

Momentwinkelung und rotatorische Beweglichkeit substituierter polarer Gruppen am Benzol

von Erich FISCHER

(Aus dem Institut für allgemeine Physik der Universität Ankara)

Özet : Benzen molekülüne $-OCH_3$, CH_2Cl , $C(O)H$, $-C(O)CH_3-C(O)OR$ ve $-NH_2$ gibi polar grupların bir veya iki defa girmesiyle elde olunan moleküllerin dielektrik relaxation zamanları ölçülerek bu polar grupların dönme hareketliliği araştırılmıştır. Bununla mezomer sınır yapıların katılmasının C atomunun, grubun hapis olan atomuna bağlayan tek bağa ne dereceye kadar bir «çift bağ» karakteri verdiği ve iki grubun yerleşmesi (substitution'u) halinde bu karakterde değişme hallerinin bulunup bulunmadığı tesbit edilmeğe çalışılmıştır.

Relaxation araştırmalarına hazırlık olarak bir grup substitution'u yapılmış olan benzen'in momenti ile bu grubun mümkün olan bir dönme eksenindeki α açısının bulunan değerleri kritik bir incelemeye tabi tutulmuştur; Bu inceleme bilhassa NH_2 halinde daha önce verilen değerlerin yeniden gözden geçirilmesini gerektirmiştir ki ($\alpha = 40^\circ$ yerine 60°) bu hal relaxation zamanı ölçüleriyle de kuvvet bulmaktadır. Bundan sonra α değerlerine dayanarak, iki gruplu benzen türevlerinin serbest dönebilme hallerini kabul ederek momentleri hesaplanabilir ve bunlar ölçülen değerlerle karşılaştırılabilir ve böylece ilgili grubun sadece dipol moment değerlerinden çıkarılabilen hareketliliği hakkında bilgi elde etme meselesi ele alınabilir. Bundan başka methoxy grubu için şu nokta ortaya konulmuştur ki, $\alpha = 75^\circ$ lik bir açı için diphenyl türevlerinin elde edilen moment değerlerinin bu molekülün bu güne kadar relaxation araştırmalarının verdiği değerleri tutan bir açıklaması mümkün olmuştur.

Relaxation zamanı ölçüleri şunu ifade etmektedirler. Benzen halkasına göre π elektronu vericisi olan $-NH_2$ ve $-OCH_3$ grupları tek başlarına olan bir substitusyon halinde oldukça büyük bir dönme hareketliliği göstermektedirler, yani $C_{ar}-N$ ve $C_{ar}-O$ da çok zayıf bir çift bağ karakteri bulunmaktadır. Benzen halkasına göre mezomerilerden π elektron alıcısı olarak görülebilen gruplardan $C(O)H$ ve $C(O)CH_3$ hiçbir öz hareketlilik özeliği göstermemektedirler; $-C(O)OR$ için bulunan hareketliliğinin büyük kısmını OR nin grup içindeki hareketliliğine vermek gerekir. İki grubun substitusyonu halindeki karşılıklı tesir, p-xylylen dichlorür ile benzen dichlorürün $-CH_2Cl$ grubunun p durumundaki dönme engelleyici tesirin zayıflaması manasında bir karşılaştırma sonunda kendini gösterebilmektedir. İki $-C(O)OR$ grubunun p ve o du-

rumlarında relaxation zamanı ile ifadesini bulan öz hareketlilik hemen hemen hiç değişikliğe uğramaz. *p* durumunda iki tane $-OCH_3$ grubu aşağı yukarı tek substitution halindeki hareketliliğe maliktir. Halbuki *m* durumunda oldukça önemli bir kısıntı mevcut bulunmakta yani $C_{ar}-O$ nun çift bağ karakteri kuvvetlenmektedir.— OCH_3 ve NH_2 gruplarının *p*, *m*, ve *o* durumlarında yerleşmesi, iki tane $-OCH_3$ grubunun davranışını, bilhassa *m* durumunda, methoxy ve amino grubunun mezomer tesirinin aynı yönde olan tesiri verir.

Einleitung.

Mit der Messung der dielektrischen Relaxationszeit des *p*-Xylylendichlorid-Moleküls (welches durch zwei in *p*-Stellung am Benzol substituierte CH_2Cl Gruppen gekennzeichnet ist) eröffnete sich (1937/38) eine neue Methode zur Bestimmung der rotatorischen Beweglichkeit substituierter polarer Gruppen an Molekülen (Fischer-Frank [1], D'Or-Henrion [2]). Zugleich erfolgte eine theoretische Behandlung der dielektrischen Relaxation von Molekülen mit drehbaren Gruppen durch A. Budó [3]. Bis dahin beschränkten sich dielektrische Untersuchungen von Molekülen mit beweglichen Dipolgruppen auf die Messung ihrer Dipolmomente. Dabei liess sich für Moleküle, die infolge der Substitution einer gewinkelten polaren Gruppe ein Dipolmoment besitzen, auch der Winkel α bestimmen, den das Moment des Moleküls mit der Richtung der (zwischen je einem Atom von Gruppe und Molekülrest bestehenden) Bindung bildet, um welche im Falle von "Einfachbindung" Drehung der Gruppe möglich ist, und zwar erfolgte eine solche Bestimmung aus der Kombination von Momentdaten von Molekülen mit weiteren (nichtgewinkelten) Substituenten. Für Moleküle, welche zwei (oder mehrere) solche gewinkelte Gruppen in räumlich definierter Stellung am Molekülrest aufweisen (z. B. *p*-Stellung am Benzolring), konnte man dann aus dem Moment des einfach-substituierten Moleküls mit der Kenntnis des Winkels α ihr Dipolmoment berechnen unter der Voraussetzung, dass die Gruppen frei drehbar sind. Der Vergleich mit den gemessenen Momenten ermöglichte gewisse Rückschlüsse auf das Zutreffen der Voraussetzung. Demgegenüber kann nun die Messung der Relaxationszeiten bezüglich der Frage nach der Beweglichkeit polarer Gruppen zu viel weitergehenden Aussagen führen, weil die Relaxation direkt mit der Kinetik der Molekülorientierung verknüpft ist. Nach dem

erwähnten ersten Schritt in dieser Richtung [1] [2] hatten wir die Untersuchung auf eine Reihe weiterer Substituenten ausgedehnt [4]. Dabei wurde gefunden, dass z B im Anisol-Molekül die Methoxy-Gruppe -OCH_3 eine beträchtliche (vom Molekülrumpf unabhängige) rotatorische Eigenbeweglichkeit aufweist. Die Beweglichkeit dieser Gruppe haben daraufhin Hase und Klages [5] an Derivaten des Benzols, Diphenyls und Quaterphenyls besonders eingehend verfolgt.

In dieser Arbeit [6] wird nun in Weiterführung der früheren Untersuchungen die rotatorische Beweglichkeit der Gruppen -OCH_3 , $\text{-CH}_2\text{Cl}$, -C(O)H , -C(O)CH_3 , -C(O)OR , -NH_2 bei Substitution am Benzol untersucht. Es handelt sich dabei um die Frage, ob den "Einfachbindungen" von diesen Gruppen zum C_{ar} -Atom des Benzols wirklich der Charakter der Rotationssymmetrie zukommt oder ob infolge der Beteiligung mesomerer Strukturen, d. h. durch Einbeziehung von π -Elektronen der Gruppen in die Ringkonjugation, den Bindungen teilweise Doppelbindungscharakter zukommt; dazu kann in gewissen Fällen auch sterische Hinderung eine Rolle spielen. Eine Einschränkung der Drehbarkeit einer Gruppe sollte sich in der dielektrischen Relaxationszeit der betreffenden Moleküle anzeigen. Neben Molekülen, die nur eine der genannten Gruppen als Substituent hatten und welche wir z T. bereits früher untersuchten, wurden bevorzugt Moleküle mit zwei gleichen Substituenten ausgewählt, um gegebenenfalls eine gegenseitige Beeinflussung der Gruppen festzustellen. Für die Moleküle mit zweifacher Substitution der Methoxy-Gruppe begegnen sich unsere Ergebnisse mit den kürzlich veröffentlichten von Hase und Klages [5], und zwar ergänzen sie sich gegenseitig dadurch, dass hier Benzol und dort CCl_4 als Lösungsmittel für die gleichen Moleküle benutzt wurde. Wir haben dann weiter noch den Fall von Substitution zweier verschiedener Gruppen (-NH_2 und -OCH_3) am Benzolring untersucht.

Um aus den Relaxationszeiten von Molekülen auf die Beweglichkeit ihrer polaren Gruppen schliessen zu können, ist möglichst genaue Kenntnis des Winkels α zwischen der Richtung des Moments μ_G des einfach-substituierten Moleküls und der möglichen Drehachse der Gruppe notwendig, d. h. das Moment μ_G muss sich in eine molekülfeste Komponente $\mu_f = \mu_G \cdot \cos \alpha$ parallel zur Bindung Gruppe-Molekülrest und eine (möglichlicher-

weise) bewegliche $\mu_r = \mu_f \sin \alpha$ senkrecht dazu aufteilen lassen (Abb. 1 a). Eine kritische Prüfung der α -Bestimmung für die betreffenden Gruppen haben wir in Teil I an Hand vorliegender und z.T. ergänzender eigener Momentmessungen durchgeführt; sie ergibt eine Beurteilung der Zuverlässigkeit der α -Werte und besonders in einem Falle eine wesentliche Revision der bisherigen Abschätzung. In Teil II werden dann mit diesen α -Werten die Momente der zu untersuchenden Moleküle mit zwei substituierten Gruppen unter Annahme freier Drehbarkeit berechnet und auf Übereinstimmung bzw. Abweichung gegenüber den gemessenen Werten hin geprüft; damit werden die bereits aus den Moment Daten erhältlichen Hinweise zur Frage der Beweglichkeit der Gruppen zusammengestellt. Der Hauptteil III behandelt dann die darüber wesentlich hinausgehenden Aussagen der Relaxationsuntersuchung.

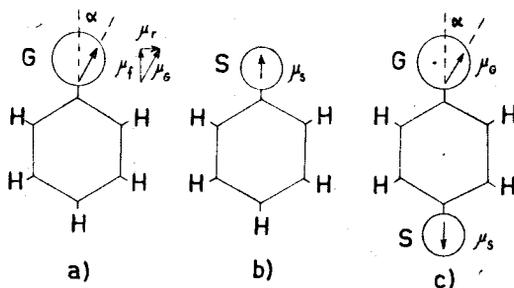


Abb. 1. Zur Bestimmung des Momentwinkels α .

Von den untersuchten Dipol-Substanzen wurden die nicht-handelsüblichen bzw. seinerzeit nicht erhältlichen aus dem Präparate-Bestand des Chemischen Instituts der Universität Tübingen freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle dem Direktor dieses Instituts, Herrn Prof. Dr. Wittig, herzlich gedankt sei. Im übrigen erfolgte die Reinigung bzw. Trocknung der Lösungsmittel und Substanzen, welche in der reinsten erhältlichen Qualität bezogen wurden, nach den üblichen Methoden.

I. Momentwinkelung substituierter Gruppen am Benzol.

Wenn man das Moment μ_G eines Benzolderivats, welches als Substituent eine einzige gewinkelte polare Gruppe G besitzt, nach Abb. 1a in die Komponenten $\mu_f = \mu_G \cos \alpha$ und $\mu_r = \mu_G \sin \alpha$ auf-

teilt, so bedeutet zwar μ_r die Komponente des Gruppenmoments (Gruppe $\rightarrow C_{ar}$) senkrecht zur Achse, μ_f jedoch die Differenz $\mu'_f - \mu_{CH}$ zweier Momente, nämlich des Gruppenmoments μ'_f (Gruppe $\rightarrow C_{ar}$) in Richtung der Achse und des Moments der gegenüberliegenden Bindung $C_{ar} - H$. (Den Momentkomponenten von Gruppen und Substituenten am Benzol geben wir im Folgenden wie üblich gleiches oder verschiedenes Vorzeichen, je nachdem der Ladungssinn relativ zum Benzolring gleich oder verschieden ist. Daher bezeichnen wir das Zusammenwirken zweier Momente in p-Stellung am Benzol formal als Differenz unter der Massgabe, dass die Subtrahenden verschiedene Vorzeichen haben können). Die Bestimmung des Aufteilungswinkels α ist bekanntlich [7] in folgender Weise möglich: Man misst das Moment μ_p eines Moleküls, das zur Gruppe G in p-Stellung noch einen nicht gewinkelten Substituenten S besitzt. (Abb 1 c). Dazu muss noch das Moment μ_s des allein mit S substituierten Benzolderivats bekannt sein, welches die Differenz von μ'_s (Moment $S - C_{ar}$) und μ_{CH} ist (Abb. 1 b). Unter der Voraussetzung, dass die p-ständigen Substituenten G und S sich gegenseitig nicht beeinflussen, lässt sich μ_p durch Vektoraddition der Einzelmomente berechnen; dabei hebt sich das Moment μ_{CH} weg und man erhält (s. Abb. 1 c): $\mu_p^2 = (\mu_G \cos \alpha - \mu_s)^2 + (\mu_G \sin \alpha)^2$. Aus den drei gemessenen Momenten μ_G, μ_p, μ_s ist also α bestimmbar. Wendet man das gleiche Verfahren auf ein Molekül an, das den Substituenten S in m-Stellung zur Gruppe G besitzt (Moment des Moleküls: μ_m), so erfolgt die Vektoraddition wiederum für die Momentendifferenzen $\mu_f = \mu_G \cos \alpha = \mu'_f - \mu_{CH}$ und $\mu_s = \mu'_s - \mu_{CH}$. Man erhält - allerdings jetzt im Unterschied zu vorher nur unter der Voraussetzung, dass alle Orientierungen von μ_r um die Achse gleich wahrscheinlich sind, was bei freier Drehbarkeit von G der Fall ist - zur Berechnung von α aus μ_G, μ_m, μ_s die Beziehung $\mu_m^2 = (\mu_G \cos \alpha - \mu_s \cos 60^\circ)^2 + (\mu_s \cos 30^\circ)^2 + (\mu_s \sin \alpha)^2$. Wenn man hierin im ersten Klammerausdruck das Vorzeichen $-$ in $+$ umwandelt, wird die für o-Stellung geltende Beziehung gegeben; doch ist in diesem Fall die Voraussetzung (keine Wechselwirkung von G und S, Gleichwahrscheinlichkeit der μ_r -Richtungen) wegen der Nähe der Substituenten von vornherein nicht erfüllt. Das Verfahren der α -Bestimmung, dessen Voraussetzungen bei Anwendung der p- und m-Substitution erfüllt sein können, ist also von der Kenntnis der Grösse und des Richtungssinns des Moments μ_{CH} unabhängig. Da μ_r und

μ_f (nicht die Komponente μ'_f des Bindungsmoments $G - C_{ar}$) den Winkel α definieren, bedeutet α nicht den Winkel des Moments $G - C_{ar}$. Da weiterhin ausser μ_{CH} auch das Moment $C_{ar} \rightarrow$ (Haftatom der Gruppe) unbekannt ist, führt die Kenntnis von α nicht zu Aussagen über Valenzwinkel und Aufteilung in einzelne Bindungsmomente innerhalb der Gruppe G , auch nicht im Falle so einfacher Gruppen wie $-NH_2$ und $-OCH_3$. Vielfach ergibt sich für ein Molekül mit einem gewinkelten Substituenten G (z. B. im Falle der ebengenannten Gruppen) die Grösse und Richtung des Gesamtmoments μ_G durch die Zusammensetzung nicht nur solcher Einzelmomente, die man in einer Anzahl von Bindungen lokalisiert und ausgerichtet annimmt, sondern auch aus Momentbeiträgen der in bestimmte Raumrichtungen weisenden einsamen Elektronenpaare (atomare Momente).

