

# Über die Dipolmomente der Diniretoluole und die Quantenmechanische Erklärung der Reaktionsfähigkeit ihrer Methylgruppen

Autor(en): **Hardung, Victor**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **21 (1948)**

Heft VI

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111921>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

**Über die Dipolmomente der Dinitrotoluole und die  
Quantenmechanische Erklärung  
der Reaktionsfähigkeit ihrer Methylgruppen**

von **Victor Hardung**, Freiburg.

(25. IX. 1948.)

---

**Einleitung und theoretische Betrachtungen.**

Das Problem der Ladungsverteilung organischer Moleküle hat in den letzten Jahren durch quantenmechanische Betrachtungen eine wesentliche Klärung erfahren.

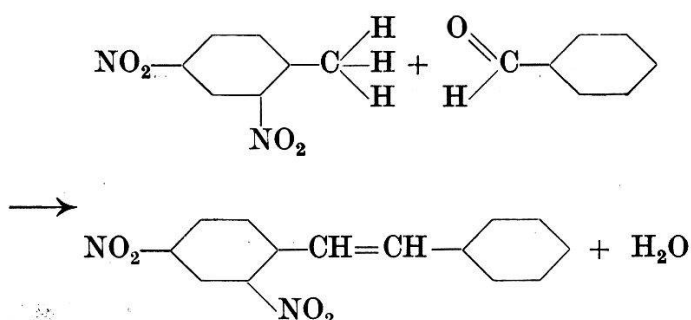
Immerhin beschränkten sich die bisherigen Ergebnisse angefangen von der grundlegenden Arbeit von HEITLER und LONDON auf die einfachsten Fälle. Erst durch die Arbeiten von SLATER, PAULING, WHELAND, EYRING, SWARTHOLM und andere ist eine quantenmechanische Behandlung komplizierter organischer Moleküle möglich geworden.

Von A. und B. PULLMAN und von R. DAUDEL<sup>1)</sup> wurden eine Reihe von Arbeiten über die Ladungsverteilung organischer Moleküle auf quantenmechanischer Grundlage ausgeführt, die im wesentlichen auf einer geschickten Abzählung der Austausch- und Coulombkräfte beruhen, wobei Kräfte zwischen nichtbenachbarten Atomen vernachlässigt werden. Auf Grund der statistischen Gewichte der einzelnen mesomeren Formeln lässt sich durch Überlagerung die Ladungsverteilung im Molekül angeben und in Form eines Molekulardiagramms darstellen. Mit Hilfe einer sehr stark vereinfachten Näherungsmethode versuchten die genannten Forscher auch den Einfluss eines Substituenten auf die Ladungsverteilung im Benzolkern zu ermitteln. Es hat sich dabei auch gezeigt, dass man durch das Studium der Ladungsverteilung allein schon ganze Klassen von chemischen Reaktionen verstehen und unter Umständen voraussagen kann.

Wie sich die Ladungsverteilung im einzelnen auswirkt, soll an einer bestimmten Gruppe von Benzolderivaten theoretisch und experimentell durch Dipolmessungen aufgeklärt werden.

\*

Beispielsweise entsteht beim Erhitzen von bestimmten Nitro- oder Dinitrotoluolen mit Benzaldehyd in Gegenwart eines Katalysators das entsprechende Stilben z. B. nach folgender Gleichung:



Eine ähnliche Reaktion erfolgt beim Behandeln eines geeigneten Nitrotoluols mit Para-Nitroso-Dimethylanilin, es entsteht in der Hauptsache ein Anil (Azomethin, sog. SCHIFF'sche Base). Es sei nachdrücklich darauf hingewiesen, dass die meisten Untersucher dieser Reaktionen die Auflockerung zunächst nur eines der drei H-Atome der Methylgruppe und die intermediäre Bildung eines alkoholartigen Zwischenproduktes annehmen.

LOUIS CHARDONNENS<sup>2)</sup> und sein Arbeitskreis<sup>3)</sup> haben die oben genannten Reaktionen der Methylgruppe in einer Reihe von Arbeiten untersucht. Sie fanden in einer vergleichenden Untersuchung der 6 möglichen Dinitrotoluole, dass die Ausbeuten an Stilben, bzw. Anil je nach der Stellung der Nitrogruppen im Molekül sehr unterschiedliche sind. Auch bei andersartigen Substitutionsreaktionen wurde eine ähnliche Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit von der Stellung der aktivierenden bzw. desaktivierenden Substituenten beobachtet.

Das engere Ziel der vorliegenden Arbeit war, den physikalischen Grund des unterschiedlichen Verhaltens der sechs Dinitrotoluole aufzuklären, und zwar sowohl theoretisch durch eine ausführlichere Berechnung des Einflusses der Methylgruppe auf die Ladungsverteilung nach der PULLMAN'schen Methode als auch durch Dipolmessungen der verschiedenen Dinitrotoluole, um einen Einfluss der Stellung der beiden Nitrogruppen auf die Ladungsverteilung festzustellen.

Eine Lösung dieser Fragestellung lässt auch den Grund eines ähnlichen Verhaltens bei analogen Substitutionsreaktionen erkennen, weil die Ergebnisse und die theoretischen Überlegungen mutatis mutandis auch auf diese angewendet werden können. Als Beispiele seien etwa das 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol genannt, wo sich das Chlor infolge der besonderen Stellung der Nitrogruppen leicht durch  $\text{NH}_2$  ersetzen lässt, oder etwa die Dinitrophenole, deren

biologische Wirksamkeit am grössten sein soll, wenn die Nitrogruppen eine analoge Stellung aufweisen\*).

Um die Ladungsverteilung nach der Pullman'schen Methode zu berechnen, muss man, wie oben gesagt, die statistischen Gewichte  $S$  der zugrundegelegten mesomeren Formeln bestimmen. Diese lassen sich aus einem System homogen linearer Gleichungen  $\sum S_i Q_{ik} = 0$  berechnen, dessen Determinante  $|Q_{ik}|$  verschwinden muss. Die Koeffizienten  $Q_{ik}$  sind einfache lineare Funktionen einer gewissen Grösse  $x$  deren mögliche Werte sich als Wurzeln der Bedingungs-gleichung  $|Q_{ik}| = 0$  (Säkulargleichung) ergeben.

