

6. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

57. Mitteilung¹⁾.

Über die Dipolmomente ringhomologer Cyclanone

von Hs. H. Günthard und T. Gäumann.

(28. XI. 50.)

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften cyclischer Verbindungen (wie z. B. die Dichte, die Reaktionsgeschwindigkeiten), insbesondere auch diejenigen der Cyclanone, zeigen eine eigentümliche Abhängigkeit von der Ringgrösse. Im Zusammenhang mit den Untersuchungen, welche darüber in unserem Laboratorium durchgeführt werden, haben wir die Dipolmomente einer Reihe ringhomologer Cyclanone bestimmt, um festzustellen, ob und in welcher Weise das Moment von der Ringgrösse abhängt. Die bisherigen Messungen liessen eine solche Abhängigkeit vermuten. Während die aliphatischen Ketone durchwegs das praktisch gleiche Dipolmoment von $2,74 \pm 0,05$ D zeigen, sind für die Ringketone folgende Werte in der Literatur zu finden:

Cyclobutanon	2,54 D ²⁾	
Cyclopentanon	3,00 D ²⁾	2,93 D ⁶⁾
Cyclohexanon	2,77 D ²⁾	2,9 D ³⁾
	2,90 D ⁴⁾	3,01 D ⁵⁾
	3,02 D ⁶⁾	2,90 D ⁶⁾
Cycloheptanon	2,98 D ²⁾	
Cyclooctanon	2,88 D ²⁾	

Eigene Messungen.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Dipolmomentes der Cyclanone von der Ringgliederzahl haben wir die Messungen an den einzelnen Verbindungen unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet. Um den Einfluss des Lösungsmittels festzustellen, massen wir die drei niederen Homologen noch in Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan. Es wurden dabei die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte gefunden.

¹⁾ 56. Mitt. Collection trav. chim. Tchéchoslov., im Druck.

²⁾ O. Fuchs & K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation, Leipzig 1935, zum grössten Teil unpublizierte Messungen in Benzol von Donle.

³⁾ J. W. Williams, Am. Soc. 52, 1831 (1930), in Benzol.

⁴⁾ I. F. Halverstadt & W. D. Kummel, Am. Soc. 64, 1982 (1942), in Dioxan.

⁵⁾ J. B. Bentley, K. B. Everard, R. J. B. Marsden & L. E. Sutton, Soc. 1949, 2957.

⁶⁾ D. H. Whiffen, H. W. Thompson, resp. F. J. Cripwell & G. B. B. M. Sutherland, Faraday Society Discussion on „Dielectrics“ 1946. Beide Werte nach der Verlustwinkel-methode bestimmt.

Tabelle 1.

Gemessene Dipolmomente.

Cyclopentanon . . .	2,86 D in Benzol, 2,93 D in CCl ₄ , 2,81 D in Cyclohexan
Cyclohexanon . . .	3,08 D in Benzol, 3,14 D in CCl ₄ , 3,04 D in Cyclohexan
Cycloheptanon . . .	3,04 D in Benzol, 3,10 D in CCl ₄ , 3,02 D in Cyclohexan
Cyclooctanon . . .	2,93
Cyclononanon . . .	2,82
Cyclodecanon . . .	2,72
Cyclododecanon . . .	2,72
Cyclotridecanon . . .	2,73
Cyclotetradecanon . . .	2,71
Cyclohexadecanon . . .	2,74 2,72 D in Dioxan
Cyclononadecanon . . .	2,70

Der mittlere Messfehler beträgt 0,03 D. Die von uns gemessenen Werte weichen zum Teil nicht unerheblich von den oben erwähnten, in der Literatur angegebenen, ab. Wir glauben, dass dies hauptsächlich auf die grössere Reinheit der von uns untersuchten Verbindungen zurückzuführen ist.

Diskussion.

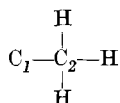
In der Abhängigkeit der Dipolmomente von der Ringgrösse zeigt sich bei Cyclohexanon ein deutliches Maximum. Die mittleren Cyclanone mit 8—12 Ringgliedern, die sich sonst von den Ringhomologen unterscheiden, zeigen dagegen kein aussergewöhnliches Verhalten.

