

70. Die Dipolmomente von Diphenyl-trichloräthan-Derivaten

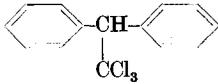
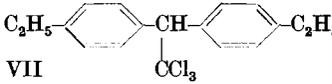
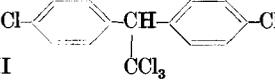
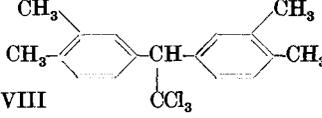
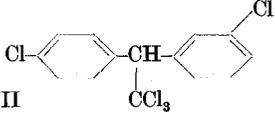
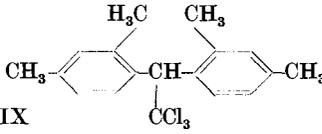
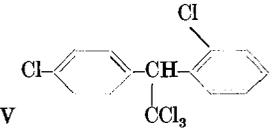
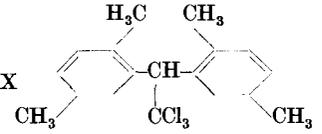
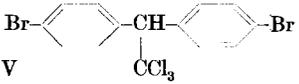
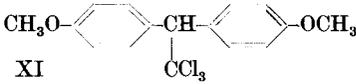
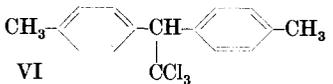
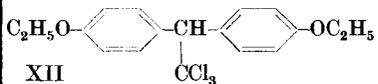
von H. Wild.

(14. II. 46.)

In der vorliegenden Untersuchung wurden die Dipolmomente von 12 Derivaten des Diphenyl-trichloräthans bestimmt mit dem Ziel, Angaben über die Grösse der Valenzwinkel dieser Molekel machen zu können.

In Tabelle I sind die Resultate zusammengestellt¹⁾.

Tabelle I.

	μ		μ
I 	1,94 D	VII 	2,19 D
II 	1,12 D	VIII 	2,49 D
III 	1,77 D	IX 	2,50 D
IV 	2,24 D	X 	1,94 D
V 	1,19 D	XI 	2,87 D
VI 	2,19 D	XII 	2,97 D

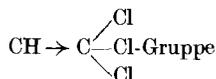
Für die Berechnung von Valenzwinkeln müssen die Momente der einzelnen funktionellen Gruppen bekannt sein²⁾. Die folgenden Gruppenmomente wurden für die Berechnungen verwendet:

¹⁾ Alle Messungen sind in Benzollösung ausgeführt worden.

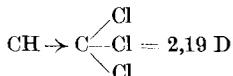
²⁾ Das Moment der C—H-Bindung wurde vernachlässigt.

C aliph \rightarrow C arom = 0,44 D	C arom \rightarrow OCH ₃ = 1,23 D
C arom \rightarrow Cl = 1,55 D	C arom \rightarrow OC ₂ H ₅ = 1,36 D
C arom \rightarrow Br = 1,55 D	C aliph \rightarrow Cl = 2,0 D ¹⁾

Das Moment der



in den Diphenyl-trichloräthanen kann aus dem p,p'-Ditoly- oder dem p,p'-Diäthylidiphenyl-trichloräthan entnommen werden, da die übrigen Gruppenmomente sich in diesen zwei Molekeln aufheben²⁾.



Aus diesem Gruppenmoment lässt sich der Winkel β zwischen den C-Cl-Valenzen berechnen. Setzt man das Moment der C-aliph \rightarrow Cl-Bindung zu 2,0³⁾, so folgt $\beta = 107^\circ 30'$.

Mit dem Cl-Cl-Abstand in der Trichlormethylgruppe beim p,p'-Dichlordiphenyl-trichloräthan (II)⁴⁾ von 2,89 Å.E. und dem Winkel $\beta = 107^\circ 30'$ folgt für den Kohlenstoff-Chlor-Abstand 1,79 Å.E. Zum Vergleich seien in Tabelle II die Cl-Cl und C-Cl-Abstände sowie die Winkel Cl-C-Cl von einigen Trichlormethanderivaten aufgeführt:

Tabelle II.

