

Resonanzlinien gegenüber normalen Lösungsspektren i. allg. stark erhöht ist und deshalb die mittlere Intensität der Resonanzlinien ohnehin schon kleiner geworden ist. Vorläufig können daher hochaufgelöste Spektren nur von Molekülen mit einer geringen Anzahl wechselwirkender Kerne gewonnen werden und es ist notwendig, mit hohen Konzentrationen (10 bis 20 Mol-Proz.) zu arbeiten.

Trotz der noch vorhandenen experimentellen Schwierigkeiten bieten sich auch jetzt schon interessante Untersuchungsmöglichkeiten. Hier sind noch besonders die Deuteronenresonanzen an reinen nematischen Flüssigkeiten und an nematischen Lösungen zu erwähnen. Solche Untersuchungen sind von PHILLIPS, ROWELL uned MELBY¹² schon erfolgreich durchgeführt worden. Man ist dabei nicht an kleine Moleküle gebunden, weil die Quadrupolaufspaltungen bei Deuteronenresonanzen an orientierten Mole-

külen i. allg. groß sind gegen die Aufspaltungen durch die Wechselwirkungen der Kernspins untereinander, und weil keine hochaufgelösten Spektren erforderlich sind, um die Quadrupolwechselwirkungen zu bestimmen. Bei bekannten Quadrupolkonstanten kann so auch die mittlere Orientierung der Moleküle in nematischen Flüssigkeiten selbst untersucht werden, die bisher nur in wenigen Einzelfällen experimentell bekannt ist.

Meinem verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. MAIER, schulde ich tiefen Dank für sein reges Interesse und für die freundliche Förderung meiner Arbeiten. Herrn Prof. Dr. R. MECKE, dem Direktor des Instituts für Elektrowerkstoffe, danke ich für seine Unterstützung und für die Arbeitsmöglichkeit in seinem Institut. Frau Dipl.-Ing. für Chemie A. Povh danke ich für die Herstellung der Substanzen und der Proben. Herrn Dr. G. ENGLERT bin ich für wertvolle Ratschläge verbunden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Hilfe.

¹² W. D. PHILLIPS, J. C. ROWELL u. L. R. MELBY, J. Chem. Phys. **41**, 2551 [1964].

Mesomere Einflüsse auf die dielektrische Relaxation von aromatischen Molekülen mit innerer Beweglichkeit

G. KLAGES und P. KNOBLOCH

Physikalisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. **20 a**, 580—587 [1965]; eingegangen am 31. Dezember 1964)

Bei fünf Wellenlängen im Bereich von 60 cm bis 7 mm wird in benzolischer Lösung bei 20 °C die dielektrische Absorption einer großen Anzahl von Benzolderivaten bestimmt. Substituenten sind die polaren Gruppen CHO, COCH₃, COOCH₃, OCH₃, OH, NH₂, N(CH₃)₂ und CH₂Cl bzw. CH₂Br. An einfach substituierten Benzolderivaten wird die Momentkomponente senkrecht zur Achse zwischen Gruppe und Benzolring verglichen mit der Komponente, die sich mit besonders kurzer Relaxationszeit orientiert — etwa durch Drehung der Gruppe allein. Es ergibt sich ein qualitativer Zusammenhang zwischen den dielektrischen Relaxationserscheinungen und dem mesomeren Bindungszustand der Substituenten, in den sich nur die Amino- und die Dimethylaminogruppe nicht einordnen. Auch systematische Untersuchungen an zweifach substituierten Benzolderivaten weisen auf eine solche Beziehung hin; in o-Verbindungen ist dabei die sterische Beeinflussung der beiden Gruppen zu berücksichtigen. Letztere kann gegenüber den Monoderivaten zu einer Vergrößerung (Acetylgruppe) oder zu einer Herabsetzung (Methoxygruppe) des beweglichen Gruppenmoments führen.

In den letzten Jahren ist die Mikrowellenabsorption von aromatischen Molekülen in unpolaren Lösungsmitteln eingehend untersucht, die als polare Gruppen die OCH₃^{1, 2}, OH³ oder NH₂-Gruppe^{4, 5} enthalten. Dabei zeigte sich, daß die Momentorientie-

rung unter Drehung der Molekülgruppe allein meist behindert ist, was in Einzelfällen auf sterische oder mesomere Effekte zurückgeführt wurde. Es erscheint nun wünschenswert, diese Behinderung der Drehbarkeit polarer Gruppen am Benzolring im Zusammen-

¹ G. KLAGES u. A. ZENTEK, Z. Naturforschg. **16 a**, 1016 [1961].

² D. M. ROBERTI u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2106 [1960]. — E. L. G. GRUBB u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4873 [1961].

³ F. F. HANNA u. G. KLAGES, Z. Elektrochem. **65**, 620 [1961].

⁴ H. KRAMER, Z. Naturforschg. **15 a**, 974 [1960].

⁵ H. KRAMER, Z. Naturforschg. **15 a**, 66 [1960]. — W. P. PURCELL u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1060 [1961].



hang zu betrachten und dazu noch weitere, bisher nicht untersuchte Gruppen sowie Moleküle mit mehreren Gruppen heranzuziehen. Aus einem solchen Vergleich kann dann leichter auf die allgemeinen Grundlagen für die molekulinterne Dipolorientierung und auf etwaige Besonderheiten im Verhalten einzelner Gruppen geschlossen werden, als es die Betrachtung nur einer Gruppe erlaubt.

