ciamician u. Silber, B. 36, 4266 [1903].

⁵⁾ vergl. z. B. v. Auwers u. Harres, Ztschr. physikal. Chem. (A) 148, 1 [1928].

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 111, u. zw. 127 [1930].

⁷⁾ Physikal. Ztschr. 27, 764 [1926].

⁸⁾ In unserer früheren Arbeit¹⁰⁾ ist der Wert 128° 22' angegeben. Dabei war angenommen worden, daß der Abstand Äthylenkohlenstoff-Chlor gleich der Summe aus dem Radius des Chloratoms (1.07) und dem halben Abstand (0.73) zweier Äthylen-Kohlenstoffatome sei. Es dürfte aber richtiger sein anzunehmen, daß der „Radius“ des Äthylen-Kohlenstoffs nur gegen ein anderes solches Atom 0.73 beträgt, während er gegen andere Liganden ebenso groß ist wie der des Äthan-Kohlenstoffs (nach allen Richtungen), nämlich 0.77. Mit diesem C-Cl-Abstand = 1.84 errechnet sich der Wert im Text.

⁹⁾ Ztschr. Elektrochem. 36, 612 [1930]; Physikal. Ztschr. 30, 84, 524 [1929], 31, 142 [1930]. — Vergl. Bewilogua, Physikal. Ztschr. 35, 265 [1931].

¹⁰⁾ vergl. Bergmann, Engel u. Sándor, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 106 [1930].

¹¹⁾ vergl. z. B. Mills u. Nixon, Journ. chem. Soc. London 1930, 2510; ferner Mills, Solvay-Vortrag 1931.

Verbindung	Moment $\mu \times 10^{18}$	Winkel ϵ zwisch. den Valenzen, die zu den polaren Ligand. führ.
1.1-Diphenyl-2.2-dichlor-äthylen, $(C_6H_5)_2C:CCl_2$	1.79	110°
1.1-Diphenyl-2.2-dibrom-äthylen, $(C_6H_5)_2C:CBr_2$	1.62	114°
1.1-Diphenyl-2.2-dinitro-äthylen $(C_6H_5)_2C:C(NO_2)_2$	5.49	96°
1.1-Di- <i>p</i> -chlorphenyl-äthylen, $H_2C:C(C_6H_4.Cl)_2$	1.39	127°

Es ergibt sich, daß wie im 1.1-Dichlor-äthylen im gleichfalls asymmetrisch substituierten 1.1-Di-*p*-chlorphenyl-äthylen die Valenzen, die zu den großen Gruppen führen, gespreizt sind (normaler Winkel $109^\circ 28'$). Man kann das anschaulich deuten, indem man jedem Substituenten eine bestimmte „Raumwinkel-Beanspruchung“¹²⁾ zuschreibt: Große Äthylen-Substituenten, d. h. solche, die eine große Raumwinkel-Beanspruchung besitzen, wie Halogene, Phenyle oder substituierte Phenyle, bewirken eine Valenz-Spreizung — wenn nicht am anderen Kohlenstoffatom zwei Substituenten mit gleich großer Raumwinkel-Beanspruchung sich befinden, wie Chlor oder Brom¹³⁾. Diesfalls kompensieren sich die Wirkungen; die polaren Gruppen schließen den Tetraeder-Winkel ein. Die Nitrogruppe hat offenbar eine kleinere Raumwinkel-Beanspruchung als ein Phenyl. Die beiden Nitrogruppen im 1.1-Diphenyl-2.2-dinitro-äthylen erscheinen infolgedessen über den Tetraeder-Winkel hinaus zusammengedrückt.

Dieser Fall ist zugleich ein Beispiel dafür, daß die Raumwinkel-Beanspruchung einer Gruppe, bei der es wesentlich nur auf die unmittelbare Umgebung des Valenzstrichs ankommt, keineswegs identisch zu sein braucht mit der „Raum-Beanspruchung“, wie sie etwa in der Spaltbarkeit substituierter Diphensäuren zum Ausdruck kommt.

Das bemerkenswerte Resultat, daß im 1.1-Dichlor-äthylen und im 1.1-Di-*p*-chlorphenyl-äthylen die Substituenten nahezu den gleichen Winkel von 130° einschließen, läßt sich noch dahin erweitern, daß auch im Benzophenon, *p*-Chlor-benzophenon, *p*, *p'*-Dichlor-benzophenon, *p*-Brom-benzophenon und *p*, *p'*-Dibrom-benzophenon dieser selbe Winkel auftritt, in Verbindungen also, die den bisher besprochenen durchaus analog gebaut sind und durch die geringe Größe der Gruppen $:CH_2$ bzw. $:O$ ausgezeichnet sind (vergl. Schema C und D). Wir haben die Dipolmomente der genannten Verbindungen der Reihe nach zu 2.95¹⁴⁾, 2.70, 1.64, 2.75, 1.69 bestimmt. Für die disubstituierten Verbindungen ergibt sich aus Figur I, daß das Moment μ_1 des Moleküls gleich dem Moment der C:O-Gruppe, d. h. gleich dem des Benzophenons¹⁵⁾ ist, vermindert um die Resultante aus den beiden Halogen-Momenten, die unter dem gesuchten Winkel ϵ zusammengesetzt sind. (Man kann sich die beiden Halogen-Momente direkt am Carbonyl-Kohlenstoff angreifend denken, da die Phenyle selbst nichts zum Moment bei-

¹²⁾ vergl. Bergmann u. Engel, Ztschr. Elektrochem. **57**, 563 [1931].