	Cl-Cl	C-Cl	β
CCl ₄	2,870 Å.E.	1,755 \pm 0,005 Å.E.	109° 28' ⁵⁾
HCCl ₃	2,93 \pm 0,2 Å.E.	1,77 \pm 0,2 Å.E.	112° + 2 ⁵⁾
H ₂ CCl ₂	2,93 \pm 0,2 Å.E.	1,77 \pm 0,2 Å.E.	112° + 2 ⁵⁾
CH ₃ Cl	—	1,77 \pm 0,2 Å.E.	— ⁵⁾
CH ₃ -CCl ₃	—	—	111° 30' ⁶⁾
C ₆ H ₅ -CCl ₃	—	—	103° ⁷⁾
C ₆ H ₅ -CH-C ₆ H ₅ CCl ₃	2,89 \pm 0,2 Å.E.	1,79 1,77	107° 30' 109° 28'

¹⁾ Vgl. P. C. Mahanti, Philos. Mag. [7] **20**, 274 (1935) und L. G. Groves und S. Sugden, Soc. **1937**, 1779, Momente von Alkylchloriden.

²⁾ Das Moment der C-H-Bindung wurde vernachlässigt.

³⁾ Vgl. P. C. Mahanti, Philos. Mag. [7] **20**, 274 (1935) und L. G. Groves und S. Sugden, Soc. **1937**, 1779, Momente von Alkylchloriden.

⁴⁾ Berechnet aus der Patterson-Analyse der Krystalstruktur des p,p'-Dichloridiphenyl-trichloräthans. Siehe: H. Wild und E. Brandenberger, Helv. **28**, 1692 (1945).

⁵⁾ L. Pauling und L. O. Brockway, Am. Soc. **57**, 2684 (1935) und L. E. Sutton und L. O. Brockway, Am. Soc. **57**, 473 (1935). Aus Elektronenbeugungsversuchen.

⁶⁾ Berechnet aus dem Dipolmoment. $\mu_{\text{Dampf}} = 1,79$ mit $\mu_{\text{C-Cl}} = 2,0$; A. A. Maryott, M. E. Hobbs und P. M. Gross, Am. Soc. **63**, 659 (1941). Vgl. auch L. E. Sutton, Proc. Roy. Soc. [A] **133**, 668 (1931). $\mu = 1,57$ in Benzol. Mit diesem Moment würde $\beta = 113^\circ 30'$.

⁷⁾ A. Parts, Z. physikal. Ch. [B] **12**, 323 (1931). $\mu = 2,15$ β berechnet mit $\mu_{\text{C-Cl}} = 2,0$; $\mu_{\text{C}_{\text{al}}-\text{C}_{\text{ar}}} = 0,44$.

Mit dem normalen Tetraederwinkel berechnet sich der C-Cl-Abstand zu 1,77 Å.E., ein Wert, der auch aus Elektronenbeugungsuntersuchungen an CHCl_3 , CH_2Cl_2 sichergestellt wurde¹⁾ (Tabelle II). Da infolge von Influenzwirkungen der einzelnen Bindungsmomente der aus dem Dipolmoment berechnete Valenzwinkel nicht immer der reelle zu sein braucht, scheinen uns der reguläre Tetraederwinkel und der C-Cl-Abstand von 1,77 Å.E. für die Trichlormethylgruppe der Diphenyl-trichloräthanderivate die wahrscheinlichen Werte zu sein²⁾.

Über die Valenzwinkel am Kohlenstoffatom, das zwischen den beiden Phenylkernen liegt, gibt Fig. 1 Aufschluss. α und γ beziehen sich auf folgende Winkel:

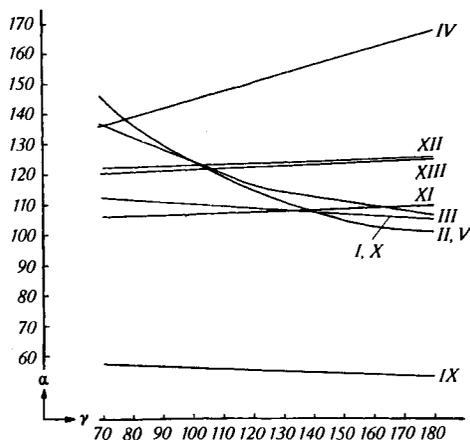
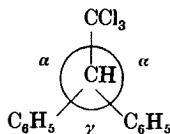


Fig. 1.

