

Über die innermolekulare Beweglichkeit von Aminen*

VON HELMUT KRAMER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz
(Z. Naturforsch. 15 a, 66—73 [1960]; eingegangen am 2. November 1959)

Durch Absorptionsmessungen mit Meter-, 1,5 cm- und 7 mm-Wellen wird die bekannte Relaxationszeitverkürzung bei primären Aminen bestätigt. Dabei wird die Absorption in zwei Anteile, in Form von DEBYE-Kurven, zerlegt, von denen der eine von der Eigenbeweglichkeit der Aminogruppe und der andere von der des Gesamtmoleküls herrühren dürfte. Ein Vergleich der Absorptionsanteile der Gruppen zeigt, daß das Verhalten von aliphatischen Aminen (Cyclohexylamin, tert. Butylamin) durch die Vorstellungen von BUDÓ über frei drehbare Gruppen beschrieben werden kann, da die Beweglichkeit der Gruppe bei diesen Molekülen annähernd gleich groß ist. Bei aromatischen Aminen dagegen ergibt sich eine dem Doppelbindungscharakter der CN-Bindung zunächst widersprechende, ungefähr doppelt so große Beweglichkeit. Andererseits muß aus Messungen an Benzidin und *m*-Tolidin auf eine teilweise Festlegung der Gruppe geschlossen werden.

Der Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Aminen wird auch bei sekundären Aminen vom Typ R—NH—R beobachtet. Während man bei Dicyclohexylamin die beiden Absorptionsanteile noch mit einer Drehung von Molekülteilen in Verbindung bringen kann, ist dies bei Diphenylamin nicht mehr möglich. Letzteres zeigt eine sehr hohe Gruppenbeweglichkeit, die mit der des Anilins vergleichbar ist. Das Verhalten der aromatischen Amine wird mit einer nicht auf Drehung von Gruppen beruhenden Protonenbeweglichkeit gedeutet.

Seit einigen Jahren¹ ist aus der Dämpfung von Meterwellen bekannt, daß in verdünnter Lösung Moleküle, wie Anilin, α -Naphthylamin und auch Diphenylamin, eine kleinere effektive dielektrische Relaxationszeit besitzen als für ebenso große starre Moleküle zu erwarten wäre. Diese Relaxationszeitverkürzung wird z. B. bei primären Aminen mit einer eigenen Orientierungsmöglichkeit der NH₂-Gruppe in Verbindung gebracht, wodurch die Komponente des Dipols senkrecht zur CN-Bindungsachse sich mit verminderter Behinderung einstellen kann. Versuche, aus diesen τ_{eff} -Messungen allein eine Relaxationszeitverteilung zu ermitteln², sind auf Annahmen über die Molekülform und -größe sowie über den Winkel zwischen Moment und CN-Bindung angewiesen und bedürfen daher einer Überprüfung durch Messungen im Mikrowellenbereich.

Im folgenden sollte nun durch zusätzliche Dämpfungsmessungen bei 1,5 cm und 7 mm Wellenlänge, d. h. in unmittelbarer Nähe der Absorptionsmaxima, die Form der Kurve angenähert erfaßt werden, um daraus die interessierenden molekularen Parameter zu ermitteln, wobei gleichzeitig überprüft werden sollte, ob das bisher verwandte Molekülmodell zu-

treffend ist³. Ähnlich geformte starre Moleküle werden dabei zum Vergleich herangezogen.

1. Durchführung der Messungen und Meßergebnisse

Aus den dielektrischen Verlusten verdünnter Lösungen bei Meterwellen ($\lambda = 3,20 \text{ m}$)⁴, d. h. am langwelligen Ende des Absorptionsgebiets, die wie in früheren Arbeiten⁵ mit einer kalorisch-dilatatorischen Methode gemessen wurden, läßt sich die effektive Relaxationszeit τ_{eff} nach

$$\Delta\epsilon'' = (\Delta\epsilon_0 - \Delta n^2) \omega \tau_{\text{eff}} \quad (1)$$

berechnen, wobei $\Delta\epsilon_0$ die Differenz zwischen der statischen Dielektrizitätskonstanten von Lösung und Lösungsmittel und Δn^2 die entsprechende Differenz der Quadrate der Brechungsindizes (Na—D-Linie) sind. $\Delta\epsilon_0$ wird mit einer SCHERING-Brücke (ROHDE und SCHWARZ, VKB) bei 50 kHz unter Anwendung einer Substitutionsmethode⁶ mit einer Genauigkeit von 1% ermittelt. Die Brechungsindizes sind mit einem ABBÉ-Refraktometer bestimmt worden.

Im Mikrowellengebiet ist die spezifische Dämp-

* Eine Kurzmitteilung erfolgte bereits auf der Physiker-tagung in Essen, 1958 (Phys. Verh. 9, 115 [1958]).

¹ E. FISCHER, Z. Naturforsch. 4 a, 707 [1949] und 9 a, 904 [1954].

² E. FISCHER, Z. Naturforsch. 9 a, 909 [1954]; E. FISCHER u. M. ERGUN, Z. Naturforsch. 12 a, 241 [1957].

³ s. auch: G. KLAGES, F. HUFNAGEL u. H. KRAMER, Arch. Sci., Genf 12, 14 (fasc. spéc.) [1959].

⁴ Für die Ausführung dieser Messungen sei R. LANGPAPE sehr gedankt.

⁵ E. FISCHER u. F. C. FRANK, Phys. Z. 40, 345 [1939]. — H. HASE, Z. Naturforsch. 8 a, 695 [1953].

