

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de microanalyse de l'EPF par M. W. MANSER. Les spectres UV. ont été déterminés en solution alcoolique par M. O. HÄFLIGER à l'aide d'un appareil BECKMAN, et les spectres IR.¹³⁾, par M. le Prof. H. H. GÜNTARD au moyen d'un spectrophotomètre BAIRD à double faisceau, au laboratoire de chimie organique de l'EPF.

SUMMARY

Using 1,1,6-trimethyl-2-carbethoxy-cyclohexan-3-one as starting material, 6-methyl- γ -cyclogeranic ester, 6-methyl- γ -cyclogeraniol, and 6-methyl- γ -cyclocitral have been synthesized. 6-Methyl- γ -cyclocitral, condensed with acetone, led to a mixture of about equal parts of 6-methyl- γ - and 6-methyl- β -ionone (γ - and β -irone). The two ketones have been separated by means of their phenylsemicarbazones.

Laboratoire de chimie organique de l'Ecole
Polytechnique Fédérale, Zurich

¹³⁾ Déterminés en suspension dans le nujol pour les dérivés solides, et à l'état non dilué pour les dérivés liquides.

150. Das Dipolmoment der Dicarbonsäuren

von Cl. Béguin¹⁾ und T. Gäumann

(13. VI. 58)

Die geringe Flüchtigkeit der Dicarbonsäuren, ihre schlechte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und ihre Tendenz zur Assoziation erschweren die Bestimmung ihres Dipolmoments. Verschiedene Autoren haben Löslichkeiten bestimmt²⁾. Daraus kann entnommen werden, dass die Löslichkeit in Benzol proportional der Länge der Kohlenstoffkette zunimmt. Sie erreicht für Sebacin-säure bei $65^\circ 3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. In Toluol und Tetrachlorkohlenstoff bewegen sich die Löslichkeiten in der gleichen Grössenordnung. Solch kleine Konzentrationen lassen aber keine genaue Bestimmung des Dipolmoments in Lösung zu. Einzig in Dioxan erreicht die Löslichkeit einige Molprozent und macht damit eine Messung des Moments möglich. Diese Löslichkeitszunahme muss auf das Zustandekommen einer Wasserstoffbrücke zwischen der Carboxylgruppe und dem Dioxan zurückgeführt werden. Wir versuchen im folgenden, anhand von Dipolmomentmessungen einer Reihe von Dicarbonsäuren Aufschluss über ihre Struktur und insbesondere die Möglichkeit der Rotation bei längeren Ketten zu erhalten.

¹⁾ Diese Arbeit enthält Teile der Dissertation von CL. BÉGUIN, No. 2775, ETH 1957.

²⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 36th ed., 1954, Chemical Rubber Publishing Co. - J. M. WEISS & C. R. DOWNS, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1003 (1923); P. G. DESAI & A. M. PATEL, J. Indian chem. Soc. **12**, 131 (1935); M. DAVIES & D. M. GRIFFITHS, Trans. Farad. Soc. **49**, 1405 (1953); W. HERZ & E. LORENTZ, Z. physikal. Chem. **A 140**, 42 (1929).

1. Verwendete Symbole

ϵ	=	Dielektrizitätskonstante
n	=	Brechungsindex (Na-D-Linie)
d	=	Dichte
δ	=	Dielektrisches Inkrement (1/Mol)
b_e	=	Zunahme der Dielektrizitätskonstante als Funktion der Dicarbonsäure in g/g
b_n	=	analoge Zunahme des Brechungsindex (g/g)
b_d	=	analoge Zunahme der Dichte (g/g)
M	=	Molekulargewicht (g/Mol)
P	=	Totale Polarisation (cm ³ /Mol)
R	=	Molrefraktion (cm ³ /Mol)
V	=	Molvolumen (cm ³ /Mol)
ϵ_0	=	Index für das Lösungsmittel
ϵ_1	=	Index für die Säure
μ_D	=	Dipolmoment nach DEBYE, Gleichung 1
μ_O	=	Dipolmoment nach ONSAGER, Gleichung 2
$\mu_{Oass.}$	=	Dipolmoment nach ONSAGER mit Berücksichtigung einer Assoziation mit dem Lösungsmittel
μ_G	=	Dipolmoment nach GUGGENHEIM, Gleichung 3

2. Experimentelle Angaben

21. *Apparatives.* Die Messungen wurden mittels einer bereits früher beschriebenen Apparatur³⁾ nach der Kapazitäts-Dichte-Methode durchgeführt. Die Berechnung der Dipolmomente erfolgte nach den im dritten Abschnitt dargelegten Methoden. Die wesentlichen Messdaten sind in Tab. 1 zusammengefasst.

22. *Substanzen.* Alle verwendeten Substanzen wurden mehrmals umkristallisiert und durch C, H-Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen auf ihre Reinheit geprüft⁴⁾).