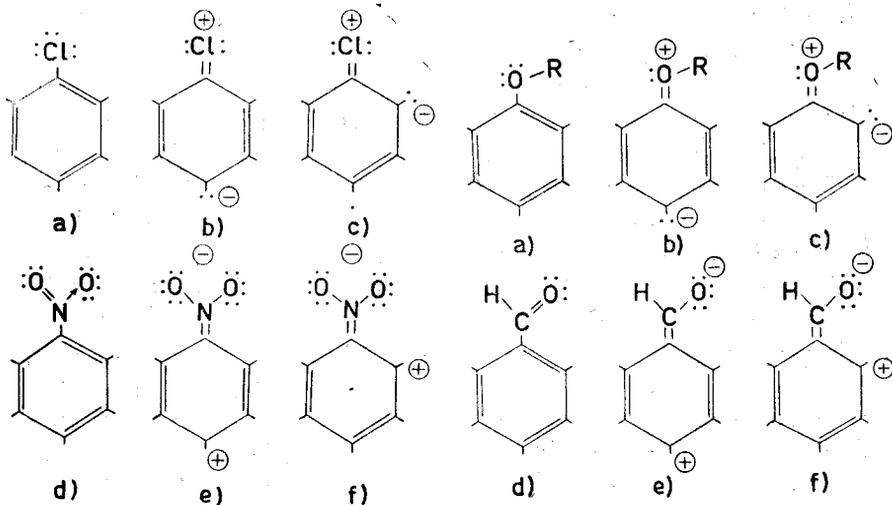


Abb. 2. Mesomerie von Chlor- und Nitro-Benzol.

Abb. 3. Mesomerie von Anisol und Benzaldehyd.

Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit der α -Bestimmung ist nun zu fragen, ob im Falle der Substitution von S (z.B. in p - oder m -Stellung zur Gruppe G am Benzol) eine gegenseitige Beeinflussung der Momente der Substituenten G und S stattfindet. (Die Heranziehung von o -Derivaten war von vornherein zu verwerfen). In den meisten Fällen findet die Substitution (S) eines Halogen-Atoms ($-F$, $-Cl$, $-Br$, J) oder der Nitrogruppe $-NO_2$

Anwendung. Es ist aber bekannt, dass den Molekülen Chlor-Benzol (als Beispiel für die Halogen-Benzole) und Nitrobenzol eine Elektronenverteilung zuzuschreiben ist, welche nur z. T. durch eine kovalente Strukturformel (Abb. 2a, d), im übrigen unter Mitberücksichtigung mesomerer Grenzstrukturen (Abb. 2 b,c bzw. e, f) dargestellt wird. Das Gleiche gilt im allgemeinen auch für die Substitution der zu untersuchenden gewinkelten Gruppen G am Benzol, wie in Abb. 3 für Anisol und Benzaldehyd als Beispiele angedeutet ist. Dabei spielt die Gruppe $-\text{OCH}_3$ die Rolle eines π -Elektronen-Spenders (+ E-Effekt), die Gruppe $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ die eines π -Elektronen-Acceptors gegenüber dem Benzolring ($-$ E-Effekt) [8]. Wenn solche Substituenten S und G sich am Benzolring in p- oder m-Stellung gegenüberstehen, kann man wegen ihrer Mesomerie-Effekte nicht erwarten, dass die Superposition der Momente μ_G und μ_S , wie sie in der Formel für μ_P (bzw. μ_m) zur Berechnung von α angewandt wurde, die Verhältnisse ganz richtig wiedergibt. Die Möglichkeit eines Fehlereinflusses dürfte besonders dann gegeben sein, wenn das Moment μ_S des Substituenten S gross ist im Vergleich zum Moment μ_G und damit auch sein von der Beteiligung der mesomeren Grenzstrukturen herrührender Momentanteil beträchtlich sein kann. Wenn man α für Moleküle $\text{C}_6\text{H}_5-\text{G}$ bestimmt, deren Moment μ_G etwa in der Grössenordnung 1,5 bis 3,0 D liegen, so wird man aus diesem Grunde die Ergebnisse aus der Substitution eines Halogenatoms (μ_S etwa 1,5) als zuverlässiger ansehen als die Ergebnisse aus der Substitution der Nitrogruppe (μ_S etwa 4,0). Für Moleküle $\text{C}_6\text{H}_5-\text{G}$, deren Moment μ_G etwa 1,5 D oder weniger beträgt, wäre neben der mit Vorsicht anzuwendenden Halogensubstitution die Heranziehung eines Substituenten von kleinem Moment μ_S erwünscht. Nun zeigt eine kürzlich durchgeführte theoretische Berechnung [9] der π -Elektronen-Verteilung von Toluol, dass das Moment dieses Moleküls praktisch ganz in der Atomgruppierung $\text{C}_{ar}-\text{CH}_3$ liegt, d. h. eine Aenderung der Elektronenverteilung im Benzolring gegenüber dem unsubstituierten Benzol ganz geringfügig ist. Man kann deshalb annehmen, dass $-\text{CH}_3$ als Substituent S gegenüber einer gewinkelten Gruppe eine weitgehend zuverlässige α -Bestimmung gewährleistet. Gestützt wird dieses aus einer theoretischen Untersuchung abgeleitete Argument durch die Erfahrung [10], dass Anilin und sein mit $-\text{CH}_3$ p-sub-

stituiertes Derivat p-Toluidin dieselbe Neutralisationswärme haben, d.h. die CH_3 -Substitution hat keine merkliche Verschiebung der einsamen Elektronenpaare der Aminogruppe zur Folge und damit auch keine Änderung des Anteils der mesomeren Grenzstrukturen. Die Anwendbarkeit des Substituenten $-\text{CH}_3$ zur α -Bestimmung ist, weil das Moment μ_s von Toluol nur 0,37 D beträgt (Mittelwert der Literatur-Werte), zwar beschränkt auf Gruppen G, die in der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5-\text{G}$ ein kleines Moment μ_G ergeben; denn nur dann resultiert eine scharfe α -Bestimmung. Aber gerade in diesen Fällen wird die Anwendung der CH_3 -Substitution benötigt. Nach den dargelegten Gesichtspunkten wird im Folgenden eine kritische Durchsicht bzw. Revision der α -Bestimmung für die uns interessierenden Gruppen vorgenommen. Die benötigten Dipol-Momentwerte werden der neuen Zusammenstellung im Landolt-Börnstein [11] entnommen; der Homogenität des Messmaterials halber haben wir nur die aus Messungen verdünnter Lösungen in Benzol (bzw. CCl_4) erhaltenen Resultate (nach der Auswertungsmethode "opt") verwendet. Bei der Anwendung der Formeln zur Berechnung von α wurde bezüglich der Vorzeichen der Momente von vornherein die bereits durch Kombination von Momentdaten sichergestellte Erfahrung benutzt, dass von den benutzten Substituenten (S) $\leftarrow-\text{CH}_3$ positiv, die Halogene und $-\text{NO}_2$ negativ gegenüber dem Benzolring sind, von den zu untersuchenden Gruppen $-\text{OCH}_3$ und $-\text{NH}_2$ positiv, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{C}(0)\text{H}$, $-\text{C}(0)\text{CH}_3$ und $-\text{C}(0)\text{OR}$ negativ.

1) Gruppe $-\text{OCH}_3$

Für diese Gruppe wurde eine Aufteilung in μ_f und μ_r , d.h. eine α -Bestimmung, kürzlich von Klages und Klöpping [12] durchgeführt. Die Autoren benutzen nicht das oben beschriebene Verfahren, sondern legen ihrer Berechnung eine Messung des Moments des 3' 3' 5' 5' - Tetramethoxy - Diphenyl-Moleküls (s. Abb. 5 c) zu Grunde, welche $\mu = 2,26$ D ergibt. Unter der Voraussetzung, dass keine Wechselwirkung der Gruppen stattfindet und alle Orientierungsmöglichkeiten der vier Gruppen gleichberechtigt sind (d.h. freie Drehbarkeit der Gruppen, während die freie Drehbarkeit um die Bindung der beiden Benzolringe nicht vorausgesetzt zu werden braucht), erhält man für das Moment μ dieses Moleküls die Beziehung $\mu^2 = 4 \cdot \mu_r^2$, da die Komponenten μ_f

sich wegen der Symmetrie wegheben. Aus $\mu = 2,26$ D folgt damit $\mu_r = 1,13$ D. Für das Anisol-Molekül $C_6H_5 - OCH_3$, dessen Moment $\mu_G = 1,25$ D beträgt, bedeutet dies $\mu_f^2 = 1,25^2 - 1,13^2$, $\mu_f = 0,53$ D und einen Winkel α von rund 65° . ($\text{tg } \alpha = 1,13/0,53$).

Man kann gegen diese Berechnung einwenden, dass die freie Drehbarkeit der vier Methoxy-Gruppen im Diphenyl-Derivat vorausgesetzt wird. In dem Molekül befinden sich je zwei Methoxy-Gruppen in m-Stellung zueinander. Nun zeigt gerade die Messung der Relaxationszeiten von Molekülen mit zwei Methoxy-Gruppen, dass die Gruppen sich vorzugsweise in dieser Stellung zueinander in der Weise beeinflussen, dass ihre Beweglichkeit eingeschränkt wird (s. das Ergebnis an m-Dimethoxy-Benzol unter III, sowie die τ -Messung für das gleiche Beispiel und für 33'55'-Tetramethoxy-Diphenyl bei Hase [5]). Man muss deshalb mit einem Fehlereinfluss auf diese Bestimmung von α rechnen. Es empfiehlt sich also zu prüfen, zu welchem Ergebnis das vorher beschriebene Verfahren führt.

Dafür stehen die Momentwerte einer Reihe p-substituierter Anisole zur Verfügung, und zwar mit den Substituenten (S)— CH_3 , —Cl, —Br, —J, — NO_2 . Die gemessenen Momente μ_P dieser p-Verbindungen sind in Spalte 2 der Tab. Ia aufgeführt. Wir haben unter Annahme verschiedener Momentwinkel α für Anisol (nämlich 55° , 65° und 75°) die zu erwartenden Momente μ_P der p-Verbindungen nach der Formel $\mu_P^2 = (\mu_G \cos \alpha - \mu_S)^2 + (\mu_G \sin \alpha)^2$ berechnet. Es wurden die Momentwerte $\mu_G = 0,37, 1,56, 1,53, 1,38, 3,98$ D für Toluol, Chlor-, Brom-, Jod- und Nitro-Benzol zu Grunde gelegt. Die Resultate der Berechnung befinden sich in den Spalten 3, 4, 5 der Tab. Ia, die mit den angenommenen α -Werten bezeichnet sind. Besondere Beachtung in Hinblick auf die Zurerlässigkeit der α -Bestimmung verdient nach der Vorbemerkung die Anwendung von — CH_3 als p-Substituent (p-Kresol-Methyläther). Der gemessene Wert $\mu_P = 1,20$ D spricht deutlich für einen Winkel α von etwa 75° , obwohl wegen des kleinen μ_S -Wertes von $C_6H_5 - CH_3$ die Variation der berechneten Werte mit α gering ist. (Dieser letzte Umstand schliesst dann allerdings die Heranziehung der Momentmessung von m-Kresol-Methyläther zur α -Bestimmung aus, weil in diesem Falle im Unterschied zur p-Verbindung freie Drehbarkeit der — OCH_3 -Gruppe Voraussetzung ist und der Einfluss einer geringen Einschränkung derselben

TABELLE 1.

Bestimmung des Momentwinkels α . (μ in 1 D).

	μ_p (bezw. μ_m) gemessenen	μ_p (bezw. μ_m) berechnet mit $\alpha =$			
		55°	65°	75°	
a) Anisol, —OCH₃					
p-Kresolmethyläther	1,20	1,07	1,15	1,21	
p-Chloranisol	2,24	2,50	2,38	2,24	
p-Bromanisol	2,23	2,46	2,35	2,22	
p-Iodanisol	2,12	2,33	2,22	2,09	
p-Nitroanisol	4,75	4,80	4,65	4,46	
b) Benzylchlorid, —CH₂Cl					
p-Chlor-Benzylchlorid	1,74 ; 1,71	1,46	1,71	1,46	
m-Chlor- »	2,05	1,99	2,09	2,19	
p-Brsm. »	1,71	1,45	1,70	1,95	
p-Nitro- »	3,58	3,14	3,45	3,77	
c) Benzaldehyd, —C(O)H					
p-Toluylaldehyd	3,30	2,32	3,30	3,26	
p-Chlor-Benzaldehyd	2,03	1,82	1,98	2,18	
p-Fluor »	1,96	1,87	2,02	2,20	
p-Nitro »	2,41	2,04	2,40	2,82	
d) Acetophenon, —C(O)CH₃					
p-Chlor-Acetophenon	2,32	2,03	2,29	2,56	
p-Brom-	2,29	2,04	2,30	2,56	
p-Iod-	2,23	2,10	2,32	2,56	
e) Methylbenzoat, —C(O)OR					
p-Toluyls-Methylester	2,12	2,16	2,12	2,06	2,01
m- » »	2,02	2,06	2,04	2,01	1,98
p-Chlorbenzoes-Aethylester	2,00		1,77	2,01	2,25
p-Brombenzoes Methylester	1,82		1,75	2,00	2,23
p-Nitrobenzoes-Aethylester	3,84		3,45	3,78	4,11
f) Anilin, —NH₂					
p-Toluidin	1,36	1,26	1,31	1,37	1,44
m- »	1,51 ; 1,47	1,42	1,44	1,47	1,50
p-Chlor-Anilin	2,98	2,89	2,79	2,67	2,52
p-Brom- »	2,99 ; 2,85	2,87	2,76	2,64	2,50
p-Fluor- »	2,75	2,81	2,71	2,59	2,45
p-Iod- »	2,82	2,73	2,63	2,51	2,38
p-Nitro »	6,18 - 6,40	5,25	5,09	4,92	4,72

die Abhängigkeit des berechneten μ_P -Wertes von α überdecken kann). Zu demselben Wert α von etwa 75° führt auch der Vergleich der für die p-Halogen-Verbindungen gemessenen Momente mit den berechneten, obwohl hier das Ergebnis als weniger zuverlässig als bei der CH_3 -Substitution zu bewerten ist. Nur aus der p-Substitution der Nitrogruppe, deren Anwendung im Falle eines Moleküls $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{G}$ mit kleinem Moment μ_G von vornherein als zweifelhaft angesehen wurde, resultiert ein stark abweichender α -Wert. Wir halten den aus der p-Substitution von $-\text{CH}_3$ erschlossenen Winkel α von 75° als zuverlässiger als den Wert 65° . Trotzdem wurde die Auswertung der Relaxationszeiten mit Benutzung beider Werte vorgenommen. Es wird sich zeigen (II), dass die Schlussfolgerungen aus jenen Untersuchungen für sich allein in beiden Fällen sich nicht wesentlich unterscheiden, aber die Hinweise aus den Momentdaten zur Frage der Gruppenbeweglichkeit mit ihnen nur unter der Annahme $\alpha = 75^\circ$ völlig zusammenstimmen.