⁶ G. KLAGES u. E. KLÖPPING, Z. Elektrochem. 57, 369 [1953].



fungsgröße $\Delta\epsilon''/x$ (x : Molenbruch) bei 1,565 cm und 7,10 mm gemessen worden. Die bei der längeren Wellenlänge benutzte Apparatur ist ein Mikrowelleninterferometer, mit dem die Dämpfungsänderung einer Lösung gegenüber dem Lösungsmittel durch Kompensation der zusätzlichen Phasenschiebung und Absorption in einem Vergleichszweig bestimmt wird⁷.

Bei 7 mm Wellenlänge wird $\Delta\epsilon''/x$, wie bereits früher beschrieben⁸, aus der durchtretenden Leistung ermittelt, während ein schrägliegender Hohlleiter mit der zu untersuchenden Lösung aufgefüllt wird, wobei die Genauigkeit besser als 2% ist.

Die gemessenen Dipolsubstanzen wurden von den Firmen Merck, Fluka, Roth und Dr. Schuchardt im höchst möglichen Reinheitsgrad bezogen. Einige Präparate sind freundlicherweise vom Organisch-Chem. Institut besonders angefertigt worden. Alle nicht reinst oder p. A. vorliegenden Substanzen wurden durch Destillation, teils unter Vakuum, oder durch mehrfaches Umkristallisieren weiter gereinigt. Die flüssigen Amine sind getrocknet und vor jeder Messung neu destilliert worden.

Als Lösungsmittel dienten Benzol (reinst, thiopenfrei, Merck), Tetrachlorkohlenstoff (p. A. Merck) und *n*-Heptan (Ruhrchemie Oberhausen). Benzol wurde über Natrium getrocknet, da sonst, besonders bei primären aliphatischen Aminen, eine Assoziation mit dem Restwasser festzustellen war, die bei kleinen Konzentrationen die Meßwerte bis 10% verfälschen konnte.

In Tab. 1 sind die Meßwerte der zu diskutierenden Aminoverbindungen und der zum Vergleich herangezogenen starren Moleküle wiedergegeben. Die Mikrowellenwerte wurden aus mindestens drei Konzentrationen bis ca. 3 Mol-% ermittelt und, soweit die Absorption nicht dem Molenbruch x proportional war, auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Für fast alle Substanzen lagen diese Abweichungen jedoch innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen, nur bei den kleineren primären aliphatischen Aminen ergaben sich Konzentrationsabhängigkeiten bis 6%. Die *m*-Wellenabsorption mußte aus experimentellen Gründen bei 25° gemessen werden, da sonst Schwierigkeiten beim Konstanthalten der Temperatur entstanden, weshalb das so ermittelte τ_{eff} auf 20° umgerechnet wurde.

Am Chlorbenzol, einem starren Molekül, dessen

dielektrisches Verhalten sich nach der DEBYESchen Gleichung

$$\frac{\Delta\epsilon''}{\Delta\epsilon_0 - \Delta\epsilon_\infty} = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2)$$

($\Delta\epsilon_\infty$: Unterschied der DK von Lösung und Lösungsmittel am kurzwelligen Ende des Absorptionsgebiets) durch eine einzige Relaxationszeit beschreiben läßt, sind Mikrowellenwerte mit Literaturangaben verglichen⁹⁻¹². Abb. 1 zeigt die Meßwerte ver-

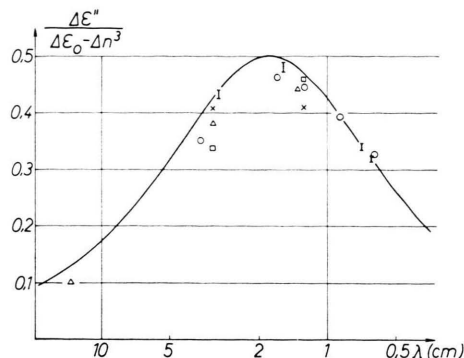


Abb. 1. Mikrowellenabsorptionswerte aus verdünnten Lösungen von Chlorbenzol in Benzol bei 20 °C.

□: WHIFFEN und THOMPSON⁹, △: BERGMANN¹²,
 ×: CRIPWELL und SUTHERLAND¹⁰, I: Eigene Ergebnisse,
 ○: WHIFFEN¹¹.

schiedener Autoren zusammen mit denen der Tab. 1 und Meßpunkten bei 3,06 cm ($\Delta\epsilon''/x = 1,52 \pm 0,03$) und 6,45 mm Wellenlänge ($\Delta\epsilon''/x = 1,12 \pm 0,02$). Der letzte Wert wurde mit einem anderen Klystron nach der Auffüllungsmethode⁸ gewonnen. Aufgetragen sind die reduzierten Absorptionsgrößen $\Delta\epsilon''/(\Delta\epsilon_0 - \Delta n^2)$ über $\log \lambda$. Nach (2) sollte in diesem Maßstab der Absorptionsverlauf für alle starren Moleküle durch eine symmetrische Kurve wiedergegeben werden, deren Maximum einer Wellenlänge $\lambda_m = 2\pi c\tau$ entspricht.

Bei dieser Darstellung ist gegenüber (2) $\Delta\epsilon_\infty$ durch Δn^2 ersetzt. Diese Näherung¹³ berücksichtigt die unbekannte Atompolarisation nur durch den Anteil, um den sich die Molrefraktion bei der Na-D-Linie von der auf die Frequenz 0 extrapolierten unterscheidet. Das könnte die Ursache dafür sein, daß sämtliche eingezeichneten Meßpunkte etwas unter-

⁷ F. HUFNAGEL u. G. KLAGES, Z. Angew. Phys. (im Druck). Die Messungen bei dieser Wellenlänge verdanke ich F. HUFNAGEL.

