

Dipolmomente stellungsisomerer Alkanderivate

Von

Gerhard Geiseler und Elisabeth Manz*

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Oktober 1968)

Die Dipolmomente der sich vom n-Octan ableitenden stellungsisomeren Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Alkohole, Nitrile, Carbonsäuren und Nitroverbindungen wurden nach der Methode von *Guggenheim* und *Smith* ermittelt. Aus den Ergebnissen folgt, daß offensichtlich die in bezug auf das Wasserstoffatom elektronegativen Substituenten das Dipolmoment erhöhen, wenn sie vom Kettenende in die Molekelmitte rücken. Umgekehrt verhalten sich die elektropositiven Substituenten. Bei den Fluoriden, Alkoholen und Carbonsäuren zeigt sich außerdem ein ausgeprägt alternierender Gang.

Dipole Moments of Position Isomers of Alkane Derivatives

The dipole moments of all position isomeric fluorides, chlorides, bromides, iodides, alcohols, nitriles, carboxylic acids and nitro compounds derived from n-octane have been determined by the *Guggenheim-Smith* method. The results show an increase of dipole moments by substituents electronegative in relation to hydrogen atoms in the order mid-chain positions → end-chain positions. Electropositive substituents have the inverse effect. Fluorides, alcohols and carboxylic acids show alternating increase and decrease.

Das physikalisch-chemische Verhalten stellungsisomerer Alkanderivate wird, mehr oder minder ausgeprägt, aber doch merklich von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kohlenstoffkette beeinflusst¹. Am größten

* Dissertat. *E. Manz*, Univ. Leipzig 1965.

¹ *D. L. Dorough*, *H. B. Glass*, *T. L. Gresham*, *G. B. Malone* und *E. E. Reid*, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 3108 (1941); *G. Geiseler* und Mitarb., *Z. physik. Chem.* **220**, 79, 391 (1962); *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges.* **64**, 421 (1960); **65**, 750 (1961); **70**, 918 (1966); **71**, 478 (1967).

sind die Unterschiede zwischen dem endständig substituierten Isomeren und den 2-Isomeren; die Änderungen werden geringer, je weiter der Substituent in die Molekelmitte rückt.

Vielfach wird hierbei ein alternierendes Verhalten sichtbar, ähnlich wie es an homologen Alkanabkömmlingen schon lange bekannt ist. In Fortführung unserer früheren Untersuchungen sind wir auch der Frage nachgegangen, in welcher Weise sich die Stellung des Substituenten auf das Gesamtdipolmoment auswirkt. Untersuchungen dieser Art sind bereits von *Errera* und *Sherrill*² durchgeführt worden, jedoch konnten keine Unterschiede zwischen den Dipolmomenten der stellungsisomeren Verbindungen festgestellt werden. Da indessen die damalige Meßgenauigkeit nicht ausreichte für den Nachweis allenfalls nur geringer Differenzen, schien es geboten, entsprechende Messungen erneut vorzunehmen. Als Modellsubstanzen dienten die sich vom *n*-Octan ableitenden stellungsisomeren Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Alkohole, Nitrile, Carbonsäuren und Nitroverbindungen.

Die Versuchssubstanzen wurden nach bekannten Methoden synthetisiert, sorgfältig gereinigt und getrocknet. Zur Ermittlung der Dipolmomente auf der Basis sehr genau gemessener Dielektrizitätskonstanten, Brechungsindices und Dichten wurden die bekannte Methode von *Debye—Clausius—Mosotti*, ferner die Verfahren von *Guggenheim* und *Smith* sowie *Onsager* herangezogen. Mit einem maximalen Fehler von $\pm 0,3\%$ für Dipolmomente von 2 D erwies sich die Methode von *Guggenheim* und *Smith*³ als die genaueste. Ihr Vorteil liegt offensichtlich darin, daß sie die vielfach recht fehlerhafte Extrapolation der Molekularpolarisation und Molekularrefraktion auf unendliche Verdünnung umgeht. Der Berechnung der Dipolmomente bei 20° zugrunde lag die Gleichung

$$\mu = \frac{0,38}{\epsilon_1 + 2} \sqrt{\frac{M_2 (a_\epsilon - a_n)}{d_1}}$$

Hierin bedeuten: ϵ_1 die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, M_2 das Molekulargewicht der Versuchssubstanz, d_1 die Dichte des Lösungsmittels und a_ϵ bzw. a_n die Richtungsfaktoren der linearen Konzentrationsabhängigkeit von Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex. Als Lösungsmittel für die Messungen diente sehr reines Benzol.

