

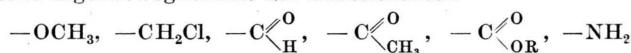
Über die rotatorische Beweglichkeit substituierter polarer Gruppen am Benzol

Von ERICH FISCHER

Aus dem Institut für allgemeine Physik der Universität Ankara

(Z. Naturforsch. 9a, 909—912 [1954]; eingegangen am 12. August 1954)

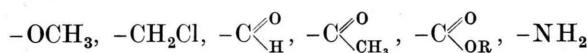
Die rotatorische Eigenbeweglichkeit der Substituenten



am Benzolring wird durch Messung der effektiven dielektrischen Relaxationszeit untersucht. Im Falle von Substitution zweier Gruppen in *p*-, *m*- oder *o*-Stellung wird z. Tl. gegenseitige Beeinflussung festgestellt; dabei kommt u. a. die Gleichsinnigkeit der mesomeren Wirkung von Methoxy- und Amino-Gruppe zum Ausdruck.

Die Untersuchung der rotatorischen Beweglichkeit substituierter polarer Gruppen am Benzol mit der Methode der dielektrischen Relaxation — begonnen¹ an den Beispielen *p*-Xylylenchlorid bzw. -bromid — wurde später² systematisch auf eine Reihe weiterer Substituenten ausgedehnt. Die dabei am Anisolmolekül beobachtete beträchtliche Eigenbeweglichkeit der Methoxy-Gruppe $-\text{OCH}_3$ haben kürzlich Hase und Klages³ an einer Reihe von Derivaten des Benzols, Diphenyls und Quaternary-phenyls besonders eingehend verfolgt. Es sei hier kurz berichtet* über Resultate einer dazu gleichzeitigen Weiterführung unserer früheren Arbeiten, welche neben zweien der Beispiele von Hase und Klages (im Unterschied dazu in Benzol an Stelle CCl_4 als Lösungsmittel) noch Benzolderivate mit anderen Substituenten umfaßt.

Untersucht wurde die rotatorische Beweglichkeit der Substituenten



um ihre zum C_{ar} -Atom des Benzols gerichtete „Einfach-Bindung“ (im Sinne der kovalenten Strukturformel), und zwar wählten wir Benzolderivate, welche entweder nur einen, bevorzugt aber zwei gleiche dieser Substituenten und schließlich auch zwei verschiedene Substituenten enthielten. Eine Einschränkung der Drehbarkeit sollte sich in der Relaxationszeit bemerkbar machen, wenn π -Elektronen der substituierten Gruppen

an der Konjugation im Benzolring teilnehmen und damit der Bindung zum Benzol teilweise den Charakter einer Doppelbindung geben. Damit man aus der gemessenen effektiven Relaxationszeit eines Moleküls die rotatorische Beweglichkeit seiner polaren Gruppe beurteilen kann, ist die Kenntnis des Winkels α zwischen der Richtung des Moments μ_1 des einfach substituierten Moleküls und der möglichen Drehachse des Substituenten notwendig, d. h. der Aufteilung in molekülfeste Momentkomponente $\mu_f = \mu_1 \cos \alpha$ parallel zur Drehachse und (möglicherweise) bewegliche Komponente $\mu_r = \mu_1 \sin \alpha$ senkrecht dazu. (In einer Anzahl der untersuchten Fälle sind für diesen Winkel nicht nur in den Bindungen lokalisierte Momente sondern auch mesomere Effekte und Momentbeiträge einsamer Elektronenpaare bestimmend.) Die Abschätzung von α kann auf Grund der Momentwerte von Molekülen erfolgen, welche zur betreffenden gewinkelten Gruppe noch einen nicht-gewinkelten polaren Substituenten in *p*- oder *m*-Stellung besitzen, und wir haben dabei solche Moleküle bevorzugt, deren Momentwerte nicht durch weitere mesomere Wirkung infolge der Substitution beeinflußt sein dürften (Bevorzugung von Substitution der Gruppe $-\text{CH}_3$, weil nach neueren Berechnungen⁴ und nach den Momentwerten von Toluolderivaten die Polarität im wesentlichen in der Gruppe $\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$ lokalisiert ist). Dadurch erhält man insbesondere für den Substituenten

¹ E. Fischer, Phys. Z. **39**, 845 [1938]; E. Fischer u. F. C. Frank, Phys. Z. **40**, 345 [1939]; L. D'Or u. J. Henrion, Phys. Z. **38**, 426 [1937].