Als Grundlage für die Rechnungen habe ich nun angenommen, dass der Zustand des Toluolmoleküls im wesentlichen durch die

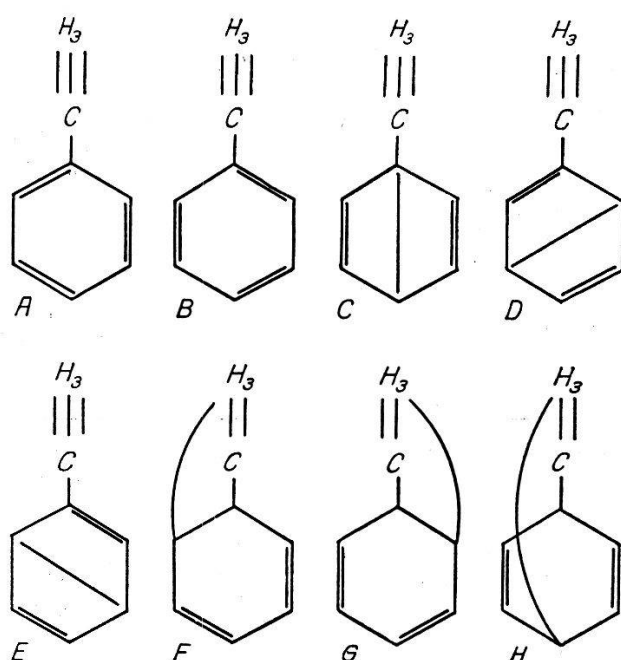


Fig. 1.

Resonanz zwischen den in Fig. 1 gezeichneten unangeregten und einfach angeregten mesomeren Formeln (formules inexcitées et formules monoexcitées) zustandekommt. Da von den in Fig. 1 gezeichneten 8 mesomeren Formeln sowohl  $A$  und  $B$ , als auch  $D$  und  $E$ , bzw.  $F$  und  $G$  je physikalisch gleichwertig sind, reduziert sich die Säkulargleichung auf eine Gleichung fünften Grades. Sie lautet:

$$x^5 - 4,8333 \dots x^4 - 6,666 \dots x^3 + 51,0 x^2 - 51,0 x + 7,5 = 0 \quad (1)$$

Sie ergibt im Gegensatz zur entsprechenden Gleichung des Benzolmoleküls

$$x^5 - 6 x^4 + 40 x^2 - 48 x = 0 \quad (2)$$

\*) Nach einer privaten Mitteilung von Dr. P. HEINRICH.

5 brauchbare, nicht zusammenfallende Wurzeln für die Grösse  $x$ . Entsprechend diesen 5 Wurzeln  $x_i$  der Säkulargleichung erhält man 5 verschiedene Anregungszustände, deren Energie  $W_i$  bis auf eine Konstante  $C$  (Coulombterm) durch die Formel

$$W_i = \alpha \cdot x_i + C \quad (3)$$

$\alpha$  ist ein Austauschintegral, dessen Wert aus der thermochemisch gemessenen Resonanzenergie des Benzols zu rund  $-1,5$  Elektronenvolt bestimmt wurde. Die möglichen Energiewerte sind der Grösse nach geordnet

$$\begin{aligned} W_0 &= C + 3,30904 \cdot \alpha \\ W_1 &= C - 0,17788 \cdot \alpha \\ W_2 &= C - 1,16470 \cdot \alpha \\ W_3 &= C - 2,61316 \cdot \alpha \\ W_4 &= C - 4,18653 \cdot \alpha^*) \end{aligned}$$

Jedem dieser Energiewerte entspricht eine Reihe von 5 statistischen Gewichtungsfaktoren  $S_i$  für die 5 wesentlich verschiedenen mesomeren Formen, also

$$S_1 = S_A = S_B; \quad S_2 = S_C; \quad S_3 = S_D = S_E; \quad S_4 = S_F = S_G; \quad S_5 = S_H$$

deren normierte Werte, bzw. ihre Quadrate in Tab. 1 zusammengestellt sind

	$x_1 = -3,309$	$x_2 = 0,1779$	$x_3 = 1,247$	$x_4 = 2,613$	$x_5 = 4,187$
$S_1^2$	0,3251	0,0600	0,0385	0,0015	0,2645
$S_2^2$	0,0592	0,0142	0,1612	0,1498	0,1935
$S_3^2$	0,0819	0,0304	0,2202	0,0922	0,1290
$S_4^2$	0,0588	0,0673	0,0520	0,1340	0,0041
$S_5^2$	0,0155	0,0706	0,2185	0,3945	0,0112

\*) Es dürfte von Interesse sein, diese theoretischen Energiewerte mit spektroskopischen Daten zu vergleichen. Aus Absorptionsbanden des Benzols wurde folgende Kantenformel ermittelt

$$1/\lambda = 37494 + 921,4 n - 159 m - 2,0 m^2$$

rechnet man das erste Glied, das offenbar dem Elektronensprung mit der Energiedifferenz  $W_1 - W_0$  entspricht, in Elektronenvolt um, so erhält man 4,6. Beim ähnlich gebauten Toluolspektrum liegt die entsprechende Bande ungefähr an derselben Stelle. Die Theorie liefert eine Energiedifferenz von  $1,5 \cdot (0,18 + 3,31) = 5,2$  Elektronenvolt für Toluol und 3,9 Elektronenvolt für die analoge Differenz beim Benzol. Der spektroskopische Wert liegt demnach gerade in der Mitte. Eine mehr als grössenordnungsgemässe Übereinstimmung ist bei dieser immerhin stark schematisierten Theorie auch nicht zu erwarten. Über Bandenserien mit grösseren Elektronensprüngen, die zu den übrigen Energiestufen gehören könnten, ist mir bis jetzt nichts bekannt.