23. *Das Molvolumen.* Bei homologen Reihen ergibt sich häufig ein linearer Zusammenhang zwischen Kettenlänge und Molvolumen. Dieser Zusammenhang gestattet, Molvolumina aus einzelnen Gruppeninkrementen zu berechnen. Mit Ausnahme der Malonsäure lässt sich auch hier das Molvolumen der aliphatischen Verbindungen mit einem mittleren Fehler von weniger als 1% aus den Inkrementen zusammensetzen, wenn man für sie die folgenden Werte verwendet, die mit Hilfe von Regressionsgraden bestimmt wurden:

—CH ₂ —	17,0 cm ³ /Mol
—CH ₃	15,2 cm ³ /Mol
=CH—	15,0 cm ³ /Mol
—COOH	26,0 cm ³ /Mol

Wir nehmen an, dass die Unterschiede zwischen den berechneten und den gemessenen Molvolumina zum Teil auf experimentelle Fehler bei der Bestimmung der Dichte und zum Teil auf eine Alternanz gerade-ungerade der Kohlenstoffkette zurückzuführen sind. Für einen Fehler von 0,5% im Dipolmoment darf der Fehler im Molvolumen für die vorliegende Messreihe ca. 2% betragen.

24. *Verwendete Konstanten.* Für die Eichung der Kapazitätsmesszelle verwendeten wir Heptan, dessen Dielektrizitätskonstante bei 25° wir zu 1,917 annehmen. Die Dielektrizitätskonstante von Dioxan war bei 25° 2,232, bei 70° 2,145. Die mittlere Abweichung beträgt in beiden Fällen $\pm 0,010$. Die Dichte wurde zu $1,0269 \pm 0,0006$ g/cm³ bestimmt, der Brechungsindex für die Na-D-Linie zu $1,4194 \pm 0,0006$. Diejenigen Dipolmomente, die zur Kontrolle zweimal gemessen wurden, wichen im Mittel um weniger als 0,02 D voneinander ab.

³⁾ Hs. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, Helv. **34**, 39 (1951).

⁴⁾ W. SIMON, D. MEUCHE & E. HEILBRONNER, Helv. **39**, 290 (1956); Diss. CL. BÉGUIN, *loc. cit.*

⁵⁾ Wir sind den Herren W. MANSER (Mikroanalysen) und Dr. W. SIMON (Titrationsen) für ihre Analysen zu Dank verpflichtet.

Tabelle 1. Zusammenstellung der experimentellen Daten

	T °C	Konz. mg/g	δ 1/Mol	b_s g/g	b_v g/g	b_n g/g	V cm ³ / Mol	P _D cm ³ / Mol	R cm ³ / Mol
Malonsäure . .	25	2,3–13	0,797	7,86	0,3576	0,0642	66,1	152,3	19,1
	25	1,0–9,5	0,789	7,78				151,0	
	70	0,8–15	0,757	7,11	0,3443		68,9	151,5	
	70	0,8–11	0,744	6,99				149,1	
Bernsteinsäure .	25	0,9–5,2	0,561	4,88	0,2586	0,0587	86,1	119,4	25,3
	25	0,8–8,8	0,557	4,84				118,8	
	70	0,6–6,2	0,511	4,24	0,2889		85,1	113,1	
	70	0,9–7,9	0,495	4,11				110,3	
Glutarsäure . .	25	0,8–8,5	0,669	5,20	0,2069		102,9	142,5	27,9*)
Adipinsäure . .	25	1,9–24	0,639	4,49	0,1726	0,0037	118,4	141,2	32,7
	25	0,6–20	0,631	4,43				140,4	
	70	3,8–34	0,581	3,89	0,1938		119,8	134,4	
Pimelinsäure . .	25	2,4–24	0,668	4,28	0,1165		138,4	151,5	37,6*)
Korksäure . . .	25	0,8–14	0,652	3,84	0,0958		153,8	153,9	
	25	0,5–6,7	0,649	3,83		0,0370		153,7	
Azelainsäure . .	25	0,7–10	0,641	3,50	0,0684	0,0372	171,2	157,5	46,9
	25	1,6–16	0,643	3,51				157,7	
	70	0,8–8,4	0,609	3,16	0,0947		173,9	153,8	
Sebacinsäure . .	25	1,3–15	0,673	3,42	0,0523		187,1	167,5	51,7*)
	25	1,5–17	0,678	3,44				167,8	
Maleinsäure . .	25	0,7–17	1,243	11,00	0,281	0,0063	82,1	232,3	24,5
	25	2,2–7,8	1,215	10,75				227,6	
Fumarsäure . .	25	0,6–8,3	0,735	6,50	0,2837	0,0064	81,8	147,4	24,5
	25	0,5–5,0	0,740	6,55				147,8	
	65	0,2–6,4	0,652	5,49				139,3	
Mesaconsäure .	25	0,9–9,6	0,677	5,35	0,2394	0,0636	97,0	142,0	28,8
	25	0,7–6,1	0,688	5,43				143,8	
Itakonsäure . .	25	0,6–8,0	0,617	4,88	0,2620	0,0648	94,3	131,2	28,2
α,α -Dimethyl- glutarsäure . .	25	0,4–10	0,645	4,14	0,1016	0,0352	144,4	150,4	39,4
Weinsäure . . .	25	1,0–17	1,339	9,15	0,4369		84,0	245,0	
	25	1,0–10	1,282	8,78		0,0668		240,0	
Mesoweinsäure .	25	0,7–6,7	1,647	11,28		0,0631	(84,0)	301,5	26,1
Phtalsäure . . .	25	1,4–15	0,905	5,60	0,2644	0,1265	120,2	186,5	41,1
	25	0,7–5	0,714	4,41				153,6	
Isophthalsäure .	25	0,6–7	0,711	4,40	0,2891		116,2	153,2	40,9*)
	25	1,1–12	0,441	3,70	0,1341	0,1175	103,4	99,2	
Benzoesäure . .	25	2,0–22	0,473	3,82				101,7	33,4
	25								

Eingeklammerte Werte: berechnet oder von isomeren Säuren.