² E. Fischer, Z. Naturforsch. **4a**, 707 [1949].

³ H. Hase, Z. Naturforsch. **8a**, 695 [1953]; G. Klages, Z. Naturforsch. **9a**, 364 [1954].

* Eine ausführliche Veröffentlichung wird in den Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara erfolgen.

⁴ C. A. Coulson u. V. A. Crawford, J. Chem. Soc. **1953**, 2052; V. A. Crawford, ebenda **1953**, 2058.



$-\text{NH}_2$ (Anilin) im Unterschied zu dem bisherigen Literaturwert⁵ (40°) einen Wert α von etwa⁶ 60° , während die sonstigen α -Werte in Spalte 2 der Tab. 1 den bisherigen Literaturwerten^{5,3} sich im wesentlichen anschließen.

Für die untersuchten Moleküle (Spalte 1, Tab. 1) haben wir zunächst unter der Annahme, daß ihre Momente in ihnen starr festliegen und ihre Form durch ein Ellipsoid angenähert werden kann, die effektiven Relaxationszeiten τ_{starr} (Spalte 3) berechnet, und zwar ergeben sich Relativwerte τ_{starr} aus 2 bzw. 3 den Drehungen um die Ellipsoidachsen zugeordneten Einzel-Relaxationszeiten τ_{fi} durch das Berechnungsverfahren von Budó, Fischer und Miyamoto⁷ nach der Perrinschen Theorie⁸, während die Absolutwerte an den gemessenen τ -Wert für Chlorbenzol in Benzol (25°C) angeschlossen wurden. Außerdem wurde ähnlich wie bei Hase und Klages³ eine gewisse Zunahme von $\eta_{\text{mikro}}/\eta_{\text{makro}}$ mit dem Verhältnis V_D/V_L (Volumen von Dipol- und Lösungsmittel-Molekül) und mit der Form des Dipolmoleküls berücksichtigt.

Molekül	α	τ_{starr}	$\tau_{(\text{eff})}$	τ_r	τ_g
Anisol p -{ } Dimethoxy-Benzol	65°	0,96	0,73	0,64	0,44
	65°	1,42	0,69	0,69	0,41
	65°	1,3	1,09	1,08	0,86
Benzylchlorid p -Xylylenchlorid	60°	1,10	0,96	0,85	0,63
	60°	1,56	0,49	0,49	0,27
Acetophenon i. C_6H_5 i. CCl_4	50°	1,12	1,18		
Benzaldehyd i. C_6H_5 i. CCl_4	37°	0,94	1,06		
Terephthalaldehyd	37°	1,19	1,35		
Methylbenzoat i. C_6H_5 i. CCl_4	65°	1,26 1,56 1,48	1,05 1,29 1,11	0,9 1,1 0,9	0,7 0,8 0,7
Äthylbenzoat					
Terephthals. i. C_6H_5 Methylester i. CCl_4 Phthalsäure-Äthylester		2,24 2,77 2,7	1,45 1,81 1,70	1,45 1,81 1,3	0,9 1,1 0,9
Anilin p -{ } Anisidin m -{ }	60° $60/65^\circ$	0,78 1,08 1,05 1,29	0,3 0,55 0,63 0,90		$< 0,14$ $\tau_{\text{ber}} = \begin{cases} 0,40 \pm 0,10 \\ 0,62 \pm 0,08 \\ 0,50 \pm 0,08 \end{cases}$

τ -Werte in 10^{-11} sec

Tab. 1. Analyse der Relaxationszeiten von Benzol-Derivaten (verdünnt in Benzol bei 25°C , in einigen Fällen auch in CCl_4).

