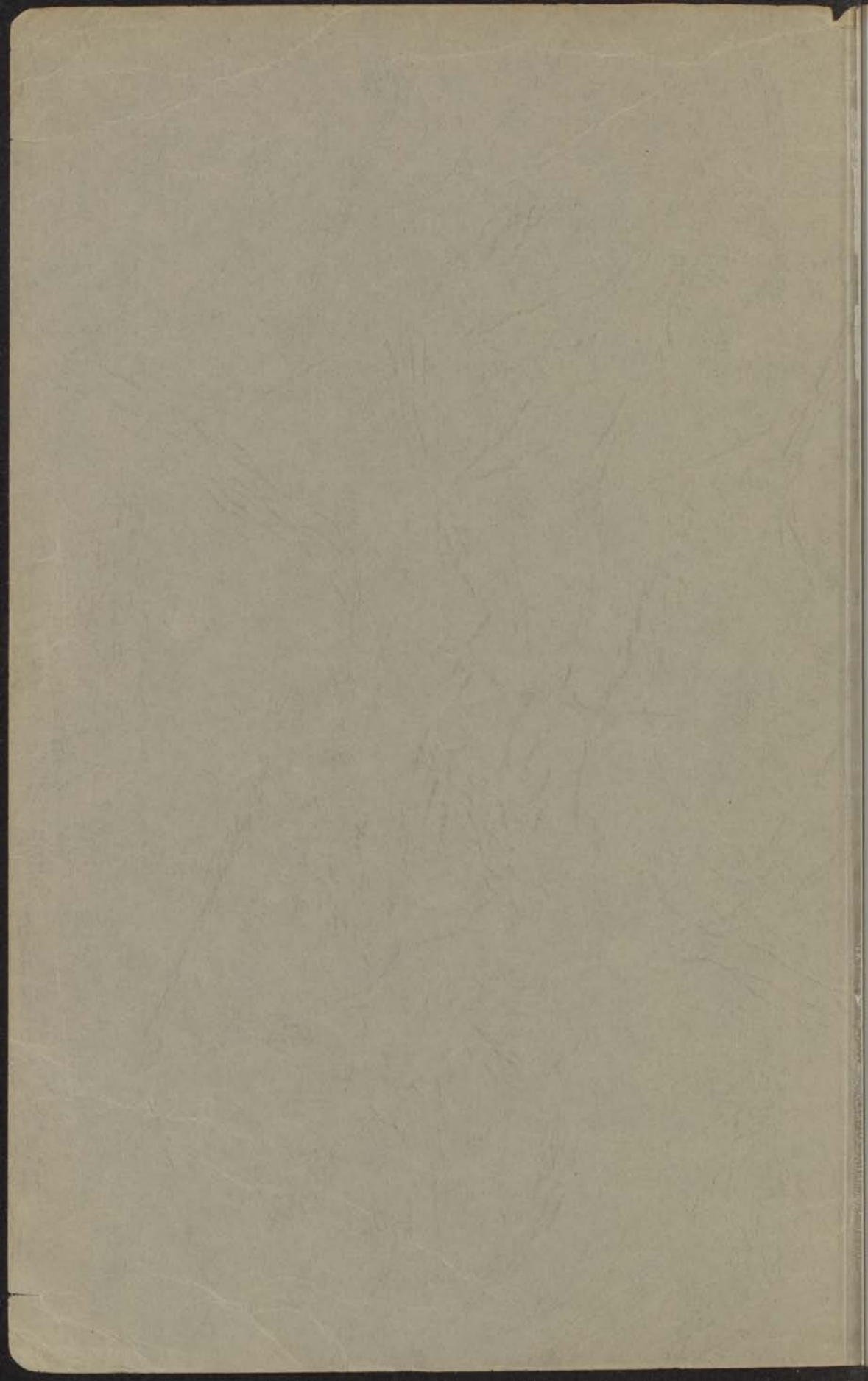


STRUCTUUR EN DIPOOLMOMENT  
VAN  
DIHALOGEEN CYCLOHEXANEN

W. KWESTROO



STRUCTUUR EN DIPOOLMOMENT  
VAN  
DIHALOGEEN CYCLOHEXANEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP  
GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS  
Dr J. N. BAKHUIZEN VAN DEN BRINK,  
HOOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER GOD-  
GELEERDHEID, PUBLIEK TE VERDEDIGEN OP  
WOENSDAG 17 NOVEMBER 1954 TE 15 UUR

DOOR

WIM KWESTROO

GEBOREN TE LEIDEN IN 1923



UITGEVERIJ EXCELSIOR — Oranjeplein 96 — 's-GRAVENHAGE

PROMOTOR: PROF. DR E. HAVINGA

Een kort overzicht van het verloop van mijn academische studie gaat hier aan de dissertatie vooraf, zulks op verzoek van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde.

In 1945 liet ik mij voor de eerste maal aan de Rijksuniversiteit te Leiden inschrijven; in Maart 1948 legde ik het candidaats-examen, letter e, af.

De voorbereiding tot het doctoraalexamen, dat in Januari 1952 werd afgelegd, geschiedde onder leiding van de hoogleraren, Dr E. Havinga, Dr L. J. Oosterhoff, Dr A. E. van Arkel en Dr C. J. F. Böttcher.

Sinds Maart 1952 ben ik als assistent verbonden aan het Laboratorium voor Organische Chemie, op welk laboratorium de bewerking van mijn promotieonderwerp geschiedde onder leiding van Prof. Dr E. Havinga.

Dank zij de welwillendheid van Prof. Dr Ir H. I. Waterman kon de synthese van een voor het onderzoek essentieel uitgangproduct in het Laboratorium voor Chemische Technologie te Delft worden uitgevoerd.

Sedert Januari 1953 is de Heer F.A. Meijer, chem. cand., ten nauwste bij het onderzoek betrokken geweest. Het is dank zij zijn enthousiasme, dat Hoofdstuk III van de dissertatie de huidige vorm verkreeg.

Tenslotte moge vermeld worden, dat ik sedert Februari 1949 een aantal uren Schei- en Natuurkunde doceer aan het Christelijk Lyceum te Dordrecht, welke werkzaamheid ik als een aanvulling van mijn vorming aan de Universiteit heb ondervonden.

The text on this page is extremely faint and illegible. It appears to be a multi-paragraph document, possibly a report or a letter, but the specific content cannot be discerned. The text is oriented vertically on the page.

## I N H O U D

Inleiding	7
Hoofdstuk I.    Structuur van alicyclische verbindingen; de isomerie bij cyclohexaanderivaten	10
A. Ontwikkeling van de stereochemie der alicyclische verbindingen	10
B. Aantal mogelijke isomeren van dihalogeencyclohexanen	15
C. In de literatuur voorkomende dihalogeencyclohexanen	18
Hoofdstuk II. Mechanisme van de reacties, welke bij de synthese van de dihalogeencyclohexanen een rol spelen	20
A. 1,1 dihalogeniden	20
B. 1,2 dihalogeniden	21
1. broomverbindingen	21
a) trans isomeer	21
b) cis isomeer	22
2. chloorverbindingen	22
a) trans isomeer	22
b) cis isomeer	23
3. broomchloorverbindingen	27
4. 1,2-dijoodcyclohexaan	28
C. 1,3 dihalogeniden	29
D. 1,4 dihalogeniden	30
Hoofdstuk III. Het berekenen van de dipoolmomenten	35
A. Inleiding	35
B. Bespreking van de formules	37
1. Formules van Debye en Halverstadt-Kumler	37
2. Formules van Onsager, Rodebush-Eddy en Smith-Witten	39
3. Formules van Böttcher-Scholte en Ross en Sack	40
C. Het gebruik van de diverse formules in de praktijk	43
1. Formule van Halverstadt-Kumler	43
2. Formule van Böttcher	43
3. Formule van Onsager	46
4. Overige formules	46
D. Toetsing van de formules	46
E. Samenvattend oordeel over de resultaten	48

Hoofdstuk IV.	Verband tussen structuur en dipoolmoment bij dihalogeencyclohexanen	50
	A. Inleiding en probleemstelling	50
	B. Kwalitatieve interpretatie van de gevonden dipoolmomenten	52
	C. Kwantitatieve beschouwing over de gevonden dipoolmomenten	56
Hoofdstuk V.	Experimentele bijzonderheden	60
	A. Synthese van de verbindingen	60
	B. Waarden van de grootheden, gebruikt voor de berekening van de dipoolmomenten	65
	Samenvatting en slotbeschouwing	72
	Summary	74
	Literatuur	76
	Auteur register	79



## INLEIDING

De in deze dissertatie beschreven onderzoeken vormen een voortzetting van de op het Organisch Chemisch Laboratorium te Leiden door G. Dallinga begonnen studie over structuur en eigenschappen bij verbindingen met niet vlakke zesring. Het belang van dit gebied van studie voor de tegenwoordige ontwikkeling van het inzicht in vele aspecten en problemen der chemie is in de inleiding van Dallinga's proefschrift (1951) aangeroerd. Wij menen dan ook korthedshalve daarnaar te mogen verwijzen voor wat betreft de algemene achtergrond van deze richting van onderzoek en de theoretisch-chemische en biochemische perspectieven. Het is echter niet slechts deze vergemakkelijking van het schrijven van een inleiding, waarvoor wij Dallinga willen dank zeggen, ook anderszins hebben wij van zijn door ons dikwijls geraadpleegde proefschrift veel voordeel gehad; vele experimentele en theoretische uitgangspunten voor de opzet van ons eigen werk werden er in gevonden. Zo bleek het uit de door Dallinga verzamelde en verkregen gegevens, dat de dihalogeenderivaten van cyclohexaan nog voor het merendeel onbekend waren en dat van de bekende verbindingen de structuur en eigenschappen nog zeer onvoldoende bestudeerd waren. Aan de andere kant leek het aantrekkelijk om zulk een relatief beperkte en homogene groep grondig te bestuderen en een inzicht te verkrijgen, dat zou kunnen aansluiten bij de moderne theorieën over de stereochemische bijzonderheden (conformatieleer) en over de reactiviteit.

Wij hebben ons dus tot taak gesteld zo veel mogelijk vertegenwoordigers van de groep der dihaloencyclohexanen door synthese te leren kennen, de fysische eigenschappen ervan te meten en op grond van de verkregen gegevens de moleculestructuur ervan zo goed mogelijk te beschrijven.

Wat de synthese betreft hadden we het geluk, dat ten tijde van ons onderzoek bereidingswijzen werden gepubliceerd van enige ons interesserende verbindingen, zoals de *cis*-1,2 dihalogeniden, waarvan tot 1951 iedere poging tot synthese mislukt was. Even belangrijk was het, dat de moderne theorieën over reactiemechanismen, zoals zij b.v. zijn samengevat in Ingold's "Structure and Mechanism in Organic Chemistry" niet slechts een goede beschrijving van reeds bekende reacties bleken te geven, maar ook ons in staat stelden wegen aan te geven, waarlangs tot dan onbekende syntheses konden worden gerealiseerd.

Wat de fysische metingen betreft hebben wij ons voorlopig be-

perkt tot het verkrijgen van de voor berekening van dipoolmomenten nodige gegevens. De kennis van deze grootheid maakt het juist bij verbindingen zoals de cyclohexaanderivaten, waarbij het aantal optredende conformaties der moleculen beperkt is, mogelijk een uitspraak te doen over de ruimtelijke rangschikking der atomen.

Deze opzet heeft ons niet teleurgesteld. Zoals in dit proefschrift zal worden uiteengezet, zijn in de reeks der dihalogeencyclohexanen de meeste vertegenwoordigers op het ogenblik synthetisch toegankelijk. Bovendien zijn allerlei details in de moleculestructuren en de bij een bepaald molecule op de voorgrond tredende conformaties bekend en begrijpelijk geworden. Uiteraard kwam tijdens dit onderzoek de reeds meermalen opgeworpen vraag naar voren, welke betekenis mag worden toegekend aan dipoolmomenten, berekend uit meetresultaten voor verdunde oplossingen van de te onderzoeken stof in een dipoolvrij oplosmiddel, en op welke wijze deze grootheid in de practijk het beste bepaald kan worden. We hebben hiervan een nadere studie gemaakt, zowel omdat de betreffende methodiek voor onszelf en voor vele anderen, die zich met de bestudering van iets ingewikkelder moleculestructuren bezig houden, van primair belang is, alsook omdat wij in de gelegenheid waren bij een aantal stoffen het nodige experimentele materiaal te verzamelen.

Een merkwaardigheid, die in de hedendaagse chemische literatuur sterk opvalt, is, dat op zeker ogenblik een bepaald gebied, dat daarvoor klaarblijkelijk rijp is, onafhankelijk door verschillende centra van onderzoek ontsloten wordt. Dit is ook op het in dit proefschrift behandelde terrein het geval gebleken. Vrijwel gelijktijdig met ons eigen onderzoek zijn daar ook door Amerikaanse, Noorse en Japanse onderzoekers resultaten verkregen, die elkaar aanvullen en bevestigen. Waar het betreft het gebruik van Raman-spectra zijn de gegevens van andere auteurs zeer volledig en kloppen deze met de door de Heer Deen te Leiden opgenomen spectra. Wat de variatie en de compleetheid in de serie der onderzochte verbindingen betreft, lijkt het, dat Leiden in deze niet bewuste, wetenschappelijke wedloop vooraan is komen te liggen. Tenslotte is het wellicht dienstig er op te wijzen, dat ondanks het vele in de laatste tijd verrichte werk het diepergaand onderzoek bij de alicyclische verbindingen nog slechts tot enkele onderdelen van dit gebied is beperkt gebleven. Het is te verwachten, dat hier in de komende decennia grote vooruitgang zal worden geboekt, welke op haar beurt weer mogelijkheid zal geven tot verbetering van het inzicht in aanverwante gebieden der natuurwetenschap.

Het nu volgende verslag van onze resultaten is in dit proefschrift als volgt ingedeeld:

In Hoofdstuk I wordt een korte analyse gegeven van hetgeen op grond van literatuurgegevens en theoretische overwegingen over de bouw en de stereochemie van de dihalogeencyclohexanen kan worden verwacht.

Daarna komt in Hoofdstuk II de synthese der - gedeeltelijk tevooren nog niet bekende - verbindingen ter sprake, waarbij het mechanisme der toegepaste reacties wordt besproken en mogelijke verdere toepassingen en onderzoek worden aangeduid.

Hoofdstuk III geeft de discussie van de verschillende methoden om dipoolmomenten te berekenen en van de betekenis, die aan de verkregen waarden kan worden toegekend.

In Hoofdstuk IV wordt aan de hand van de experimentele gegevens de structurele problemen bij de dihalogeencyclohexanen zo veel mogelijk tot een oplossing gebracht en de grenzen van onze tegenwoordige kennis aangeduid.

Hoofdstuk V bevat de experimentele gegevens over de bereiding en enkele kenmerkende eigenschappen der bestudeerde verbindingen; voorts zijn hierin vermeld de waarden van de groottheden, die gebruikt werden voor de berekening van de dipoolmomenten.

## H o o f d s t u k I

### STRUCTUUR VAN ALICYCLISCHE VERBINDINGEN; DE ISOMERIE BIJ CYCLOHEXAAN-DERIVATEN

#### A. Ontwikkeling van de stereochemie der alicyclische verbindingen

Een indruk van de problemen, die zich voordoen bij het onderzoek van cyclohexaan-derivaten, kan verkregen worden door de ontwikkeling van de stereochemie der alicyclische, niet-aromatische verbindingen na te gaan.

Tot ongeveer 1880 waren van de alicyclische structuren nog slechts zesringen bekend, hetgeen ongetwijfeld samenhangt met het intensieve onderzoek in de aromatische chemie. Door reductie van benzeen-derivaten verkreeg men cyclohexaanverbindingen en omgekeerd werden uit cyclohexaanverbindingen door dehydrogenering benzeenderivaten bereid. Voor 1880 werd algemeen aangenomen, dat slechts zesringen mogelijk waren; waarbij onder invloed van de door Kekulé voor het benzeen opgestelde formule (1865) ook voor de alicyclische verbindingen aan een vlakke structuur werd gedacht. Deze vlakke structuur zou opgebouwd zijn uit C-atomen, die wat richting der valenties aangaat een kleine afwijking van de regelmatige tetraëdergroepering zouden hebben; de hoek tussen de C-C banden zou  $10^{\circ}32'$  groter zijn dan de normale tetraëderhoek. Na 1880 werden echter, o. a. door Perkin, verbindingen met een ring, gevormd door drie, vier en vijf koolstofatomen, gesynthetiseerd, waarbij bleek, dat de cyclopropan- en cyclobutaanverbindingen minder stabiel zijn dan de cyclopentaan- en cyclohexaanverbindingen. Baeyer <sup>1)</sup> gaf een elegante verklaring voor de eigenschappen van deze reeks in de vorm van de bekende spannings-theorie (1885). Hij nam aan:

- 1e. dat de cyclische verbindingen vlak zijn;
- 2e. dat er afwijkingen van de tetraëderhoek tussen de valenties van het C-atoom kunnen voorkomen, welke echter een spanning in het molecuul veroorzaken; hoe groter de afwijking, des te groter is de spanning en des te instabieler zal de verbinding zijn.

Deze afwijkingen zijn:

aantal C-atomen:	3	4	5	6	7	8
afwijking	: $-49^{\circ}28'$	$-19^{\circ}28'$	$-1^{\circ}28'$	$10^{\circ}32'$	$19^{\circ}42'$	$24^{\circ}10'$

Zo kon Baeyer gemakkelijk de instabiliteit van de cyclopropan-

en cyclobutaanverbindingen ten opzichte van de cyclopentaan- en -hexaan-derivaten verklaren.

Sachse <sup>2)</sup> leverde op deze theorie reeds in 1890 critiek; hij deelde mede, dat de spanningstheorie voor drie-, vier- en vijf-ringen juist kon zijn, maar dat een vlakke zesring, op deze wijze beschouwd, minder stabiel moet zijn dan een vijfring, terwijl toch de zesring zich stabielere voordoet. Sachse <sup>3)</sup> wijst er dan ook op, dat Baeyer de consequentie van het tetraëdermodel bij de zesring niet meer aanvaardt, terwijl de spanningstheorie juist op dit model gegrondvest is. Bovendien zijn er voor een niet-vlakke zesring twee modellen te construeren, die geheel spanningsvrij zijn.

Doordat enerzijds isomeren van cyclohexaan, corresponderende met de twee spanningsvrije modellen, niet gevonden werden en anderzijds de door Baeyer voorspelde cis-trans isomerie bij de cyclohexaanderivaten wel optrad, vond de opvatting van Sachse weinig aanhang. Eerst nadat er meer over de stabiliteit van de alicyclische verbindingen bekend geworden was (o.a. uit de verbrandingswarmte) en er een steeds groter aantal cyclische verbindingen met meer dan zes C-atomen gevonden was, werd de zienswijze van Sachse opnieuw naar voren gebracht door Mohr (1918) <sup>4)</sup>. Mohr wijst er op, dat volgens Baeyer grotere ringen dan die met zes C-atomen steeds minder stabiel zouden worden, terwijl deze verbindingen toch gesynthetiseerd konden worden en er van instabiliteit niet veel te merken was. Door aan te tonen, dat de beide door Sachse voorgestelde structuren heel gemakkelijk in elkaar kunnen overgaan, zodat het onwaarschijnlijk werd, dat beide isomeren van cyclohexaan apart geïsoleerd konden worden, nam Mohr de bezwaren tegen het niet-vlakke model weg. Hij veronderstelde, dat de alicyclische verbindingen met zes of meer ringatomen niet vlak zouden zijn. Een grote steun voor de voorstellingen van Sachse en Mohr kwam door de bestudering van het dekaline. Aan modellen is te zien, dat een dekalinemolecuul op twee verschillende manieren uit twee cyclohexaanringen opgebouwd kan worden; hierbij blijkt tevens, dat beide isomeren niet gemakkelijk in elkaar kunnen overgaan. Inderdaad slaagde W. Hückel er in 1925 in beide isomeren (cis- en transdekaline) te isoleren.

Een nog beter inzicht in de eigenschappen van de alicyclische verbindingen wordt volgens Prelog <sup>5)</sup> verkregen door gebruik te maken van de moderne theorie van de rotatie om de C-C band, zoals die gegeven is door Pitzer <sup>6)</sup> en Kuhn <sup>7)</sup>.

Voor een keten  $C-C_{\alpha}-C_{\beta}-C$  is bij rotatie om  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  de potentiële energie niet voor alle standen dezelfde: er zijn gunstige en ongunstige posities met lage resp. hoge potentiële energie. Een

alicyclische verbinding zal des te stabielere zijn, naarmate er meer gunstige en minder ongunstige posities in de ring voorkomen. Bij een beschouwing van modellen blijkt nu, dat bij cyclopropan en cyclobutaan slechts ongunstige posities kunnen voorkomen, terwijl bij  $C_5$  tot  $C_7$  ook gunstiger standen optreden. De  $C_8$  tot  $C_{12}$  ringen kunnen echter slechts weer met minder gunstige standen opgebouwd worden. Dit effect is door Prelog<sup>5)</sup> aangetoond bij derivaten van deze verbindingen. Van  $C_{12}$  af zijn steeds meer gunstige posities mogelijk, zodat deze verbindingen in hun eigenschappen met de paraffinen overeenkomen.

Met behulp van de moderne fysische meetmethoden, zoals electronen- en Röntgendiffractie, infrarood en Raman spectra, calorische metingen, kan in het algemeen het al of niet vlak zijn van een structuur nagegaan worden.

We willen de resultaten van het chemisch en fysisch onderzoek voor de drie-, vier- en vijfkring hier nog even samenvatten<sup>8)</sup> om daarna de cyclohexaan-derivaten, welke door ons bestudeerd werden, meer uitgebreid te bespreken.

Cyclopropan bezit eigenschappen, die doen denken aan een C=C band; de electronen van deze verbinding zijn losser gebonden dan de normale  $\sigma$  electronen en zij doen in hun gedrag aan  $\pi$  electronen denken. Verschillende cyclische zowel als niet-cyclische rangschikkingen van de C-C banden zijn voor het cyclopropan voorgesteld. Voorlopig lijkt het ons het beste de klassieke schrijfwijze te gebruiken en daarbij dan het bijzondere karakter van de configuratie der bindingselectronen steeds in gedachten te houden.

Cyclobutaan heeft een vlakke structuur, zoals uit spectroscopische metingen blijkt; daarentegen wijzen electronendiffractie metingen voor het octafluoride en octachloride op een niet vlakke ring.

Voor cyclopentaan vindt men met electronendiffractie metingen een vlakke structuur. Er zijn echter aanwijzingen voor een geringe afwijking van de vlakke structuur, maar zo gering, dat dit bij de electronendiffractie opnamen niet opgemerkt kan zijn. De Röntgenanalyses van vaste verbindingen met een verzadigde vijfkring tonen aan, dat deze in de kristallen een niet vlakke structuur heeft. Vier C-atomen liggen in een vlak, het vijfde ligt daar een weinig buiten. Bij de zesring doet zich in nog sterkere mate dan bij de kleinere ringen de moeilijkheid voor, dat de derivaten van alicyclische verbindingen niet steeds dezelfde ruimtelijke bouw bezitten: deze zal afhangen van de substituenten, die de verbinding heeft en van de omstandigheden, waarin deze verkeert.

Voor een goed inzicht in de eigenschappen moet steeds met de volgende factoren rekening gehouden worden:

- 1e. de voorkeur van het C-atoom voor de tetraëderstructuur;
- 2e. de gunstige en ongunstige posities, optredend bij rotatie om de C-C band;
- 3e. de beperking der mogelijkheden door de uitgebreidheid van de atomen (van der Waalsstralen);
- 4e. wisselwerkingen tussen de partiële ladingen op de atomen van het molecuul (dipool-dipool interacties, waterstofbruggen e.d.).