¹³⁾ Über diese Frage findet sich eine eingehendere Diskussion in einer gleichzeitig (Ztschr. phys. Chem.) erscheinenden Arbeit.

¹⁴⁾ Bisherige Werte: 2.5 (Estermann, Ztschr. physikal. Chem. (B) **1**, 134 [1928]); 3.13 (Hassel u. Naeshagen, Ztschr. physikal. Chem. (B) **4**, 217 [1929]); 2.95 (Donle u. Volkert, Ztschr. physikal. Chem. (B) **8**, 60 [1930]).

¹⁵⁾ Die Phenyle tragen zum Moment des Moleküls nichts bei.

tragen und man einen Vektor in seiner Richtung beliebig verschieben kann.) Es ergibt sich so:

$$\mu_1 = \mu_{co} - \mu_{Hal} \sqrt{2(1 + \cos \epsilon)}, \quad \cos \epsilon = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_{co} - \mu_1}{\mu_{Hal}} \right)^2 - 1.$$

Da das Moment von Chlor bzw. Brom in aromatischer Bindung 1.56 bzw. 1.50 ist¹⁶⁾, erhält man für ϵ in beiden Fällen den Wert 130° .

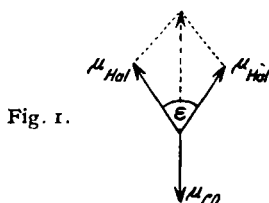


Fig. 1.

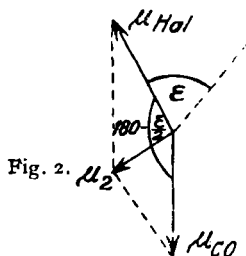


Fig. 2.

Analog läßt sich ϵ , der Winkel zwischen den Substituenten im *p*-Chlorbenzophenon, berechnen, von denen hier aber nur einer zum Moment des Moleküls beiträgt. Denn das Moment des Moleküls ist hier die Resultante aus dem Moment der C:O-Gruppe und dem des Chlors, die unter dem Winkel $180 - \epsilon/2$ zusammenzusetzen sind, wie sich aus Fig. 2 ergibt.

$$\mu_2 = \sqrt{\mu_{co}^2 + \mu_{Hal}^2 - 2 \mu_{co} \mu_{Hal} \cos \frac{\epsilon}{2}}$$

Es errechnen sich so für ϵ die Werte 131° und 134° im Fall des *p*-Chlor- bzw. *p*-Brombenzophenons.

Daß im Benzophenon selbst der gleiche Winkel ϵ vorliegt, ist oben wahrscheinlich gemacht worden und wird durch die gute Übereinstimmung der erhaltenen ϵ -Werte bestätigt. Wie groß die Genauigkeit ist, ergibt die folgende Überlegung: Wenn im Benzophenon, im *p*-halogenierten Benzophenon und im *p,p'*-dihalogenierten Benzophenon der Winkel ϵ der gleiche ist, so kann man ihn aus den beiden Gleichungen für μ_1 und μ_2 eliminieren.

Da $1 + \cos \epsilon = 2 \cos^2 \frac{\epsilon}{2}$ ist, folgt $\frac{\mu_{Hal}^2 + \mu_{co}^2 - \mu_2^2}{2 \mu_{Hal} \mu_{co}} = \frac{\mu_{co} - \mu_1}{2 \mu_{Hal}}$ oder $\mu_{Hal}^2 + \mu_{co} \mu_1 = \mu_2^2$.

In der Reihe der Chlorverbindungen ergibt sich auf der linken Seite 7.29, auf der rechten 7.28, in der Reihe der Bromkörper links 7.24, rechts 7.56. Auch letzterenfalls darf in Anbetracht der Tatsache die Übereinstimmung als befriedigend betrachtet werden, daß sich infolge der Quadrierung auch kleine Meßfehler stark bemerkbar machen können. Die von uns gemachte Annahme erscheint also berechtigt: Im Benzophenon beträgt, wie in seinen *p*-Substitutionsprodukten und denen des *asymm.* Diphenyläthylens, der Winkel zwischen den Liganden übereinstimmend (ca.) 130° .