Ist nun der durch den dielektrischen Verlust bei längeren Wellen gemessene $\tau_{(\text{eff})}$ -Wert (Sp. 4) kleiner als der berechnete Wert τ_{starr} , so wird das darauf zurückgeführt, daß die zur Drehachse senkrechte Momentkomponente μ_r der Gruppe Eigen-

⁵ O. Fuchs u. K. L. Wolf, Hand- u. Jahrbuch d. Chem. Phys. Bd. 6, I, S. 365 (1935).

⁶ Vgl. E. Fischer, Z. Naturforschg. 9a, 904 [1954].

beweglichkeit aufweist mit einer gegenüber τ_{starr} verkleinerten Relaxationszeit τ_r . Diese setzt sich aus einer Relaxationszeit τ_g für die Drehung der Gruppe um ihre Achse und aus einer Relaxationszeit τ_f für Drehungen senkrecht dazu (mit dem ganzen Molekül) nach der Formel⁹ $2/\tau_r = 1/\tau_f + 1/\tau_g$ zusammen. Ist die Aufteilung des Gesamt-moments μ des Moleküls in eine feste (μ_f) und eine oder mehrere bewegliche Komponenten (μ_{ri}) bekannt (für freie Drehbarkeit ist $\mu^2 = \mu_f^2 + \sum \mu_{ri}^2$), so gilt für die gemessene effektive Relaxationszeit $\tau_{(\text{eff})} = (\mu_f^2 \tau_f + \sum \mu_{ri}^2 \tau_{ri}) / \mu^2$. Im Falle von nur einer oder von zwei gleichen Gruppen im Molekül läßt sich dann τ_r (Sp. 5) aus der Differenz $\tau_{\text{starr}} - \tau_{(\text{eff})}$ bestimmen und nach der Beziehung $1/\tau_r = 1/\tau_f + 1/\tau_g$ auch die Relaxationszeit τ_g (Sp. 6) für die Drehung der Gruppe um ihre Achse, durch welche ihre Beweglichkeit $D_g = 1/2\tau_g$ gekennzeichnet ist.

Aus den Messungen an Anisol und *p*-Dimethoxy-Benzol (sehr verdünnt in Benzol gelöst) resultieren τ_g -Werte für die Drehung der $-\text{OCH}_3$ -Gruppe, die innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen (der Wert aus *p*-Dimethoxy-Benzol ist der genauere). Unter sich etwa gleiche Werte für beide Moleküle erhalten auch Hase und Klages³ im Lösungsmittel CCl_4 . Der etwas kleinere Absolutwert in Benzol gegenüber CCl_4 entspricht dem etwa 20-proz. Unterschied der Relaxationszeiten starrer Moleküle in den beiden Lösungsmitteln. Der τ_g -Wert $0,42 \cdot 10^{-11}$ sec ist nur wenig größer, als einer frei beweglichen Gruppe dieses Volumens entsprechen sollte (etwa $0,3 \cdot 10^{-11}$), d. h. die Teilnahme der einsamen Elektronen der Methoxy-Gruppe an der Konjugation im Benzol und ein damit bedingter Doppelbindungscharakter für $\text{O}-\text{C}_{\text{ar}}$ dürfte nur schwach ausgeprägt sein. Demgegenüber ist aber der aus der Messung an *m*-Dimethoxy-Benzol folgende τ_g -Wert etwa doppelt so groß, was Hase und Klages³ auch bei Lösung in CCl_4 finden. Es handelt sich also um einen für das Molekül charakteristischen *m*-Effekt; die schwache π -Elektronen-Verschiebung von der Gruppe zum Benzolring, welche bei einfacher Substitution von $-\text{OCH}_3$ sich bekanntlich nach der *o*- und *p*-Stellung hin lokalisiert, wird offenbar durch eine zweite Substitution in *m*-Stellung in der Weise beeinflußt,

⁷ A. Budó, E. Fischer u. S. Miyamoto, Phys. Z. 40, 337 [1939].