Experimentelles

Zur Messung der Mikrowellenabsorption wurden fünf Apparaturen zwischen 60 cm und 7 mm Wellenlänge benutzt, die jetzt so vervollkommen sind, daß sie ein schnelles und zuverlässiges Messen gewährleisten.

Bei 7 mm Wellenlänge ist ϵ'' nach einer Transmissionsmethode bestimmt, wobei ein schrägliegendes Hohlröhr mit der zu untersuchenden Flüssigkeit aufgefüllt wird⁶. Bei 1,5 cm Wellenlänge dient dazu die Absorption einer mit der Dipollösung gefüllten Meßzelle⁷, ebenso bei 3 cm Wellenlänge. Im 10 cm-Bereich wird die Kreisgüte eines teilweise mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten zylindrischen Resonators durch Variation der Flüssigkeitshöhe bestimmt und daraus ϵ'' berechnet. Für das gleiche Verfahren wird bei 60 cm Wellenlänge ein konzentrischer Resonator benutzt.

Außerdem ist das elektrische Moment aus dem „DK-Sprung“

$$\frac{s}{x} = \frac{\Delta \varepsilon_s}{x} - \frac{\Delta n^2}{x}$$

berechnet. Dabei sind $\Delta \varepsilon_s$ und Δn^2 die Differenzen der statischen Dielektrizitätskonstanten zwischen Lösung und Lösungsmittel bzw. bei der Na-D-Linie; x ist der Molenbruch. $\Delta \varepsilon_s$ ist mit einer Kapazitätsmeßbrücke auf etwa 1% genau gemessen, der Brechungsindex mit einem ABBÉ-Refraktometer.

Die von den Firmen Schuchardt, Serva und Roth bezogenen Substanzen wurden teilweise durch Destillieren unter vermindertem Druck oder durch mehrfaches Umkristallisieren weiter gereinigt. Vielfach ist anschließend der Schmelzpunkt mit einem Kofler-Mikroheiztisch kontrolliert. Einige Substanzen stellte freundlicherweise das Institut für Organische Chemie der Universität Mainz her, wofür sehr gedankt sei.

Als einziges Lösungsmittel diente Benzol, das mit einem geringen Zusatz konzentrierter Kalilauge zum Zersetzen organischer Verbindungen destilliert war und dann entweder über einer Säule von Aluminiumoxyd oder durch nochmaliges Destillieren, jetzt mit einem geringen Zusatz von Phosphorpentoxid, getrocknet wurde.

Die Meßtemperatur betrug immer 20 °C *.

* Bei den Messungen bei 1,5 cm und 3 cm Wellenlänge waren die Herren Dr. F. HUFNAGEL und H. KILP behilflich. Besonders sei jedoch Herrn P. NEHMIZ gedankt, der sämtliche Messungen bei 0,7 cm Wellenlänge ausführte.

Auswertung der Meßergebnisse

Für ein bezüglich dielektrischer Relaxation starres Molekül in einem unpolaren Lösungsmittel, dessen Moment sich also nur unter Drehung des ganzen Moleküls orientiert, ist die Form der Absorptionskurve durch die DEBYEsche Theorie gegeben. Wird ein Teil des Momentes durch Drehung einer polaren Gruppe orientiert, tritt ein zweites Absorptionsgebiet auf, das zu höheren Frequenzen verschoben ist. Daraus werden zur Analyse des ganzen Absorptionsgebietes zwei DEBYE-Terme angesetzt:

$$\frac{\epsilon''}{\Delta \varepsilon_s - \Delta n^2} = (1 - G) \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + G \frac{\omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}.$$

Wegen der Lage seines Absorptionsmaximums in der Mitte des Meßbereiches ist τ_1 recht genau zu bestimmen, ebenso G . Dagegen liegt das Maximum des zweiten Absorptionsgebietes in einem der Messung noch nicht zugänglichen Frequenzbereich, so daß τ_2 nur die Bedeutung des Schwerpunktes einer etwa bestehenden Relaxationszeitverteilung hat und daher zu vergleichenden Aussagen weniger geeignet ist.

Einfach substituierte Benzolringe

Zunächst soll eine Größe bestimmt werden, mit der die Beweglichkeit verschiedener Substituenten quantitativ zu vergleichen ist. Dazu sind sämtliche Moleküle der Tab. 1 neu gemessen. Soweit die Substanzen schon untersucht waren, besteht weitgehend Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen.

Aus der Analyse der Absorptionskurve ergibt sich der Momentanteil, der sich mit der kurzen Relaxationszeit τ_2 orientiert, zu $\mu_2 = \mu \sqrt{G}$, wobei μ das gemessene Dipolmoment des Moleküls ist. Damit vergleichen wir die zur Drehachse senkrechte Komponente μ_{\perp} ⁸, zu deren Bestimmung das p-Diderivat X-C₆H₄-X herangezogen wird. Wenn sich dessen beide Substituenten X gegenseitig nicht beeinflussen, ist nach der ZAHNSchen Formel sein Moment $\sqrt{2} \cdot \mu_{\perp}$. Der Quotient $z = \mu_2 / \mu_{\perp}$ ist dann ein Maß für die Beweglichkeit der Gruppe.

Alle jetzt zusammengestellten Werte für z in Tab. 1 sind kleiner als 1 und zeigen, daß alle Substituenten bei Bindung an den Benzolring in der Rotation behindert sind, am wenigsten noch die beiden Amino-

⁶ H. KRAMER, Z. Phys. **157**, 134 [1959].