2) Gruppe $-\text{CH}_2\text{Cl}$.

Für die α -Bestimmung an Benzylchlorid stehen nur Momentmessungen von p-Verbindungen mit den Substituenten $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ und $-\text{NO}_2$ zur Verfügung, die in Spalte 2 von Tab. 1 b wiedergegeben sind. Zur Berechnung von μ_P wurde ein Momentwert $= 1,835$ D für Benzylchlorid (Mittelwert der Literaturangaben) zu Grunde gelegt und die Annahmen $\alpha = 50^\circ, 60^\circ, 70^\circ$ wurden probiert. Da eine Momentmessung der p- CH_3 -Verbindung nicht vorliegt, haben die α -Bestimmungen aus der p-Substitution von $-\text{Cl}$ und $-\text{Br}$ als die relativ zuverlässigsten zu gelten.

Sie ergeben recht genau einen Winkel von 60° in Übereinstimmung mit der bisherigen Angabe. Auch die Abschätzung aus dem Moment von m-Chlorbenzylchlorid, welche bereits freie Drehbarkeit der $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe voraussetzt, und die als unzuverlässig anzusehende aus p-Nitrobenzylchlorid führen zu Ergebnissen, welche diesem α -Wert naheliegen.

3) Gruppen $-\text{C}(0)\text{H}$ und $-\text{C}(0)\text{CH}_3$.

Für die Gruppe $-\text{C}(0)\text{H}$ wird in der Literatur [7] ein Wert $\alpha = 37^\circ$ angegeben. Eine Nachprüfung wurde an Hand vorliegender Momentwerte μ_P der p-substituierten Benzaldehyde (mit

den Substituenten $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, und $-\text{NO}_2$) durchgeführt, indem wir μ_P für die Winkel 30° , 37° und 45° berechneten und ein Moment $\mu_G = 2,99$ D für Benzaldehyd und $\mu_S = 1,47$ D für Fluorbenzol zu Grunde legten. Der Vergleich (Tab. 1 c) bestätigt den Wert $\alpha = 37^\circ$. Dasselbe gilt nach Tab 1 d für den bisherigen Wert $\alpha = 50^\circ$ für die Gruppe des Acetophenon-Moleküls ($\mu_G = 2,96$ D).

4) Gruppe $-\text{C}(0,\text{OR})$.

Die bisherige Abschätzung von α für Methylbenzoat $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(0)\text{OCH}_3$, bei welcher ein Dipolmoment dieses Moleküls von etwa $\mu_G = 1,9$ D zu Grunde gelegt war, ist durch die zeitlich letzte Bestimmung des Dipolmoments (Svirbely, Ablard und Warner [13]) in Frage gestellt, die einen Wert $\mu_G = 2,52$ D ergibt. Dieser Wert ist in der neuen Dipolmoment-Tabelle des Landolt-Börnstein gegenüber den anderen Werten als zuverlässiger hervorgehoben, weil dabei die Orientierungspolarisation bis zu kleineren Konzentrationen (unter 0,01 molar) gemessen wurde als bei den anderen Untersuchungen; ein dort stark einsetzender Anstieg der Polarisation führte zu einem beträchtlich höheren nach der Konzentration Null extrapolierten Wert. Ein solcher Verlauf würde auf Assoziation von Methylbenzoat hinweisen in einem Ausmass, das man nicht zu erwarten hat. Im Hinblick auf diese Diskrepanz und ihre Auswirkung auf die α -Bestimmung haben wir nun ebenfalls Dipolmessungen in Benzol und CCl_4 als Lösungsmittel durchgeführt bis zu Konzentrationen herab, die den von Svirbely, Ablard und Warner erreichten vergleichbar sind. Die Messungen erfolgten in der bei einer früheren Momentmessung [14] erprobten Weise. Abb 4 stellt die Ergebnisse (Gesamt-Molpolarisation bei 25°C als Funktion der Molkonzentration in Benzol

und CCl_4) mit ihren Fehlergrenzen den

Messungen (O) von Svirbely, Ablard und Warner gegenüber. Der Befund dieser Autoren wird nicht bestätigt, sondern der Verlauf ist so, wie er von den anderen Autoren von etwas höheren Konzentrationen extrapoliert wurde und führt zu einem μ_G -Wert, der den früheren Angaben entspricht, womit der Zweifel an der Zuverlässigkeit dieser Werte behoben sein dürfte.

Als Moment für Methylbenzoat haben wir nun den Wert $\mu_G = 1,91$ D von Donle [15] verwendet, weil von diesem Autor ein homogenes Messmaterial vorliegt mit Einschluss der durch $-\text{CH}_3$ p-substituierten Verbindung (desgl. m-), deren Anwendung zur α -Bestimmung den Vorzug verdient. Für Aethylbenzoat findet Donle den fast gleichen Wert $\mu_G = 1,92$ D, der Winkel α wird etwa derselbe sein, und man kann zu seiner Bestimmung

auch substituierte Aethylbenzoate heranziehen Tab. 1e enthält die gemessenen Momente der mit $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ und $-\text{NO}_2$ substituierten Verbindungen (in den letzten drei Fällen Werte von Bergmann und Engel [16]) und die für die Winkel $\alpha = 50^\circ$, 60° , 70° , 80° berechneten Werte. Bei dem hervorzuhebenden Beispiel der p-Substitution von $-\text{CH}_3$ (p-Toluylsäure Methyl ester) besteht Übereinstimmung für $\alpha = 60^\circ$. Für dieselbe Substitution in m-Stellung, deren Anwendung bereits freie Drehbarkeit der Methylatgruppe voraussetzt, folgt ein Wert zwischen 60° und 70° . Von den p-Verbindungen mit $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ und $-\text{NO}_2$ spricht die erste und dritte für einen Wert von 70° , die zweite für einen bei 60° . Als Resultat kann der Wert 65° mit einer Fehlergrenze von $\pm 5^\circ$ angenommen werden. Diese Ungenauigkeit wird noch ohne Einfluss auf die Aussagen der Relaxations-Untersuchungen (III) sein.

5. Gruppe $-\text{NH}_2$.

Für die α -Bestimmung an Anilin liegen Momentmessungen der mit $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{J}$, $-\text{F}$ und NO_2 substituierten Aniline vor. Diese sind in Tab. 1 f den für die Winkel $\alpha = 40^\circ$, 50° , 60° , 70° berechneten Werten gegenübergestellt, wobei der Wert $\mu_G = 1,52$ D für Anilin zu Grunde gelegt wurde.

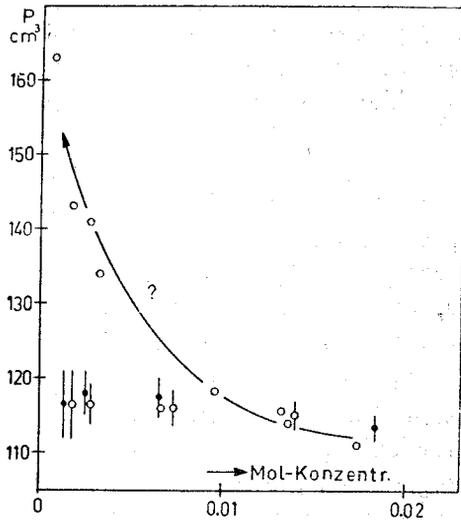


Abb. 4. Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Molpolarisation von Methylbenzoat.

Der gemessene μ_p -Wert 1,36 D des mit $-\text{CH}_3$ p-substituierten Moleküls (p-Toluidin) entspricht der Berechnung für einen Winkel von etwa 60° . Diese Bestimmung ist nach den allgemeinen Vorbemerkungen als die zuverlässigste anzusehen. Auch aus der m-Substitution von $-\text{CH}_3$ (m-Toluidin, Literaturwert 1,51 D, eigene Messung 1,47 D) folgt ein Winkel von mindestens 60° . Hierbei wird zwar freie Drehbarkeit der $-\text{NH}_2$ -Gruppe vorausgesetzt; wir können aber das Ergebnis der Relaxationsuntersuchung vorwegnehmen, dass nämlich die Momentkomponente μ_r grosse Beweglichkeit besitzt, also die Voraussetzung als weitgehend erfüllt anzusehen ist.

Diesem aus der CH_3 -Substitution erschlossenen Wert $\alpha=60^\circ$ stehen nun die Ergebnisse aus Anilin-Derivaten mit den anderen Substituenten krass gegenüber. Bei Substitution der Halogene $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{J}$, $-\text{F}$ folgen Werte, die mit erheblichen Schwankungen um 40° herumliegen, was der bisher in der Literatur angegebene Wert ist. Völlig heraus fällt der Wert für Nitroanilin. Das gemessene Moment (6,18 bis 6,40 D) ist sogar grösser als der für $\alpha=0^\circ$ zu erwartende Wert $3,99 + 1,52 = 5,50$. Wenn der Substituent $-\text{NO}_2$ dadurch, dass ein Teilbetrag seines hohen Moments von der Beteiligung mesomerer Grenzstrukturen abhängt, eine derart beträchtliche Wechselwirkung mit der Gruppe $-\text{NH}_2$ ausübt, dass die Zusammensetzung des Moments von p-Nitroanilin eine derartige Abweichung zeigt, so ist auch für die Substitution der Halogene, wenn auch ihr Bindungsmoment am Benzol geringer ist aber doch jedenfalls durch mesomere Grenzstrukturen mitbestimmt wird, eine erhebliche Wechselwirkung mit der NH_2 -Gruppe ebenfalls anzunehmen. Offenbar zeichnet sich die Gruppe $-\text{NH}_2$ am Benzol durch besondere Empfindlichkeit gegenüber weiteren Substituenten S_{aus} , deren Momente μ_s durch Mesomerieeffekte mitbestimmt sind. Bedeutsam ist, dass die bevorzugte Bewertung der CH_3 -Substitution zur α -Bestimmung gerade im Falle der NH_2 -Gruppe (ausser durch das angeführte theoretische Argument) durch die experimentelle Übereinstimmung der Neutralisationswärmen von Anilin und p-Toluidin gestützt wird.

Darüber hinaus wird der Wert $\alpha=60^\circ$ dadurch gestützt, dass für Anilin von A. Lippmann [17] eine negative Kerrkonstante gemessen wurde (Hinweis durch frdl. persönliche Mittei-

lung von G. Klages). Ein negativer Wert der Kerrkonstante kann sich nur ergeben, wenn das Moment des Moleküls einen beträchtlichen Winkel gegen die Richtung grösster Polarisierbarkeit im Molekül bildet, welche in Anilin die Richtung der Bindung $C_{ar}-N$ ist. Aus der Theorie des Kereffekts lässt sich ableiten (Vergl. H. Stuart [18]), wie gross der Winkel mindestens sein muss, damit die Konstante negativ wird. (Dabei kann wegen der grossen Beweglichkeit der Moment-Komponente μ_r von Anilin angenommen werden, dass diese Komponente sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf die beiden Richtungen der kleineren Achsen des Polarisierbarkeits-Ellipsoids aufteilt). Als Mindestwert folgt 56° , was den früheren Wert 40° ausschliesst und für den Wert 60° spricht. Der grosse Momentwinkel $\alpha=60^\circ$ bedeutet, dass die Mesomerie von Anilin nur eine sehr schwache Tendenz in Richtung auf eine ebene Anordnung der NH_2 -Gruppe zu bewirken imstande ist.

Der Diskussion der Relaxationsuntersuchungen ist also der neue Wert 60° zu Grunde zu legen. Es wird sich auch dort zeigen, dass der frühere Wert mit den Ergebnissen nicht verträglich ist.

II. Hinweise der Dipolmomentdaten zur Frage der Beweglichkeit von Gruppen.

Die Momente von Benzolderivaten, welche zwei gewinkelte polare Gruppen als Substituenten enthalten, können nun unter der Voraussetzung freier Drehbarkeit derselben mit Hilfe der α -Werte berechnet werden. Bei hinreichender Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Abschätzung von α kann dann der Vergleich mit den gemessenen Werten bereits einen Hinweis darauf geben, ob die Voraussetzung bezügl. der Drehbarkeit zutrifft. Wenn μ_f und μ_r wieder die durch den Winkel α definierte Aufteilung des Moments μ_G des einfach substituierten Moleküls charakterisieren, so sind zur Berechnung des Moments μ des zweifach substituierten Moleküls die Momente μ_f der beiden Gruppen vektoriell zu einer resultierenden $\bar{\mu}_f$ zu addieren und es gilt dann die Formel $\mu^2 = \bar{\mu}_f^2 + 2\mu_r^2$. (Im Falle von p-, m-, o-Substitution am Benzolring also $\mu^2 = 2\mu_r^2$ bzw. $\mu_f^2 + 2\mu_r^2$ bzw. $3\mu_f^2 + 2\mu_r^2$). Bei zwei verschiedenen Gruppen ist entsprechend $\bar{\mu}_f$ aus μ_{f_1} und μ_{f_2} zu bilden, und es gilt $\mu^2 = \bar{\mu}_f^2 + \mu_{r_1}^2 + \mu_{r_2}^2$

und im allgemeinen Fall mehrerer Gruppen mit festen Drehachsen $\mu^2 = \bar{\mu}_j^2 + \sum \mu_{r,i}^2$.

TABELLE 2.

Moleküle mit zwei gewinkelten Gruppen.