Zur Erklärung der vergrösserten Momente der niederen Ringketone möchten wir hier zuerst von folgender Überlegung ausgehen. Die niederen Ringe besitzen eine mehr oder weniger definierte Struktur, wobei die Methylengruppen eine bestimmte Stellung gegenüber der Carbonylgruppe einnehmen. Da die Felder der zu der CO-Gruppe und der CH-Gruppe zugehörigen Dipole in den benachbarten Ladungsverteilungen durch Influenz zusätzliche Dipolmomente hervorrufen, wäre zu erwarten, dass das gesamte Dipolmoment der Molekel von der relativen Anordnung der zur Carbonylgruppe α -ständigen Methylengruppen abhängig ist. Die Anwendbarkeit der einfachen elektrostatischen Polarisierungstheorie voraussetzend, berechnen wir nachfolgend das resultierende Dipolmoment des Systems $C-CH_2-CO-CH_2-C$ in Abhängigkeit von der Orientierung der CH_2 -Gruppen relativ zur CO-Gruppe¹).

¹) Ähnliche Überlegungen an anderen Verbindungen wurden mit wechselndem Erfolg schon früher durchgeführt. Siehe z. B. *H. M. Smallwood & K. F. Herzfeld*, *Am. Soc.* **52**, 1919 (1930); *L. G. Groves & S. Sugden*, *Soc.* **1937**, 1997; *Frank*, *Proc. Roy. Soc. A* **152**, 171 (1935).

Berechnung der influenzierten Momente.

Zunächst betrachten wir das System



mit tetraedrischer Struktur des Atoms C_2 . Das resultierende Moment der Methylgruppe hat, lineare Superposition und starre Dipole vorausgesetzt, den Betrag des CH-Dipolmoments und die Richtung der C—C-Bindung¹). Daraus folgt, dass ohne Wechselwirkungen das Moment eines Ketones unabhängig von der Länge der aliphatischen Kette bzw. der Grösse des Ringes ist.

Das Potentialfeld eines Dipols ist

$$V = \frac{\mathbf{m} \mathbf{r}}{r^3} \quad (1)$$

\mathbf{m} Vektor des Dipolmomentes

\mathbf{r} Ortsvektor des Aufpunktes

Das hierzu gehörige elektrostatische Feld

$$\mathbf{E} = -\nabla V = -\nabla \left(\frac{\mathbf{m} \mathbf{r}}{r^3} \right) \quad (2)$$

influenziert an einem Teilchen der Polarisierbarkeit α ein Dipolmoment

$$\mathbf{m}_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} = \alpha \left(\frac{3 (\mathbf{m} \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{m}}{r^3} \right). \quad (3)$$

Wir machen damit die ausdrückliche Voraussetzung, diese aus der Kontinuumstheorie stammenden Formeln seien auch in mikroskopischen Bereichen anwendbar. Ferner wird für α die mittlere Polarisierbarkeit der zu den einzelnen Bindungen gehörigen Elektronenverteilung eingesetzt. Auf die Berücksichtigung der höheren Näherungen (Quadrupolmomente usw.) wird verzichtet, da es hier nur darauf ankommt, die elektrostatischen Effekte abzuschätzen²).

Zur Berechnung der Komponenten des Ortsvektors \mathbf{r} wird wie folgt verfahren:

1. Das System der Figur 1 wird so orientiert, dass die Bindungen OC_1 und C_1C_2 in der xy-Ebene liegen.
2. Das System der zu den Bindungen C_2H_{21} und C_2H_{22} gehörigen Einheitsvektoren wird mittels einer dreidimensionalen Drehungsmatrix um die Richtung der Bindung C_1C_2 als Drehaxe gedreht und deren Richtungscosinus für eine Anzahl von Stellungen berechnet.
3. Der induzierende Dipol und der Aufpunkt werden in die Mitte der Kernverbindungsstrecke der sie bildenden Atome gelegt.

¹) Dies ist eine unmittelbare Folge der geometrischen Eigenschaften der kristallographischen Punktgruppe T (Tetraedergruppe).

²) Auf eine eingehende Berechnung unter Berücksichtigung des Polarisierbarkeits-tensors der einzelnen Bindungen werden wir demnächst zurückkommen.

Als Bindungsrefraktion wurden die Zahlen von *Denbigh*¹⁾ verwendet:

Dipol	m	$\alpha \cdot 10^{25}$	Kernabstand
C=O	2,60 D	1,340 cm ³	1,24 Å
C—H	0,40 D	0,671 cm ³	1,08 Å
C—C	0,00 D	0,496 cm ³	1,54 Å

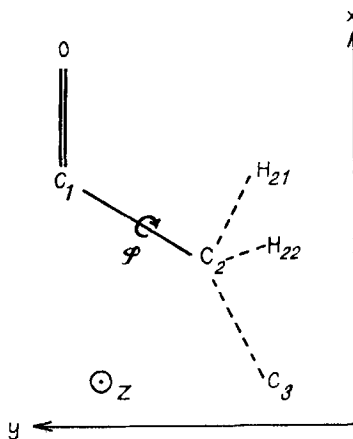


Fig. 1.