Bij elke verbinding zal opnieuw met al deze voorwaarden rekening moeten worden gehouden. Soms werken beide eerstgenoemde punten elkaar tegen: bij cyclopentaan bij voorbeeld zal bij vlakke structuur aan het 1e punt voldaan zijn, terwijl het 2e punt juist een niet vlakke structuur bevordert. De derde of vierde factor tenslotte kan met beide eerstgenoemde in strijd komen. Het compromis tussen alle invloeden zal een toestand van minimale vrije energie opleveren. Naast energetische beschouwingen moeten uiteraard ook entropiefactoren in rekening gebracht worden. Wanneer dit op cyclohexaan toegepast wordt, kan het volgende opgemerkt worden.

Er zijn voor deze verbinding twee vormen te construeren, welke beide aan punt 1 voldoen: de stoelvorm en de beweeglijke vorm. Wanneer men aan de tetraëder-valentiehoek vasthoudt, bezit de stoelvorm een zekere starheid. Drie C-H bindingen wijzen evenwijdig aan de trigonale as omhoog en drie andere omlaag. Deze C-H bindingen worden met a ("axial") aangegeven <sup>9</sup>). De zes overige C-H bindingen wijzen min of meer aequatoriaal en worden e ("equatorial") bindingen genoemd (Fig. 1).

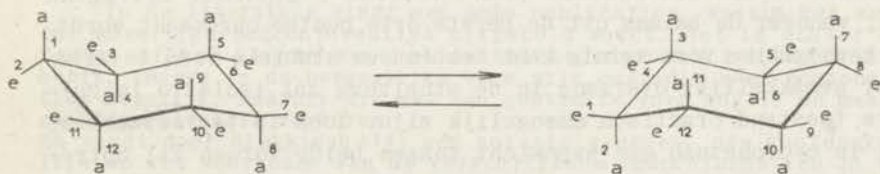


Fig 1

De tweede vorm is niet star, maar kan continu tussen de uiterste standen (de bed conformaties) bewegen. Deze vorm wordt beweeglijke vorm genoemd (Fig. 2).

Bij de stoelvorm treden meer "gunstige" posities volgens punt 2 op dan bij de beweeglijke vorm. Wanneer dus alleen met beide eerste voorwaarden rekening gehouden wordt, dan zal de stoelvorm gunstiger zijn. Het derde punt werkt eveneens de beweeglijke vorm tegen, omdat bij de bed conformatie, welke in de beweeglijke vorm vele malen optreedt, twee H-atomen elkaar wel zeer dicht gaan

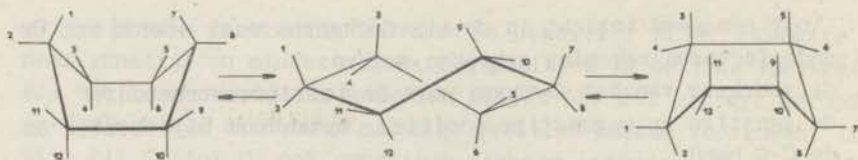


Fig. 2

naderen. Aan een model volgens Stuart is dit onmiddellijk waar te nemen <sup>10)</sup>.

De mogelijkheden van beweging ("omklappen" en dergelijke) van cyclohexaan kunnen zeer goed gedemonstreerd worden met modellen, waarin de C-atomen voorgesteld worden door stalen bolletjes, ( $\varnothing = 1,5$  cm) met tetraëdrisch uitstekende valenties (5 cm). De valenties van de verschillende C-atomen kunnen verbonden worden door middel van draaibare verbindingstukken, waarin de valenties door middel van een schroefje vastgeklemd worden. Zo ontstaat een model met draaibare C-C banden. Een gevaar bij het gebruik van dit model is echter, dat de werkelijke ruimtelijke verhoudingen in het molecuul uit het oog verloren worden; de 1a en 3a H-atomen liggen in werkelijkheid vrij dicht bij elkaar. Dit is weer beter bij het model volgens Stuart na te gaan.

Door Stuart- en draadmodellen naast elkaar te gebruiken kan men trachten een zo getrouw mogelijk beeld van de werkelijke toestand te verkrijgen. Bij een beschouwing van beide modellen zal blijken, dat de gestrekte conformaties in de beweeglijke vorm (Fig. 2) energetisch gunstiger moeten zijn dan de bed conformaties. In de literatuur wordt naast de stoelvorm echter meestal slechts de bed conformatie (dan "bedvorm") genoemd. Overigens zal, wanneer de balans uit de eerste drie punten opgemaakt wordt, de beweeglijke vorm weinig kans hebben een stabiele vorm te zijn; door gemakkelijke overgang in de stoelvorm zal isolatie in zuivere toestand praktisch onmogelijk zijn. Toch is te verwachten, dat in cyclohexaan een evenwicht tussen beide vormen zal optreden. Om dit na te gaan zijn door Pitzer en medewerkers <sup>11)</sup> calorische metingen verricht. Hun berekeningen voerden tot de conclusie, dat in cyclohexaan bij kamertemperatuur een geringe hoeveelheid beweeglijke vorm aanwezig moet zijn. De auteurs houden echter slechts rekening met de bed conformatie. Ze vinden zo een energieverval tussen beide vormen van 5,5 kcal. Oosterhoff <sup>12)</sup> geeft een meer volledige berekening door ook andere conformaties van de beweeglijke vorm in de berekening op te nemen. De entropie werkt ten gunste van de beweeglijke vorm, zodat het aantal moleculen, dat in deze vorm aanwezig is, groter moet zijn dan uit de berekening van Pitzer e.a. volgt. Vooral bij hoge temperatuur is



het wellicht mogelijk het optreden van de beweeglijke vorm experimenteel te constateren.

De derivaten van cyclohexaan vertonen eenzelfde beeld als cyclohexaan zelf. Echter moet men hier op een grotere invloed van electrostatische wisselwerking bedacht zijn. Vrijwel alle recente structuurbepalingen met physische meetmethoden geven als resultaat de starre stoelvorm. Toch zijn er nog enkele uitzonderingen. Dallinga <sup>13)</sup> vond, dat electronendiffractie opnamen van 1,2-dichloor- en 1,1,2-trichloorcyclohexaan het best te verklaren zijn door een beweeglijke vorm aan te nemen en wel in het bijzonder de gestrekte conformatie hiervan. LeFèvre en LeFèvre <sup>14)</sup> vinden voor het dipoolmoment van cyclohexaandion-1,4 een waarde van 1,3 D. Dit wijst weer op een beweeglijke structuur, omdat deze verbinding in de stoelvorm een dipoolmoment nul zou moeten geven. Een berekening, uitgevoerd door Oosterhoff <sup>12)</sup>, toont aan, dat de beweeglijke vorm bij dit molecuul inderdaad stabiel kan zijn; het berekende dipoolmoment is in overeenstemming met de experimentele waarde.

## B. Aantal mogelijke isomeren van dihalogeencyclohexanen

We zullen nu voor de dihalogeniden van cyclohexaan het aantal mogelijke stoelconformaties uittellen alsook het aantal isomeren, dat als chemische verbinding isoleerbaar is. Hierbij moet bedacht worden, dat een bepaalde stoelconformatie kan overgaan in een andere stoelconformatie, zijn "complement", zoals in figuur 1 aangegeven is.

In de literatuur vindt men soms publicaties, waarin het aantal mogelijke bedconformaties uitgeteld wordt. Het is echter de vraag, of het kennen van het aantal bedconformaties enige zin heeft. Immers in de beweeglijke vorm zijn oneindig veel conformaties mogelijk, waarbij die met een gestrekte vorm nog in de meest gunstige situatie verkeren.

Zo wordt door Blekkingh <sup>15)</sup> een notatie gegeven, die hoofdzakelijk op het voorkomen van de verschillende bedconformaties in de beweeglijke vorm berust. Behalve het aantal bedconformaties worden voor de disubstitutieproducten 15 stoelconformaties geteld (naast de 1,1 verbinding). Er zijn echter slechts 13 stoelconformaties mogelijk, zoals verder zal blijken. De oorzaak van dit verschil ligt hierin, dat bij de 12' en 16' verbindingen de beide stoelconformaties identiek zijn, zodat twee conformaties dubbel geteld worden.

Een andere publicatie, waarin eveneens het aantal bedconformaties uitgeteld wordt, is van Riemschneider en Geschke <sup>16)</sup>. In dit artikel worden tevens formules gegeven om het aantal stoelconformaties van de cyclohexaanderivaten  $C_6H_{11}X$  tot  $C_6H_{10}X_2$  te berekenen.

Stel eerst, dat beide halogenen gelijk zijn ( $C_6H_{10}A_2$ ). We krijgen dan het volgende beeld:

#### 1,1 verbinding:

De 1e1a conformatie kan overgaan (Fig. 3) in de identieke 1a1e stoelconformatie. Er is dus slechts één 1,1 verbinding.

#### 1,2 verbinding:

- a) Een 1a2e conformatie (Fig. 4), welke kan overgaan in zijn spiegelbeeld, de 1e2a conformatie. In deze cis-1,2 verbinding komen dus twee conformaties voor, die elkaars spiegelbeeld zijn.
- b) Een 1a2a conformatie (Fig. 5), die kan overgaan in de geheel verschillende 1e2e conformatie. Beide kunnen in deze trans-1,2 verbinding naast elkaar voorkomen.
- c) Een 1a6a conformatie, overgaande in de 1e6e constellatie. Deze tweede trans-1,2 verbinding is het spiegelbeeld van de onder b) genoemde isomeer.

#### 1,3 verbinding:

- a) Een 1a3a conformatie, die in de 1e3e conformatie kan overgaan. In de cis-1,3 verbinding kunnen beide, geheel verschillende constellaties naast elkaar voorkomen.
- b) Een 1a3e conformatie, overgaande in een identieke 1e3a conformatie. Dit is de trans-1,3 verbinding.
- c) Het spiegelbeeld van het onder b) genoemde: een tweede trans-1,3 verbinding.

#### 1,4 verbinding:

- a) Een 1a4e conformatie, overgaande in een identieke 1e4a conformatie. Dit is de cis-1,4 verbinding (Fig. 6).
- b) De 1a4a conformatie, overgaande in de sterk ervan verschillende 1e4e conformatie. In deze trans-1,4 verbinding kunnen weer beide conformaties naast elkaar voorkomen (Fig. 7).

In totaal zijn er dus 14 disubstitutie stoelconformaties mogelijk, welke in 9 isoleerbare verbindingen kunnen optreden.

Wanneer beide substituenten niet gelijk zijn, ( $C_6H_{10}AB$ ), ontstaan er nog meer mogelijkheden.

Voor de 1,1 verbinding zijn nu twee conformaties mogelijk, die niet meer identiek zijn. Daar beide in elkaar kunnen overgaan, is er toch slechts één 1,1 derivaat, hetgeen bevestigd is door het onderzoek van Wightman<sup>17)</sup>, die dezelfde verbinding verkreeg uit verschillende syntheses, waarbij men verschillende conformaties als reactieproduct zou kunnen verwachten.

Voor iedere 1,2 en 1,3 verbinding worden twee verschillende stoelconformaties mogelijk; de cis- zowel als de trans-verbindingen kunnen door het ontbreken van een symmetrievlak in optische antipoden gesplitst worden. Hierdoor zijn er twee cis-1,2, twee cis-1,3, twee trans-1,2 en twee trans-1,3 verbindingen met in totaal 16 stoelconformaties. De cis-1,4 verbinding heeft twee conformaties evenals de trans-1,4 verbinding. In totaal dus 22 con-

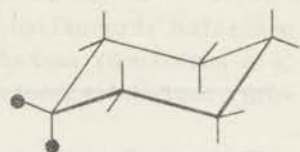
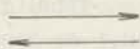
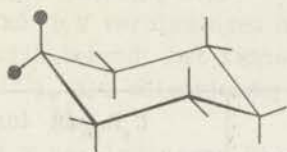


Fig 3

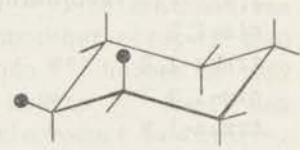
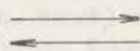


Fig 4

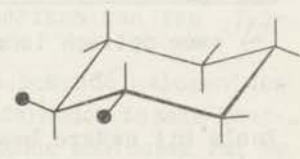
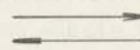
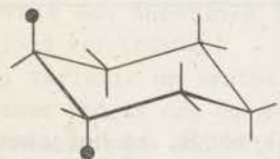


Fig 5

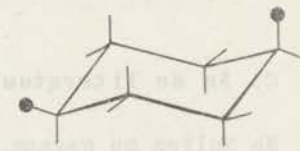
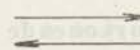


Fig 6

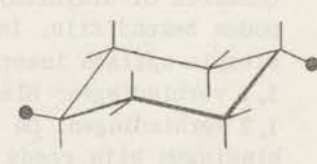
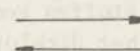
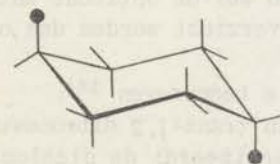


Fig 7

formaties, voorkomende in elf verbindingen voor het type  $C_6H_{10}AB$ . Tabel I vat het geheel nogmaals samen.

Tabel I

		$C_6H_{10}A_2$		$C_6H_{10}AB$	
		confor- maties	verb.	confor- maties	verb.
1,1	verbinding	1	1	2	1
cis-1,2	"	2 *)	1	4	2
trans-1,2	"	4	2	4	2
cis-1,3	"	2	1	4	2
trans-1,3	"	2	2	4	2
cis-1,4	"	1	1	2	1
trans-1,4	"	2	1	2	1
Totaal:		14	9	22	11

\*) twee optisch isomere conformaties

Zoals bij nadere beschouwing begrijpelijk wordt, is het aantal isoleerbare verbindingen juist gelijk aan het aantal, dat men zou verkrijgen bij een vlakke structuur. De fysische eigenschappen van deze verbindingen zijn echter onmogelijk met een vlakke structuur te verklaren.

### C. In de literatuur voorkomende dihalogeencyclohexanen

We zullen nu nagaan, welke dihalogeniden in de literatuur beschreven zijn. Het zal blijken, dat vele van de mogelijke isomeren nooit gesynthetiseerd zijn. Optische antipoden b.v. zijn bij deze verbindingen veel moeilijker te scheiden dan bij de dicarbonzuren of dihydroxyverbindingen, waarvan wel de optische antipoden bekend zijn. In het hier volgende overzicht worden dan ook slechts optisch inactieve stoffen genoemd.

1,1 verbindingen: Slechts het dichloride is beschreven <sup>18)</sup>.

1,2 verbindingen: De trans-1,2 dichloor- en trans-1,2 dibroomverbindingen zijn reeds lang geleden gesynthetiseerd: de dichloorverbinding door Markownikoff in 1898 <sup>19)</sup>, de dibroomverbinding door Baeyer <sup>20)</sup>. De cis-1,2 dichloor- en cis-1,2 dibroomverbindingen werden eerst na vele vruchteloze pogingen resp. in 1951

(Carroll e.a. <sup>18</sup>) en onafhankelijk Stevens en Grummitt <sup>21</sup>) en in 1952 (Goering e.a. <sup>22</sup>) gevonden.

Ook 1,2 verbindingen met verschillende gesubstitueerde halogenen zijn bekend: het trans-1,2-chloorbroomcyclohexaan (Mousseron e.a. <sup>23</sup>), 1,2-chloorjoodcyclohexaan en 1,2-broomjoodcyclohexaan (Brunel <sup>24</sup>).

1,3 verbindingen: Slechts een 1,3 dijood verbinding wordt door Clarke en Owen <sup>25</sup>) beschreven, welke verbinding echter nog niet verder onderzocht is.

1,4 verbindingen: Zowel de cis als de trans derivaten van broom en jodium werden in 1893 door Baeyer bereid <sup>26</sup>). De synthese van cis- en trans-1,4-dichloor derivaten wordt voor het eerst in 1930 door Rothstein <sup>27</sup>) aangegeven. Hassel en Lunde <sup>28</sup>) hebben in 1952 trans-1,4-chloorbroomcyclohexaan gemaakt. Swarts <sup>29</sup>) heeft een niet nader aangegeven broomfluor disubstitutieproduct beschreven.

Om ons onderzoek zo volledig mogelijk te doen zijn hebben we, behalve de meeste hierboven genoemde verbindingen, ook nog enkele nieuwe derivaten gesynthetiseerd, zodat een serie isomeren verkregen werd, welke in tabel II wordt vermeld. Hierbij werd tevens een onderzoek ingesteld naar het bestaan van een 1,2-dijood verbinding.

Bij variatie op syntheses van enkele reeds bekende halogeniden kwamen voorts nog enige interessante bijzonderheden inzake reactiemechanismen aan het licht. In het nu volgende hoofdstuk zal er gelegenheid zijn nader hierop in te gaan.

## H o o f d s t u k   I I

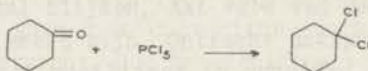
### MECHANISME VAN DE REACTIES, WELKE BIJ DE SYNTHESE VAN DE DIHALOGEENCYCLOHEXANEN EEN ROL SPELEN

In het algemeen zullen de reacties bij de cyclohexaanverbindingen een speciaal karakter dragen, omdat de keten van C-atomen hier weinig of niet beweeglijk is en het molecuul een vrij compacte eenheid vormt. Bij de syntheses kunnen hierdoor enerzijds specifieke moeilijkheden ontstaan, anderzijds openen zich juist bijzondere mogelijkheden. Zo zullen grote atomen of atoomgroepen, op a-plaatsen gesubstitueerd, een sterke sterische belemmering ondervinden. Hassel <sup>30)</sup> vermoedt op grond van de lengten der van der Waalsstralen, dat zelfs een Cl-atoom, op 1a gesubstitueerd, reeds invloed zal ondervinden van de 3a en 5a H-atomen, waarvan een toename van de inwendige energie het gevolg zal zijn. Aan de andere kant zijn door de starre ringstructuur cyclohexeen en zijn derivaten geschikte verbindingen om addities aan een dubbele band te bestuderen, zoals verder zal blijken.

In vele opzichten sluiten de chemische eigenschappen van cyclohexaanderivaten zich nauw bij die van de aliphatische verbindingen aan. Dit kan onmiddellijk gedemonstreerd worden aan de synthese van de 1,1 derivaten van cyclohexaan.

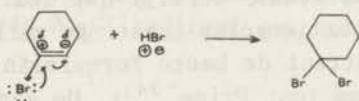
#### A. 1, 1 Dihalogeniden

De dichloorverbinding is de enige, die in de literatuur beschreven wordt <sup>18)</sup>. De bereiding vindt plaats via de welbekende reactie van een keton met  $\text{PCl}_5$ .



Naast het gevormde 1,1-dichloorcyclohexaan ontstaat door HCl-afsplitsing ook een vrij grote hoeveelheid 1-Cl-cyclohexeen. Vooral bij destilleren van het 1,1-dichloorcyclohexaan onder gewone druk is te merken, dat deze stof gemakkelijk HCl afstaat. Door bij deze reactie aether als oplosmiddel te gebruiken neemt de hoeveelheid 1-Cl-cyclohexeen, die gevormd wordt, nog toe, zodat men hierin een goede methode heeft om deze verbinding te be-

reiden. Dat aether de afsplitsing van HCl in de hand zal werken is te begrijpen, als men het oplosmiddel als proton-acceptor bij de eliminatie van HCl opvat. Vooral in het geval van een E2 eliminatie zal op deze wijze de reactie versneld worden (Ingold<sup>31</sup>). De dibroomverbinding is in de literatuur niet beschreven. Onze pogingen om dit derivaat op een wijze, zoals bij de Cl-verbinding gebeurd is, uit cyclohexanon en PBr<sub>5</sub> te maken, mislukten. Meer resultaat had additie van HBr aan 1-Br-cyclohexeen. Door het (+M) effect zal, wanneer in polair milieu gewerkt wordt (geconcentreerde HBr-oplossing in water), het gewenste 1,1 dibromide ontstaan. Dit is dus de gewone additie volgens de regel van Markownikoff.



Deze methode bleek ook op de overeenkomstige Cl-verbinding van toepassing te zijn: bij verhitting van 1-Cl-cyclohexeen met geconcentreerd HCl in een gesloten buis ontstond het 1,1-dichloorcyclohexaan. Ook het 1-Cl,1-Br-cyclohexaan werd op deze wijze gesynthetiseerd.

## B. 1, 2 Dihalogeniden

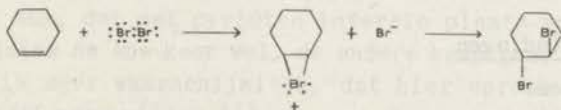
### 1. Broomverbindingen

#### a) trans isomeer

De meest voor de hand liggende methode om een 1,2 dibromide te bereiden is de additie van Br<sub>2</sub> aan cyclohexeen. Baeyer<sup>20</sup>) paste deze synthese toe, welke methode de eerste bereidingswijze van het trans-1,2-dibroomcyclohexaan werd.

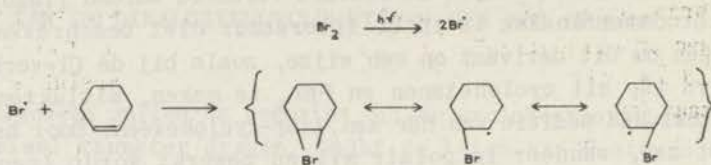
De additie van halogenen aan een dubbele band kan op twee geheel verschillende wijzen gebeuren<sup>32</sup>): via een heterolytisch of via een homolytisch mechanisme.

De eerste soort kan optreden, als de reactie in polair milieu verloopt. Zo bereidde Markownikoff<sup>19</sup>) in 1898 het trans-1,2 dibromide door een oplossing van Br<sub>2</sub> in NaBr te druppelen bij cyclohexeen:



Door dit mechanisme via het bromonium ion is het ontstaan van de trans verbinding te begrijpen.

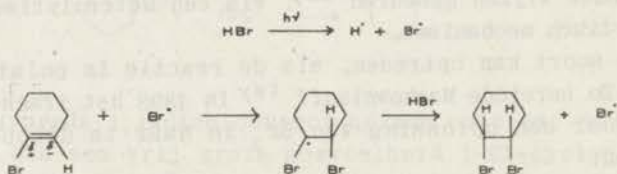
Bij het homolytisch mechanisme worden eerst Br-atomen gevormd, die daarna een reactieketen veroorzaken <sup>33</sup>).



Het door additie van een Br-atoom aan cyclohexeen gevormde radicaal reageert met een Br-molecuul, waardoor het trans-1,2-dibroomcyclohexaan ontstaat, terwijl het daarnaast gevormde Br-atoom een nieuwe reactiecyclus inzet. We zullen ons niet mengen in de discussie omtrent de beste formulering van het radicaal (resp. het bromonium ion; Price <sup>34</sup>). De gegeven formuleringen veroorloven een bruikbare beschrijving van het reactieverloop.

#### b) cis isomeer

De bereiding van de cis-1,2 dibroomverbinding is eerst na vele vergeefse pogingen gelukt. Winstein <sup>35</sup>) gaf b.v. negen verschillende manieren aan om 1,2-dibroomcyclohexaan te maken. Steeds weer ontstond de trans verbinding, waarschijnlijk als gevolg van het feit, dat het bromonium ion als tussenphase optrad. In 1952 pasten Goering e.a. <sup>22</sup>) de "abnormale" additie van HBr aan 1-Br-cyclohexeen toe. Zij leidden gasvormig HBr door een oplossing van 1-Br-cyclohexeen in pentaan. De oplossing werd gedurende de reactie met ultraviolet licht bestraald. Bij deze homolytische reactie zal het Br-atoom door zijn electrophiel karakter zich aan het C( $\delta^-$ )-atoom hechten. Daar de hierop volgende binding van het H-atoom sterisch het gunstigst verloopt, wanneer het trans ten opzichte van het zojuist gebonden Br-atoom nadert, ontstaat zo het cis-1,2-dibroomcyclohexaan.



