ACTA PHYSICA POLONICA Vol. IV (1935) Fasc. 1–2

Marjan Puchalik.

Dipolmoment und chemische Struktur.

Bekanntlich hängt die elektrische Polarität zusammengesetzter grösserer Moleküle mit ihrer Asymmetrie eng zusammen. Solche Asymmetrie kann in Molekülen mit symmetrisch gebauten Kernen (etwa in isocyclischen Verbindungen) durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Atomgruppe hervorgerufen werden. Solche Derivate des unpolaren Benzols, wie etwa: C_6H_5Cl, C_6H_5Br, C_6H_5I, $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$ sind bekanntlich polar. Ähnlich verhalten sich die Naphthole dem Naphthalin gegenüber. Beide Isomere, die aus dem unpolaren symmetrisch gebauten Naphthalin durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch die *OH*-Gruppe entstanden sind (α - Naphthol und β - Naphthol), sind polar [1]), [2]). Diese Art momenterregender Asymmetrie soll kurz *Substitutionsasymmetrie* bezeichnet werden.

Eine andere Art von Asymmetrie, die auch mit der Entstehung eines Dipolmomentes verbunden zu sein scheint, findet man bei heterocyclischen Verbindungen. Als Beispiel mag hier Thiophen [3]) mit dem Dipolmoment $0{,}63\times10^{-18}$ elektrost. Einh. und Pyridin [4]) ($\mu=2{,}25\times10^{-18}$ elektrost. Einh.) angeführt werden.

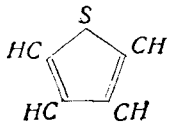
---

[1]) M. Puchalik. Bull. Int. de l'Acad. Pol. des Sc. Serie A. p. 22, Janvier-Mars 1932; Phys. Zeitschr. *33*, 341, 1932; Kosmos, *57*, A. 1—4, 121, 1932.

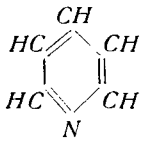
[2]) Ken iti Higasi, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, *24*, 57, 1934.

[3]) O. Hassel und E. Naeshagen, Tidskr. f. Kjemi og Bergv. Nr. 7, 8, 11, 1930.

[4]) M. A. Govinda Rau und N. B. Narayanaswamy, Zeitschr. f. phys. Chem. B. *26*, 1/2, 121, 1934.



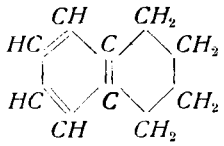
Thiophen
$\mu = 0{,}63 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.



Pyridin
$\mu = 2{,}25 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

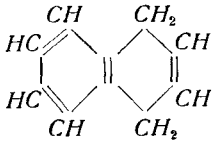
Die Polarität wird in diesem Falle auf eine Kernasymmetrie zurückzuführen sein.

Ausgeprägte Dissymmetrie kommt endlich auch bei isocyclischen Verbindungen, wie etwa im Falle der Tetralinmolekel vor:

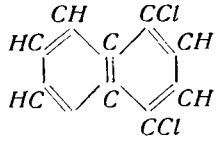


Tetralin
$\mu = 1{,}66 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Es ist festgestellt worden, dass Tetralin ein verhältnismässig grosses Dipolmoment von $1{,}66 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh. besitzt [1]). Diese Polarität muss mit der asymmetrischen Verteilung der an den Naphthalinkern angehängten Wasserstoffatome, die eine asymmetrische Lage der Doppelbindungen nach sich zieht, zusammenhängen. Bezeichnend ist in dieser Hinsicht der Unterschied der polaren Eigenschaften des 1,4-Dihydronaphthalins und des 1,4-Dichlornaphthalins:



1,4 - Dihydronaphthalin
$\mu = 1{,}4 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.



1,4 – Dichlornaphthalin
$\mu = 0$

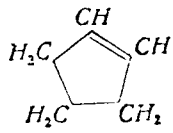
Beide Hydrierungsprodukte des Naphthalins sind polar [2]). Dagegen soll, den Erfahrungen von N. Nakata [3]) gemäss, das 1,4-Dichlornaphtha-

[1]) M. Puchalik. Acta Phys. Pol. 2, 305, 1933.
[2]) M. Puchalik. Acta Phys. Pol. 3, 179, 1934.
[3]) N. Nakata. Chem. Ber. *64*, 2, 2059. 1931.

