

## Dielektrische Relaxationszeit und Assoziation III

### III. Das Verhältnis von innermolekularer und zwischenmolekularer H-Brückenbindung *ortho*-substituierter Phenole in Abhängigkeit von ihrer Konzentration im unpolaren $\text{CCl}_4$

Von ERICH FISCHER

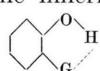
Aus dem Institut für allgemeine Physik der Universität Ankara

Herrn Prof. P. Debye zum 70. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 9a, 360–365 [1954]; eingegangen am 17. Februar 1954)

Die Assoziationsfähigkeit *o*-substituierter Phenole (in  $\text{CCl}_4$  gelöst), welche in Konkurrenz zur möglichen Betätigung innermolekularer H-Brücken-Bindung steht, wurde durch Messung der dielektrischen Relaxationszeit  $\tau$  geprüft, indem nach Erhöhung von  $\tau/\eta$  ( $\eta$  = Viskosität) mit der Konzentration gesucht wurde. *o*-Kresol und *o*-Chlorphenol, welche bereits im Unterschied zu den übrigen untersuchten Beispielen durch eine Erhöhung des Dipolmoments mit der Konzentration eine Assoziation erkennen ließen, zeigen diese Tendenz durch den Verlauf von  $\tau/\eta$  besonders deutlich an, wobei *o*-Kresol das für Phenol charakteristische Bild wieder ergibt (nur durch sterische Hinderung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe stark abgeschwächt), während sich *o*-Chlorphenol offenbar durch Wechselwirkung von —OH und —Cl deutlich davon unterscheidet. Guajakol und Eugenol verhalten sich (mit gewissem Unterschied) ähnlich wie *o*-Kresol und nehmen eine Zwischenstellung zwischen *o*-Kresol und *o*-Chlorphenol ein. Bei Salicyl-aldehyd, *o*-Oxyacetophenon, *o*-Nitrophenol und Salicylsäuremethylester, welche bezüglich der sterischen Bedingungen für eine innermolekulare H-Brücke ähnlich sind, nimmt die Assoziationsfähigkeit von einem merklichen Betrag an in der Reihenfolge der Aufzählung ab bis zur Unterdrückung im Falle von Salicylsäuremethylester. Der Grenzwert der Relaxationszeit für starke Verdünnung der Lösung, d. h. die für die nichtassoziierten Einzelmoleküle, läßt bei *o*-Kresol und *o*-Chlorphenol eine beträchtliche, bei Salicyl-aldehyd eine geringe innermolekulare Beweglichkeit der Dipolgruppen dieser Moleküle erkennen.

Wird im Phenol-Molekül eine polare Gruppe G in *ortho*-Stellung substituiert, so kann die OH-Gruppe bei entsprechender Wahl des *ortho*-Substituenten mit diesem eine innermolekulare H-Brücke



betätigen. Dies zeigen spektroskopische Untersuchungen von Mecke und Lüttke<sup>1</sup> an einer Reihe von Beispielen. Nun hat diese Möglichkeit, daß die OH-Gruppe durch Ausbildung einer innermolekularen H-Brücke im Molekül festgelegt wird, zur Folge, daß ihre Fähigkeit zu zwischenmolekularen H-Brücken-Bindung (Assoziation) z. Tl. oder nahezu vollständig unterdrückt sein kann. Mecke und Reuter<sup>2</sup> haben Messungen der Konzentrationsabhängigkeit des (nach Onsager ausgewerteten) Dipolmoments an Lösungen *ortho*-substituierter Phenole in  $\text{CCl}_4$  durchgeführt und z. B. bei *o*-Chlorphenol und *o*-Kresol einen Anstieg des Dipolmoments mit der Konzentration gefunden (der allerdings geringer ist als bei Phenol), was sicher

auf verbleibende Fähigkeit dieser Moleküle zu Assoziation schließen läßt.

Bei einer Anzahl anderer Beispiele blieb das Dipolmoment mit einer Toleranz von etwa  $\pm 5\%$  im wesentlichen unverändert. Man kann daraus jedoch nicht den Schluß ziehen, daß in einem solchen Fall die Moleküle nicht assoziieren. Denn es kann auch bei Ausbleiben einer merkbaren Änderung des mittleren Dipolmoments pro Einzelmolekül Assoziation in der Lösung vorhanden sein, wie Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit der dielektrischen Relaxationszeit ergaben<sup>3</sup> (z. B. Nitrobenzol, Benzonitril, Acetophenon). Die Relaxationszeit, welche proportional ist den Volumina der Partikeln, die im elektrischen Feld orientiert werden, zeigt jedenfalls vorhandene Assoziation (d. h. Vergrößerung der Partikeln) direkt an, während Assoziation nicht unbedingt Veränderung des Dipolmoments zur Folge hat, und daher kann durch Messung der Relaxations-Zeit noch verhältnismäßig schwache Assoziation leicht festgestellt werden.

<sup>1</sup> R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 269 [1948]; W. Lüttke, Diss. Freiburg 1948.

<sup>2</sup> R. Mecke u. A. Reuter, Z. Naturforsch. 4a, 368 [1949].