Die Winkel der Verbindungen I, II, III, V, VIII, X, XI, XII haben alle Werte, die zwischen 110° und 120° liegen.

Beim 2,2',5,5'-Tetramethyldiphenyl-trichloräthan (X) heben sich die Momente der beiden p-ständigen Methylgruppen auf, so dass diese Verbindung das gleiche Moment wie das Diphenyl-trichloräthan (I) haben muss.

In der Tabelle III seien zum Vergleich die Winkel am Brückenatom von einigen Verbindungen des Typus $\text{C}_6\text{H}_5\text{—R—C}_6\text{H}_5$ zusammengestellt:

¹⁾ L. Pauling, und L. O. Brockway, Am. Soc. **57**, 2684 (1935) und L. E. Sutton und L. O. Brockway, Am. Soc. **57**, 473 (1935). Aus Elektronenbeugungsversuchen.

²⁾ Beim CHCl_3 und CH_2Cl_2 führt der aus dem Dipolmoment berechnete Valenzwinkel zu falschen Werten. Vgl. L. E. Sutton und L. O. Brockway, loc. cit.

Tabelle III.

R	γ	R	γ
>CH_2	110° ¹⁾	$\text{>C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	116° ³⁾
$\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	111° ¹⁾	>O	128° ⁴⁾
>C=O	>130° ¹⁾	>S	112° ¹⁾⁴⁾
>C=CH_2	125 ± 3° ²⁾	>S=O	115° ⁵⁾
$\text{>C} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	106° ³⁾	$\text{>S} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$	75° ¹⁾

Die Valenzwinkel der Diphenyl-trichloräthane ordnen sich diesem Schema zwanglos ein.

Die Berechnung der Valenzwinkel stellt sich bei den unsubstituierten und den nur in para-Stellung mit einer Gruppe, deren Moment in der Richtung der Drehachse der Phenylkerne liegt, substituierten besonders einfach, indem hier durch geometrische Addition der einzelnen Gruppenmomente zu dem gemessenen Moment die Winkel berechnet werden können. Es betrifft dies das p,p'-Dichlordiphenyl-(II), das p,p'-Dibromdiphenyl-(V) und das Diphenyl-trichloräthan (I). Bei den übrigen Verbindungen, deren Gesamtmoment durch die Drehbarkeit der Phenylkerne geändert wird, wurden bei Annahme einer vollständig freien Drehbarkeit die Winkel aus dem mittleren Moment der Molekel berechnet. Nach C. T. Zahn⁶⁾ lässt sich das mittlere Moment einer Molekel bei freier Drehbarkeit wie folgt berechnen:

$$\bar{\mu}^2 = \mu_0^2 + \sum_K \mu_K^2$$

wobei sich μ_0 aus den in den Drehachsen liegenden Komponenten und μ_K aus den zu den Drehachsen senkrecht stehenden Komponenten berechnet.

Im 2,2',4,4'-Tetramethyl-(IX) und im o,p'-Dichlor-diphenyl-trichloräthan (IV) treffen die erwähnten Voraussetzungen für eine vollständig freie Drehbarkeit der Phenylkerne offenbar nicht mehr zu;

¹⁾ A. Lüttringhaus, B. **73**, 141 (1940). Aus Ringschlussmethoden.

²⁾ Coates und L. E. Sutton, Soc. **1942**, 567. Aus Dipolmomenten.

³⁾ Bergmann, Z. physikal. Ch. [B] **17**, 81 (1932). Aus Dipolmomenten.

⁴⁾ L. E. Sutton, Soc. **1938**, 1871. Aus Dipolmomenten.

⁵⁾ L. E. Sutton, Proc. Roy. Soc. [A] **143**, 147 (1933). Aus Dipolmomenten.

⁶⁾ Phys. Z. **33**, 400 (1932).

eine Berechnung der Valenzwinkel würde zu ganz abnormalen Werten führen (Fig. 1).

Die übrigen Verbindungen erfüllen die Voraussetzungen und liefern Valenzwinkel zwischen 110° und 120° .