*) Messung in Methylcellösolve.

3. Die Berechnung der Dipolmomente

Üblicherweise wird das Dipolmoment aus der Bestimmung der Steigung von Dichte, Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindex bei sehr kleiner Konzentration des Gelösten bestimmt⁶⁾. Die Verwendung des Molvolumens in den Formeln gestattet eine übersichtlichere Berechnung der Resultate. Mit den Bezeichnungen des ersten Abschnittes lässt sich die Totalpolarisation nach der DEBYE'schen Berechnungsart in der folgenden Form schreiben:

$$P_D = [(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)] \cdot [V_1 + 3 \cdot b_e \cdot M_1/d_0(\epsilon - 1) (\epsilon + 2)] = \\ = [(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)] \cdot [V_1 + 3 \cdot 10^3 \cdot \delta/(\epsilon - 1) (\epsilon + 2)] \quad (1)$$

Die analoge Schreibweise der ONSAGER'schen Formel lautet:

$$P_D = [(\epsilon - 1) (2\epsilon + 1)/9] [V_1 + (b_e \cdot M_1/d_0 (2 + 1)) [2\epsilon^2 + 1]/\epsilon (\epsilon - 1) - K]] = \\ = [(\epsilon - 1) (2\epsilon + 1)/9] [V_1 + 10^3 \cdot \delta/(2\epsilon + 1)] [(2\epsilon^2 + 1)/\epsilon (\epsilon - 1) - K] \quad (2)$$

$$K = 6(R_0/V_0)/(2\epsilon + 1) (1 - \alpha_0 f_0)$$

Mit der Voraussetzung, dass die Atompolarisation verschiedener Substanzen proportional ihrem Atomvolumen sei, kann man, einem Vorschlag von GUGGENHEIM⁷⁾ folgend, auf die Dichtemessung verzichten und erhält:

$$P_G = (3M_1/d_0) [b_e/(\epsilon + 2)^2 - 2b_{n_0}/(n_0^2 + 2)^2] \quad (3)$$

Eine automatische Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ist relativ einfach durchzuführen⁸⁾ und benötigt nur kleine Substanzmengen, während eine Bestimmung des Molvolumens in Lösung mehr Aufwand und Substanz benötigt. Es wäre demzufolge häufig ein Vorteil, wenn auf letztere verzichtet werden könnte. Um eine Abschätzung zu erhalten, wie genau eine Dipolmomentsbestimmung nach GUGGENHEIM ist, werden wir in Zukunft alle Messungen auch nach dieser Methode verarbeiten.

Eine Dicarbonsäure bildet mit den beiden Dioxanringen einen Molekelkomplex, der eine grössere Polarisation als die Dicarbonsäure besitzt. Es lässt sich leicht zeigen, dass die DEBYE'sche Formel dadurch nicht beeinflusst wird, da Dioxan kein eigenes Dipolmoment besitzt und sich die Molrefraktionen linear addieren. Für die ONSAGER'sche Berechnungsmethode ist diese Vereinfachung nicht mehr gültig, da für die gelöste Molekel und den Molekelkomplex das Verhältnis R_1/V_1 im Reaktionsfeldfaktor nicht dasselbe zu sein braucht. Man kann zeigen⁹⁾, dass die Formel in erster Näherung richtig bleibt, wenn in der ONSAGER'schen Formel Molvolumen und Molrefraktion der Substanz durch dasjenige des Molekelkomplexes ersetzt werden. Unter dem Kolonnenital «ONSAGER-assoziert» der Tab. 2 haben wir das Dipolmoment so berechnet.

4. Der Einfluss der Wasserstoffbrücke

Die grosse Löslichkeit der Dicarbonsäuren in Dioxan kann nur dadurch erklärt werden, dass eine Wasserstoffbrücke vom Dioxan zum Proton der Carboxylgruppe gebildet wird. Eine solche Löslichkeitserhöhung infolge einer Wasserstoffbrücke wurde auch bei andern Substanzklassen beobachtet¹⁰⁾. Es

⁶⁾ G. HEDESTRAND, Z. physikal. Chem. **B 2**, 428 (1929); R. J. W. LE FÈVRE & P. RUSSEL, J. chem. Soc. **1937**, 1805; Hs. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, Helv. **33**, 1985 (1950). – Eine Diskussion der verschiedenen Näherungen findet sich bei J. CZEKALLA, Z. Elektrochem. **60**, 145 (1956); CL. BÉGUIN, *loc. cit.*

⁷⁾ E. A. GUGGENHEIM, Trans. Farad. Soc. **45**, 714 (1949), **47**, 573 (1951); S. R. PALIT, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3952 (1952).