⁸ F. Perrin, J. Phys. Radium (7) 5, 497 [1934].

⁹ A. Budó, Phys. Z. 39, 706 [1938].

daß der ursprünglich schwache Doppelbindungscharakter von $C_{ar}-O$ wesentlich verstärkt wird. Die Dipolmomente der Benzol- und Diphenyl-Derivate mit zwei *m*-ständigen Methoxy-Gruppen geben bereits einen gewissen Hinweis auf diese gegenseitige Beeinflussung (vgl. die zitierte* ausführliche Mitt.).

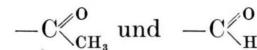
Die frühere Beobachtung² einer diesem *m*-Effekt der Methoxy-Gruppe entgegengesetzten Wirkung — im Falle zweier CH_2Cl -Gruppen in *p*-Stellung (p-Xylylenchlorid) — wurde in die Tab. mit aufgenommen und wie oben ausgewertet. Während der τ_g -Wert $0,27 \cdot 10^{-11}$ sec recht genau einer freien Drehbarkeit der *p*-ständigen Gruppen entspricht, wenn man ihren Volumina Rechnung trägt, ergibt sich im Falle einfacher Substitution (Benzylchlorid) ein wesentlich höherer τ_g -Wert. Die Beweglichkeit der einfach substituierten Gruppe $-CH_2Cl$ muß also eingeschränkt sein, etwa dadurch, daß infolge Überkonjugation die Bindung $C_{al}-C_{ar}$ etwas Doppelbindungscharakter besitzt oder das Durchdrehen des Cl-Atoms der Gruppe durch die Ringebene sterisch etwas behindert wird. Demgegenüber kann die Verkleinerung von τ_g bei *p*-Substitution zweier Gruppen zweierlei bedeuten: Entweder eine direkte gegenseitige Kompensation der die Rotationssymmetrie der Bindung $C_{al}-C_{ar}$ einschränkenden Wirkung durch die *p*-Stellung der Gruppen und damit Annäherung an den Zustand freier Drehbarkeit, oder auch eine gewisse Festlegung der Momente der Gruppen in der *trans*-Stellung mit einer dadurch bedingten Verringerung von τ_r nach einem Modell von Budó¹⁰. Der Momentwert von *p*-Xylylenchlorid zeigt jedoch nicht die im Falle von Bevorzugung der *trans*-Stellung zu erwartende starke Abweichung von dem für freie Drehbarkeit errechneten Wert.

Die folgenden Beispiele von Molekülen mit einfacher oder doppelter (*p*.) Substitution der Gruppen $-C\begin{smallmatrix} \swarrow \\ CH_3 \end{smallmatrix}^O$ und $-C\begin{smallmatrix} \swarrow \\ H \end{smallmatrix}^O$ lassen keine Verminderung von $\tau(\text{eff})$ gegenüber τ_{starr} und damit keine Eigenbeweglichkeit der Gruppen erkennen. Die gemessenen $\tau(\text{eff})$ -Werte liegen sogar etwas über den Werten τ_{starr} . Das kann daher röhren, daß bei diesen Molekülen bereits bei kleinen Konzentrationen Assoziation einsetzt und dadurch die

Bestimmung von $\tau(\text{eff})$ durch Extrapolation nach der Konzentration Null mit einer größeren Unsicherheit behaftet ist. Um der in diesen Fällen auch möglichen Vergrößerung von $\tau(\text{eff})$ durch Bildung von π -Komplexen mit dem Lösungsmittel Benzol zu entgehen, wurden auch die in der Tab. verzeichneten Messungen für Acetophenon¹¹ und Benzaldehyd im Lösungsmittel CCl_4 herangezogen. Auch diese geben — bis auf eine geringe Andeutung bei Acetophenon — keinen sicheren Hinweis auf eine Eigenbeweglichkeit. Es dürfte demnach für beide Gruppen die Beweglichkeit stark eingeschränkt sein als Folge der Beteiligung der mesomeren Grenzstrukturen