<sup>3</sup> E. Fischer u. R. Feßler, Z. Naturforsch. 8a, 177 [1953].



Es schien daher lohnend, durch Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit bei solchen Molekülen das Konkurrieren von innermolekularer und zwischenmolekularer H-Brücken-Bindung zu verfolgen (welches offenbar stark mit der Art des *o*-Substituenten variiert), indem man aus der Relaxationszeit den Grad ihrer Assoziation bestimmt. Der Zusammenhang zwischen dielektrischer Relaxationszeit und Assoziation wurde bereits früher theoretisch behandelt<sup>4</sup> und ermöglichte dann die Untersuchung der Assoziationsfähigkeit verschiedener Dipolsubstanzen<sup>3,5</sup>. Wenn nämlich das Verhältnis  $\tau/\eta$  von Relaxationszeit  $\tau$  und Viskosität  $\eta$  mit der Konzentration der polaren Moleküle im unpolaren Lösungsmittel ( $CCl_4$ ) innerhalb weniger Prozent bis zur reinen Dipolflüssigkeit unverändert bleibt, so liegt keine Assoziation vor (Beispiel Chlorbenzol in  $CCl_4$ ). Assoziation prägt sich in einem Anstieg von  $\tau/\eta$  mit der Konzentration aus, und unter gewissen Bedingungen lässt sich sogar aus der Zunahme von  $\tau/\eta$  der Assoziationsgrad (mittlere Zähligkeit  $f$  der Komplexe) angeben<sup>4</sup>.

Die Messungen, über die hier berichtet wird, erfolgten in derselben Weise wie in den vorangegangenen Arbeiten<sup>3,5</sup> durch Bestimmung des dielektrischen Verlustes im Meterwellengebiet. Der aus  $\epsilon''$  (wie dort angegeben) ausgerechnete Wert  $\tau$  stellt in definierter Weise einen Mittelwert der Relaxationszeiten der verschiedenen-zähligen Komplexe dar, wenn Assoziation vorliegt, und kann — unter Verzicht auf eine Bestimmung der genauen Form der Dispersions- und Absorptions-Kurve — die Frage nach dem Vorhandensein von Assoziation bereits sicher beantworten.

Als Beispiele *o*-substituierter Phenole wurden (mit Hinzunahme von Eugenol) im wesentlichen diejenigen gewählt, für welche Mecke und Reuter<sup>2</sup> durch DK-messungen in  $CCl_4$ -Lösung bereits die Konzentrationsabhängigkeit des nach Onsager ausgewerteten Dipolmoments bestimmt haben. (Die Reinigung der Substanzen erfolgte in gleicher Weise wie dort angegeben.) Insbesondere diejenigen Moleküle, welche bei jener Untersuchung keine wesentliche Änderung des Dipolmoments zeigten, forderten zu einer Prüfung auf etwa doch vorhandene Assoziation mit Hilfe der empfindlichen Relaxationsmethode heraus.

### 1. *o*-Kresol und *o*-Chlorphenol

Einzig die Phenolderivate mit den *o*-Substituenten  $-CH_3$  und  $-Cl$  waren bei der DK-Untersuchung<sup>2</sup> diejenigen Beispiele, welche einen Anstieg des Dipolmoments mit der Konzentration zeigten und daraufhin bereits auf Assoziation schließen ließen.

In Tab. 1a sind nun die Relaxationszeitmessungen an *o*-Kresol in  $CCl_4$  in gleicher Weise wie früher<sup>3,5</sup> wiedergegeben, und als Ergebnis ist die Abhängigkeit der  $(\tau/\eta)\eta_0$ -Werte vom Molenbruch  $x$  der *o*-Kresolmoleküle der Lösung in Abb. 1 dargestellt ( $\eta_0$  = Viskosität des Lösungsmittels  $CCl_4$ ). Der Grenzwert für unendliche Verdünnung ( $x \rightarrow 0$ ), welcher  $\tau_0 = 1,05 \cdot 10^{-11}$  sec beträgt, ist die Relaxationszeit der nichtassoziierten Einzelmoleküle für die Viskosität  $\eta_0$  des Lösungsmittels  $CCl_4$  bei  $25^\circ C$ .

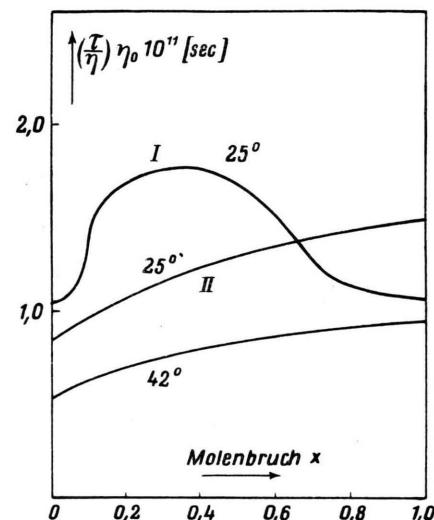


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit von  $(\tau/\eta)\eta_0$  für *o*-Kresol  $25^\circ C$  (I) und für *o*-Chlorphenol bei  $25^\circ$  und  $42^\circ C$  (II) in  $CCl_4$ .