## 2. Chloorverbindingen

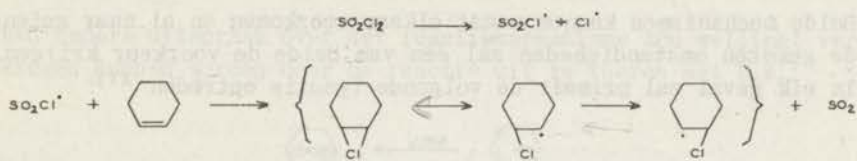
#### a) trans isomeer

Ook bij de additie van  $\text{Cl}_2$  aan cyclohexeen kunnen twee soorten mechanismen optreden.



Heterolytisch: Markownikoff <sup>19)</sup> bereidde als eerste trans-1,2-dichloorcyclohexaan door  $\text{Cl}_2$  te leiden in een mengsel van cyclohexeen en water.

Homolytisch: Uit cyclohexeen en sulphurylchloride ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) ontstaat volgens Kharasch <sup>36)</sup> het trans-1,2-dichloorcyclohexaan via het volgende radicaalmechanisme:



Met een nieuw molecuul  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ontstaat het trans-1,2 dichloride, terwijl het gevormde  $\text{SO}_2\text{Cl}$  radicaal een volgende reactiecyclus inzet.

b) cis isomeer:

Bij de synthese van cis-1,2-dichloorcyclohexaan ondervindt men weer dezelfde moeilijkheden als bij de overeenkomstige broomverbinding. Zo voerde Dallinga <sup>37)</sup> verschillende reacties uit om tot de cisverbinding te komen, welke reacties echter steeds weer tot de transverbinding leidden.

In 1931 deelden Komatsu en Kawamoto <sup>38)</sup> mede, dat zij een mengsel van de cis- en de transverbinding verkregen door cyclohexeen en  $\text{CuCl}_2$  te verhitten op  $100^\circ \text{C}$ . Hun experimenten werden door Dallinga herhaald <sup>39)</sup>, maar deze vond geen spoor van een cisverbinding. Dallinga noemt daarna een aantal bezwaren op, waardoor waarschijnlijk wordt, dat Komatsu en Kawamoto in het geheel geen cisverbinding hadden verkregen.

Carroll c. s. <sup>18)</sup> gelukte het in 1951 de gewenste verbinding in handen te krijgen en wel door  $\text{SOCl}_2$  te laten inwerken op trans-2-Cl-cyclohexanol, opgelost in pyridine.

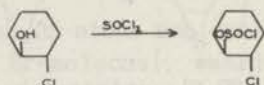
Stevens en Grummitt <sup>21)</sup> ontdekten onafhankelijk van Carroll deze mogelijkheid en vonden bij gebruik van een kleinere hoeveelheid pyridine naast de cisverbinding ook nog een hoeveelheid trans-1,2 dichloride (cis:trans 3:1). Beide publicaties grijpen terug op het werk van Lucas en Gould <sup>40)</sup>, die bij andere verbindingen deze reacties onderzochten. Stevens en Grummitt voerden de reacties met  $\text{SOCl}_2$  ook uit op cis-2-Cl-cyclohexanol, met en zonder pyridine. Het resultaat was als aangegeven in de tabel op blz. 24. Het blijkt dus, dat met pyridine inversie plaats vond, terwijl zonder pyridine de ene keer wel, de andere keer geen inversie optrad. Het is zeer waarschijnlijk, dat hier sprake is van twee soorten reactiemechanismen <sup>41)</sup>:

met pyridine een  $\text{S}_\text{N}2$  mechanisme;

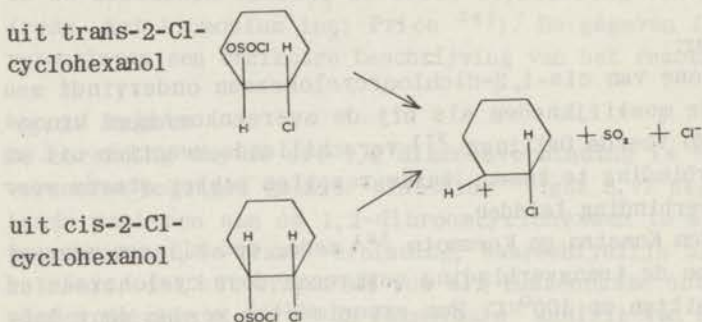
zonder pyridine een  $\text{S}_\text{N}1$  mechanisme.

SOCl <sub>2</sub> op	gevormd dichloride	
	met pyridine	zonder pyridine
trans-2-Cl-cyclohexanol-1	cis (+ trans)	trans
cis-2-Cl-cyclohexanol-1	trans	trans

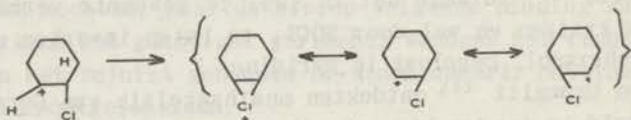
Beide mechanismen kunnen naast elkaar voorkomen en al naar gelang de gekozen omstandigheden zal één van beide de voorkeur krijgen. In elk geval zal primair de volgende reactie optreden <sup>21)</sup>:



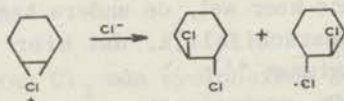
Het Sn<sub>1</sub> mechanisme verloopt nu als volgt:



Men zou zich kunnen voorstellen, dat uit beide verbindingen eerst hetzelfde "transition ion" gevormd wordt, waarna, door de wisselwerking van het Cl-atoom met de positief geladen koolstof, het chloronium ion ontstaat.



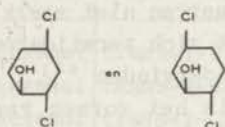
Het is echter ook mogelijk, dat deze wisselwerking al voor de volledige verwijdering van het OSOCl<sup>-</sup> ion optreedt, zodat vooral bij de reactie met het trans-2-Cl-cyclohexanol het Sn<sub>1</sub> mechanisme nog bevorderd wordt (intramoleculair Sn<sub>2</sub> mechanisme). De tweede trap in het Sn<sub>1</sub> mechanisme is het zich verbinden van het Cl<sup>-</sup> ion met het chloronium ion, waardoor het trans-1,2-dichloorcyclohexaan ontstaat:



Er wordt soms aan het bestaan van het chloronium ion getwijfeld. Maar ook wanneer dit ion niet optreedt, zal in de tweede trap van het  $\text{Sn}_1$  mechanisme de trans dichloorverbinding gevormd worden:



Een nadere uitspraak over het reactiemechanisme zou wellicht verkregen kunnen worden door de reactie uit te voeren met b.v.:

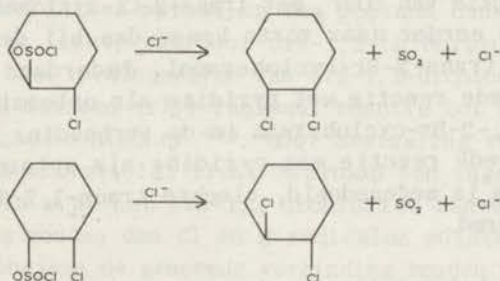


Geven deze een identiek product, dan pleit dat voor de vorming van de drieringstructuur; zijn de producten verschillend, dan is



als intermediair waarschijnlijker.

Het  $\text{Sn}_2$  mechanisme zal bij aanwezigheid van pyridine op de voorgrond treden en wel des te sterker, naarmate er meer pyridine aanwezig is. Pyridine bevordert het optreden van  $\text{Cl}^-$  ionen, welke  $\text{SO}_2\text{Cl}^-$  zullen verdringen.



Het ligt nu voor de hand om op overeenkomstige wijze de cis-1,2 dibroomverbinding te bereiden. Echter bleek ons, dat  $\text{SOBr}_2$  met trans-2-Br-cyclohexanol in pyridine geen cis-1,2 dibroomverbinding opleverde. Dit werd later bevestigd door een publicatie van Cornubert en Sénéchal<sup>4,2)</sup>.

Teneinde het mechanisme van de reacties verder te toetsen hebben we de inwerking van  $\text{SOBr}_2$  en  $\text{SOCl}_2$  op trans-2-Cl- en trans-2-Br-cyclohexanol bestudeerd.

1<sup>0</sup>. Invloed van de substituent in de cyclo-alkylgroep op het reactiemechanisme.

α) Inwerking van  $\text{SOCl}_2$  op trans-2-Cl- en trans-2-Br-cyclohexanol-1:

Om nu de invloed van de vervanging van chloor door broom (en omgekeerd) op het reactiemechanisme na te gaan is het de meest eenvoudige weg om eerst één van de halogenen te variëren, dus b.v.  $\text{SOCl}_2$  te laten inwerken op trans-2-Cl-cyclohexanol en op trans-2-Br-cyclohexanol. Slechts de substituent in de cycloalkylgroep is nu verschillend.

De  $\text{Sn}_2$  reactie zal daarvan niet sterk afhankelijk zijn, omdat het aankomende en het zich verwijderende ion evenveel invloed van de substituent ondervinden <sup>43</sup>).

Bij de  $\text{Sn}_1$  reactie is het vormen van het transition ion de snelheidsbepalende fase. Het uittreden van het negatief  $\text{OSOCl}^-$  ion wordt sterk tegengewerkt door een electronenzuigende groep. Nu heeft chloor een groter (-I) effect dan broom, zodat verwacht kan worden, dat het  $\text{Sn}_1$  mechanisme bij de reactie van  $\text{SOCl}_2$  met trans-2-Br-cyclohexanol meer op de voorgrond gaat treden. Inderdaad bleek, dat bij de inwerking van  $\text{SOCl}_2$  op trans-2-Br-cyclohexanol met pyridine geen merkbare hoeveelheid cis-1-Cl,-2-Br-verbinding gevormd was, maar dat het eindproduct slechts uit trans-1-Cl,-2-Br-cyclohexaan bestond.

β) Inwerking van  $\text{SOBr}_2$  op trans-2-Cl- en trans-2-Br-cyclohexanol-1:

In analogie met hetgeen onder 1<sup>0</sup>. α) uiteengezet werd, zal bij de reactie van  $\text{SOBr}_2$  met trans-2-Cl-cyclohexanol het  $\text{Sn}_2$  mechanisme eerder naar voren komen dan bij de reactie van  $\text{SOBr}_2$  met trans-2-Br-cyclohexanol. Inderdaad werd bij de eerstgenoemde reactie met pyridine als oplosmiddel cis- en trans-1-Cl,-2-Br-cyclohexaan in de verhouding 2:1 gevormd. Bij de tweede reactie met pyridine als oplosmiddel werd, zoals reeds is medegedeeld, slechts trans-1,2-dibroomcyclohexaan gevormd.

2<sup>0</sup>. Invloed van het substituerend agens op het reactiemechanisme. Deze factor is niet zo eenvoudig te overzien. Alleen het  $\text{Sn}_2$  mechanisme ondergaat een invloed van de aard van het aanvallende ion. Daar  $\text{Cl}^-$  of  $\text{Br}^-$  ionen ongeveer even nucleofiel zijn, zal de reactiesnelheid niet te sterk door deze factor variëren. Ook het aantal  $\text{Cl}^-$  of  $\text{Br}^-$  ionen is echter een belangrijke factor, zodat de reactie van pyridine met  $\text{SOCl}_2$  resp.  $\text{SOBr}_2$  een rol speelt. Het laat zich aanzien, dat, getuige de door ons uitgevoerde reacties, het gebruik van  $\text{SOCl}_2$

het  $\text{Sn}_2$  mechanisme bevordert. Een onderzoek van deze reacties bij toevoeging van halogeene ionen of bij gebruik van oplosmiddelen van verschillende basiciteit zou in dit verband verhelderend kunnen werken.

Onderstaande tabel geeft tenslotte een samenvatting van de resultaten der door ons uitgevoerde reacties:

reagens	uitgangsstof	eindproduct (cyclohexaan-derivaat)	
		zonder pyridine	met pyridine
$\text{SOCl}_2$	trans-2-Cl-cyclohexanol	trans-1-Cl, -2-Cl-	cis-1-Cl, -2-Cl-
$\text{SOCl}_2$	trans-2-Br-cyclohexanol	trans-1-Cl, -2-Br-	trans-1-Cl, -2-Br-
$\text{SOBr}_2$	trans-2-Cl-cyclohexanol	trans-1-Cl, -2-Br-	(cis + trans)-1-Cl, -2-Br-
$\text{SOBr}_2$	trans-2-Br-cyclohexanol	trans-1-Br, -2-Br-	trans-1-Br, -2-Br-

Het cis-1,2-dibroomcyclohexaan is dus niet op dezelfde wijze als het cis-1,2-dichloorcyclohexaan te synthetiseren.

Omgekeerd zou men ook kunnen vragen, of door additie van HCl aan 1-Cl-cyclohexeen in een apolair oplosmiddel de cis-1,2 dichloorverbinding verkregen kan worden. Nu is HBr de enige van de halogeene waterstof verbindingen, die in staat is de "abnormale" additie, d.w.z. de homolytische reactie, tot stand te brengen <sup>44</sup>). Het cis-1,2-dichloride is dus niet op analoge wijze als het cis-1,2 dibromide te bereiden.

Het bleek ons, dat HBr wel geaddeerd kan worden aan 1-Cl-cyclohexeen in een oplossing van pentaan onder invloed van ultraviolet licht, waardoor cis-1,2-chloorbroomcyclohexaan ontstaat. Een vormingswijze van cis-1,2-dichloorcyclohexaan, welke toch met een vrije radicaal reactie tot stand komt, is aangegeven door Lindsey <sup>45</sup>). Door bestraling van 1-Cl-cyclohexeen met ultraviolet licht ontstond een ingewikkeld mengsel, waarin o.a. het cis-1,2 dichloride aanwezig was. Door bestraling zouden dan Cl en H radicalen ontstaan, welke met 1-Cl-cyclohexeen de genoemde verbinding zouden kunnen geven.

### 3. Broom-chloorverbindingen

De synthese van deze verbindingen behoeft geen afzonderlijke bespreking meer, aangezien zij reeds bij de behandeling van de dibromiden ter sprake gekomen zijn. De trans-1,2 broomchloorverbinding was reeds in 1937 door Mousseron e.a. <sup>46</sup>) bereid door inwerking van  $\text{PCl}_5$  op 2-Br-cyclohexanol.

Later zijn door Mousseron e.a. meer methoden beproefd o.a.  $\text{PBr}_5$  op 2-Cl-cyclohexanol <sup>23</sup>) en refluxen van een mengsel van 1-Cl-cy-

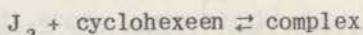
clohexeen met geconcentreerd HBr <sup>47, 48</sup>). Steeds was de trans-1,2 verbinding het resultaat.

Bij de laatstgenoemde synthese is het merkwaardig, dat in tegenstelling tot wat men bij een additie van HBr in waterig milieu zou verwachten, toch de 1,2 verbinding als reactieproduct vermeld wordt; te meer daar uit deze additie, in een Cariusbuis uitgevoerd, zoals wij vonden, de 1,1 verbinding resulteert met een kookpunt, dat bij 14 mm. 18° lager is dan dat van de 1,2 verbinding.

#### 4. 1,2-dijoodcyclohexaan

Deze verbinding is in de literatuur niet beschreven. Culvenor e. a. <sup>49</sup>) vonden geen dijoodverbinding bij jodering van cyclohexeensulfide.

Andrews en Keefer <sup>50</sup>) hebben de reactie



onderzocht. In het ultraviolet absorptiespectrum treedt steeds bij een bepaalde golflengte (= 300 m $\mu$ ) een piek op bij een onverzadigde verbinding + jodium. Ze nemen aan, dat deze piek karakteristiek is voor een jodiumcomplex.

Wij merkten op, dat een donkerbruine oplossing van cyclohexeen en jodium in aether na verloop van tijd lichtgeel gekleurd wordt. Wanneer nu overmaat jodium met cyclohexeen en aether gedurende een nacht op -10° gehouden wordt en bestraald wordt met een gewone lamp, ontstaat na verwijdering van de overmaat J<sub>2</sub> met thio een heldere, kleurloze oplossing in aether, die door daglicht snel geel gekleurd wordt. Blijkbaar is de verbinding, die ontstaan is, zeer instabiel. Wanneer de aether bij lage temperatuur afgedampt wordt, ontstaat weldra een witte, kristallijne stof (smeltpunt ~ 1°), die echter snel weer ontleedt, ook in het donker en bij -10°. Het is daarom ondoenlijk de verbinding zuiver in handen te krijgen. Enkele jodiumbepalingen, die desondanks toch uitgevoerd werden, gaven te lage uitkomsten ( $\pm \frac{1}{3}$  van de vereiste hoeveelheid jodium werd gevonden). Het is ook mogelijk, dat hier een additiecomplex gevormd is, waarbij de verhouding cyclohexeen: J<sub>2</sub> niet 1:1 is.

Andere pogingen om het 1,2-dijoodcyclohexaan te maken mislukten. Zo probeerden we door refluxen van een oplossing van 1,2-dibroomcyclohexaan (trans) en NaJ in aceton het broom door jodium te vervangen. De oplossing werd donker gekleurd; een substitutie-reactie werd niet geconstateerd.

Ook de reactie van NaJ met de di-paratolueensulfonzure ester van cyclohexaandiol-1,2, welke reactie zulk een goed resultaat geeft bij de bereiding van het 1,4 dijodide <sup>51</sup>) en ook de bereiding van een 1,3 dijodide mogelijk maakt <sup>25</sup>), had geen resultaat. Het

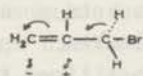
reactiemengsel was zeer donker gekleurd, terwijl er Na-tosylaat gevormd was, hetgeen er op wijst, dat er wel een reactie opgetreden moet zijn, maar dat het gevormde product weer ontleed is.

### C. 1,3 dihalogeniden

a) De manier, waarop men 1,3 verbindingen trachtte te bereiden, was analoog aan die van de 1,4 verbindingen: resorcinol werd gehydrogeneerd en het verkregen 1,3-dihydroxycyclohexaan werd met halogeenwaterstof in een buis verhit. Lindemann en Baumann <sup>52)</sup> dachten zo in 1929 cis- en trans-1,3 dibroomverbindingen verkregen te hebben. In 1930 ontdekte Rothstein <sup>53)</sup>, dat dezelfde eindproducten verkregen werden, uitgaande van 1,4 diolen! Rothstein merkte op, dat er een omlegging tussen de 1,3 en 1,4 verbindingen mogelijk is, zodat, uitgaande van 1,3 diolen, er 1,4 verbindingen gevonden worden. Toch hebben Hassel en zijn medewerkers deze laatste nog lang 1,3 verbindingen genoemd. Uit electronendiffractiemetingen vonden zij in 1938, dat de laagsmeltende jodium- en broomverbindingen, die uit de diolen met HJ en HBr ontstaan, de cis-1,3 verbindingen zouden zijn <sup>54)</sup>. In 1940 onthouden Hassel en Lunde <sup>55)</sup> zich van een plaatsaanduiding van de halogenen in de verkregen laagsmeltende verbindingen. In 1952 werd door Furberg en Hassel <sup>56)</sup> uit nauwkeurige electronendiffractie opnamen gevonden, dat de laagsmeltende dibroomverbinding het cis-1,4 dibromide is.

Inderdaad lijkt het er op, dat 1,3-dihydroxycyclohexaan in zuur milieu overgaat in een 1,4 dihydroxyverbinding. Een onderzoek van Cornubert en Sénéchal <sup>57)</sup> wijst eveneens in deze richting.

b) Men zou zich kunnen afvragen, of 1,3-dibroomcyclohexaan ook te bereiden is door additie van HBr aan 3-Br-cyclohexeen. Allylbromide geeft onder "normale" omstandigheden de 1,2 verbinding. Dit is te beschrijven met het verschijnsel van hyperconjugatie, waardoor de electronenverschuiving als volgt is op te vatten (Remick <sup>58)</sup>):



Ook bij cyclohexaanverbindingen geldt deze voorstelling, gezien de reactie, die Dallinga <sup>13)</sup> uitvoerde, waarbij uit 3-Br-cyclohexeen + HBr in azijnzure oplossing het trans-1,2-dibroomcyclohexaan verkregen werd. De reactie werd daarom door ons uitgevoerd in een apolair oplosmiddel (pentaan) en met droog HBr-gas, onder

bestraling met ultraviolet licht. Ook hier ontstond echter weer trans-1,2-dibromocyclohexaan.

c) In 1950 slaagden Clarke en Owen <sup>25)</sup> er in via een geheel andere weg de 1,3 dijoodverbinding te maken.

De 1,3 dihydroxyverbindingen werden omgezet in de tosylesters, waarna door verhitting met NaJ in een acetonoplossing een olie met de samenstelling  $C_6H_{10}J_2$  ontstond. Op deze wijze zijn ook uit het 1,4-dihydroxycyclohexaan de beide 1,4 dijoodverbindingen te bereiden. Daar bij deze methode niet in zuur milieu gewerkt wordt, is de kans op omlegging veel geringer geworden.

d) Bennett en Niemann <sup>59)</sup> vonden bij de reactie van cis-1,4-epoxycyclohexaan met geconcentreerd HCl een mengsel van cyclohexaanchloriden. Ze isoleerden cis- en trans-1,4-dichloorcyclohexaan en hielden een vloeibare fractie over, waarin niet alleen een mengsel van cis- en trans-1,4 dichloriden aanwezig was. Infrarood spectra deden nog andere verbindingen vermoeden, welke misschien 1,3 dichloriden konden zijn.

Samenvattend kan men opmerken, dat van de 1,3 dihalogeniden nog weinig met zekerheid bekend is.

#### D. 1,4 dihalogeniden

De dibromiden en diiodiden zijn reeds in 1893 door Baeyer onderzocht <sup>26)</sup>. De synthese bestond uit de reactie van cyclohexaan-1,4-diol met HBr of HJ. In 1930 bereidde Rothstein <sup>27)</sup> de beide dichloriden, eveneens uitgaande van cyclohexaandiol met HCl. Hoewel in de recente literatuur andere methoden ter bereiding van 1,4 dihalogeniden beschreven worden, is toch door ons aan de eerstgenoemde syntheses de voorkeur gegeven, omdat de uitgangsstof in grote hoeveelheid te bereiden is (door hydrogenering van hydrochinon) en de opbrengsten redelijk zijn.

Het heeft weinig zin het diol eerst te scheiden in een cis- en transisomeer, omdat uit elk isomeer toch weer een mengsel van cis en trans dihalogeniden ontstaat, waarschijnlijk onder invloed van het zure milieu. Het cis en trans mengsel is bij het jodide en het bromide gemakkelijk te scheiden, aangezien de transverbindingen zonder meer uitkristalliseren.

De dichloor isomeren zijn moeilijker te isoleren: na afkoelen tot  $-10^{\circ}$  werd de trans dichloorverbinding gedeeltelijk vast, terwijl er een vloeistof overbleef, waarin beide isomeren nog aanwezig waren. Een poging om deze met destillatie over de Todd kolom te scheiden had succes, zodat met deze eenvoudige synthese ook de cisverbinding zuiver (in kristallijne toestand) in handen te krijgen was.

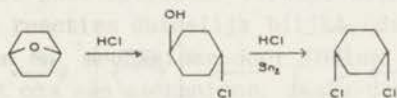


In de literatuur van de laatste jaren vindt men andere dan de zojuist besproken methoden om cis- of trans-1,4 dihalogeenvbindingen apart in handen te krijgen. Bij het opstellen van een schema voor het reactiemechanisme voor reacties van het hierboven besproken type wordt soms het bestaan van 1,4-chloronium-, -bromonium- en -jodonium ionen aangenomen. Bennett en Niemann <sup>59)</sup> trekken echter op grond van door hen uitgevoerde reacties, welke nog besproken zullen worden, het bestaan van het chloronium ion in twijfel; het jodonium ion achten zij wel mogelijk.

Dank zij de conclusies, welke uit een bespreking van deze materie getrokken kunnen worden, zal het ook mogelijk zijn enkele andere opgestelde reactieschema's aan een kritische beschouwing te onderwerpen.