	μ (gemessen)	μ (berechnet)
p-Dimethoxy-Benzol	1,71; 1,67; 1,73	1,60(65°); 1,71(75°)
m- » »	1,57; 1,59; 1,62	1,685(65°); 1,74(75°)
p-Xylyndichlorid	2,23; 2,17	2,25 ± 0,07
p-Diacetylchlorid	2,71	3,21 ± 0,15
Terephthalaldehyd	2,41; 2,35	2,54 ± 0,17
Terephthals-Methylester	2,2; 2,30	2,45 ± 0,10
Phthals Aethylester	2,7	2,82 ± 0,05

In Tab. 2 sind nun die Ergebnisse dieser Rechnung für die mit den Gruppen $-\text{OCH}_3$, $-\text{CHCl}$, $-\text{C}(0)\text{H}$, $-\text{C}(0)\text{CH}_3$ und $-\text{C}(0)\text{OR}$ zweifach substituierten Moleküle enthalten. Die Berechnung für die Methoxy-Gruppe wurde für die beiden Winkel 65° und 75° durchgeführt; für die übrigen Gruppen wurde der Fehler der Momentberechnung angegeben, wenn man eine Fehlergrenze $\Delta\alpha = \pm 3^\circ$ für die Gruppen $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{C}(0)\text{H}$, $-\text{C}(0)\text{CH}_3$ und von $\pm 5^\circ$ für die Gruppe $-\text{C}(0)\text{OR}$ annimmt. Der Vergleich mit den gemessenen Werten zeigt: Für p-Dimethoxy-Benzol stimmt der gemessene Wert überein mit dem für einen Winkel $\alpha = 75^\circ$ berechneten Wert, während der Wert für 65° tiefer liegt. Da wir den Wert 75° für zuverlässig halten (s. III. 1), können wir bei diesem Molekül aus seinem Momentwert keine wesentliche Einschränkung der freien Beweglichkeit seiner Gruppen folgern. Für m-Dimethoxy-Benzol liegt dagegen der gemessene Wert deutlich unter den berechneten, insbesondere wenn man dem für $\alpha = 75^\circ$ berechneten Wert den berechtigten Vorzug gibt. Das ist ein Hinweis, dass bei m-Stellung der Methoxy-Gruppen eine die Beweglichkeit einschränkende Wechselwirkung stattfindet. Für die in p-Stellung befindlichen $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen des p-Xylylen-Dichlorid ist wiederum keine die Fehlergrenze übersteigende Abweichung vorhanden, welche einen Schluss auf Einschränkung der Beweglichkeit zuliesse. Für die p-substituierten Aldehyd-Gruppen (Terephthalaldehyd) ist die Abweichung der gemessenen Werte vom berechneten Wert gerade an der

Fehlergrenze. Für zwei Acetylgruppen in p-Stellung (Diacetylbenzol stand allerdings für die Relaxationsuntersuchung nicht zur Verfügung) zeigt sich eine die Fehlergrenze weit übertreffende Abweichung, welche auf eine Einschränkung der Beweglichkeit der Gruppe entweder bereits bei alleiniger Substitution oder als Folge gegenseitiger Wechselwirkung der beiden Gruppen hindeutet. Das gemessene Moment von Terephthalsäure-Methylester lässt durch eine geringe Erniedrigung gegenüber dem berechneten Wert eine gewisse Einschränkung der Beweglichkeit erkennen. Für Phthalsäure-Aethylester erwartet man, dass eine starke Wechselwirkung der o-ständigen Aethylatgruppen stattfindet und diese sich auch im Moment ausdrückt. Das gemessene Moment stimmt aber überraschenderweise ungefähr mit dem berechneten überein. Dieses Beispiel zeigt, dass aus der Übereinstimmung nicht auf freie Drehbarkeit und geringe Wechselwirkung geschlossen werden kann (da auch im Falle behinderter Drehbarkeit das über alle Vorzugsorientierungen der Momente μ , gemittelte Moment mit dem für freie Drehbarkeit berechneten zusammenfallen kann), sondern nur das Auftreten von Abweichungen einen Hinweis gibt. Erst die Bestimmung der Relaxationszeiten kann in direkter Weise über die Beweglichkeit der Gruppen aussagen.

TABELLE 3

Moleküle mit zwei verschiedenen Gruppen

	μ (gemessen)	μ (berechnet)	
		$\alpha(\text{Methoxy}) =$ 65° 75°	
p-Anisidin	1,84	1,75	1,84
m- »	1,81	1,81	1,91
o- »	1,52	2,07	2,03

Tab. 3 enthält noch die berechneten und gemessenen Momente für die in der Relaxationsuntersuchung als Beispiele dienenden Moleküle mit zwei verschiedenen Gruppen $-\text{OCH}_3$ und $-\text{NH}_2$. Die Berechnung wurde wieder mit den Winkeln 65° und 75° für die Methoxygruppe durchgeführt. Wenn man $\alpha = 75^\circ$ als den zuverlässigen Wert ansieht, so hat man für p-Anisidin keine Abweichung, die auf stärkere Einschränkung der Beweglichkeit der Gruppen oder gegenseitige Wechselwirkung hindeutete. Im Falle der m-Stellung zeigt sich dagegen eine Abweichung, ins-

besondere gegen den für 75° berechneten Wert, was auf eine Wechselwirkung in *m*-Stellung schliessen lässt. Für die *o*-Stellung der Gruppen tritt eine starke Erniedrigung des gemessenen gegenüber dem berechneten Moment auf, die formal als eine Bevorzugung der *trans*-Stellung der Gruppenmomente infolge ihrer gegenseitigen Wechselwirkung beschrieben werden kann.

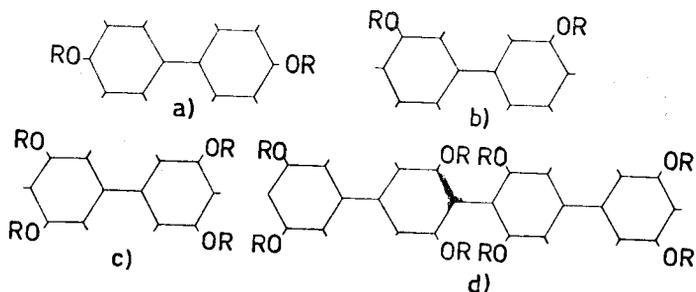


Abb. 5. a) 44' Dimethoxy-Diphenyl b) 33' Dimethoxy-Diphenyl c) 33'55' Tetramethoxy-Diphenyl d) Quateranisyl.

Schliesslich berechnen wir noch die Momente der von Klages und Klöpping:[12] untersuchten Diphenyl- und Quaterphenyl-Verbindungen mit zwei bzw. vier substituierten $-OR$ -Gruppen (Abb. 5) unter Annahme des von uns bestimmten Winkels $\alpha = 75^\circ$; die Ergebnisse stellen wir den von diesen Autoren gemessenen und den von ihnen mit $\alpha = 65^\circ$ berechneten Werten gegenüber (Tab. 4). Die Bestimmung $\alpha = 65^\circ$ beruhte auf der Gleichsetzung von μ (berechnet) für 33'55'-Tetramethoxydiphenyl (Abb. 5 c). Die Berechnung mit $\alpha = 75^\circ$, welche gerade hier eine Abweichung gibt und auch für die anderen Moleküle die Resultate ändert, lässt jetzt beim Vergleich mit den gemessenen Momenten Schlüsse zu, die sich zu einem widerspruchsfreien Gesamtbild zusammenfügen. Zunächst bleibt für die Diphenyl-Verbindung mit zwei *p*-ständigen Methoxy-Gruppen (44', s. Abb. 5 a) eine Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Wert, wenn sie auch kleiner ist als der für $\alpha = 65^\circ$ von Klages und Klöpping bemerkte und bereits diskutierte Unterschied, während in 33'-Stellung der Gruppen (Abb. 5 b) die beiden berechneten Werte dem gemessenen sehr nahe liegen. Demnach findet offenbar in Diphenyl eine gegenseitige Beeinflussung der Konjuga-

TABELLE 4.

Derivate von Diphenyl und Quaterphenyl.

	μ (gemessen)	μ (berechnet)	
		$\alpha = 65^\circ$	$\alpha = 75^\circ$
44' Dimethoxy Diphenyl	1,84	1,60	1,71
33' " " "	1,74	1,73	1,76
33' Diaethoxy- " "	1,82	1,73	1,76
33'55' Tetramethoxy " "	2,26	2,25	2,42
Quateranisyl	2,31	2,44	2,49

tionen der beiden Benzolringe statt, die sich besonders bei Substitution von Gruppen in p-Stellung (4, 4') auf das Moment auswirkt. Der Einfluss scheint auf die m-Stellung (3, 3') soweit schwächer zu sein, dass er im Dipolmoment nicht in Erscheinung tritt. Diphenyl-Derivate sind wegen dieses Einflusses zur α -Bestimmung weniger geeignet als Benzolderivate. Weiterhin ist bei Ersetzen der Methoxy-durch Aethoxy-Gruppen in der 33'-Stellung bei Annahme von $\alpha = 75^\circ$, die Abweichung des berechneten Wertes vom gemessenen geringer als für 65° . Der Unterschied zwischen gemessenem und für $\alpha = 75^\circ$ berechnetem Moment von 33'55' Tetramethoxy-Diphenyl (an Stelle der Gleichheit für $\alpha = 65^\circ$) erklärt sich nun sinnvoll dadurch, dass die substituierten Gruppen zwar sämtlich in der durch die Wechselwirkung der Benzolringe nur schwach beeinflussten m-Stellung zur gegenseitigen Bindung der Ringe stehen, aber paarweise an jedem Benzolring gegeneinander die m-Stellung einnehmen. Es zeigte sich nämlich bereits bei Substitution zweier Methoxy-Gruppen am Benzol eine Erniedrigung des gemessenen Moments (1,62 D) gegenüber dem berechneten (1,74 D für $\alpha = 75^\circ$) d.h. gegenseitige Beeinflussung der beiden Gruppen in m-Stellung. Nimmt man an, dass beim Zusammenfügen zweier Benzolringe mit je zwei m-ständigen Gruppen zu einem Molekül 33'55'-Tetramethoxydiphenyl die Verhältnisse in Bezug auf die Momente dieselben bleiben, d. h. die Wechselwirkung der Ringe an den Stellen 33'55' wiederum wenig Einfluss hat, so kann man aus dem gegen 1,74 erniedrigten Momentwert 1,62 von m-Dimethoxybenzol das zu erwartende (gegenüber dem berechneten Wert

2,42 entsprechend erniedrigte) Moment der 33'55'-Verbindung berechnen. Es ergibt sich 2,24 in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert 2,26; d. h. unter Zugrundelegung von $\alpha = 75^\circ$ bringen die gemessenen Momente für beide Moleküle dieselbe Beeinflussung von jeweils zwei m ständigen $-\text{OCH}_3$ -Gruppen zum Ausdruck. Für Quateranisyl wird die Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Moment, die bereits Klages und Klöpping der gegenseitigen sterischen Hinderung der beiden an den inneren Benzolringen substituierten Gruppen zuschrieben, für die Annahme $\alpha = 75^\circ$ grösser als für 65° . Wir werden in III, I bemerken, dass die hier mit $\alpha = 75^\circ$ sich ergebenden Deutungen für die Abweichungen der Momente mit den Relaxationszeit-Messungen der betreffenden Moleküle [5] völlig in Einklang sind.

III. Relaxationszeiten und Beweglichkeit substituierter Gruppen.

Die Relaxationszeiten der Moleküle wurden in verdünnter Lösung (Lösungsmittel Benzol, in einigen Fällen auch CCl_4) bei 25°C nach der früher beschriebenen Methode [1] durch kalorische Messung der Hochfrequenzverluste eines mit der Lösung gefüllten Kondensators bestimmt. Die Messfrequenz betrug $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 63,44 \text{ MHz}$. Die Differenz zwischen dem bei Füllung mit der Lösung gemessenen Verlust und demjenigen für Füllung mit dem Lösungsmittel (welcher grösstenteils von Verlusten in den Zuleitungen und im Glas des Kondensators herrührt), ergibt den komplexen Anteil ε'' der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ der Lösung für die Messfrequenz. Aus der Beziehung $\varepsilon'' = (\Delta\varepsilon_0 - \Delta n^2) \omega\tau$, worin $\Delta\varepsilon_0$ und Δn^2 die Differenz zwischen der statischen DK bzw. dem Brechungsindex der Lösung und den entsprechenden Werten für das Lösungsmittel sind, erhält man dann eine Relaxationszeit τ für die Moleküle der Lösung. Da der Anfangsanstieg von $(\Delta\varepsilon_0 - \Delta n^2)$ mit der Konzentration weitgehend linear ist und dasselbe für ε'' gilt, ausser wenn bereits Assoziation einsetzt, ist durch die Messung ein auf die Konzentration Null extrapolierter Wert von τ bestimmbar, den wir im folgenden als Ergebnis angeben. Dieser aus Messungen an verdünnten

Lösungen gewonnene extrapolierte Wert ist unabhängig davon, ob zur Auswertung der Clausius-Mosotti Ansatz [19] für das innere Feld benutzt wird oder der von Onsager [20, 21].

Wenn das Moment μ des Moleküls sich aus mehreren Komponenten zusammensetzt ($\mu^2 = \Sigma \mu_i^2$), welchen verschiedene Einzel-Relaxations-Mechanismen und -Zeiten zukommen, ist die so durch ϵ'' -Messung bei längeren Wellen ausgewertete Relaxationszeit τ ein in bestimmter Weise gebildeter Mittelwert der Relaxationszeiten τ_i . Es gilt für die Zusammensetzung dieses von uns als "effektive" oder "Langwellen"-Relaxationszeit bezeichneten Mittelwertes [22] die Beziehung $\tau(\text{eff}) = (\Sigma \mu_i^2 \tau_i) / \mu^2$. Hat also ein Molekül neben der mit ihm festverbundenen Momentkomponente μ_f noch zu drehbaren Gruppen gehörende Komponenten $\mu_{r,i}$, denen eigene Relaxationszeiten $\tau_{r,i}$ zukommen, so wird dementsprechend $\tau(\text{eff}) = (\mu_f^2 \tau_f + \Sigma \mu_{r,i}^2 \tau_{r,i}) / \mu^2$. (Dabei ist im Falle freier Drehbarkeit der Gruppen $\mu^2 = \mu_f^2 + \Sigma \mu_{r,i}^2$). Sind die Relaxationszeiten $\tau_{r,i}$ für die Orientierung der Gruppenmomente $\mu_{r,i}$ kleiner als die Relaxationszeit τ_f für die Orientierung der Komponente μ_f , was bei freier oder nahezu freier Drehbarkeit wegen des kleineren Volumens der Gruppen gilt, so ist $\tau(\text{eff})$, wie die Formel zeigt, verkleinert gegenüber dem Fall, dass allein der Wert τ_f massgebend ist, d.h. eine starre Festlegung der Einzelkomponenten im Molekül angenommen wird. Eine Erniedrigung des gemessenen $\tau(\text{eff})$ -Wertes gegenüber dem für ein starres Molekül zu erwartenden Wert τ_{starr} lässt also Schlüsse auf die Beweglichkeit der Gruppen zu. Eine quantitative Formulierung gestattet die Theorie von A. Budô [3]. Ist die Momentkomponente μ_r einer Gruppe frei drehbar, so setzt sich die mit dem Gewicht μ_r^2 / μ^2 in $\tau(\text{eff})$ eingehende Relaxationszeit τ_r nach der Formel $2/\tau_r = 1/\tau_f + 1/\tau_g$ aus zwei Relaxationszeiten zusammen, nämlich der Relaxationszeit τ_g für die Drehung der Gruppe (d.h. des Moments μ_r) um die Achse und der Relaxationszeit τ_f für die Drehung des ganzen Moleküls um Achsen senkrecht zur Drehachse der Gruppe. Mit $\tau_g < \tau_f$ wird auch $\tau_r < \tau_f$. Es kennzeichnet τ_g also die rotatorische Beweglichkeit $D_g = 1/2\tau_g$ der Gruppe. τ_g wird im Falle freier Drehbarkeit einen dem Volumen der kleinen Gruppe entsprechenden Wert haben, im Falle von Einschränkung der Drehbarkeit sich im allgemeinen in Richtung auf den Wert τ_f erhöhen.