Das p,p'-Dianisyl- und das p,p'-Diphenetyl-trichloräthan haben am Phenylkern gewinkelte Substituenten. Für die Berechnung der Valenzwinkel wurde der Winkel des Gruppenmomentes der OCH_3 -, bzw. der OC_2H_5 -Gruppe mit der O—C-Bindung zu ca. 60° angenommen. Mit einem grössern Winkel, z. B. 70° , fallen die berechneten Valenzwinkel zu stark aus der Reihe. Für eine gehinderte freie Drehbarkeit besteht bei diesen zwei Substanzen kein Grund.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell für eine wertvolle Diskussion.

Experimenteller Teil¹⁾.

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit einem Apparat der Firma P. J. Kipp & Zonen, Delft, gemessen. Als Eichsubstanz wurde reines Benzol verwendet; $\epsilon^{20^\circ} = 2,2825^2)$. Die Leerkapazität der Messzelle betrug 12,3 bzw. 1,6 cm. Die Genauigkeit der mit diesem Apparat bestimmten Kapazitätsunterschiede betrug $\pm 0,002$ cm, d. h. die Genauigkeit der Dielektrizitätskonstanten beträgt $\pm 0,0005$. Die Dichten der Benzollösungen wurden in Dilatometern von ca. 1 cm³ Inhalt bestimmt. Die Genauigkeit der Dichtebestimmung betrug $\pm 0,0001$ g/cm³. Die notwendige Temperaturkonstanz $\pm 0,02^\circ$ wurde mit einem Höpplerschen Thermostaten erreicht. Auf die Bestimmung der Brechungsindices (für die Berechnung von P_D) wurde verzichtet, da ein genügend genaues Refraktometer fehlte.

Berechnung der Dipolmomente: Die Molekularpolarisationen P_∞ wurden nach der Debyeschen Formel (in der bequemeren Form von G. Hedestränd³⁾) aus den experimentell bestimmten DK und Dichten berechnet. Auf eine experimentelle Bestimmung der Elektronenpolarisation P_E wurde, wie oben angeführt, verzichtet. Für P_E wurde jeweilen die aus den Eisenlohrschen Atomrefractionen nach der chemischen Formel zu berechnende Molekularrefraktion eingesetzt. Die Atompolarisation wurde nicht berücksichtigt. Sie wird bei allen hier untersuchten Verbindungen ungefähr denselben Prozentsatz der Elektronenpolarisation ausmachen, so dass dadurch in die hier gemessenen Dipolmomente ein konstanter Fehler eingeht, der bei allen von der gleichen Grössenordnung sein wird⁴⁾. Die hier bestimmten Dipolmomente lassen streng genommen also nur einen Vergleich unter sich zu. Nach dem Obengesagten sind die in dieser Arbeit angegebenen Dipolmomente um ungefähr 0,1 D zu gross.

Lösungsmittel: Als Lösungsmittel für alle Messungen wurde Benzol verwendet.

$$\begin{aligned} d_4^{20} &= 0,8751 \\ A &= 0,3422^5) \\ B &= 14,59^5) \end{aligned}$$

Die Messungen wurden alle bei $20 \pm 0,02^\circ \text{C}$ ausgeführt.

Substanzen: Der grösste Teil der hier untersuchten Verbindungen wurde nach der bekannten Kondensation des entsprechenden Benzolderivates mit Chloral hergestellt. Zur Reinigung wurden sie aus Äthyl- oder Methylalkohol umkrystallisiert.

¹⁾ Mitbearbeitet von Hrn. A. Keller.

²⁾ Vgl. A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik (1938), S. 529.

³⁾ Z. physikal. Ch. [B] 2, 428 (1929). Vgl. auch H. Mohler, Helv. 20, 1447 (1937).

⁴⁾ Ein Fehler ähnlicher Art geht auch in die Dipolmomente ein durch die Verwendung der berechneten Molekularrefraktion an Stelle einer experimentell bestimmten.

⁵⁾ Die Bedeutung von A, B, $a \cdot \epsilon_1$, $b \cdot d_1$ siehe H. Mohler, Helv. 20, 1447 (1937).