Unter den nächsten Beispielen (Substituent $-C\begin{smallmatrix} \swarrow \\ OR \end{smallmatrix}^O$) läßt sich bereits im Falle einfacher Substitution (Methyl- bzw. Äthylbenzoat) eine gewisse Verminderung von $\tau(\text{eff})$ gegen τ_{starr} und damit eine Eigenbeweglichkeit der Gruppe bemerken. Der im Vergleich zur Methoxy-Gruppe von Anisol größere τ_g -Wert ist einmal die Folge des größeren Volumens der Ester-Gruppe. Außerdem dürfte aber die Beweglichkeit um die Bindung $C_{al}-C_{ar}$ ebenso oder nahezu ebenso eingeschränkt sein wie bei den Gruppen



und die Beweglichkeit der Ester-Gruppe im wesentlichen in der Beweglichkeit von $-OR$ innerhalb der Gruppe bestehen. D. h. das mittlere Moment $\mu_r = \mu_1 \sin \alpha$ (senkrecht zur Achse $C_{al}-C_{ar}$), für dessen Gesamtbeweglichkeit wir τ_r und τ_g auswerten, wäre noch zu zerlegen in einen Anteil, dem etwa die Relaxationszeit des starren Moleküls zuzuordnen ist, und in einen Anteil, dem eine Relaxationszeit τ_g entspricht, welche kleiner als der angegebene Wert ist. Zu einer solchen Beschreibung gelangt auch Whiffen¹², indem er für Äthylbenzoat die Abweichung der Frequenzabhängigkeit von ε'' im cm-Wellengebiet von dem für eine einzige Relaxationszeit gültigen Verlauf analysiert. — Bei *p*-Substitution zweier Methylat-Gruppen (Terephthalsäure-Methylester) finden wir ebenfalls eine Verminderung von $\tau(\text{eff})$ gegen τ_{starr} , welche Eigenbeweglichkeit der *p*-ständigen Grup-

¹⁰ A. Budó, J. Chem. Phys. **17**, 686 [1949].

¹¹ E. Fischer u. R. Feßler, Z. Naturforsch. **8a**, 166 [1953].

¹² H. Whiffen, Trans. Faraday Soc. **46**, 130 [1950].

pen bedeutet. Die Änderung des τ_g -Wertes gegenüber dem Fall einfacher Substitution (in Richtung einer Erhöhung von τ_g im Sinne einer weiteren Einschränkung der Beweglichkeit) ist noch nicht ausgesprochen außerhalb der Fehlergrenzen von Messung und Auswertung. Dasselbe Bild gibt eine Untersuchung für diese Substanz und für Methylbenzoat im Lösungsmittel CCl_4 , wo dementsprechend alle $\tau(\text{eff})$ -Werte durchweg um etwa 20% höher liegen. — Auffälligerweise zeigt sich auch bei *o*-Stellung zweier Äthylat-Gruppen (Phthalsäure-Äthylester) eine beachtliche Differenz $\tau_{\text{starr}} - \tau(\text{eff})_{\text{gem.}}$, d. h. Wechselwirkung der eng benachbarten Gruppen führt nicht zu einer starren Festklemmung der Gruppenmomente. Der τ_g -Wert liegt nahe den Werten für Methylat- und Äthylat-Gruppe bei Einfach-Substitution oder bei zweifacher Substitution in *p*-Stellung. Das Ergebnis erscheint verständlicher, wenn man wieder bedenkt, daß die Eigenbeweglichkeit weniger in der Drehung des Substituenten um die Bindung $\text{C}_{\text{al}} - \text{C}_{\text{ar}}$ besteht, sondern im wesentlichen innerhalb des Substituenten erfolgen dürfte (Beweglichkeit der Gruppe —OR). Versucht man, ein stereometrisches Modell aufzustellen, das sowohl den Wert des Dipolmoments als auch den verhältnismäßig kleinen $\tau(\text{eff})$ -Wert von Phthalsäure-Äthylester erklärt, so wird die Annahme nahegelegt, daß die beiden Gruppen $-\text{C}^0_{\text{OR}}$ als Ganzes eine gegenseitige *cis*-Stellung bevorzugen, die beiden in ihnen enthaltenen —OR-Momente jedoch eine gegenseitige *trans*-Lage (wodurch der Beitrag dieser Teilmomente zur effektiven Relaxationszeit nach dem Modell von Budó¹⁰ besonders klein ausfallen würde).