⁸ H. KRAMER, Z. Phys. **157**, 134 [1959].

⁹ H. D. WHIFFEN u. H. W. THOMPSON, Trans. Faraday Soc. **42** A, 118 [1946].

¹⁰ F. J. CRIPWELL u. G. B. B. M. SUTHERLAND, Trans. Faraday Soc. **42** A, 129 [1946].

¹¹ H. D. WHIFFEN, Trans. Faraday Soc. **46**, 130 [1950].

¹² BERGMANN, Dissertation, Freiburg 1957.

¹³ LANDOLT-BÖRNSTEIN: I, 3, S. 386, Springer-Verlag, Berlin 1951.

Substanz	$\Delta\epsilon_0/x$	$\Delta n^2/x$	$\Delta\epsilon''/x$ bei $\lambda =$		τ_{eff} (in psec)
			7,1 mm	1,565 cm	
<i>Benzol</i>					
Chlorbenzol	3,59	0,08	1,19 ₅	1,69	9,6
α -Chlornaphthalin	3,98	0,66	0,75	1,36 ₅	15,8
4-Bromdiphenyl	4,46	0,84	0,23 ₈	0,49 ₈	
Benzotrichlorid	6,43	0,30	1,04	1,95	22,2
Chlorcyclohexan	6,53	— 0,17	2,15	3,20	10,4
tert. Butylchlorid	6,13	— 0,41	3,00	2,56	5,2
Isopropylchlorid	5,81	— 0,39	2,84	2,22	4,8
Benzophenon	13,52	0,74	2,20	4,28	21,2
Diisopropylketon	9,96	— 0,52	3,52	4,92	9,2
Cyclohexylamin	2,36	— 0,20	0,98	0,94	5,7
tert. Butylamin	1,92	— 0,44	1,00	0,75 ₃	
Isopropylamin	2,31	— 0,41	1,07	0,81	
Benzylamin	2,64	0,14	0,86	0,75	5,4
Isobutylamin	2,46	— 0,35	0,96 ₈	0,77	
<i>n</i> -Propylamin	2,33	— 0,35	0,88 ₅	0,69	
Anilin	3,63	0,28	1,03	1,17 ₅	5,8
N-Methylanilin	4,23	0,27	0,82 ₈	1,44	12,6
NN-Dimethylanilin	3,94	0,24	0,79 ₅	1,37	13,7
α -Naphthylamin	4,10	0,88	0,77	1,13 ₅	12,0
β -Naphthylamin	5,49	0,86	0,88 ₈	1,34 ₅	
4-Aminodiphenyl	5,34	0,95	0,60	0,83	33,0
2-Aminodiphenyl	3,84	0,77	0,49	0,75	19,9
Benzidin	4,62	1,23	0,88	0,78	
<i>m</i> -Tolidin	4,48	1,05	0,84 ₃	0,81	6,4
Diphenylamin	2,42	0,87	0,26 ₅	0,35	12,9
Dicyclohexylamin	1,54	— 0,13	0,42	0,65	16,9
Carbazol	4,18	0,85	0,51	0,94	21,0
Diisopropylamin	1,27	— 0,52	0,65	0,80 ₅	8,9 ₅
Diisobutylamin	1,22	— 0,58	0,54 ₇	0,70	12,2
<i>Heptan</i>					
Chlorbenzol	2,16	0,26	0,85	0,90 ₅	
Benzophenon	7,24	0,71	1,67 ₅	2,88	
Cyclohexylamin	1,40	0,13	0,47	0,32 ₅	
tert. Butylamin	1,18	— 0,05	0,37 ₉	0,19 ₈	
Isopropylamin	1,25	— 0,05	0,38 ₅	0,19 ₃	
Benzylamin	1,54	0,30	0,42 ₅	0,29 ₁	
Anilin	1,96	0,31	0,48	0,38 ₅	
N-Methylanilin	2,36	0,37	0,53 ₁	0,78 ₁	
NN-Dimethylanilin	2,28	0,42	0,52 ₆	0,83 ₇	
α -Naphthylamin	2,27	0,71 ₅	0,36 ₆	0,40	
Diphenylamin	1,55	0,78	0,15 ₁	0,22 ₈	
Dicyclohexylamin	1,20	0,38	0,26 ₃	0,36 ₀	
Diisopropylamin	0,86	0,00	0,35 ₆	0,32 ₇	
<i>Tetrachlorkohlenstoff</i>					
Chlorbenzol	3,25	0,21	0,90 ₅	1,41	
Benzophenon	12,5	0,80	1,52	3,04 ₅	
Anilin	3,17	0,39	0,75	0,75 ₅	

Tab. I. Meßwerte aus verdünnten Lösungen (20 °C). $\Delta\epsilon_0/x$ und $\Delta n^2/x$ ist die Erhöhung der statischen DK bzw. des Quadrats des optischen Brechungsindex gegenüber dem Lösungsmittel, $\Delta\epsilon''/x$ die spezifische Dämpfung und τ_{eff} die effektive Relaxationszeit.

halb der ausgezogenen DEBYE-Kurve ($\tau = 9,6$ p sec) liegen. Für alle Vergleichsmoleküle sind diese Abweichungen kleiner als 6%. Die qualitativen Ergebnisse bei den Molekülen mit innerer Beweglichkeit, deren Kurvenverflachungen 20% und mehr betragen, dürften jedoch durch diese Annäherung nicht beeinflußt werden.