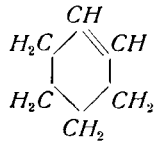
ACTA PHYSICA POLONICA Vol. IV (1935) Fasc. 1–2

lin keine Polarität aufweisen. Bekanntlich bringt die *C—H* Bindung gewöhnlich kleine Dipolmomente hervor, während die Chlorsubstitution als ein stark momenterregender Faktor gilt. Die Zusammenstellung obiger Tatsachen mit dem Umstand, dass im unpolaren 1,4-Dichlornaphthalin die Doppelbindungen symmetrisch verteilt sind, scheint dafür zu sprechen, dass die asymmetrische Lage der Doppelbindungen in isocyclischen Kernen mit der Entstehung eines Dipolmomentes in enger Beziehung stehen mag.

2. Um weiteres Beobachtungsmaterial zur Illustration dieser Beziehung zu gewinnen, hat der Verfasser das Cyclopenten und Cyclohexen auf eventuelle Polarität geprüft:



Cyklopenten.



Cyklohexen.

Die Substanzen sind uns durch das Laboratorium für Petroleumtechnologie der Technischen Hochschule [1]) Lwów geliefert worden. Sie wurden vor dem Gebrauch noch einmal destilliert. Ihre Brechungsindices und ihre Dichten sind in der Tabelle I. zusammengestellt.

Tabelle I.[2])

Die Dichten und die Brechnungsindices des Cyklopentens und Cyklohexens.

Verfasser	Substanz	t^0C	$\rho \frac{g}{cm^3}$	ν_D
Filipow	Cyklopenten	18	0,7743	1,4218
Puchalik	„	20	—	1,4228
„	„	25	0,7655	1,4190
Roth und v. Auwers	Cyklohexen	18,7	0,8113	1,446
„ „ „	„	20	0,8102	—
Puchalik	„	25	0,8006	1,4412

[1]) Herrn Prof. Dr. S. Pilat, Direktor dieses Instituts sowie Herrn Dr. S. Szayna, der für uns diese Substanzen hergestellt hat, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

[2]) Beilstein. Handb. d. org. Chemie V, 61 und 63, 1922 und Suppl. zu V, 29 und 30, 1930.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. IV (1935) Fasc. 1–2

Zur Bestimmung der Dipolmomente diente das vom Verfasser in seinen früheren Publikationen beschriebene Verfahren. Die Versuche mit Lösungen des Cyclopentens in Benzol zeigten, dass Benzol in diesem Falle als Lösungsmittel ungeeignet ist. Abnorm hohe Werte der Polarisation, sowie auch erhebliche Abweichung vom linearen Verlauf der Abhängigkeit der Dichte von der Konzentration (sogar in verdünnten Lösungen) weisen auf eine Wechselwirkung der Moleküle des Cyclopentens und des Benzols hin. Aus diesem Grunde wurde zu diesen Bestimmungen nicht Benzol sondern Hexan oder Kohlenstofftetrachlorid als unpolares Lösungsmittel verwendet. Die Resultate sind in den Tabellen IIa und IIb (Cyclopenten) und IIIa und IIIb (Cyclohexen) zusammengefasst.

Tabelle IIa.

Cyklopenten in Hexan. Temp. 25° C.

$\varrho_1 = 0{,}6636\ \frac{g}{cm^3}$ $\varrho_2 = 0{,}7655\ \frac{g}{cm^3}$

$\varepsilon_1 = 1{,}914$ $\nu_D^{(2)} = 1{,}4190$

$R_2 = 22{,}50\ cm^3$

$V_{12} cm^3$	ε_{12}	$V_1\ cm^3$	n_2	$P_2\ cm^3$
295,70	1,988	265,73	0.3464	39
349,40	1,981	329,90	0,2034	45
313,00	1,958	304,40	0,1015	43
334,60	1,937	330,40	0,0504	40

Mittelwert von $P_2 = 42\ cm^3$

$\mu = 0{,}97 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Tabelle IIb.

Cyklopenten in Kohlenstofftetrachlorid. Temp. 25° C.

$\varrho_1 = 1{,}5860\ \frac{g}{cm^3}$; $\varepsilon_1 = 2{,}233$;

$\nu_D = 1{,}4574$

$\varrho_{12}\ \frac{g}{cm^3}$	ε_{12}	$P_{12} cm^3$	f_2	$P_2\ cm^3$
1,5731	2,252	28,47	0,0166	42
1,5698	2,258	28,51	0,0227	38
1,5648	2,264	28,63	0,0282	40
1,5582	2,286	28,86	0,0450	40

Mittelwert von $P_2 = 40\ cm^3$

$\mu = 0{,}92 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Tabelle IIIa.

