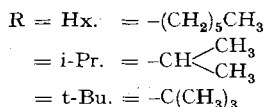
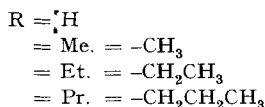
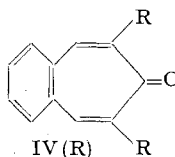
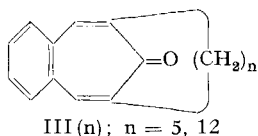
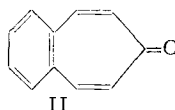
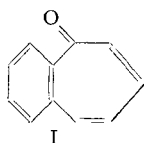


237. Untersuchungen in der Benzotropylium-Reihe X¹⁾. Die Dipolmomente der 2,7-Dialkyl-4,5-benzotropone

von Doris Meuche, T. Gäumann und E. Heilbronner

(1. X. 58)

Nachdem im Teil V²⁾ dieser Reihe bereits über die Dipolmomente des 2,3-Benzotrons (I), des 4,5-Benzotrons (II) und der beiden 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropone III (n) mit n = 5 und 12 berichtet worden ist, sollen an dieser Stelle die Momente der in der vorangehenden Arbeit beschriebenen symmetrischen 2,7-Dialkyl-4,5-benzotropone IV(R) zusammengestellt werden.



1. Ausführung und Resultate der Messungen. Die Berechnung der Dipolmomente erfolgte nach der Formel (1):

$$\mu = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{k}{\pi N}} \sqrt{(P_{\infty} - R)T} = 0,01281 \sqrt{(P_{\infty} - R)T} \quad (1)$$

μ = Dipolmoment in DEBYE-Einheiten,

k = BOLTZMANN'sche Konstante,

N = LOSCHMIDT'sche Zahl,

P_{∞} = Auf unendliche Verdünnung extrapolierte Molpolarisation. Dimension: ml·Mol⁻¹,

R = Molrefraktion für die Na-D-Linie. Dimension: ml·Mol⁻¹,

T = Absolute Temperatur.

Die Molpolarisation P_{∞} wurde nach der Methode der verdünnten Lösungen unter Verwendung der HEDESTRAND'schen Extrapolationsformel³⁾ (2) bestimmt.

$$P_{\infty} = \frac{M}{d_0(\epsilon_0 + 2)} \left[\frac{3b_e}{\epsilon_0 + 2} + \frac{\epsilon_0 - 1}{d_0} (d_0 - b_d) \right] \quad (2)$$

¹⁾ Teil IX: DORIS MEUCHE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, Helv. **41**, 2220 (1958).

²⁾ T. GÄUMANN, R. W. SCHMID & E. HEILBRONNER, Helv. **39**, 1985 (1956).

³⁾ G. HEDESTRAND, Z. physikal. Chem. **B2**, 428 (1929).

M = Molgewicht der Verbindung,
 $b_\epsilon = d\epsilon/dw =$ Steigung der Geraden $\epsilon = \epsilon(w)$,
 $b_d = dd/dw =$ Steigung der Geraden $d = d(w)$,
 $w =$ Gewichtsbruch der gelösten Verbindung,
 $\epsilon =$ Dielektrizitätskonstante der Lösung,
 $d =$ Dichte der Lösung,
 $\epsilon_0 =$ Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels,
 $d_0 =$ Dichte des reinen Lösungsmittels.

In analoger Weise wurde die Molrefraktion R nach Formel (3) berechnet:

$$R = \frac{M}{d_0(n_0^2 + 2)} \left[\frac{6 \cdot b_n \cdot n_0}{n_0^2 + 2} + \frac{n_0^2 - 1}{d_0} (d_0 - b_d) \right] \quad (3)$$

$n =$ Brechungsindex für die Na-D-Linie der Lösung,
 $n_0 =$ Brechungsindex für die Na-D-Linie des reinen Lösungsmittels,
 $b_n = dn/dw =$ Steigung der Geraden $n = n(w)$.