⁷ F. HUFNAGEL u. G. KLAGES, Z. Angew. Phys. **12**, 202 [1960].

⁸ A. BUDÓ, Phys. Z. **39**, 706 [1938].

Substituent	Lit.	τ_1 psec	G	τ_2 psec	μ_2 D	μ_\perp D	α°	α	σ_M	UV- Verschiebung cm ⁻¹	
COCH ₃		13,4	0,05	1—3	0,65	1,97	43	(50) ¹⁰	0,3 ₃	0,25	8410
COOCH ₃		12,8	0,15	0,8	0,74	1,63	60	(60) ¹⁰	0,4 ₅	0,20	5660
CHO		12,2	0,11	0,9	0,97	1,72	36	(27) ¹⁰	0,5 ₅	<0,1	9060
OH	³	11,4	0,22	1,1	0,70	1,50		(88) ³	0,4 ₇	-0,61	2330
OCH ₃	^{1, 2}	9,0	0,25	0,9	0,63	1,22	65 (75) ¹⁰ (65) ^{1, 11}		0,5	-0,50	2190
CH ₃ Cl	⁹	14,0	0,30	1,4	1,00	1,48	52	(60) ¹⁰	0,5 ₇	0,01	700
CH ₃ Br		17,5	0,20	1,6	0,84	1,52	56	(60) ¹⁰	0,6 ₆	—	700
NH ₂	^{4, 5}	7,15	0,35	0,5	0,90	1,06	45 (40) ⁴ (60) ¹²		0,8 ₅	-0,76	3660
N(CH ₃) ₂	^{4, 5}	16,8	0,20	1	0,73	0,77	28	(40) ^{4, 5}	0,9 ₅	-0,7	—

Tab. 1. Monobenzolderivate. Analysen der Absorptionskurven mit zwei DEBYE-Termen. α : Winkel zwischen Bindungsrichtung der Gruppe und Gruppenmoment. In Klammern Werte aus der Literatur. Lit.: Mikrowellenmessungen anderer Autoren. Erklärung der weiteren Angaben im Text.

gruppen. Der Begriff Behinderung ist dabei in dem Sinne zu verstehen, daß das Gewicht G der kurzen Relaxationszeit in der Verteilung kleiner ist, als aus dem Momentwinkel zu erwarten ist, und nicht daß sie selbst besonders lang ist.

Bei Phenol ist eine rein sterische Behinderung wegen der Kleinheit der Gruppe sicher geringer als bei Anisol. Die α -Werte sind jedoch vergleichbar. Andererseits ist z. B. bei aliphatisch gebundener Hydroxylgruppe der Beweglichkeitsfaktor α größer als bei der hier vorliegenden aromatischen Bindung². So liegt die Vermutung sehr nahe, daß er in diesem Fall durch einen partiellen Doppelbindungscharakter der Drehachse, herrührend von der mesomeren Wechselwirkung zwischen Gruppe und π -Elektronensystem, zusätzlich herabgesetzt ist. Es soll daher geprüft werden, ob allgemein ein Zusammenhang zwischen Gruppenbeweglichkeit bei der Dipolorientierung und Mesomerie zu finden ist.

Dazu sind in Tab. 1 zunächst die α der drei untersuchten Substituenten mit negativem mesomerem Effekt gegenübergestellt den HAMMETTSchen σ -Konstanten¹³ für mesomeren Effekt — σ_M —. Eine Abnahme von α , also eine zunehmende Festlegung der Gruppe, mit wachsendem σ_M ist angedeutet. Weiter vergleichen wir unsere Größen α mit den Verschiebungen der p-Bande im UV-Spektrum¹⁴; ihr gegensinniger Verlauf ist bei den ersten beiden Molekülen deutlich. Bei Benzaldehyd ist vielleicht, ähnlich wie bei der NO₂-Gruppe bekannt, die UV-Verschiebung kein Maß für einen mesomeren Effekt. Bei Gruppen mit positivem mesomerem Effekt — im zweiten Teil

von Tab. 1 — besteht ein analoger Zusammenhang der α mit den Konstanten σ_M und den Verschiebungen der α -Bande der UV-Spektren¹⁴. Hier bilden die Amino- und Dimethylaminogruppe Ausnahmen, bei denen sich ein besonders großer Anteil der Momentkomponente senkrecht zur Bindungssachse mit kurzer Relaxationszeit orientiert. Es könnte, im Gegensatz zu den anderen hier untersuchten Substituenten, ein besonderer Orientierungsmechanismus vorliegen, der zwar durch die mesomere Wechselwirkung ermöglicht wird, aber nicht in einer Rotation besteht.

Im ganzen zeichnen sich also einige Parallelen ab zwischen verminderter Drehbarkeit bei der Dipolrelaxation und Maßgrößen, die ein Maß für die mesomere Wechselwirkung zwischen Ring und Gruppe sind. Man sollte daher auch bei Molekülen mit mehreren Gruppen die so gefundene Bedeutung eines partiellen Doppelbindungscharakters für die Beweglichkeit einer Drehachse nicht übersehen. Insbesondere könnten Änderungen in der Elektronenverteilung durch mesomere Wechselwirkung zweier Gruppen sich auch in der rotatorischen Beweglichkeit widerspiegeln.

p- und m-Benzolderivate

Bei disubstituierten Benzolen liegen für die Auswertung und Diskussion besonders einfache Verhältnisse vor, wenn die beiden Gruppen in *p-Stellung* zueinander stehen. Auch hier wird aus den Analysen der Absorptionskurven das Moment μ_2 berechnet, das sich mit der kurzen Relaxationszeit τ_2 einstellt (Tab. 2).