p-, *o*- und *m*-Anisidin wurden untersucht, um gegebenenfalls die gegenseitige Beeinflussung von zwei verschiedenen Substituenten, —OCH₃ und —NH₂, in den verschiedenen Stellungen am Benzolring zu verfolgen. Für die Amino- und die Methoxy-Gruppe gehen nach allgemeiner Ansicht Mesomerie-Effekte in der gleichen Richtung (π -Elek-

tronen-Verschiebung in die *o*- und *p*-Stellung). Eine Aussage aus den für die Anisidine gemessenen $\tau(\text{eff})$ -Werten erhält man nun folgendermaßen: Wir übernehmen den τ_g -Wert $0,42 \cdot 10^{-11}$ für die Methoxy-Gruppe aus der Messung an Anisol und *p*-Dimethoxy-Benzol (also der schwachen Rotationsbehinderung der Gruppe in diesen Molekülen entsprechend) und für die Amino-Gruppe den (oberen Grenz-) Wert τ_g , der aus einer Neubestimmung⁶ an Anilin folgt. Damit berechnen wir die zu erwartenden Relaxationszeiten $\tau_{\text{ber.}}$ für die Anisidine, also unter der Voraussetzung, daß die Gruppen an ihnen dieselbe Beweglichkeit haben wie in jenen Molekülen. Diese Werte, welche infolge der großen Beweglichkeiten der beiden Gruppen klein sind, haben wir mit den Fehlergrenzen der Abschätzung in Sp. 5/6 angegeben. Die gemessenen Werte $\tau(\text{eff})$ für *p*- und *o*-Anisidin entsprechen nun gut dieser Erwartung, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß für kleinere τ -Werte der prozentuale Meßfehler größer wird (Fehlergrenze $0,07 \cdot 10^{-11}$ für *p*-Anisidin), zumal man — um einer möglichen Assoziation der Anisidine zu entgehen — bei sehr kleinen Konzentrationen messen muß. Aus dem Meßresultat läßt sich für die *p*-ständigen Gruppen —OCH₃ und —NH₂ keine stark ausgeprägte (die Beweglichkeit gegenüber den einfach substituierten Gruppen einschränkende) Wechselwirkung feststellen, was dem Ergebnis für zwei Methoxy-Gruppen in *p*-Stellung entspricht. Bemerkenswert ist, daß auch das Ergebnis für die *o*-Stellung der Gruppen —OCH₃ und —NH₂ dem Befund für *o*-Dimethoxy-Benzol³ ganz analog ist. Für *m*-Anisidin dagegen mißt man einen $\tau(\text{eff})$ -Wert, der außerhalb der Fehlergrenze weit über dem unter der Voraussetzung unveränderter Drehbarkeit der Gruppen abgeschätzten Wert $\tau_{\text{ber.}}$ liegt. Man findet also zwischen den Gruppen —OCH₃ und —NH₂ wieder denselben *m*-Effekt wie zwischen zwei —OCH₃-Gruppen. Darin kommt die Gleichsinnigkeit der mesomeren Wirkung der Methoxy- und der Amino-Gruppe am Benzolring deutlich zum Ausdruck.