

## 210. Das Dipolmoment substituierter Harnstoffe

von Cl. Béguin<sup>1)</sup> und T. Gäumann

(27. VIII. 58)

Das Dipolmoment von Harnstoff in Dioxan ist mit 4,56 D wesentlich grösser als es sich aus der Addition bekannter Bindungsmomente ergibt<sup>2)</sup>. Dies kann nur auf Grund von Resonanzstrukturen erklärt werden. Im Hinblick auf diese Zwitterionenstruktur interessierten uns die Einflüsse verschiedener Substituenten auf das Dipolmoment. Eine Literaturübersicht (s. Tab. 1) zeigte keinerlei einheitliches Verhalten. Ausserdem schien uns die Streuung zwischen den Resultaten einzelner Autoren überdurchschnittlich gross. Wir entschlossen uns daher, einzelne Messungen zu wiederholen und Lücken zu schliessen. Das einzige unpolare Lösungsmittel, das für wenig substituierte Harnstoffe in Frage kommt, ist Dioxan. Dies legt die Vermutung nahe, dass es zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen Gelöstem und Lösungsmittel kommt. Um einen Lösungsmittelleffekt zu eliminieren, wurden alle Substanzen mindestens in Dioxan gemessen und die Werte in diesem Lösungsmittel zum Vergleich herangezogen.

Tabelle 1. *Bereits bekannte Dipolmomente von Harnstoffen*

Substanz	Dipolmoment	Lösungsmittel	Lit.zitat
Harnstoff . . . . .	4,56 D	Dioxan	2)
	8,6	„	3)
Propylharnstoff. . . . .	4,1	„	4)
sym. Dimethylharnstoff . . . . .	5,1	Benzol	5)
	4,8	Dioxan	4)
sym. Diäthylharnstoff . . . . .	4,9	„	5)
Phenylharnstoff. . . . .	3,6	„	3)
sym. Diphenylharnstoff . . . . .	4,6	„	5)
asym. Diphenylharnstoff . . . . .	2,7	„	3)
N,N-diäthyl-N'-phenylharnstoff	3,2	„	3)
Tetramethylharnstoff . . . . .	3,3	„	4)
Tetraäthylharnstoff . . . . .	3,3	„	4)
sym. Dimethyl-diphenylharnstoff	3,6	„	3)

Einzelne vierfach substituierte Harnstoffe lösen sich in mehreren unpolaren Lösungsmitteln. Wir studierten daher gleichzeitig die Abhängigkeit des Dipolmoments vom Lösungsmittel. In einer späteren Mitteilung werden wir auf die Dipolmomente in polaren Lösungsmitteln eingehen.

<sup>1)</sup> Teil der Promotionsarbeit, Nr. 2775, ETH, Zürich 1957.

<sup>2)</sup> W. D. KUMLER & G. M. FOHLEN, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1944 (1942).

<sup>3)</sup> E. BERGMANN & A. WEIZMANN, Trans. Farad. Soc. **34**, 783 (1938).

<sup>4)</sup> G. DEVOTO, Gazz. chim. ital. **63**, 495 (1933).

<sup>5)</sup> E. C. E. HUNTER & J. R. PARTINGTON, J. chem. Soc. **1933**, 87.

## 1. Verwendete Symbole

$\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante  
 $n$  = Brechungsindex für die Na-D-Linie  
 $d$  = Dichte  
 $b$  = Steigung in g/g  
 $\delta$  = dielektrisches Inkrement  
 $M$  = Molekulargewicht  
 $P$  = Polarisierung  
 $\alpha$  = Polarisierbarkeit  
 $R$  = Molrefraktion  
 $f$  = Reaktionsfeldfaktor  $\alpha f = (2\epsilon - 2)R / (2\epsilon + 1)V$   
 $\mu$  = Dipolmoment  
 $m$  = Partialmoment einer Bindung  
 $o$  = Index für das Lösungsmittel  
 $1$  = Index für das Gelöste  
 $N$  = Anzahl Molekel pro ml.

## 2. Experimentelle Angaben

21. *Apparatives.* Die Messungen wurden mit einer bereits früher beschriebenen Schwebungsapparatur nach der Kapazitäts-Dichte-Methode ausgeführt<sup>6)</sup>. Die wesentlichen Messdaten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Daraus kann entnommen werden, dass der Gesamtbereich der Veränderungen der Dielektrizitätskonstanten 1% ihres Wertes oft nicht überstieg. Die 8–10 Messpunkte wurden stets in aufsteigender Konzentrationsreihenfolge bestimmt. Bei einer Schwebungsapparatur besteht hierbei die Gefahr, dass sich die Referenzfrequenz langsam ändert und eine falsche Steigung der Dielektrizitätskonstanten als Funktion der Konzentration vortäuscht. Zur Kontrolle wurde in den Messkreis eine zusätzliche Schalterstellung eingeführt, die gestattet, die Messzelle und den Messkondensator auszuschalten und statt ihrer eine Referenzkapazität C einzuführen, wie dies in Fig. 1 gezeigt ist. Mit Hilfe von C' konnte so eine allfällige Veränderung kompensiert werden. Voraussetzung ist, dass der Wert von C konstant bleibt, was durch Verwendung ausgesuchter Silberglimmerkondensatoren von total 250 pF erreicht werden konnte. Die Kapazität der leeren Zelle war 80,700 pF. Für kurzfristige Schwankungen, wie wir sie an anderer Stelle definieren<sup>7)</sup>, wurde, in Kapazitätswerten ausgedrückt, ein Wert von  $9 \cdot 10^{-6}$  pF<sup>2</sup> für die Varianz bestimmt. Der Einfluss der Temperaturschwankungen auf die Instabilität ist grösser als die kurzfristigen Schwankungen des elektrischen Teils. Die langfristigen Schwankungen, deren Wert während zweier Std. den fünffachen Wert der kurzfristigen Schwankungen nicht überschritt, konnten durch obigen Eichprozess aufgefangen werden. Eine Überprüfung zeigte, dass die Betätigung des Umschalters eine Kapazitätsinstabilität von kleiner als 0,002 pF verursachte.