Diphenyl-trichloräthan I wurde hergestellt durch Kondensation von Chloral und Benzol mit Monohydrat. Smp. 65°.

3,378 mg Subst. gaben 7,30 mg CO₂ und 1,19 mg H₂O
 22,396 mg Subst. gaben 33,85 mg AgCl
 C₁₄H₁₁Cl₃ Ber. C 59,0 H 3,8 Cl 37,2%
 Gef. „ 58,97 „ 3,94 „ 37,39%

f ₂	d	ε	a · ε ₁	b · d ₁
0,00251	0,8777	2,3014	7,53	1,06
0,00425	0,8797	2,3085	6,12	1,08
0,00619	0,8821	2,3209	6,20	1,12
0,01271	0,8899	2,3624	6,28	1,16
0,01910	0,8963	2,3969	5,98	1,11

$$\overline{a \cdot \epsilon_1} = 6,14 \quad P_\infty = 153,65 \text{ cm}^3 \quad P_A + P_O = 79,35 \text{ cm}^3$$

$$\overline{b \cdot d_1} = 1,11 \quad P_E = 74,3 \text{ cm}^3 \quad \mu = 1,94 \text{ D}$$

p,p'-Dichlordiphenyl-trichloräthan II wurde analog I hergestellt. Smp. 110°

3,643 mg Subst. gaben 6,33 mg CO₂ und 0,87 mg H₂O
 7,122 mg Subst. gaben 14,39 mg AgCl
 C₁₄H₉Cl₅ Ber. C 47,6 H 2,5 Cl 49,9%
 Gef. „ 47,42 „ 2,67 „ 49,98%

f ₂	d	ε	a · ε ₁	b · d ₁
0,00201	0,8778	2,2875	2,52	1,35
0,00354	0,8810	2,2894	1,96	1,66
0,00506	0,8825	2,2963	2,73	1,46
0,01023	0,8910	2,3080	2,49	1,56
0,01551	0,8990	2,3205	2,45	1,54

$$\overline{a \cdot \epsilon_1} = 2,43 \quad P_\infty = 110,5 \text{ cm}^3 \quad P_A + P_O = 26,5 \text{ cm}^3$$

$$\overline{b \cdot d_1} = 1,51 \quad P_E = 84,0 \text{ cm}^3 \quad \mu = 1,12 \text{ D}$$

p,m'-Dichlordiphenyl-trichloräthan III wurde nach der Synthese von H. L. Haller und Mitarbeiter¹⁾ von Hrn. Dr. H. Zaeslin hergestellt, Sdp._{0,3 mm} = 169—170°.

4,586 mg Subst. gaben 7,97 mg CO₂ und 1,13 mg H₂O
 39,807 mg Subst. gaben 79,895 mg AgCl
 C₁₄H₉Cl₅ Ber. C 47,6 H 2,5 Cl 49,9%
 Gef. „ 47,43 „ 2,76 „ 49,65%

f ₂	d	ε	a · ε ₁	b · d ₁
0,00203	0,8782	2,2935	5,44	1,53
0,00356	0,8807	2,3003	4,98	1,57
0,00511	0,8828	2,3088	5,15	1,51
0,01027	0,8905	2,3369	5,29	1,50
0,01549	0,8998	2,3631	5,21	1,59

¹⁾ Am. Soc. **67**, 1599 (1945).

$$\overline{a \cdot \varepsilon_1} = 5,21 \quad P_\infty = 150,2 \text{ cm}^3 \quad P_A + P_O = 66,2 \text{ cm}^3$$

$$\overline{b \cdot d_1} = 1,54 \quad P_E = 84,0 \text{ cm}^3 \quad \mu = 1,77 \text{ D}$$

p,o'-Dichlordiphenyl-trichloräthan IV wurde nach der Synthese von Howard und Castler¹⁾ von Hrn. Dr. H. Zaeslin hergestellt. Smp. 75°.