Aus diesen Gewichtungsfaktoren erhält man nach der von PULLMAN vorgeschlagenen Symbolik<sup>1)</sup> die erwähnten Molekulardiagramme, die durch die Anzahl der Kreise, sowie durch Zahl und Dicke der Bindungsstriche die von den  $\pi$ -Elektronen herrührenden Ladungen d. h. ihrer statistischen Erwartungswerte in der Nähe der Atome bzw. zwischen denselben angeben sollen. Für die 5 Anregungszustände oder Wurzeln  $x_i$  der Säkulargleichung ergaben sich für Toluol die in Fig. 2 dargestellten Diagramme. Während Fig. 3a das

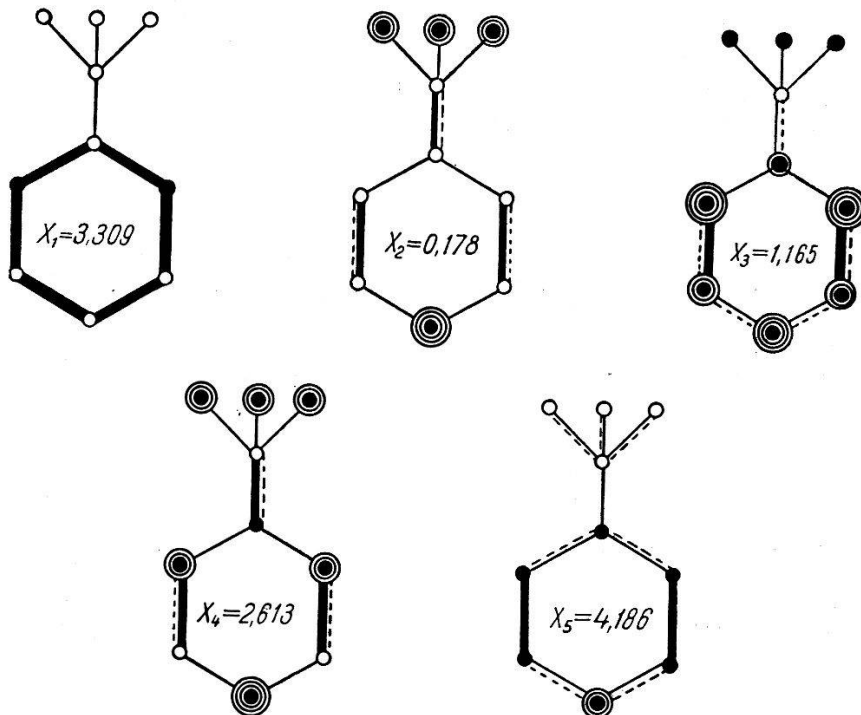


Fig. 2.

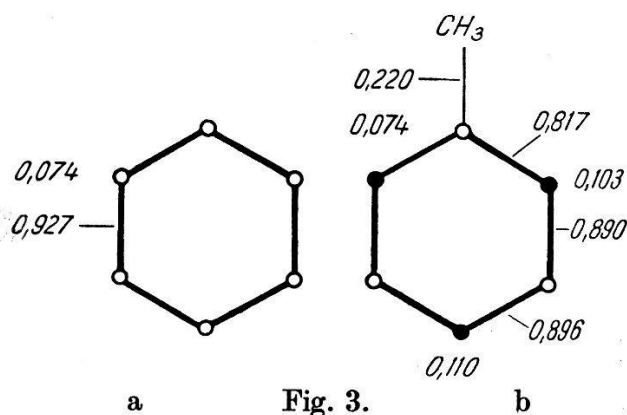
Ladungsverteilung der  $\pi$ -Elektronen im Toluol.

———	Ladung kleiner als 0,6.	○	Ladung kleiner als 0,1.
-----	Ladung zwischen 0,6 und 0,8.	●	Ladung zwischen 0,10 und 0,15.
————	Ladung zwischen 0,8 und 1,0.	●●	Ladung zwischen 0,15 und 0,20.
-----	Ladung grösser als 1,0.	●●●	Ladung zwischen 0,20 und 0,25.
=====	Ladung von ca. 2.	●●●●	Ladung grösser als 0,25.

entsprechende Diagramm für Benzol und Fig. 3b das Diagramm von Toluol nach der erwähnten Näherungsmethode wiedergibt. Bei der Näherungsmethode erhält man sowohl in den ortho- als auch in den paraständigen Atomen eine mässige Ladungserhöhung, während die ausführliche Rechnung für den Grundzustand eine Ladungserhöhung bei der Orthostellung in derselben Grössenordnung, in der ersten Anregungsstufe hingegen eine sehr starke La-

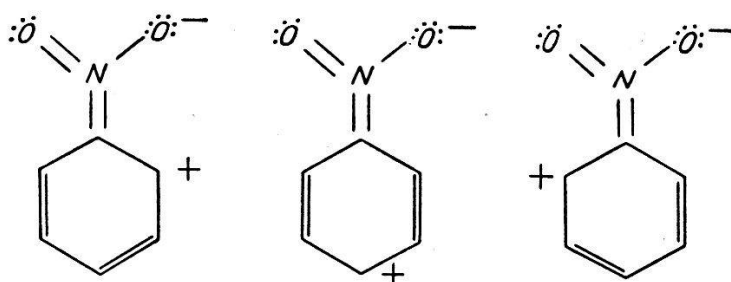
dung in para ergibt. Die höheren Anregungsstufen dürften wohl bei chemischen Reaktionen keine Rolle mehr spielen.