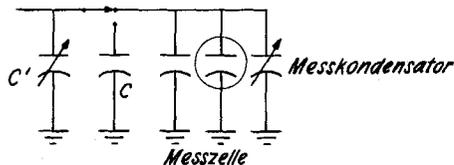


Fig. 1

Schaltung der Messkapazitäten

<sup>6)</sup> Hs. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, *Helv.* **33**, 1985 (1950).

<sup>7)</sup> J. HOIGNÉ, Hs. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, *Helv.*, noch nicht publ.

<sup>8)</sup> Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung: W. MAN-  
SER) ausgeführt.

Bei den grossen Dipolmomenten machten die Molvolumina und die Molrefraktionen nur einen geringen Anteil der totalen Polarisation aus. Ausserdem gestattete die geringe Löslichkeit oft keine exakte Bestimmung dieser Grössen. Statt der gemessenen wurden daher teilweise interpolierte Werte verwendet, wie sie sich aus den Homologen der Reihe bestimmen liessen.

22. *Substanzen.* Alle verwendeten Substanzen wurden mehrfach umkristallisiert und anhand ihrer Smp. und der Elementaranalyse<sup>9)</sup> auf Reinheit geprüft. Einzelne substituierte Harnstoffe konnten nicht auf einen genügenden Reinheitsgrad gebracht werden oder waren selbst in Dioxan zu wenig löslich. Dies erklärt einige offensichtliche Lücken in der Reihe der Homologen.

Methylharnstoff: Aus Methanol mit Äther ausgefällt. Smp. 101°.

Äthylharnstoff: Aus Äthanol mit Äther ausgefällt. Smp. 92°.

i-Propylharnstoff: Aus Äthanol mit Äther ausgefällt. Smp. 108°.

t-Butylharnstoff: Umkrist. aus Wasser. Smp. 171°.

Phenylharnstoff: Umkrist. aus Wasser. Smp. 146°.

o-Tolyharnstoff: Umkrist. aus Wasser. Smp. 189°.

p-Tolyharnstoff: Umkrist. aus Wasser. Smp. 176°.

Sym. Dimethylharnstoff: Aus Chloroform mit Äther ausgefällt. Smp. 107°.

Asym. Diäthylharnstoff: Aus Aceton und aus Äther umkrist. Smp. 74°.

Sym. Diphenylharnstoff: Umkrist. aus Äthanol. Smp. 238°.

Asym. Diphenylharnstoff: Umkrist. aus Äthanol. Smp. 189°.

Sym. Di-o-Tolyharnstoff: Umkrist. aus Äthanol. Smp. 250°.

Tetramethylharnstoff: Herstellung aus Phosgen und Dimethylamin über das Chlorameisensäure-dimethylamid. Destillation in einer PODBIELNIAK-Kolonne bei 18 Torr u. 91°<sup>9)</sup>.

Asym. Dimethyl-diäthylharnstoff: Herstellung aus dem Chlorameisensäure-dimethylamid und Diäthylamin. Destillation in einer PODBIELNIAK-Kolonne bei 20 Torr und 124°.

Tetraäthylharnstoff: Herstellung aus Phosgen und Diäthylamin. Destillation in einer PODBIELNIAK-Kolonne bei 12 Torr und 123°.

Tetrabutylharnstoff: Destillation in einer VIGREUX-Kolonne bei 12 Torr und 163°.

Sym. Dimethyl-diphenylharnstoff: Umkrist. aus Äthanol. Smp. 124°.

23. *Lösungsmittel.* Benzol wurde durch eine FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit Phtal säureanhydrid thiophenfrei gemacht und über Natrium in einer Laborkolonne fraktioniert. Für die übrigen Lösungsmittel wurden Ausgangsprodukte der Bezeichnung puriss. verwendet und über einem geeigneten Trocknungsmittel in einer Laborkolonne oder einer PODBIELNIAK-Kolonne destilliert. Heptan wurde mit Hilfe des Gas-Chromatogramms auf Isomerenfreiheit geprüft und seine Dielektrizitätskonstante von 1,9170 bei 25° als Eichwert für die Kapazitätsmessung verwendet. Die verwendeten Daten der Lösungsmittel sind in Tab. 3 zusammengestellt; die angegebenen Fehlergrenzen sind die Schwankungen zwischen mehreren Messreihen.