⁸⁾ J. HOIGNÉ, Hs. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, Helv. **41**, noch nicht publiziert; J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, Helv. **41**, noch nicht publiziert.

⁹⁾ J. HOIGNÉ, CL. BÉGUIN & T. GÄUMANN, Helv. **41**, noch nicht publiziert.

¹⁰⁾ G. F. ZELHOEFER, M. J. COPLEY & C. S. MARVEL, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2714, 2666 (1938), **61**, 3550 (1939), **62**, 227 (1940), **63**, 254 (1941).

ist daher anzunehmen, dass die meisten Protonen der Carboxylgruppen eine Brücke zum Äthersauerstoff des Dioxans bilden werden. Es ist nicht ohne weiteres möglich, den Einfluss einer solchen Brückenbildung auf das Dipolmoment abzuschätzen. Wie HOBBS und Mitarbeiter¹¹⁾ gezeigt haben, bilden Monocarbonsäuren in den meisten unpolaren Lösungsmitteln (mit der Ausnahme von Dioxan) Dimere, die infolge ihres Symmetriezentrums kein Dipolmoment besitzen sollten. Es wird aber trotzdem eine merkliche Polarisierung gemessen, die auf eine zusätzliche Atompolarisation zurückgeführt wird. Messungen¹²⁾ der Temperaturabhängigkeit dieser Polarisierung zeigen, dass diese Auffassung mindestens zum grössten Teil richtig ist. Andererseits ist aber auch bekannt, dass die Carboxylgruppe befähigt ist, stark polare Wasserstoffbrücken zu bilden¹³⁾. Bei Aminen steigt das Dipolmoment um ca. 0,2 D an, wenn es in Dioxan statt in Benzol gemessen wird¹⁴⁾. Messungen an sehr verdünnten Lösungen von Carbonsäuren in Benzol gestatten, das Dipolmoment für die monomere Form abzuschätzen. Der Unterschied gegenüber Messungen in Dioxan und in der Gasphase liegt innerhalb der Fehlergrenze¹⁵⁾. Es wäre nicht unmöglich, dass das Dipolmoment durch die Assoziation verkleinert und gleichzeitig der Polarisationsdefekt durch eine etwas vergrösserte Atompolarisation wieder aufgehoben würde. Eine Messung der Temperaturabhängigkeit kann wenig Aufklärung bringen, da sich das Dipolmoment bei einer vernachlässigten Atompolarisation von beispielsweise 17 cm³/Mol in einem Temperaturintervall von 45° nur um 0,03 D ändern würde. Eine solche Änderung liegt aber innerhalb der Unsicherheit, die u. a. durch den Lösungsmittelleffekt verursacht wird. Es ist demzufolge auf Grund von Dipolmomentmessungen nicht möglich zu unterscheiden, ob die Gleichheit der Momente der Carboxylgruppe in Gasphase und Dioxan vorgetäuscht wird oder ob sie den Tatsachen entspricht.

5. Das Partialmoment der Carboxylgruppe

Eine Interpretation der gefundenen Dipolmomente verlangt die Kenntnis des Gruppenmoments der Carboxylgruppe und des Winkels, den ihr Momentenvektor mit der benachbarten C—C-Bindung bildet. Das Moment einer aliphatischen Fettsäure beträgt 1,74 D und ist kaum von der Struktur der restlichen Molekel abhängig¹⁶⁾. Da keine wesentliche Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments beobachtet werden kann, ist die Annahme zulässig, dass keine *cis-trans*-Isomerie der Hydroxylgruppe bezüglich der Ketogruppe vorliegt. So-

¹¹⁾ H. A. POHL, M. E. HOBBS & P. M. GROSS, J. chem. Physics **9**, 408 (1941).

¹²⁾ G. WAGNIÈRE, Diplomarbeit ETH, Zürich 1957.

¹³⁾ L. SOBZYK & J. K. SYRKIN, Roczniki Chemii **30**, 881 (1956), z. T. noch nicht publizierte Messungen.

¹⁴⁾ C. P. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, 1955, S. 329.

¹⁵⁾ M. E. HOBBS, *loc. cit.*¹¹⁾; C. J. W. WILSON & H. H. WENZKE, J. chem. Physics **2**, 546 (1934); C. T. ZAHN, Phys. Review **37**, 1516 (1931); M. E. HOBBS & A. J. WAITH, J. Amer. chem. Soc. **65**, 967 (1943); C. S. BROOKS & M. E. HOBBS, *ibid.* **62**, 2851 (1940). — POHL & HOBBS¹¹⁾ erhalten für die monomere Benzoesäure in Benzol 1,61 D. Dieser extrapolierte Wert ist naturgemäss mit einem grossen Fehler behaftet.

¹⁶⁾ Eine verständliche Ausnahme bildet Ameisensäure.

wohl das Mikrowellenspektrum¹⁷⁾ wie auch eine Berechnung aus den Bindungsmomenten¹⁸⁾ legen eine *cis*-Stellung der Hydroxylgruppe nahe, wobei nach der letztgenannten Untersuchung die Hydroxylgruppe um 30° aus der O=C–O-Ebene herausgedreht wäre. Eine solche Struktur entspricht derjenigen von Methylacetat und Methylformiat¹⁹⁾.