Nach der chemischen Erfahrung erfolgen beim Toluol und analogen Monoderivaten des Benzols mit einer elektronenabstossenden Gruppe weitere Substitutionen vorzugsweise in der Ortho- und



Parastellung, in Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei stark elektronegativen d. h. elektronenanziehenden Gruppen, wie  $\text{NO}_2$ , wo man Resonanz zwischen Ionenformeln vom Typus



annehmen muss\*). Auch hier macht sich die Ladungsänderung in der Ortho- und Parastellung, aber im umgekehrten d. h. positiven Sinne bemerkbar. Weitere Substitutionsreaktionen erfolgen dann vorzugsweise in der Metastellung\*\*). Man bezeichnet deshalb Gruppen wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{COOH}$  als metadirigierende Gruppen, während die Methylgruppe und andere ortho-paradirigierend sind. Eine eingehende Diskussion dieser Effekte findet man bei LINUS

\*) Eine quantitative Berechnung der Ladungsverteilung unter Zugrundelegung der Resonanz von Ionenformeln (Induktionseffekt) ist bis jetzt nicht versucht worden, dürfte aber meines Erachtens eine notwendige Ergänzung der DAUDEL-PULLMAN'schen Theorie darstellen.

\*\*\*) Bei allen diesen Betrachtungen wird vorausgesetzt, dass es sich um sog. katinoide Substitutionsreaktionen handelt, d. h. um Reaktionen, die vorzugsweise an negativ geladenen Atomen erfolgen.



PAULING „The Nature of the Chemical Bond“, Cornell University Press 1945, Kap. 4.

Man kann sich nun vorstellen, dass z. B. die Bindung einer Methylgruppe durch Einführung eines weiteren stark elektronegativen Substituenten in Ortho- oder Parastellung gelockert wird, d. h. die Methylgruppe wird für Reaktionen vom eingangs beschriebenen Typus aktiviert, wobei sie nach den obenentwickelten Anschauungen selbst positiver werden sollte.

### Experimenteller Teil.

#### A. Messmethode

Zur Messung der Dipolmomente bzw. der Dielektrizitätskonstanten wurde die bekannte Schwebungsmethode benützt. Die Frequenz der beiden interferierenden Hochfrequenzkreise war von der Grössenordnung  $10^6$  Hz. Die Schwebungen wurden durch eine

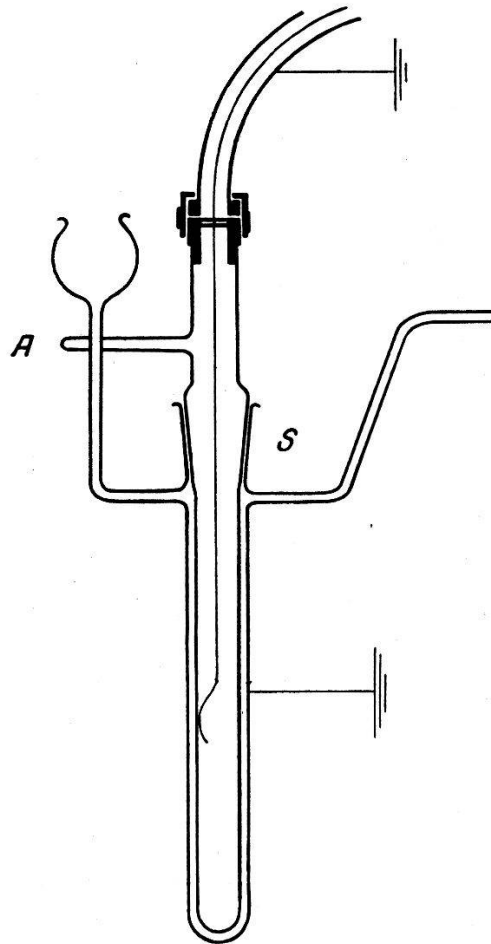


Fig. 4.

Mischhexode erzeugt, mit deren Anodenstrom der Lautsprecher gespeist wurde. Parallel zum Kondensator eines der Hochfrequenzkreise liegt der zur Aufnahme der Lösungen dienende Flüssigkeitskondensator, dessen Prinzip in Fig. 4 dargestellt ist. Durch zwei



dünnwandige Glasröhren wird ein Zylinderkondensator gebildet, in der Weise, dass das äussere Rohr aussen, das innere Rohr innen versilbert wird. Die äussere Versilberung ist zum Schutz mit Staniol beklebt und elektrisch geerdet. Das ganze taucht in einen Thermostaten. Der Anschluss an den Schwebungsgenerator geschieht mittels abgeschirmtem Mikrofonkabel und entsprechenden Kupplungen. Durch den drehbaren Schliff und den Anschlag *A* werden die beiden Rohre geometrisch genau gegeneinander fixiert. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass sie sehr billig und leicht herzustellen ist. Überdies ist es sehr angenehm, dass die Mess-

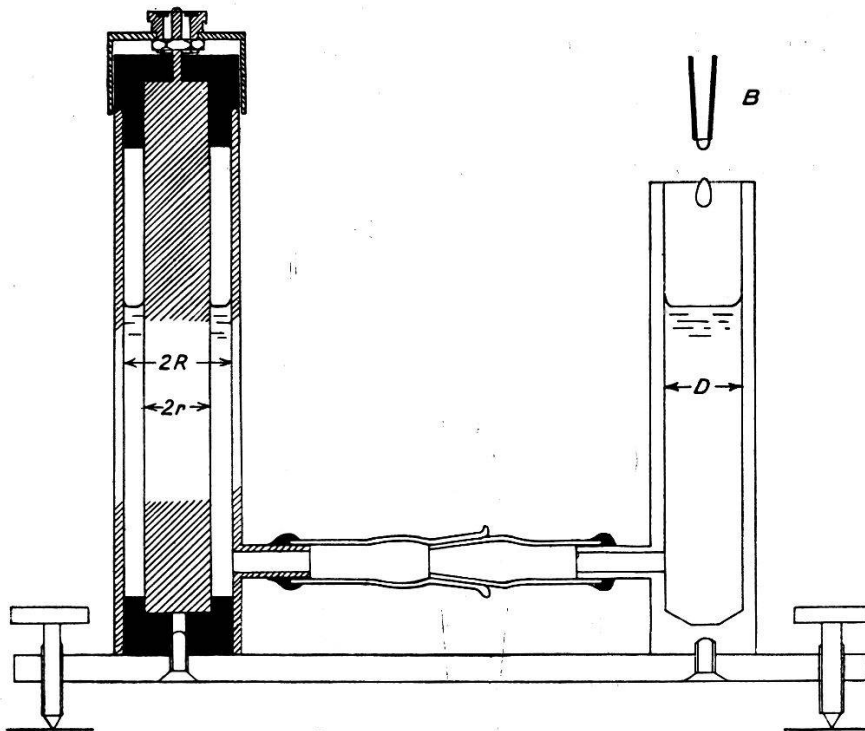


Fig. 5.