⁹ W. P. PURCELL, K. FISH u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6299 [1960].

¹⁰ E. FISCHER, Z. Naturforschg. **4a**, 707 [1949].

¹¹ H. HASE, Z. Naturforschg. **8a**, 695 [1957].

¹² E. FISCHER u. M. ERGUN, Z. Naturforschg. **12a**, 241 [1957].

¹³ L. P. HAMMETT, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 96 [1937]. — H. H. JAFFÉ, Chem. Rev. **53**, 191 [1953]. — R. W. TAFT JR., J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1045 [1957].

¹⁴ L. DOUB u. J. M. VANDENBELT, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2714 [1947].

Zunächst sind die Moleküle mit zwei gleichen Substituenten zusammengestellt, bei denen sich die Momentkomponenten in Achsenrichtung kompensieren. Das bewegliche Moment μ_2 müßte gegenüber dem Monoderivat um den Faktor $\sqrt{2}$ angestiegen sein, falls sich α nicht geändert hat. Diese Größe ist als Erwartungswert μ_2^* in Tab. 2 aufgenommen. Bei Terephthalsäuredimethylester ist danach die Beweglichkeit gegenüber der vom Monoderivat herabgesetzt, während bei den anderen Substituenten keine größeren Abweichungen zu bemerken sind. Da im Ester noch eine zusätzliche Drehmöglichkeit innerhalb der Gruppe um die C–O-Bindung besteht, deren Einfluß auf die Dipolorientierung nicht abzutrennen ist, läßt sich aus dem Ergebnis nicht eine Änderung des Doppelbindungscharakters ableiten.

Stehen zwei verschiedene Substituenten in p-Stellung, weicht meistens das gemessene Moment von dem Wert ab, den man nach der ZAHNSchen Formel aus den Monoderivaten und dem Momentwinkel von

Tab. 1 berechnet. Um jetzt einen Erwartungswert μ_2^* zu gewinnen, kann man als einen Grenzfall annehmen, daß die mesomeren und induktiven Zusatzmomente allein in Richtung der Drehachse des jeweiligen Substituenten liegen, also die Komponenten senkrecht dazu konstant bleiben. Dann ergibt sich μ_2^* , wie bei zwei gleichen Gruppen in p-Stellung, durch quadratische Addition aus den μ_2 der Monoderivate (Fall A). Als anderer Grenzfall wurde Konstanz der Momentwinkel angenommen, so daß sich auch die Komponenten senkrecht zur Drehachse ändern. Mit dem α -Wert der Monoderivate erhält man dann etwas veränderte μ_2 , die wieder zu μ_2^* quadratisch addiert werden (Fall B).

Ein Beweglichkeitsfaktor α wäre hier auch anzugeben, nur bezieht er sich auf das ganze Molekül und ist nicht in Beiträge der einzelnen Gruppen aufzuspalten, wenn beider Momente schräg zur Drehachse liegen. Er eignet sich dann auch nicht für eine Aussage, ob die Drehbarkeit von beiden Gruppen eine

Substituenten	μ D	μ^* D	τ_1 psec	τ_2 psec	G	G^* (A)	μ_2 D	D	
								(A)	(B)
p-Verbindungen:									
COOCH ₃ , COOCH ₃	2,31	2,31	20,6	0,95	0,12	0,20	0,80	1,04	
OCH ₃ , OCH ₃	1,72	1,72	8,5	0,75	0,27	0,27	0,89	0,89	
CHO, CHO	2,44	2,44	14,7	2,0	0,35	0,32	1,45	1,37	
COCH ₃ , COCH ₃	2,79	2,79	18,8	1,1	0,13	0,11	1,01	0,92	
OCH ₃ , NH ₂	1,98	1,78	10,1	1,0	0,57	0,31	1,49	1,10	1,22
NO ₂ , CHO	2,44	2,42	23,7	1,6	0,20	0,16	1,09	0,97	0,97
NO ₂ , COCH ₃	3,26	2,90	27,8	3,3	0,07 ₅	0,03 ₅	1,86	0,65	0,73
Br, OCH ₃	2,37	2,36	30,6	1,5	0,10	0,07	0,75	0,63	0,58
OCH ₃ , COCH ₃	3,54	3,35	28,5	5–10	0,05	0,07	0,79	0,91	0,97
NH ₂ , COCH ₃	4,54	3,86	23,7	<20	0,05	0,06	1,01	1,11	1,29
Cl, COCH ₃	2,34	2,09	14,3	2–3	0,08	0,08	0,66	0,65	0,65
Cl, CHO	2,0	1,92	20,6	3,8	0,22	0,24	0,94	0,97	1,02
NH ₂ , NO ₂	6,0	5,10	19,3	—	0	0,02	0	0,90	1,05
OCH ₃ , NO ₂	4,98	4,56	33,5	—	0	0,01 ₅	0	0,63	0,70
m-Verbindungen:									
NH ₂ , OCH ₃	1,74	1,87	13,3	0,7	0,31	0,40	0,97	1,10	1,00
OCH ₃ , OCH ₃	1,58	1,75	15,7	1,2	0,25	0,32	0,79	0,89	0,81
NO ₂ , CHO	3,26	2,89	20,2	5,3	0,07	0,09	0,86	0,97	0,80
Br, OCH ₃	2,04	2,11	21	1,2	0,08	0,09 ₅	0,58	0,63	0,65
OH, OH	2,02	2,12	16	1,7	0,25	0,24	1,00	0,99	0,95
OCH ₃ , COCH ₃	2,76	2,75	25,8	1,9	0,15	0,11	1,07	0,91	0,78
Cl, COCH ₃	2,73	2,82	19,3	1,8	0,08	0,06	0,78	0,65	0,67
Cl, CHO	2,61	2,72	17,6	1,4	0,12	0,14	0,91	0,97	0,94
NH ₂ , NO ₂	4,9	4,63	21,6	<20	0,02	0,03	0,69	0,90	0,96
OCH ₃ , NO ₂	4,0	4,35	26,6	—	0	0,02	0	0,63	0,58