Cyklohexen in Hexan. Temp. 25° C.

$\varrho_2 = 0{,}8006\ \frac{g}{cm^3}$ $\nu_D = 1{,}4412$ $R_2 = 27{,}00\ cm^3$

$V_{12}\ cm^3$	ε_{12}	ν_{12}	$V_1\ cm^3$	n_2	$P_2\ cm^3$	$R_2\ cm^3$
259,11	1,924	—	255,17	0,0382	40	—
179,80	1,930	1,3770	174,35	0,0486	39	26,8
210,21	1,938	—	202,90	0,0713	38	—
202,73	1,961	1,3802	189,50	0,1181	38	27,5

Mittelwert von $P_2 = 39\ cm^3$

$\mu = 0{,}75 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. IV (1935) Fasc. 1–2

Tabelle IIIb.

Cyklohexen in Kohlenstofftetrachlorid. Temp. 25° C.

$\rho_{12}\ \frac{g}{cm^3}$	ε_{12}	P_{12} cm³	f_2	P_2 cm³
1,5644	2,243	28,41	0,0197	34
1,5546	2,250	28,59	0,0374	36
1,5414	2,273	28,73	0,0692	35
1,5360	2,294	28,90	0,0853	36

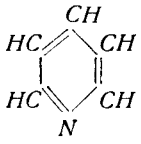
Mittelwert von $P_2 = 35{,}2$ cm³

$\mu = 0{,}63 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Es geht aus ihnen hervor, dass beide Moleküle entschieden polar sind, obwohl ihnen verhältnismässig kleine Werte des elektrischen Momentes zukommen. Demgemäss sind auch die entsprechenden Zahlen mit ziemlich grossen Fehlern (etwa 10%) behaftet.

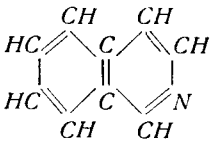
Es ist bekannt, dass Cyclohexan [1] [2] nicht polar ist. Über Cyclopentan sind zwar in der Literatur keine Angaben zu finden, es kann jedoch als wahrscheinlich gelten, dass auch dieser symmetrisch gebaute isocyclische Kohlenwasserstoff keine Polarität zeigen wird.

Sowohl im Cyclopenten als im Cyclohexen beruht die Kernasymmetrie auf einer Doppelbindung. Mit ihr tritt auch das elektrische Moment auf. Die Vermutung, dass eine asymmetrische Lage der Doppelbindungen in isocyclischen Molekeln in ähnlicher Beziehung zur Polarität steht wie etwa die Asymmetrie der Zusammensetzung in heterocyclischen Molekeln, kann noch durch folgende Überlegung bekräftigt werden. Man vergleiche den Unterschied der Dipolmomente des Pyridins und des Isochinolins einerseits mit dem Unterschied der Dipolmomente des Cyclohexens und des 1,2-Dihydronaphthalins anderseits.



Pyridin

$\mu = 2{,}25 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.



Isochinolin

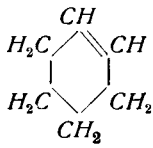
$\mu = 2{,}54 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Beide polar. Heterocyclische Asymmetrie.

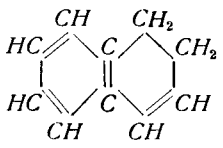
[1] R. Sangewald und A. Weissberger, Phys. Zeitschr. *30*, 268, 1929.

[2] J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. *52*, 1831, 1931.

ACTA PHYSICA POLONICA Vol. IV (1935) Fasc. 1–2



Cyklohexen
$\mu = 0{\cdot}75 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.



1,2 - Dihydronaphthalin
$\mu = 1{,}4 \times 10^{-18}$ elektrost. Einh.

Beide polar. Asymmetrische Lage der Doppelbindungen.

Sowohl in Isochinolin, wie auch im Falle des 1,2-Dihydronaphthalins ist an den asymmetrisch gebauten Kern einer polaren Molekel der symmetrische Kern des unpolaren Benzols angegliedert worden. Es folgt in beiden Fällen eine Vergrösserung des Dipolmomentes um einige Dezimalen.

Der Verfasser benutzt die Gelegenheit, um dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. St. Loria für die fördernde Unterstützung während der Ausführung dieser Untersuchungen seinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Institut für Experimentalphysik der Universität Lwów.

Eingegangen am 28. März 1935.