flüssigkeit nur mit glatten Glaswänden in Berührung kommt, wodurch ein sauberes Arbeiten sehr erleichtert wird. Einen gewissen Nachteil bildet die durch die Glaswandungen des Innen- und Aussenrohres eingeführte Zusatzkapazität, die zu der zu messenden in Serie liegt und überdies nicht ganz verlustfrei sein dürfte. Man muss daher den Kondensator mit mehreren Flüssigkeiten\*) bekannter Dielektrizitätskonstanten eichen. Dieser Nachteil fiel zwar wenig ins Gewicht, da die Eichkurve in weiten Grenzen praktisch linear verlief.

Als Eichsubstanzen können beliebige, nichtleitende Flüssigkeiten verwendet werden, sofern man über ein Gerät zur Absolutmessung der Dielektrizitätskonstanten verfügt. Da schon geringe Verunrei-

\*) Eine Eichmessung wäre auch ohne die erwähnte Störkapazität nötig.

nigungen merkliche Änderungen in der Dielektrizitätskonstanten hervorrufen können, ist es keinesfalls ratsam, sich auf fremde Messungen zu verlassen. Ich habe zu diesem Zweck einen Apparat konstruiert, dessen Prinzip aus Fig. 5 hervorgeht.

Die Einrichtung besteht im wesentlichen aus dem in der linken Hälfte der Figur im Schnitt gezeichneten Zylinder-Kondensator, der mit einem andern ebenfalls zylindrischen Gefäss in kommunizierender Verbindung steht. Nehmen wir an, der Kondensator sei bis zu einem gewissen Niveau mit einer Flüssigkeit von der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$  angefüllt. Erhöht man nun das Flüssigkeitsniveau um den Betrag  $\Delta h$ , indem man aus der Burette  $B$  eine bestimmte Flüssigkeitsmenge  $\Delta v$  cm<sup>3</sup> in den Apparat einlaufen lässt, so erhöht sich die Kapazität des Zylinderkondensators um den Betrag

$$\Delta c = \frac{\Delta v (\varepsilon - 1)}{2\pi (R^2 - r^2 + 1/4 \cdot D^2) \cdot \ln(R/D)}. \quad (4)$$

Aus den gemessenen Grössen  $\Delta c$  und  $\Delta v$  kann man dann  $\varepsilon$  bzw.  $\varepsilon - 1$  ausrechnen, wobei für die Kapazität des Zylinder-Kondensators die bekannte Formel  $\Delta c = \frac{\Delta h}{2 \ln(R/D)}$  benutzt wurde. Diese Formel gilt zwar streng nur für unendlich lange Zylinder. Da man aber hier nur Kapazitätsdifferenzen misst und womöglich nur in den mittleren Partien des Kondensators, gilt die Gleichung (4) sehr genau.

Die Messung geht nun folgendermassen vor sich: man füllt zuerst den Apparat bis etwa zu einem Viertel seiner Höhe mit der Messflüssigkeit und stellt mit Hilfe der Stimmgabel auf einen bestimmten Schwebungston ein. Dann lässt man aus der Burette einige cm<sup>3</sup> Flüssigkeit einlaufen, wobei sich der Ton ändert. Darauf verkleinert man die Kapazität des parallel geschalteten Messkondensators soweit, bis der ursprüngliche Ton wiederhergestellt ist. Dieses Vorgehen wiederholt man einige Male und trägt schliesslich die erhaltenen Einstellungen am Messkondensator gegen die Buretteablesungen in einem Diagramm auf, wobei man eine Gerade erhalten muss, wenn der Apparat keine Fehler aufweist. Dass dies in der Tat der Fall ist, zeigt das in Fig. 6 wiedergegebene Beispiel einer Messreihe.

Die Metallteile der Apparatur bestehen aus innen vergoldetem Messing und die Isolation aus Cibanit. Der Anschluss an den Schwebungsgenerator wird wieder durch ein Mikrofonkabel bewerkstelligt. Die Niveaueinstellung der Flüssigkeit mit der Burette ist bequem, billig und genügend genau, im Gegensatz zu andern Konstruktionen, die kostspielige Mikrometerschrauben und unbe-

queme Kathetometer-Einstellungen bedingen\*). Als Messkondensator diente der Wulff'sche Zylinder-Kondensator von LEYBOLDT, der einen Messbereich von ca. 25 pF aufweist, und mit dem noch Kapazitätsänderungen von ca. 0,01 pF abgelesen werden können.