2. Auswertung der Messungen

Bei Molekülen mit innerer Beweglichkeit ist keine einheitliche Relaxationszeit zu erwarten, und es liegt im Wesen der Nichtresonanzabsorption, daß die Absorptionskurve flacher und breiter als eine vom DEBYE-Typ verlaufen muß. Durch die τ_{eff} -Messung

und die beiden Mikrowellenwerte ist auch hier ohne weitere Messungen der langwellige Teil der Absorptionskurve festzulegen und das Absorptionsmaximum anzunähern, wenn man berücksichtigt, daß die Fläche unter der Kurve in dem benutzten Maßstab für alle Moleküle gleich ist. Das Maximum bleibt für die gemessenen Amine mehr als 20% unter dem Wert 0,5, der aus der DEBYESchen Theorie für ein starres Molekül folgt. Es ergeben sich zunächst zwei Möglichkeiten, eine derartige verflachte Absorptionskurve zu analysieren: durch eine kontinuierliche Relaxationszeitverteilung oder durch Annahme verschiedener diskreter Relaxationszeiten, die dem Molekülmodell angepaßt sein können. Aus den Meßwerten ergibt sich, daß es hier bei den meisten Aminen nicht möglich ist, eine Verteilungsfunktion zu benutzen, wie sie von FRÖHLICH¹⁴ vorgeschlagen wurde. So wäre z. B. bei Anilin in Benzol nach den Mikrowellenwerten damit ein τ_{eff} von 15 p sec zu erwarten, was dem Meßwert (5,8 p sec) widerspricht.

Um aus den Meßwerten eine erste Aussage über die Relaxationszeitverteilung zu bekommen, genügt die Annäherung des Absorptionsverlaufs durch zwei DEBYE-Terme nach

$$\frac{\Delta \varepsilon''}{\Delta \varepsilon_0 - \Delta n^2} = (1 - G) \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + G \frac{\omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2},$$

$$\tau_{\text{eff}} = (1 - G) \tau_1 + G \tau_2. \quad (3)$$

Aus den 3 Meßwerten können damit gerade die drei unbekannten Parameter τ_1 , τ_2 und das Gewicht G , mit dem die kleinere Relaxationszeit zur Absorption beiträgt, ermittelt werden. Für die primären Amine ist dieses Vorgehen von der Molekülstruktur her dadurch begründet, daß die Theorie von BUDÓ¹⁵ über

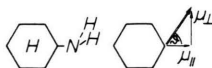


Abb. 2. Modell einer drehbaren Gruppe am Cyclohexylamin. ($\mu_{||}$ und μ_{\perp} : Komponenten des Moments μ in Richtung der CN-Bindungsachse und senkrecht dazu.)

die rotatorische Beweglichkeit von polaren Gruppen eines Moleküls zur gleichen Darstellung führt. Liegt die Drehachse der Gruppe in der Symmetrieachse

des durch ein Rotationsellipsoid angenäherten Moleküls, so kann nach BUDÓ das dielektrische Relaxationsverhalten durch zwei Relaxationszeiten beschrieben werden, wie es in Abb. 2 erläutert ist. Die Gewichte, mit denen die beiden DEBYE-Terme zur Relaxation beitragen, haben hier die Bedeutung

$$(1 - G) = (\mu_{||}/\mu)^2, \quad G = (\mu_{\perp}/\mu)^2$$

und sind somit durch den Winkel zwischen Drehachse und Moment gegeben. τ_1 und τ_2 ergeben sich nach

$$\tau_1 = \frac{1}{2 D_M}, \quad \tau_2 = \frac{1}{D_M + D_R} \quad (4)$$

aus den Rotationsdiffusionskonstanten D_M des Moleküls und D_R der rotierenden Gruppe.

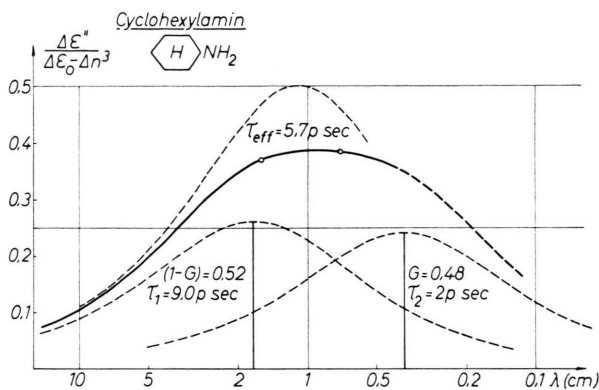


Abb. 3. Annäherung der Absorptionskurve von Cyclohexylamin durch zwei DEBYE-Glieder (Lösungsmittel: Benzol).

In Abb. 3 ist am Cyclohexylamin¹⁶ gezeigt, wie sich die so angenäherte Absorptionskurve aus den beiden Anteilen zusammensetzt. Auf der langwelligen Seite wird sie durch die obere gestrichelte DEBYE-Kurve begrenzt, die zu τ_{eff} gehört. Hätte das Molekül nur eine Relaxationszeit, so müßte die Absorptionskurve mit dieser zusammenfallen.

Bei fast allen Molekülen stimmt nun das so gewonnene τ_1 gut mit der Relaxationszeit überein, die für ein entsprechendes starres Molekül zu erwarten ist, wenn man zum Vergleich geeignete Substanzen aus der Tab. 2 heranzieht.

¹⁴ H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, University Press, Oxford 1949, S. 92.

¹⁵ A. BUDÓ, Phys. Z. **39**, 706 [1938].