Dieser Wert ist etwas kleiner, als dem Volumen und der Form des Moleküls entsprechen würde (etwa  $1,2 \cdot 10^{-11}$ ; vgl.  $\tau_0 = 1,26 \cdot 10^{-11}$  sec für Chlorbenzol, welches etwa das gleiche Molvolumen hat, unter den gleichen Bedingungen); das deutet auf eine gewisse — vom Molekülrumph unabhängige — Beweglichkeit der OH-Gruppe hin. Bei sehr kleinen Konzentrationen ( $x < 0,05$ ) ändert sich die auf die Viskosität des Lösungsmittels reduzierte Relaxationszeit  $(\tau/\eta)\eta_0$  nur wenig. Dann beginnt (um  $x = 0,1$ ) ein starker Anstieg von  $(\tau/\eta)\eta_0$ , welcher bis zum 1,6-fachen des Anfangswertes führt und damit deutlich Assoziation anzeigt. Der Verlauf ähnelt dem früher<sup>5</sup> bei Phenol gefundenen, welcher nach anfänglichem Konstantbleiben ebenfalls im Gebiet um  $x = 0,1$  allerdings zu einem Ansteigen bis zum 5-fachen des Anfangswertes führte. Das Einsetzen

<sup>4</sup> E. Fischer, Z. Naturforschg. **6a**, 446 [1951].

<sup>5</sup> E. Fischer, Z. Naturforschg. **8a**, 168 [1953].

der Erhöhung erst bei etwas höheren Konzentrationen (Einbuchtung der Kurve für  $x < 0,1$ ) ist hier wie dort auf die anfängliche Bildung von Zweierkomplexen zurückzuführen, in welchen eine spezielle Kompensation der Dipolmomente stattfindet und welche daher in der mittleren Relaxationszeit nicht zum Ausdruck kommen. Der Wiederabfall von  $(\tau/\eta)\eta_0$  für  $x > 0,5$ , der hier ebenso wie bei Phenol und ganz allgemein bei stark assoziierenden Dipolmolekülen auftritt, kann außer Betracht bleiben (er deutet entweder auf eine erhöhte innere Beweglichkeit der über OH-Gruppen zusammengekoppelten höherzählenden Komplexe hin oder auf eine Verkleinerung der Lebensdauer der Komplexe im Falle hoher Zähligkeit)<sup>6</sup>. Der zu Phenol vollständig analoge Verlauf bedeutet, daß *o*-Kresol assoziiert ohne merkliche Störung durch eine H-Brücken-Bindung zur *o*-substituierten  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Die Abschwächung der Assoziation gegenüber Phenol ist nach diesem Befund im wesentlichen durch die sterische Abschirmung der OH-Gruppe durch die  $\text{CH}_3$ -Gruppe bedingt, was auch Mecke und Reuter<sup>2</sup> bei der Diskussion des Anstiegs des Dipolmoments mit der Konzentration annehmen.

Die Messungen an *o*-Chlorphenol (bei 2 Temperaturen  $25^\circ$  und  $42^\circ\text{C}$  ausgeführt, Tab. 1 b) ergeben den ebenfalls in Abb. 1 dargestellten Verlauf von  $(\tau/\eta)\eta_0$ . Interessant ist zunächst der verhältnismäßig kleine Grenzwert  $\tau_0$  ( $x \rightarrow 0$ , Relaxationszeit des Einermoleküls), welcher etwa  $0,85 \cdot 10^{-11}$  sec bei  $25^\circ$  beträgt, während für dieses Molekül (entsprechend Volumen und Form) im Falle starren Dipolmoments ein Wert von  $1,3 \cdot 10^{-11}$  sec erwartet wird. Es zeigt sich also deutlich eine Eigenbeweglichkeit der OH-Gruppe im Molekül trotz der Möglichkeit der Wechselwirkung zum *o*-substituierten Cl-Atom. Der Grenzwert  $\tau_0$  ist sogar eher kleiner (jedenfalls nicht größer) als beim Phenol-Molekül ( $0,93 \cdot 10^{-11}$ ), welches ein kleineres Molekül-Volumen besitzt, d. h. die OH-Gruppe im *o*-Chlorphenol erscheint trotz des *o*-Substituenten (vielleicht sogar durch ihn) eher beweglicher als bei Phenol. Der Wert  $\tau_0$  für  $42^\circ\text{C}$  ( $0,53 \cdot 10^{-11}$  sec) ist im Vergleich zu  $\tau_0$  für  $25^\circ\text{C}$  (Verhältnis 1:1,6) kleiner, als dem Verhältnis  $(\eta/T)_{42^\circ} : (\eta/T)_{25^\circ} = 1,3$  entsprechen würde, d. h. die Eigenbeweglichkeit der OH-Gruppe nimmt mit der Temperatur zu. Von diesen Grenzwerten  $\tau_0$  ausgehend, beginnt dann für  $25^\circ$  und  $42^\circ\text{C}$  bei kleinen