3,197 mg Subst. gaben 5,56 mg CO₂ und 0,72 mg H₂O

12,084 mg Subst. gaben 24,35 mg AgCl

$$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 \quad \text{Ber. C } 47,6 \quad \text{H } 2,5 \quad \text{Cl } 49,9\%$$

$$\text{Gef. } \text{C } 47,46 \quad \text{H } 2,52 \quad \text{Cl } 49,85\%$$

f ₂	d	ε	a·ε ₁	b·d ₁
0,00202	0,8777	2,2974	7,38	1,29
0,00354	0,8785	2,3082	7,26	0,96
0,00503	0,8822	2,3187	7,20	1,41
0,01020	0,8872	2,3560	7,20	1,19
0,01549	0,8952	2,3981	7,47	1,30

$$\overline{a \cdot \varepsilon_1} = 7,30 \quad P_\infty = 190,3 \text{ cm}^3 \quad P_A + P_O = 106,3 \text{ cm}^3$$

$$\overline{b \cdot d_1} = 1,23 \quad P_E = 84,0 \text{ cm}^3 \quad \mu = 2,24 \text{ D}$$

p,p'-Dibromdiphenyl-trichloräthan V, aus Brombenzol und Chloral, Smp. 140°.

3,289 mg Subst. gaben 4,60 mg CO₂ und 0,66 mg H₂O

$$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{Br}_2 \quad \text{Ber. C } 37,9 \quad \text{H } 2,05\%$$

$$\text{Gef. } \text{C } 38,17 \quad \text{H } 2,25\%$$

f ₂	d	ε	a·ε ₁	b·d ₁
0,00080	—	2,2849	3,03	—
0,00121	—	2,2855	2,50	—
0,00161	0,8786	2,2914	5,48	2,15
0,00283	0,8816	2,2935	3,90	2,28
0,00405	0,8850	2,3056	3,55	2,44
0,00813	0,8950	2,3228	3,09	2,45
0,01235	0,9060	2,3381	2,81	2,50

$$\overline{a \cdot \varepsilon_1} = 3,00 \quad P_\infty = 120,1 \text{ cm}^3 \quad P_A + P_O = 30,3 \text{ cm}^3$$

$$\overline{b \cdot d_1} = 2,47 \quad P_E = 89,8 \text{ cm}^3 \quad \mu = 1,19 \text{ D}$$

p,p'-Ditolyl-trichloräthan VI, hergestellt aus Toluol und Chloral, Smp. 89°.

3,981 mg Subst. gaben 8,94 mg CO₂ und 1,75 mg H₂O

22,396 mg Subst. gaben 33,85 mg AgCl

$$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3 \quad \text{Ber. C } 61,3 \quad \text{H } 4,8 \quad \text{Cl } 33,9\%$$

$$\text{Gef. } \text{C } 61,28 \quad \text{H } 4,92 \quad \text{Cl } 33,94\%$$

¹⁾ Am. Soc. 57, 376 (1935).

f_2	d	ϵ	$a \cdot \epsilon_1$	$b \cdot d_1$
0,00228	0,8768	2,2960	5,90	0,73
0,00404	0,8793	2,3111	7,09	1,03
0,00586	0,8806	2,3251	7,26	0,93
0,01222	0,8874	2,3752	7,58	1,00
0,01755	0,8926	2,4165	7,64	1,00

$$\overline{a \cdot \epsilon_1} = 7,39 \quad P_\infty = 184,8 \text{ cm}^3 \quad P_A + P_O = 101,3 \text{ cm}^3$$

$$\overline{b \cdot d_1} = 0,996 \quad P_E = 83,5 \text{ cm}^3 \quad \mu = 2,19 \text{ D}$$

p,p'-Diäthylidiphenyl-trichloräthan VII, hergestellt aus Äthylbenzol und Chloral. Sdp. 0,2 mm = 180°¹⁾.

3,530 mg Subst. gaben 8,29 mg CO₂ und 1,85 mg H₂O

C₁₈H₁₉Cl₃ Ber. C 63,3 H 5,6%
Gef. ,, 64,09 ,, 5,86%

f_2	d	ϵ	$a \cdot \epsilon_1$	$b \cdot d_1$
0,00207	0,8780	2,2998	8,36	1,45
0,00372	0,8803	2,3133	8,28	1,42
0,00526	0,8827	2,3263	8,32	1,46
0,01075	0,8909	2,3671	7,87	1,48

$$\overline{a \cdot \epsilon_1} = 8,32 \quad P_\infty = 193,9 \text{ cm}^3 \quad P_A + P_O = 101,2 \text{ cm}^3$$

$$\overline{b \cdot d_1} = 1,45 \quad P_E = 92,7 \text{ cm}^3 \quad \mu = 2,19 \text{ D}$$

3,3',4,4'-Tetramethyldiphenyl-trichloräthan VIII, hergestellt aus o-Xylol und Chloral. Smp. 84°.