¹⁶ Aus noch nicht veröffentlichten Messungen an verschiedenen halogensubstituierten Cyclohexanen geht hervor, daß der Inversionsvorgang zwischen den beiden möglichen

Konfigurationen der Sesselform in verdünnter Lösung nicht den von DIERINGER (F. DIERINGER, Z. Phys. **145**, 184 [1956]) vermuteten Einfluß auf das dielektrische Relaxationsverhalten zeigt. Alle untersuchten Moleküle ließen sich durch eine Relaxationszeit beschreiben, die dem Molekülvolumen entspricht.

	Volumen in (ÅE) ³	Relaxationszeit in 10 ⁻¹² sec
<i>Benzol</i>		
Isopropylchlorid	50	4,8
Chlorbenzol	60	9,6
tert. Butylchlorid	62	5,2
Cyclohexylchlorid	74	10,4
Diisopropylketon	78	9,2
α-Chlornaphthalin	95	15,8
Benzotrichlorid	104	22,2
Benzophenon	105	21,2
4-Bromdiphenyl	124	58
<i>Heptan</i>		
Chlorbenzol		6,1
Benzophenon		13,7
<i>Tetrachlorkohlenstoff</i>		
Chlorbenzol		11,4
Benzophenon		29,0

Tab. 2. Relaxationszeiten starrer Moleküle.

Bildet man dazu z. B. das Verhältnis aus den Volumina ** von Chlorid und Amin und dasjenige aus den Relaxationszeiten (τ_1 bei Aminen), so ergeben sich für die Cyclohexanderivate 1,09 und 1,15, für die Benzolabkömmlinge 1,05 und 1,10 und für die Naphthalinderivate 1,07 und 1,03. Diese geringen Abweichungen in der Proportionalität von Volumen und Relaxationszeit gestatten es, bei Stoffen, für die τ_{eff} nicht zur Verfügung steht, sei es, daß die Löslichkeit zu gering ist oder daß die Meßgenauigkeit wegen der Kleinheit von τ_{eff} nicht ausreichte, τ_1 aus ähnlichen Molekülen mit für diese Analyse ausreichender Genauigkeit abzuschätzen und die beiden Werte τ_2 und G dann wieder nach (3) zu ermitteln.

Für Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Heptan konnte noch kein τ_{eff} gemessen werden. Hier wurde zur Analyse die aus der ursprünglichen DEBYESchen Theorie¹⁷ sich ergebende Proportionalität von τ und der Viskosität benutzt, die aus Tab. 2 an starren Molekülen für Heptan und Benzol sehr gut und für CCl_4 und Benzol innerhalb 10% bestätigt werden kann, um τ_1 aus seinem Wert in Benzollösung abzuschätzen.

3. Diskussion

a) Primäre Amine

Da die Analyse mit zwei DEBYE-Kurven für primäre Amine durch ein molekulares Modell begründet ist, erweist es sich als sinnvoll, entsprechend (4) von τ_1 und τ_2 auf die Beweglichkeiten D_M und D_R überzugehen. Die für diese Moleküle ermittelten

Werte sind in Abb. 4 als Linien dargestellt, deren Lage im logarithmischen Maßstab die Größe von D kennzeichnet und deren Länge angibt, mit welchem Gewicht [G oder $(1 - G)$] das zugehörige τ zur Absorption beiträgt. Die nicht ausgezogenen Linien sind aus Messungen in Heptan und CCl_4 abgeleitet. Außerdem sind drei starre Vergleichsmoleküle aufgenommen.

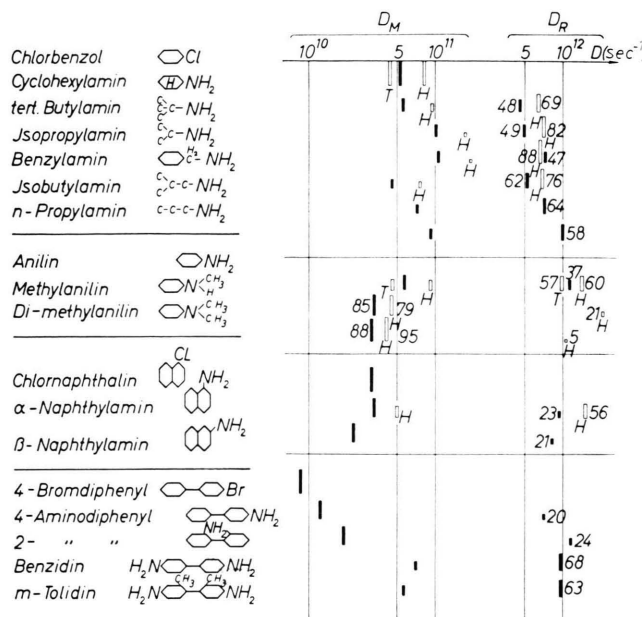


Abb. 4. Die Molekül- und Gruppenbeweglichkeiten D_M und D_R der primären Amine. [Lösungsmittel: Benzol (ausgezogene Linie), Heptan (H), Tetrachlorkohlenstoff (T).]

Die 4 Abschnitte in der Beschriftung links entsprechen den 4 Abschnitten rechts in der Zeichnung (s. a. Abb. 5).

Die erste der 4 Substanz-Gruppen von Abb. 4 enthält die primären aliphatischen Amine. Bei den drei ersten, Moleküle mit beweglicher Gruppe und einem starren Molekülrest, wie es die BUDÓsche Theorie voraussetzt, sieht man Gruppenbeweglichkeiten, die innerhalb der Auswertegenauigkeit von etwa 20% sowohl in Benzol als auch in Heptan recht gut übereinstimmen. Der Abweichung von D_R bei *Isopropylamin* in Benzol wird man kaum eine physikalische Bedeutung beizumessen haben; die beiden Relaxationszeiten unterscheiden sich wegen des kleinen Volumens nur um den Faktor 4, so daß hier der Aus-

** Die Volumina sind aus der VAN DER WAALS-Konstanten b errechnet; falls diejenigen nicht vorlagen, wurden sie aus dem b eines ähnlichen Moleküls abgeschätzt, wobei die Bindungsradien zur Bestimmung des Volumenunterschieds dienten.