#### a) Het 1,4 chloronium ion

Vele syntheses van 1,4 dihalogeenderivaten gaan uit van het cis-1,4-epoxycyclohexaan. Fehnel e.a. <sup>60)</sup> vonden, dat bij inwerking van gasvormig HCl op 1,4 epoxyde trans-4-Cl-cyclohexanol ontstond. Dit is in overeenstemming met de eigenschap van de overeenkomstige 1,2 verbinding: het 1,2-epoxycyclohexaan. Uit deze laatste verbinding ontstaan altijd transderivaten (Winstein en Henderson <sup>61)</sup>). Door langdurige verhitting van het cis-1,4-epoxycyclohexaan met HCl verkregen Bennett en Niemann <sup>59)</sup> een mengsel van cis- en trans-1,4-dichloorcyclohexaan. Zij stellen op grond van het voorgaande het volgende mechanisme voor.



Het gevormde cis dichloride zal zich daarna onder invloed van HCl gedeeltelijk omleggen in het trans dichloride. Dat deze omlegging plaats vindt, bewezen Bennett en Niemann door cis-1,4-dichloorcyclohexaan met HCl te verhitten. Er ontstond een hoeveelheid trans dichloorverbinding, welke des te groter werd, naarmate de verhitting langer voortgezet werd.

Een andere verklaring, die men voor de reactie van het epoxyde kan geven, is, dat de trans dichloorverbinding ontstaat uit trans-4-Cl-cyclohexanol via een 1,4 chloronium ion. Wij kunnen echter de opvatting van Bennett en Niemann steunen op grond van een andere reactie.

Lunney <sup>62)</sup> e.a. vonden namelijk, dat uit trans-4-Cl-cyclohexanol met SOCl<sub>2</sub> en pyridine de cis-1,4 dichloorverbinding ontstond. Deze reactie verloopt volgens een Sn<sub>2</sub> mechanisme volkomen analoog aan het mechanisme, dat bij de 1,2 verbindingen behandeld is.

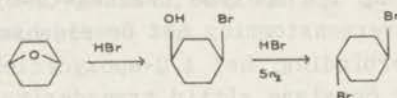
$\text{SOCl}_2$  geeft met trans-4-Cl-cyclohexanol zonder pyridine echter geen reactie, terwijl bij de overeenkomstige 1,2 verbinding waarschijnlijk het trans-1,2 dichloorderivaat via het chloronium ion ontstaat. Dit wijst er op, dat het 1,4 chloronium ion niet gevormd wordt.

Het 1,2 bromonium- en 1,2 jodonium ion zijn stabielere dan het 1,2 chloronium ion <sup>63</sup>). We kunnen ons afvragen, of het 1,4 bromonium- en het 1,4 jodonium ion wel voorkomen.

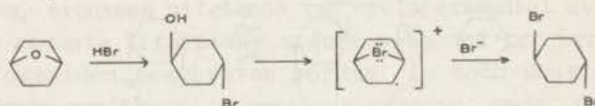
b) Het 1,4 bromonium ion:

Olberg e. a. <sup>64</sup>) verkregen bij refluxen van cis-1,4-epoxycyclohexaan met geconcentreerd HBr slechts trans-1,4-dibroomcyclohexaan.

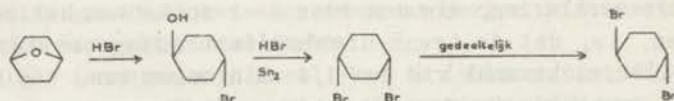
Owen en Robins <sup>51</sup>) stelden zich voor, dat bij deze reactie eerst het cis-4-Br-cyclohexanol ontstond en daarna via een  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanisme het trans-1,4 dibromide gevormd werd.



Dit mechanisme is echter niet in overeenstemming met de te verwachten trans-reactie van het epoxyde. Een andere mogelijkheid om de vorming van het trans dibromide te verklaren is via het 1,4 bromonium ion ( $\text{S}_{\text{N}}1$  mechanisme):



Bennett en Niemann <sup>59</sup>) vonden echter bij een herhaling van de reactie als eindproducten trans- en cis-1,4-dibroomcyclohexaan. Daardoor is het mogelijk, in analogie met de overeenkomstige reactie met HCl, een  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanisme op te stellen zonder bromonium ion:



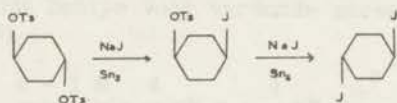
Wanneer men zekerheid omtrent het bestaan van het bromonium ion zou willen verkrijgen, dan zou een onderzoek, zoals door ons bij de 1,2 verbindingen werd verricht, wellicht kunnen bijdragen tot een oplossing van het probleem. Speciaal wordt daarbij gedacht

aan de reactie van trans-4-broomcyclohexanol met  $\text{SOBr}_2$  met en zonder pyridine.

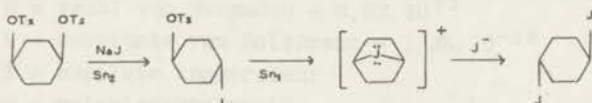
c) Het 1,4 jodonium ion

Het jodonium ion komt in de cyclohexaanchemie ter sprake bij de reacties van de ditosylester van cyclohexaandiol met NaJ. Deze reacties werden uitgevoerd door Owen en Robins <sup>51)</sup>. Uit de ditosylester van trans-cyclohexaandiol-1,4 ontstaat door refluxen met NaJ in acetonoplossing trans-1,4-dijoodcyclohexaan.

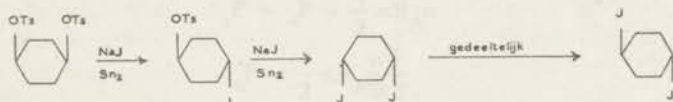
Het reactiemechanisme zal dus kunnen zijn \*):



Uit de ditosylester van cis-cyclohexaandiol-1,4 ontstaat op overeenkomstige wijze trans- en cis dijodide. Het mechanisme zou dan volgens Bennett en Niemann via een jodonium ion verlopen:



Bij deze verklaring wordt echter de cis verbinding geheel over het hoofd gezien. Tevens is niet duidelijk, waarom nu plotseling het  $\text{Sn}_1$  mechanisme gaat optreden, terwijl toch juist uit de eerste trap in deze reacties duidelijk blijkt, dat de OTs groep gemakkelijk met een  $\text{Sn}_2$  mechanisme door jodium vervangen kan worden. Daarom lijkt ons een mechanisme, zoals dat bij de chloor- en broomverbindingen besproken is, veel meer waarschijnlijk.



Ook hier valt direct een experimentele aanvulling in het oog: men zou de omzetting cis trans bij het 1,4-dijoodcyclohexaan moeten bestuderen.

Het geheel kan als volgt kort worden samengevat:

1. Uit de reacties blijkt, dat het 1,4 chloronium ion waarschijnlijk niet als intermediair optreedt.

\*) Ts =  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ .

2. Ofschoon men moet verwachten, dat een bromonium ion en, in nog sterkere mate, een jodonium ion stabielere is dan een chloronium ion, is toch ook het optreden van deze beide ionen niet waarschijnlijk. De reacties kunnen over het algemeen beter en ongedwongener zonder dan met deze tussenvormen verklaard worden.

De reacties kunnen over het algemeen beter en ongedwongener zonder dan met deze tussenvormen verklaard worden.



De reacties kunnen over het algemeen beter en ongedwongener zonder dan met deze tussenvormen verklaard worden.



De reacties kunnen over het algemeen beter en ongedwongener zonder dan met deze tussenvormen verklaard worden.

## H o o f d s t u k    I I I

### HET BEREKENEN VAN DE DIPOOLMOMENTEN

#### A. Inleiding

Ter berekening van het dipoolmoment van een stof uit experimentele gegevens leidde Debye voor verdunde gassen de bekende uitdrukking (1) af <sup>65</sup>):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{D} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha + \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT} \quad (1)$$

Hierin is:  $\epsilon$  = diëlectrische constante

$d$  = dichtheid

$M$  = moleculairgewicht

$N_A$  = getal van Avogadro =  $6,02 \cdot 10^{23}$

$k$  = constante van Boltzmann =  $1,38 \cdot 10^{-16}$

$T$  = absolute temperatuur

$\alpha$  = polariseerbaarheid.

De term aan de linkerzijde van het gelijkteken wordt totale polarisatie ( $P$ ) genoemd. Aan de rechterzijde is de eerste term de som van de electronenpolarisatie ( ${}_eP$ ) en de atoompolarisatie ( ${}_aP$ ), terwijl de tweede term de oriëntatiepolarisatie ( ${}_oP$ ) voorstelt, zodat:

$$P = {}_eP + {}_aP + {}_oP, \quad (2)$$

waarbij

$${}_eP + {}_aP = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha \quad (3)$$

$${}_oP = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu^2}{3kT} \quad (4)$$

Nu is volgens de formule van Lorenz-Lorentz:

$${}_eP + {}_aP = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{D} \quad (5)$$

waarbij  $n_\infty$  de brekingsindex is, geëxtrapoléerd van het infrarood uit naar  $\lambda = \infty$ , zodat voor de oriëntatiepolarisatie volgt:

$${}_oP = \left[ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \right] \frac{M}{D} \quad (6)$$

Wanneer dus de grootheden  $\epsilon$ ,  $n_\infty$  en  $d$  bepaald worden, dan is  ${}_oP$  te berekenen. Met formule (4) is op deze wijze ook  $\mu$  uit te rekenen.

Reeds is opgemerkt, dat  $n_\infty$  verkregen kan worden door extrapolatie uit metingen van brekingsindices in het infrarood. Deze metingen zijn echter niet zo eenvoudig uit te voeren. Extrapolatie naar  $\lambda = \infty$  uit metingen van de brekingsindex in het zichtbare gebied heeft weinig zin, omdat in het zichtbare gebied de atoomkernen nog niet meetrillen, zodat in dit geval de atoompolarisatie geheel of gedeeltelijk verwaarloosd wordt <sup>66</sup>). Daar de atoompolarisatie meestal slechts klein is ( $\pm 5\%$  van de electronenpolarisatie), wordt voor de berekening van niet te kleine dipoolmomenten in plaats van  $n_\infty$  veelal  $n_D$  (brekingsindex bij  $\text{Na}_D$ -licht) genomen.

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{D} \equiv R_D \quad (7)$$

Formule (1) geldt slechts voor verdunde gassen. In de practijk is het echter van belang een dipoolmoment te berekenen uit metingen in de vloeibare phase. Proberenderwijze is men de formule van Debye gaan toepassen op een verdunde oplossing van een dipoolstof in een oplosmiddel zonder permanent dipoolmoment. De op deze wijze gevonden waarden voor het dipoolmoment stemden vrij goed overeen met hetgeen op grond van metingen in de gasphase verwacht kon worden. Wel bleek het dipoolmoment afhankelijk te zijn van de concentratie van de gebruikte oplossing. Deze moeilijkheid werd ondervangen door het dipoolmoment bij verschillende concentraties te bepalen en naar oneindige verdunning te extrapoleren. Nauwkeurige metingen wezen bovendien uit, dat het dipoolmoment afhankelijk was van het oplosmiddel <sup>67</sup>). Het bleek, dat deze afhankelijkheid niet alleen veroorzaakt kon zijn door de verandering in de vorm en de ladingsverdeling der moleculen, wanneer deze in een ander milieu gebracht werden. De oorzaak van de te grote variatie moest ook liggen in het niet geheel juist zijn van de voor de berekening gebruikte formules. We kennen dus naast de reële variatie van het dipoolmoment met het oplosmiddel ook de schijnbare variatie.

Deze experimentele ervaringen wijzen er dus op, dat men uit de formule van Debye, als deze op oplossingen toegepast wordt, geen nauwkeurige "absolute" waarde voor het dipoolmoment kan verwachten.

Onsager <sup>68</sup>) heeft voor dipoolmoleculen in de vloeibare phase in 1936 een nieuwe beschouwing gegeven. Hij merkte op, dat het elektrische veld ( $E_r$ ), dat de moleculen richt, niet gelijk is aan het veld, dat op de moleculen werkt (inwendige veld,  $E_i$ ). De permanente dipool werkt immers polariserend op de moleculen van de omgeving, welke laatste weer een extra veld op het richtende veld superponeren. Dit extra veld wordt reactieveld ( $R$ ) genoemd. Het

kan, aangezien het steeds evenwijdig aan het dipoolmoment gericht is, uiteraard geen richtende werking op het molecuul uitoefenen. De betrekking tussen de drie velden is dus:

$$E_r + \bar{R} = E_i \quad (8)$$

Onsager leidde formules af zowel voor de zuivere dipoolstof als voor een mengsel van vloeistoffen met componenten, welke al dan niet een permanent dipoolmoment bezitten. Böttcher <sup>69)</sup> gaf als herziening en uitbreiding van de theorie van Onsager een algemene theorie voor het reactieveld, waardoor ook voor oplossingen in willekeurige concentratie een veel nauwkeuriger uitdrukking voor het dipoolmoment verkregen werd.

Omdat in verband met de geschetste complicaties verschillende methoden voor de berekening van het dipoolmoment uit gegevens van de vloeistofphase in gebruik zijn, leek het ons nuttig deze methoden op hun bruikbaarheid te beproeven. In het nu volgende zal na een korte bespreking van enige belangrijke formules het gebruik er van toegelicht worden. Vervolgens wordt uiteengezet, wat de resultaten zijn van de berekeningen van het dipoolmoment van één als proefobject gekozen verbinding (1,1-dichloorcyclohexaan), uitgevoerd volgens de verschillende formules, waarna tenslotte getracht zal worden een oordeel over de bruikbaarheid van de methoden te geven.

## B. Bespreking van de formules

### 1. Formules van Debye <sup>65)</sup> en Halverstadt-Kumler <sup>70)</sup>

Stel, dat er sprake is van een opgeloste stof (index 2), waarvan we het dipoolmoment willen berekenen in een oplosmiddel (index 1), waarvan de moleculen geen permanent dipoolmoment hebben. Wanneer nu de mol. fractie van de opgeloste stof  $x_2$  is, dan volgt uit formule (6) de betrekking:

$$(1-x_2) \cdot P_1 + x_2 \cdot P_2 = \left[ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \right] \frac{M_1(1-x_2) + M_2x_2}{d} \quad (9)$$

Hierin zijn  $\epsilon$ ,  $n_\infty$  en  $d$  nu respectievelijk de diëlectrische constante, de brekingsindex en de dichtheid van de oplossing. Daar in dit geval  $P_1 = 0$ , kan uit meting van bovengenoemde grootheden  $P_2$  en daaruit weer  $\mu$  berekend worden. De aldus berekende waarde van  $\mu$  blijkt af te hangen van de concentratie van de oplossing, waarin de metingen verricht worden. Veelal worden enige waarden voor  $P_2$  bepaald uit oplossingen met verschillende concentraties. Wanneer de waarden  $P_2$  uitgezet worden tegen de mol. fracties

( $x_2$ ), dan kan door extrapolatie naar  $x_2=0$  de  ${}_0P_2$  voor oneindige verdunning gevonden worden <sup>71)</sup>.

Naast deze methode om eerst uit elke oplossing  ${}_0P_2$  te berekenen en daarna naar  $x_2=0$  te extrapoleren zijn ook formules bekend, afgeleid uit de formule van Debije, welke onmiddellijk de waarde van  ${}_0P_2$  bij oneindige verdunning geven. Voorbeelden van deze formules zijn die van Hedestränd <sup>72)</sup>, Cohen Henriquez <sup>73)</sup> en Guggenheim <sup>74)</sup>. Een variatie op de methode van Hedestränd is die van Halverstadt en Kumler <sup>70)</sup>, welke in de recente literatuur veelvuldig toegepast wordt. De afleiding van de formule van Halverstadt en Kumler verloopt als volgt. Voor een mengsel wordt de totale polarisatie ( $P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$ ) als een som geschreven:

$$\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{(1-x_2) M_1}{d_1} + x_2 P_2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{(1-x_2) M_1 + x_2 M_2}{d} \quad (10)$$

Wanneer deze uitdrukking naar  $x_2$  gedifferentieerd wordt en daarna  $x_2=0$  gesteld wordt, dan volgt met  $\epsilon = \epsilon_1$  en  $v = v_1$  ( $v = \frac{1}{d}$ )

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} (M_2 v_1 + M_1 \beta') + \frac{3\alpha' v_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} M_1 \quad (11)$$

waarbij  $\alpha' = \left( \frac{d\epsilon}{dx_2} \right)_{x_2=0}$  en  $\beta' = \left( \frac{dv}{dx_2} \right)_{x_2=0}$

Dit is dus een uitdrukking voor de totale polarisatie van de opgeloste stof per gmol. bij oneindige verdunning. Hiervoor wordt het symbool  $P_{20}$  gebruikt. Halverstadt en Kumler merkten op, dat voor verdunde oplossingen ( $x_2=0-0,01$ ) de dielectriche constante ( $\epsilon$ ) en het specifieke volume ( $v$ ) van de oplossingen recht evenredig zijn met  $x_2$ , zodat de  $\alpha'$  en  $\beta'$  daardoor gemakkelijk grafisch kunnen worden bepaald. De geëxtrapolerde waarde voor  $P_2$ , met formule (11) berekend, is veel minder willekeurig dan wanneer de grafische extrapolatie van de verschillende  $P_2$  waarden toegepast wordt. Een belangrijk punt in de methode van Halverstadt en Kumler is verder, dat voor de  $\epsilon$  en  $d$  van het oplosmiddel niet de gemeten waarden van de zuivere stof genomen worden, maar dat in de formule de geëxtrapolerde ( $x_2=0$ ) waarden uit de ( $\epsilon, x_2$ ) en ( $v, x_2$ ) curven gebruikt worden. Opmerkelijk is, dat de door extrapolatie verkregen waarden van  $\epsilon$  en  $v$  soms nogal wat kunnen verschillen van de bij meting aan het zuivere oplosmiddel gevonden waarden. Het voordeel is echter, dat de waarden van het oplosmiddel als het ware aangepast zijn aan de experimentele handelingen, welke met de oplossingen tijdens de metingen verricht zijn, terwijl volgens de auteurs tevens rekening gehouden wordt met de polarisatie van het oplosmiddel, ontstaan door aanwezigheid van de opgeloste stof. Om uit  $P_{20}$  de oriëntatiepolarisatie



te berekenen moeten de electronen- en atoompolarisatie nog worden afgetrokken. Zoals reeds is opgemerkt, gebruikt men voor de som van beide polarisaties in de praktijk meestal de mol. refractie bij  $\text{Na}_D$  licht.

Voor een mengsel neemt men aan:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M_1 (1-x_2) + M_2 x_2}{d} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{M_1 (1-x_2)}{d_1} + R_{D_2} x_2 \quad (12)$$

waarna met (4) en (5) volgt:

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N_A} (P_{20} - R_{D_2})$$

$$\text{en} \quad \mu = 0,01281 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_{20} - R_{D_2})} T \quad (13)$$

Met deze methode van Halverstadt en Kumler worden opvallend goed te reproducieren waarden voor  $\mu$  verkregen; wanneer met de experimentele gegevens van verschillende auteurs het dipoolmoment op deze wijze berekend wordt, dan vertonen de waarden een minder grote divergentie dan wanneer de grafische extrapolatie van  $P_2$  toegepast wordt. De methode van Halverstadt en Kumler is wel zeer geschikt voor een onderzoek als het onze, waar het vooral om vergelijking van dipoolmomenten gaat en waarbij chemisch verwante stoffen onder overeenkomstige omstandigheden (temperatuur, oplosmiddel) gemeten worden. Onze conclusies inzake de structuur van de cyclohexaanderivaten zijn dan ook op de waarden van de dipoolmomenten, zoals die volgens Halverstadt en Kumler berekend worden, gebaseerd.

## 2. Formules van Onsager<sup>68)</sup>, Rodebush-Eddy<sup>75)</sup> en Smith-Witten<sup>76)</sup>

Onsager, die duidelijk gewezen heeft op het verschil tussen het inwendige veld en het richtende veld, heeft een aantal betrekkingen afgeleid, welke bestemd zijn voor berekeningen, uitgaande van metingen aan vloeibare fasen. De bekendste is de uitdrukking voor een zuivere verbinding, waarvan de moleculen een permanent dipoolmoment =  $\mu$  hebben:

$$\mu^2 = \frac{9kT}{4\pi N} \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2} \quad (14)$$

met 
$$N = N_A \frac{d}{M}$$

Een andere formule is die voor een mengsel van vloeistoffen. Voor een mengsel van  $k$  componenten geldt volgens Onsager:

$$V(\epsilon - 1) = \sum_k N_k \left[ \frac{3\epsilon V_k (n_k^2 - 1)}{2\epsilon + n_k^2} + \frac{4}{3} \pi \frac{\mu_k^2 \epsilon (n_k^2 + 2)(2\epsilon + 1)}{kT 3(2\epsilon + n_k^2)^2} \right] \quad (15)$$

$V$  = mol. volume mengsel;  $V_k$  = mol. volume zuivere stof  $k$ . 39

De formule voor de zuivere dipoolstoffen (14) levert meestal aanvaardbare waarden voor  $\mu$  op.

Evenals uit de formule van Debye uitdrukkingen voor  $P_{20}$  afgeleid kunnen worden, welke speciaal geschikt zijn om uit de gegevens van een serie oplossingen het dipoolmoment te berekenen (formules van Hedestrand, Halverstadt-Kumler), zo kunnen uit de formule van Onsager voor mengsels (15) uitdrukkingen worden afgeleid voor een verdunde oplossing van een dipoolstof in een oplosmiddel zonder permanent dipoolmoment, welke onmiddellijk hetzij  $P_{20}$ , hetzij  $\mu$  bij oneindige verdunning geven. Ondanks de daarbij ingevoerde vereenvoudigingen worden met deze formules waarden voor het dipoolmoment gevonden, welke een betrouwbare indruk maken.

In nog sterkere mate dan de formule van Halverstadt en Kumler hebben deze formules een semi-empirisch karakter. Twee er van zijn:

Formule van Rodebush - Eddy <sup>75)</sup>:

$$\frac{\partial \left( \frac{\epsilon-1}{4\pi} V \right)}{\partial x_2} = \frac{3\epsilon_1 V_2}{4\pi} \frac{n_2^2 - 1}{2\epsilon_1 + n_2^2} - \frac{V_1 (n_1^2 - 1)}{4\pi} \left\{ 1 - \frac{1}{3\epsilon_1} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right\} + N_A \frac{\epsilon_1 (n_2^2 + 2)^2 (2\epsilon_1 + 1)}{9kT (2\epsilon_1 + n_2^2)^2} \mu^2 \quad (16)$$

Formule van Smith - Witten <sup>76)</sup>

$$P_{20} = \frac{3M_1}{d_1} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} - \frac{\partial n^2}{\partial x_2} \right) \frac{(2\epsilon_1 + n_2^2)^3}{\epsilon_1 (2\epsilon_1 + 1)^2 (n_2^2 + 2)} \quad (17)$$

### 3. Formules van Böttcher-Scholte <sup>69)</sup> en Ross en Sack <sup>77)</sup> (Buckingham <sup>78)</sup>)

Böttcher was in staat door toepassing van de theorie van diëlectrica algemene formules af te leiden, welke tot uitdrukkingen voor de grootte van het dipoolmoment in de vloeistofphase leiden. Zijn formules vertonen enerzijds grote verwantschap met die van Onsager, anderzijds slaagde Böttcher er in uit de algemene formulering van een met het dipoolmoment, evenredig reactieveld de semi-empirische betrekking van van Arkel en Snoek <sup>79)</sup> voor zuivere dipoolvloeistoffen af te leiden. Indien een diëlectricum, dat  $k$  verschillende soorten moleculen bevat, in een homogeen uitwendig veld  $E$  wordt geplaatst, dan geldt de volgende uitdrukking <sup>80)</sup>:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} E = \sum_k N_k \left[ \alpha_k (E_i)_k + \frac{\mu_k^2}{3kT} (E_r)_k \right] \quad (18)$$

waarbij  $(E_i)_k$  = het gemiddelde inwendige veld, dat op het molecuul  $k$  werkt,

$(E_r)_k$  = het gemiddeld richtende veld van het molecuul  $k$

$\alpha_k$  = de polariseerbaarheid van het molecuul  $k$

$\mu_k$  = het dipoolmoment van het molecuul  $k$  in ongepolariseerde toestand

$N_k$  = aantal moleculen  $k$  per ml.