Die für die Berechnung von P_∞ und R, entsprechend Formel (2) bzw. (3) notwendigen Grössen ϵ_0 , d_0 , n_0 , b_ϵ , b_d und b_n wurden durch Messung der Dielektrizitätskonstanten⁴⁾, der Dichten und der Brechungsindices (Na-D-Linie) des reinen Lösungsmittels und von sechs Lösungen variabler Konzentration (w) erhalten. Die Temperatur des Messgutes betrug $298,1^\circ \text{K} \pm 0,1^\circ \text{K}$. Die Gewichtsbrüche w der sechs zu einer Messreihe gehörenden Lösungen verhielten sich ungefähr wie 1:2:4:6:8:10, wobei der Gewichtsbruch w_{max} der konzentriertesten Lösung ca. 0,01 betrug (siehe Tab. 1).

Tabelle 1. *Dipolmomente von 2,7-Dialkyl-4,5-benzotropenon IV(R)*
 Lösungsmittel: B = Benzol, C = Cyclohexan

	Lösungs- mittel	w_{max}	b_ϵ	b_n	b_d	V_{Mol}	R	P_∞	μ
		mg/g	g/g	g/g	(ml/g) (g/g)	ml/Mol	ml/Mol	ml/Mol	Debye
R = Me.	B	9	8,374		0,198	163	62,4	338,0	3,67
R = Et.	B	9	6,526	0,123	0,152	201	73,6	319,7	3,47
R = Pr.	B	11	5,842	0,103	0,131	234	82,5	332,6	3,50
R = Hx.	B	11	4,109	0,065	0,102	328	108,1	348,2	3,43
R = i-Pr.	B	11	4,959	0,103	0,123	233	83,3	292,0	3,16
		12	4,681		0,135		81,8	280,5	
R = t-Bu.	B	4	2,143	0,066	0,119	265	87,9	198,2	2,32 ± 0,1
		16	2,336						
		8	2,605						
R = i-Pr.	C	17	3,884	0,132	0,182	237	82,0	284,0	3,14
R = t-Bu.	C	10	1,713	0,081		270 ⁵⁾	90,3	178,8	2,08 ± 0,1

Die mittlere Standard-Abweichung der in Tab. 1 angegebenen Dipolmomente beträgt 0,03 DEBYE-Einheiten. Eine Ausnahme macht einzig das Moment der Verbindung IV(t-Bu).

⁴⁾ Betreffend Beschreibung von Apparatur und Methode siehe: HS. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, *Helv.* **33**, 1985 (1950); **34**, 39 (1951).

⁵⁾ V_{Mol} wurde zwischen den bekannten Molvolumina der in Cyclohexan gelösten Verbindungen III ($n=5$) und III($n=12$)²⁾ interpoliert.

die sowohl in Benzol als auch in Cyclohexan gelöst oberflächenaktiv zu sein scheint, wodurch die Messgenauigkeit deutlich beeinträchtigt wird. Aus den drei unabhängigen Messreihen, die an benzolischen Lösungen von IV(t-Bu.) ausgeführt wurden, lässt sich eine Standardabweichung von 0,10 D berechnen, die auch für die Messung der in Cyclohexan gelösten Verbindung IV(t-Bu.) gelten dürfte.

Diskussion der Resultate. In Fig. 1 sind die Dipolmomente μ der Verbindungen IV(R) in Funktion der Grösse und des Typus der substituierenden Alkylgruppen R dargestellt. In der gleichen Fig. ist auch die Abhängigkeit der Lage der langwelligsten Bande (charakterisiert durch den Durchschnitt $\bar{\lambda}_{\max}$ der beiden, anhand von Cyclohexan-Lösungen bestimmten λ_{\max} -Werte der Maxima 1 und 2¹⁾) von R angegeben.