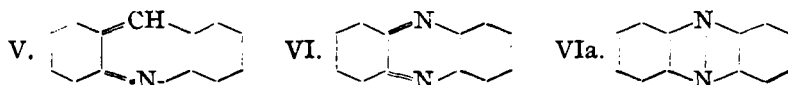
¹⁶⁾ Bergmann, Engel u. Sándor, Ztschr. physikal. Chem. (B) **10**, 106 [1930]; vergl. neuerdings L. Tiganik, Ztschr. physikal. Chem. (B) **13**, 425 [1931].

Auch bezüglich der eingangs erwähnten *p*-substituierten Diphenylvinylbromide lassen sich ähnliche Aussagen machen, wenn man ihre Momente mit dem des unsubstituierten Diphenylvinylbromids vergleicht, das wir zu 1.51 bestimmt haben. Wir wollen hier jedoch nur die (höhererschmelzenden) *cis*-Verbindungen diskutieren, da die anderen ihres tiefen Schmelzpunkts und ihrer ungemein großen Löslichkeit wegen sicher nicht ganz frei von *cis*-Verbindung gewesen sind. Wenn man außer acht läßt, daß die Momente der Halogene eine Veränderung durch Induktion erfahren haben, so ergibt sich für *cis-p*-Chlor-diphenylvinylbromid (Moment μ) der Winkel α zwischen dem Bromvektor μ_{Br} und dem des Chlorphenyls μ_{Cl} aus der Gleichung E) zu 85° , wobei μ_{Br} gleich dem Moment des Diphenylvinyl-

$$E) \cos \varepsilon = \frac{\mu^2 - \mu_{Br}^2 - \mu_{Cl}^2}{2 \mu_{Br} \mu_{Cl}} \quad \text{III. } \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \text{IV. } \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

bromids ist. Ebenso erhält man für *cis-p*-Brom-diphenylvinylbromid den Wert 73° .

III. Wir haben in den Kreis unserer Untersuchungen auch Verbindungen mit C:N-Doppelbindung hineinbezogen und haben das Moment des Benzophenon-anils (III) und des Benzophenon-*p*-chloranils (IV) zu 1.97 bzw. 2.91 bestimmt. Daß Benzophenon-anil, ohne eigentlich polare Substituenten zu haben, ein so beträchtliches Moment besitzt, ist nicht überraschend, wie erst kürzlich M. Dunkel¹⁷⁾ nachgewiesen hat¹⁸⁾. Der Vergleich



der angegebenen beiden Momente erlaubt auch auszusagen, welchen Winkel der Vektor der Gruppe $-\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit dem Chlorvektor im Benzophenon-*p*-chloranil bildet¹⁸⁾. Der Winkel beträgt 110° , ein Wert, der natürlich mit dem Valenzwinkel am Stickstoff in keiner direkten Beziehung steht.

Es ist verständlich, daß Acridin (V) praktisch dasselbe Moment besitzt wie Benzophenon-anil, weil ja auch hier die C:N-Doppelbindung das Dipolmoment bestimmt, und auch daß Phenazin (VI), wie wir weiterhin fanden, das Moment 0 hat. Allerdings ist das Phenazin in der üblichen Schreibweise VI gar nicht zentrosymmetrisch gebaut; das Dipolmoment 0 würde leichter zu deuten sein, wenn man für Phenazin eine wirklich symmetrische Formel, etwa die alte (VIa) mit *para*-Bindung²⁰⁾, annähme.

Merkwürdig ist hingegen, daß Pyridin, Chinolin und Isochinolin erheblich größere Momente ($2.21^{20a)}$ — $2.14^{21)}$ — 2.53) besitzen, als sie der C:N-

¹⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **10**, 434, u. zw. 444 [1930].

¹⁸⁾ Von Azomethinverbindungen ist bisher nur Benzalazin untersucht worden (Hassel u. Naeshagen, Tidskr. Kjem. Bergvaesen **10**, 81 [1930]), dessen Moment 0.89 aber kaum zu theoretischen Folgerungen Veranlassung geben kann.

¹⁹⁾ vergl. Bergmann u. Engel, Ztschr. physikal. Chem. (B) **8**, 111, u. zw. 119 [1930].

²⁰⁾ oder die Elektronen-Formel von Radulescu u. Ostrogovich, B. **64**, 2233 [1931]; vergl. Radulescu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **4**, 289 [1928].

^{20a)} Lange, Ztschr. Physik **33**, 69 [1925], gibt 2.1 an.

²¹⁾ Nach Rolinski, Physikal. Ztschr. **29**, 658 [1928]: 2.25.

Doppelbindung zukommen. Hier könnte man an einen ähnlichen Effekt der konjugierten Doppelbindungen denken, wie den, der das höhere Dipolmoment des Dibenzal-acetons^{21a)} gegenüber dem Benzophenon bedingt. Weitere Untersuchungen an substituierten Heterocyclen sollen über die vorliegenden Verhältnisse Aufklärung geben.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (Engel) und eines Arbeitskredits die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglicht. Wir möchten auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank dafür zum Ausdruck bringen.