Die Polarität des CH-Dipols ist experimentell zur Zeit nicht sicher bekannt²⁾; daher wurden die Rechnungen für die beiden Möglichkeiten \overrightarrow{CH} und \overrightarrow{HC} durchgeführt. Von den influenzierten Momenten sind in der nachstehenden Tabelle 2 nur die Komponenten parallel der CO-Richtung (x-Axe) angegeben. Die Komponenten parallel der y-Axe geben für ein spiegelsymmetrisches System C—CH₂—CO—CH₂—C keinen resultierenden Beitrag. Die Komponenten parallel der z-Axe erwiesen sich sämtlich als klein gegenüber denjenigen der x-Axe. Der Drehwinkel φ der Drehung um die C₁—C₂-Axe wird von der xy-Ebene aus gezählt und bezieht sich auf die Drehung der Richtung C₂C₃ (Cyclopentanon $\varphi = 180^\circ$, Cyclohexanon $\varphi = 120^\circ$). Es wurden nur die am System C—CH₂—CO— influenzierten Momente berücksichtigt.

¹⁾ Trans. Faraday Soc. **36**, 936 (1940).

²⁾ C. P. Smyth, Am. Soc. **55**, 453 (1933), J. Chem. Phys. **41**, 209 (1939) u. a. vertritt die Auffassung, dass Wasserstoff den elektropositiven Teil des Dipols bilde. Neuere theoretische Untersuchungen, z. B. von *Gent*, Nature **158**, 27 (1946), A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. **43**, 68 (1947) und H. Hartmann, ZS. Naturforschung **3**, 47 (1948) scheinen auf das Gegenteil hinzuweisen. In einer Zusammenfassung der existierenden Literatur kommt W. L. G. Gent, Quart. Rev. II, 383 (1948), zum Ergebnis, dass der Wasserstoff in der aliphatischen Bindung als der elektronegative Teil zu betrachten sei. Da diese Auffassung nicht ausser Zweifel steht, wurden, wie oben gesagt, die Rechnungen für beide Fälle durchgeführt.

Tabelle 2.Berechnete influenzierte Dipolmomente in der CO-Richtung für $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}$.

Drehwinkel φ . . .	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
D für C^+H^- . . .	-0,32	-0,36	-0,34	-0,32	-0,26	-0,22	-0,24
D für C^-H^+ . . .	-0,64	-0,72	-0,74	-0,76	-0,70	-0,70	-0,72

Man sieht hieraus, dass keine der beiden Möglichkeiten in der Wahl der Polaritäten des CH -Dipols einen Effekt ergibt, der die beobachtbaren Dipolmomente erklären kann. Ein solcher Effekt müsste eine Vergrößerung des resultierenden Dipolmomentes für $\varphi = 120^\circ$ ergeben. Es scheint, dass die Vergrößerung des Dipolmomentes auf Hyperkonjugation oder einen ähnlichen Effekt zurückgeführt werden muss, der nur quantenmechanisch erfasst werden kann. Wir werden hierauf in einer späteren Arbeit zurückkommen.

Experimentelles.

Die Messung der Momente wurde nach der Kapazitäts-Dichte-Methode bei 20° durchgeführt. Die Berechnung der Resultate erfolgte nach der Methode von *Hedestrand* (Z. physikal. Ch. **32**, 424 (1929)) in Erweiterung auf Gewichtsbrüche nach *Le Fèvre & Russel* (Soc. **1937**, 1805). Eine Ausnahme bildet die Messreihe von Cyclopentanon in Benzol. Einzelne Messungen wurden als Diplomarbeiten ausgeführt (siehe Diplomarbeiten ETH. von *G. Bächler*, *U. Gugerli*, *H. Merz*, *A. Stalder* und *D. Steinfels*). Über Details der Messmethodik sowie der Apparatur siehe *H. Günthard & T. Gäumann* (Helv. **33**, 1985 (1950)).