24. *Berechnung der Momente.* Wie wir an anderer Stelle ausführten<sup>10)</sup>, berechnen wir die Dipolmomente ausser nach der Formel von DEBYE

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

auch nach der Formel von GUGGENHEIM

$$P_G = (3 M_1 / d_0) [b_\epsilon / (\epsilon + 2)^2 - 2 b_n n_0 / (n_0^2 + 2)^2] \cong [3 M_1 / d_0 (\epsilon + 2)^2] \cdot (b_\epsilon - 2 b_n n_0),$$

um eine systematische Überprüfung ihrer Anwendungsmöglichkeit zu haben. Die noch etwas vereinfachte zweite Formulierung, bei welcher das Quadrat des Brechungsindex gleich der Dielektrizitätskonstanten gesetzt ist, ergibt innerhalb 0,01 D dieselben Resultate. Bei der vorliegenden Messreihe ergibt die Berechnungsmethode nach GUGGENHEIM keine Vorteile, da auf eine Messung der Dichte in den meisten Fällen infolge der grossen dielektrischen Inkremente verzichtet werden kann.

<sup>9)</sup> Die tetrasubstituierten Harnstoffe wurden von den Herren H. KELLER und R. E. FRANKENFELDT im Rahmen ihrer Diplomarbeit, ETH, Zürich 1956, dargestellt, was wir hier bestens verdanken möchten.

<sup>10)</sup> CL. BÉGUIN & T. GÄUMANN, Helv. **41**, 1376 (1958).

Tabelle 2

Substanz	Lösungsmittel	Konz.-Bereich mg/g	$\delta$ 1/Mol	$b_e$ g/g	$b_d$ ml/g mg/g	$b_n$ mg/g	V ml/ Mol	$P_D$ ml/ Mol	R ml/ Mol
Methylharnstoff	Dioxan	0,5 - 5,5	2,439	33,65	261		54,0	419,9	18,4*
"	"	0,4 - 4,9	2,402	33,15				417,8	
Äthylharnstoff	"	0,7 - 5,0	2,337	27,27	68		88,0	416,3	21,3*
i-Propylharnstoff	"	0,1 - 5,5	2,298	23,13			100,8*	417,2	26,3*
t-Butylharnstoff	"	0,3 - 5,6	2,164	19,15	-7,6	42	113,6	397,1	31,3
Phenylharnstoff	"	0,6 - 11	2,468	18,64	163	174	111,4	447,6	40,4
o-Tolylharnstoff	"	0,1 - 2,2	2,334	15,99			123,9*	428,7	45,0*
"	"	0,3 - 2,3	2,200	15,07				406,1	
p-Tolylharnstoff	"	0,4 - 9,2	2,342	16,04	155		123,9	430,0	45,0*
sym. Dimethylharnstoff	Dioxan	0,4 - 4,1	2,617	30,53	84	49	78,7	457,0	21,3
"	"	0,5-3,9(8,0)	2,520	29,40				446,9	
"	Benzol	(0,2-1,4)	2,12	21,0			78,7*	371	21,3*
asym. Diäthylharnstoff	Dioxan	0,7 - 6,6	2,016	17,88	-15	55	114,7	372,5	32,3
sym. Diphenylharnstoff	"	0,4 - 3,7	2,453	11,88	113	202	169,7	462,0	65,0
asym. Diphenylharnstoff	"	0,1 - 3,6	2,130	10,32		185	169,7*	407,6	63,1
sym. Di-o-Tolylharnstoff	"	0,04-0,7	2,303	10,95			206,6*	447,4	74,2*
Tetramethylharnstoff	Hexan	0,9 - 1,2	1,277	7,20			116,4*	278,6	32,5*
"	Heptan	2,2 - 1,8	1,248	7,31	194		122,1	272,2	32,5*
"	"	2,0 - 1,0	1,257	7,36				273,9	
"	Cyclohexan	1,5 - 1,4	1,281	8,53			116,4*	268,0	32,5*
"	trans-Dekalin	2,2 - 1,2	1,297	9,67	65		124,0	261,6	32,5*
"	"	3,1 - 1,3	1,297	9,67				261,3	
"	Dioxan	1,1 - 1,3	1,486	13,15	-75		121,2	282,4	32,5*
"	"	1,0 - 5,3	1,495	12,87				278,8	
"	Tetrachlorkohlenstoff	0,4 - 5,0	1,647	22,46	-1003		119,7	308,9	32,5*
"	"	0,5 - 5,7	1,619	22,08				304,2	
"	Benzol	0,8 - 8,7	1,497	11,27	92		118,8	282,1	32,5*