Dementsprechend erfolgt die Auswertung der Messung von

$\tau(\text{eff})$ für Benzolderivate, welche entweder eine Gruppe G als Substituent haben oder zwei gleiche Gruppen in p-, m- oder o-Stellung, nach folgendem Prinzip: Da die Aufteilung des Gesamtmoments der Moleküle als genügend genau bekannt anzusehen ist ($\mu^2 = \mu_f^2 + \mu_r^2$ bei einfacher Substitution, $\mu^2 = \mu_f^2 + 2\mu_r^2$ bei zweifacher Substitution in m- und o-Stellung, $\mu_1 = 2\mu_r^2$ für p-Stellung), kann man von dem gemessenen $\tau(\text{eff})$ -Wert den von der molekülfesten Momentkomponente μ_f herrührenden Anteil $\tau_f \cdot \mu_f^2 / \mu^2$ abziehen und erhält damit $\tau_r \cdot 2\mu_r^2 / \mu^2$ (zweifache Substitution, wobei im Falle der p-Substitution bereits $\tau(\text{eff}) = \tau_r$ ist) und daraus τ_r . Neben der Kenntnis der Momentaufteilung benötigt man die Werte τ_f für die Drehung der Moleküle als Ganzes, nicht nur, um durch Differenzbildung zum Wert τ_r zu gelangen, sondern vor allem, um aus τ_r nach der Formel $2/\tau_r = 1/\tau_f + 1/\tau_g$ die für die Beweglichkeit der Gruppe charakteristische Grösse τ_g zu berechnen.

Für eine zuverlässige Abschätzung der τ_f -Werte liegen nun, besonders für verdünnte Lösung der Moleküle in Benzol und CCl_4 , systematische Messungen der Relaxationszeiten einer grossen Anzahl starrer Moleküle vor [4], [5], deren Ergebnisse sich theoretisch erfassen lassen. Dazu ist die ursprüngliche Formel von Debye [19] $\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$, worin a den Molekülradius und η die Viskosität der Lösung bedeutet, zu erweitern auf

$\tau = \frac{4\pi\eta a \cdot b \cdot c}{kT} \cdot f \cdot f_\eta$. Dabei wird die Form des Moleküls durch

ein Ellipsoid mit den Halbachsen a, b, c angenähert und der Einfluss der Abweichung von der Kugelgestalt durch den Faktor f berücksichtigt. f lässt sich nach einer Berechnung auf Grund einer Theorie von Perrin [23] einer von Budô, Fischer und Miyamoto [24] aufgestellten Tabelle für alle möglichen Fälle entnehmen. Für die Momentkomponenten μ_a, μ_b, μ_c ($\mu^2 = \mu_a^2 + \mu_b^2 + \mu_c^2$) in Richtung der Achsen des ellipsoidförmigen starren Moleküls resultieren verschiedene Faktoren f_a, f_b, f_c als Funktionen der Achsenverhältnisse $b/a, c/a$ ($a =$ längste Achse), d.h. das Molekül hat im allgemeinen Fall drei verschiedene Relaxationszeiten τ_a, τ_b, τ_c , welche zusammen den bei längeren Wellen gemessenen Wert $\tau(\text{eff}) = (\mu_a^2 \tau_a + \mu_b^2 \tau_b + \mu_c^2 \tau_c) / \mu^2$ bilden. Für die

hier zu untersuchenden Benzolderivate mit gewinkelten polaren Gruppen kann man, indem jedes Molekül entsprechend seinen Abmessungen durch ein Ellipsoid angenähert wird, die Faktoren f entnehmen und damit (wenn man vom Faktor f_η noch absieht) die Einzelrelaxationszeiten τ_a, τ_b, τ_c der zunächst als starr angenommenen Moleküle erhalten. Kennt man die Aufteilung des Dipolmoments auf die Achsen, so folgt daraus der aus der Messung bei längeren Wellen zu erwartende effektive Wert τ_{Starr} unter der Voraussetzung, dass die Gruppen keine Eigenbeweglichkeit besitzen. Zeigen die Gruppen Eigenbeweglichkeit, indem $\tau(eff)$ (gemessen) $< \tau_{Starr}$ (erwartet) ist, so stehen in den Einzelrelaxationszeiten die vorher mit τ_f bezeichneten Werte für die beschriebene Berechnung von τ_r und τ_g zur Verfügung.

Es bleibt noch die Bedeutung des Faktors f_η zu diskutieren. Er berücksichtigt die Tatsache, dass die gemessenen Relaxationszeiten kleiner sind, als die Formel $\tau = \frac{4\pi\eta abc}{kT} \cdot f$ bei Einführung der makroskopisch gemessenen Viskosität $\eta = \eta_{makro}$ ergibt, dass man also durch $f_\eta = \eta_{mikro}/\eta_{makro}$ an Stelle von η_{makro} eine innere Viskosität η_{mikro} einzuführen hat. Der Grund dafür ist, dass die gelösten Dipolmoleküle nicht gross gegen die umgebenden Lösungsmittelmoleküle sind, sondern etwa gleiches Volumen wie diese haben. Zufällige Übereinstimmungen waren bei älteren Relaxationsuntersuchungen an assoziierenden Dipolflüssigkeiten festgestellt worden, bei denen die Assoziation die Relaxationszeiten gegenüber dem normalen Fall erhöhten. Erst die systematischen Untersuchungen an verdünnt gelösten Molekülen haben die Verhältnisse geklärt. Als erste sorgfältige zahlenmässige Bestimmung [25] des Faktors f_η für eine verdünnte Lösung von Chlorbenzol in Benzol erhielten wir den Wert $1 : 4,3 = 0,232$. Dabei wurde bereits bemerkt, dass der Faktor f_η mit dem Verhältnis V_D/V_L (V_D, V_L Volumen von Dipol- und Lösungsmittel-Molekül) variieren wird ($f_\eta \rightarrow 1$ für $V_D/V_L \rightarrow \infty$). Doch zeigten die gemessenen Relaxationszeiten von verschieden grossen Molekülen, dass die Änderung von f_η in dem praktisch vorliegenden Variationsbereich V_D/V_L nicht sehr stark ist. In-

zwischen ist von Hase [5] versucht worden, diese Frage der Variation von f_{η} durch Mes-

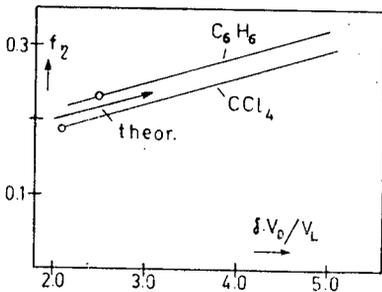


Abb. 6. Abhängigkeit von $f_{\eta} = \eta_{\text{mikro}}/\eta_{\text{makro}}$

sungen zu klären, und kürzlich ist das Problem von Gierer und Wirtz [26] auch theoretisch behandelt worden. Abb. 6 enthält nun diese Abhängigkeit des Faktors f_{η} für in Benzol und CCl_4 verdünnt gelöste starre Moleküle von verschiedenem Volumen, wie sie durch die bisherigen Messungen der Relaxationszeiten nahegelegt wird. Nach einem

Vorschlag von Hase ist f_{η} nicht als Funktion von V_D/V_L sondern von $\delta \cdot V_D/V_L$, $\delta = a/\sqrt{b \cdot c}$ (a = längste Achse des Ellipsoids) aufgetragen, da in diese Abhängigkeit offenbar auch die Form des Moleküls eingeht. Die Kurven für Benzol und CCl_4 fallen nicht ganz zusammen, worin sich die bisher theoretisch nicht erfassbaren Besonderheiten der verschiedenen Lösungsmittel ausdrücken. Die eingetragenen Punkte $f_{\eta} = 0,232$ und $0,192$ folgen aus den für Chlorbenzol in Benzol und CCl_4 gemessenen Relaxationszeiten $1,02$ bzw. $1,26 \cdot 10^{-11}$ sec bei 25°C (mit η -Werten für Benzol und CCl_4 von $0,606$ bzw. $0,905 \cdot 10^{-2}$), sie sind also die Bezugspunkte für die Berechnung der Relaxationszeiten starrer Moleküle. Die von Gierer und Wirtz für kugelförmige Moleküle theoretisch berechneten Werte f_{η} (Kurve theor.) geben die Verhältnisse gut wieder und zeigen ebenfalls einen den Messungen entsprechenden langsamen Anstieg von f_{η} (als Funktion von $\delta \cdot V_D/V_L$ anstelle von V_L/V_D genommen). Den Kurven für Benzol und CCl_4 als Lösungsmittel können wir nun die Faktoren f_{η} zur Berechnung der Absolutwerte der Relaxationszeiten der verschiedenen als starr betrachteten Moleküle entnehmen und damit dieser Abhängigkeit soweit entsprechen, wie es z. Zt. möglich ist.

Tab. 5 gibt nun die einzelnen Schritte der Berechnung und Auswertung wieder, wie sie eben allgemein beschrieben wurde. Spalte 2 enthält die dem Volumen der einzelnen Moleküle pro-

portionale Grösse $a \cdot b \cdot c$ in \AA^3 , die drei nächsten die Halbachsen des ellipsoidförmigen Moleküls in \AA nach dem in vorhergehenden Arbeiten [4] bereits benutzten Abschätzungsverfahren. Es folgen, jeweils durch das Verhältnis $a : b : c$ bestimmt, die der zitierten Tabelle entnommenen Formfaktoren f_a, f_b, f_c der Relaxationszeiten. Für die Momentkomponente in der langen Achse a und für die Komponente senkrecht dazu sind dann die den Relaxationszeiten proportionalen Grössen $f \cdot a \cdot b \cdot c$ angegeben, wobei für die zweite Komponente den Verhältnissen entsprechend ein zwischen den beiden sich wenig unterscheidenden Werten f_b, f_c gemittelter Wert genommen wurde. Mit den Faktoren f_η in der nächsten Spalte, welche der Abb. 6 entnommen sind, resultieren dann die Absolutwerte der Relaxationszeiten τ_1, τ_2 für die beiden als starr mit dem Molekül angesehenen Momentkomponenten. In den nächsten Spalten stehen der in I ausgerechnete Momentwinkel α der polaren Gruppe des betreffenden Moleküls und die daraus folgende Aufteilung des Quadrats μ^2 des Gesamtmoments in den molekülfesten Anteil μ_f^2/μ^2 und in den möglicherweise vom Molekülgesamten unabhängig beweglichen Anteil. Der Letztere ist im Falle einer einzigen Gruppe G mit μ_r^2/μ^2 , im Falle von zwei gleichen Gruppen mit $2 \cdot \mu_r^2/\mu^2$ zu bezeichnen und im Falle zweier verschiedener Gruppen noch aus zwei Teilen zusammengesetzt. Für die Annahme eines völlig starren Moleküls sind diesen Gewichtanteilen meist die beiden verschiedenen Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 direkt zuzuordnen, so dass daraus die angegebene erwartete effektive Relaxationszeit τ_{starr} für den Fall resultiert, dass alle Momentkomponenten völlig starr im Molekül festliegen.

Diesen Werten τ_{starr} sind dann die nach der beschriebenen Methode gemessenen effektiven Relaxationszeiten $\tau(\text{eff})$ gegenübergestellt. Wenn diese gemessenen Werte kleiner sind als τ_{starr} und damit eine Eigenbeweglichkeit der Gruppen anzeigen, folgt dann [unter Benutzung der Gewichtsanteile μ_f^2/μ^2 und (2) μ_r^2/μ^2] durch Abziehen von $\tau_{1,2} \cdot \mu_f^2/\mu^2$ ein Wert für τ_r , der gegen τ_{starr} bzw. $\tau_{1,2}$ erniedrigt ist. Aus ihm erhält man mit $\tau_f = \tau_1$ bzw. τ_2 schliesslich nach der Formel $2/\tau_r = 1/\tau_f + 1/\tau_g$ das Endresultat in der letzten Spalte, die Relaxationszeit τ_g , welche die rotatorische Beweglichkeit der Gruppe kennzeichnet.

TABEL

Zur Auswertung und Dis
(τ -Werte in 10^{-11} sec, Lös.-Mittel allgeme

	<i>a. b. c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>f_a</i>	<i>f_b</i>	<i>f_c</i>	<i>f_{abc}</i>
Benzol	11,5	3,1	3,1	1,20				
Tetrachl.-Kohlenstoff	13,8	2,4	2,4	2,4				
Chlorbenzol	14,2	3,9	2,8	1,30	1,68	1,29	1,30	23,8
» i CCl ₄	»	»	»	»	»	»	»	»
Anisol	14,9	4,0	3,0	1,24	1,76	1,42	1,37	26,2
p-Dimethoxy-Benzol	18,3	5,0	3,0	1,22	2,22	1,47	1,50	40,6
m » »	18,3	4,2	3,2	1,30	1,69	1,33	1,31	31,0
Benzylchlorid	16,4	4,1	3,1	1,29	1,74	1,42	1,36	28,5
p-Xylylendichlorid	21,3	4,9	3,1	1,40	1,92	1,37	1,37	40,9
Benzaldehyd	14,1	3,8	3,0	1,24	1,66	1,42	1,35	23,4
» i CCl ₄	»	»	»	»	»	»	»	»
Terephthalaldehyd	16,7	4,6	3,0	1,21	2,07	1,47	1,47	34,6
Acetophenon	16,4	4,1	3,0	1,33	1,71	1,37	1,32	28,0
» i CCl ₄	»	»	»	»	»	»	»	»
Methylbenzoat	17,5	4,4	3,1	1,28	1,86	1,44	1,42	32,6
» i CCl ₄	»	»	»	»	»	»	»	»
Aethylbenzoat	19,7	4,7	3,1	1,35	1,91	1,33	1,37	37,6
Terephthals-Methylester	23,7	5,7	3,1	1,34	2,35	1,45	1,46	56,0
» » i CCl ₄	»	»	»	»	»	»	»	»
Phthals.-Aethylester	28,0	4,7	4,4	1,34	1,81	1,76	1,61	50,7
Anilin	13,1	3,6	3,0	1,21	1,60	1,43	1,35	21,0
» i CCl ₄	»	»	»	»	»	»	»	»
p-Anisidin	16,5	4,3	3,0	1,28	1,82	1,40	1,38	30,1
o- »	16,5	4,0	3,1	1,33	1,66	1,35	1,32	27,4
m- »	16,5	4,1	3,2	1,26	1,77	1,46	1,40	29,2

LE 5.