Zur Messung grösserer Kapazitätsänderungen mit dem eingangs beschriebenen Flüssigkeitskondensator wurde ein guter Sender-Drehkondensator mit einem genauen, im Institut mit der Teilmaschine hergestellten Teilkreis benutzt. Die Eichung desselben erfolgte stufenweise mit dem Leybold-Kondensator. Eine Nach-eichung durch das Eidg. Amt für Mass und Gewicht\*\*) ergab eine wesentliche Übereinstimmung bis auf einen konstanten Faktor, der

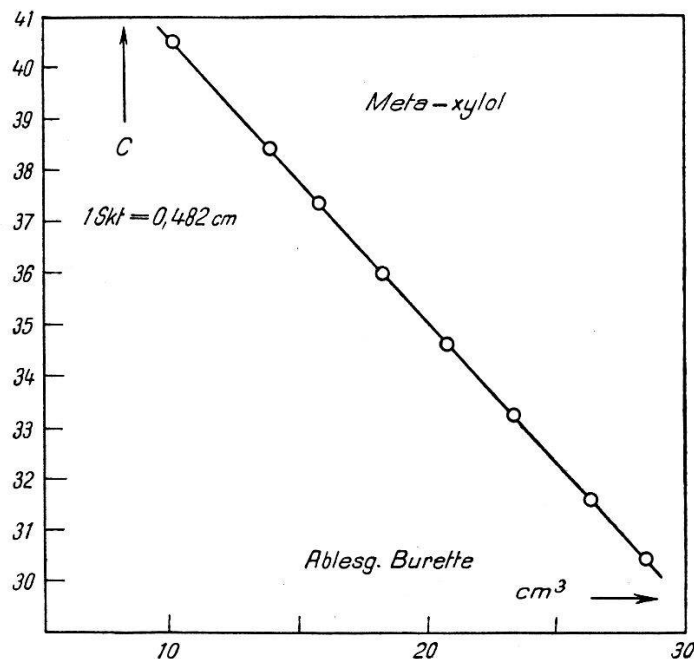


Fig. 6.

offenbar auf einer ungenauen Angabe der Konstanten des Leybold-Kondensators zurückzuführen war.

Zur Bestimmung der Dipolmomente wurde die bekannte Methode der verdünnten Lösungen von DEBYE benützt<sup>4</sup>). Nach der Formel

$$\mu = 0,0127 \cdot \sqrt{(P-R) T} \cdot 10^{18}$$

muss sowohl die Molekularpolarisation  $P$  als auch die Molekular-

\*) Man könnte evtl. daran denken, auch die Dielektrizitätskonstanten der zu untersuchenden Substanzen auf diese Weise zu messen. Dies kommt aber wegen der relativ grossen Flüssigkeitsmenge, die diese Apparatur benötigt, im allgemeinen nicht in Frage.

\*\*) Herrn Prof. Dr. HANS KÖNIG möchte ich für sein freundliches Entgegenkommen an dieser Stelle bestens danken.

refraktion  $R$  bekannt sein, wenn man das Dipolmoment  $\mu$  bestimmen will. Während man die erstere Grösse nur experimentell aus der Dielektrizitätskonstanten bestimmen kann, genügt für die letztere im allgemeinen die Addition der empirisch bekannten Atomrefraktionen, besonders in Fällen, wo die Dipolmomente isomerer Substanzen untereinander verglichen werden sollen. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden die Atomrefraktionswerte (vgl. EUCKEN, Grundriss der physikalischen Chemie) nach der Dispersionsformel  $R = A + B/\lambda^2$  auf unendlich lange Wellen extrapoliert. Dabei ist im allgemeinen zu berücksichtigen, dass  $R$  infolge der Ultrarotkorrektur unter Umständen bis zu 20% seines Wertes grösser sein kann<sup>5)</sup>. Da diese Ultrarotkorrektur im allgemeinen nicht bekannt ist, muss man sich damit begnügen, einen unteren und einen oberen Wert für das Dipolmoment anzugeben, je nachdem man diese Korrektur zu 20% annimmt oder überhaupt nicht berücksichtigt. Bei grösseren Momenten liegen diese Werte im allgemeinen nahe beieinander.

### B. Vergleich mit fremden Messungen

Um eine Kontrolle für die Brauchbarkeit der Messmethode zu erhalten, lag es nahe, einige Messungen mit den drei isomeren Dinitrobenzols auszuführen, deren Dipolmomente von J. W. WILLIAMS<sup>6)</sup> nach einer ähnlichen Methode bestimmt wurden, Tabelle 2 gibt die vom genannten Verfasser erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 2.

Messungen an Dinitrobenzol bei  $T = 298^\circ$  abs. in Benzol.

	$P$	$R$	$P - R$	$\mu$
o-Dinitrobenzol . .	800	35	765	$6,05 \cdot 10^{-18}$
p-Dinitrobenzol . .	338	35	303	$3,18 \cdot 10^{-18}$
m-Dinitrobenzol . .	37	32	3	$0,32 \cdot 10^{-18}$

Infolge der Symmetrie sollte das elektrische Moment von Para-Dinitrobenzol verschwinden. Da dies nicht der Fall ist, mag davon herrühren, dass WILLIAMS auf die unsichere Ultrarotkorrektur verzichtet. Aus seinen Messungen dürfte man daher den Wert  $R = 37$  als wahrscheinlicher annehmen. Berechnet man die Molrefraktion auf die angegebene Weise, so erhält man für das Dinitrobenzol den Wert 39 ohne Ultrarotkorrektur. Die  $\mu$ -Werte von WILLIAMS dürften demnach ein wenig zu gross sein. Nimmt man etwa den

Wert  $R = 39$  + einer Ultrarotkorrektur von 10% also  $R = 43$  als richtig an, so erhält man für Ortho-Dinitrotoluol

$$\mu = 0,0127 \cdot \sqrt{757 \cdot 298} \cdot 10^{-18} = 6,03 \cdot 10^{-18}$$

und für Meta-Dinitrotoluol

$$\mu = 0,0127 \cdot \sqrt{295 \cdot 298} \cdot 10^{-18} = 3,68 \cdot 10^{-18}$$

Bei Para-Dinitrobenzol dürfte man dann allerdings für  $R$  einen Maximalwert von nur 37 annehmen, um gerade das Moment 0 zu erhalten. Die Beispiele zeigen deutlich den im allgemeinen geringen Einfluss der Ultrarotkorrektur für grosse und mittlere Momente. Wie allgemein bekannt, sind kleinere Momente nach dieser Methode nicht sehr sicher zu bestimmen.

Bei den eigenen Messungen wurde für Ortho-Dinitrobenzol ein chromatographisch gereinigtes Präparat, und zwar sowohl in Benzol als auch in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

**Tabelle 3.**

Messungen an Ortho-Dinitrobenzol bei  $T = 297^{\circ}$  abs.