"	Benzol	1,2 - 13	1,477	11,12			116,4*	277,8	32,5*
"	m-Xylol	1,4 - 8,4	1,376	10,19				254,2	253,7
"	"	1,5 - 8,0	1,376	10,18					32,5*
"	Toluol	2,6 - 9,8	1,434	10,62	102		119,0	262,5	257,5
"	"	0,6 - 6,2	1,403	10,39					32,5*
"	i-Propylbenzol	0,8 - 6,3	1,380	10,19			116,4*	252,8	
asym. Dimethyl-diäthylharnstoff	n-Heptan	0,3 - 9,0	1,209	5,70	179		156,5	273,1	41,5*
"	"	0,3 - 8,0	1,229	5,79				276,9	
"	Dioxan	0,4 - 4,5	1,443	10,29			156,5*	288,2	41,5*
"	Tetrachlorkohlenstoff	0,2 - 1,5	1,585	17,41	-1134		156,2	309,5	41,5*
"	"	0,2 - 1,5	1,626	17,86				320,4	
"	Benzol	0,4 - 6,0	1,479	8,97	44		156,8	289,3	41,5*
Tetraäthylharnstoff	Heptan	1,2 - 9,1	1,158	4,56	162		193,1	271,6	50,8*
"	"	2,0 - 12	1,147	4,52				269,5	
"	"	0,5 - 5,5	1,153	4,54				270,5	
"	Dioxan	2 - 26	1,476	8,81			193,1*	302,0	50,8*
"	Tetrachlorkohlenstoff	0,4 - 3,4	1,539	14,17	-1163		188,3	312,1	50,8*
"	"	0,2 - 3,0	1,542	14,19				312,7	
"	Benzol	0,5 - 2,5	1,421	7,20	27		191,2	290,0	50,8*
"	"	2,0 - 7,0	1,413	7,16				288,6	
Tetrabutylharnstoff	Heptan	0,7 - 5,6	1,201	2,87			324,5*	310,8	87,4*
"	Dioxan	0,4 - 3,4	1,388	5,02			324,5*	327,5	87,4*
"	Tetrachlorkohlenstoff	0,7 - 2,7	1,492	8,32			324,5*	341,5	87,4*
"	Benzol	0,5 - 4,3	1,583	4,87			324,5*	359,3	47,4*
sym. Dimethyl-diphenylharnstoff	Heptan	1,1 - 5,2	1,144	3,24			219,9*	275,2	73,4*
"	Dioxan	1,4 - 12	1,359	5,82	61	144	219,9*	292,4	73,4
"	Tetrachlorkohlenstoff	0,5 - 7,0	1,448	9,55			219,9*	306,2	73,4*
"	Benzol	0,9 - 10	1,419	5,16			219,9*	298,2	73,4*

\* Berechnete, in Methylcellosolve oder an der reinen Flüssigkeit gemessene Werte.

Tabelle 3. Zusammenstellung der verwendeten Lösungsmitteldaten

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	Dichte g/ml	Brechungsindex
Hexan . . . . .	1,901	0,6548	1,41982 ± 0,00006
Heptan . . . . .	(1,917)	0,6794 ± 0,0003	
Cyclohexan . . . . .	2,014	0,7730	
<i>trans</i> -Dekalin . . . . .	2,137 ± 0,002	0,8660	
Dioxan . . . . .	2,229 ± 0,008	1,0281 ± 0,0004	
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	2,238 ± 0,008	1,5847 ± 0,0006	
Benzol . . . . .	2,278 ± 0,004	0,8743	
<i>m</i> -Xylol . . . . .	2,354 ± 0,003	0,8598	
Toluol . . . . .	2,371 ± 0,001	0,8602	
<i>i</i> -Propylbenzol . . . . .	2,375	0,8581	

In einer weiteren Arbeit werden wir die Dipolmomente der Harnstoffe in polaren Lösungsmitteln untersuchen. Aus diesem Grund haben wir die Dipolmomente nach der Formel von ONSAGER

$$P_O = [(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)/9\epsilon] \cdot [V_1 + 10^3 \delta / (2\epsilon + 1)] \cdot [(2\epsilon^2 + 1)/\epsilon(\epsilon - 1) - K]$$

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

berechnet.

Der mittlere Fehler der Reproduzierbarkeit zweier Messreihen ist besser als 0,02 D; es ist aber schwierig, einen absoluten Fehler der Dipolmomente anzugeben, da es nicht einfach ist, die Isomeren- und Homologenfreiheit zu kontrollieren. Wir schätzen den absoluten Fehler auf ± 0,04 D.

### 3. Diskussion der Dipolmomente in Dioxan

In Tab. 4 sind die gemessenen Dipolmomente zusammengestellt. Vorerst fällt auf, dass der Unterschied zwischen den Berechnungsmethoden nach

Tabelle 4. Zusammenstellung der gemessenen Dipolmomente in Dioxan

	$\mu_D$ D	$\mu_O$ D	$\mu_G$ D
Methylharnstoff . . . . .	4,42	4,34	
Äthylharnstoff . . . . .	4,40	4,55	
<i>i</i> -Propylharnstoff . . . . .	4,38	4,44	
<i>t</i> -Butylharnstoff . . . . .	4,25	4,27	4,21
Phenylharnstoff . . . . .	4,46	4,31	4,44
<i>o</i> -Tolylharnstoff . . . . .	4,27	4,12	
<i>p</i> -Tolylharnstoff . . . . .	4,34	4,19	
sym. Dimethylharnstoff . . . . .	4,60	4,66	4,63
asym. Diäthylharnstoff . . . . .	4,08	4,11	4,06
sym. Diphenylharnstoff . . . . .	4,41	4,20	4,37
asym. Diphenylharnstoff . . . . .	4,11	3,94	4,07
sym. Di- <i>o</i> -tolylharnstoff . . . . .	4,28	4,13	
Tetramethylharnstoff . . . . .	3,49	3,53	
asym. Dimethyl-diäthylharnstoff . . . . .	3,48	3,52	
Tetraäthylharnstoff . . . . .	3,45	3,45	
Tetrabutylharnstoff . . . . .	3,43	3,46	
sym. Dimethyl-diphenylharnstoff . . . . .	3,27	3,20	3,21

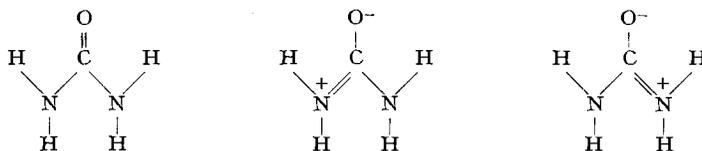
DEBYE und nach GUGGENHEIM wohl noch innerhalb der absoluten Fehlergrenzen liegt, dass aber letztere meist etwas tiefere Werte ergibt. Der Unterschied beträgt im Mittel 0,03 D. Er ist damit in der gleichen Richtung und Grösse wie bei den Dicarbonsäuren in Dioxan<sup>10)</sup>, obwohl ihr Dipolmoment um einen Faktor zwei grösser ist. Die Streuung ist aber zu gross, als dass sich generell die Gleichung

$$\mu_G + 0,03 D = \mu_D$$

anwenden liesse.