¹⁷ P. DEBYE, Polare Molekeln, Verlag Hirzel, Leipzig 1929.

wertefehler besonders groß wird. In Heptan ist D_R im Mittel um 30% höher als in Benzol; der Viskositätsunterschied beider Lösungsmittel ist aber größer. Das deutet darauf hin, daß die Gruppenbeweglichkeit im Gegensatz zur Molekülbeweglichkeit D_M nicht mehr allein durch die Wechselwirkung der polaren Moleküle mit der Umgebung bestimmt ist. Auch die Anteile G der Gruppenbeweglichkeit D_R an der Absorption liegen in Benzol mit 48% und in Heptan mit ca. 80% gut zusammen.

Die drei nachfolgenden Amine, die weitere interne Drehachsen (C – C-Bindungen) besitzen, ähneln in ihrem Verhalten den drei ersten Substanzen, wobei aber deutlich die Tendenz zu größerer Gruppenbeweglichkeit und steigendem G vorhanden ist. Das ist aber sicher nur von formaler Bedeutung und rührt daher, daß hier die Analyse mit zwei DEBYE-Gliedern angesichts der verschiedenen inneren Rotationsachsen und der Flexibilität des Moleküls nur eine grobe Annäherung ist.

Dem G -Wert in Benzol von ca. 48% würde nach dem Modell einer beweglichen polaren Gruppe (Abb. 2) ein Winkel ϑ zwischen Momentrichtung und Drehachse von 44° entsprechen, während aus den Meßwerten in Heptan bei $G = 0,80$ $\vartheta = 64^\circ$ zu folgern wäre. Mit Literaturangaben über das NH_2 -Partialmoment und die Bindungswinkel im Molekül¹⁸ berechnet sich ein Momentwinkel von ca. 70° . Die Ergebnisse aus Heptan als Lösungsmittel sind damit verträglich, so daß für primäre aliphatische Amine in diesem Medium die dielektrische Relaxation gut durch die Vorstellungen von Budó zu beschreiben ist. In Benzol dagegen hat vermutlich das Lösungsmittel Einfluß auf die Orientierungsmöglichkeit der Gruppe, worauf bei Anilin zurückgekommen wird.

Die 5 in Abb. 4 mit ihren Strukturformeln eingerückt gezeichneten aromatischen Amine besitzen in Benzol nach der Analyse mit zwei DEBYE-Termen Gruppenbeweglichkeiten, die gegenüber den aliphatischen Aminen etwa um das Doppelte höher sind. Es ist auch nicht möglich, eine andere Verteilung von Relaxationszeiten (diskret oder kontinuierlich) anzugeben, die z. B. für Anilin nur D -Größen zwischen D_M und D_R des Cyclohexylamins enthält und allen Meßwerten genügt, da sämtliche Verteilungs-

funktionen prinzipiell einen größeren Bereich von Relaxationszeiten umfassen als die Darstellung mit zwei DEBYE-Gliedern. Bei diesen Feststellungen und auch im folgenden sollen weniger die absoluten Werte für die Gruppenbeweglichkeit angesprochen werden, die wegen ihrer Größe noch stärker von Meßfehlern beeinflußt sind als bei den aliphatischen Aminen, sondern das Hauptgewicht soll auf ihren Vergleich untereinander und mit der aliphatischen NH_2 -Gruppe gelegt werden. Außerdem könnte ohnehin der zweite Relaxationsanteil vom DEBYE-Typ abweichen, was durch Messungen bei noch kleineren Wellenlängen untersucht werden müßte.

Auch bei *Anilin*, das in drei Lösungsmitteln gemessen ist, ändert sich die Gruppenbeweglichkeit nicht proportional mit $1/\eta$, sondern viel schwächer, was wieder darauf hindeutet, daß der Lösungsmittel-einfluß auf die Orientierung der Gruppen nicht mehr allein hydrodynamisch zu verstehen ist.

Abschätzungen des Winkels zwischen Moment- und CN-Bindungsrichtung aus den Gesamtmomenten verschiedener Aminoverbindungen ergeben ϑ zwischen 46° und 60° ¹⁹. Dabei können leider die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen und die mögliche Veränderung der Partialmomente und der Bindungswinkel durch Mesomerie nicht berücksichtigt werden, was zu den sehr unterschiedlichen Abschätzungen führt. Die Gewichte G für Anilin in CCl_4 und Heptan stimmen recht gut miteinander überein und entsprechen unter Berücksichtigung der Auswertefehler einem ϑ von $50^\circ \pm 3^\circ$. In Benzol als Lösungsmittel fällt wieder das verkleinerte G auf, das bei Anilin 37% und bei den anderen primären aromatischen Aminen sogar nur etwas mehr als 20% beträgt. Noch stärker als bei den aliphatischen Verbindungen scheint das auf eine Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen hinzudeuten. Es ist bekannt, daß ein Protonendonator, wie ihn die NH_2 -Gruppe darstellt, mit dem stark polarisierbaren π -Elektronensystem einer ungesättigten Bindung eine wasserstoffbrückenartige Assoziation eingehen kann²⁰.

Die unnormal großen D_R der beiden methylierten Aniline (diejenigen aus Benzol sind nicht eingezeichnet) lassen darauf schließen, daß hier die Darstellung mit zwei DEBYE-Termen der wirklichen τ -Ver-

¹⁸ C. P. SMYTH, *Dielectric Behavior and Structure*, S. 310, New York 1955.