Diskussion der Relax.-Zeiten.

in Benzol, in einzelnen Fällen auch CCl₄)

<i>fabc</i>	f_{η}	τ_1	τ_2	α (°)	μ_f^2/μ^2	(2) μ_r^2/μ^2	τ_{starr}	τ (eff)	τ_r	τ_g
	0,282	1,02		0	1,0	0	1,02	1,02		
	0,192	1,26		0	1,0	0	1,26	1,26		
20,8	0,230	1,15	0,92	{ 65 75	{ 0,18 0,97	{ 0,82 0,93	{ 0,96 0,94	} 0,73	0,64	0,44
27,2	0,288	2,10	1,42	65/75	0	1,0	1,42		0,69	0,70
25,0	0,255	1,46	1,18	{ 65 75	{ 0,10 0,08	{ 0,90 0,97	} 1,3	1,09	1,08	0,86
22,8	0,246	1,29	1,04	60	0,25	0,75			1,10	0,96
29,2	0,290	2,19	1,56	60	0	1,0	1,56	0,49	0,49	0,27
19,5	0,282	1,00	0,83	37	0,64	0,36	0,94	1,06		
»	0,192	1,23	1,03	»	»	»	1,19	1,35		
24,6	0,264	1,69	1,20	»	0	1,0	1,20	1,27		
22,1	0,246	1,27	1,01	50	0,41	0,59	1,12	1,18		
»	0,204	1,57	1,25	»	»	»	1,38	1,80		
25,0	0,260	1,55	1,19	65	0,18	0,82	1,26	1,05	0,9	~0,7
»	0,215	1,92	1,47	»	»	»	1,56	1,29	1,1	~0,8
27,1	0,276	1,92	1,38	»	»	»	1,48	1,11	0,9	~0,7
34,5	0,35	3,63	2,94	»	0	1,0	2,24	1,45	1,45	0,9
»	0,29	4,49	2,77	»	0	1,0	2,77	1,81	1,81	1,1
47,1	0,30	2,82	2,62	»	0,27	0,73	2,7	1,70	1,3	0,9
18,2	0,222	0,87	0,75	60	0,25	0,75	0,78	0,30	< 0,24	< 0,14
»	0,188	1,08	0,98	»	»	»	0,97	0,35	< 0,27	< 0,16
23,2	0,250	1,39	1,06	75/60	0,06	0,43 ; 0,51	1,08	0,55	$\tau_{ber} = \begin{cases} 0,40 \pm 0,10 \\ 0,62 \pm 0,08 \\ 0,52 \pm 0,08 \end{cases}$	
22,0	0,241	1,22	0,98	»	0,23	0,35 ; 0,42	1,05	0,68		
23,6	0,246	1,33	1,07	»	0,12	0,40 ; 0,48	1,29	0,90		

[Wegen der Unmöglichkeit, im Falle der Substitution zweier verschiedener Gruppen für jede einzeln aus $\tau(\text{eff})$ zu einer Angabe von τ_r bzw. τ_g zu gelangen, wird für die Anisidine stattdessen zum Vergleich mit $\tau(\text{eff})$ in den letzten beiden Spalten ein Wert τ (berechnet) angegeben, dessen Bedeutung in der Diskussion unter III 5 erläutert wird.] Es können nun die Resultate für die mit den verschiedenen Gruppen substituierten Moleküle im einzelnen diskutiert werden.

1) Gruppe — OCH_3 .

Die frühere Untersuchung von Anisol wurde auf p- und m-Dimethoxy-Benzol erweitert, um gegebenenfalls eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Gruppen feststellen zu können. Noch deutlicher als Anisol zeigt p-Dimethoxy-Benzol durch $\tau(\text{eff}) < \tau_{\text{starr}}$ die Eigenbeweglichkeit der substituierten Gruppen an. Die ausgewerteten τ_g -Werte, die dafür kennzeichnend sind, unterscheiden sich nur wenig, wenn man die Auswertung einmal mit $\alpha = 65^\circ$ und zum andern mit $\alpha = 75^\circ$ ausführt. Für beide Moleküle ist τ_g unter Berücksichtigung der Fehlergrenze von Messung und Abschätzung (welche bei Anisol grösser ist) als gleich anzusehen. Unter sich wenig verschiedene τ_g -Werte für diese Moleküle erhalten auch Hase und Klages bei Messung im Lösungsmittel CCl_4 . Unser etwas kleinerer Absolutwert in Benzol gegenüber CCl_4 ($0,42 \cdot 10^{-11}$ als der die Fehlergrenzen berücksichtigende Mittelwert) entspricht etwa dem 20 %-igen Unterschied der Relaxationszeiten starrer Moleküle in diesen Lösungsmitteln. Der τ_g -Wert $0,42 \cdot 10^{-11}$ ist nur wenig grösser, als der Gruppe- OCH_3 auf Grund ihres Volumens im Falle freier Drehbarkeit entsprechen sollte (etwa $0,3 \cdot 10^{-11}$). Abb. 3 b, c zeigte, dass der Mesomerie-Effekt beim Anisol-Molekül in einer Verschiebung der π -Elektronen der Gruppe bestehen sollte, derart dass sich diese Elektronenladung in p und o-Stellung zur Gruppe lokalisiert und der Bindung $\text{C}_{ar} = 0$ Doppelbindungscharakter verliehen wird. Unser Ergebnis besagt, dass dabei die π -Elektronenbeladung der Bindung $\text{C}_{ar} = 0$ nur schwach ausgeprägt sein kann und dass dies auch bei p-Stellung zweier Gruppen gültig bleibt. Auffällig ist nun demgegenüber, dass für zwei OCH -Gruppen in m-Stellung (m-Dimethoxy-Benzol) τ_g etwa auf das Doppelte erhöht ist. Da Hase und Klages [5] bei Lösung in CCl_4 dasselbe finden, ist dieser m-Effekt für das Molekül

charakteristisch. Offenbar findet im Falle der *m*-Stellung zweier Methoxy-Gruppen ausser der Lokalisierung von π -Elektronenladung in *p*- und *o*-Stellung zu diesen Gruppen eine stärkere π -Elektronen-Beladung der Bindungen $C_{ar} - O$ statt. Einen Hinweis auf eine gegenseitige Beeinflussung der *m*-ständigen Gruppen gab bereits die Abweichung des gemessenen Moments von dem unter Annahme freier Drehbarkeit berechneten. Formal könnte man die beobachtete Verkleinerung des Moments durch eine Bevorzugung gegenseitiger Transstellung der beiden im übrigen unveränderten Komponenten μ_r beschreiben. Sinnvoller ist es jedoch, die Beeinflussung der π -Elektronenverteilung bei *m*-Stellung zweier Gruppen zunächst als Ursache einer Änderung der Komponenten μ_r anzusehen.

Es lohnt sich, die interessanten Ergebnisse der Relaxationsuntersuchung (in CCl_4) von Hase und Klages an den Derivaten des Diphenyls und Quaterphenyls mit den Aussagen der Dipolmomente dieser Moleküle in Verbindung zu bringen, die wir unter Zugrundelegung eines Winkels $\alpha = 75^\circ$ erhalten hatten. Im Allgemeinen sind nach den Messungen von Hase und Klages die τ_g -Werte für die $-OCH_3$ -Gruppe in diesen Verbindungen erheblich grösser als bei den Benzolderivaten. Sie sind zwar noch kleiner als die sehr grossen Relaxationszeiten für die Drehung dieser Moleküle als Ganzes und drücken damit noch eine verbleibende Eigenbeweglichkeit der Gruppen aus. Aber der Übergang von Benzol zu Diphenyl bzw. Quaterphenyl bedeutet doch eine sehr wesentliche Änderung der Beweglichkeit für substituierte Methoxy-Gruppen. Der Vergleich der diesbezüglichen Aussagen der τ_g -Werte mit denjenigen der Dipolmomentwerte zeigt nun im Einzelnen folgendes (dabei haben wir die τ_g -Werte aus den Messungen von Hase mit $\alpha = 75^\circ$ ausgewertet): Für die *p*-Substitution zweier Methoxy-Gruppen am Diphenyl (44'-Dimethoxy-Diphenyl in CCl_4 , s. Abb. 5 a), bei welcher starke Abweichung des Moments beobachtet war, ergibt sich gleichzeitig eine sehr starke Erhöhung des τ_g -Wertes auf rund $4 \cdot 10^{-11}$ sec (mit $\tau_f = 8 \cdot 10^{-11}$) im Vergleich zu einem Wert von etwa $0,5 \cdot 10^{-11}$ sec im Falle der Substitution am Benzol (Anisol und *p*-Dimethoxy-Benzol in CCl_4). Für die *m*-Stellung (33'-Verbindung, Abb. 5 b) zweier Methoxy-Gruppen am Diphenyl, bei welcher kein Einfluss auf das Dipolmoment zu Tage trat, erfolgt eine viel geringere Erhöhung auf $\tau_g = 1,5 \cdot 10^{-11}$ sec (mit

$\tau_f = 6,0 \cdot 10^{-11}$ für dieses Molekül). Die Relaxationszeiten zeigen also - ganz im Sinne der Andeutungen aus den Dipolmomentwerten - sehr deutlich und direkt als Folge des Zusammenwirkens der Konjugationen der miteinander verbundenen Benzolringe einen besonders starken Einfluss auf die 44'-Stellungen (Vermehrung der Anzahl möglicher Grenzstrukturen gegenüber Benzol), indem dort die Bindungen $C_{ar} - O$ stark π -Elektronenbeladen werden, während im Verhältnis dazu der Einfluss dieser Art auf die 33'-Stellungen geringer ist. Bei Ersatz der Methoxy- durch Aethoxy-Gruppen in der 33'-Stellung entspricht die dabei gefundene Erhöhung von τ_g [$2,0 \cdot 10^{-11}$ sec (mit $\tau_f = 7 \cdot 10^{-11}$) gegenüber $1,5 \cdot 10^{-11}$] lediglich dem etwas grösseren Volumen der Aethoxy-Gruppe, ohne dass sich die Verhältnisse in den Benzolringen weiter ändern. Besonders wichtig ist in Ergänzung der Diskussion von Hase [5] wieder der Vergleich des Moleküls 33'55'-Tetramethoxy-Diphenyl, in welchem die bemerkenswerte m-Stellung zweier Methoxy-Gruppen an beiden Benzolringen realisiert ist, mit dem ihm entsprechenden m-Dimethoxy-Benzol-Molekül. τ_g für diese 33'55'-Verbindung [$2,0 \cdot 10^{-11}$ (mit $\tau_f = 8 \cdot 10^{-11}$)] ist gegenüber der 33'-Verbindung ($1,5 \cdot 10^{-11}$), welche nur eine Gruppe an jedem Ring trägt, etwa in derselben Masse ($0,5 \cdot 10^{-11}$) erhöht wie der τ_f -Wert von m-Dimethoxy-Benzol gegenüber Anisol bzw. p-Dimethoxy-Benzol [$(0,86 - 0,42) \cdot 10^{-11} \approx 0,4 \cdot 10^{-11}$ im Lösungsmittel Benzol, dem entspricht $0,5 \cdot 10^{-11}$ für das von Hase benutzte Lösungsmittel CCl_4]. Wir konnten in II unter der Voraussetzung eines Winkels $\alpha = 75^\circ$ für die Methoxy-Gruppe die gemessenen Momente von m-Dimethoxy-Benzol und Tetramethoxy-Diphenyl in der Weise deuten, dass für beide Moleküle die gegenseitige Beeinflussung zweier m-ständiger Gruppen dieselbe ist. Dies wird nun durch die direkte Aussage der Relaxationszeiten bezügl. der Beweglichkeit der Gruppen vollauf bestätigt. Bei Quateranisyl (Abb. 5 d) hat bereits Hase den hohen τ_g -Wert (etwa $5 \cdot 10^{-11}$) in gleicher Weise gedeutet, wie es bei der Diskussion der Momentabweichung durch Klages und Klöpping erfolgte (gegenseitige sterische Hinderung der inneren Gruppen). Mit $\alpha = 75^\circ$ entsprach diesem hohen τ_g -Wert eine grössere Momentabweichung als mit 65° . Man sieht also allgemein und insbesondere an dem durchgeführten ausschlaggebenden Vergleich von Dimethoxy-Benzol und 33'55'-Tetramethoxy-Diphenyl, dass mit $\alpha = 75^\circ$ die Aussagen der Momentabweichungen in vollem Einklang mit den Ergebnissen

der Relaxationsuntersuchungen sind. Damit werden die Aussagen der Arbeit von Hase ergänzt, welche den grossen Unterschied der Beweglichkeit der $-OCH_3$ Gruppe für Substitution am Benzol einerseits und am Diphenyl andererseits eindrucksvoll zeigte.

2) Gruppe $-CH_2Cl$.