Die Übereinstimmung zwischen den nach DEBYE und nach ONSAGER berechneten Werten ist gut;  $\mu_0$  für Harnstoffe, die einen aromatischen Kern enthalten, sind generell tiefer. Die Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit des Reaktionsfeldterms K hat zur Folge, dass die Dipolmomente im Mittel 0,16 D zu hoch ausfallen.

Wie sich aus verschiedenen Untersuchungen ergab<sup>11)</sup>, ist Harnstoff planar. Dies lässt sich nur verstehen, wenn Resonanzstrukturen der folgenden Form angenommen werden:



Aus bekannten Bindungsincrementen<sup>12)</sup> lässt sich für Harnstoff ein Dipolmoment von 3,4 D berechnen. Der Anteil von 1,2 D muss daher im Sinne SUTTON's<sup>13)</sup> als mesomeres Anteil definiert werden. Ein solcher Anteil wird aber erfahrungsgemäss durch Substituenten stark beeinflusst<sup>14)</sup>. Alkylsubstituenten haben in der Reihenfolge Methyl-t-Butyl einen verkleinernden Einfluss auf das mesomere Moment, wobei nicht ohne weiteres zu entscheiden ist, ob dieser einem induktiven oder einem sterischen Effekt zuzuschreiben ist. Erwartungsgemäss zeigt sich dieser Effekt auch bei den Harnstoffen, wobei die Abnahme für t-Butylharnstoff mit 0,3 D 50% des halben mesomeren Moments entspricht. Bei den aromatisch substituierten Harnstoffen ist es unsicherer, den Einfluss auf das mesomere Moment abzuschätzen, da der Phenylkern seinerseits mit der Aminogruppe mesomere Grenzstrukturen einzugehen vermag, wie es von den Anilinen her bekannt ist. Aus dem Dipolmoment allein kann nicht geschlossen werden, ob sich bei einfacher Substituierung der Substituent am Stickstoff bezüglich der C=O-Bindung in *cis*- oder *trans*-Stellung befindet. Die Richtung des induktiven Effekts lässt allerdings eine *cis*-Stellung vermuten. Aus der Gegenüberstellung

Anilin . . . . .	1,53 D	Phenylharnstoff . . . . .	4,46 D
o-Toluidin . . . . .	1,58 D	o-Tolylharnstoff . . . . .	4,27 D
p-Toluidin . . . . .	1,29 D	p-Tolylharnstoff . . . . .	4,34 D

<sup>11)</sup> E. R. ANDREW & D. HYNDMAN, Proc. physical. Soc. A **66**, 1187 (1953); Disc. Farad. Soc. **19**, 195 (1955).

<sup>12)</sup> C. P. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, 1955.

<sup>13)</sup> L. E. SUTTON & K. B. EVERARD, J. chem. Soc. **1951**, 2818.

<sup>14)</sup> T. GÄUMANN, R. W. SCHMID & E. HEILBRONNER, Helv. **39**, 1985 (1956); D. MEUCHE, T. GÄUMANN & E. HEILBRONNER, Helv., noch nicht publ.

könnte geschlossen werden, dass sich der Phenylkern in *cis*-Stellung zur C=O-Gruppe befindet. Der Phenylkern und der Harnstoffrest sind aber aus sterischen Gründen kaum koplanar. Daher können die verschiedenen mesomeren Momente nicht abgeschätzt werden.

Bei den symmetrisch disubstituierten Harnstoffen kann auf Grund sterischer Betrachtungen gezeigt werden, dass nicht beide Substituenten gleichzeitig *trans*-Stellung einnehmen können. Dimethylharnstoff nimmt eine besondere Stellung ein, indem sein Dipolmoment grösser ist als das der unsubstituierten Verbindung. Die Methylgruppe ist in *cis*-Stellung nur wenig gehindert, ausserdem besteht die Möglichkeit einer Hyperkonjugation. HUNTER & PARTINGTON<sup>5)</sup> bestimmten sein Dipolmoment in Benzol zu 5,1 D. Nach unseren Messungen muss dieses Ergebnis zufällig sein, da schon in Konzentrationen von 0,3 mg/g merkbare Assoziation zu Komplexen mit grösserem Dipolmoment auftritt. Eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergab eine Totalpolarisation von 371 ml/Mol und damit ein Dipolmoment von 4,26 D. Nimmt man in Dioxan die Ausbildung einer relativ polaren Wasserstoffbrücke an, was auf Grund unserer Messungen wahrscheinlich ist, da bis zu hohen Konzentrationen keine Assoziatbildung feststellbar ist, so scheint dieser Wert vernünftig. Er ist aber durch die Extrapolation mit einem subjektiven Fehler behaftet.