Wanneer  $E_i = E_r = \frac{\epsilon+2}{3} E$  genomen wordt, dat wil dus zeggen, dat het inwendige veld en het richtende veld constant en gelijk aan het gemiddelde inwendige veld worden ondersteld, dan ontstaat door substitutie van  $E_i$  en  $E_r$  de formule van Debye. Het is gemakkelijk in te zien, dat voor gassen dit met zeer grote benadering zal gelden. Nu is zeker voor vloeistoffen  $E_i \neq E_r$ , zoals in het voorgaande reeds werd geargumenteed. Het verschil (het reactieveld  $R$ ) ontstaat door de polariserende werking van de dipoolmoleculen op de omgeving. Verder zal in het algemeen  $(E_i)_k$  niet gelijk zijn aan het gemiddelde inwendige veld  $\frac{\epsilon+2}{3} E$ .

Door verschillende benaderingen vond Böttcher uitdrukkingen voor  $E_i$  en  $E_r$ , zodat uit de voor de praktijk weinig vruchtbare formule (18) de voor berekeningen met experimentele gegevens bruikbare uitdrukking (19) ontstaat:

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{12 \pi \epsilon} = \sum_k \frac{N_k}{1 - f_k \alpha_k} \left[ \alpha_k + \frac{1}{3kT} \frac{\mu_k^2}{1 - f_k \alpha_k} \right] \quad (19)$$

waarin  $f_k = \frac{1}{r_k^3} \frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1}$

$\epsilon$  = dielectrische constante van de vloeistof

$N_k$  = aantal moleculen  $k$  per ml

$r_k$  = holtestraal behorend bij molecule  $k$

$\mu_k$  = dipoolmoment van molecule  $k$

$\alpha_k$  = polariseerbaarheid van molecule  $k$

Wanneer deze formule toegepast wordt op een zuivere dipoolvloeistof, dan ontstaat:

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{12 \pi \epsilon} = N_A \frac{d}{M} \left[ \frac{\alpha}{1 - f\alpha} + \frac{1}{(1 - f\alpha)^2} \frac{\mu^2}{3kT} \right] \quad (20)$$

Voor de bepaling van  $\alpha$  en  $r$  maakte Böttcher gebruik van optische metingen <sup>81)</sup>.

Indien de vereenvoudiging aangenomen wordt, dat de moleculen het gehele volume opvullen ( $\frac{4}{3}\pi r^3 N = 1$ ) en  $\alpha$  berekend wordt uit de Lorenz-Lorentz formule,

$$\frac{4}{3}\pi N \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad (21)$$

dan resulteert uit (20) de formule van Onsager voor zuivere vloeistoffen met een permanent dipoolmoment (14).

Voor een mengsel van een dipoolstof en een verbinding zonder permanent dipoolmoment (index 1) neemt (19) de vorm aan:

$$\frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{12\pi\epsilon} = N_1 \frac{\alpha_1}{1-f_1\alpha_1} + N_2 \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} + N_2 \frac{\mu^2}{3kT(1-f_2\alpha_2)^2} \quad (22)$$

waarin 
$$N_1 = (1-x_2) \frac{d}{(1-x_2)M_1 + x_2M_2} N_A$$

$$N_2 = x_2 \frac{d}{(1-x_2)M_1 + x_2M_2} N_A$$

Scholte <sup>82)</sup> heeft door differentiatie van (22) naar  $x_2$  en daarna  $x_2 = 0$  te stellen een formule verkregen, die onmiddellijk uit de gemeten waarden van  $\epsilon$  en  $d$  van een serie oplossingen het dipoolmoment oplevert.

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha_2}{1-f_2\alpha_2} + \frac{\mu^2}{3kT(1-f_2\alpha_2)^2} = \\ & = \frac{(\epsilon_1-1)(2\epsilon_1+1)}{12\pi\epsilon_1 N_A} \frac{M_1}{d_1} \left[ \frac{M_2}{M_1} + \frac{2\epsilon_1^2 + 1}{\epsilon_1(\epsilon_1-1)(2\epsilon_1+1)} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} - \frac{1}{d_1} \frac{\partial d}{\partial x_2} \right] \quad (23) \end{aligned}$$

Deze formule (23) verhoudt zich tot formule (22) dus ongeveer als die van Hedestrand tot die van Debije (9).

Een verdere verfijning van de beschouwing van Onsager-Böttcher kan bereikt worden door de afwijking van het molecuul van de bolvorm enigszins in rekening te brengen. Scholte <sup>83)</sup> leidde een formule af, waarbij als model voor het molecuul een ellipsoïd gedacht wordt. De zo verkregen uitdrukkingen hebben veel overeenkomst met de formules van Böttcher, maar er komt een factor A in voor, die bepaald wordt door de assenverhouding van de ellipsoïde. Buckingham <sup>78)</sup> tenslotte gaf, aansluitend bij het werk van Scholte, eveneens formules, waarin een ellipsoïdvormig molecuulmodel gebruikt wordt. Buckingham legde een eenvoudig verband tussen het "echte" dipoolmoment ( $\mu_o$ ), zoals dat in de gasfase zou zijn, en het dipoolmoment, zoals dat uit oplossingen met de formule van Debije berekend wordt ( $\mu_s$ ). Hij kwam daarbij o.a. tot een formule, welke ook door Ross en Sack <sup>77)</sup> reeds eerder gevonden was.

$$\frac{\mu_s}{\mu_o} = \frac{3\epsilon_1 [1 + (n_2^2 - 1) A]}{(\epsilon_1 + 2) [\epsilon_1 + (n_2^2 - \epsilon_1) A]} \quad (24)$$

De factor A kan uit de vereenvoudiging van het ellipsoïdvormig

gedacht molecuul gevonden worden met behulp van de tabellen van Osborn <sup>84</sup>). A heeft voor een bol de waarde  $\frac{1}{3}$ .

### C. Het gebruik van de diverse formules in de praktijk

#### 1. Formule van Halverstadt en Kumler

De methode van Halverstadt en Kumler geeft in korte tijd en op niet aan willekeur bij de extrapolaties onderhevige wijze met een zeer kleine hoeveelheid stof goed reproduceerbare waarden van het dipoolmoment. Deze factoren zijn van groot belang voor de organicus, die meestal slechts de beschikking heeft over een kleine hoeveelheid stof en op snelle en efficiënte wijze de waarde van het dipoolmoment wil bepalen. Een voordeel is bovendien, dat de methode bruikbaar is voor bij kamertemperatuur vaste stoffen, mits ze slechts een weinig in dipoolvrije oplosmiddelen willen oplossen.

Zoals reeds is opgemerkt, werden van de bij dit onderzoek betrokken verbindingen de dipoolmomenten ~~op~~ <sup>volgens</sup> de methode van Halverstadt en Kumler berekend. Van een aantal oplossingen (vijf tot acht) in verschillende concentraties, variërend van  $x_2=0$  tot  $x_2=0,04$ , werden daartoe  $\epsilon$ ,  $d$  en  $n$  gemeten bij een bepaalde temperatuur ( $30^\circ$ ). Het bleek, dat bij de door ons onderzochte verbindingen  $\epsilon$  en  $v (= \frac{1}{d})$  lineair waren met  $x_2$ , in het gebied  $x_2 = 0,01 - 0,04$ . Tijdens de metingen van de dielectrische constante en de dichtheid werden  $\epsilon$  en  $v = \frac{1}{d}$  in een grafiek uitgezet tegen  $x_2$ . Door extrapolatie naar  $x_2 = 0$  werden uit de grafiek de waarden van  $\epsilon$  en  $v$  van het oplosmiddel bepaald; tevens waren zo  $\frac{d\epsilon}{dx_2}$  en  $\frac{dv}{dx_2}$  bekend.

Met formule (11) is  $P_{20}$  nu te berekenen. Door van elke oplossing met formule (12) de  $R_D$  te berekenen en daarna formule (13) toe te passen kan de waarde van het dipoolmoment verkregen worden. De zo gevonden waarden van de dipoolmomenten van de door ons onderzochte verbindingen zijn in Tabel II vermeld.

#### 2. Formules van Böttcher

Ter berekening van het dipoolmoment met de betrekking van Böttcher is het de meest eenvoudige weg om de gedifferentieerde vorm toe te passen, dat is dus formule (23). Allereerst zal nu het gebruik van deze speciale vorm van de methode van Böttcher besproken worden. Het rechter lid van formule (23) bevat slechts grootheden, welke ook voor het toepassen van de methode van Halverstadt en Kumler gemeten moeten worden (nu echter met  $\frac{\partial d}{\partial x_2}$  in plaats van  $\frac{\partial 1/d}{\partial x_2}$ ). Het linker lid bevat de nieuwe grootheden:  $\alpha_2$  en  $f_2$ . Deze

worden nu volgens Böttcher als volgt bepaald <sup>81)</sup>. Voor de zuivere stof met dipoolmoment  $\mu$  geldt formule (20). Een overeenkomstige formule is voor de brekingsindex van toepassing

$$\frac{(n^2-1)(2n^2-1)}{12\pi n} = N_A \frac{d}{M} \frac{\alpha}{1-f\alpha} \quad (25)$$

waarin nu

$$f = \frac{1}{r^3} \frac{2n^2-2}{2n^2+1};$$

stel

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{1-f\alpha},$$

dan is

$$\frac{1}{\alpha^*} = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{r^3} \frac{2n^2-2}{2n^2+1} \quad (26)$$

Wanneer bij verschillende temperaturen bij de zuivere dipoolstof  $n$  en  $d$  gemeten worden, dan is uit (25) telkens  $\alpha^*$  te berekenen.

Met (26) is in te zien, dat, als  $\frac{1}{\alpha^*}$  uitgezet wordt tegen  $\frac{2n^2-2}{2n^2+1}$ , er een rechte lijn ontstaat met richtingscoëfficiënt  $-\frac{1}{r^3}$ . Het stuk, dat van de  $\frac{1}{\alpha^*}$  as afgesneden wordt, bedraagt  $\frac{1}{\alpha}$ . Op deze wijze zijn dus  $\alpha$  en  $r$  van het molecuul van de te onderzoeken stof ( $\alpha_2$  en  $r_2$ ) bekend. De waarde van  $f_2$  wordt gevonden uit:

$$f_2 = \frac{1}{r_2^3} \frac{2\varepsilon-2}{2\varepsilon+1}$$

Doordat de formule (23) geldt voor oneindig verdunde oplossingen, moet voor  $\varepsilon$  in dit geval de  $\varepsilon$  van het zuivere oplosmiddel genomen worden. Met de waarden  $\alpha_2$  en  $f_2$  is ook het linker lid van (23) bekend, zodat het dipoolmoment berekend kan worden.

Het nadeel van deze methode is, dat er dichtheids- en brekingsindex metingen aan de zuivere stof gedaan moeten worden, welke metingen tevens zeer nauwkeurig verricht dienen te worden, daar anders de rechte lijn volgens (26) niet goed te bepalen is. Dit brengt met zich mede, dat men voor deze methode over niet te geringe hoeveelheden materiaal moet beschikken, terwijl de te meten stof vloeibaar moet zijn. Bovendien is deze methode ook tijdrovender dan die van Halverstadt en Kumler.

Er is bij de formules, zoals ze uit de beschouwingen van Onsager-Böttcher resulteren, nog een detailkwestie, welke voor het toepassen van formule (23) niet van belang is, maar wel invloed heeft bij berekeningen met behulp van formules (20) en (22). Scholte <sup>85)</sup> heeft namelijk bij het toepassen van de formule

$$f = \frac{1}{r^3} \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1}$$

opgemerkt, dat men aan het continuum, dat volgens het gebruikte beeld de holte, waarin zich het molecuul bevindt, omgeeft, niet direct van de rand van de holte af de macroscopische waarde  $\varepsilon$  voor de diëlectriciteitsconstante mag toekennen.

Indien men het beeld van bolvormige moleculen met een dipool in het centrum gebruikt, dan is er - gerekend van het centrum van het beschouwde molecuul uit - een bolschil tussen  $r$  en  $2r$ , waarin zich geen permanente dipolen kunnen bevinden. Eerst bij afstanden groter dan  $2r$  zou oriëntatie van dipolen kunnen optreden en zou men met een diëlectriciteitsconstante  $= \varepsilon$  moeten rekenen. In de bolschil zou de materie geen oriëntatiepolarisatie vertonen en de diëlectriciteitsconstante  $\sim n^2$  moeten zijn. Hoewel ook op deze gedetailleerde zienswijze wel iets aan te merken valt en men met name zich moet afvragen, of zij nog goed in het oorspronkelijke beeld past, geven wij nog de formule van Scholte voor de berekening van  $f$ :

$$f = \frac{2}{r^3} \frac{n^2 - 1 + \frac{3(\varepsilon - n^2)}{17\varepsilon + 7n^2}}{2n^2 + 1 - \frac{3(\varepsilon - n^2)}{17\varepsilon + 7n^2}} \quad (25)$$

De veranderde formule voor  $f$  is vooral van belang voor gevallen, waarbij sprake is van een niet te kleine concentratie der deeltjes met een permanent dipoolmoment, zodat voor toepassing van (23), waar de  $\varepsilon$  van het zuivere oplosmiddel gesubstitueerd moet worden, de waarde van  $f$  onveranderd blijft. Bij gebruik van formules (20) en (22) moet echter terdege met de veranderde  $f$  rekening gehouden worden, daar anders voor het dipoolmoment een te lage waarde gevonden wordt. Wij hebben bij onze berekeningen zowel de oorspronkelijke formulering van Böttcher als de formule (25) van Scholte gebruikt.

Voor de toepassing van (20) en (22) geldt verder in principe hetzelfde als voor (23). Voor (20) worden  $\alpha$  en  $r$  weer eerst uit brekingsindex- en dichtheidsmetingen aan de zuivere dipoolstof bij verschillende temperaturen bepaald. Met de grootte van de  $\varepsilon$  bij één temperatuur ( $T$ ) gemeten, volgt dan na berekening van  $f$  op de zожuist besproken wijze met formule (20) de waarde van het dipoolmoment.

Ook om formule (22) op verdunde oplossingen toe te passen moeten eerst  $\alpha$  en  $r$  van beide componenten uit de zuivere vloeistofphase bepaald worden. Daarna kunnen  $f_1$  en  $f_2$  berekend worden, zodat met (22) uit elke oplossing een dipoolmoment gevonden wordt. Het

bleek, dat ook bij nauwkeurige metingen deze dipoolmomenten aan elkaar gelijk waren.

### 3. Formule van Onsager

Voor het berekenen van het dipoolmoment uit metingen, verricht in de zuivere dipoolvloeistof kan de formule van Onsager (14) naast formule (20) gebruikt worden. Een voordeel van de formule van Onsager is, dat  $\alpha$  en  $r$  niet bepaald behoeven te worden, zodat (14) veel eenvoudiger toe te passen is dan (20). Daar bovendien volgens Böttcher beide formules vrijwel dezelfde uitkomst geven<sup>86</sup>, verdient formule (14) de voorkeur boven formule (20). Om (14) toe te passen moeten  $\epsilon$ ,  $n$  en  $d$  bij een bepaalde temperatuur gemeten worden.

### 4. Overige formules

Wanneer men niet de beschikking heeft over een voldoende hoeveelheid van de te onderzoeken stof om de methode van Onsager-Böttcher te kunnen toepassen en men toch enige controle wil hebben op de waarde, met de formule van Halverstadt en Kumler verkregen, dan kunnen formules (16), (17) en (24) dienst doen. Vooral de formule van Smith-Witten (17) voert snel tot het doel. Van de oplossingen behoeft slechts  $\epsilon$  en  $n$  gemeten te worden, zodat dichtheidsmetingen aan de oplossingen niet nodig zijn. Daarnaast worden voor de zuivere stof nog metingen van de brekingsindex vereist. Dit kan bezwaarlijk worden, als de te onderzoeken stof vast is. Dezelfde moeilijkheid doet zich ook bij de formules (16) en (24) voor.

De formule van Ross en Sack (Buckingham) (24) brengt tevens de vorm van het molecuul in rekening. Een moeilijkheid voor de toepassing is echter, dat de afmetingen van het molecuul van te voren bekend moeten zijn om  $A$  te kunnen berekenen. Daar (24) echter een benaderingsformule is en het ook slechts de bedoeling is een indruk van de orde van grootte van de afwijking tussen  $\mu_s$  en  $\mu_o$  te verkrijgen, kan men genoeg nemen met een schatting van de moleculaire dimensies, b.v. met behulp van een molecuulmodel volgens Stuart.

### D. Toetsing van de formules

De in dit hoofdstuk besproken formules zijn door ons aan de hand van een experimenteel goed hanteerbaar voorbeeld getoetst teneinde een indruk te verkrijgen van de verschillen, welke tussen de op diverse wijzen berekende dipoolmomenten kunnen optreden. Om dit te verwezenlijken zijn aan vijf oplossingen met verschillende



concentraties van 1,1-dichloorcyclohexaan in benzeen bij 30° en aan het zuivere 1,1-dichloorcyclohexaan bij drie verschillende temperaturen zo nauwkeurig mogelijke metingen verricht. Er werd gewogen op een rembalans, welke tot vijf decimalen was af te lezen; de dichtheden werden met een pyknometer van 5 ml. bepaald.  $\epsilon$  en  $n$  werden op dezelfde wijze, als bij de methode van Halverstadt en Kumler besproken is, bepaald. Met deze gegevens (in hoofdstuk V vermeld) werden nu alle besproken formules toegepast en de dipoolmomenten berekend. De resultaten zijn in tabel III samengebracht.

Tabel III

formule	$\mu$	formule	$\mu$ met $f$ van Böttcher	$\mu$ met $f$ van Scholte
Debije (8)	2,46			
Halverstadt-Kumler (11)	2,47	Böttcher (22)	2,35	2,54
Rodebush-Eddy (16)	2,52	Böttcher-Scholte (23)	2,53	2,54
Smith-Witten (17)	2,56	Böttcher (20)	2,44	2,90
Buckingham (24)	2,52			
Onsager (14)	2,60			

Uit de tabel blijkt, dat de waarden van de dipoolmomenten, welke berekend zijn met formules op de methode van Debije berustend, praktisch gelijk zijn (resp. 2,46 D en 2,47 D). De benaderingsformules (16), (17) en (24) geven eveneens dipoolmomenten, welke zeer dicht bij elkaar liggende waarden bezitten (resp. 2,52, 2,56 en 2,52 D). De formule van Onsager geeft voor het dipoolmoment, uit gegevens van de zuivere vloeistof berekend, een waarde van 2,60 D.

Voor de dipoolmomenten, berekend volgens de formule van Böttcher, worden telkens twee waarden vermeld: de eerste kolom bevat de dipoolmomenten berekend met de  $f$  volgens Böttcher (dus alleen met  $\epsilon$  termen), terwijl in de tweede kolom de dipoolmomenten gegeven worden, welke met de  $f$ , zoals Scholte die voorgesteld heeft, berekend zijn. Uit de gevonden cijfers blijkt wel, dat  $f_{\text{Scholte}}$  in zeker opzicht beter voldoet, omdat bij het gebruik er van, formules (22) en (23) dezelfde  $\mu$  opleveren. Dit moet natuurlijk verwacht worden, daar formule (23) door een algebraïsche bewerking uit (22) is afgeleid, zodat de einduitkomsten dezelfde moeten zijn. Het gevonden dipoolmoment, volgens beide formules berekend, stemt goed overeen met de andere gevonden waarden. Minder gunstig ziet het antwoord van formule (20) er uit.

Wanneer met de  $f_{\text{Böttcher}}$  gerekend wordt, dan is de gevonden waarde te laag, terwijl met de  $f_{\text{Scholte}}$  een te hoog dipoolmoment gevonden wordt in vergelijking met de formule van Onsager. Onze ervaring is dus, dat formules (14) en (20), in tegenstelling tot wat door Böttcher gevonden is, niet dezelfde uitkomst geven. Vergelijking met alle andere resultaten laat zien, dat de grootte van het dipoolmoment, dat met de formule van Onsager berekend is, niet ver mis kan zijn. Het is aannemelijk, dat voor een zuivere dipoolstof noch het beeld van Böttcher noch dat van Scholte geheel juist is. Door nog verder gedetailleerde beelden te ontwerpen en daarmee corresponderende berekeningen op te zetten lopen we echter het gevaar verder te gaan dan waartoe de gebruikte modelvoorstelling krachtens haar uitgangspunten ons in staat stelt.

#### E. Samenvattend oordeel over de resultaten

Afgaande op de resultaten, welke onder D. besproken werden, kunnen we ons nu een beeld vormen van de geschiktheid en betrouwbaarheid van de diverse formules.

De methode van Halverstadt en Kumler geeft een snel resultaat; er is een minimale hoeveelheid stof vereist, terwijl uitstekend reproduceerbare en voor het molecuul karakteristieke waarden verkregen worden. We zouden de op deze wijze berekende grootte, die bij studies over de molecuulstructuur goed bruikbaar is, als het "Debijemoment" kunnen definiëren. De ervaringen wijzen er tot nu toe op, dat dit moment niet veel verschilt van het moment, dat men langs andere wegen berekent. Een nadere theoretische discussie laat dit trouwens ook zien. Het Debijemoment zal in het algemeen nog iets afhangen van het gebruikte oplosmiddel. Wanneer dit "solvent effect" echter bij een bepaalde stof abnormaal groot is, groter dan b.v. 0,1 D, dan moet rekening gehouden worden met de mogelijkheid, dat er verandering van conformatie van het molecuul kan optreden door de invloed van het gebruikte oplosmiddel. Ons eigen onderzoek aan de trans-1,2 dihalogeencyclohexanen levert een frappant voorbeeld van de toepassing van deze gedachtengang.

Wanneer men over een voldoende hoeveelheid stof beschikt, dan is het aan te raden het dipoolmoment ook op de methoden van Onsager en Böttcher te berekenen, zodat een indruk verkregen kan worden van de verschillen tussen de op diverse wijzen berekende momenten. De metingen van de benodigde grootheden moeten in dat geval nauwkeuriger uitgevoerd worden dan wanneer de berekening volgens de methode van Debye toegepast wordt. Het is aanbeve-

lenswaardig bij de berekeningen met de door Böttcher gegeven formules de  $f$  volgens Scholte toe te passen.

Wanneer men niet over een voldoende hoeveelheid verbinding beschikt, dan kan een voorlopige indruk verkregen worden van de afwijkingen tussen het Debijemoment en dat volgens Onsager-Böttcher door de benaderingsformules van Smith-Witten en (of) Buckingham toe te passen.

Tenslotte kan opgemerkt worden, dat voor de bepaling van het dipoolmoment van in zuivere toestand bij kamertemperatuur vaste stoffen in de praktijk alleen de methode van Debye (resp. Halverstadt-Kumler) geschikt is.

## H o o f d s t u k   I V

### VERBAND TUSSEN STRUCTUUR EN DIPOOLMOMENT BIJ DIHALOGEENCYCLOHEXANEN

#### A. Inleiding en probleemstelling

Het is meestal niet eenvoudig uit de waarde van het dipoolmoment van een verbinding de juiste structuur af te leiden. Het uit de meetresultaten berekende dipoolmoment is immers te beschouwen als een vectorsom van alle in het molecuul aanwezige partiële momenten. De richting en de grootte van deze partiële momenten komen uit de metingen niet naar voren, terwijl voor een structuuronderzoek juist de richting van de partiële momenten belangrijk kan zijn. Ondanks deze moeilijkheden is het bij de door ons onderzochte dihalogeencyclohexanen toch mogelijk gebleken een uitspraak over de structuur te doen en een vrij nauwkeurige beschrijving er van te geven. Dit kan door vergelijking van de dipoolmomenten van een groot aantal van deze cyclohexaanderivaten en door vergelijking van de dipoolmomenten in verschillende oplosmiddelen (i.e. benzeen en tetrachloorkoolstof).