3,135 mg Subst. gaben 7,25 mg CO₂ und 1,56 mg H₂O

14,614 mg Subst. gaben 18,53 mg AgCl

C₁₈H₁₉Cl₃ Ber. C 63,3 H 5,6 Cl 31,1%
Gef. ,, 63,11 ,, 5,57 ,, 31,37%

f_2	d	ϵ	$a \cdot \epsilon_1$	$b \cdot d_1$
0,00210	0,8774	2,3025	9,54	1,07
0,00368	0,8788	2,3173	9,43	0,99
0,00522	0,8809	2,3311	9,30	1,10
0,01064	0,8864	2,3865	9,78	1,06
0,01620	0,8919	2,4375	9,57	1,04

$$\overline{a \cdot \epsilon_1} = 9,52 \quad P_\infty = 223,7 \text{ cm}^3 \quad P_A + P_O = 131,0 \text{ cm}^3$$

$$\overline{b \cdot d_1} = 1,055 \quad P_E = 92,7 \text{ cm}^3 \quad \mu = 2,49 \text{ D}$$

2,2',4,4'-Tetramethyldiphenyl-trichloräthan IX, hergestellt aus m-Xylol und Chloral. Smp. 112°.

4,089 mg Subst. gaben 9,46 mg CO₂ und 2,03 mg H₂O

12,970 mg Subst. gaben 16,43 mg AgCl

C₁₈H₁₉Cl₃ Ber. C 63,3 H 5,6 Cl 31,1%
Gef. ,, 63,13 ,, 5,56 ,, 31,34%

¹⁾ Diese Substanz enthielt Äthylenverbindung, da sich bei der Destillation etwas Chlorwasserstoff abgespalten hatte.

f_2	d	ϵ	$a \cdot \epsilon_1$	$b \cdot d_1$
0,00212	0,8769	2,3017	9,04	0,83
0,00369	0,8783	2,3211	10,46	0,86
0,00528	0,8799	2,3312	9,22	0,91
0,01064	0,8862	2,3775	8,92	1,05
0,01615	0,8918	2,4259	8,87	1,03

$$\overline{a \cdot \epsilon_1} = 9,30 \quad P_\infty = 223,9 \text{ cm}^3 \quad P_A + P_O = 131,2 \text{ cm}^3$$

$$\overline{b \cdot d_1} = 0,94 \quad P_E = 92,7 \text{ cm}^3 \quad \mu = 2,50 \text{ D}$$

2,2',5,5'-Tetramethyldiphenyl-trichloräthan X, hergestellt aus p-Xylol und Chloral. Dimorph: In der Kälte krystallisiert eine Verbindung mit Smp. = 88°, die sich mit der Zeit bei Zimmertemperatur in die Form mit Smp. 100° umwandelt.

3,719 mg Subst. gaben 8,62 mg CO₂ und 1,88 mg H₂O

17,203 mg Subst. gaben 21,75 mg AgCl

C₁₈H₁₉Cl₃ Ber. C 63,3 H 5,6 Cl 31,1%

Gef. „ 63,25 „ 5,66 „ 31,27%

f_2	d	ϵ	$a \cdot \epsilon_1$	$b \cdot d_1$
0,00209	0,8773	2,2945	5,75	1,04
0,00368	0,8785	2,3039	5,81	0,93
0,00530	0,8800	2,3131	5,78	0,93
0,01070	0,8864	2,3479	6,10	1,06
0,01625	0,8917	2,3802	6,00	1,02

$$\overline{a \cdot \epsilon_1} = 5,89 \quad P_\infty = 172,3 \text{ cm}^3 \quad P_A + P_O = 79,6 \text{ cm}^3$$

$$\overline{b \cdot d_1} = 0,996 \quad P_E = 92,7 \text{ cm}^3 \quad \mu = 1,94 \text{ D}$$

p,p'-Dianisyl-trichloräthan XI, aus Anisol und Chloral, Smp. 90°.