Messungen.

Die Messungen wurden in der üblichen Weise²²⁾ ausgeführt; auch die angewendeten Abkürzungen sind die gewöhnlichen: c Molenbruch, \bar{M} mittleres Molekulargewicht, ρ Dichte, ε Dielektrizitätskonstante, n Brechungsexponent, $P_{1/2}$ und $PE_{1/2}$ Gesamt- bzw. Elektronen-Polarisation der Lösung, P und P_E dasselbe für den gelösten Stoff, $P_{A+O} = P - P_E$ (Atom- und) Orientierungs-Polarisation des gelösten Stoffes. Diese wird graphisch auf unendliche Verdünnung extrapoliert — man erhält so P_{A+O}^∞ , das mit dem gesuchten Dipolmoment durch die Gleichung $\mu = 1.273 \times \sqrt{P_{A+O}^\infty \times T} \times 10^{-20}$ verknüpft ist.

c	\bar{M}	ρ	ε	n^D	$P_{1/2}$	$PE_{1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
1) Diphenyl-vinylbromid ($t = 22.2^\circ$).									
0	78	0.8760	2.2795	2.2795	26.620	26.620	—	—	→
0.01657	81.000	0.8908	2.3486	2.2968	28.197	27.441	121.77	76.19	45.58
0.02339	82.233	0.8969	2.3749	2.3044	28.813	27.783	120.41	76.37	44.04
0.03494	84.324	0.9072	2.4188	2.3066	29.843	28.199	118.87	75.80	43.07
0.04399	85.962	0.9153	2.4484	2.3230	30.579	28.741	116.62	74.84	51.78
$P_{A+O}^\infty = 47.5 \quad \mu = 1.51$									

2) Niedrigschmelzendes <i>p</i> -Chlor-diphenylvinylbromid ($t = 17.9^\circ$) ²³⁾ .									
0	78	0.8811	2.2882	2.2882	26.593	26.593	—	—	→
0.00280	78.602	0.8847	—	2.2915	—	26.737	—	78.03	—
0.00650	79.401	0.8895	—	2.2958	—	26.926	—	77.93	—
0.01948	82.198	0.9062	2.3576	2.3119	28.259	27.599	112.14	78.23	34.25
0.03482	85.505	0.9259	2.4015	—	29.405	—	107.34	—	29.45
0.03760	86.100	0.9295	2.4106	2.3334	29.624	28.502	107.19	77.36	29.30
0.04563	87.832	0.9398	2.4399	—	30.308	—	108.02	—	31.13
$P_{A+O}^\infty = 34.75 \quad \mu = 1.28$									

3) Hochschmelzendes <i>p</i> -Chlor-diphenylvinylbromid ($t = 17.3^\circ$).									
0	78	0.8818	2.2894	2.2894	26.588	26.588	—	—	→
0.00203	78.437	0.8844	—	2.2917	—	26.693	—	78.1	—
0.00346	78.747	0.8862	—	2.2932	—	26.765	—	77.6	—
0.01402	81.023	0.8997	2.4095	2.3061	28.785	27.314	183.3	78.4	104.9
0.01980	82.268	0.9071	—	2.3136	—	27.619	—	78.6	—
0.02453	83.287	0.9131	2.4895	2.3178	30.262	27.839	176.4	77.6	98.8
0.03668	85.904	0.9286	2.5887	—	32.029	—	175.0	—	96.9
$P_{A+O}^\infty = 109.5 \quad \mu = 2.27$									

^{21a)} Hassel u. Naeshagen, Ztschr. physikal. Chem. (B) 6, 441 [1930].

²²⁾ Bergmann, Engel u. Sándor, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 106 [1930].

²³⁾ Wenn — was gewöhnlich aus apparativen Gründen geschehen ist — die optischen Daten nicht an denselben Lösungen bestimmt werden konnten wie die elektrischen, so wurde als zugehöriger optischer Wert (P_E) das Mittel aus den anderen gemessenen genommen. Das ist deswegen erlaubt, weil die Elektronen-Polarisation P_E konzentrationsunabhängig sein soll.