Der Vollständigkeit halber wurden die früheren Messungen [4] an Benzylchlorid und p-Xylylendichlorid mit aufgenommen und (in der durch f_{η} verbesserten Weise) ausgewertet. Es war bereits bemerkt worden, dass die Messungen für Benzylchlorid (Substitution einer Gruppe) einen bedeutend höheren τ_g -Wert ergaben als für p-Xylylenchlorid (zwei Gruppen in p-Stellung). τ_g für Benzylchlorid ist erheblich grösser als dem Volumen der Gruppe entsprechen würde, und zeigt damit für dies Molekül eine Einschränkung der Drehbarkeit der Gruppe an. Das kann die Folge einer Überkonjugation der Chloralkyl-Gruppe mit dem Benzolring sein, welche der Bindung $C_{ar}-C_{al}$ etwas Doppelbindungscharakter gibt. Ausserdem ist an die Möglichkeit einer sterischen Behinderung für das Durchdrehen des Cl-Atoms der Gruppe durch die Ebene des Benzolrings zu denken. Dem steht gegenüber, dass $\tau_g = 0,29 \cdot 10^{-11}$ für die p-ständigen Gruppen des p-Xylylendichlorid-Moleküls etwa genau dem Volumen der Gruppen d. h. dem für freie Drehbarkeit zu erwartenden Wert entspricht. Es ist gegenüber Benzylchlorid also ein die Beweglichkeit der Gruppen begünstigender p-Effekt festzustellen. Wenn man die Rotationsbehinderung in Benzylchlorid einer Überkonjugation zuschreibt, ist das Ergebnis für p-Xylylendichlorid als eine Kompensation dieser Wirkungen der p-ständigen Gruppen anzusehen. Hätte man, insbesondere im Falle des Bestehens einer gewissen sterischen Hinderung der Gruppen, noch Grund zu der Annahme, dass die p-ständigen Moment-Komponenten μ_r eine gegenseitige Translage bevorzugen, wo würde nach einem Modell von Budó [27] auch dadurch eine Verkleinerung der Relaxationszeit verständlich sein. Dabei müsste aber das Moment von p-Xylylendichlorid gegen den für freie Drehbarkeit berechneten Wert merklich verkleinert sein, was nicht der Fall ist. Die Wechselwirkung der beiden Gruppen scheint demnach mehr direkt dadurch bedingt zu sein, dass beide zur Konjugation im Benzolring in Beziehung stehen.

3) Gruppen $-\text{C}(0)\text{H}$ und $-\text{C}(0)\text{CH}_3$.

Benzaldehyd (in Benzol gelöst) hatte bereits einen $\tau(\text{eff})$ -Wert gezeigt [4], der keine Eigenbeweglichkeit der $-\text{C}(0)\text{H}$ Gruppe erkennen liess. Der gemessene Wert $\tau(\text{eff})$ liegt sogar etwas über dem Wert τ_{Starr} . Das kann daher rühren, dass bei diesem Molekül bereits bei kleinen Konzentrationen Assoziation einsetzt und der durch Extrapolation nach der Konzentration Null bestimmte Wert $\tau(\text{eff})$ mit einer grösseren Fehlergrenze behaftet ist. Eine Vergrösserung wäre noch durch Bildung von π -Komplexen mit dem Lösungsmittel Benzol möglich. Deshalb wurden noch Messungen im Lösungsmittel CCl_4 herangezogen, die aber dasselbe Ergebnis haben wie in Benzol. Für zwei $-\text{C}(0)\text{H}$ -Gruppen in p Stellung (Terephthalaldehyd) ist ebenfalls keine Eigenbeweglichkeit der Gruppen feststellbar. Der Wert des Dipolmoments dieses Moleküls hatte in dieser Richtung keinen sicheren Hinweis geben können.

Für Acetophenon gilt dasselbe wie für Benzaldehyd. Allenfalls der angeführte $\tau(\text{eff})$ -Wert in CCl_4 könnte als schwache Andeutung einer geringen Eigenbeweglichkeit der $-\text{C}(0)\text{CH}_3$ -Gruppe angesehen werden. p-Diacetyl-Benzol, das für unsere Untersuchungen nicht zur Verfügung stand, zeigte bereits in seinem Dipolmoment starke Abweichung von dem für freie Drehbarkeit berechneten Wert an.

Die Aldehyd- und die Acetyl-Gruppe, für welche wir im Gegensatz zur Methoxy-Gruppe Eigenbeweglichkeit nicht feststellen können, spielen die Rolle eines π -Elektronen-Acceptors gegenüber dem Benzolring im Sinne der Grenzstrukturen nach Abb. 3e, f, während die Methoxy-Gruppe (ebenso wie die Amino-Gruppe, für welche wir ebenfalls grosse Eigenbeweglichkeit feststellen werden) als Spender von π -Elektronen entsprechend den am Beispiel von Abb. 3 b, c gezeigten Grenzstrukturen wirken kann. Ob das allgemein bedeutet, dass bei der π -Elektronenverschiebung in Richtung Benzolring die Bindung vom C_{ar} -Atom zum Haft-Atom der Gruppe nur sehr schwach mit π -Elektronen beladen wird, bei der Verschiebung in der Gegenrichtung dagegen stark, bleibe vorläufig dahingestellt.

4) Gruppe $-\text{C}(0)\text{OR}$.

Sowohl für Methyl- als auch für Aethyl-Benzoat ist $\tau(\text{eff})$ kleiner als die Werte τ_{Starr} und damit zeigt sich eine gewisse

Eigenbeweglichkeit der Gruppen an. Wegen der Fehlergrenzen der Abschätzung von α und derjenigen der gemessenen $\tau(\text{eff})$ -Werte und unter Berücksichtigung des verhältnismässig kleinen Unterschiedes $\tau_{\text{starr}} - \tau(\text{eff})$ ist die Genauigkeit der abgeleiteten τ_g -Werte nicht so gross, dass auch noch der Unterschied der Volumina der beiden Gruppen zum Ausdruck kommen kann. Der sich zu etwa $0,7 \cdot 10^{-11}$ ergebende τ_g -Wert für Methylat- und Aethylat-Gruppe für den Fall einfacher Substitution ist jedenfalls grösser als der τ_g -Wert für die nahezu freibewegliche Methoxy-Gruppe; das entspricht dem grösseren Volumen dieser Gruppen. Nun besitzt die Gruppe $-\text{C}(0)\text{OR}$ nicht nur den (möglichen) Rotationsfreiheitsgrad um die Bindung $\text{C}_{ar} - \text{C}_{al}$, sondern noch in sich die Möglichkeit einer Rotation von R um die Bindung $\text{C} - \text{O}$. In Analogie zum Ergebnis für die Gruppen $-\text{C}(0)\text{H}$ und $-\text{C}(0)\text{CH}_3$ wird man für die erste Möglichkeit vermuten, dass sie mindestens zu einem Teil eingeschränkt ist und die Gruppenbeweglichkeit grösstenteils von der zweiten Möglichkeit herrührt. D.h. der Anteil des Momentquadrats (0,82), für dessen Beweglichkeit wir τ_r und τ_g auswerteten, wäre noch zu zerlegen in einen Anteil, der infolge behinderter Drehbarkeit um $\text{C}_{ar} - \text{C}_{al}$ nahezu unbeweglich ist und dem nahezu die Relaxationszeit des starren Moleküls zuzuordnen ist, und einen beweglichen Anteil für $-\text{OR}$, dem eine Relaxationszeit τ_g zukommt, welche kleiner als der ausgewertete Wert ist. Eine solche Beschreibung würde auch zu den Ergebnissen von Whiffen [28] passen, der für Aethyl-Benzoat die Abweichung der Frequenz-abhängigkeit von ϵ'' im cm-Wellengebiet von dem für eine einzige Relaxationszeit gültigen Verlauf analysierte.

Sehr deutlich ist auch der Unterschied des gemessenen $\tau(\text{eff})$ -Wertes gegenüber τ_{starr} im Falle der p-Substitution zweier Methylat-Gruppen (Terephthal.-Methylester). Man berechnet daraus $\tau_g = 0,9 \cdot 10^{-11}$ sec für die Lösung in Benzol. Die Abweichung dieses Wertes gegenüber dem Fall einfacher Substitution muss noch als innerhalb der Fehlergrenzen von Messung und Auswertung angesehen werden und lässt noch keinen Schluss auf eine gegenseitige Beeinflussung der Gruppen zu. Messungen für diese Substanz und für Methyl-Benzoat in CCl_4 als Lösungsmittel ergeben dasselbe Bild. Die gemessenen $\tau(\text{eff})$ - und die daraus folgenden τ_r , τ_g -Werte liegen durchweg um etwa 20 % höher als in Benzol. Das Dipolmoment von Terephthals-

Methylester liess bereits eine gewisse Einschränkung der Beweglichkeit der Methylatgruppen erkennen.

Auch für Phthalsäure-Aethylester (o-Stellung zweier Gruppen) erhält man überraschenderweise eine beachtliche Differenz $\tau_{Starr} - (eff)$. Durch die Wechselwirkung der in Nachbarstellung befindlichen Gruppen erfolgt also keine völlig starre Festklemmung der Momentkomponenten μ_r . Der τ_g -Wert liegt sogar ziemlich nahe den Werten für Methyl- und Aethylbenzoat und Terephthals. Methylester. Das Ergebnis erscheint verständlicher, wenn man wieder bedenkt, dass die Eigenbeweglichkeit der Gruppe weniger in der Drehung um die Bindung $C_{ar} - C_{al}$ bestehen, sondern im wesentlichen innerhalb derselben durch Beweglichkeit des Teils $-OR$ erfolgen dürfte. Man kann versuchen, für Phthals.-Aethylester ein stereometrisches Modell aufzustellen, das sowohl dem Wert des Dipolmoments entspricht (der gegenüber dem für freie Drehbarkeit berechneten kaum abweicht) und den verhältnismässig kleinen gemessenen $\tau(eff)$ -Wert erklärt. Es wird dann die Annahme nahegelegt, dass die beiden benachbarten Gruppen $-C(0)OR$ als Ganzes eine gegenseitige cis-Stellung bevorzugen, die beiden in ihnen enthaltenen $-OR$ -Momente jedoch eine trans-Lage; nach dem Modell von A. Budó [27] könnte dann der Beitrag dieser Teilmomente zur effektiven Relaxationszeit besonders klein werden.

5) Gruppe $-NH_2$ und gleichzeitige Substitution von $-NH_2$ und $-OCH_3$.

Um die gleichzeitige Substitution von $-NH_2$ und $-OCH_3$ am Benzol (Anisidin-Moleküle) im Hinblick auf die Beweglichkeit der Gruppen und ihre gegenseitige Beeinflussung in p-, m- und o-Stellung untersuchen zu können, musste zunächst die früher begonnene Untersuchung der Gruppe $-NH_2$ des Anilin-Moleküls ergänzt werden. Die bisherigen Messungen [4], [29] hatten bereits eine grosse Eigenbeweglichkeit dieser Gruppe erkennen lassen, sie waren aber nicht bis zu extrem kleinen Konzentrationen herab fortgesetzt worden und liessen im Hinblick auf den überraschend klein gefundenen $\tau(eff)$ -Wert für reines Anilin die Möglichkeit offen, dass der auf Konzentration Null extrapolierte Wert $\tau(eff)$ noch kleiner ist als der aus Messungen bei höheren Konzentrationen nahegelegte Wert (etwa infolge einer bei kleinen und mittleren Konzentrationen bereits

einsetzenden schwachen Assoziation der Moleküle). Es wurden also Messungen an Anilin in den Lösungsmitteln Benzol und CCl_4 bis zu so kleinen Konzentrationen durchgeführt, wie es die höchste erreichbare Genauigkeit der Messmethode zuließ. Die gemessene Konzentrationsabhängigkeit des dem Dipolverlust entsprechenden ε'' -Wertes ist in Abb. 7 wiedergegeben. Es zeigt sich, dass die Abhängigkeiten nicht linear sind, sondern dass der Anstieg, welcher der Relaxationszeit proportional ist, mit der Konzentration zunimmt, was als eine bereits bei kleinen Konzentrationen einsetzende schwache Assoziation gedeutet werden kann. Aus den Messungen kann unter Berücksichtigungen der Fehlergrenzen nur ein maximaler linearer Anfangsanstieg abgeleitet und damit ein Wert $\tau(\text{eff})$ (für Konzentrationen $\rightarrow 0$) mit einer Fehlergrenze nach oben angegeben werden, während die Fehlergrenze nach unten durch die Messungen unbestimmt bleibt. Es folgen in dieser Weise die Werte $0,3 \cdot 10^{-11}$, ($+ 0,1$; $- 0,3$) $\cdot 10^{-12}$ für Lösung in Benzol und $0,35 \cdot 10^{-11}$, ($+ 0,12$; $- 0,30$) $\cdot 10^{-11}$ sec für Lösung in CCl_4 . Bei den früheren Messungen war bei der Konzentration 0,06 molar in CCl_4 ein Wert $(0,66 \pm 0,05) \cdot 10^{-11}$ gemessen worden. Bei Annahme eines Momentwinkels $\alpha = 40^\circ$ für die NH_2 -Gruppe konnte dieser als der (nach Konzentration Null extrapolierte) Wert erscheinen. Denn bei einer festen Momentkomponente $\mu_f = \mu_G \cdot \cos 40^\circ$ würde deren Beitrag zur effektiven Relaxationszeit $\tau_f \cdot \mu_f^2 / \mu_G^2 = 0,59 \tau_f$ sein. Das wäre mit $\tau_f = \tau_1 = 1,08 \cdot 10^{-11}$ bereits $0,64 \cdot 10^{-11}$, und mit einem gemessenen Wert $\tau(\text{eff}) = 0,66 \cdot 10^{-11}$ würde die Grenze für die Herabsetzung von $\tau(\text{eff})$ infolge von Eigenbeweglichkeit der Gruppe als nahezu erreicht zu gelten haben. Der jetzt gefundene kleinere $\tau(\text{eff})$ -Wert zeigt, dass der von μ_f kommende Beitrag $\tau_f \cdot \mu_f^2 / \mu_G^2$ kleiner ist, d.h. der Winkel α muss erheblich grösser als 40° sein, Die Relaxa-

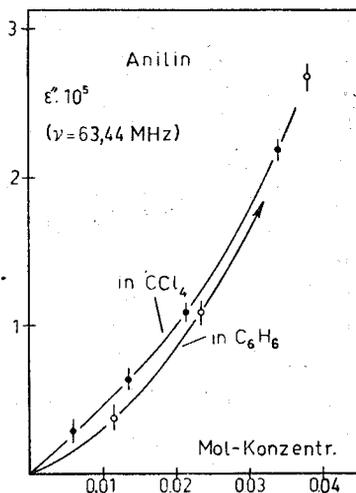


Abb 7. Konzentrationsabhängigkeit von ε'' für Anilin in Benzol und CCl_4 .

tionszeit $\tau_f \cdot \mu_f^2 / \mu_G^2 = 0,59 \tau_f$ sein. Das wäre mit $\tau_f = \tau_1 = 1,08 \cdot 10^{-11}$ bereits $0,64 \cdot 10^{-11}$, und mit einem gemessenen Wert $\tau(\text{eff}) = 0,66 \cdot 10^{-11}$ würde die Grenze für die Herabsetzung von $\tau(\text{eff})$ infolge von Eigenbeweglichkeit der Gruppe als nahezu erreicht zu gelten haben. Der jetzt gefundene kleinere $\tau(\text{eff})$ -Wert zeigt, dass der von μ_f kommende Beitrag $\tau_f \cdot \mu_f^2 / \mu_G^2$ kleiner ist, d.h. der Winkel α muss erheblich grösser als 40° sein, Die Relaxa-

tionsuntersuchung bestätigt damit unsere Revision der α -Bestimmung für die NH_2 -Gruppe. Da andererseits der Winkel α nicht wesentlich grösser als 60° und damit der Beitrag der festen Momentkomponente zur Relaxationszeit nicht viel kleiner als $(\cos 60^\circ)^2 \tau_f = \frac{1}{4} \tau_f$ sein kann, so folgt daraus für $\tau(\text{eff})$ ein Mindestwert, der für Lösung im Benzol $(0,87/4 \approx 0,22) \cdot 10^{-11}$ sec und in CCl_4 $(1,08/4 \approx 0,27) \cdot 10^{-11}$ sec beträgt. Diese Mindestwerte liegen etwas unter den aus der Extrapolation nach Konzentration Null erhaltenen Werten $\tau(\text{eff}) = 0,3$ bzw. $0,35 \cdot 10^{-11}$ und ergänzen deren Angabe insofern, als sie jetzt für diese eine untere Greze definieren.