We verkeren bij de cyclohexaanderivaten in de gunstige omstandigheid, dat de structuur van het cyclohexaanskelet reeds nauwkeurig uit allerlei fysische metingen bekend is, zodat a priori iets over het beperkt aantal mogelijkheden voor de structuur van een bepaald isomeer kan worden aangegeven. Deze mogelijkheden zijn voor de verschillende derivaten in Hoofdstuk I reeds uitvoerig besproken.

We zullen nu de resultaten van de dipoolmetingen discussiëren, waarbij getracht zal worden de volgende vragen te beantwoorden:

1. Bevinden de moleculen zich in de stoelvorm of in de beweeglijke vorm?
2. Wanneer de moleculen zich in de stoelvorm bevinden, is er dan slechts sprake van één conformatie, of komen beide stoelconformaties naast elkaar voor?
3. Wanneer de moleculen zich in de beweeglijke vorm bevinden, is er dan voorkeur voor een bepaalde conformatie?
4. Wat is de verhouding van de aantallen moleculen, welke zich in elk der conformaties bevinden?
5. Zijn er afwijkingen van de "normale" structuur, b.v. van de tetraëderhoeken tussen de C valenties?

Reeds bij een eerste bestudering van de lijst van dipoolmomenten, gegeven in de beide laatste kolommen van tabel II vallen enkele bijzonderheden onmiddellijk op.

- a. De voor een dihalogenide gevonden waarde van het dipoolmoment blijkt vrijwel onafhankelijk te zijn van het oplosmiddel (tetra of benzeen), behalve bij de trans-1,2 verbindingen, waar de verschillen tussen de dipoolmomenten in beide oplosingen van de orde van 0,4 D zijn. De kleine verschillen bij de andere verbindingen (maximaal 0,04 D) vallen ten dele binnen de proeffout en zullen voor een ander deel als "solvent effect" moeten worden beschouwd. De grootte van de gemeten verschillen bij de trans-1,2 verbindingen is van dien aard, dat zij aan een andere oorzaak moeten worden toegeschreven.
- b. Uit de tabel blijkt verder, dat bij een "verticaal" vergelijk van de dipoolmomenten telkens groepen verbindingen dezelfde  $\mu$  waarde hebben. Deze groepen zijn: de 1,1 verbindingen, de cis-1,2 verbindingen en de trans-1,4 verbindingen. Bij de cis-1,4 derivaten hebben het chloride en het bromide dezelfde waarde, het cis-1,4 diiodide heeft echter een lager dipoolmoment. De drie trans-1,2 verbindingen nemen ook nu weer een aparte plaats in: ze bezitten alle een verschillend moment.

Alvorens te trachten de onder a. en b. genoemde bijzonderheden te verklaren zullen we eerst nagaan, welke mogelijkheden zich voor het dipoolmoment voordoen, wanneer de moleculen zich in de beweeglijke, resp. in de stoelvorm bevinden.

In de beweeglijke vorm kunnen de moleculen in allerlei conformaties, variërend tussen zes uiterste standen, optreden. Voor het dipoolmoment is daardoor theoretisch elke waarde, gelegen tussen een minimum en een maximum, mogelijk. Een uitzondering vormen de 1,1 dihalogeniden. Bij deze verbindingen zijn beide substituenten aan hetzelfde C-atoom bevestigd, zodat het dipoolmoment niet afhankelijk is van de conformatie van de cyclohexaanring.

Wanneer de moleculen zich in de stoelvorm bevinden, zijn er slechts twee conformaties mogelijk. Indien deze conformaties structureel verschillend zijn, dan zijn voor het dipoolmoment twee waarden mogelijk, terwijl anders beide vormen hetzelfde dipoolmoment vertonen.

Wanneer de moleculen van de verschillende verbindingen zich in de stoelvorm bevinden, verkrijgt men het volgende beeld \*):

1,1 verbinding: zoals boven opgemerkt, zijn beide conformaties identiek.

Cis-1,2 verbinding: daar de beide stoelconformaties elkaars spie-

\*) De 1,3 verbindingen worden niet besproken (zie Hoofdstuk IIC).

gelbeeld zijn, zullen de dipoolmomenten van deze conformaties het zelfde zijn.

Bij de trans-1,2 verbindingen zijn beide stoelconformaties geheel verschillend. De 1a2a conformatie zal een dipoolmoment hebben, dat de waarde nul zeer dicht nadert (twee vectoren, welke antiparallel staan). De 1e2e conformatie daarentegen heeft een dipoolmoment, dat even groot zal zijn als dat van de cis-1,2 verbinding.

Voor de cis-1,4 verbindingen bestaan er twee identieke stoelconformaties.

Bij de trans-1,4 verbindingen kunnen twee verschillende stoelconformaties voorkomen. Bij beide staan echter de partiële dipoolmomenten antiparallel, zodat zowel de 1a4a als de 1e4e conformatie een dipoolmoment = 0 heeft.

## B. Kwalitatieve interpretatie van de gevonden dipoolmomenten

Wat nu de onder a. genoemde bijzonderheden betreft, is het wel zeer opmerkelijk, dat juist bij de trans-1,2 verbindingen de dipoolmomenten in beide oplosmiddelen zoveel verschillen. Dit zijn de enige verbindingen, waarbij de twee stoelconformaties een verschillend dipoolmoment hebben. Het ligt dus wel zeer voor de hand aan te nemen, dat de beide trans-1,2 stoelconformaties in evenwicht naast elkaar voorkomen en wel in de verschillende oplosmiddelen in wisselende verhoudingen.

Het feit, dat de cis-1,2 en de cis-1,4 verbindingen in beide oplosmiddelen een zelfde dipoolmoment hebben, wijst er op, dat conformaties van de beweeglijke vorm niet in merkbare hoeveelheden optreden. Dit is volkomen in overeenstemming met een geheel andere ervaring. Tulinskie e. a. <sup>87)</sup> vonden, dat het dipoolmoment van cis-1,2 dichloride in benzeenoplossing bij 40° ongeveer dezelfde waarde heeft als in de gasphase bij 236°. Dit alles zou onbegrijpelijk zijn, wanneer in het evenwicht ook de beweeglijke vorm met zijn afwijkend dipoolmoment zou optreden. De hoeveelheid daarvan zou immers in verschillende oplosmiddelen en in de gasphase variëren, waardoor ook het dipoolmoment zou veranderen. Bij de cis-1,2 en de cis-1,4 verbindingen zullen dus slechts de beide stoelconformaties naast elkaar voorkomen (in de verhouding 1:1). Hieruit mogen we de conclusie trekken, dat ook bij de overige cyclohexaanderivaten het optreden van de beweeglijke vorm niet waarschijnlijk is.

Wanneer nu de onder b. genoemde bijzonderheden wat nader worden bestudeerd, dan blijkt, dat het voorkomen van de groepen verbindingen met ongeveer hetzelfde dipoolmoment kan worden be-

grepen door de gelijke waarden van de partiële momenten van de C-Cl en de C-Br band. De monohalogeencyclohexaan verbindingen hebben de volgende  $\mu$  waarden:  $C_6H_{11}Cl$ :  $\mu = 2,1$  D;  $C_6H_{11}Br$ :  $\mu = 2,1$  D;  $C_6H_{11}J$ :  $\mu = 2,0$  D, gemeten aan oplossingen in benzeen bij  $18^\circ$  door Hassel e. a. <sup>88</sup>). Het is dus logisch, dat voor de verschillende dihaloogen verbindingen in het algemeen dezelfde waarden gevonden worden. Uitzonderingen vormen de bovengenoemde trans-1,2 verbindingen. Bovendien is de waarde, welke voor de cis-1,4-dijood verbinding gevonden wordt, wat lager dan verwacht kon worden. Dit laatste kunnen we toeschrijven aan een sterisch effect. Bij bestudering van het Stuart-model van cyclohexaan blijkt, dat de 1a, 3a en 5a H-atomen en eveneens de 2a, 4a en 6a H-atomen zeer dicht bij elkaar gelegen zijn. Wanneer nu één van de a-standige H-atomen door een zoveel groter J-atoom wordt vervangen, dan zal de C-J band iets uit de asrichting en daardoor meer in het vlak van het molecuul worden gebogen. Bij de cis-1,4-dijood verbinding zal dit een verlaging van het dipoolmoment ten gevolge hebben.

Uit deze discussie blijkt, dat reeds een antwoord op de eerste twee vragen, in het begin van dit Hoofdstuk gesteld, mogelijk is:

1. De moleculen bevinden zich in de stoelvorm.
  2. Beide stoelconformaties komen naast elkaar voor.
- Doordat de moleculen zich in het geheel niet, of in een zeer gering aantal, in de beweeglijke vorm bevinden, behoeft vraag 3 geen verdere bespreking.

We proberen nu een antwoord op vraag 4 te verkrijgen. Reeds is medegedeeld, dat bij de 1,1, de cis-1,2 en de cis-1,4 verbindingen de beide stoelconformaties in gelijke hoeveelheid aanwezig zullen zijn, aangezien ze wat energie en entropie betreft gelijk zijn. Hoe is dit bij de trans-1,2 en de trans-1,4 verbindingen? De trans-1,2 verbindingen:

De 1a2a conformatie heeft een dipoolmoment van ongeveer 0 D. De 1e2e conformatie heeft ongeveer hetzelfde dipoolmoment als de cis-1,2 verbinding, d. w. z.  $\mu = 3,13$  D voor de dichloor en de dibroom verbinding en  $\mu = 3,08$  D voor de chloorbroom verbinding.

Met de betrekking

$$\mu^2 = x_{ee} \mu_{ee}^2 + x_{aa} \mu_{aa}^2 \quad (x = \text{mol. fractie})$$

is uit de gemeten  $\mu$ -waarde de verhouding tussen de aantallen moleculen in verschillende conformaties te bepalen.

We nemen  $\mu_{ee} = 3,13$  resp.  $3,08$  D en  $\mu_{aa} = 0$  D.

	tetra	benzeen
trans-1,2-dichloorcyclohexaan	$x_{ee} = 0,53$	$x_{ee} = 0,71$
trans-1,2-dibroomcyclohexaan	$x_{ee} = 0,32$	$x_{ee} = 0,48$
trans-1,2-broomchlorcyclohexaan	$x_{ee} = 0,44$	$x_{ee} = 0,65$

In benzeen is dus meer van de ee-conformatie aanwezig dan in tetra. Dit is in overeenstemming met de Raman-spectra, onlangs door Kozima e. a. <sup>89)</sup> gemeten, waaruit tevens de conclusie getrokken werd, dat bij de dichloor en de dibroom verbinding de 1e2e conformatie in benzeen meer voorkomt dan in tetra of heptaan.

De trans-1,4 verbindingen:

De verhouding van de conformaties bij de trans-1,4 verbinding kan men niet met dipoolmetingen bepalen, omdat bij beide conformaties  $\mu = 0$ . Kozima en Yoshino <sup>90)</sup> hebben met behulp van Raman-spectra de verhouding kunnen vaststellen. Voor de trans-1,4-dichloor verbinding werd gevonden: tetra  $x_{ee} = 0,25$ ; benzeen  $x_{ee} = 0,46$ .

Merkwaardig genoeg komt zowel bij de trans-1,2 verbindingen als bij de trans-1,4 verbindingen de ee-conformatie in benzeen méér voor dan in tetra. Zo is dus ook vraag 4, welke handelt over de verhouding van de aantallen moleculen in elke conformatie, beantwoord.

Uit theoretisch oogpunt kan het misschien wonderlijk lijken, dat bij de trans-1,2 derivaten de 1a2a structuur optreedt. Het is immers uit de reeds eerder genoemde sterische effecten theoretisch te verwachten, dat substituenten aan e-valenties gunstiger gebonden zijn dan aan a-valenties. Dit wordt door vele experimentele gegevens bevestigd (Orloff <sup>91)</sup>). Men moet echter bedenken, dat bij de dihalogeniden ook de onderlinge wisselwerking der partiële momenten een belangrijke factor is. Het is direct duidelijk, dat deze factor b.v. voor de 1a2a verbinding veel minder ongunstig is dan voor de 1e2e isomeer. Dit compenseert klaarblijkelijk de sterisch minder gunstige verhoudingen voor de 1a2a verbinding.

Nog een opmerking over de trans-1,4 derivaten is hier op zijn plaats. In tabel II is voor het dipoolmoment van de trans-1,4 verbindingen de waarde nul aangegeven.

Wanneer de waarden voor  $P_{20}$  en  $R_D$  voor de trans-1,4 verbindingen nagegaan worden, dan blijkt echter, dat deze grootheden niet precies gelijk zijn. Nu is het zeer belangrijk te weten, of  $\mu$  werkelijk nul is. Zou het dipoolmoment weliswaar klein zijn, maar toch van 0 verschillen, dan zou men daarin een aanwijzing voor de aanwezigheid van moleculen in de beweeglijke vorm kunnen zien.

De moeilijkheid bij deze lage  $\mu$ -waarden is echter, dat hier het verschil tussen  $R_\infty$  en  $R_D$ , niet meer verwaarloosd mag worden.



Bovendien gaan de meetonnauwkeurigheden bij een kleine  $\mu$  zwaarder wegen.

Om toch een aanwijzing te krijgen, of  $\mu$  hier 0 zou kunnen zijn, hebben we de methode van vergelijking met andere verbindingen toegepast. Voor de paradihalogeëbenbenzeen verbindingen wordt in het algemeen een dipoolmoment = 0 aangenomen. Wanneer nu deze stoffen onder vergelijkbare omstandigheden eenzelfde verschil tussen  $P_{20}$  en  $R_D$  vertonen als de trans-1,4 cyclohexaanderivaten, dan zal men er vrij zeker van kunnen zijn, dat de trans-1,4 derivaten alleen in de stoelvorm voorkomen. Helemaal dwingend is dit niet, daar één van de energetisch gunstige conformaties van de beweeglijke vorm, de gestrekte conformatie, ook  $\mu \sim 0$  zal hebben. Wij hebben bij oplossingen van p.dichloorbenzeen en p.dijoodbenzeen in benzeen soortgelijke metingen verricht als bij de cyclohexaanderivaten, terwijl ter controle ook cyclohexaan in benzeen gemeten is. Tiganik <sup>92)</sup> heeft reeds in 1931 de drie paradihalogeë verbindingen gemeten bij 20°. Met de gegevens van Tiganik is de  $P_{20}$  van de benzeenderivaten op de methode van Halverstadt-Kumler opnieuw berekend. De resultaten zijn in tabel IV bijeengebracht. Uit de tabel kan men aflezen, dat het verantwoord is voor de trans-1,4 cyclohexaanderivaten tot nader order  $\mu = 0$  te stellen en te concluderen, dat er geen of slechts zeer weinig moleculen in de beweeglijke vorm voorkomen.

Tabel IV

Oplossingen in benzeen van	waarden vlgs. onze onderzoeken 30°C		waarden vlgs. Tiganiks onderzoeken 20°C	
	$P_{20} - R_D$	" $\mu$ "	$P_{20} - R_D$	" $\mu$ "
cyclohexaan	0,9	0,2		
p.dichloorbenzeen	2,7	0,37	2,0	0,31
trans-1,4-dichloorcyclohexaan	3,6	0,42		
p.dibroombenzeen			6,1	0,55
trans-1,4-dibroomcyclohexaan	6,2	0,56		
p.dijoodbenzeen	6,3	0,56	6,3	0,55
trans-1,4-dijoodcyclohexaan	6,0	0,55		

### C. Kwantitatieve beschouwing over de gevonden dipoolmomenten

Om vraag 5 te beantwoorden zullen we de kwantitatieve overeenkomst tussen de berekende en de gemeten dipoolmomenten nagaan.

Omdat het hier meer op de absolute waarden van de dipoolmomenten aankomt, is het nuttig de door ons gevonden waarden van  $\mu$  te vergelijken zowel met oudere literatuurgegevens als met die waarden, welke tijdens of kort na dit onderzoek gepubliceerd werden. De eerste publicaties op dit gebied zijn die van Hassel c. s. <sup>93)</sup>, die oplossingen in benzeen van de drie trans-1,4 dihalogeniden en van de cis-1,4 dijood verbinding bij 25° onderzochten. Voor de trans-1,4 verbindingen werd de waarde 0 aangenomen, terwijl voor de cis-1,4 dijood verbinding de waarde  $\mu = 2,43D$  gevonden werd; dit is dus in goede overeenstemming met de door ons gevonden waarden. Dallinga <sup>13)</sup> onderzocht o. a. trans-1,2-dichloor- en trans-1,2-dibroomcyclohexaan in tetrachloorkoolstof. Ook deze gegevens zijn in overeenstemming met de door ons gevonden dipoolmomenten. In de publicatie van Tulinskie e. a. <sup>87)</sup> worden o. a. dipoolmomenten gemeten van trans-1,2-dichloor- en cis-1,2-dichloorcyclohexaan in benzeenoplossing bij 40°. Zij vonden resp. 2,66 en 3,13 D. Deze resultaten zijn dus volledig in overeenstemming met de door ons gevonden waarden. Kozima e. a. <sup>89)</sup> vinden voor trans-1,2 dibromide hetzelfde dipoolmoment als door ons gevonden werd, nl. 2,13 D bij 30° in benzeen en 1,74 D bij 25° in tetra. Voor de trans-1,2 dichloor verbinding worden echter iets andere waarden gevonden, nl. 2,15 D in tetra en 2,52 D in benzeenoplossing (beide bij 30°). Men moet echter wel bedenken, dat de bepalingen van Kozima e. a. slechts als aanvullend op hun Raman-spectra metingen op te vatten zijn. Dit kan op grond van de volgende punten verdedigd worden.

1. De bepalingen werden soms met twee en maximaal met drie oplossingen verricht.
2. De  $R_D$  werd niet gemeten, maar uit de atoomrefracties berekend. Door deze factoren is een exacte overeenstemming met onze waarden dan ook niet te verwachten.

Wanneer de dipoolmomenten van de monohalogeencyclohexaan verbindingen als partiële momenten in onze berekening aangenomen worden, dan verkrijgt men het volgende resultaat. Met de formule

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\varphi$$

vindt men voor de 1,1 verbindingen  $\mu = 2,45$  ( $\mu_1 = \mu_2 = 2,1$ ,  $\varphi = 110^\circ$ ) voor de cis-1,2 en de 1e2e (trans)derivaten  $\mu = 3,4$  ( $\mu_1 = \mu_2 = 2,1$ ,

$\varphi = 70^\circ$ ) voor de cis-1,4 dichloor en -dibroom verbindingen  $\mu = 3,4$  ( $\mu_1 = \mu_2 = 2,1$ ,  $\varphi = 70^\circ$ ).

Bij de 1,1 verbindingen is de berekening volkomen in overeenstemming met door meting gevonden dipoolmomenten. De waarden van de dipoolmomenten van alle andere verbindingen zijn echter lager dan uit de simpele vectoradditie hierboven berekend werd. Wil men dus de berekende en de gevonden dipoolmomenten in overeenstemming met elkaar brengen, dan zouden de partiële momenten moeten worden verlaagd, en wel:

de 1,2 verbindingen 10% verlaagd

de 1,4 verbindingen 15% verlaagd.

Het valt echter direct op, dat deze verlaging voor de cis-1,4 di-jood verbinding niet voldoende is. Zou men de waarde van het dipoolmoment van monojoodcyclohexaan met 15% verlagen, dan zou dus  $\mu_{\text{part}} = 1,7$  worden. Met  $\varphi = 70^\circ$  wordt als resultaat  $\mu = 2,7$  verkregen. We hebben reeds uiteengezet, dat door de wisselwerking van het 1a J-atoom met de 3a en 5a H-atomen de hoek  $\varphi$  groter wordt. Met  $\mu_{\text{part}} = 1,7$  en  $\mu = 2,45$  volgt dan  $\varphi = 85\frac{1}{2}^\circ$ , zodat de deformatie ongeveer  $15\frac{1}{2}^\circ$  zou bedragen.

We kunnen ons nu afvragen, waarop de verlaging van de partiële momenten berust. Tulinskie e.a.<sup>87)</sup> stelden een overeenkomstige berekening voor de 1,2 dichloor derivaten van cyclohexaan op. Zij verlaagden voor deze verbindingen hun partiële dipoolmomenten met 10%, omdat de waarden van  $\mu$  voor de monohalogeniden door inductie verhoogd zouden zijn, terwijl deze inductie-effecten in de dihalogeniden elkaar gedeeltelijk zouden compenseren. Een tweede factor lijkt ons de wisselwerking van de beide momenten op elkaar, waardoor in vele gevallen het partiële moment lager zal worden. Deze verschijnselen zullen des te sterker optreden, naarmate de momenten zich dichter bij elkaar bevinden. Dit is ook door Dallinga<sup>94)</sup> aan de hand van literatuurgegevens voor aliphatische polyhalogeniden geverifiëerd: hoe dichter de substituenten zich bij elkaar bevinden, des te sterker is de verlaging. Dit is echter volkomen in afwijking met het door ons bij de dihalogeencyclohexanen gevondene. In tabel V worden beide ervaringen nog eens vergeleken.

Tabel V

	aliphatische verbindingen (Dallinga)	cyclohexaanderivaten (dit onderzoek)
1,1 verbindingen	-20%	0
1,2 verbindingen	-10%	-10%
1,4 verbindingen	0	-15%

Nu zijn de resultaten van Dallinga weliswaar afgeleid uit gege-

vens van de aliphatische chemie, maar het is niet in te zien, waarom de besproken inductieverschijnselen in de cyclohexaanchemie niet op eenzelfde wijze zouden optreden.

Er is echter een andere mogelijkheid om de discrepantie tussen de berekende en de gevonden dipoolmomenten te verklaren, nl. door afwijkingen van de valentiehoeken ( $\varphi$ ) van de normale tetraëderwaarde. Stel, dat de partiële dipoolmomenten op de normale manier (zoals aangegeven is door Dallinga) verlaagd worden, dan moet de hoek  $\varphi$  voor de 1,1 verbinding verkleind worden en voor de 1,4 verbinding vergroot worden om de berekende  $\mu$  in overeenstemming te brengen met de gevonden waarde voor het dipoolmoment. Deze beide afwijkingen van  $\varphi$  zou men kunnen verklaren door aan te nemen, dat merkbare sterische beïnvloeding van een 1a halogeen met de 3a en 5a H-atomen niet eerst bij jodium, maar reeds bij chloor optreedt. Hierdoor zou  $\varphi$  bij de 1,1 verbinding kleiner, bij de 1,4 verbinding groter zijn dan de tetraëderhoek. Hassel verwachtte reeds bij een Cl-atoom op de a-plaats een verbuiging van de C-Cl band <sup>30)</sup>. Electronendiffractiemetingen aan trans-1,2-dichloorcyclohexaan wezen uit, dat deze afbuiging inderdaad optreedt en ongeveer 7° bedraagt <sup>95)</sup>. Ook voor het Br-atoom op de a-plaats zal men een dergelijke deformatie kunnen verwachten. Bij het cis-1,4-dibroomcyclohexaan is dit effect reeds kwalitatief uit electronendiffractiemetingen naar voren gekomen <sup>56)</sup>.

Wanneer echter zulk een sterische invloed voor alle cyclohexaan-derivaten aangenomen wordt, zijn we nog niet helemaal uit de moeilijkheden: zo zou men enig verschil verwachten tussen de dipoolmomenten van de cis-1,4-dichloor en de cis-1,4-dibroom verbindingen; dit verschil is niet waargenomen. Ook zouden de berekeningen van de verhouding van de 1a2a en 1e2e conformaties bij de trans-1,2 derivaten herzien moeten worden, daar het dipoolmoment van de 1a2a conformatie in dat geval merkbaar van nul zou gaan verschillen. Dit laatste is overigens geen ernstige aangelegenheid, aangezien het bij deze berekening toch meer te doen was om een schatting en de er uit getrokken conclusies niet veranderen.