$$P_{\Lambda+0}^{\alpha} = 41.5 \quad \mu = 1.39$$

c	M	ρ	ε	n ²	P _{E1/2}	P _{E1/2}	P	P _E	P _{A + O}
10) Benzophenon (t = 12.8°).									
0	78	0.8871	2.3007	2.3007	26.591	26.591	—	—	→
0.00782	78.813	0.8907	2.4108	2.3066	28.301	26.846	245.5	59.2	186.3
0.01219	79.268	0.8927	2.4673	2.3097	29.165	26.984	237.8	58.9	178.9
0.01618	79.683	0.8945	2.5234	2.3125	30.000	27.112	237.4	58.9	178.9
0.02086	80.169	0.8966	2.5959	2.3166	31.046	27.272	240.3	59.2	181.1

$$P_A^\infty + 0 = 187.4. \quad \mu = 2.95$$

II) <i>p</i> -Chlor-benzophenon (t = 12.9°).									
0	78	0.8870	2.3005	2.3005	26.591	26.591	—	—	—
0.01107	79.533	0.8947	2.4282	2.3103	28.669	27.021	214.3	65.4	148.9
0.01411	79.955	0.8968	2.4666	2.3129	29.274	27.140	216.6	65.6	151.1
0.01596	80.211	0.8981	2.4949	2.3148	29.702	27.214	221.5	65.6	158.9
0.02751	81.810	0.9062	2.6182	2.3248	31.634	27.655	289.9	65.3	144.6

$$P_A^\infty + 0 = 157.6, \quad \mu = 2.70$$

12) <i>p, p'</i> -Dichlor-benzophenon (t = 12.7°).									
0	78	0.8873	2.3009	2.3009	26.590	26.590	—	—	→
0.01530	80.647	0.9019	2.3738	2.3160	28.086	27.264	124.3	70.7	53.6
0.02085	81.606	0.9072	2.4043	2.3218	28.681	27.511	126.9	70.8	55.1
0.02217	81.835	0.9085	2.4110	2.3245	28.815	27.590	127.0	71.7	56.3

$$P_{A+0}^{\alpha} = 57.8, \quad \mu = 1.64$$

13) <i>p</i> -Brom-benzophenon (t = 19.5°).								
o	78	0.8792	2.2850	2.2850	26.603	26.603	—	—
0.00915	79.674	0.8872	2.3955	2.2943	28.511	27.067	235.1	77.3
0.01252	80.292	0.8901	2.4338	2.2974	29.170	27.232	232.1	76.9
0.01632	80.986	0.8934	2.4773	2.3017	29.910	27.431	229.3	77.3
0.02173	81.977	0.8981	2.5142	2.3049	30.619	27.670	211.4	75.7

$$P_A^\infty + 0 = 164.0 \quad \mu = 2.75$$

14) <i>p, p'</i> -Dibrom-benzophenon (t = 21.5°).									
0	78	0.6789	2.2809	2.2809	26.627	26.627	—	—	→
0.01221	81.199	0.8959	2.3424	2.2976	28.011	27.365	140.24	87.2	53.22
0.01384	81.626	0.8984	2.3526	2.3000	28.233	27.467	142.68	87.28	55.40
0.01589	82.164	0.9067	2.3625	—	28.461	—	141.97	—	54.82

$$P_{A+0}^{\infty} = 59.80 \quad \mu = 1.69$$

15) Benzophenon-anil (t = 12.7°).									
0	78	0.8873	2.3009	2.3009	26.590	26.590	—	—	→
0.00141	78.253	0.8881	—	2.3032	—	26.684	—	93.1	—
0.00204	78.366	0.8885	—	2.3041	—	26.745	—	102.3	—
0.00347	78.622	0.8893	—	2.3064	—	26.819	—	92.5	—
0.01902	81.404	0.8986	2.4460	—	23.463	—	177.6	—	81.6
0.02089	81.740	0.8997	2.4545	—	29.664	—	173.7	—	77.7
0.02596	82.646	0.9027	2.4934	—	30.427	—	174.4	—	78.4

$$P_A^\infty + 0 = 83.5. \quad \mu = 1.97$$

c	M	ρ	ϵ	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	$P_A + O$
16) Benzophenon- <i>p</i> -chloranil ($t = 12.4^\circ$).									
o	78	0.8876	2.3015	2.3015	26.588	26.588	—	—	→
0.00931	79.988	0.8956	2.4365	2.3183	28.919	27.266	276.9	99.3	177.6
0.01051	80.244	0.8966	2.4549	2.3205	29.227	27.353	277.6	99.4	178.2
0.01783	81.807	0.9029	2.5585	2.3331	30.978	27.875	272.8	98.8	174.0

$$P_A^\infty + O = 182.5. \quad \mu = 2.91$$

17) Acridin ($t = 14.0^\circ$).									
o	78	0.8857	2.2972	2.2972	26.583	26.583	—	—	→
0.00488	78.493	0.8885	—	2.3064	—	26.802	—	71.4	—
0.01229	79.241	0.8926	2.3907	2.3216	28.118	27.149	151.5	72.7	78.8
0.01879	79.898	0.8962	2.4429	2.3334	28.953	27.432	152.7	71.8	81.9
0.02382	80.406	0.8990	2.4845	2.3438	29.605	27.668	153.3	72.2	81.3
0.03653	81.689	0.9061	2.5800	—	31.101	—	150.3	—	78.3