Tab. 2. p- und m-disubstituierte Benzolderivate. Analysen der Absorptionskurven mit zwei DEBYE-Termen. * Erwartungswerte aus den Daten der Monoderivate (Tab. 1); A bei Konstanz der Komponente μ_{\perp} , B bei Konstanz des Momentwinkels α .

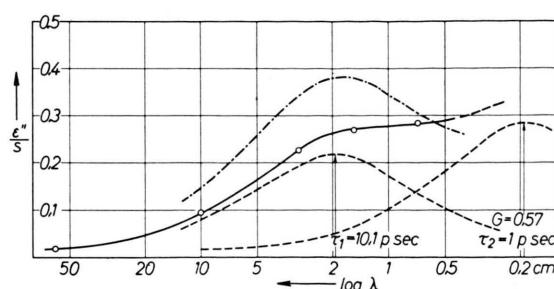


Abb. 1. Absorption von p-Anisidin. ———: DEBYE-Kurven, aus denen sich die Meßkurve zusammensetzen läßt. ————: Nach dem Verhalten der Monoderivate zu erwartender Kurvenverlauf ohne gegenseitige Beeinflussung der Substituenten.

andere geworden ist. Dazu vergleichen wir μ_2 und μ_2^* , womit allerdings auch nur eine Gesamtbilanz für das ganze Molekül zu ziehen ist.

Die entsprechenden Spalten in Tab. 2 zeigen, daß die Beweglichkeit der Moleküle erhöht ist, wenn die beiden Substituenten gleichgerichtete mesomere Wirkung haben. Besonders ausgeprägt ist das bei p-Anisidin; die anderen haben aber alle Abweichungen in derselben Richtung, auch die zuerst besprochenen mit zwei gleichen Substituenten – von Terephthal-säuredimethylester abgesehen.

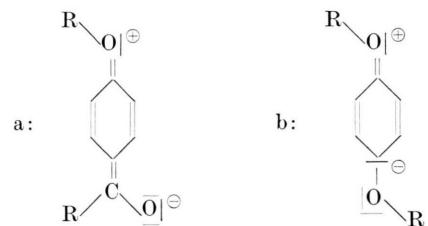
Im dritten Abschnitt von Tab. 2 stehen Substituenten mit entgegengesetztem mesomeren Effekt. Dort ist μ_2 durchweg etwas kleiner als der Erwartungswert μ_2^* ; gleichzeitig ist auch die Relaxationszeit τ_2 besonders lang.

Schließlich findet man in Tab. 2 noch neben den aus dem Absorptionsverlauf gewonnenen Gewichten G einen Erwartungswert G^* , wie er unter der Voraussetzung konstanter Momentkomponente μ_\perp (Fall A) aus den Monoderivaten folgt. Im anderen Grenzfall B ändert sich G^* nur geringfügig dagegen. Der Vergleich von G mit G^* gibt einen Überblick über die Formänderung der Absorptionskurve und läßt die Sicherheit erkennen, mit der man experimentell eine Änderung der beweglichen Momentkomponenten erfassen kann. Bei Molekülen mit großen molekulären Partialmomenten – wie p-Nitroanilin und p-Nitroanisol – muß eine Aussage darüber außerordentlich unsicher sein.

Setzen wir ebenso wie für die p-Derivate auch für die *m*-Derivate voraus, daß cis- und trans-Stellung gleich wahrscheinlich sind, kann bei ihnen die gleiche Betrachtung durchgeführt werden (unterer Teil von Tab. 2). Bei zwei Substituenten mit gleichem mesomeren Effekt deutet sich vielleicht eine Neigung zu

gegenseitiger Festlegung an, jedoch ist das nur bei m-Anisidin und Resorcindimethyläther etwas deutlicher ausgeprägt. Außerdem hängen diese Ergebnisse der Auswertung meist von der Annahme über die Richtung der Momentänderungen ab, die gegenüber den betreffenden Monoderivaten auftreten.

Eine gegenseitige Beeinflussung von zwei Substituenten am Benzolring macht sich also in p-Stellung bemerkbar. Nach den Beobachtungen an den Monoderivaten wird man bei herabgesetzter Beweglichkeit eine stärkere Beteiligung mesomerer Grenzstrukturen am Grundzustand und damit erhöhten Doppelbindungscharakter der Drehachsen annehmen und umgekehrt. Eine größere Festlegung zweier Gruppen mit entgegengesetztem mesomeren Effekt in p-Stellung steht im Einklang mit einer Beteiligung der innermolekularen ionoiden Struktur.