Uit de behandeling van de laatste vraag blijkt, dat we hier de grens van de huidige mogelijkheden tot interpretatie van dipoolmomenten naderen. Terwijl de gestelde vragen 1 tot en met 4 bevredigend beantwoord konden worden, is dit bij vraag 5 zeer moeilijk. Een verder doordringen in het gebied, dat bij vraag 5 betreden wordt, nl. dat van de fijnstructuur van de moleculen, is in het algemeen slechts mogelijk door combinatie van gegevens van velerlei fysische metingen. De bepaling van dipoolmomenten zal gecompleteerd moeten worden door de resultaten van onderzoeken met behulp van electronen- en Röntgenstralen, door meting van ab-

sorptiespectra, enz. Dat in ons onderzoek door middel van het dipoolmoment alleen reeds zulke vergaande conclusies konden worden getrokken, komt, doordat de verhoudingen bij de cyclohexaan-derivaten bijzonder gunstig liggen.

## H o o f d s t u k V

### EXPERIMENTELE BIJZONDERHEDEN

#### A. Synthese van de verbindingen \*)

##### 1,1-dichloorcyclohexaan

(B. Carroll c. s., J. Am. Chem. Soc. 73, 5382 (1951))

840 g.  $\text{PCl}_5$  werd in een driehalskolf van een liter gebracht. De driehalskolf werd voorzien van een roerder, een thermometer, een koeler en een druppeltrechter. 200 ml. vers gedestilleerd cyclohexanon werden druppelsgewijs toegevoegd, terwijl er voor gezorgd werd, dat de temperatuur niet boven  $65^\circ \text{C}$  steeg. De overmaat  $\text{PCl}_5$  werd daarna met water ontleed en het reactiemengsel door middel van aether geëxtraheerd. De oplossing in aether werd driemaal met water gewassen, met een 5% bicarbonaatoplossing behandeld, weer driemaal met water gewassen en met  $\text{MgSO}_4$  gedroogd. Het in vacuo van aether bevrijde product werd over de Todd kolom gedestilleerd. Na een voorloop, welke veel 1-Cl-cyclohexeen bevatte, destilleerde het 1,1-dichloorcyclohexaan over bij  $58 - 60^\circ$  (14 mm. Hg).

##### 1,1-dibroomcyclohexaan

7 g. 1-Br-cyclohexeen en 100 g. 70% HBr oplossing in water werden gedurende zes uren in een Cariusbuis op  $70^\circ$  verhit. De olie, die gevormd was, werd met aether geëxtraheerd en de oplossing in aether werd op de gebruikelijke wijze (zie 1,1-dichloor derivaat) behandeld. Bij destillatie over de Todd kolom kwam het grootste deel van de vloeistof bij  $86 - 87^\circ$  over (14 mm. Hg).

Analyse: gevonden: C 30,3%, H 4,1%, Br 65,7%

berekend: C 29,8%, H 4,1%, Br 66,1%.

Om te controleren, of de Br-atomen beide aan hetzelfde C-atoom bevestigd waren, werd een deel van de verkregen verbinding met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gehydrolyseerd, waarna op de eventueel gevormde C=O groep gereageerd werd met 1,4-dinitrophenylhydrazine volgens Shriner en Fuson ("Identification of Org. Comp.", blz. 171). De reactie was positief.

\*) Een aantal verbindingen werd gesynthetiseerd door Mej. A. Voskuilen en door de Heer F. A. Meijer, chem. cand. De analyses zijn uitgevoerd door de Heer P. J. Hubers, Laboratorium voor Organische Chemie der Gemeentelijke Universiteit te Amsterdam.

### 1,1-chloorbroomcyclohexaan

Deze verbinding werd op een zelfde wijze verkregen als voor de voorgaande beschreven is. 15 g. 1-Cl-cyclohexeen werd met 70 g. HBr van 70% ( $d = 1,7$ ) gedurende  $5\frac{1}{2}$  uur op  $80-85^{\circ}$  verhit in een Cariusbuis. Bij destillatie over de Todd kolom kwam de verbinding over bij  $68-70^{\circ}$  (13 mm. Hg).

Analyse: Gevonden: C 37,4%, H 5,3%, Halogeen 58,6%

berekend: C 36,5%, H 5,0%, Halogeen 48,4%.

De verbinding gaf na hydrolyse eveneens een positieve reactie op C=O.

### cis-1,2-dichloorcyclohexaan

(B. Carroll c. s., J. Am. Chem. Soc. 73, 5382 (1951))

255 g. vers gedestilleerd  $\text{SOCl}_2$  werd in een driehalskolf van twee liter gebracht. De driehalskolf werd afgesloten met een thermometer, een roerder, een koeler en een druppeltrechter. 100 g. trans-2-Cl-cyclohexanol werd in 174 g. pyridine opgelost en deze oplossing werd druppelsgewijs aan het  $\text{SOCl}_2$  toegevoegd. De temperatuur werd steeds op  $75^{\circ}$  gehouden. Na de reactie werd de achtergebleven hoeveelheid  $\text{SOCl}_2$  met 300 ml. water ontleed. Het gevormde donker bruine reactieproduct werd daarna met stoom gedestilleerd. De overgedestilleerde olie werd op de gebruikelijke wijze gezuiverd (zie 1,1-dichloorcyclohexaan) en over de Todd kolom gedestilleerd. Het kookpunt bleek  $81^{\circ}$  te zijn (14 mm. Hg).

### cis-1,2-dibroomcyclohexaan

(H. L. Goering c. s., J. Am. Chem. Soc. 74, 3588 (1952))

In een kwartskolf van 350 ml. werd een oplossing van 5 g. 1-Br-cyclohexeen in 150 ml. pentaan gebracht. Droog, gasvormig HBr werd bereid uit tetraline en broom en werd via een wasfles met tetraline en een wasfles met paraffine in de oplossing in pentaan geleid. Tijdens het doorleiden van HBr werd de oplossing door middel van een magnetische roerder in beweging gehouden en bestraald met ultraviolet licht van een kwiklamp. Tijdens de reactie, die twee uur duurde, werd de temperatuur constant  $20^{\circ}$  gehouden. Nadat het pentaan verdampt was, destilleerde de verkregen olie bij  $112-114^{\circ}$  (12 mm. Hg). Na destillatie over de Todd kolom werd de olie tenslotte vast; de stof kon daarna uit pentaan omgekristalliseerd worden: smpt.  $+ 10^{\circ}$ .

### cis-1,2-chloorbroomcyclohexaan

Deze verbinding werd op een zelfde manier als de cis-1,2-dibroom verbinding verkregen. Gedurende  $2\frac{1}{2}$  uur werd HBr in een oplossing van 10 g. 1-Cl-cyclohexeen in 300 ml. pentaan geleid onder bestraling met ultraviolet licht. Bij een voorlopige destillatie

werd o. a. een fractie van 92-96<sup>o</sup> (12 mm. Hg) opgevangen. Deze fractie werd over de Todd kolom gedestilleerd, waarbij de gewenste verbinding bij 90,5-91,5<sup>o</sup> (10 mm. Hg) over kwam.

Analyse: gevonden: C 36,7%, H 5,3%, Halogeen 58,3%

berekend: C 36,5%, H 5,0%, Halogeen 58,4%.

#### trans-1,2-dichloorcyclohexaan

(M.S.Kharasch en H.C.Brown, J. Am. Chem. Soc. 61, 3423 (1939))

74 g. cyclohexeen werd in 90 g. tetra opgelost en de oplossing in een rondbodem, voorzien van koeler en druppeltrechter, gebracht. Nadat een paar druppels benzaldehyde waren toegevoegd, werd een oplossing van 81 g. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 90 g. tetra bijgedruppeld in een tempo, dat zo geregeld was, dat de oplossing bleef refluxen. Het reactiemengsel werd nog een uur op een waterbad verhit, waarna het CCl<sub>4</sub> en de overmaat cyclohexeen afgedestilleerd werd en de achtergebleven olie gezuiverd werd met een oplossing van KOH in alcohol. Na destillatie over de Todd kolom bleek de verbinding een kookpunt van 69-69,5<sup>o</sup> (14 mm. Hg) te hebben.

#### trans-1,2-dibroomcyclohexaan

De synthese van deze verbinding uit cyclohexeen en broom werd uitgevoerd volgens het voorschrift in Organic Syntheses, Collective Volume II, blz. 171.

#### trans-1,2-chloorbroomcyclohexaan

Hoewel door Mousseron c. s. <sup>23)</sup> een synthese gegeven werd, uitgaande van trans-2-Br-cyclohexanol met PCl<sub>5</sub>, werd door ons de voorkeur gegeven aan een variatie op deze methode, welke een betere opbrengst gaf. 30 g. trans-2-Br-cyclohexanol werd met 40 g. SOCl<sub>2</sub> gedurende 7 uur op een oliebad gerefluxed. Het reactieproduct werd na verwijdering van de overmaat SOCl<sub>2</sub> met water, met aether geëxtraheerd. Na de gebruikelijke bewerkingen (zie onder 1,1-dichloorcyclohexaan) werd het ruwe product gedestilleerd; de fractie van 75,5-87,5<sup>o</sup> (9 mm. Hg) werd over de Todd kolom gedestilleerd. De verbinding had een kookpunt 82-83<sup>o</sup> (10 mm. Hg).

Analyse: gevonden: C 36,9%, H 5,1%, Halogeen 58,9%

berekend: C 36,5%, H 5,0%, Halogeen 58,4%.

#### Cis- en trans-1,4-dichloorcyclohexaan

(B. Rothstein, Ann. Chim. [10] 14, 551 (1930))

100 g cyclohexaandiol-1,4 en 60 ml. 35% HCl werden in een Cariusbuis gedurende 7 uur op 100<sup>o</sup> verhit. Het reactieproduct werd met aether geëxtraheerd, het extract op de gebruikelijke manier (zie onder 1,1-dichloorcyclohexaan) behandeld en de aether afgedestilleerd. De achtergebleven olie werd met koolzuur-aceton tot -60<sup>o</sup>



afgekoeld, waardoor de olie vast werd. Bij  $-10^{\circ}$  smolt een gedeelte (in hoofdzaak de cis verbinding). De vaste trans verbinding werd afgefiltreerd en door herhaalde kristallisatie uit alcohol gezuiverd. Het smeltpunt was  $102^{\circ}$ . De resterende olie, welke bij  $-10^{\circ}$  verkregen was, werd verscheidene malen over de Todd kolom gedestilleerd. Na een voorloop, waarin nog wat trans-1,4-dichloorcyclohexaan aanwezig was (kookpunt  $75-82^{\circ}$  bij 17 mm. Hg; vaste stof in de koeler), destilleerde de cis verbinding over bij  $86-88^{\circ}$  (17 mm. Hg). Het smeltpunt bleek  $18^{\circ}$  te zijn.

#### 1,4-dibroomcyclohexaan (cis en trans)

(A. Baeyer, Ann. 278, 94 (1893))

80 g. cyclohexaandiol-1,4 en 200 g. HBr oplossing ( $d=1,78$ ) werden in een Cariusbuis gedurende 1 uur op  $100^{\circ}$  verhit. Na extractie met aether, behandeling van het extract (ziè onder 1,1-dichloorcyclohexaan) en verwijdering van de aether, bleef een half-vaste massa achter. De vaste stof werd afgefiltreerd en door kristallisatie uit alcohol gezuiverd tot een stof met een smeltpunt van  $111^{\circ}$ . De olie uit de half-vaste massa werd over een Todd kolom gedestilleerd, waarbij over het traject  $102,5-110,5^{\circ}$  (11 mm. Hg) een kleurloze olie werd opgevangen, welke na enige tijd vast werd. Door verscheidene kristallisaties uit aethanol werd deze cis-1,4-dibroom verbinding gezuiverd: smeltpunt  $39-40^{\circ}$ .

Eén maal werd door zeer langzaam uitkristalliseren een modificatie van het cis-1,4-dibromide met een smeltpunt  $48^{\circ}$  verkregen<sup>55)</sup>.

#### 1,4-dijoodcyclohexaan (cis en trans)

(A. Baeyer, Ann. 278, 96 (1893))

90 g. cyclohexaandiol-1,4 en 60 g. HJ ( $d=1,9$ ) werden gedurende 2 uur in een Cariusbuis op  $100^{\circ}$  verhit. Na afkoelen werd een half-vaste massa verkregen. De vaste stof (trans-1,4 verbinding) werd gezuiverd door omkristalliseren uit aethanol, waardoor de stof een smeltpunt van  $142^{\circ}$  verkreeg.

De olie uit de half-vaste massa werd vast bij afkoeling tot  $-10^{\circ}$ . Door omkristalliseren uit aethanol werd de cis-1,4-dijood verbinding verkregen met een smeltpunt van  $67^{\circ}$ .

#### Cyclohexaandiol-1,4

(R. C. Olberg c. s., J. Am. Chem. Soc. 66, 1096 (1944))

500 g. hydrochinon werden in methanol gehydrogeneerd in een autoclaaf bij  $160^{\circ}$  en 250 atm. De katalysator was nikkel op kiezelgoer (10%). Na 12 uur werd het cyclohexaandiol-1,4 verkregen in 65% opbrengst; kpt.  $145-150^{\circ}$  (13 mm. Hg), smpt.  $90-95^{\circ}$  \*).

\*) Voor de steun en voor de waardevolle adviezen, gegeven tijdens de synthese, zijn wij aan Prof. Waterman veel dank verschuldigd.

#### 1-chloorcyclohexeen

(B. Carroll c. s., J. Am. Chem. Soc. 73, 5382 (1951))

Deze verbinding werd verkregen bij de reactie van cyclohexanon met  $\text{PCl}_5$  naast het reeds beschreven 1,1-dichloorcyclohexaan. De verbinding kwam bij destillatie over bij 40-43° (14 mm. Hg). Een betere opbrengst werd verkregen door aether als oplosmiddel bij deze reactie te gebruiken <sup>47</sup>).

#### 1-broomcyclohexeen

(N. Zelinsky en A. Gorsky, Ber. 44, 2314 (1911))

220 g. trans-dibroomcyclohexaan werden druppelsgewijs bij 250 g. kokende chinoline gevoegd, zó, dat de chinoline aan de kook bleef. Het reactiemengsel werd met stoom gedestilleerd. De verbinding kookt, na zuivering op de bekende wijze (zie onder 1,1-dichloorcyclohexaan), bij 58-60° (15 mm. Hg).

#### trans-2-chloorcyclohexanol

(M. S. Newmann en C. A. VanderWerf, J. Am. Chem. Soc. 67, 235 (1945))

In een tweeliter kolf werd een mengsel van 150 ml. water, 180 g. ureum en 150 g.  $\text{CaCO}_3$  gebracht. Er werd, onder krachtig roeren,  $\text{Cl}_2$  ingeleid, totdat het reactiemengsel ongeveer 120 g. zwaarder was geworden. Na afloop werd het gehele reactieproduct in een drieliter kolf overgebracht en werd er 500 ml. ijswater, 600 g. ijs, 115 ml. ijsazijn en 190 g. cyclohexeen toegevoegd. Er werd zeer intensief geroerd, waarbij de temperatuur eerst tot -10° daalde, om daarna langzaam tot 20° op te lopen. Na ongeveer 2 uur roeren had zich een dikke olie op de bodem gevormd; de hoeveelheid olie nam toe door aan het mengsel veel zout toe te voegen. Na uittrekken met aether, etc., bleek het kookpunt van het trans-2-Cl-cyclohexanol 80-85° (15 mm. Hg) te zijn.

#### trans-2-broomcyclohexanol

(S. Winstein en R. E. Buckles, J. Am. Chem. Soc. 64, 2784 (1942))

35 g. broomacetamide, dat op snelle wijze verkregen werd uit aceetamide met broom volgens Maguin (Ann. Chim. [8] 22, 302 (1911)), werd met 21 g. cyclohexeen in een rondbodem van 500 ml. stevig geroerd met 200 ml. water, terwijl telkens een paar ml. geconcentreerd  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toegevoegd werd en de kolf met inhoud in een ijsbad werd gekoeld. Na ongeveer 2½ uur had zich een zware olie gevormd, die na uittrekken met aether, etc. een kookpunt van 99-104° (22 mm. Hg) bleek te hebben.

**B. Waarden van de grootheden, gebruikt voor de berekening de dipoolmomenten**

De diëlectrische constante werd gemeten volgens de "heterodyne beat" methode in een toestel, gebouwd volgens de gegevens, welke in de publicatie van de Vos<sup>96)</sup> vermeld zijn. De brekingsindices werden bij de golflengte van de Na<sub>D</sub> lijn gemeten met een Abbe refractometer van Bausch en Lomb \*). De dichtheden werden met een pyknometer van 1,5 ml. bepaald.

p. dichloorbenzeen in benzeen (30°C)

opl.	x	$\epsilon$	n	d	P <sub>20</sub>	R <sub>D</sub>	$\mu$
1	0,01564	2,2721	1,49560	0,8755			
2	0,02641	2,2746	1,49634	0,8822			
3	0,03521	2,2765	1,49693	0,8867			
4	0,04975	2,2796	1,49783	0,8942			
5	0,06031	2,2822	1,49858	0,8991			
6	0,06980	2,2849	1,49919	0,9042			
$\epsilon_1=2,269 \quad v_1=1,1502 \quad \alpha=0,225 \quad \beta=-0,636 \quad 38,9 \quad 36,2 \quad \sim 0$							

p. dijoodbenzeen in benzeen (30°C)

opl.	x	$\epsilon$	n	d	P <sub>20</sub>	R <sub>D</sub>	$\mu$
1	0,00516	2,2719	1,49644	0,8807			
2	0,01064	2,2765	1,49825	0,8932			
3	0,01996	2,2836	1,50098	0,9153			
4	0,02905	2,2931	1,50376	0,9367			
5	0,03831	2,3005	1,50650	1,0445			
$\epsilon_1=2,268 \quad v_1=1,1505 \quad \alpha=0,86 \quad \beta=-2,875 \quad 59,1 \quad 52,8 \quad \sim 0$							

Cyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	x	$\epsilon$	n	d	P <sub>20</sub>	R <sub>D</sub>	$\mu$
1	0,00952	2,2636	1,49384	0,8668			
2	0,01823	2,2607	1,49287	0,8656			
3	0,03075	2,2587	1,49155	0,8639			
4	0,04279	2,2524	1,49036	0,8620			
5	0,05358	2,2486	1,48919	0,8605			
$\epsilon_1=2,267 \quad v_1=1,1517 \quad \alpha=-0,34 \quad \beta=0,194 \quad 28,3 \quad 27,4 \quad \sim 0$							

\*) De brekingsindices werden bepaald door Drs F. W. Pijpers, Laboratorium voor Fysische Chemie, Leiden, die wij op deze plaats gaarne voor zijn medewerking willen bedanken.

## 1,1-dichloorcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00467	2,3044	1,49480	0,8713			
2	0,01105	2,3554	1,49465	0,8742			
3	0,01608	2,3962	1,49450	0,8757			
4	0,02060	2,4327	1,49440	0,8781			
5	0,02508	2,4699	1,49421	0,8794			
6	0,03060	2,5110	1,49406	0,8814			
7	0,03561	2,5530	1,49382	0,8833			
8	0,03990	2,5874	1,49372	0,8849			
$\varepsilon_1=2,267 \quad v_1=1,1497 \quad \alpha^1=8,025 \quad \beta^1=-0,495 \quad 159,5 \quad 37,7 \quad 2,46$							

## 1,1-dibroomcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00530	2,3071	1,49497	0,8753			
2	0,01001	2,3453	1,49538	0,8815			
3	0,01613	2,3930	1,49577	0,8897			
4	0,01983	2,4226	1,49599	0,8945			
5	0,02418	2,4567	1,49617	0,8999			
6	0,03083	2,5118	1,49666	0,9096			
7	0,03708	2,5612	1,49705	0,9176			
8	0,04338	2,6127	1,49749	0,9259			
$\varepsilon_1=2,264 \quad v_1=1,1515 \quad \alpha^1=8,00 \quad \beta^1=-1,675 \quad 162,7 \quad 43,8 \quad 2,43$							

## 1,1-chloorbroomcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00820	2,3346	1,49496	0,8754			
2	0,01669	2,4043	1,49512	0,8828			
3	0,02512	2,4726	1,49529	0,8897			
4	0,03118	2,5244	1,49541	0,8966			
5	0,03941	2,5888	1,49565	0,9019			
$\varepsilon_1=2,268 \quad v_1=1,1512 \quad \alpha^1=8,20 \quad \beta^1=-1,080 \quad 163,9 \quad 41,0 \quad 2,47$							

## 1,1-dichloorcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,01017	2,3023	1,45488	1,5668			
2	0,01951	2,3731	1,45536	1,5623			
3	0,02509	2,4131	1,45555	1,5584			
4	0,03048	2,4552	1,45579	1,5553			
5	0,03450	2,4865	1,45587	1,5531			
6	0,04112		1,45606	1,5499			
$\varepsilon_1=2,226 \quad v_1=0,6359 \quad \alpha^1=7,525 \quad \beta^1=0,2325 \quad 162,3 \quad 38,3 \quad 2,48$							

## 1,1-dibroomcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00491	2,2590	1,45503	1,5766			
2	0,01114	2,3066	1,45595	1,5783			
3	0,01612	2,3446	1,45655	1,5797			
4	0,02081	2,3806	1,45709	1,5811			
5	0,02521	2,4128	1,45773	1,5819			
6	0,03030	2,4508	1,45822	1,5836			
7	0,03511	2,4859	1,45889	1,5843			
8	0,04048	2,6278	1,45957	1,5863			
$\varepsilon_1=2,222 \quad v_1=0,6348 \quad \alpha^1=7,56 \quad \beta^1=-0,110 \quad 163,8 \quad 43,4 \quad 2,45$							

## 1,1-chloorbroomcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00764	2,2871	1,45496	1,5735			
2	0,01623	2,3511	1,45579	1,5719			
3	0,02358	2,4090	1,45644	1,5705			
4	0,03824	2,4594	1,45687	1,5694			
5	0,03006	2,5218	1,45760	1,5680			
$\varepsilon_1=2,226 \quad v_1=0,6350 \quad \alpha^1=7,75 \quad \beta^1=0,0735 \quad 167,4 \quad 41,4 \quad 2,50$							

cis-1,2-dichloorcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00483	2,3300	1,49504	0,8707			
2	0,00966	2,3971	1,49503	0,9732			
3	0,01515	2,4686	1,49502	0,9755			
4	0,02061	2,5408	1,49501	0,8779			
5	0,02566	2,6060	1,49501	0,8809			
6	0,03102	2,6767	1,49500	0,8831			
7	0,03547	2,7377	1,49499	0,8847			
8	0,04210	2,8229	1,49499	0,8881			
$\epsilon_1=2,267 \quad v_1=1,1514 \quad \alpha^1=13,23 \quad \beta^1=-0,615 \quad 234,1 \quad 37,1 \quad 3,13$							

cis-1,2-dibroomcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00609	2,3488	1,49568	0,8769			
2	0,01291	2,4394	1,49617	0,8862			
3	0,01923	2,5254	1,49651	0,8951			
4	0,02436	2,5919	1,49700	0,9023			
5	0,03117	2,6831	1,49749	0,9119			
6	0,03750	2,7682	1,49793	0,9205			
7	0,04459	2,8981	1,49856	0,9299			
8	0,04820	2,9456	1,49890	0,9347			
$\epsilon_1=2,266 \quad v_1=1,1509 \quad \alpha^1=13,39 \quad \beta^1=-1,700 \quad 241,5 \quad 42,2 \quad 3,15$							

cis-1,2-chloorbroomcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00800	2,3871	1,49504	0,8758			
2	0,01576	2,4880	1,49533	0,8847			
3	0,02371	2,5842	1,49568	0,8921			
4	0,03154	2,6884	1,49597	0,8991			
5	0,03874	2,7720	1,49619	0,9069			
$\epsilon_1=2,288 \quad v_1=1,1511 \quad \alpha^1=12,56 \quad \beta^1=-1,020 \quad 228,6 \quad 37,9 \quad 3,08$							

cis-1,2-dichloorcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00520	2,2829	1,45498	1,5741			
2	0,01014	2,3412	1,45536	1,5711			
3	0,01474	2,3950	1,45568	1,5697			
4	0,01921	2,4481	1,45606	1,5682			
5	0,02607	2,5310	1,45638	1,5638			
6	0,03055	2,5870	1,45682	1,5619			
7	0,03653	2,6591	1,45714	1,5595			
8	0,04231	2,7312	1,45741	1,5573			
$\epsilon_1=2,220 \quad v_1=0,6344 \quad \alpha^1=12,05 \quad \beta^1=0,190 \quad 234,6 \quad 37,5 \quad 3,13$							

cis-1,2-dibroomcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00496	2,2803	1,45520	1,5770			
2	0,01131	2,3541	1,45622	1,5801			
3	0,01622	2,4136	1,45709	1,5817			
4	0,02091	2,4723	1,45763	1,5827			
5	0,02531	2,5241	1,45838	1,5843			
6	0,02963	2,5762	1,45903	1,5864			
7	0,03530	2,6489	1,45984	1,5874			
8	0,04057	2,7122	1,46057	1,5892			
$\epsilon_1=2,215 \quad v_1=0,6345 \quad \alpha^1=12,25 \quad \beta^1=-0,1285 \quad 240,5 \quad 43,3 \quad 3,13$							

cis-1,2-chloorbroomcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00731	2,3581	1,45487				
2	0,01209	2,4162	1,45547	1,5725			
3	0,01727	2,4664	1,45595	1,5722			
4	0,02264	2,5410	1,45657	1,5718			
5	0,03364	2,6817	1,45779	1,5708			
$\epsilon_1=2,268 \quad v_1=0,6355 \quad \alpha^1=11,97 \quad \beta^1=0,032 \quad 231,5 \quad 40,7 \quad 3,08$							