Die Substanzen wurden über das Semicarbazon gereinigt und mehrmals destilliert. Die niederen Ketone wurden ausserdem durch azeotrope Destillation mit Benzol von Wasser befreit und hernach durch Destillation in einer *Podbielniak*-Kolonne (ca. 80 theoretische Böden, Rücklaufverhältnis ca. 1:40, Durchsatz ca. 200 cm^3/h , gewöhnlicher Druck) gereinigt. Schmelzpunkte und Brechungsindices entsprechen den von *Ruzicka* und Mitarbeitern publizierten Daten. Ebenso entstammen die Werte für die Molrefraktion einer Arbeit von *Ruzicka* (*Ruzicka, Stoll, Huyser & Boekenoogen*, Helv. **13**, 1152 (1930)).

Wir danken Herrn Prof. *V. Prelog* für viele anregende Diskussionen. Der eine von uns (*Hs. H. G.*) dankt der *Rockefeller Foundation* für ein Stipendium, das die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

Messwerte.

1. Cyclopentanon		$\text{C}_5\text{H}_8\text{O} = 84,11$	$R_D = 23,2 \text{ cm}^3$				
in Benzol							
$w \cdot 10^3$	0	8,33	24,57	60,02	100,01	200,03	
d_{12}	0,87931	0,87995	0,88138	0,88550	0,88757	0,89581	
ϵ_{12}	2,2820	2,3840	2,5631	2,9792	3,4492	4,6744	
		$P = 196,3 \text{ cm}^3 \quad \mu = 2,86 \text{ D}$					
in Cyclohexan							
$w \cdot 10^3$	0	7,135	8,703	24,524	28,624	39,992	44,693
d_{12}	0,77852	0,77947	0,77966	0,78138	0,78199	0,78336	0,78398
ϵ_{12}	2,0200	2,0822	2,0991	2,2260	2,2595	2,3525	2,3898
		$b_e = 8,181$	$b_d = 0,1213$	$P_1 = 187,2$	$\mu = 2,81 \text{ D}$		
in Tetrachlorkohlenstoff							
$w \cdot 10^3$	0	1,638	3,577	7,610	12,862	25,438	
d_{12}	1,59345	1,59279	1,59149	1,58738	1,58075	1,56899	
ϵ_{12}	2,2426	2,2744	2,3146	2,3948	2,5243	2,7455	
		$b_e = 20,02$	$b_d = -0,997$	$P_1 = 201,3$	$\mu = 2,93 \text{ D}$		

5. Cyclononanon $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} = 140,22$ $R_D = 41,0$ in Benzol

$w \cdot 10^3$	0	2,050	4,729	8,239	18,462	37,232
d_{12}	0,87917	0,87882	0,87923	0,87928	0,88007	0,88159
ε_{12}	2,2820	2,2920	2,3266	2,3326	2,3963	2,5166
	$b_r = 6,218$	$b_d = 0,0730$	$P_1 = 206,1$	$\mu = 2,82$	D	

6. Cyclodecanon $C_{10}H_{18}O = 154,2$ $R_D = 45,6$ in Benzol

$w \cdot 10^3$	0	1,633	3,404	6,381	12,932	20,810
d_{12}	0,87917	0,87930	0,87943	0,87968	0,88018	0,88083
ε_{12}	2,2820	2,2902	2,2994	2,3151	2,3496	2,3916
	$b_e = 5,273$	$b_d = 0,0790$	$P_1 = 199,1$	$\mu = 2,72$	D	

7. Cyclododecanon $C_{12}H_{22}O = 182,41$ $R_D = 55,4$ in Benzol

$w \cdot 10^3$	0	8,784	16,367	27,860	35,221
d_{12}	0,87895	0,87929	0,87991	0,88080	0,88139
ε_{12}	2,2820	2,3227	2,3565	2,4077	2,4405
$b_e = 4,490$	$b_d = 0,0714$	$P_1 = 209,6$	$\mu = 2,72$	$D \}$	

8. Cyclotridecanon $C_{13}H_{24}O = 196,32$ $R_D = 60,0$ in Benzol

$w \cdot 10^3$	0	1,564	4,525	10,148	18,548	36,884
d_{12}	0,87917	0,87927	0,87943	0,87976	0,88026	0,88138
ε_{12}	2,2820	2,2880	2,3002	2,3238	2,3590	2,4360
	$b_c = 4,180$	$b_d = 0,0589$	$P_1 = 215,1$	$\mu = 2,73$	D	

9. Cyclotetradecanon $C_{14}H_{28}O = 210,36$ $R_D = 64,3$ in Benzol

$w \cdot 10^3$	0	2,454	6,269	10,030	22,094	43,259
d_{12}	0,87865	0,87886	0,87895	0,87915	0,87971	0,88089
ε_{12}	2,2820	2,2906	2,3032	2,3169	2,3627	2,4466
	$b_c = 3,817$	$b_d = 0,0509$	$P_1 = 217,0$	$\mu = 2,71$	D	