Die Lockerung bei gleichem mesomeren Effekt könnte mit einer Struktur b zusammenhängen, bei der eine Elektronenverschiebung an das mit dem anderen Substituenten verbundene C-Atom des Ringes auftritt, so daß dort die Doppelbindung geschwächt wird.

Sterische Behinderung

Wenn die Untersuchung mesomerer Wechselwirkungen auf *o*-Derivate des Benzols ausgedehnt wird, so ist zu bedenken, daß dort sicher sterische Effekte die Orientierungsmöglichkeiten der beiden Substituenten stärker beeinflussen. Daher soll zunächst das dielektrische Verhalten einiger Moleküle diskutiert werden, bei denen die sterische Behinderung durch benachbarte Atome im Ringsystem besonders deutlich ist. Das ist bei der Methoxy- und der Acetylgruppe zu erwarten, weil sie von den untersuchten Substituenten mit das größte Volumen haben (Tab. 3).

9-Methoxyanthracen ist starr, ebenso 9,10-Dimethoxyanthracen. Beide Moleküle orientieren sich mit einer Relaxationszeit, wie sie für starre Moleküle ihrer Größe zu erwarten ist. Nach dem STUARTSchen Kalottenmodell dürfte bei 9-Methoxyanthracen

	μ D	τ_1 psec	τ_2 psec	G	G^*	α
9-Methoxyanthracen	1,27	39,4	—	0	0,24	0
9,10-Dimethoxyanthracen	1,73	53,0	—	0	0,26	—
1-Methoxynaphthalin	1,24	24,3	1,7	0,08	0,26	0,29
2-Methoxynaphthalin	1,17	19,7	1,1	0,20	0,29	0,43
1-Acetonaphthon	2,80	21,1	2,2	0,20	0,05	0,64
2-Acetonaphthon	3,11	30,6	—	0,02	0,64	0,22

die Methoxygruppe durch die beiden 1,8-Wasserstoffatome aus der Ebene des aromatischen Molekülrumpfes herausgedreht sein. Aus der Mikrowellenabsorption folgt, daß diese Behinderung zu einer vollständigen Festlegung der Gruppe führt.

In *1-Methoxynaphthalin* kann die Gruppe, verglichen mit dem Benzolderivat, nur durch das eine H-Atom in 8-Stellung behindert sein, also nur auf einer Seite. Dieses Molekül ist zwar nicht starr, doch ist die Beweglichkeit der Methoxygruppe gegenüber Anisol (Tab. 1) herabgesetzt.

Bei *1-Acetonaphthon* ist α gegenüber 0,33 von Acetophenon erhöht. Hier ist eine sterische Behinderung durch das 8-H-Atom des Naphthalin bei zwei Winkelstellungen der Gruppe anzunehmen. Aber im Gegensatz zur Methoxygruppe führt die sterische Behinderung gerade zu erhöhter Beweglichkeit. Sie müßte dazu primär die mesomere Wechselwirkung zwischen Substituent und aromatischem System unterbinden, indem sie die dafür günstigen Winkellagen erschwert.

Daß es sich hier nur um einen sterischen Effekt handeln kann, zeigen die beiden 2-Naphthaline, deren Beweglichkeit nach den neuen Ergebnissen im wesentlichen dieselbe wie bei den Benzolverbindungen ist.

Tab. 3. Moleküle mit sterischer Behinderung der Gruppen. Analysen der Absorptionskurve mit zwei DEBYE-Termen. G^* : Erwartungswert für G aus den Monoderivaten, bei 9,10-Dimethoxyanthracen aus dem p-Derivat.

o-disubstituierte Benzole

Die Berechnung der Momente nach der ZAHNSCHEN Formel führt bekanntlich bei o-Verbindungen nicht auf die experimentellen Werte, da cis- und trans-Stellung nicht gleichberechtigt sind und sich außerdem die Gruppenmomente stark induktiv beeinflussen. Trotzdem ist analog der bei den p- und m-Verbindungen angewandten Methode auch hier ein Vergleich mit den Monoderivaten durchgeführt (Tab. 4), aber die angegebenen Erwartungswerte sind entsprechend unsicher. Die aus den Meßwerten abgeleiteten Größen μ_2 und G sind davon unberührt.

Bei den ersten drei Molekülen der Tab. 4 ist G besonders groß und gegenüber G^* angestiegen. Man könnte dazu vermuten, daß die mesomere Wechselwirkung mit dem Benzolring hier wegen sterischer Behinderung herabgesetzt und dadurch die Beweglichkeit erhöht ist, wie am 1-Acetonaphthon gefunden wurde. Aber bei o-Anisidin und Veratrol ist gerade die Methoxygruppe beteiligt, die sich bei sterischer Behinderung (Tab. 3) als weniger beweglich erwies. Ferner sind bei o-Methoxybenzaldehyd und o-Methoxyacetophenon G und μ_2 nicht höher als die Erwartungswerte. Es ist also schwierig, das dielektrische Verhalten dieser Moleküle, das sich teilweise durchaus von dem der entsprechenden Monoderivate