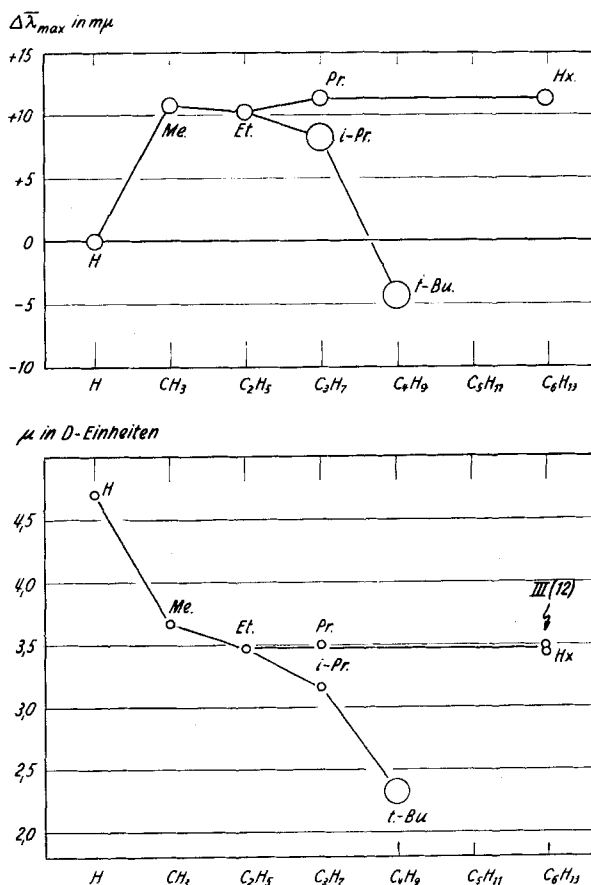


Fig. 1

Abhängigkeit der Lage der langwelligsten Absorptionsbande und des Dipolmoments der Verbindungen IV(R) von Grösse und Typus der Alkylgruppen R

Wie ersichtlich, fällt das Dipolmoment, das im unsubstituierten 4,5-Benzotropion (II) den Wert $\mu = 4,70$ D aufweist²⁾, beim Ersatz der beiden 2,7-stän-

digen Wasserstoffatome durch Methylgruppen (Verbindung IV(Me.)) auf $\mu = 3,67^6)$ ab. Unter der Annahme vektorieller Addition der Momente entspricht diese Abnahme einem Partialmoment der Methylgruppe von $\mu_{\text{CH}_3} = -0,8 \text{ D}^7)$, verglichen mit einem solchen von nur $-0,3 \text{ D}$ in methylsubstituierten, benzenoiden Kohlenwasserstoffen⁸⁾. (Vgl. z. B.: Toluol: $\mu = 0,34 \text{ D}$; o-Xylol: $\mu = 0,52 \text{ D}$; m-Xylol: $\mu = 0,34 \text{ D}^9)$.) Ersetzt man die beiden Methylgruppen in IV(Me.) durch Äthylgruppen (IV(Et.)), so sinkt das Dipolmoment um weitere $0,2 \text{ D}$ auf den Wert $\mu = 3,47 \text{ D}$, bleibt aber bei der weiteren Verlängerung der Seitenketten zur Propyl- oder Hexyl-Gruppe innerhalb der Fehlergrenzen konstant (IV(Pr.): $\mu = 3,50 \text{ D}$; IV(Hx.): $\mu = 3,43 \text{ D}$). Es sei erwähnt, dass auch das Moment des 2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropons III ($n = 12$) den praktisch gleichen Wert, nämlich $\mu = 3,49 \text{ D}$ aufweist²⁾. Hingegen fällt das Dipolmoment der symmetrisch substituierten 2,7-Dialkyl-4,5-benzotropone stark ab, wenn man die beiden Äthylgruppen in IV(Et.) durch iso-Propyl- oder tert.-Butyl-Gruppen ersetzt (IV(i-Pr.): $\mu = 3,16 \text{ D}$; IV(t-Bu.): $\mu = 2,3 \text{ D}$).

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die gemessenen Dipolmomente kommt in derjenigen Abnahme $\Delta\mu$ zum Ausdruck, die man beobachtet, wenn man das Lösungsmittel Benzol durch Cyclohexan ersetzt. Sie beträgt:

Verbindung	Lösungsmittel			
	Benzol	Cyclohexan	$\Delta\mu$	
IV(Me.) . .	$\mu = 3,66$	$\mu = 3,54$	$-0,12$	2)
III(12) . .	3,49	3,23	$-0,26$	2)
IV(i-Pr.) . .	3,16	3,14	$-0,02$	
IV(t-Bu.) . .	2,32	2,08	$-0,24$	

$\Delta\mu$ von IV(i-Pr.) scheint zunächst wesentlich kleiner zu sein als für die anderen drei Verbindungen, doch ist der Unterschied in Anbetracht der für die Differenzen $\Delta\mu$ grösseren Standardabweichung nicht gesichert.