Konzentrationen sofort ein allmäßlicher Anstieg von  $(\tau/\eta)\eta_0$ , welcher — sich verlangsamt — bis zur reinen Flüssigkeit zum etwa 1,6- bis 1,7-fachen des Anfangswertes führt. Es prägt sich darin deutlich eine mit Erhöhen der Konzentration zunehmende Assoziation aus, wenn auch ein Teil des Anstiegs durch eine gleichzeitig mit der Assoziation bedingten Verminderung der Eigenbeweglichkeit der OH-Gruppen in den Komplexen kleiner Zähligkeit bedingt sein kann. Jedenfalls ist der Verlauf von  $(\tau/\eta)\eta_0$  mit der Konzentration wesentlich verschieden von dem für *o*-Kresol gefundenen. Es besteht keine Ähnlichkeit mehr mit Phenol, d. h. das *o*-substituierte Cl-Atom verhindert (im Unterschied zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe des *o*-Kresol-Moleküls) die Assoziationsfähigkeit gegenüber Phenol nicht mehr im wesentlichen nur durch sterische Abschirmung der OH-Gruppe. Diese Verminderung erfolgt jetzt offenbar durch Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe und dem Cl-Atom. Diese Wechselwirkung erweist sich allerdings als verhältnismäßig schwach (so daß es zweifelhaft erscheint, sie als H-Brücke bezeichnen zu dürfen), da sie nach Aussage des Grenzwertes  $\tau_0$  eine Eigenbeweglichkeit der OH-Gruppe im Einermolekül nicht verhindert (evtl. sogar gegenüber Phenol vermehrt) und andererseits in sehr merklichem Ausmaß die konkurrierende zwischenmolekulare H-Brücken-Bindung der OH-Gruppe zuläßt.

Bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Dipolmomente von *o*-Kresol und *o*-Chlorphenol<sup>2</sup> ist noch zu bemerken: Der Verlauf des Momentanstiegs (Krümmung der Kurve) war für *o*-Chlorphenol ähnlich demjenigen von Phenol, derjenige von *o*-Kresol aber nicht. Das Verhältnis war also entgegengesetzt demjenigen der Relaxations-Untersuchung, welche beim Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit von  $(\tau/\eta)\eta_0$  mit dem Ergebnis bei Phenol den von vornherein zu erwartenden Unterschied der Wirkung von  $\text{CH}_3$ - und Cl-Substituenten richtig ergibt. Das zeigt wiederum, daß das mittlere Dipolmoment, falls es eine vorhandene Assoziation bemerkbar machen kann, dies in indirekter Weise (als Folge einer besonderen Vektoraddition der Momente in den Komplexen) ankündigt, während die Relaxationszeit mit ihrer Anzeige des Partikelvolumens in jedem Falle einen direkten Nachweis erbringt.

## 2. Guajakol und Eugenol

Guajakol (*o*-Substituent —  $\text{OCH}_3$ ) hat innerhalb einer Schwankungsbreite von wenigen Prozent ein

<sup>6</sup> E. Fischer, Z. Elektrochem. 53, 16 [1949]; Z. Naturforschg. 5a, 628 [1950] u. 6a, 446 [1951], S. 455.

von der Konzentration in  $\text{CCl}_4$  unabhängiges<sup>2</sup> Dipolmoment (nach Onsager). Mit diesem Beispiel beginnt also die Aufgabe einer schärferen Prüfung auf Assoziation mit Hilfe der Relaxations-Untersuchung.

$x$	$\epsilon'' \cdot 10^2$	$\Delta\epsilon$	$\Delta n^2$	$\eta \cdot 10^2$	$\zeta$	$\tau \cdot 10^{11}$	$(\tau/\eta)\eta_0 \cdot 10^{11}$
1a) o-Kresol in $\text{CCl}_4$ (25 °C); $\epsilon''$ gemessen bei $\nu = 66,10$ MHz.							
→ 0	0,0115	0,0286	0,0032	0,905	1,05	1,05	
0,00908	0,0115	0,0286	0,0032	0,92	0,004	1,08	1,06
0,02742	0,0313	0,0761	0,0096	0,96	0,01	1,11	1,05
0,0448	0,0545	0,1241	0,0160	1,00	0,02	1,19	1,07
0,0877	0,1337	0,2432	0,0304	1,09	0,03	1,47	1,22
0,1218	0,252	0,343	0,046	1,15	0,04	1,96	1,54
0,235	0,741	0,690	0,079	1,46	0,06	2,74	1,70
0,395	1,893	1,201	0,127	2,00	0,08	3,91	1,77
0,597	4,80	2,20	0,180	3,07	0,10	5,15	1,52
0,760	8,19	3,05	0,216	4,89	0,10	6,28	1,16
1,000	17,40	4,45	0,256	7,60	0,10	9,00	1,06
1b) o-Chlorphenol (25 und 42 °C; die mit * bezeichneten Zeilen geben die Werte bei 42 °C an), $\epsilon''$ bei $\nu = 66,10$ MHz.							
→ 0	*			0,905	0,85	0,85	
0,0225	0,0108	0,0366	0,0073	0,740	0,53	0,53	
	*0,0063	0,0343		0,92	0,005	0,88	0,87
0,0492	0,0283	0,0864	0,0156	0,76	0,56	0,55	
	*0,0168	0,0814		0,95	0,01	0,95	0,91
0,0756	0,0481	0,1390	0,0240	0,78	0,61	0,61	
	*0,0299	0,1315		0,98	0,02	0,99	0,91
0,1653	0,1512	0,320	0,047	0,80	0,66	0,61	
	*0,0908	0,304		1,10	0,88	0,04	1,28
0,2566	0,300	0,520		0,88	0,82	0,69	
	*0,181	0,494		1,25	0,05	1,57	1,14
0,515	1,44	1,420		0,98	1,00	0,75	
	*0,809	1,420		1,70	0,09	2,52	1,34
0,765	3,85	2,51		1,30	0,09	1,42	0,81
	*2,08	2,44		2,42	0,10	3,69	1,38
1,00	8,20	3,59		1,70	0,10	2,06	0,90
	*4,15	3,36		3,34	0,10	5,50	1,49
				2,26	0,09	2,92	0,96