Asymmetrisch disubstituierte Harnstoffe können aus sterischen Gründen mit dem substituierten Stickstoff keine mesomere Formen mehr bilden. Ihr Moment muss daher um ungefähr den halben mesomeren Anteil kleiner sein als dasjenige der mono- oder symmetrisch substituierten Verbindungen. Diese Überlegung wird durch die Messungen bestätigt.

Die vierfach substituierten Harnstoffe sind ebenfalls an der Ausbildung von Resonanzstrukturen sterisch gehindert. Die Momente sinken daher auf den Wert ab, der sich aus einfacher Addition der Bindungsmomente ergeben sollte. Wie sich aus den Ausführungen des nächsten Abschnittes ergibt, lässt sich infolge des grossen Lösungsmittelleffekts auf die Dipolmomente nicht entscheiden, ob die Verkleinerung des Moments von Methyl- zur n-Butylsubstitution auf einem induktiven Effekt auf die Carbonylgruppe beruht. Das kleine Moment des Dimethyl-diphenylharnstoffs lässt annehmen, dass sich die Phenylgruppen im Zeitmittel mehr in Richtung der *trans*-Stellung zur C=O-Gruppe orientieren als in *cis*-Stellung, wo sich das Moment der N-Phenylgruppe zum Harnstoffmoment addieren würde.

Zur besseren Bestimmung der Struktur der vierfach substituierten Harnstoffe haben wir das Dipolmoment aus den Bindungsmomenten für verschiedene Positionen der Alkylsubstituenten gegenüber der C=O-Gruppe ausgerechnet. In Fig. 2 ist das gewählte Modell dargestellt. Die folgenden Werte fanden Verwendung:

$$\begin{array}{ll} \sphericalangle \text{OCN} = 120^\circ & \overline{\text{C}=\text{O}} = 2,30 \text{ D} \\ \sphericalangle \text{NCN} = 120^\circ & \overline{\text{C}-\text{N}} = 0,22 \text{ D} \\ \sphericalangle \text{CNC} = 109^\circ & \overline{\text{H}-\text{C}} = 0,40 \text{ D} \end{array}$$

Das Moment C–N entspricht nicht nur dem Moment dieser Bindung, da es auch dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs Rechnung trägt. Der Summenvektor der beiden Alkyl-N-Momente liegt in der winkelhalbierenden Ebene der beiden Momente und bildet mit der (O=)–C–N-Achse einen Winkel von  $125^{\circ}30'$ . Er wird bezüglich dieser Bindung in einen parallelen und einen senkrechten Anteil zerlegt. Für die letzteren werden die Winkel  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  gemäss der Fig. 2 eingeführt. Zur Berechnung der verschiedenen Partialmomente dienen die Beziehungen

$$\begin{aligned} A \cos \varphi_2 + B \sin \varphi_2 + C &= 0 \\ A &= 2 \mu_1 m_1 \sin 2\alpha + 2 m_1^2 \cos \varphi_1 \cos 2\alpha \\ B &= 2 m_1^2 \sin \varphi_1 \\ C &= -\mu^2 + 2 m_1^2 + 4 \mu_1^2 \cos^2 \alpha - 2 \mu_1 m_1 \cos \varphi_1 \sin 2\alpha \end{aligned}$$

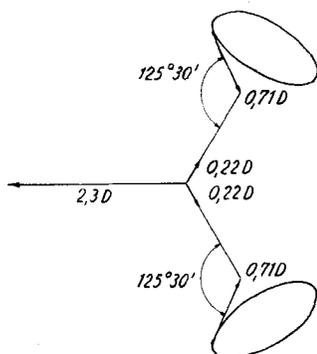


Fig. 2a

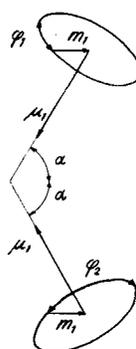


Fig. 2b

Modell für tetraalkylierte Harnstoffe

In Tab. 5 ist für verschiedene Winkelkombinationen dieses Moment angegeben. Darnach kommt den vierfach substituierten Harnstoffen die Konstellation  $\varphi_1 = 180^{\circ}$  und  $\varphi_2 = 0^{\circ}$  zu, d. h. die Alkylgruppen stehen bezüglich der C=O-Gruppe in maximaler «*trans*-Stellung». Eine solche Konstellation kann aber aus sterischen Gründen kaum angenommen werden; es ist aber anzunehmen, dass sie möglichst gut angestrebt wird. Je nach der Grösse der Substituenten ist eine mehr oder weniger gute Annäherung an diese Konstellation möglich, was einen allfälligen kleinen induktiven Effekt auf die Carbonylgruppe noch zusätzlich verschleiert.

Tabelle 5. Dipolmomente als Funktion des Verdrehungswinkels der Alkylgruppen

$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\mu$
$0^{\circ}$	$180^{\circ}$	1,46 D
90	180	2,09
180	180	2,57
180	90	3,09
180	0	3,54

Wie der Vergleich zwischen Tab. 1 und 4 zeigt, ist der Unterschied zwischen unseren Messungen und denjenigen anderer Autoren z. T. recht beträchtlich. Wir führen dies auf die Schwierigkeit zurück, die Substanzen rein herzustellen und ihr Inkrement in grosser Verdünnung zu messen. Die innere Konsistenz unserer Momente berechtigt u. E. zur Annahme der oben abgeschätzten absoluten Fehlergrenzen.