Als Erklärung des hohen Partialmomentes der Methylgruppen in der Verbindung IV(Me.) wurde im Teil V²⁾ jene in IV(Me.) zu erwartende Anregung der Hyperkonjugation vorgeschlagen, wie man sie üblicherweise stets dann findet, wenn die Methylgruppe an ein positiv geladenes sp^2 -Kohlenstoffatom gebunden ist¹⁰⁾. Die in Tab. 1 und in Fig. 1 vereinigten Daten weisen nun aller-

⁶⁾ Im Teil V²⁾ wurde für IV(Me., Me.) im gleichen Konzentrations-Intervall ($w_{\text{max}} = 10 \cdot 10^{-3}$) in bester Übereinstimmung der Wert $\mu = 3,66 \text{ D}$ gefunden. Wie dort gezeigt wurde, ist das Moment konzentrationsabhängig: Intervall $w = 0,4 \cdot 10^{-3}$ bis $10 \cdot 10^{-3}$: $\mu = 3,66 \text{ D}$; $w = 4 \cdot 10^{-3}$ bis $30 \cdot 10^{-3}$: $\mu = 3,74 \text{ D}$; $w = 10 \cdot 10^{-3}$ bis $60 \cdot 10^{-3}$: $\mu = 3,84 \text{ D}$.

⁷⁾ Die Partialmomente wurden unter der Annahme eines regelmässigen Siebenringes, dessen Winkel $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3$ und $\text{C}_6\text{-C}_7\text{-C}_1$ durch die verlängerten C-C-Bindungen der Alkyl-Reste halbiert werden, berechnet.

⁸⁾ C. P. SMYTH, Dielectric Behaviour and Structure, New York, Toronto, London 1955, S. 314; R. J. W. LE FÈVRE, Dipole Moments, London 1953.

⁹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl., Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, Teil 3, Seite 393.

¹⁰⁾ Vgl. N. MULLER & R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3489 (1958).

dings darauf hin, dass dieser Effekt nur einen Teil des hohen Partialmoments zu erklären vermag, da die aus den Dipolmomenten der Verbindungen IV(Et.) und IV(i-Pr.) berechenbaren Partialmomente der Äthyl- bzw. iso-Propyl-Gruppen noch höher ausfallen:

<i>Verbindung</i>	<i>Partialmoment</i>		
IV(Me.)	μ_{CH_3}	= - 0,80 D	2)
IV(Et.)	$\mu_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$	= - 0,99 D	
IV(i-Pr.)	$\mu_{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$	= - 1,24 D	

Diese Zunahme in der scheinbaren Bereitschaft zur Hyperkonjugation in der Reihe Me. < Et. < i-Pr. steht nun in direktem Gegensatz zu dem, was üblicherweise für diese Gruppen angenommen wird. Ob allerdings für die Verbindung IV(i-Pr.) die Berechnung eines Partialmomentes $\mu_{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$, bezogen auf das Referenzmoment $\mu = 4,70$ D, erlaubt ist, bleibe dahingestellt, da, wie aus Fig. 1 ersichtlich, die mittlere Verschiebung $\bar{\lambda}_{\text{max}}$ der langwelligsten Absorptionsbande der Verbindung IV(i-Pr.) bereits im Sinne einer geringen Störung der Koplanarität des π -Elektronensystems der Molekel IV(i-Pr.) gedeutet werden könnte. (Wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt wurde, ist diese Störung aber klein genug, um sich weder auf die Intensität der langwelligsten Absorptionsbande (charakterisiert durch $\log \epsilon$) noch auf die Schwingungsfrequenz der Carbonylgruppe ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$) signifikant auszuwirken.) Da sich eine solche Störung in einer Verringerung des mesomeren Momentes²⁾ und damit des zu verwendenden Referenzmomentes auswirken würde, muss der für die iso-Propyl-Gruppe berechnete absolute Wert des Partialmomentes $\mu_{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$ von - 1,24 D bereits aus diesem Grund als eine obere Grenze des wahren Wertes betrachtet werden.