Tab. 1. (a, b).

2 a) Guajakol in  $\text{CCl}_4$  (25 °C);  $\epsilon''$  bei  $\nu = 67,07$  MHz.

$x$				$\epsilon'' \cdot 10^2$	$\eta \cdot 10^2$	$\zeta$	
→ 0	0,0617	0,0864	0,0038	0,914	0,01	1,76	1,74
0,02162	0,1276	0,1650	0,0070	0,924	0,02	1,88	1,84
0,0514	0,336	0,395	0,019	0,95	0,05	2,02	1,92
0,1061	0,751	0,825	0,038	0,99	0,08	2,08	1,90
0,286	2,68	2,42	0,055	1,30	0,11	2,40	1,67
0,341	3,49	2,99	0,07	1,43	0,11	2,53	1,60
0,4605	5,83	4,17	0,13	1,90	0,10	3,08	1,55
0,687	15,55	6,38	0,18	2,92	0,09	5,42	1,67

2 b) Eugenol in  $\text{CCl}_4$  (25 °C);  $\epsilon''$  bei  $\nu = 66,00$  MHz.

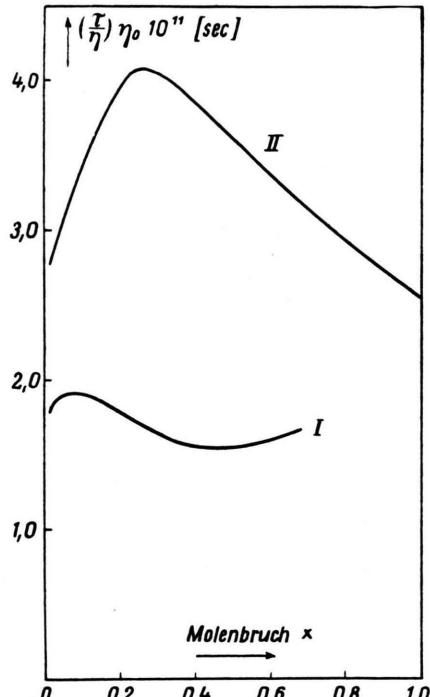
$x$				$\epsilon'' \cdot 10^2$	$\eta \cdot 10^2$	$\zeta$	
→ 0	0,0791	0,0707	0,0633	0,0029	0,905	< 2,6	< 2,6
0,02978	0,304	0,238	0,010	0,92	0,01	2,79	2,74
0,0671	0,835	0,535	0,023	1,05	0,06	3,69	3,18
0,0994	1,444	0,790	0,035	1,12	0,08	4,23	3,41
0,1134	1,782	0,899	0,040	1,15	0,08	4,60	3,54
0,243	5,74	1,930	0,073	1,51	0,09	6,78	4,07
0,4973	17,90	3,735	0,138	2,71	0,10	10,8	3,61
0,743	35,70	5,445	0,189	4,38	0,09	14,9	3,08
1,00	59,5	6,822	0,228	7,10	0,08	20,2	2,58

Tab. 2. (a, b).

Die Meßdaten sind in Tab. 2a angegeben, und der daraus resultierende Verlauf von  $(\tau/\eta)\eta_0$  ist in Abb. 2 dargestellt. Der Grenzwert  $\tau_0$  ( $x \rightarrow 0$ ) ist durch die Messungen nicht besonders genau bestimmbar. (Obere Grenze dieses Wertes etwa  $1,7 \cdot 10^{-11}$  sec, untere Grenze schwer angebbar). Für dieses Molekül sollte sich (entsprechend Volumen und Form) im Falle starren Dipolmoments ein Wert  $\tau_0$  von etwa 1,3 bis  $1,4 \cdot 10^{-11}$  sec ergeben. Eine innere Beweglichkeit der Dipolgruppen im Molekül ist also im