4,059 mg Subst. gaben 8,26 mg CO₂ und 1,65 mg H₂O

C₁₆H₁₆O₂Cl₃ Ber. C 55,6 H 4,4%

Gef. „ 55,53 „ 4,55%

f_2	d	ϵ	$a \cdot \epsilon_1$	$b \cdot d_1$
0,00208	0,8783	2,3106	13,48	1,54
0,00363	0,8801	2,3307	13,28	1,38
0,00521	0,8828	2,3468	12,34	1,47
0,01057	0,8897	2,4132	12,35	1,38
0,01595	0,8964	2,4715	11,85	1,33

$$\overline{a \cdot \epsilon_1} = 12,7 \quad P_\infty = 261,3 \text{ cm}^3 \quad P_A + P_O = 174,4 \text{ cm}^3$$

$$\overline{b \cdot d_1} = 1,36 \quad P_E = 86,9 \text{ cm}^3 \quad \mu = 2,87 \text{ D}$$

p,p'-Diphenetyl-trichloräthan XII aus Phenetol und Chloral Smp. 108°.

4,059 mg Subst. gaben 8,58 mg CO₂ und 1,83 mg H₂O

14,297 mg Subst. gaben 16,32 mg AgCl

C₁₈H₁₉O₂Cl₃ Ber. C 57,8 H 5,1 Cl 28,5%

Gef. „ 57,68 „ 5,05 „ 28,24%

f_2	d	ϵ	$a \cdot \epsilon_1$	$b \cdot d_1$
0,00192	0,8781	2,3084	13,50	1,58
0,00335	0,8799	2,3279	13,55	1,43
0,00484	0,8818	2,3581	15,65	1,39
0,00954	0,8875	2,4132	13,70	1,30
0,01478	0,8929	2,4836	13,61	1,50

$$\begin{aligned} \overline{a \cdot \epsilon_1} &= 13,6 & P_\infty &= 282,3 \text{ cm}^3 & P_A + P_O &= 186,2 \text{ cm}^3 \\ \overline{b \cdot d_1} &= 1,43 & P_E &= 96,1 \text{ cm}^3 & \mu &= 2,97 \text{ D} \end{aligned}$$

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Frl. Dr. M. Schaeerer) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es wurden die Dipolmomente von 12 Derivaten des Diphenyltrichloräthans gemessen.

Aus den Dipolmomenten konnten qualitative Angaben über die Winkel in der Trichlormethylgruppe und über die Winkel am Brückenkohlenstoff gemacht werden. Es wurde gezeigt, dass bei o-substituierten Diphenyltrichloräthanen die freie Drehbarkeit der Phenylkerne aufgehoben ist.

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien
der *J. R. Geigy AG.*, Basel.

71. Nachweis des Ytterbiums in Gemischen Seltener Erden

von G. Beck.

(22. II. 46.)

Unter den 17 Seltenen Erden liegen bis jetzt für Sc¹), La²), Ce und Eu³) spezifische Nachweismethoden vor. Ein Nachweis für Ytterbium ist um so erwünschter, als es nicht wie andere Erden im sichtbaren Spektralbereich Absorptionsbanden aufweist. Während der Nachweis des Cers auf dessen Oxydierbarkeit zur vierwertigen Stufe beruht, gelingt er beim Europium auf Grund seiner Reduzierbarkeit zur zweiwertigen Stufe, in welcher Kakothelin tiefviolett gefärbt wird. Ytterbium lässt sich, wenn auch viel schwieriger, zu Yb²⁺ reduzieren. Dies ist nicht möglich mit Zink wie beim Europium, weshalb der Nachweis mit Kakothelin nicht gelingt. Die Reduktion erfolgt jedoch mit Magnesium oder besser mit Natriumamalgam.

¹) G. Beck, Mikroch. Acta **2**, 9 (1937).

²) D. Krüger und E. Tschirch, B. **62**, 2776 (1929).

³) G. Beck, Mikroch. Acta **3**, 141 (1938).