Es ist nicht einfach, den Winkel, den der Dipolmomentvektor der Carboxylgruppe²⁰⁾ mit einer vorgegebenen Richtung, z. B. der benachbarten C–C-Bindung einschliesst, zu bestimmen. Eine Möglichkeit besteht darin, das Moment μ_D einer langkettigen Dicarbonsäure mit μ_M einer analogen Monocarbonsäure zu vergleichen. Unter der Voraussetzung freier Drehbarkeit gilt für das resultierende Moment:

$$\mu_D^2 = 2\mu_M^2 [1 - \cos^2 \Theta \cdot (\cos 71^\circ)^{n-2}], \quad (4)$$

wobei Θ der gesuchte Winkel, 71° das Komplement des C–C–C-Winkels und n die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette bedeuten. Eine solche Bestimmung ist sehr ungenau. Bei kurzen Ketten ist es schwierig, den Effekt der sterischen Hinderung abzuschätzen, bei längeren Ketten ist die Differenz $\mu_D^2 - 2\mu_M^2$ sehr klein.

Es ist möglich, diesen Winkel bei substituierten Benzoesäuren zu bestimmen, da die Geometrie des Benzolkerns und die Bindungsmomente der Substituenten bekannt sind. Aus den Messungen an drei parasubstituierten Benzoesäuren berechneten HOBBS und Mitarbeiter¹⁵⁾ einen Winkel von 74°, wobei das negative Ende vom Phenylkern wegweist. Diese Bestimmung ist für aliphatische Carbonsäuren nicht ohne weiteres übertragbar, da weder das Moment der $C_{\text{aliph.}}\text{-H-}$ noch der $C_{\text{arom.}}\text{-H-}$ Bindung genügend genau bekannt sind. Mangels einer genaueren Bestimmungsmöglichkeit werden wir im folgenden diesen Wert als Näherungswert verwenden.

6. Diskussion

61. *Die homologe Reihe der gesättigten Dicarbonsäuren.* In Tab. 2 sind die gemessenen Dipolmomente nach den verschiedenen Berechnungsmethoden zusammengestellt. Das Moment der Säuren dieser Reihe hängt nur von der gegenseitigen Stellung der beiden Carboxylgruppen ab. Der Formel 4 ist zu entnehmen, dass die Orientierungspolarisation einer langen Dicarbonsäure bei freier Rotation den doppelten Wert derjenigen einer Monocarbonsäure annehmen sollte. Der Ausdruck «freie» Rotation, wie er in diesem Zusammenhang üblich ist, kann Anlass zu falscher Interpretation der Ergebnisse geben, da es im Prinzip genügt, wenn die Carboxylgruppen eine endliche Anzahl verschiedener Stellungen gegeneinander einnehmen, die alle nahezu die gleiche Wahr-

¹⁷⁾ R. G. LERNER, B. P. DAILEY & J. P. FRIEND, *J. chem. Physics* **26**, 680 (1957); R. TRAMBARULO, A. CLARK & C. HEARNS, *ibid.* **28**, 736 (1958); W. J. TABOR, *ibid.* **27**, 974 (1957).

¹⁸⁾ C. P. SMYTH, *loc. cit.*¹⁴⁾, S. 306.

¹⁹⁾ P. W. ALLEN & L. E. SUTTON, *Acta cryst.* **3**, 46 (1950).

²⁰⁾ Diese Bezeichnung, obwohl gebräuchlich, ist nicht korrekt. Unter diesem Momentvektor verstehen wir den eigentlichen Vektor der Carboxylgruppe plus den Dipolvektor der restlichen Kohlenwasserstoffkette.

Tabelle 2. Zusammenstellung der gemessenen Dipolmomente

	T °C	μ_D D	μ_O D	$\mu_{Oass.}$ D	μ_G D
Malonsäure	25	2,54	2,56	2,66	2,54
	70	2,72			
Bernsteinsäure	25	2,14	2,14	2,23	2,10
	70	2,20			
Glutarsäure	25	2,37	2,39	2,42	
Adipinsäure	25	2,30	2,32	2,41	2,28
	70	2,39			
Pimelinsäure	25	2,36	2,39	2,47	
Korksäure	25	2,34	2,36	2,44	2,27
Azelainsäure	25	2,33	2,35	2,43	2,26
	70	2,45			
Sebacinsäure	25	2,38	2,40	2,48	
Maleinsäure	25	3,17	3,17	3,26	3,18
Fumarsäure	25	2,46	2,45	2,55	2,46
	65	2,46			
Mesaconsäure	25	2,36	2,39	2,46	2,33
Itakonsäure	25	2,25			2,21
α,α -Dimethylglutarsäure .	25	2,33	2,35	2,43	2,27
Weinsäure	25	3,28	3,24	3,33	3,24
Mesoweinsäure	25	3,67	3,64	3,73	3,65
Phtalsäure	25	2,67	2,60	2,73	2,63
Isophtalsäure	25	2,37	2,27	2,41	
Benzoessäure	25	1,81	1,86	1,93	1,82

scheinlichkeit haben, um den Messbefund zu erklären. Wirklich freie, d. h. ungehinderte Rotation mit merklich kleineren Potentialbarrieren als 300 cal/Mol sind in der organischen Chemie selten. In Tab. 3 sind den gemessenen