$$P_A^\infty + O = 81.7. \quad \mu = 1.95$$

18) Phenazin ($t = 14.9^\circ$).									
o	78	0.8847	2.2942	2.2942	26.572	26.572	—	—	→
0.00591	78.603	0.8878	—	2.3059	—	26.852	—	74.26	—
0.01882	79.920	0.8947	2.3174	2.3322	27.258	27.469	63.00	73.94	~ 0
0.02179	80.223	0.8962	2.3197	—	27.345	—	62.08	—	~ 0

$$P_A^\infty + O = 0. \quad \mu = 0.$$

19) Pyridin ($t = 15.1^\circ$).									
o	78	0.8844	2.2938	2.2938	26.572	26.572	—	—	→
0.01342	78.013	0.8855	2.3931	2.2942	27.938	26.553	128.35	25.15	103.20
0.01818	78.018	0.8859	2.4275	2.2944	28.396	26.547	126.93	25.19	101.74
0.04232	78.042	0.8877	2.6083	2.2952	30.680	26.509	123.65	24.68	98.97
0.05308	78.053	0.8886	2.6901	2.2955	31.654	26.492	122.31	25.06	97.25

$$P_A^\infty + O = 104.5. \quad \mu = 2.21.$$

20) Chinolin ($t = 14.2^\circ$).									
o	78	0.8855	2.2968	2.2968	26.585	26.585	—	—	→
0.01471	78.751	0.8897	2.4065	2.3068	28.254	26.859	140.0	45.2	94.8
0.02691	79.372	0.8931	2.4966	2.3158	29.579	27.096	137.9	45.6	92.3
0.03192	79.628	0.8945	2.5344	2.3197	30.123	27.194	137.4	45.7	91.7
0.04775	80.435	0.8990	2.6478	2.3304	31.721	27.487	134.2	45.5	88.7

$$P_A^\infty + O = 97.4. \quad \mu = 2.14$$

21) Isochinolin ($t = 14.2^\circ$).									
o	78	0.8855	2.2968	2.2968	26.585	26.585	—	—	→
0.00967	78.493	0.8884	2.3980	2.3031	28.085	26.762	181.8	44.9	136.9
0.01798	78.917	0.8907	2.4765	2.3085	29.223	26.908	173.3	44.6	128.7
0.02360	79.204	0.8924	2.5306	2.3126	29.985	27.014	171.7	44.8	126.9
0.04957	80.528	0.9000	2.7898	2.3298	33.435	27.481	164.8	44.7	120.1

$$P_A^\infty + O = 137.5. \quad \mu = 2.53$$

Präparate.

Die Darstellung der Präparate für die Messungen erfolgte, soweit sie nicht vorhanden waren (Benzophenon und die untersuchten heterocyclischen Ringsysteme) nach Literatur-Angaben²⁴⁾.

p-Brom-benzophenon²⁵⁾: Zu einer Mischung von 140 g Benzoylchlorid und 314 g Brom-benzol werden am siedenden Wasserbade portionsweise 133 g Aluminiumchlorid gegeben, was $2\frac{1}{2}$ Stdn. erfordert. Dann wird noch 4 Stdn. erhitzt, mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzt und mit Wasserdampf das überschüssige Brom-benzol abgetrieben. Umkrystallisieren des Kolben-Rückstands aus Alkohol liefert 141 g *p*-Brom-benzophenon vom Schmp. 82°.

p, p'-Dibrom-benzophenon²⁶⁾: 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 200 ccm Brom-benzol, 600 ccm Schwefelkohlenstoff und 250 g Aluminiumchlorid werden gemischt und 6 Tage stehen gelassen. Dann wird mit Eis und rauchender Salzsäure zersetzt, die Schwefelkohlenstoffschicht mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 600 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 3 Tage stehen gelassen. Dann wird auf Eis gegossen, scharf abgesaugt und aus viel Propylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 178°. Ausbeute: 20–21 g.

1.1-Diphenyl-2.2-dinitro-äthylen²⁷⁾: 16 g *asymm.* Diphenyläthylen in 100 g Eisessig werden langsam mit 40 g roter rauchender Salpetersäure versetzt. Dann wird 3 Stdn. am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene Krystallbrei scharf abgesaugt und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 149°.

Benzophenon-*p*-chloranil (III): 9 g Benzophenon und 12.8 g *p*-Chlor-anilin werden unter Zusatz von einigen Tropfen verd. Salzsäure 15 Min. am absteigenden Kühler zu gelindem Sieden erhitzt. Dann wird in 15 ccm Alkohol eingeführt und nach dem Erkalten scharf abgesaugt. Zur Reinigung werden die so erhaltenen 8.5 g aus reichlich Methylalkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Drusen vom Schmp. 92–93°.

0.0515 g Subst.: 0.1486 g CO₂, 0.0234 g H₂O.

C₁₉H₁₄NCl. Ber. C 78.3, H 4.8. Gef. C 78.7, H 5.1.