$x$	$\epsilon'' \cdot 10^2$	$\Delta\epsilon$	$\Delta n^2$	$\eta \cdot 10^2$	$\zeta$	$\tau \cdot 10^{11}$	$(\tau/\eta)\eta_0 \cdot 10^{11}$
3 a) Salicylaldehyd in $\text{CCl}_4$ (25 °C); $\epsilon''$ bei $\nu = 66,13$ MHz.							
→ 0	0,0366	0,0767	0,0030	0,905	0,91	0,01	1,16
0,01853	0,1048	0,2010	0,0075	0,92	0,03	1,26	1,24
0,0612	0,363	0,650	0,025	0,94	0,07	1,30	1,25
0,1191	0,850	1,303	0,050	0,98	0,10	1,47	1,36
0,2409	2,260	2,866	0,095	1,08	0,12	1,73	1,45
0,4986	7,585	6,67	0,190	1,43	0,08	2,57	1,63
0,734	16,34	10,20	0,265	1,90	0,07	3,66	1,74
1,00	31,28	14,18	0,35	2,55	0,06	5,11	1,81
3 b) o-Oxyacetophenon in $\text{CCl}_4$ (25 °C); $\epsilon''$ bei $\nu = 61,73$ MHz.							
→ 0	0,0572	0,0807	0,0029	0,905	0,91	0,01	1,87
0,00696	0,1488	0,1962	0,0072	0,92	0,03	1,97	1,94
0,01677	0,445	0,562	0,019	0,94	0,05	2,00	1,93
0,0451	1,044	1,105	0,035	0,98	0,10	2,12	1,96
0,0848	2,997	3,18	0,085	1,14	0,11	2,51	1,99
0,2132	12,26	7,54	0,18	1,63	0,09	3,90	2,17
0,509	25,05	11,34	0,24	2,16	0,07	5,42	2,27
0,742	49,7	15,70	0,29	2,96	0,05	7,90	2,42
3 c) o-Nitrophenol in $\text{CCl}_4$ (25 °C); $\epsilon''$ bei $\nu = 66,09$ MHz.							
→ 0	0,0630	0,1125	0,004	0,905	0,920	0,02	1,34
0,0208	0,1536	0,2595	0,008	0,935	0,04	1,41	1,37
0,0497	0,386	0,627	0,020	0,98	0,07	1,43	1,32
0,1215	1,134	1,554	0,049	1,09	0,10	1,64	1,36
0,2485	3,20	3,308	0,084	1,32	0,11	2,13	1,46
0,376	6,50	5,17	0,12	1,95	0,10	2,79	1,59
3 d) Salicylsäuremethylester in $\text{CCl}_4$ (25 °C); $\epsilon''$ bei $\nu = 66,09$ MHz.							
→ 0	0,0765	0,0965	0,0041	0,905	0,92	0,01	1,93
0,01169	0,276	0,330	0,014	0,95	0,04	2,02	1,92
0,0403	0,625	0,696	0,029	1,01	0,07	2,10	1,88
0,0856	1,075	1,102	0,046	1,08	0,09	2,23	1,87
0,1359	2,44	2,10	0,09	1,27	0,10	2,63	1,88
0,268	4,57	3,28	0,13	1,53	0,10	3,14	1,86
0,420	10,20	5,34	0,19	2,22	0,09	4,33	1,80
1,00	16,67	6,77	0,23	2,92	0,08	5,63	1,75

Tab. 3.

Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit von  $(\tau/\eta)\eta_0$  für Guajakol (I) und Eugenol (II) in  $\text{CCl}_4$  (25 °C).

Gegensatz zu den vorher behandelten Beispielen aus den Meßdaten direkt nicht feststellbar. (Möglichlicherweise wird eine solche innere Beweglichkeit bereits bei extrem kleinen Konzentrationen durch Assoziation eingeschränkt und durch einen bereits erfolgenden Anstieg der Relaxationszeit überdeckt, s. weiter unten.) Der gemessene Verlauf von  $(\tau/\eta)\eta_0$  zeigt bei kleinen Konzentrationen einen — wenn auch nicht beträchtlichen — Anstieg, dem nach einem Maximum ein leichtes Wiederabsinken folgt. Es fällt schwer, aus diesem Verlauf, der eine gewisse Ähnlichkeit mit dem für *o*-Kresol gefundenen hat (in abgeschwächter Form), unmittelbar auf Assoziation zu schließen; denn nur wenn man den  $\tau_0$ -Wert tiefer als  $1,7 \cdot 10^{-11}$  sec annimmt, wird demgegenüber die Erhöhung von  $(\tau/\eta)\eta_0$  größer als 10%, was man etwa als Schwankungsbreite der Werte im Falle nicht vorhandener Assoziation wegen der Unvollkommenheit der Theorie ansetzen muß.

Es wurde daher zur Entscheidung der Frage, ob im Falle der *ortho*-ständigen Gruppen -OH und -O-CH<sub>3</sub> Assoziation stattfinden kann, noch das Molekül Eugenol in Lösung untersucht, welches dieselben Gruppen in *ortho*-Stellung besitzt und dazu noch die Gruppe -CH=CH-CH<sub>3</sub> in *para*-Stellung zur OH-Gruppe.