In Tab. 1 sind die auf diesem Wege bestimmten Dipolmomente zusammengestellt. Aus den Zahlen geht hervor, daß die Dipolmomente der jeweils isologen Derivate, also jener mit gleicher Stellung der funktionellen Gruppe in der Kohlenstoffkette, ähnliche Werte zeigen wie die der entsprechenden niedermolekularen Alkylverbindungen. Im Gegensatz zu

² *J. Errera* und *M. L. Sherrill*, *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 1993 (1930).

³ *E. A. Guggenheim*, *Trans. Farad. Soc.* **45**, 714 (1949); *C. P. Smith*, *Trans. Farad. Soc.* **46**, 394 (1950).

früheren Befunden von *Errera* und *Shervill* finden wir jedoch, daß der Sitz des Substituenten einen mehr oder minder charakteristischen, aber merklichen Einfluß ausübt. Die — auf den Wasserstoff bezogen — elektronegativen Substituenten verursachen offensichtlich eine Erhöhung

Tabelle 1. Dipolmomente stellungsisomerer n-Octanderivate

Substanz	μ [D]	Substanz	μ [D]
1-Fluorooctan	1,804	1-Octanol-(1)	1,744
2-Fluorooctan	1,825	1-Octanol-(2)	1,707
3-Fluorooctan	1,815	1-Octanol-(3)	1,737
4-Fluorooctan	1,825	1-Octanol-(4)	1,683
1-Chlorooctan	1,999	1-Nitrooctan	3,452
2-Chlorooctan	2,077	2-Nitrooctan	3,578
3-Chlorooctan	2,168	3-Nitrooctan	3,648
4-Chlorooctan	2,076	4-Nitrooctan	3,635
1-Bromooctan	1,998	Nonansäure	0,792
2-Bromooctan	2,141	1-Methyloctansäure	0,714
3-Bromooctan	2,167	2-Äthylheptansäure	0,757
4-Bromooctan	2,168	3-Propylhexansäure	0,706
1-Jodoctan	1,880	1-Cyanoctan	3,646
2-Jodoctan	2,095	2-Cyanoctan	3,691
3-Jodoctan	2,106	3-Cyanoctan	3,720
4-Jodoctan	2,121	4-Cyanoctan	3,713

des Dipolmomentes, wenn sie vom Kettenende in die Molekelmitte rücken. Umgekehrt scheinen sich die elektropositiven Substituenten zu verhalten, wie am Beispiel der Alkohole ersichtlich ist (Abb. 1). Der Einfluß der Stellung hängt ganz wesentlich von der Natur des Substituenten ab. Ist sein Raumbedarf klein, zeigt sich darüber hinaus ein alternierender Gang, der bei Isomeren mit elektronegativen und elektropositiven Substituenten durch einen entgegengesetzten Wechsel zwischen den höheren und niederen Werten gekennzeichnet ist (Fluoride und Alkohole).

Unlängst untersuchte *Fruwert*⁴ das Schwingungsverhalten der gleichen stellungsisomeren Verbindungen. Sie fand, daß die Bandenintensitäten der C—X-Valenzschwingungen sowie charakteristischer Schwingungen der Substituenten selbst ein ähnlich alternierendes Verhalten zeigen; weiterhin konnte sie aus Intensitätsmessungen an den CH-Valenzschwingungen der Alkylreste an Hand einer vereinfachten Modellbetrachtung wahrscheinlich machen, daß sich auch die Intensitäten der verschiedenen CH-Schwingungen entlang der Kohlenstoffkette alter-

⁴ J. *Fruwert*, Z. physik. Chem. **237**, 401 (1968), siehe auch *Johanna Fruwert*, Habilitationsschrift Universität Leipzig 1967.

nierend ändern. Ein einfacher Zusammenhang zwischen den Bandintensitäten und den Dipolmomenten besteht nicht. Mit wach-