¹⁹ E. FISCHER, *Z. Naturforsch.* **9a**, 904 [1954]. — G. KLAGES u. R. LANGPAPE, *Z. Elektrochem.* **63**, 533 [1959].

²⁰ H. A. STUART, *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer-Verlag, Berlin 1952, S. 53, dort weitere Literaturangaben.

teilung wenig nahekommmt. Deutlich zu erkennen und wichtiger ist aber eine Abnahme von G mit der Methylierung, die besonders in Heptan von 60% bei Anilin über 21% zu 5% beim *Dimethylanilin* hervortritt, so daß letzteres als praktisch starr zu bezeichnen ist. Dies könnte zunächst mit der bei Methyl-Substitution verstärkten Mesomerie in Zusammenhang gebracht werden, wie sie sich im schwächer basischen Verhalten und in der langwelligen Verschiebung der UV-Absorptionsbande²¹ bemerkbar macht. Da sie sich in Richtung auf eine ebene Struktur der $-N(CH_3)H$ - und $-N(CH_3)_2$ -Gruppen auswirkt, setzt sie die Momentkomponente senkrecht zur Drehachse herab. Aus den Momenten von Dimethylanilin (aus Tab. 1: 1,61 D in Benzol und 1,60 D in Heptan) und Tetramethyl-*p*-phenylendiamin ($\mu = 1,23 D$)²² ist aber andererseits zu entnehmen, daß der Momentwinkel noch etwa 40° betragen sollte, was einem $G = 0,4$ entspräche. So dürfte das Relaxationsverhalten hauptsächlich dadurch bestimmt werden, daß die Gruppe infolge der Mesomerie teilweise festgelegt ist, und die Methylgruppen die Rotation sterisch behindern.

In *Benzidin* und *m-Tolidin* heben sich die Momentkomponenten parallel zur CN-Bindung gegenseitig auf, so daß nach der Budóschs Theorie als einzige Relaxationszeit τ_2 zu erwarten wäre. Die Analyse der Absorptionskurve des *m-Tolidin* zeigt nun, daß zwar 63% der Orientierungspolarisation eine Beweglichkeit D_R ähnlich der beim Anilin zukommt, daß aber die restlichen 37% nur eine Beweglichkeit besitzen, die etwa der Rotation einer Molekülhälfte entspricht. Für *Benzidin* ist wegen der geringen Löslichkeit keine τ_{eff} -Messung möglich. Deshalb wird das gleiche τ_2 zur Analyse angenommen wie beim *m-Tolidin*, was zu einem vergleichbaren Wert für D_M führt. Die schlechte Löslichkeit verhinderte leider Messungen in Heptan, die entscheiden könnten, ob die Anomalität nur auf eine Wechselwirkung mit den Benzolmolekülen zurückzuführen ist oder ob sich hier der Doppelbindungscharakter der CN-Bindung von aromatischen Aminen bemerkbar macht, der zur teilweisen Festlegung der NH_2 -Gruppe führen sollte. Ein derartiger Vorgang müßte sich im Relaxationsverhalten dadurch anzeigen, daß sich die Gruppenbeweglichkeit verkleinert oder auch G zugunsten des Molekülanteils abnimmt. Mit diesen Überlegungen ist das größere D_R der aromatischen

Amine zunächst nicht zu vereinbaren. Zur Klärung soll die Diskussion der sekundären Amine beitragen.

b) Sekundäre Amine.

Auch bei den sekundären Aminen sind aus den Mikrowellen-Meßwerten Abweichungen vom DEBYE-Typ der Absorption zu entnehmen, die besonders beim Diphenylamin auf anomale Relaxationsvorgänge hindeuten. Ganz formal soll auch hier die Analyse mit 2 DEBYE-Termen durchgeführt und daraus D_M und D_R ermittelt werden, obwohl die Moleküle nicht mehr dem Budóschs Modell der drehbaren Gruppe entsprechen, da zwei mögliche CN-Rotationsachsen vorhanden sind und der drehbare Anteil von der Größe des halben Moleküls wäre. Für die weiteren qualitativen Betrachtungen genügt es aber zu wissen, in welcher Größenordnung die so erhaltenen Beweglichkeiten liegen.

In Abb. 5. erkennt man, daß der Unterschied von D_R bei aliphatischen sekundären Aminen und *Diphenylamin* beträchtlich ist. So besitzt letzteres z. B. einen über 10-mal so großen Wert wie das ähnlich geformte *Dicyclohexylamin*. Bei den aliphatischen Molekülen ist D_R zwar größer als bei Rotation einer Molekülhälfte zu erwarten wäre, kommt dem ge-

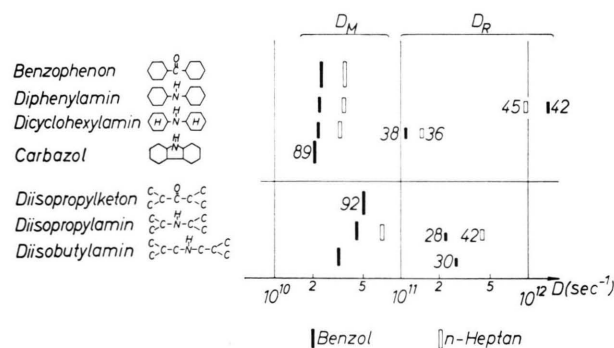


Abb. 5. Die Beweglichkeiten der sekundären Amine.

schätzten Wert aber nahe. Dagegen ist die innere Beweglichkeit von $1,0$ bis $1,4 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ des Diphenylamins, welche der des Anilins gleichkommt, nicht mehr mit der Rotation von Molekülteilen in Verbindung zu bringen. Dieser anomal hohe Wert bliebe auch erhalten, wenn man bei der Auswertung die Atompolarisation berücksichtigen würde, die bei dem kleinen Moment dieses Moleküls den Sprung $\Delta\epsilon_0 - \Delta n^2$ bis etwa 10% verändern könnte. *Carbazol*, bei dem die beiden Phenylringe festgelegt sind, zeigt im Gegensatz zu den erwähnten aromatischen Stick-

²¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN; I, 3, S. 273 [1951].