10. Cyclohexadecanon $C_{16}H_{30}O = 238,40$ $R_D = 73,7$

w · 10 ³	0	7,993	18,398	31,981	57,215	96,414
d ₁₂	0,87865	0,87903	0,87942	0,87986	0,88079	0,88234
ε ₁₂	2,2820	2,3095	2,3423	2,3888	2,4745	2,6136
	b _e = 3,433	b _d = 0,0372	P ₁ = 230,6	μ = 2,74	D	

in Diozan

$w \cdot 10^3$	0	6,511	14,896	26,949	43,539	74,490
d_{12}	1,03334	1,03231	1,03116	1,02927	(1,02713)	(1,02319)
ε_{12}	2,2555	2,3034	2,3255	2,3778	2,4378	2,5644
	$b_s = 4,007$	$b_d = 0,0966$	$P_1 = 227,6$	$\mu = 2,72$	D	

11. Cyclononadecanon $C_{18}H_{36}O = 280,48$ $R_D = 87,5$ in Benzol

1. Reihe

$w \cdot 10^3$	0	2,058	5,846	13,370	28,634	46,000
d_{12}	0,87917	0,87920	0,87926	0,87939	0,87968	0,88001
ε_{12}	2,2820	2,2869	2,2963	2,3170	2,3588	2,4078
	$b_s = 2,739$	$b_d = 0,0173$	$P_1 = 236,6$	$\mu = 2,68$	D	

2. Reihe

$w \cdot 10^3$	0	2,516	8,390	12,669	20,316	46,854	79,388	115,263
d_{12}	0,87912	0,87912	0,87914	0,87921	0,87938	0,87984	0,88065	0,88126
ϵ_{12}	2,2820	2,2885	2,3027	2,3125	2,3344	2,3944	2,4939	2,5988
	$b_e = 2,806$	$b_d = 0,0189$	$P_1 = 239,9$	$\mu = 2,71$	D			

Zusammenfassung.

Die Dipolmomente einer Reihe von aliphatischen Ketonen wurden gemessen. Es wird gezeigt, dass die beobachtbare Abhängigkeit der Dipolmomente von der Ringgrösse mit Hilfe einer einfachen elektrostatischen Influenztheorie nicht erklärt werden kann.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

7. Die Glykoside der Wurzeln von *Xysmalobium undulatum* R.Br.

Erste Mitteilung.

Glykoside und Aglykone, 69. Mitt.¹⁾²⁾

von H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser und T. Reichstein.

(29. XI. 50.)

Die folgende Arbeit ist mehrmals begonnen worden und musste aus äusseren Gründen öfters unterbrochen werden. Da es unsicher ist, wann sie wieder aufgenommen werden kann, geben wir die vorläufigen Resultate bekannt.

Xysmalobium undulatum R. Br. ist eine in Südafrika heimische Asclepiadacee, deren Wurzel dort als Arzneimittel verwendet wird. Sie wurde bereits von *Breyer-Brandwijk*³⁾ untersucht, die aus den Wurzeln unter anderem in 0,3% Ausbeute ein krist. Glykosid $C_{46}H_{70}O_{20}$, $5H_2O$, Nadeln oder Federbüschel vom Smp. 177—179° isolieren konnte, das sie Xysmalobin nannte. Dieses soll jedoch nicht der Hauptträger der Giftwirkung der Wurzel sein. Für die hauptsächlichste toxische Wirkung wird ein zweites, zerfliessliches Glykosid verantwortlich gemacht, das bei der Kristallisation des „Xysmalobins“ in den Mutterlaugen verbleibt⁴⁾. Ein drittes, aus der Wurzel erhaltenes krist. Glykosid soll dem Xysmalobin gleichen, mit ihm aber wahrscheinlich nicht identisch sein.

¹⁾ 68. Mitteilung *J. v. Euw, F. Reber & T. Reichstein*, *Helv.* **34** (1951) im Druck.

²⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Formelseite.

³⁾ *Maria G. Breyer-Brandwijk*, *Trans. of the Roy. Soc. of South Africa* **14**, 353 (1928); *C.* **1928**, II, 1578.

⁴⁾ Auch „Uzaron“ soll neben Uzarin ein leicht wasserlösliches Glykosid „Uzaren“ enthalten, das *Tschesche & Bohle*, *B.* **68**, 2252 (1935), nicht kristallisieren konnten.