Lösungsmittel	$P$	$\mu_{(R=39)}$	$\mu_{(R=47)}$
Benzol . . . . .	650	$5,40 \cdot 10^{-18}$	$5,22 \cdot 10^{-18}$
Tetrachlorkohlenstoff . . .	740	$5,81 \cdot 10^{-18}$	$5,78 \cdot 10^{-18}$

Aus Messungen an einer grossen Zahl von Verbindungen sind sogenannte Gruppenmomente z. B. der Methyl- und der Nitrogruppe ermittelt worden. Unter Berücksichtigung der gegenseitigen Induktion der einzelnen Gruppen kann man die Dipolmomente genau berechnen, wenn der geometrische Aufbau des Moleküls einigermaßen bekannt ist. Für Ortho-Dinitrobenzol wurde auf diese Weise der Wert  $\mu_{th} = 5,84$  erhalten. Die Messungen in  $\text{CCL}_4$  stimmen recht gut überein.

Für die Messungen am Meta-Dinitrobenzol stand mir ausser einem im chemischen Institut von Herrn Dr. P. HEINRICH hergestellten chromatographisch gereinigten Präparat noch ein Kahlbaum-Präparat zur Verfügung. Beide Substanzen wurden nur in benzolischer Lösung untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Der theoretische, auf die obenangedeutete Art berechnete Wert von  $\mu_{th} = 3,83 \cdot 10^{-18}$  liegt ungefähr in der Mitte zwischen den experimentell erhaltenen Werten.



Zum Schluss soll noch eine Messung an einem von der Sprengstoffabrik Dottikon erhaltenen Präparat von Para-Dinitrobenzol erwähnt werden, die ein  $P$  von ca. 60 und ein  $\mu$  von  $0,79 \cdot 10^{18}$  ergab, das wahrscheinlich zu gross ist. Immerhin ist es auffallend, dass auch WILLIAMS einen von  $O$  verschiedenen Wert erhält.

Tabelle 4.

Messungen an Meta-Dinitrobenzol in Benzol bei  $T = 297,5^{\circ}$  abs.

Präparat	$P$	$\mu_{(R=39)}$	$\mu_{(R=47)}$
KAHLBAUM . . . .	408	$4,16 \cdot 10^{-18}$	$4,11 \cdot 10^{-18}$
HEINRICH . . . .	320	$3,67 \cdot 10^{-18}$	$3,62 \cdot 10^{-18}$

Aus diesen Gegenüberstellungen ersieht man, dass die Apparatur auf alle Fälle keine systematischen Fehler ergibt, da im Verhältnis zu den recht sicheren halbtheoretischen Werten  $\mu_{th}$  sowohl Abweichungen nach oben als nach unten vorkommen.

Dass die Dipolmomente verschiedener Autoren, die mit verschiedenen Apparaten und Präparaten verschiedener Herkunft erhalten wurden, oft beträchtlich voneinander abweichen, ist bekannt. Die zurzeit gebräuchlichen Messeinrichtungen lassen übrigens den Umstand ausser acht, dass durch evtl. Leitfähigkeit der Messflüssigkeit Verstimmungen der Hochfrequenzgeneratoren auftreten können, was schon bei Spuren von Leitfähigkeit zu Fehlmessungen führen kann. Es ist deshalb ratsam, zum Vergleich nur Messungen heranzuziehen, die mit derselben Apparatur erhalten wurden, besonders, wenn aus kleinen Differenzen Schlüsse gezogen werden sollen.

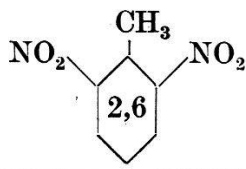
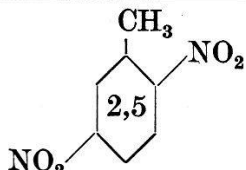
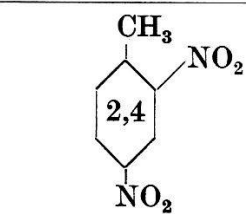
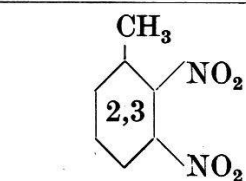
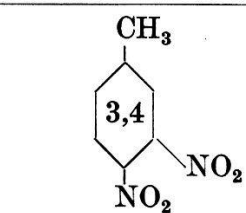
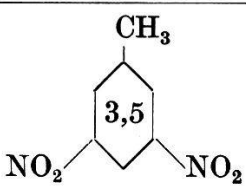
### C. Die Messresultate und ihre Deutung.

Eine Übersicht über die erhaltenen Resultate gibt die Tabelle 5. In der ersten Spalte sind die 6 möglichen isomeren Formeln des Toluolmoleküls eingezeichnet, in der zweiten Spalte sind die Dipolmomente der entsprechenden Dinitrobenzole eingetragen. Es sind dies die Werte, die man aus der vektoriellen Addition der einzelnen Gruppenmomente unter Berücksichtigung der gegenseitigen Induktion der einzelnen Gruppen erhält<sup>7)</sup>. In der dritten Spalte sind die auf dieselbe Weise berechneten Momente der Dinitrotoluole, und in der vierten Spalte die von mir experimentell gefundenen Werte der Dinitrotoluole eingetragen\*). Der Buchstabe  $B$  oder  $T$  hinter der Zahl bedeutet, dass als Lösungsmittel

\*) Dabei wurde als Ultrarotkorrektur durchgehend 10 Prozent, d. h. ein  $R$ -Wert von 43 angenommen.

Benzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff benützt wurde. Die Dipolmomente der dritten Spalte wurden aus den berechneten Werten der zweiten Spalte einfach durch vektorielle Addition des kleinen, zu 0,35 angenommenen Gruppenmomenten der  $\text{CH}_3$ -Gruppe erhalten. Sie stellen demnach die zu erwartenden Dipolmomente der Dinitrotoluole dar. Diese Werte stimmen nicht ganz mit den experimentellen Werten überein.