Tabelle 3. Dipolmoment, freie Rotation und Momente der Ester in D

	μ_D (25°)	$\mu_{berechn.}$	$\mu_{Methylester}$	$\mu_{Butylester}$
Malonsäure	2,54	2,34	2,39 \pm 0,02	2,75 \pm 0,02
Bernsteinsäure	2,14	2,42	2,08	2,25
Glutarsäure	2,37	2,45	2,34	2,45
Adipinsäure	2,30	2,45	2,35	2,50
Pimalinsäure	2,36	2,45	2,34	—
Korksäure	2,34	2,45	2,35	2,51
Azelainsäure	2,33	2,45	2,45	2,60
Sebacinsäure	2,38	2,45	2,45	—
Maleinsäure	3,17	2,58		
Fumarsäure	2,46	2,12		
Phtalsäure	2,67	2,61		
Isophtalsäure	2,37	2,47		

Werten die auf Grund der Gleichung 4 und der früher erwähnten Zahlenwerte berechneten Dipolmomente für freie Rotation gegenübergestellt. In den folgenden Kolonnen sind von WÜRSTLIN²¹⁾ gemessene Momente von Dicarbonsäure-Estern ausgeführt. Die Momente der Säuren mit längeren Ketten als Bernsteinsäure sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Ihr Mittel ist 2,35 D bei 25°. Dieser Wert ist 0,1 D tiefer als derjenige, der für freie Rotation berechnet wird. Angesichts der Annahmen, die in den früheren Abschnitten gemacht werden mussten, ist die Übereinstimmung gut und besagt, dass die längeren Dicarbonsäuren mindestens nahezu freie Rotation besitzen. WÜRSTLIN fand bei den Estern der Dicarbonsäuren eine geringe Zunahme des Dipolmoments mit der Kettenlänge. Einesteils ist aber die Messunsicherheit bei den Dicarbonsäuren grösser, da es schwieriger ist, sie vollkommen isomeren- und homologenfrei zu machen; andernteils spielt bei den langkettigen Estern der Lösungsmittelleffekt infolge der zunehmenden elliptischen Form eine grössere Rolle. Wie wir an anderer Stelle zeigten¹⁾, kann der Effekt recht grosse Fehler verursachen.

Von ROGERS²²⁾ wurden die Dipolmomente von Glutarsäure (2,64 D) und Adipinsäure (2,60 D) gemessen. Diese Momente sind grösser als die von uns bestimmten. Es ist uns nicht bekannt, was der Grund für diese Unstimmigkeit ist.

Der Vergleich von Glutarsäure mit der α,α -Dimethylglutarsäure zeigt, dass die beiden Methylgruppen die Konstellation der Carboxylgruppen gegeneinander nicht wesentlich zu ändern vermögen. Ob Glutarsäure bereits freie Rotation besitzt, oder ob nur einige wenige Konstellationen eine solche vortäuschen, kann auf Grund des Dipolmoments nicht entschieden werden. Wir räumen aber der letzteren Hypothese eine grössere Wahrscheinlichkeit ein.

Einzelne Säuren haben wir bei zwei Temperaturen gemessen, in der Hoffnung, zeigen zu können, dass das Moment der längerkettigen Säuren temperaturunabhängig ist. Die folgenden Effekte müssen aber berücksichtigt werden:

- a) Die Variation des Lösungsmittelleffektes kann nach СМУТН¹⁴⁾ im besagten Temperaturintervall eine Unsicherheit von $\pm 0,04$ D verursachen.
- b) Die Messunsicherheit für eine bestimmte Säure kann aus den Messungen, die zur Kontrolle zweimal ausgeführt wurden, im Mittel zu $\pm 0,02$ D veranschlagt werden. Die Schwierigkeit der Messungen bei höheren Temperaturen schafft eine weitere experimentelle Unsicherheit von ca. $\pm 0,02$ D.
- c) Die unbekanntete Atompolarisation kann einen Fehler von 0,03 D verursachen.

Die Temperaturvariationen der Adipin- und der Sebacinsäure mit 0,09 D bzw. 0,12 D für ein Intervall von 45° sind knapp ausserhalb der Fehlergrenze. Wir glauben, dass diese Werte durch eine zunehmende Auftrennung der Wasserstoffbrücke bei höherer Temperatur und durch eine leichte Veränderung der Struktur der Carboxylgruppe (Öffnen der *cis*-Stellung der Hydroxylgruppe) und damit ihres resultierenden Dipolmoments verursacht werden.

²¹⁾ F. WÜRSTLIN, persönliche Mitteilung, noch nicht publiziert.

²²⁾ M. T. ROGERS, J. physical. Chemistry **61**, 1442 (1957); C. J. TSENG, C. E. SUN & C. H. YAO, J. Chinese chem. Soc. **5**, 236 (1937).