Die beiden *p*-Chlor-diphenylvinylbromide (I). *p*-Chlor-diphenyläthylen²⁸⁾: Zu einer aus 18 g Magnesium und 143 g Brombenzol bereiteten Grignard-Lösung werden 118 g *p*-Chlor-acetophenon²⁹⁾, in Äther gelöst, gefügt. Die übliche Weiterverarbeitung liefert ein öliges Produkt, das mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Eisessig und einigen ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt wird. Dann wird

²⁴⁾ 1.1-Diphenyl-2.2-dichlor-äthylen und -dibrom-äthylen: Baeyer, B. 6, 223 [1873] und G. Goldschmiedt, B. 6, 985 [1873]. — 1.1-Di-*p*-chlorphenyl-äthylen und *p, p'*-Dichlor-benzophenon: Bergmann u. Bondi, B. 64, 1455, u. zw. 1469 [1931]. — *p*-Chlor-benzophenon: Montagne, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 26, 263 Anm. 1 [1907]; vergl. Gomberg u. Cone, B. 39, 3237 [1906]. — Benzophenon-anil (III): Reddelien, B. 46, 2718 [1913]. ²⁵⁾ vergl. Gomberg u. Cone, l. c.

²⁶⁾ vergl. Norris u. Green, Amer. chem. Soc. 26, 497.

²⁷⁾ vergl. Anschütz u. Romig, A. 233, 342 [1886]; zur Konstitution s. Lipp, A. 449, 15 [1926].

²⁸⁾ vergl. Bergmann u. Bondi, B. 64, 1455, u. zw. 1468 [1931].

²⁹⁾ Straus u. Ackermann, B. 42, 1812 Anm. [1909]; vergl. Collet, Bull. Soc. chim. France [3] 21, 69 [1899]. Sdp.₁₂ 152°.

in Wasser gegossen, ausgeäthert, entsäuert, getrocknet und eingedampft. Sdp.₁₂ 159°. Ausbeute: 130 g.

Zu einer Lösung von 130 g *p*-Chlor-diphenyläthylen in 400 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 97 g Brom, mit der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt, getropft, wobei die Temperatur auf 0° gehalten wurde. Nach 3-stdg. Stehen wurde eingedampft, wobei starke HBr-Entwicklung eintrat, und der Rückstand zur Vervollständigung der Bromwasserstoff-Abspaltung 2 Stdn. im Vakuum auf 130° erhitzt. Das so erhaltene Produkt schied in kurzer Zeit 79 g des hochschmelzenden *p*-Chlor-diphenylvinylbromides aus, die zunächst durch Vakuum-Destillation (Sdp.₁₁ 194–195°) gereinigt wurden. Das Destillat erstarrte zum Teil (42 g); die feste Phase wurde abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 94–95°.

5.079 mg Sbst.: 10.610 mg CO₂, 1.55 mg H₂O.

C₁₄H₁₀ClBr. Ber. C 57.3, H 3.4. Gef. C 57.0, H 3.4.

Der ölige Anteil des Rohproduktes wurde nach dem Entfernen (der 79 g) des hochschmelzenden Isomeren mit Petroläther verdünnt und gut abgekühlt, wobei noch geringe Mengen der genannten, in Petroläther schwer löslichen Verbindung ausfielen. Dann wurde eingedunstet und das hinterbleibende Öl (im Dunkeln) sich selbst überlassen. Im Laufe von etwa vier Wochen erstarrte es zu einer Krystallmasse, die scharf abgesaugt und abgepreßt wurde. Sie schmolz dann bei 42–44° und stellte das niedriger schmelzende Isomere dar.

4.909 mg Sbst.: 10.170 mg CO₂, 1.48 mg H₂O.

C₁₄H₁₀ClBr. Ber. C 57.3, H 3.4. Gef. C 56.6, H 3.4.

Infolge der großen Löslichkeit in den gebräuchlichen Reagenzien konnte das Produkt nicht umkrystallisiert werden. Auch auf Reinigung durch Vakuum-Destillation mußten wir verzichten, da in der Gasphase offenbar Isomerisierung eintreten kann, wie die Tatsache beweist, daß Vakuum-Destillation von 79 g *cis*-Form nur 42 g dieses Isomeren, den Rest als tiefschmelzende *trans*-Form lieferte (s. oben).

Die beiden *p*-Brom-diphenylvinylbromide (II)⁴): *p*-Brom-diphenyläthylen stellten wir etwas anders dar als Stoermer und Simon⁴), nämlich in der oben angegebenen Weise aus 18 g Magnesium, 127 g Brombenzol und 110 g Brom-acetophenon. Öl vom Sdp.₁₈ 185°. Ausbeute 117 g.

0.1061 g Sbst.: 0.2521 g CO₂, 0.0408 g H₂O.

C₁₄H₁₁Br. Ber. C 64.9, H 4.2. Gef. C 64.8, H 4.3.