#### 4. Lösungsmittelabhängigkeit des Dipolmoments

Die vierfach substituierten Harnstoffe sind in einer Reihe von unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und lassen daher eine Bestimmung des Lösungsmittelleffekts zu. Die Alkylgruppen am Stickstoff können verschiedene Lagen bezüglich der C=O-Achse einnehmen. Entsprechend sind verschiedene Dipolmomente möglich. Die Molekelform kann durch eine Reihe von Ellipsoidformen grob angenähert werden, wobei das Dipolmoment je nach Lage der Alkylgruppen in der Richtung der längsten oder kürzesten Achse liegt. Eine Reihe von Autoren haben sich damit befasst, die DEBYE'sche oder die ONSAGER'sche Theorie für Ellipsoidform abzuändern<sup>15)</sup>. Dabei mussten aber eine Reihe von Vernachlässigungen gemacht werden. Man kann sich mit einem gewissen Recht fragen, ob eine solche Erweiterung der Theorie sinnvoll ist, zumal bereits die Grundannahmen dieser Theorie nicht korrekt sind. Es scheint uns als der grössere Fehler, die nähere Umgebung der Molekel als isotrop zu betrachten, als die Molekelform zu vernachlässigen, insbesondere auch, weil die Form der Raumbeanspruchung der Molekel sicher nicht ohne weiteres ihrer geometrischen Form auf Grund VAN DER WAAL'scher Radien gleichgesetzt werden kann. Von solchen Theorien kann daher höchstens erwartet werden, dass sie die Richtung der Korrektur richtig wiedergeben. Eine Übereinstimmung mit dem Gaswert muss wohl als Spezialfall betrachtet werden: er kann durch geeignete Wahl der Parameter immer erreicht werden. Dies um so mehr, als sich das Gasmoment einer Molekel als Mittelwert verschiedener Vibrationsquantenzustände ergibt, die teilweise recht unterschiedliche Dipolmomente besitzen können<sup>16)</sup>. In der Flüssigkeit können sich Verschiebungen ergeben, die einen etwas anderen «extrapolierten» Gaswert ergeben. U. E. ist nur die Mikrowellenspektroskopie verdünnter Gase in der Lage, Dipolmomente zu bestimmen, die eine reine Molekeleigenschaft sind und nicht nur eine gemittelte Vergleichsgrösse darstellen.

WEIGLE hat für seine Theorie ein Modell verwendet, das zufälligerweise ausgezeichnet auf unsere Molekelform passt<sup>17)</sup>. Um eine Abschätzung eines geometrischen Lösungsmittelleffekts zu erhalten, haben wir versucht, diese Theorie auf unsere Messungen anzuwenden. Er nimmt für die geometrische Form der gelösten Molekel das rotationssymmetrische Modell der Fig. 3 an. Ausserdem berücksichtigt er die Anisotropie der Lösungsmittelpolarisierbarkeit, indem er dafür ein Rotationsellipsoid mit den Hauptachsen  $\alpha'$

<sup>15)</sup> Vgl. J. W. SMITH, *Electric Dipole Moments*, Butterworths Scient. Publ., 1955.

<sup>16)</sup> Vgl. C. H. TOWNES & A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, 1955.

<sup>17)</sup> J. WEIGLE, *Helv. physica Acta* **6**, 68 (1933).

und  $\alpha''$  verwendet. Bezeichnet man mit  $\mu$  das wahre und  $\mu'''$  das induzierte Moment der Molekel, so erhält man nach einigem Umformen

$$\mu'''/\mu = \mu'/\mu + \mu''/\mu = [3(\epsilon - 1)/2(\epsilon + 2)] \ln(b/a) \cos \theta \sin^2 \theta - (2N\pi/675 \text{ kT})(\alpha' - \alpha'')^2 \mu^2 [(9 \cos^6 \theta - 5 \cos \theta - 4)(b^6 - a^6)/b^6 a^6 - 8/b^6].$$

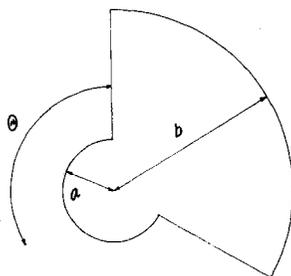


Fig. 3  
Modell von WEIGLE

In der Wahl der Parameter herrscht naturgemäss eine gewisse Willkür. Mit den Werten  $a = 2 \text{ \AA}$ ,  $b = 7 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 120^\circ$  lassen sich für den ersten Teil der Gleichung die folgenden Werte berechnen:

Lösungsmittel	$\epsilon$	$\mu'/\mu$
Heptan . . . . .	1,92	- 0,16
Cyclohexan . . . . .	2,02	- 0,18
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	2,23	- 0,20
Benzol . . . . .	2,27	- 0,21
m-Xylol . . . . .	2,36	- 0,22
Toluol . . . . .	2,38	- 0,22

Der erste Teil der WEIGLE'schen Gleichung verlangt demzufolge eine Abnahme des Dipolmoments mit steigender Dielektrizitätskonstanten.

Der zweite Teil der Gleichung hängt sehr stark vom Verhältnis  $a/b$  ab. Der Term verschwindet in Tetrachlorkohlenstoff infolge der Kugelsymmetrie seiner Polarisierbarkeit. Es war uns nicht möglich, die Parameter so anzupassen, dass für alle Lösungsmittel die Korrekturen richtig berechnet werden. Dies mag daran liegen, dass die Theorie den Tatsachen nicht völlig gerecht wird, es kann aber auch sein, dass sich die Parameter in jedem Lösungsmittel etwas ändern, was infolge der hohen Potenzen, mit denen sie auftreten, sofort grössere Veränderungen am induzierten Moment nach sich zieht.