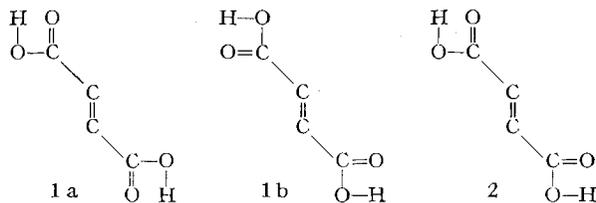
611. *Malonsäure*. Malonsäure besitzt bei 25° ein Dipolmoment von 2,55 D. Dieser Wert stimmt mit demjenigen, der von ROGERS²²⁾ bestimmt wurde (2,55 D), überein. Da die beiden Carboxylgruppen sehr nahe beisammen liegen, ist es wahrscheinlich, dass sie eine bevorzugte Stellung zueinander einnehmen, dass aber andere Orientierungen möglich sind. Dies würde auch den grossen Temperaturlaufgang des Moments von 0,18 D erklären. Die Induktionseffekte sind zu gross, als dass es sinnvoll wäre, aus den Gruppenmomenten eine Konstellation zu berechnen. Die Analogie zu den Momenten der Ester lässt eine innere Wasserstoffbrücke als unwahrscheinlich erscheinen.

612. *Bernsteinsäure und Itakonsäure*. Für Bernsteinsäure bestimmten wir ein Moment von 2,15 D. TSENG, SUN & YAO fanden für die gleiche Säure in Dioxan 4,04 D²²⁾. Da uns diese Publikation nur über ihr Referat zugänglich war, können wir die grosse Divergenz zwischen den Resultaten nicht erklären. Messungen von ROGERS²²⁾ (2,20 D) stimmen mit unserem Befund überein. Das Moment entspricht genau dem Wert, den man erhält, wenn man für die Carboxylgruppe freie Rotation um die C—C-Achse der CH₂—COOH-Gruppierung und *trans*-Stellung bezüglich der zentralen C—C-Bindung annimmt. Diese Übereinstimmung mag zufällig sein, sie unterstützt aber die Hypothese, dass die Rotationsbarriere für eine Carboxylgruppe kleiner ist als für eine substituierte Methylgruppe¹⁷⁾. Man darf demzufolge diese Gruppierung als wahrscheinlich annehmen.

Von ROGERS wird vorgeschlagen, der Bernsteinsäure eine Struktur mit innerer Ringbildung zuzuordnen. Eine Abschätzung zeigt aber, dass das resultierende Dipolmoment infolge der *cis*-Stellung der beiden Carboxylgruppen grösser und nicht kleiner als der Wert für die langkettigen Dicarbonsäuren sein müsste. Die Gleichheit mit den Momenten der Ester spricht ebenfalls gegen eine solche Ringbildung.

Für Itakonsäure ist im Gegensatz zu Bernsteinsäure infolge der sterischen Hinderung durch die Methylengruppe eine vollständige *trans*-Stellung der Carboxylgruppen zueinander nur schwer möglich. Das nur wenig vergrösserte Moment (2,25 D) zeigt aber, dass eine solche möglichst angestrebt wird.

614. *Fumarsäure und Mesaconsäure*. Die folgenden drei planaren Strukturen sind für Fumarsäure möglich:



Die beiden zentrosymmetrischen Konstellationen 1a und 1b besitzen das Moment Null. Sie können das gefundene Moment von 2,46 D nicht erklären. Ohne Berücksichtigung irgendwelcher Resonanzformen lässt sich für 2 ein grösseres Moment als 3 D berechnen. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass sich ein Gleichgewicht zwischen den Formen einstellt. Während bei allen andern

Säuren das Dipolmoment mit steigender Temperatur zunimmt, bleibt dasjenige von Fumarsäure konstant. Wir erklären dies damit, dass diejenigen Effekte, die eine Vergrösserung des Moments verursachen, durch eine Verschiebung des Gleichgewichts kompensiert werden. Sterische Hinderungen können das Gleichgewicht bei Mesaconsäure noch mehr verschieben und damit das kleinere Moment von 2,36 D verursachen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die eine Carboxylgruppe aus ihrer resonanzmässig günstigen planaren Konstellation herausgedreht wird. Eine nichtplanare Struktur, bei der die OCO-Ebenen einen Winkel von 70° miteinander bilden, könnten das Moment der Fumarsäure ebenfalls erklären. Eine solche Struktur scheint uns aber wenig wahrscheinlich, insbesondere da auch pK-Messungen²³⁾ eine Resonanzstruktur nahelegen.