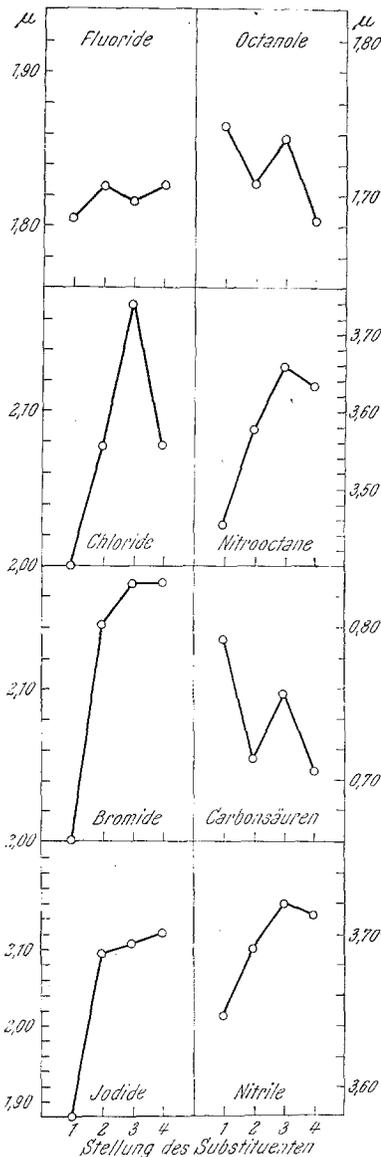


Abb. 1. Abhängigkeit der Dipolmomente von der Stellung der funktionellen Gruppe in der C-Kette

sendem Raumbedarf des Substituenten schwindet der alternierende Gang; offensichtlich wirken sich auf das molekulare Dipolmoment verschiedene Einflüsse aus. Es ist damit zu rechnen, daß sich infolge der Verdrillung der Kohlenstoffkette durch Drehung um die C—C-Achsen (Ausbildung von Konformeren) die elektrostatischen Feldeffekte der Substituenten und wahrscheinlich auch eine mehr oder minder große Teilbastardisierung einsamer Elektronenpaare recht unterschiedlich auswirken.

Die mesomeriestabilisierten durch große Elektronegativität gekennzeichneten Substituenten —NO₂ und —CN verursachen geringere Unterschiede zwischen den Gesamtmomenten der Isomeren als z. B. die Cl- oder Br-Atome. Da ihre hohe Polarität verriegelnd in den NO- bzw. CN-Bindungen lokalisiert ist, wirken sie wegen ihrer größeren Entfernung von den Alkylresten weniger polarisierend als die C—Hal-Bindungen.

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Organischen Abteilung der Leuna-Werke durchgeführt; für die Bereitstellung der Mittel danken wir der Werkleitung.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Versuchssubstanzen

n-Octanole: 1-Octanol und 2-Octanol standen als Handelsprodukte in sehr reiner Form zur Verfügung. 3-Octanol und 4-Octa-

nol wurden durch Umsetzung der Grignard-Verbindungen des *n*-Amyl- bzw. *n*-Butylbromids mit Propionaldehyd bzw. *n*-Butylaldehyd hergestellt⁵.

n-Octylchloride: Die Synthese der Chloride erfolgte durch Reaktion der entsprechenden Alkohole mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin⁶.

n-Octylbromide: Die Bromide wurden durch Einleiten von gasförmigem HBr in die unverdünnten Alkohole gewonnen⁷.

n-Octyljodide: Durch Einwirkung von feinpulverisiertem Jod auf die Alkohole in Gegenwart von rotem Phosphor konnten die Jodide in guten Ausbeuten erhalten werden⁸.

n-Octylfluoride: Die Fluoride wurden aus den jeweiligen Bromiden durch Umsetzung mit Kaliumfluorid synthetisiert⁹.

Nitrooctane: Die Synthese der Nitrooctane erfolgte nach *Kornblum* durch Umsetzung der Octylbromide mit Natriumnitrit in Dimethylformamid¹⁰. Zur Herabsetzung der Reaktionszeit dienten entweder Harnstoff allein oder Gemische aus Harnstoff und Phloroglucin.

Octancarbonsäuren: Die vier Säuren wurden durch Umsetzung der entsprechenden Octylmagnesiumbromide mit CO₂ erhalten¹¹.

Nitrile: Durch Dehydratisierung der Octancarbonsäureamide mit Thionylchlorid ließen sich die Nitrile mit guten Ausbeuten (70–80%) herstellen¹². Die Amide wurden aus den Carbonsäuren auf dem Wege über die Säurechloride gewonnen.

Mit Ausnahme der Octylfluoride erfolgte die Feinreinigung aller Versuchssubstanzen, auch des als Lösungsmittel verwendeten Benzols, durch sorgfältige Rektifikation über wirksame 60 cm-Füllkörperkolonnen. Im Fall der Fluoride wurden zur Abtrennung der bei der Synthese als Nebenprodukt entstandenen Octene 2 m-Kolonnen verwendet und die Fraktionierung in Gegenwart kleiner Mengen Kaliumfluorid unter einem Rücklaufverhältnis 1 : 80 vorgenommen. Die Reinheitsprüfung der konstant siedenden Hauptfraktionen geschah gaschromatographisch bzw. infrarotspektroskopisch. Zur Vermessung kamen nur Substanzen, deren

⁵ *N. L. Drake* und *G. B. Cooke*, *Org. Synth. Coll. Vol. 2*, 406 (New York 1950).