Das notwendige *p*-Brom-acetophenon wurde in Anlehnung an die Angaben von Schweitzer³⁰) folgendermaßen dargestellt: In die eisgekühlte Lösung von 314 g Brombenzol und 158 g Acetylchlorid in 450 ccm Schwefelkohlenstoff wird im Lauf von 2 Stdn. 250 g Aluminiumchlorid eingetragen. Dann wird 2 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, 3 Stdn. gekocht und in der üblichen Weise zersetzt und aufgearbeitet. Das Produkt wurde durch Vakuum-Destillation (Sdp.₁₁ 126°) gereinigt und krystallisierte dann in Blättchen, die den Schmp. 50–51° zeigten. Ausbeute: 160 g.

Bei der Bromierung von 117 g *p*-Brom-diphenyläthylen mit 75 g Brom in der oben für die Chlorverbindung beschriebenen Weise wurde ein Produkt erhalten, das der Vakuum-Destillation unterworfen wurde. Es resultierten 130 g vom Sdp.₁₁ 210°, die zum größten Teil erstarrten. Die

³⁰) B. 24, 550 [1891].

Krystalle des hochschmelzenden *p*-Brom-diphenylvinylbromids wurden nach dem Verdünnen mit Petroläther durch Absaugen isoliert und aus Benzin oder Alkohol umkristallisiert. Tetraeder vom Schmp. 109°. — Auch der flüssige Anteil krystallisierte beim Stehen, er wurde durch scharfes Absaugen und Abpressen gereinigt: 17 g vom Schmp. 43–44°.

4.561 mg Sbst.: 8.210 mg CO₂, 1.22 mg H₂O.

C₁₄H₁₀Br₂. Ber. C 49.6, H 3.0. Gef. C 49.1, H 3.0.

90. Ernst Bergmann und Maria Tschudnowsky: Dipolmoment und Bau von Sulfoxyden und Sulfonen¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Januar 1932.)

In der voranstehenden Arbeit wurde gezeigt, daß beim Benzophenon, *p*-Chlor- und *p*, *p'*-Dichlor-benzophenon das Sauerstoffatom mit dem zentralen Kohlenstoffatom und den zu den Arylgruppen führenden Valenzen in einer Ebene liegt, und daß der Winkel am Kohlenstoff in allen drei Fällen derselbe ist. Denn nur unter diesen Voraussetzungen gilt die gemäß unseren experimentellen Ergebnissen erfüllte Beziehung: $\mu_{Cl}^2 + \mu_1 \mu_3 = \mu_2^2$, in der μ_{Cl} das Moment des Chlors in aromatischer Bindung, μ_1 das der unsubstituierten, μ_2 das der mono- und μ_3 das der disubstituierten Verbindung ist.

Es erschien im Zusammenhang damit interessant festzustellen, ob für das Diphenylsulfoxyd (I), das ja im Atomgerüst dem Benzophenon nahesteht, ebenfalls die obige Beziehung gilt, d. h. also, ob auch diese Verbindung planar gebaut ist. Aus den von uns bestimmten Dipolmomenten des Diphenylsulfoxyds (4.08)²⁾, *p*-Chlor-diphenylsulfoxyds (3.94) und *p*, *p'*-Dichlor-diphenylsulfoxyds (2.74) ergibt sich, daß die angegebene Beziehung hier nicht gilt — die linke Seite hat den Wert 15.52, die rechte 14.04. Angesichts der in der voranstehenden Arbeit niedergelegten Tatsachen möchten wir hieraus den Schluß ziehen: der Winkel am Schwefel bleibt in allen drei Verbindungen derselbe, aber der Sauerstoff der S:O-Gruppe liegt nicht in der Ebene, die durch den Schwefel und die von ihm ausgehenden einfachen Bindungen bestimmt ist.

Diese Auffassung führt zu einer experimentell prüfaren Folgerung. Vom Thianthren (II) leiten sich zwei isomere Disulfoxyde ab³⁾. Ihre Isomerie sollte bedingt sein dadurch, daß einmal die beiden Sauerstoffatome nach derselben Seite, das anderemal nach verschiedenen Seiten der Molekül-Ebene hin liegen. Dann ist zu erwarten, daß Verbindung III ein

¹⁾ 7. Mitteil. über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs.

²⁾ Diese Verbindung ist bereits von Bergmann, Engel u. Sándor, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 97 [1930], gemessen worden (4.08). Von de Vries u. Rodebush ist kürzlich [Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2883 [1931]] der Wert 4.17 angegeben worden.

³⁾ Fries u. Vogt, B. 44, 756 [1911]; A. 381, 312 [1911]. — Hilditch, Journ. chem. Soc. London 99, 1093, 1095 [1911]; vergl. auch Hinsberg, Journ. prakt. Chem. [2] 93, 302, 310 [1916]. Wir möchten betonen, daß die Konstitution der beiden Disulfoxyde gesichert ist, daß nicht etwa das eine ein Monosulfon des Thianthrens darstellt.