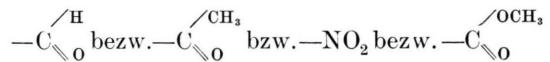
Die für die Relaxationszeit-Messung durchgeführte DK-Messung ergibt für Eugenol ebenfalls ein Dipolmoment ( $\mu = 2,44$  D), das sich mit der Konzentration nur sehr wenig (3%) ändert. Aus den Meßdaten (Tab. 2b) folgt der ebenfalls in Abb. 2 wiedergegebene Verlauf von  $(\tau/\eta)\eta_0$  mit der Konzentration  $x$ . Der Grenzwert  $\tau_0$  ist hier wegen des steilen Anstiegs von  $(\tau/\eta)\eta_0$  im Gebiet kleiner Konzentrationen wiederum nicht genau bestimmbar. Die obere Grenze ( $2,6 \cdot 10^{-11}$  sec) liegt dem Erwartungswert für den Fall starren Dipolmoments in diesem Molekül nahe. Jedenfalls zeigt aber der Verlauf von  $(\tau/\eta)\eta_0$  deutlich, daß Assoziation stattfindet. Der Verlauf hat Ähnlichkeit mit demjenigen bei Phenol und *o*-Kresol bis auf das Ausbleiben der Einbuchtung der Kurve im Gebiet kleiner Konzentrationen, welche bei jenen Molekülen auf Moment-Kompensation in den Zweier-Komplexen zurückgeführt werden konnte. Solch eine Momentenkompensation ist bei der Assoziation von Eugenol unwahrscheinlich, da im Unterschied zu Phenol ein wesentlicher Anteil des Gesamtmomentes des Moleküls neben dem OH-Gruppen-Moment noch in der Gruppe -OCH<sub>3</sub> liegt.

Die an Eugenol festgestellte Fähigkeit der *o*-

ständigen Gruppen -OH und -O-CH<sub>3</sub>, zwischenmolekulare H-Brücken-Bindung zu betätigen, läßt nun einen gewissen Rückschluß auf Guajakol zu. Offenbar beginnt bei diesem Molekül die Assoziation bereits bei sehr kleinen Konzentrationen, und die Relaxationszeit für das nichtassoziierte Einermolekül, der Grenzwert  $\tau_0$ , dürfte tiefer liegen, als die Extrapolation von Konzentrationen  $x > 0,01$  vermuten läßt (möglicherweise Einfluß innermolekularer Beweglichkeit). Da der Verlauf von  $(\tau/\eta)\eta_0$  für Eugenol und (dementsprechend auch) für Guajakol in Analogie zu demjenigen von *o*-Kresol gesetzt werden kann, dürfte eine Wechselwirkung der *o*-ständigen Gruppen OH und OCH<sub>3</sub> nicht besonders ausgeprägt sein, und zwar offenbar wegen der aus der räumlichen Anordnung folgenden verhältnismäßig großen Entfernung zwischen dem H-Atom der -OH-Gruppe und dem O-Atom der -OCH<sub>3</sub>-Gruppe, welches die einsamen Elektronenpaare besitzt. Die Wechselwirkung von - H zu -  $\ddot{\text{O}}-\text{CH}_3$  erscheint schwächer zu sein als zu dem :Cl-Atom im Falle des *o*-Chlorphenol-Moleküls (als Folge des kleineren Atomvolumens des O-Atoms gegenüber dem Cl-Atom), worauf der Verlauf von  $(\tau/\eta)\eta_0$  für *o*-Chlorphenol hinweist, der sich von demjenigen von *o*-Kresol, Guajakol und Eugenol deutlich unterscheidet.

### 3. Salicyl-aldehyd, *o*-Oxyacetophenon, *o*-Nitrophenol und Salicylsäuremethyl-ester

Bei diesen Molekülen besteht die Möglichkeit, daß die zur OH-Gruppe *ortho*-ständigen Gruppen



durch Drehung um die Bindung C—C bzw. C—N ihre O-Atome sehr weitgehend in die Nähe des H-Atoms von OH bringen, während bei den vorigen Beispielen die O- bzw. Cl-Atome einen festen Platz (in größerer Entfernung) unmittelbar am C-Atom des Ringes hatten.

Man wird also von vornherein einen stärkeren Einfluß einer innermolekularen H-Brücke im Sinne der Herabsetzung der Assoziationsneigung erwarten. Die DK-Messung von Mecke und Reuter<sup>2</sup> zeigte ebenso wie bei Guajakol und Eugenol keine ins Gewicht fallende Abhängigkeit des Dipolmoments (nach Onsager) von der Konzentration der Dipolmoleküle in CCl<sub>4</sub>.

Der aus den Meßdaten für Salicylaldehyd (Tab. 3a) resultierende Verlauf von  $(\tau/\eta)\eta_0$  mit der Kon-

zentration ist in Abb. 3 dargestellt. Die Relaxationszeit für das Einzelmolekül, der Grenzwert  $\tau_0 (x \rightarrow 0) = 1,16 \cdot 10^{-11}$  sec, ist ein wenig kleiner, als im Falle eines starren Dipolmoments für dieses Molekül erwartet wird (etwa  $1,3 \cdot 10^{-11}$  sec). Diese Erniedrigung, und damit die innermolekulare Beweglichkeit der Dipolgruppen im Molekül, ist aber wesentlich geringer als bei *o*-Chlorphenol. Der Anstieg von  $(\tau/\eta)\eta_0$ , der stetig bis etwas über das 1,5-fache des Anfangswertes geht, zeigt deutlich eine Assoziation der Moleküle an. Der Verlauf ist ähnlich wie bei *o*-Chlorphenol. Die Möglichkeit zur Ausbildung innermolekularer H-Brücken-Bindung lässt also bei Salicylaldehyd noch in merklichem Grade Assoziation der Moleküle zu.