In Tab. 6 sind die Dipolmomente in den am häufigsten für Dipolmomentmessungen verwendeten Lösungsmitteln zusammengestellt<sup>18)</sup>. Ähnlich wie in Dioxan ergibt sich wiederum eine leichte Abnahme in der Reihe Methyl- bis Butylsubstituierung. Einzig der Wert von Tetrabutylharnstoff in Benzol fällt deutlich aus der Reihe. Da uns Substanzmangel eine Wiederholung der Messung verunmöglichte, haben wir den betreffenden Wert als unsicher eingeklammert. Das Dipolmoment steigt in Richtung steigender Dielektrizitätskonstanten schwach an, wobei aber die Werte in Tetrachlorkohlenstoff deutlich aus der Reihe fallen. Dies ist schon ein Hinweis darauf, dass spezifische Lösungsmittelreaktionen eine Rolle zu spielen vermögen.

<sup>18)</sup> HS. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, Helv. 34, 39 (1951).

Tabelle 6. *Dipolmomente in den häufigst verwendeten Lösungsmitteln*

	Heptan	Dioxan	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol
Tetramethylharnstoff . . . . .	3,43 D	3,49 D	3,66 D	3,47 D
Dimethyl-diäthylharnstoff. . .	3,39	3,48	3,62	3,48
Tetraäthylharnstoff . . . . .	3,28	3,45	3,58	3,42
Tetrabutylharnstoff . . . . .	3,31	3,43	3,53	(3,64)
Dimethyl-diphenylharnstoff . .	3,14	3,27	3,38	3,32

Zur näheren Untersuchung dieses Effekts haben wir einen Vertreter dieser Reihe, Tetramethylharnstoff, in einigen weiteren Lösungsmitteln untersucht. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 und Tab. 7 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass das Dipolmoment als Funktion der Dielektrizitätskonstanten langsam abnimmt, wie dies von der WEIGLE'schen Theorie verlangt wird. Einzig die Lösungsmittel Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol fallen aus der Reihe.

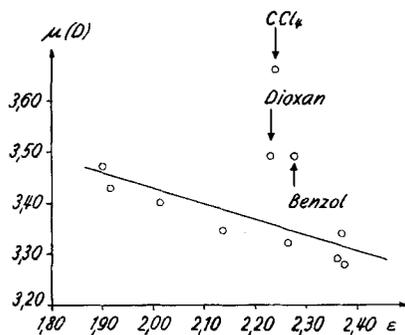


Fig. 4

Lösungsmittelabhängigkeit des Dipolmoments von Tetramethylharnstoff

Tabelle 7. *Dipolmoment von Tetramethylharnstoff in verschiedenen Lösungsmitteln*

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	$\mu_D$
Hexan . . . . .	1,901	3,47 D
Heptan . . . . .	1,917	3,43
Clycohexan . . . . .	2,014	3,40
<i>trans</i> -Dekalin . . . . .	2,137	3,34
Dioxan . . . . .	2,229	3,49
Tetrachlorkohlenstoff . .	2,238	3,66
Benzol . . . . .	2,278	3,47
m-Xylol . . . . .	2,354	3,29
Toluol . . . . .	2,371	3,34
i-Propylbenzol. . . . .	2,375	3,28

Übersichtsmessungen in andern chlorierten Kohlenwasserstoffen zeigten, dass das erhöhte Dipolmoment eine allgemeine Eigenschaft der Harnstoffe in chlorierten Kohlenwasserstoffen ist. Der Wert in den aromatischen Lösungsmitteln nähert sich mit zunehmender aliphatischer Substitution dem «normalen» Wert. Die vorliegende Reihe zeigt, wie fragwürdig es ist, aus der Abhängigkeit des Dipolmoments von der Dielektrizitätskonstanten Rückschlüsse auf die geometrische Form der Molekel zu ziehen, da spezifische Lösungsmittleffekte ein mehrfaches des geometrischen Effekts ausmachen können. Damit scheint es uns aber ausserordentlich unsicher, sowohl anhand einiger Lösungsmittel- und Gasmomente eine Theorie zu prüfen, wie auch anhand einer solchen Theorie Gasmomente zu berechnen.

Wir glauben, den Lösungsmittleffekt auf folgende Ursache zurückführen zu können: Die Alkylgruppen können bezüglich der C=O-Achse eine bestimmte Anzahl Konstellationen einnehmen, die verschiedene Momente besitzen. Das Lösungsmittel kann, sei es auf Grund seiner sterischen Form, sei es auf Grund irgendwelcher anderer Wechselwirkungen mit dem Gelösten, die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in den einzelnen Konstellationen und damit das mittlere Dipolmoment ändern, wie dies in den Zahlen der Tab. 5 demonstriert ist.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Hs. H. GÜNTARD für das Interesse und dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### SUMMARY

The dipole moments of a number of substituted ureas are measured in dioxane. It is shown that the mesomeric moment of urea is reduced by inductive or steric effects of the alkyl substituents, which have probably *cis* conformation to the C=O-group. Some tetrasubstituted ureas are also measured in other solvents. The rather large solvent effect is not only a function of the dielectric constant, so that the geometric shape of the molecule cannot be the only reason for it. The hypothesis is suggested that the different possible conformations of the molecule have in different solvents a different statistical weight.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

---