Tabelle 5.

	$\mu_{\text{DNB}}$	$\mu_{\text{th.}}$	$\mu_{\text{exp.}}$		$\mu_{\text{CH}_3}$
	3,83	3,48	2,95	B.	+0,9
			2,74	T.	+1,1
	0	0,35	0,94	B.	+0,9
	3,83	4,01	3,75	B.	-0,2
			3,87	T.	+0,1
	5,84	5,84	5,77	B.	0
	5,84	6,15	6,32	B.	+0,6
			6,21	T.	+0,5
	3,83	4,18	4,05	B.	+0,2

Man kann sich nun fragen: wie gross müsste in jedem Falle das Moment der Methylgruppe gewählt werden, damit eine Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erreicht wird. Diese Gruppenmomente sind in der letzten Spalte eingetragen. Man er-



sieht daraus folgendes: beim 2,6-Dinitrotoluol, wo beide Nitrogruppen in der Orthostellung sind, erscheint das Gruppenmoment des Methyls stark im positiven Sinne vergrössert, was den auf Seite 449–451 angedeuteten Vorstellungen durchaus entspricht. Dasselbe ist auch noch beim 2,5-Dinitrotoluol der Fall, wo sich immerhin noch eine Nitrogruppe in Orthostellung befindet. Das erstgenannte Isomere zeigt auch eine gut ausgeprägte Reaktionsfähigkeit mit dem eingangs erwähnten Körper Benzaldehyd. Auch das 2,4-Dinitrotoluol zeigt noch eine merkliche Reaktionsfähigkeit im genannten Sinne. Sehr gut ist auch die Übereinstimmung mit der quantenmechanischen Auffassung im dritten Falle, da die Elektronenverschiebung auch nach der Parastellung hin besonders leicht erfolgt, besonders wenn man die eingangs erwähnte Resonanz zwischen Ionenformeln in Betracht zieht. Das in zwei verschiedenen Lösungsmitteln gemessene Dipolmoment hingegen zeigt im Vergleich zum Normalwert 0,35 eher eine verkleinerte Ladung der Methylgruppe an. Die Abweichung könnte von Deformationen des an und für sich unsymmetrischen Moleküls herrühren. Gute Übereinstimmung des Dipolmomentes mit der beobachteten Reaktionsfähigkeit, oder besser Reaktionsunfähigkeit zeigt der Fall des 2,3-Dinitrotoluols, wohingegen nach der quantenmechanischen Auffassung wegen der Orthostellung der einen Nitrogruppe wenigstens eine schwache Reaktion beobachtet werden sollte. Beim nächsten 3,4-Dinitrotoluol ist infolge der Parastellung einer der Nitrogruppen die Reaktionsfähigkeit wieder recht gross, und auch das Gruppenmoment des Methyls zeigt wieder eine deutliche Erhöhung. Beim 3,5-Dinitrobenzol endlich ist keine Reaktionsfähigkeit beobachtet worden und wegen der Metastellung auch keine zu erwarten; ebenso ist das Methylgruppenmoment wieder sehr klein.

Man sieht demnach, dass zwischen den von mir gemessenen Dipolmomenten, den von P. HEINRICH in seiner Dissertation<sup>3)</sup> beobachteten Reaktionsausbeuten und den quantenmechanischen Anschauungen im grossen und ganzen Übereinstimmung besteht. Man muss dabei in Betracht ziehen, dass die beobachteten Differenzen in den Dipolmomenten nicht sehr weit von den Grenzen der Messgenauigkeit entfernt sind. Dies ist auch der Grund, weshalb zum Vergleich nicht die experimentellen Werte der Dinitrobenzole sondern die aus den Gruppenmomenten berechneten in sich homogenen Werte herangezogen wurden. Dabei geben das 2,5- und das 2,6-Dinitrotoluol die eindeutigsten Resultate, was auch verständlich ist; denn erstens sind hier infolge der Symmetrie Verzerrungen im räumlichen Molekülaufbau weniger wahrscheinlich und zweitens

wird hier der Effekt besonders gross, da sich in diesem Falle das Gruppenmoment des Methyls direkt algebraisch zu der Resultante aus den beiden Gruppenmomenten der Nitrogruppen addiert bzw. subtrahiert. Im Falle des 2,3-Dinitrotoluols hingegen, wo das Gruppenmoment des Methyls senkrecht zu der Resultanten aus den zwei Nitrogruppen steht, hat eine relativ grosse Änderung des Methylgruppenmomentes keinen merklichen Einfluss auf das Gesamtmoment.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, meinem Freunde, Herrn Dr. P. HEINRICH, für die wertvollen Anregungen und Ratschläge bei der Herstellung der Präparate meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

#### LITERATUR

1) ALBERTE PULLMAN, Contribution à l'étude de la structure électronique des molécules organiques. Etude particulière des hydrocarbures cancérigènes, thèse Paris 1946, Masson & Cie., Paris 1946.

RAYMOND DAUDEL et ALBERTE PULLMAN, L'étude des molécules par la méthode de la mésomérie, journal de physique et le radium. Tome 7, pag. 49, 74 1946.

A. et B. PULLMAN, *Experientia*, 2, 364, 1946.

2) LOUIS CHARDONNENS, Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique chez certains composés aromatiques. Comptes rendus de la société fribourgeoise des Sciences naturelles. No. 2 1945/46.

3) P. HEINRICH, Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique dans quelques dérivés du toluène et de l'azobenzène. Thèse, Fribourg 1942.

4) P. DEBYE, Polare Molekeln, Hirzel, Leipzig 1929.

5) EUCKEN-WOLF, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1935, Bd. 6<sub>1</sub>, S. 259 ff.

6) J. W. WILLIAMS, *Phys. Zs.*, 29, 174 1928.

7) EUCKEN-WOLF, Bd. 6<sub>1</sub>, S. 375, Tabelle 24.

---