615. *Maleinsäure*. Im festen Zustand besitzt Maleinsäure eine beinahe planare Struktur mit einer inneren Wasserstoffbrücke. Die Struktur in Lösung bildete den Gegenstand einer Reihe von Publikationen. HUNTER²⁴⁾ erklärt die grosse Azidität der Maleinsäure mit einer innern Wasserstoffbrücke. Eine solche Struktur begünstigt eine Reihe von Resonanzstrukturen des einbasischen Anions. DAVISON²⁵⁾ zeigte mit Hilfe der Infrarotspektroskopie, dass die beiden Carboxylgruppen in Äther mit dem Lösungsmittel eine Wasserstoffbrücke eingehen. CRAWFORD²⁶⁾ schlägt eine nichtplanare Struktur vor. Die elektrostatischen Wechselwirkungen und die sterischen Hinderungen zwischen den beiden Carboxylgruppen sind gross, so dass es abwegig scheint, eine freie Rotation anzunehmen. Wir haben in Tab. 4 für eine Reihe von Konstellationen, welche

Tabelle 4. *Dipolmoment der Maleinsäure für verschiedene Konstellationen der Carboxylgruppen*

φ_1	0°	0°	0°	90°	90°
φ_2	0°	90°	180°	90°	270°
μ_D	3,01	2,13	0,07	3,37	1,45

die Carboxylgruppen gegeneinander einnehmen können, das Dipolmoment ausgerechnet. Der Winkel φ ist derjenige Winkel, den die Ebene C=C=C und die Ebene, welche die C-C-Bindung und der Momentvektor der Carboxylgruppe miteinander aufspannen, bilden. Das berechnete Dipolmoment variiert über einen sehr weiten Bereich, das gemessene Moment von 3,17 D ist aber nur mit einer vollkommen nichtplanaren Struktur ($\varphi = 90^\circ$) und einer beinahe ebenen Konstellation vereinbar. Eine genauere Abschätzung ist nicht möglich, da angenommen werden muss, dass das Partialmoment der Carboxylgruppe durch Resonanz- und elektrostatische Wechselwirkungseffekte etwas verändert wird.

616. *Phtalsäure und Isophtalsäure*. Im Gegensatz zu den aliphatischen Säuren wurde den Berechnungen für freie Drehbarkeit das Moment der Benzoesäure (1,81 D) zugrunde gelegt. Für Isophtalsäure ergibt sich wieder die gleiche

²³⁾ H. W. ASHTON & J. R. PARTINGTON, *Trans. Farad. Soc.* **30**, 598 (1934).

²⁴⁾ J. HUNTER, *Chemistry & Ind.* **1953**, 155.

²⁵⁾ W. H. T. DAVISON, *Chemistry & Ind.* **1953**, 408.

²⁶⁾ M. CRAWFORD, *Chemistry & Ind.* **1953**, 797.

Abweichung vom theoretischen Wert wie für die aliphatischen langkettigen Dicarbonsäuren. Für Phtalsäure ist im Gegensatz zu Maleinsäure die Übereinstimmung mit dem Wert für freie Rotation besser. Das kann wohl darauf zurückgeführt werden, dass bei ersterer Resonanzformen eine kleinere Bedeutung zukommt.

617. *Weinsäure und Mesoweinsäure.* Auf Grund der Tatsache, dass Mesoweinsäure ein Symmetriezentrum besitzen kann, wäre anzunehmen, dass Weinsäure ein grösseres Moment als Mesoweinsäure besitzen würde. Dies trifft insbesondere zu, wenn man annimmt, dass diesen Säuren die Konstellation der Bernsteinsäure zukommt. Das Moment der Mesoweinsäure ist mit 3,67 D bedeutend grösser als dasjenige von Weinsäure (3,28 D). Es muss daher angenommen werden, dass in diesen Säuren verschiedene Konstellationen auftreten. Ein Hinweis dafür sind die verschiedenen Dissoziationskonstanten in Wasser (Weinsäure $pK_1 = 2,89$, $pK_2 = 4,34$, Mesoweinsäure $pK_1 = 3,12$, $pK_2 = 4,82$)²⁷). Eine Konstellation lässt sich infolge der vielen Variablen vernünftigerweise nicht berechnen.

T. GÄUMANN dankt dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. F. WÜRSTLIN sind wir für Diskussion und vorzeitige Überlassung von Messergebnissen zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

The dipole moments of some aliphatic and aromatic dicarboxylic acids are measured in dioxane, some of them at two temperatures. The conformation of these acids has been discussed and it is shown that some of them show free rotation.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

²⁷) J. D'ANS & E. LAX, Taschenbuch für Chemiker & Physiker, Springer, 1949.

151. Über das Biflorin

von O. Gonçalves de Lima, W. Keller-Schierlein und V. Prelog

(13. VI. 58)

Die Blätter und die Blüten von *Capraria biflora* L. (*Scrophulariaceae*) werden in Brasilien zum Bereiten von Tee und als Hausarzneimittel verwendet¹⁾. Bei einer Untersuchung von Extrakten aus verschiedenen Teilen dieser Pflanze auf antibiotische Wirksamkeit wurde festgestellt, dass besonders die Extrakte aus der Wurzel gegenüber einer Anzahl von grampositiven und säurefesten Mikroorganismen wirksam sind¹⁾. Der wirksame Bestandteil konnte aus dem Aceton-Extrakt der Wurzel durch Chromatographie an einem Gemisch von

¹⁾ O. GONÇALVES DE LIMA, I. LEONCIO D'ALBUQUERQUE & P. LOUREIRO, Anais da Sociedade de Biologia de Pernambuco 11, 3 (1953).