Etwa dasselbe Bild, nur etwas abgeschwächt (sterische Abschirmung durch  $-\text{CH}_3$ !) im Grad der Assoziationsneigung (Anstieg auf das 1,3-fache), zeigt sich bei *o*-Oxyacetophenon (Tab. 3 b, Abb. 3).

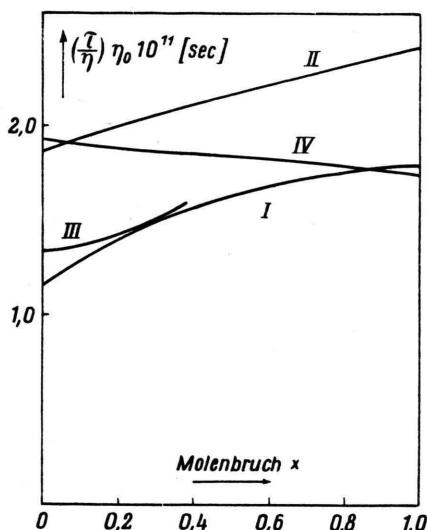


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit von  $(\tau/\eta)\eta_0$  für Salicylaldehyd (I), *o*-Oxyacetophenon (II), *o*-Nitrophenol (III) und Salicylsäuremethylester (IV) in  $\text{CCl}_4$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

Der Grenzwert  $\tau_0 (x \rightarrow 0) = 1,87 \cdot 10^{-11}$  sec lässt keine innermolekulare Beweglichkeit der Dipolgruppen erkennen.

Ebenfalls entspricht der Grenzwert  $\tau_0$  für *o*-Nitrophenol (Tab. 3 c, Abb. 3) einem Molekül dieses Volumens und dieser Form, wenn es höchstens ganz geringe innermolekulare Beweglichkeit der Dipolgruppen aufweist. Langsam mit der Konzentration ansteigend, beginnt sich eine schwache Neigung zur

Assoziation anzuzeigen, etwa in dem Maße wie bei *o*-Oxyacetophenon.

Salicylsäuremethylester (Tab. 3 d, Abb. 3) zeigt einen geringfügigen stetigen Abfall von  $(\tau/\eta)\eta_0$  mit der Konzentration (insgesamt etwa 10% vom Grenzwert  $\tau_0$ ), also die für nichtassoziiierende Substanzen typische angenäherte Konstanz von  $(\tau/\eta)\eta_0$ . Der Grenzwert  $\tau_0$  entspricht einem starren Molekül dieses Volumens und dieser Form. Im Vergleich z. B. zu Salicylaldehyd und *o*-Oxyacetophenon könnte die Unterdrückung der Assoziation beim Salicylsäuremethylester damit zusammenhängen, daß in der Gruppe  $-\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}$  zwei O-Atome zur Betätigung der innermolekularen H-Brücke zur Verfügung stehen.

Der geringfügige Abfall von  $(\tau/\eta)\eta_0$  ist für Salicylsäuremethylester bei nicht vorhandener Assoziation verständlich. Denn der Proportionalitätsfaktor zwischen makroskopischer Viskosität  $\eta$  und der für die Größe der Relaxationszeit maßgebenden mikroskopischen Viskosität ist nicht konstant, wie hier zunächst in erster Näherung vorausgesetzt wurde, sondern hängt von der Größe der Moleküle ab. Bei kleinen Konzentrationen, d. h. für die Rotation der größeren Salicylsäureestermoleküle in der Umgebung der kleineren  $\text{CCl}_4$ -Moleküle, ist der Faktor größer als für hohe Konzentrationen und für die reine Dipolflüssigkeit (d. h. für die Rotation der Dipolmoleküle in der Umgebung gleich großer Moleküle). Man könnte diese Korrektur berücksichtigen, welche kürzlich<sup>7,8</sup> theoretisch und experimentell besonders untersucht wurde, und für die hier untersuchten Beispiele (ebenso wie die früher behandelten) den Verlauf von  $(\tau/\eta)\eta_0$  bezeichnen, der erwartet wird unter der Voraussetzung, daß keine Assoziation vorliegt. Bei den Beispielen dieser Arbeit würde sich in jedem Falle ein Abfall von  $(\tau/\eta)\eta_0$  um wenige Prozent an Stelle der Konstanz ergeben. Die hier gefundenen Erhöhungen von  $(\tau/\eta)\eta_0$  sind also sicher auf Assoziation zurückzuführen.

Insgesamt zeigt unsere Untersuchung, daß es mit Hilfe der Relaxationszeit-Messungen möglich ist, die feinen Abstufungen in der Assoziationsfähigkeit deutlich festzustellen, welche durch den Einfluß der zur OH-Gruppe in *ortho*-Stellung befindlichen Substituenten z. Tl. durch Betätigung innermolekularer H-Brücken-Bindung erfolgen.

<sup>7</sup> A. Gierer u. K. Wirtz, Z. Naturforschg. 8a, 532 [1953].

<sup>8</sup> H. Hase, Z. Naturforschg. 8a, 659 [1953].