⁶ *P. Karrer* und Mitarb., *Helv. chim. Acta* **13**, 1298 (1930); *A. J. Vogel*, *J. Chem. Soc. [London]* **1943**, 636.

⁷ *O. Kamm* und *C. S. Marvel*, *Org. Synth. Coll. Vol. 1*, 25 (New York 1951).

⁸ *A. J. Vogel*, *J. Chem. Soc. [London]* **1948**, 1811.

⁹ *F. W. Hoffmann*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2596 (1948); *F. L. M. Pattison* und *J. J. Norman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2311 (1957).

¹⁰ *N. Kornblum* und Mitarb., *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1497 (1958).

¹¹ *L. F. Fieser* und Mitarb., *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3176 (1948).

¹² *A. Michaelis* und *H. Siebert*, *Liebigs Ann. Chem.* **274**, 312 (1893); *J. Liebster*, Dissertation Leipzig 1961.

Tabelle 2. Physikalische Daten der stellungsisomeren Alkan-
derivate

Substanz	d_D^{20}	n_D^{20}	DK
1-Fluoroctan	0,8118	1,3960	3,89
2-Fluoroctan	0,7992	1,3918	4,17
3-Fluoroctan	0,8026	1,3920	4,28
4-Fluoroctan	0,8049	1,3912	4,16
1-Chloroctan	0,8730	1,4308	4,94
2-Chloroctan	0,8645	1,4270	5,42
3-Chloroctan	0,8666	1,4281	6,17
4-Chloroctan	0,8698	1,4285	5,83
1-Bromoctan	1,1124	1,4520	4,78
2-Bromoctan	1,0984	1,4500	5,44
3-Bromoctan	1,1092	1,4521	6,08
4-Bromoctan	1,1096	1,4523	5,95
1-Jodoctan	1,3302	1,4887	4,54
2-Jodoctan	1,3233	1,4892	5,48
3-Jodoctan	1,3272	1,4898	5,23
4-Jodoctan	1,3267	1,4901	5,42
Octan-1-ol	0,8261	1,4295	9,20
Octan-2-ol	0,8198	1,4265	7,48
Octan-3-ol	0,8235	1,4268	4,65
Octan-4-ol	0,8187	1,4254	3,66
1-Nitrooctan	0,9205	1,4325	11,46
2-Nitrooctan	0,9157	1,4280	14,00
3-Nitrooctan	0,9151	1,4271	15,85
4-Nitrooctan	0,9135	1,4262	15,70
Nonansäure	0,9056	1,4325	1,72
1-Methyloctansäure	0,9007	1,4305	2,39
2-Äthylheptansäure	0,8995	1,4290	1,98
3-Propylhexansäure	0,8997	1,4296	2,38
1-Cyanoctan	0,8169	1,4258	12,08
2-Cyanoctan	0,8096	1,4208	13,76
3-Cyanoctan	0,8228	1,4227	15,10
4-Cyanoctan	0,8133	1,4220	14,83

Reinheitsgrad wenigstens 98% betrug. Sie sind durch die in Tab. 2 aufgeführten Daten gekennzeichnet.

Analysen: Für die gaschromatographischen Untersuchungen stand der Gaschromatograph G CHF 18/2 der Firma W. Giede, Berlin, zur Verfügung. Es wurden Säulen von 4 m Länge und 6 mm lichter Weite verwendet. Als Schleppegas diente Wasserstoff. Die infrarotspektroskopischen Analysen erfolgten mit dem Spektrometer UR 10 der Firma

Jenoptik [Carl Zeiss, Jena]. Die Schichtdicken der als Flüssigkeitsfilme vermessenen Substanzen betragen 18 bzw. 23 μ .

Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten dienten das Dipolmeter DK 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten G.m.b.H., Weilheim/Obb. (Meßfrequenz 2 MHz) und das DK-Meter 60 GK der Firma F. Winter KG., Dresden (Meßfrequenz 7 MHz). Geeicht wurde ersteres mit Tetrachlormethan, Benzol, Dioxan, letzteres mit Benzol, Monochlorbenzol, Aceton, Methanol und Nitrobenzol.

Bestimmung der Brechungsindices und Dichten

Die Brechungsindices wurden mit einem Pulfrich-Refraktometer und die Dichten mit 1 bzw. 10 ml Pyknometern bestimmt.