²² LANDOLT-BÖRNSTEIN; I, 3, S. 455 [1951].

stoffverbindungen bereits schwach sauren Charakter. Aus den UV-Spektren schließen MERKEL und WIEGAND²³ auf eine ebene Struktur, womit auch das normale Relaxationsverhalten dieses Moleküls, bei dem sich 89% der Orientierungspolarisation mit einer dem Gesamtmolekül zuzuordnenden Beweglichkeit orientieren, übereinstimmt.

Abb. 6 zeigt die Absorptionskurve des Diphenylamins. Durch τ_{eff} und die drei Mikrowellenwerte²⁴ dürfte der Kurvenverlauf im langwelligen Teil sicher gut bekannt sein. Um die kurzwellige Absorption genauer festzulegen, wären allerdings Messungen bei noch höheren Frequenzen notwendig, die auch entscheiden können, ob diesem zweiten Anteil wirklich Relaxations- oder vielleicht Resonanzcharakter zukommt, der sich durch eine steilere Kurve anzeigen würde. Es ist aber als gesichert anzusehen, daß fast die Hälfte der Absorption einer Zeitkonstanten

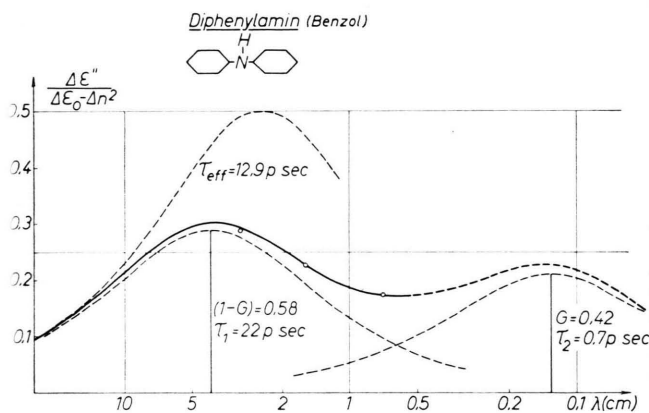


Abb. 6. Der Absorptionsverlauf von Diphenylamin in Benzol (20 °C).

kleiner als 1 p sec zuzuordnen ist. 44% der von der Kurve eingegrenzten Fläche liegen rechts vom 7,1 mm-Meßpunkt. Bei jeder Analyse mit anderen Verteilungsfunktionen ist dieser Anteil noch größer.

²³ E. MERKEL u. C. WIEGAND, Z. Naturforschg. **3b**, 93 [1948].

²⁴ Für den Meßpunkt bei 3,06 cm Wellenlänge sei A. ZENTKE gedankt, der $\Delta\epsilon''/x$ zu 0,44₃ bestimmte.

Die große interne Beweglichkeit des Diphenylamins dürfte vom H-Atom der NH-Gruppe herrühren, das nicht wie bei Carbazol in der C-N-C-Ebene liegt. Es könnte durch Platzwechsel mit dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoffatom einen Teil des Dipolmoments umklappen, worauf schon FISCHER hingewiesen hat und was er als Protonensprung bezeichnet²⁵. In welchem Ausmaß dann diese Art der Dipolorientierung am Sprung $\Delta\epsilon_0 - \Delta n^2$ beteiligt sein müßte, wird durch das Gewicht G der kleineren Relaxationszeit wiedergegeben. $G = 0,45$ entspricht ein Winkel von 42° zwischen Momentrichtung und C-N-C-Ebene. Daraus berechnet man mit einem NH-Partialmoment von 1,3 D einen Winkel von 32° für die Neigung der NH-Bindungsachse gegen diese Ebene. Diese große Bindungswinkelaufweitung durch die Mesomerie ist im Einklang mit der langwelligen Verschiebung des UV-Spektrums²⁶.

Da bei sekundären aliphatischen Aminen kein dem Diphenylamin entsprechender Orientierungsmechanismus in merklichem Maß auftritt, wird eine derartige Protonenbeweglichkeit offenbar erst dann mit der Molekülbeweglichkeit vergleichbar, wenn sich am N-Atom eine Hybridisierung in Richtung auf die ebene Struktur ausbildet, die den Abstand der zwei stabilen Lagen des Wasserstoffatoms zu beiden Seiten der C-N-C-Ebene verringert. Aus dieser Sicht wäre auch die doppelt so große Beweglichkeit der NH₂-Gruppe bei den primären aromatischen Aminen gegenüber den aliphatischen verständlich, wenn sie auf einer solchen schnelleren Einstellmöglichkeit beruht.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die rege Anteilnahme möchte ich Herrn Prof. Dr. G. KLAGES meinen besonderen Dank aussprechen. Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung einiger Geräte, welche die Durchführung der Messungen erst ermöglichten.

²⁵ E. FISCHER, Z. Naturforschg. **4a**, 707 [1949].

²⁶ LANDOLT-BÖRNSTEIN, I, 3, S. 282 [1951].