Aus den spektroskopischen Daten der vorhergehenden Arbeit¹⁾ (vgl. auch Fig. 1) geht eindeutig hervor, dass in der Molekel des 2,7-Di-tert.-butyl-4,5-benzotrons die Konjugation über den siebengliedrigen Ring als eine Folge der sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden 2,7-ständigen Substituenten und dem Carbonyl-Sauerstoff und der damit verbundenen Verbiegung der Molekel deutlich eingeschränkt ist. Dies lässt sich sowohl aus der hypsochromen Verschiebung der langwelligsten Bande (charakterisiert in Fig. 1 durch den Durchschnitt der $\bar{\lambda}_{\text{max}}$ -Werte der Maxima Nr. 1 und 2), als auch aus der Abnahme des $\log \epsilon$ -Wertes dieser Bande, sowie der Zunahme der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Frequenz der Carbonyl-Schwingung (vgl. Fig. 3 des Teils IX¹⁾) relativ zu den entsprechenden Werten in der Reihe der Verbindungen IV(H), IV(Me.), IV(Et.) und IV(i-Pr.) folgern. Vergleicht man die Carbonyl-Frequenz $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1643$ cm⁻¹ von IV(t-Bu.) einerseits und den Habitus des Absorptions-Spektrums von IV(t-Bu.) (vgl.

¹⁾ ELSE KLOSTER-JENSEN, N. TARKÓY, A. ESCHENMOSER & E. HEILBRONNER, *Helv.* **39**, 786 (1958).

Fig. 1 des Teils IX¹⁾) andererseits mit den analogen, für die Reihe der Verbindungen III(n) (mit $n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13$) gefundenen Daten (Tab. I bzw. Fig. 2 und 3 des Teils III¹¹⁾), so würde man bei Vernachlässigung der eventuell unterschiedlichen Grösse der induktiven und konjugativen Effekte der Polymethylen-Kette und der beiden Butylgruppen die in IV(t-Bu.) vorliegende Deformation des π -Elektronen-Systems etwa jener der Verbindung III(6) gleichsetzen. In Anbetracht der damit verbundenen Konjugations-Einschränkung ist, wie erwähnt, eine weitere Reduktion des Dipolmomentes (z. B. relativ zu IV(i-Pr.)) zu erwarten, womit die beobachtete, $-0,84$ D betragende Abnahme von $\mu = 3,16$ D für IV(i-Pr.) auf $\mu = 2,32$ D für IV(t-Bu.) zunächst, wenigstens in qualitativer Hinsicht, in guter Übereinstimmung zu stehen scheint.

Dieser Erklärung steht nun der abnorm tiefe absolute Wert $\mu = 2,32$ D des Momentes von IV(t-Bu.) entgegen, der unseres Wissens das kleinste für ein von weiteren funktionellen Gruppen freies Keton bekannte Dipolmoment darstellt (aliphatische Ketone: $\mu = 2,75$ D⁸⁾, alicyclische Ketone: $\mu = 2,8$ bis $3,1$ D, je nach Ringgliederzahl²⁾). Abgesehen davon, dass zu Vergleichszwecken keine Dipolmomente von Ketonen bekannt sind, in denen beide zur Carbonylgruppe α -ständigen Kohlenstoffatome sp^2 -Hybride darstellen, deren $2p_z$ -AO's auf dem π -Elektronen-System der Carbonylgruppe weitgehend orthogonal stehen, ist es schwer, für den Unterschied zwischen den Momenten des IV(t-Bu.) ($\mu = 2,32$ D) und des, den optischen Daten entsprechend, stärker deformierten III($n = 5$) ($\mu = 3,09$ D²⁾) eine befriedigende Erklärung zu geben. Eine eingehendere Diskussion der im Teil V²⁾ und in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Daten weist darauf hin, dass ihr Zustandekommen voraussichtlich auf ein recht kompliziertes Wechselspiel verschiedener Effekte zurückzuführen ist, die in ihren Wirkungen mit einiger Sicherheit zu isolieren die vorliegenden Daten noch nicht ausreichen.

SUMMARY

The dipole moments of symmetrically substituted 2,7-dialkyl-4,5-benzotropones have been determined; their dependence on the type of alkyl groups (alkyl = methyl, ethyl, propyl, hexyl, iso-propyl, tert.-butyl) is discussed.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