Substituenten	μ D	μ^* D	τ_1 psec	τ_2 psec	G	G^* (A)	μ_2 D	D	
								(A)	(B)
NH ₂ , OCH ₃	1,47	2,05	17,2	0,7	0,65	0,56	1,18	1,10	0,81
OCH ₃ , OCH ₃	1,26	1,80	10,1	1,2	0,78	0,50	1,12	0,89	0,63
COOCH ₃ , COOCH ₃	2,60	2,84	14,0	1,3	0,27	0,16	1,34	1,04	0,94
OH, OH	2,56	2,60	14,5	1,2	0,18	0,15	1,09	0,99	0,96
Br, OCH ₃	2,48	1,86	19,7	1—3	0,06	0,06	0,61	0,63	0,82
OCH ₃ , CHO	4,34	2,99	20,2	3—5	0,04	0,07	0,87	1,16	1,62
OCH ₃ , COCH ₃	3,92	3,04	21,1	6—10	0,05	0,05	0,88	0,91	1,17
Cl, CHO	2,98	3,84	15,5	3,4	0,07	0,11	0,79	0,97	0,79
Cl, COCH ₃	3,13	3,74	14,3	2,4	0,30	0,05	1,72	0,65	0,54
NH ₂ , NO ₂	4,22	3,59	15,3	—	0	0,04 ₅	0	0,90	1,06
OCH ₃ , NO ₂	4,80	4,00	20,8	—	0	0,02	0	0,63	0,75

Tab. 4. o-disubstituierte Benzolderivate (s. Tab. 2)

unterscheidet, auf diese Weise einheitlich zu beschreiben. Daher dürfte es interessant sein zu überprüfen, ob die bei den p-Verbindungen besprochene mesomere Wechselwirkung der beiden Gruppen zur Deutung der Unterschiede beitragen kann:

Stehen zwei Substituenten mit gleichem mesomerem Effekt in o-Stellung zueinander, so ist die Beweglichkeit erhöht, wie vor allem o-Anisidin und Veratrol zeigen, im Gegensatz zu den Molekülen mit zwei Substituenten mit entgegengesetztem mesomerem Effekt. Dort ist sie zwar nicht stark herabgesetzt, andererseits besteht auch keine Andeutung erhöhter Beweglichkeit. Eine Ausnahme bildet dabei nur die besonders bewegliche Acetylgruppe in o-Chloracetophenon (Abb. 2), was als Parallel zum sterischen Effekt beim Acetonaphthon betrachtet werden kann.

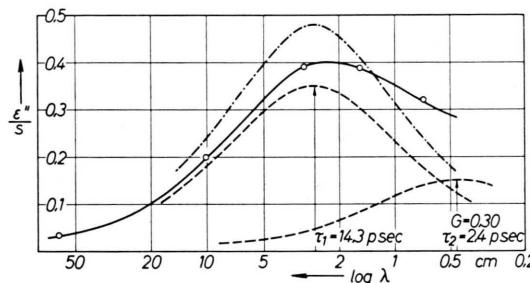


Abb. 2. Absorption von o-Chloracetophenon. ——: DEBYE-Kurven, aus denen sich die Meßkurve zusammensetzen läßt. -·---·-: Kurvenverlauf nach G von Tab. 4.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß in o-Stellung analoge Elektronenverteilungen möglich sind, wie sie in p-Derivaten als Ursache für eine mesomere Wechselwirkung der beiden Substituenten mitein-

ander angesehen wurden. Eine Auswirkung auf die rotatorische Beweglichkeit läßt sich aber wegen der zusätzlichen sterischen Wirkungen nicht deutlich aus dem Relaxationsverhalten ableiten.

Benzolderivate mit drei und vier Substituenten

Bei aromatischen Molekülen mit mehr als zwei Substituenten, die der Übersichtlichkeit wegen in Tab. 5 zusammengestellt sind, werden für die innermolekulare Beweglichkeit die bisher gefundenen charakteristischen Züge der einzelnen Gruppen zum größten Teil bestätigt. So behält das bewegliche Moment μ_2 der Acetylgruppe in 2,5-Dichloracetophenon etwa dieselbe Größe wie in den Molekülen, bei denen sie ebenfalls einseitig durch den zweiten Ring des Naphthalins oder durch ein o-ständiges Chloratom sterisch behindert ist. Hier wird die Diskussion der Momentkomponenten sogar sicherer, da sich die der Cl-Atome kompensieren. Als drittes Molekül zeigt es gegenüber Acetophenon eine erheblich höhere Gruppenbeweglichkeit.

In 2,4-Dichlorbenzaldehyd ist μ_2 für die CHO-Gruppe fast nur halb so groß wie im Benzaldehyd, so daß hier der hemmende Einfluß eines o-ständigen Cl-Atoms noch stärker zum Ausdruck kommt als beim o-Chlorbenzaldehyd selbst. Das p-ständige Cl-Atom allein verändert die bewegliche Momentkomponente allerdings überhaupt nicht (Tab. 2).

Aus den Messungen an Anisoln mit zusätzlichen Cl- oder NO_2 -Gruppen kann man direkt Aufschluß über die Beweglichkeit der Methoxygruppe erhalten, wenn die Zusatzmomente in 2,4,6- und 2,5-Stellung sich aufheben. Dort ist μ_2 stets kleiner als im Anisol.