Aus den Werten $\tau(\text{eff})$ und dem Beitrag $\tau_f/4$ der festen Komponente lassen sich nun die Relaxationszeiten τ_r bzw. τ_g der Gruppe $-\text{NH}_2$ ausrechnen. Wegen des kleinen Unterschiedes $\tau(\text{eff}) - \tau_f/4$ und wegen der Fehlergrenzen von $\tau(\text{eff})$ ist nur die Angabe der oberen Grenzen von τ_r und τ_g sinnvoll (Vergl. Tab. 5). Mit $\tau_g < 0,14$ bzw. $0,16 \cdot 10^{-11}$ besitzt die NH_2 -Gruppe die kleinste bisher beobachtete Gruppen-Relaxationszeit [30]. Auch bei Berücksichtigung ihres kleinen Volumens bedeutet dies weitgehend freie Drehbarkeit der Gruppe bzw. Auswirkung des Umklappmechanismus der Aminogruppe. Es ist bemerkenswert, dass die für Anilin doch anzunehmende Mesomerie diese grosse Beweglichkeit der NH_2 -Gruppe zulässt. Durch die Relaxationszeiten $\tau_f = \tau_1$ und τ_r (mit den Gewichten $\mu_f^2/\mu_G^2 = 1/4$ und $\mu_r^2/\mu_G^2 = 3/4$) werden für die stark verdünnte Lösung der Anilinmoleküle zwei Dispersionsgebiete bestimmt, deren mittlere Wellenlängen λ_s durch die Beziehung $\lambda_s = 2\pi c\tau$ gegeben sind. Dem ersten durch τ_f definierten Gebiet bei $\lambda_{s,f} = 1,65$ cm bzw. 2,04 cm (Lösung in Benzol bzw. CCl_4) sollte entsprechend den τ_r -Werten das zweite Gebiet erst mit den charakteristischen Wellenlängen $\lambda_{s,r}$ unterhalb 0,5 cm folgen.

Zur Diskussion der Messungen von $\tau(\text{eff})$ für die Anisidin-Moleküle stehen nun die Werte τ_g für die in diesen Molekülen substituierten Gruppen $-\text{NH}_2$ und $-\text{OCH}_3$ zur Verfügung, wie sie dem Fall ihrer Einzelsubstitution am Benzolring entsprechen. Diese Werte sind also $\tau_g < 0,14 \cdot 10^{-11}$ für $-\text{NH}_2$, $\tau_g = 0,42$ bis $0,50 \cdot 10^{-11}$ für $-\text{OCH}_3$ (aus der Messung von Anisol und p-Dimethoxy-Benzol). Daraus lassen sich die zu erwartenden Relaxationszeiten der Anisidine (für Lösung in Benzol) berechnen unter der Voraussetzung,

dass die beiden Gruppen an ihnen dieselbe Beweglichkeit haben wie bei Anilin und Anisol. Abweichungen (d. h. Erhöhung von $\tau(\text{eff})$ gegen den berechneten Wert) würden dann eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Gruppen anzeigen. Bei der Angabe dieser Werte τ_{ber} (S. Tab 5) haben wir Fehlergrenzen angegeben, die sich aus den Fehlergrenzen der Werte τ_f und τ_g ergeben (für die Gruppe $\cdot\text{OCH}_3$ auch aus der Berücksichtigung des Unterschiedes der Auswertung mit $\alpha = 65^\circ$ und 75°). Man sieht, dass die Resultate $\tau(\text{eff})$ für p- und o-Anisidin etwa der Erwartung entsprechen, insbesondere wenn man noch berücksichtigt, dass bei der Messung kleiner $\tau(\text{eff})$ -Werte der Messfehler prozentual grösser wird (Fehlergrenze $\pm 0,07 \cdot 10^{11}$ für die τ -Messung von p-Anisidin), zumal man - um einer möglichen Assoziation der Anisidine zu entgehen - bei sehr kleinen Konzentrationen messen muss. Das Ergebnis für p-Anisidin, welches besagt, dass durch die p-Stellung der beiden Gruppen keine weitere Einschränkung ihrer Beweglichkeit gegenüber einfacher Substitution erfolgt, entspricht dem Resultat für zwei Methoxy-Gruppen in p-Stellung. Bei den bezügl. der Mesomerie als gleichsinnig zu betrachtenden Gruppen -NH_2 und -OCH_3 (π -Elektronenspender) bleiben im Falle der p-Stellung die Bindungen $C_{ar} - \text{N}$ und $C_{ar} - \text{O}$ offenbar frei von zusätzlicher π -Elektronen-Beladung. Ebenso scheint das für die o-Stellung der Gruppen zu gelten, wo der kleine der ungeänderten Beweglichkeit der Einzelgruppen entsprechende $\tau(\text{eff})$ -Wert dem Befund von Hase [5] für o-Dimethoxy-Benzol analog ist. Hier kann allerdings eine Erniedrigung von $\tau(\text{eff})$ durch eine Bevorzugung der auch durch den Momentwert angedeuteten trans-Stellung der Momente bedingt sein entsprechen dem Modell von Budó. Für m-Anisidin liegt der gemessene Wert $\tau(\text{eff})$ ausserhalb der Fehlergrenze weit über dem unter Voraussetzung unveränderter Drehbarkeit der Gruppen abgeschätzten Wert τ_{ber} . Es findet also im Falle gegenseitiger m-Stellung der Gruppen stärkere Lokalisierung von π -Elektronenladung in den Bindungen $C_{ar} - \text{N}$ und $C_{ar} - \text{O}$ statt. (Auch das Dipolmoment wies - wie im Falle von m-Dimethoxy Benzol - bereits auf eine Wechselwirkung der beiden Gruppen in diesem Falle hin). Diese Beobachtung ist dem m-Effekt ganz analog, der für zwei OCH_3 -Gruppen in m-Stellung (m-Dimethoxy-Benzol) durch die Relaxationszeitmessung gefunden wurde. Damit kommt wieder die Gleichsinnigkeit der

mesomeren Wirkung der Methoxy- und der Amino-Gruppe am Benzol zum Ausdruck.

Zusammenfassung.

Die rotatorische Beweglichkeit der polaren Gruppen $\cdot\text{OCH}_3$, $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, $\cdot\text{C}(0)\text{H}$, $\cdot\text{C}(0)\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}(0)\text{OR}$ und $\cdot\text{NH}_2$ im Falle einfacher und zweifacher Substitution am Benzol wird durch Messung der dielektrischen Relaxationszeiten entsprechender Moleküle untersucht. Damit wird festgestellt versucht, wieweit die Beteiligung mesomerer Grenzstrukturen den «Einfachbindungen» vom Atom C_{ar} zum Haftatom der Gruppe Doppelbindungscharakter verleiht und ob es Fälle von Beeinflussung dieses Charakters bei Substitution zweier Gruppen gibt.

Als Vorbereitung der Relaxationsuntersuchung werden die Bestimmungen des Winkels α zwischen dem Moment des mit einer Gruppe substituierten Benzols und der möglichen Drehachse der Gruppe einer kritischen Prüfung unterzogen. Das führt insbesondere für die Gruppe $\cdot\text{NH}_2$ zu einer Revision der früheren Angabe ($\alpha = 60^\circ$ anstelle 40°), die auch durch die Relaxationszeit-Messung bekräftigt wird. Es lassen sich dann auf Grund der α -Werte die Momente der Benzolderivate mit zwei Gruppen unter Annahme freier Drehbarkeit berechnen und mit den gemessenen vergleichen und damit die allein aus Dipolmoment-Daten erhältlichen Hinweise zur Frage der Beweglichkeit der betreffenden Gruppen zusammenstellen. Für die Methoxy-Gruppe wird ausserdem gezeigt, dass mit einem Winkel $\alpha = 75^\circ$ sich eine Erklärung der Momentwerte der Diphenyl-Derivate ergibt, die mit den bisherigen Relaxationsuntersuchungen dieser Moleküle in Einklang ist.

Die Relaxationszeit-Messungen sagen folgendes aus: Die Gruppen $\cdot\text{NH}_2$ und $\cdot\text{OCH}_3$, welche π -Elektronenspender gegenüber dem Benzolring sein können, zeigen bei jeweils alleiniger Substitution beträchtliche rotatorische Eigenbeweglichkeit, d.h. sehr schwachen Doppelbindungscharakter von $\text{C}_{ar}-\text{N}$ und $\text{C}_{ar}-\text{O}$. Von den bezügl. der Mesomerie gegenüber dem Benzolring als π -Elektronen-Acceptor anzusehenden Gruppen lassen $\cdot\text{C}(0)\text{H}$ und $\cdot\text{C}(0)\text{CH}_3$ keine Eigenbeweglichkeit erkennen; die für $\cdot\text{C}(0)\text{OR}$ gefundene Beweglichkeit wird grösstenteils der Beweglichkeit von $\cdot\text{OR}$ innerhalb der Gruppe zuzuordnen sein. Gegenseitige Beeinflussung der Substitution zweier Gruppen zeigt zunächst der Vergleich von p-Xylylen-Dichlorid und Benzyl-Chlorid im Sinne

einer Abschwächung der Rotationshemmung der CH_2Cl -Gruppen durch die *p*-Stellung derselben. Bei *p*- und *o*-Stellung zweier $\text{C}(0)\text{OR}$ -Gruppen bleibt die in der Relaxationszeit der Gruppe ausgedrückte Eigenbeweglichkeit nahezu unverändert. In *p*-Stellung haben zwei Methoxy-Gruppen etwa dieselbe grosse Beweglichkeit wie bei der einfachen Substitution, dagegen erfolgt in *m*-Stellung beträchtliche Einschränkung derselben, also Verstärkung des Doppelbindungscharakters von $\text{C}_{ar}-\text{O}$. Substitution der beiden Gruppen $-\text{OCH}_3$ und $-\text{NH}_2$ in *p*-, *m*- und *o*-Stellung zueinander gibt dasselbe Verhalten wie für zwei OCH_3 -Gruppen, insbesondere dieselbe Beeinflussung in *m*-Stellung. Das entspricht der Gleichsinnigkeit der mesomeren Wirkung von Methoxy- und Amino-Gruppe.

Literaturverzeichnis

- 1) E. Fischer, *Physik. Z.* 39, 845 (1938), E. Fischer u. F. C. Frank, *Physik. Z.* 40, 345 (1939)
- 2) L. D'Or u. J. Henrion, *Physik. Z.* 38, 426 (1937)
- 3) A. Budó, *Physik. Z.* 39, 706 (1938)
- 4) E. Fischer, *Z. Naturforschg.* 4a, 707 (1949)
- 5) A. Hase, *Z. Naturforschg.* 8a, 695 (1953), G. Klages, *Z. Naturforschg.* 9a, 364 (1954)
- 6) E. Fischer, *Z. Naturforschg.* 9a, 909 (1954)
- 7) s. O. Fuchs. u. K. L. Wolf, *Hand u. Jahrbuch d. Chem. Phys.* Bd. 6 I, S. 365 ff. (1935)
- 8) s. B. Eistert, *Chemismus u. Konstitution*, E. Enke, Stuttgart (1948)
- 9) C. A. Coulson u. V. A. Crawford, *J. Chem. Soc.* 1953, 2052 V. A. Crawford, *J. Chem. Soc.* 1953, 2058
- 10) Y. K. Sirkin u. M. D. Dyatkina, *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, Butterworth London 1950, S. 249
- 11) Landolt-Börnstein, Bd. 1, 3. Teil Molekeln II S. 386 ff (1951) s. dort Einzelzit.
- 12) G. Klages u. E. Klöpping, *Z. Elektrochem.* 57, 369 (1953)
- 13) W. J. Svirbely, J. E. Ablard u. J. C. Warner, *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 652 (1935)
- 14) E. Fischer u. F. Rogowski, *Physik.* 40, 331 (1939)
- 15) H. L. Donle, *Z. Physik Chem. B.* 14, 326 (1931)
- 16) E. Bergmann, *J. Chem. Soc.* 1936, 402, E. Bergmann u. L. Engel *Z. Physik. Chem. B.* 15, 86 (1931)
- 17) A. Lippmann, *Diss. Leipzig* 1912
- 18) H. A. Stuart, *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer-Verlag 1952 s. 424/25
- 19) P. Debye *Polare Molekeln*, S. Hirzel Leipzig (1929)
- 20) L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936)

- 21) E. Fischer, Ann. Physik (6) 6, 117, 1949, Z. Naturforschg. 6a, 446 (1951)
- 22) E. Fischer, Physik. Z. 40, 645 (1939) S. 648/49
- 23) F. Perrin, J. Physique Radium (7) 5, 497 (1934)
- 24) A. Budó u. E. Fischer u. S. Miyamoto, Physik. Z. 40, 337, (1939)
- 25) E. Fischer, Z. Physik. 127, 49 (1949)
- 26) A. Gierer u. K. Wirtz, Z. Naturforschg. 8a, 532 (1953)
- 27) A. Budó, J. Chem. Phys. 17, 686 (1949)
- 28) H. Whiffen, Trans Farad. Soc. 46, 130 (1950)
- 29) E. Fischer u. R. Fessler, Z. Naturforschg. 8a, 177 (1953)
- 30) E. Fischer, Naturwiss. 33, 368 (1946)

(Manuskript eingegangen am 6. 10. 954)

Communications de la Faculté des Sciences
de l'Université d'Ankara

Table des Matières

	<u>Page</u>
C. ULUÇAY : On The Constant ζ	77
A. N. ERGUN : Self-superposable Fluid Motions.	89
E. A. KREIKEN : On the systematic variations in colour along the surface of spindle nebulae.	152
E. A. KREIKEN : Auto correlation analysis of the light curve of Z Ursa Majoris	174
A. KIZILIRMAK : Priliminary report on the amounts of iron dust which daily fall on the surface of the earth	185
E. FISCHER : Momentwicklung und rotarische Beweg- lichkeit substituierter polarer Gruppen am Benzol	193