	μ D	τ_1 psec	τ_2 psec	G	G^*	μ_2 D
2,5-Dichloracetophenon	2,62	12,5	2,6	0,30	0,06	1,43
2,4-Dichlorbenzaldehyd	1,74	29,2	2,5	0,09	0,31	0,52
Anisol						0,63
2,4,6-Trichloranisol	1,42	27,2	1,5	0,12	0,20	0,49
2,4-Dichloranisol	2,77	26,6	2	0,05	0,05	0,62
2,5-Dichloranisol	1,35	24,8	1,5	0,12	0,22	0,47
2,5-Dinitroanisol	1,58	33,5	2,1	0,12	0,16	0,55
Phenol						0,70
2,4,6-Trichlorphenol	1,42	21,2	0,9	0,22	0,24	0,66
2,4,6-Tribromphenol	1,45	25,4	2,9	0,09	0,23	0,43
2,4,6-Trijodphenol	1,54	30	2-5	0,12	0,21	0,53
2,5-Dichlorphenol	1,45	20,2	1,9	0,15	0,23	0,56
2,5-Dinitrophenol	1,30	34	1,2	0,20	0,29	0,58

Tab. 5. Drei- und vierfach substituierte Benzolderivate. Analysen der Absorptionskurve mit zwei DEBYE-Termen.

Es ist interessant, daß der zweite Substituent in o-Stellung keine merkliche Veränderung mehr bringt. Bei den Bromanisolen (Tab. 2 u. 4) blieb die bewegliche Momentkomponente unverändert, nur in p-Stellung stieg sie etwas durch die mesomere Wechselwirkung des Br-Atoms mit der Methoxygruppe.

In der Reihe der 2,4,6-Trihalogenphenole sind μ_2 im Bromid und Jodid niedriger als im Chlorid oder beim Phenol selbst, in denen die OH-Gruppe dieselbe Beweglichkeit hat. Zur stärkeren Unterdrückung der Drehmöglichkeit könnte hier neben der sterischen

Behinderung durch die Halogene großen Volumens auch die Ausbildung einer H-Brücke beitragen. In den untersuchten 2,5-Derivaten des Phenols ist μ_2 ebenso wie bei den entsprechenden des Anisols etwas verkleinert. Dieses völlig gleichsinnige Verhalten bei sterischer Behinderung steht im Gegensatz zu den starken Unterschieden zwischen Aldehyden und Acetophenonen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei vielmals dafür gedankt, daß sie durch Sachbeihilfen die Untersuchungen ermöglichte.

Substituenteneinflüsse auf die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von Nitrobenzol und Pyridin

H. BÄSSLER und N. RIEHL

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **20 a**, 587—593 [1965]; eingegangen am 12. Januar 1965)

Bei höheren Temperaturen mißt man für organische Lösungen eine Aktivierungsenergie E_1 der Gleichstromleitfähigkeit, die charakteristisch für den gelösten Stoff ist. Es wird festgestellt, daß eine Substitution am Benzolring von Nitrobenzol und Pyridin eine Erhöhung von E_1 zur Folge hat. Der Effekt kann nicht durch eine Substituenten-bedingte Ladungsverschiebung innerhalb des Moleküls erklärt werden. Dagegen zeigt eine Abschätzung, daß die zusätzliche Aktivierungsenergie betragsmäßig genau mit der zusätzlichen potentiellen Energie übereinstimmt, die ein abzulösendes Elektron im Feld des Substituenten-Dipols besitzt. Dieser Befund bestätigt das früher aufgestellte Modell der Ladungsträgererzeugung, das als Ort der Elektronenablösung die Sauerstoffatome der NO_2 -Gruppe bei Nitrobenzolen bzw. das Stickstoffatom bei Azaverbindungen postuliert.

In vorangegangenen Arbeiten¹⁻³ wurde gezeigt, daß in organischen Flüssigkeiten auf zweierlei Art Ladungsträger gebildet werden können:

a) Zwischen zwei verschiedenen Molekülen, wobei normalerweise eines davon ein Verunreinigungs-molekül ist, können charge-transfer-Komplexe gebildet werden. Mit einer Wahrscheinlichkeit der Größenordnung 10^{-5} erfolgt innerhalb eines solchen Komplexes eine zumindest kurzzeitige Ladungstrennung (D^+A^-), deren Energieaufwand durch einen Gewinn an Stabilisierungsenergie gedeckt wird. Durch Zufuhr der COULOMB-Energie

$$E_{\text{Coul}} = e^2 / (\epsilon r)$$

kann das Elektron vom Komplex abgelöst werden. Für den bei niedrigen Temperaturen auftretenden Teil der Leitfähigkeitskurve $\sigma(1/T)$ ergibt sich daher bei Annahme eines bimolekularen Prozesses die

Aktivierungsenergie⁴

$$E_2 = e^2 / (2 \epsilon r) .$$

b) Innerhalb eines Moleküls der Grundsubstanz (oder des gelösten Stoffes, falls es sich um eine Lösung handelt), erfolgt eine kurzzeitige Ladungstrennung (Bildung eines „kurzlebigen Ionenpaares“), die die Energie E' erfordert. Durch einen weiteren Prozeß wird dann das lokalisierte Elektron von seinem Muttermolekül getrennt (Energieaufwand E_T). Die Aktivierungsenergie der für eine Substanz „charakteristischen Leitfähigkeit“ beträgt folglich

$$E_1 = E' + \frac{1}{2} E_T .$$

Da $E_1 > E_2$ ist, tritt der Prozeß erst bei höheren Temperaturen in Erscheinung. Das Experiment zeigt, daß E' proportional abnimmt mit zunehmender π -Elektronendichte an dem Molekülatom, von dem die

¹ H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Phys. Letters **12**, 101 [1964].

² H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Z. Naturforsch. **20 a**, 85 [1965].

³ H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Z. Naturforsch. **20 a**, 227 [1965].

⁴ H. VOGEL u. H. BÄSSLER, Z. Naturforsch. **19 a**, 1070 [1964].