## trans-1,2-dichloorcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00484	2,3063	1,4948	0,8705			
2	0,01039	2,3565	1,4948	0,8734			
3	0,01648	2,4116	1,4948	0,8759			
4	0,02060	2,4513	1,4948	0,8779			
5	0,02607	2,5022	1,4948	0,8805			
6	0,03055	2,5443	1,4948	0,8821			
7	0,03561	2,5896	1,4948	0,8842			
8	0,04007	2,6315	1,4948	0,8862			
$\varepsilon_1=2,268 \quad v_1=1,1514 \quad \alpha^1=9,30 \quad \beta^1=-0,593 \quad 176,3 \quad 37,3 \quad 2,63$							

## trans-1,2-dibroomcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00584	2,3028	1,4950	0,8790			
2	0,01010	2,3312	1,4953	0,8850			
3	0,01295	2,3513	1,4956	0,8890			
4	0,01736	2,3788	1,4960	0,8949			
5	0,02319	2,4102	1,4965	0,9027			
6	0,02817	2,4450	1,4969	0,9096			
7	0,03497	2,4864	1,4975	0,9189			
8	0,04121	2,5222	1,4947	0,9268			
$\varepsilon_1=2,269 \quad v_1=1,1460 \quad \alpha^1=6,24 \quad \beta^1=-1,650 \quad 136,1 \quad 42,4 \quad 2,16$							

## trans-1,2-chloorbroomcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00679	2,3431	1,49504	0,8769			
2	0,01377	2,4045	1,49524	0,8844			
3	0,02010	2,4580	1,49548	0,8908			
4	0,02700	2,5085	1,49563	0,8948			
5	0,03326	2,5681	1,49573	0,9013			
6	0,03758	2,5967	1,49595	0,9055			
$\varepsilon_1=2,289 \quad v_1=1,1482 \quad \alpha^1=8,26 \quad \beta^1=-1,180 \quad 163,0 \quad 39,3 \quad 2,48$							

## trans-1,2-dichloorcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00468	2,2417	1,45487	1,5749			
2	0,01170	2,2900	1,45529	1,5707			
3	0,01512	2,3065	1,45557	1,5694			
4	0,02095	2,3495	1,45590	1,5650			
5	0,02505	2,3697	1,45617	1,5629			
6	0,03156	2,4146	1,45649	1,5595			
7	0,03345	2,4223	1,45655	1,5588			
8	0,03912	2,4604	1,45687	1,5558			
$\varepsilon_1=2,218 \quad v_1=0,6340 \quad \alpha^1=6,325 \quad \beta^1=0,2325 \quad 142,4 \quad 38,3 \quad 2,27$							

## trans-1,2-dibroomcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00492	2,2415	1,45547	1,5782			
2	0,00776	2,2532	1,45601	1,5792			
3	0,01537	2,2836	1,45709	1,5818			
4	0,01995	2,3035	1,45779	1,5825			
5	0,02478	2,3233	1,45860	1,5842			
6	0,02965	2,3426	1,45914	1,5856			
7	0,03644	2,3718	1,46016	1,5880			
8	0,04054	2,3861	1,46080	1,5892			
$\varepsilon_1=2,221 \quad v_1=0,6342 \quad \alpha^1=4,125 \quad \beta^1=-0,123 \quad 106,7 \quad 44,4 \quad 1,76$							

## trans-1,2-chloorbroomcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,01201	2,3345	1,45542	1,5700			
2	0,01713	2,3608	1,45590	1,5694			
3	0,02379	2,4094	1,45649	1,5687			
4	0,02991	2,4237	1,45714	1,5683			
5	0,03410	2,4444	1,45752	1,5679			
6	0,04043	2,4920	1,45803	1,5674			
$\varepsilon_1=2,270 \quad v_1=0,6366 \quad \alpha^1=5,225 \quad \beta^1=0,062 \quad 124,4 \quad 40,6 \quad 2,04$							

cis-1,4-dichloorcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	n	d	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,01225	2,4028	1,49470	0,8736			
2	0,01816	2,4675	1,49472	0,8763			
3	0,02577	2,5536	1,49472	0,8801			
4	0,02996	2,6023	1,49475	0,8820			
5	0,03432	2,6513	1,49470	0,8839			
$\varepsilon_1=2,266 \quad v_1=1,1522 \quad \alpha^1=11,20 \quad \beta^1=-0,610 \quad 203,5 \quad 36,8 \quad 2,89$							

cis-1,4-dibroomcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	n	d	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00578	2,3376	1,49541	0,8764			
2	0,01060	2,3948	1,49580	0,8832			
3	0,01463	2,4402	1,49602	0,8888			
4	0,01944	2,4959	1,49636	0,8954			
5	0,02971	2,6165	1,49732	0,9085			
$\varepsilon_1=2,270 \quad v_1=1,1508 \quad \alpha^1=11,625 \quad \beta^1=-1,734 \quad 214,4 \quad 41,2 \quad 2,93$							

cis-1,4-dijoodcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	n	d	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00538	2,3148	1,49617	0,8810			
2	0,01110	2,3646	1,49742	0,8937			
3	0,01593	2,4073	1,49856	0,9053			
4	0,02197	2,4700	1,49965	0,9178			
5	0,02637	2,5121	1,50071	0,9276			
6	0,03142	2,5606	1,50182	0,9386			
$\varepsilon_1=2,268 \quad v_1=1,1502 \quad \alpha^1=8,725 \quad \beta^1=-2,878 \quad 177,1 \quad 53,4 \quad 2,48$							

cis-1,4-dichloorcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	n	d	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,01021	2,3282	1,45517	1,5696			
2	0,01603	2,3840	1,45566	1,5671			
3	0,02249	2,4512	1,45601	1,5636			
4	0,02971	2,5286	1,45633	1,5603			
5	0,03678	2,5984	1,45682	1,5571			
6	0,04675		1,45746	1,5522			
$\varepsilon_1=2,221 \quad v_1=0,6351 \quad \alpha^1=10,30 \quad \beta^1=0,1975 \quad 206,3 \quad 37,9 \quad 2,89$							

cis-1,4-dibroomcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	n	d	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00509	2,2771	1,45517	1,5761			
2	0,01013	2,3288	1,45601	1,5777			
3	0,01576	2,3896	1,45671	1,5800			
4	0,02169	2,4534	1,45763	1,5824			
5	0,02760	2,5053	1,45846	1,5841			
$\varepsilon_1=2,222 \quad v_1=0,6353 \quad \alpha^1=10,55 \quad \beta^1=-0,1475 \quad 211,4 \quad 44,0 \quad 2,89$							

cis-1,4-dijoodcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\varepsilon$	n	d	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00446	2,2580	1,45584	1,5790			
2	0,00907	2,2955	1,45736	1,5842			
3	0,01353	2,3313	1,45879	1,5894			
4	0,01984	2,3813	1,46049	1,5962			
5	0,02431	2,4173	1,46187	1,6002			
6	0,03071	2,4814	1,46411	1,6071			
$\varepsilon_1=2,220 \quad v_1=0,6352 \quad \alpha^1=8,14 \quad \beta^1=-0,447 \quad 175,8 \quad 55,6 \quad 2,45$							

## trans-1,4-dichloorcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00504	2,2685	1,49478	0,8706			
2	0,01031	2,2697	1,49476	0,8733			
3	0,01994	2,2711	1,49474	0,8775			
4	0,03097	2,2728	1,49471	0,8826			
5	0,03866	2,2744	1,49470	0,8859			

$$\epsilon_1 = 2,268 \quad v_1 = 1,1518 \quad \alpha' = 0,16 \quad \beta' = -0,600 \quad 40,8 \quad 37,2 \quad \sim 0$$

## trans-1,4-dibroomcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00512	2,2695	1,49504	0,8750			
2	0,01023	2,2719	1,49536	0,8821			
3	0,01541		1,49577	0,8892			
4	0,01910	2,2760	1,49609	0,8941			
5	0,02495	2,2807	1,49665	0,9022			
6	0,03084	2,2819	1,49700	0,9109			
7	0,03383	2,2831	1,49732	0,9149			
8	0,03963	2,2859	1,49768	0,9224			

$$\epsilon_1 = 2,267 \quad v_1 = 1,1515 \quad \alpha' = 0,475 \quad \beta' = -1,740 \quad 49,4 \quad 43,2 \quad \sim 0$$

## trans-1,4-dijoodcyclohexaan in benzeen (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00468	2,2709	1,49587	0,8788			
2	0,01016	2,2751	1,49717	0,8912			
3	0,02044	2,2826	1,49953	0,9149			
4	0,02860	2,2904	1,50146	0,9328			
5	0,03495	2,2962	1,50290	0,9465			

$$\epsilon_1 = 2,267 \quad v_1 = 1,1510 \quad \alpha' = 0,815 \quad \beta' = -2,870 \quad 60,2 \quad 54,2 \quad \sim 0$$

## trans-1,4-dichloorcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,01122	2,2238	1,45490	1,5690			
2	0,01959	2,2270	1,45541	1,5650			
3	0,02963	2,2293	1,45625	1,5599			
4	0,03878	2,2323	1,45674	1,5564			
5	0,04854	2,2351	1,45725	1,5518			
6	0,05674	2,2372	1,45776	1,5481			

$$\epsilon_1 = 2,221 \quad v_1 = 0,6352 \quad \alpha' = 0,29 \quad \beta' = 0,189 \quad 41,3 \quad 37,7 \quad \sim 0$$

## trans-1,4-dibroomcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00964	2,2288	1,45579	1,5773			
2	0,01902	2,2368	1,45733	1,5803			
3	0,03055	2,2409	1,45919	1,5835			
4	0,03794	2,2440	1,46030	1,5868			
4	0,05422	2,2540	1,46268	1,5921			

$$\epsilon_1 = 2,223 \quad v_1 = 0,6353 \quad \alpha' = 0,57 \quad \beta' = -0,131 \quad 48,1 \quad 44,0 \quad \sim 0$$

## trans-1,4-dijoodcyclohexaan in tetra (30°C)

opl.	$x_2$	$\epsilon$	$n$	$d$	$P_{20}$	$R_D$	$\mu$
1	0,00572	2,2269	1,45625	1,5807			
2	0,01135	2,2337	1,45806	1,5867			
3	0,02116	2,2432	1,46107	1,5969			
4	0,02893	2,2506	1,46332	1,6037			
5	0,03390	2,2534	1,46480	1,6094			

$$\epsilon_1 = 2,222 \quad v_1 = 0,6351 \quad \alpha' = 0,975 \quad \beta' = -0,4275 \quad 58,75 \quad 55,3 \quad \sim 0$$



B<sub>2</sub>. Waarden van de grootheden, gebruikt voor de berekening van het dipoolmoment van 1,1-dichloorcyclohexaan met diverse formules \*)

Metingen aan zuiver 1,1-dichloorcyclohexaan:

λ (mμ)	brekingsindex		
	20,15°C	25,00°C	30,00°C
501	1,48555	1,48336	1,48116
546	1,48264	1,48039	1,47822
589 (Na <sub>D</sub> )	1,48046	1,47828	1,47609
668	1,47738	1,47524	1,47305
∞	1,46696	1,46484	1,46267
dichtheid	1,15578	1,15078	1,14562

diëlectrische constante van zuiver 1,1-dichloorcyclohexaan bij 30° is 10,21.

Uit deze gegevens volgt:  $r = 3,51 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 14,546 \text{ \AA}^3$  (met  $n_D$  bij 30°).

Metingen aan oplossingen van 1,1-dichloorcyclohexaan in benzeen (30° C):

opl.	x	ε	$n_D$	d
1	0	2,2665	1,49477	0,86826
2	0,010373	2,3501	1,49443	0,87264
3	0,029415	2,5043	1,49377	0,88023
4	0,046871	2,6434	1,49325	0,88707
5	0,063604	2,7772	1,49268	0,89382

Voor  $r_{\text{benzeen}}$  is genomen:  $3,1 \text{ \AA}$  (Scholte <sup>97</sup>).

\*) Metingen en berekeningen werden uitgevoerd door de Heer F. A. Meijer, chem. cand.

## SAMENVATTING EN SLOTBESCHOUWING

Nadat een overzicht van de ontwikkeling van de chemie der verzadigde alicyclische verbindingen gegeven is, wordt in Hoofdstuk I voor cyclohexaan het aantal mogelijke dihalogeenderivaten nagegaan. Aannemende, dat de mogelijke conformaties van een cyclohexaanderivaat met elkaar in beweeglijk evenwicht zijn, vindt men, dat negen dihalogeniden van het type  $C_6H_{10}X_2$  mogelijk zijn (waarin in totaal 14 stoelconformaties) en elf van het type  $C_6H_{10}XY$  (met in totaal 22 stoelconformaties).

Vijftien dihalogeenderivaten van cyclohexaan werden gesynthetiseerd (Experimentele bijzonderheden in Hoofdstuk V). Naast de reeds bekende 1,1, 1,2 en 1,4 verbindingen werden de tot nu toe niet in de literatuur vermelde 1,1-dibroom-, 1,1-chloorbroom- en de cis-1,2-chloorbroomcyclohexaan verbindingen bereid. Bovendien werden de mogelijkheden tot synthese van 1,2-dijoodcyclohexaan onderzocht.

Een overzicht van de mechanismen van de bij de bereiding toegepaste reacties wordt gegeven (Hoofdstuk II). Bij de reactie van de verschillende 2-halogeencyclohexanolen met  $SOCl_2$  of  $SOBr_2$  blijkt zonder toevoeging van pyridine vrijwel uitsluitend een  $Sn_1$  mechanisme op te treden. Bij aanwezigheid van pyridine komen  $Sn_1$  en  $Sn_2$  mechanisme naast elkaar voor; het  $Sn_2$  mechanisme wordt door toevoeging van meer pyridine bevorderd. Voor de verschillende regelmatigheden bij de gebruikte en bestudeerde reacties blijkt de theorie een verklaring te kunnen geven.

Bij de bespreking van de synthese van de 1,4 verbindingen is er aanleiding om het voorkomen van de 1,4 chloronium-, -bromonium en -jodonium ionen te discussieren. Mede op grond van bestudering van gegevens uit de literatuur komen wij tot de conclusie, dat het 1,4 chloronium ion niet als intermediair kan optreden, terwijl de reacties, waarbij van een 1,4 bromonium of een 1,4 jodonium ion sprake is, beter en ongedwongener zonder dan met deze tussenvormen verklaard kunnen worden.

In Hoofdstuk III is een overzicht gegeven van enige formules om het dipoolmoment te berekenen uit gegevens, verkregen door metingen in de vloeistofphase. De bruikbaarheid van de diverse formules is getoetst aan de hand van nauwkeurige metingen aan 1,1-dichloorcyclohexaan zowel in onverdunde toestand als in oplossing in benzeen. De methode van Halverstadt en Kumler<sup>70)</sup> is weinig tijdrovend; er is zeer weinig stof voor nodig, terwijl uitstekend reproduceerbare en voor het molecuul karakteristieke waarden ver-

kregen worden. Wanneer men over een voldoende hoeveelheid stof beschikt om de nodige metingen met de vereiste nauwkeurigheid te kunnen uitvoeren, dan is het aan te raden het dipoolmoment tevens volgens de methoden van Onsager-Böttcher <sup>69)</sup> te berekenen. Er kan zo een indruk verkregen worden van de eventuele verschillen tussen de op diverse wijzen berekende dipoolmomenten. Bij het gebruik van de formules, door Böttcher afgeleid, is het aan te bevelen de daarin voorkomende factor  $f$  te berekenen op de door Scholte <sup>85)</sup> voorgestelde wijze. Bovendien is het mogelijk een indruk van de grootte van bovengenoemde verschillen te verkrijgen zonder metingen te verrichten behalve die, welke voor de methode van Halverstadt-Kumler nodig zijn, door gebruikmaking van formules, zoals door Smith-Witten <sup>76)</sup>, en door Ross en Sack <sup>77)</sup> (Buckingham <sup>78)</sup>) gegeven zijn.

Van de vijftien gesynthetiseerde dihalogeencyclohexanen werd de structuur bestudeerd aan de hand van de voor het dipoolmoment gevonden waarden (Hoofdstuk IV). Deze laatste werden berekend uit de resultaten van metingen, verricht zowel in oplossingen in benzeen als in tetra bij 30° C. Voor de berekeningen werd normaliter de formule van Halverstadt en Kumler gebruikt. Er werd gevonden, dat de trans-1,2 verbindingen (dat zijn de enige derivaten, waarvoor de twee mogelijke stoelconformaties een verschillend dipoolmoment bezitten!) een variatie van het dipoolmoment te zien geven, wanneer het oplosmiddel verandert. Bij alle andere verbindingen was dit dipoolmoment niet van het oplosmiddel afhankelijk. Deze resultaten bewijzen, dat vrijwel uitsluitend de beide stoelconformaties in evenwicht naast elkaar voorkomen, terwijl de beweeglijke vorm niet in merkbare hoeveelheid aanwezig is.

Op grond van een vergelijking tussen de waarden van de dipoolmomenten van de verschillende verbindingen wordt de hypothese opgesteld, dat bij cis-1,4-dijoodcyclohexaan het 1a gesubstitueerde J-atoom door de 3a en 5a waterstof-atomen uit de axiale richting weggedrongen wordt. Wanneer men aanneemt, dat een dergelijke deformatie ook bij alle cyclohexaanverbindingen, die a-standige Cl- of Br-atomen bezitten, in meer of mindere mate plaats vindt, kunnen de onderscheidene waarden ook in kwantitatief opzicht redelijk goed verklaard worden.

## SUMMARY

The investigations described in this thesis form a continuation of the study concerning the structure and properties of non-aromatic, six membered cyclix compounds, initiated in the laboratory for organic chemistry of Leiden University by G. Dallinga (thesis 1951). At the time we started our research it was apparent from the survey given by Dallinga that most of the dihalogeno cyclohexanes were not known. Moreover the study of the compounds synthesised up to then had remained rather fragmentary. It seemed an attractive project to fill up the existing gaps and to study this rather restricted and homogeneous group of cyclohexane derivatives thoroughly. The peculiarities to be expected on theoretical grounds with these compounds made us cherish the hope of obtaining an insight in this field which might support and extend modern concepts of stereochemistry and reaction mechanism. Our endeavours towards this goal have been described in the following order:

In chapter I a review of the development of the chemistry of the saturated alicyclic compounds is given and the number of possible dihalogeno derivatives of cyclohexane is deduced. If the equilibrium between the possible conformations of a cyclohexane derivative is readily established, then nine dihalogenides of the  $C_6H_{10}X_2$  type should exist (with a total of fourteen different chair conformations) and eleven of the  $C_6H_{10}XY$  type (twenty-two chair conformations). The main trends of the synthesis of fifteen dihalogeno derivatives of cyclohexane are discussed (Experimental details may be found in chapter V). Beside the 1,1, 1,2 and 1,4 compounds already known, the 1,1-dibromo-, 1,1-chlorobromo- and the cis-1,2-chlorobromocyclohexane compounds, not mentioned in the literature as yet, were prepared. Also the possibilities for the synthesis of 1,2-diiodocyclohexane were investigated.

The mechanisms of the reactions applied in the syntheses are reviewed in chapter II. In the absence of pyridine the reactions of the 2-halogenocyclohexanols with  $SOCl_2$  or  $SOBr_2$  proceed almost exclusively via a  $Sn_1$  mechanism. When pyridine is present,  $Sn_1$  and  $Sn_2$  mechanisms occur simultaneously; the  $Sn_2$  mechanism is favoured by enhancing the pyridine concentration. The regularities in the reactions, which were used and studied may be satisfactorily accounted for by current concepts of reaction mechanism.

The synthesis of the 1,4 compounds leads to a discussion of the occurrence of the 1,4-chloronium, -bromonium and -iodonium ions as reaction intermediates. It is concluded that the 1,4-chloronium

ion cannot play a part as an intermediate. Also in those reactions where a 1,4-bromonium or a 1,4-iodonium ion has been proposed it is easier to explain the reaction without these ions as intermediates.

In chapter III a survey is given of some equations for computing the dipole moment from data obtained by measurements in the liquid phase. The suitability of the different formulae is tested by using the results of accurate measurements on pure, undiluted 1,1-dichlorocyclohexane as well as on its solutions in benzene. The method of Halverstadt and Kumler<sup>70)</sup> requires only little time and a very small amount of substance while remarkably reproducible values are obtained which are characteristic of the molecules concerned. When a sufficient amount of substance is available to carry out the necessary measurements with the required accuracy, it is advisable to calculate the dipole moment also according to the Onsager-Böttcher<sup>69)</sup> method. Thus, an impression may be obtained of the possible differences between the dipole moments calculated in the various ways. Besides, an insight into the magnitude of the above differences may be acquired without carrying out any measurements beyond those which are necessary for the Halverstadt and Kumler method, by using formulae given by Smith and Witten<sup>76)</sup> and Ross and Sack<sup>77)</sup> (Buckingham<sup>78)</sup>).

The structural investigations of the fifteen dihalogenocyclohexanes synthesized, using the values found for  $\mu$ , are dealt with in chapter IV. The latter values are calculated from the results of the measurements carried out in solutions in benzene as well as in carbontetrachloride at 30° C. Normally, the formula of Halverstadt and Kumler was used for the calculations. The trans-1,2 compounds (i. e. the only derivatives having two possible chair conformations with different dipole moments!) were found to show a variation in the dipole moment when the solvent is changed. With all other compounds the dipole moment was not dependent on the solvent. (Compare table II). These results prove that the two chair conformations coexist in the equilibrium and that the flexible form is not present to a perceptible degree. The percentages calculated for the two chair conformations in the various equilibrium mixtures are given at page 56. It is concluded that in the case of an equilibrium between an e,e and an a,a conformation, the latter is more favoured in carbon tetrachloride than in benzene solution.

Comparison of the dipole moment values of the various compounds leads to the hypothesis that in the case of cis-1,4-diiodocyclohexane the 1a substituted I atom is repelled somewhat from the axial direction by the 3a and 5a hydrogen atoms. If a small deformation is assumed to take place also in the case of cyclohexane compounds with a-directed Cl- or Br-atoms, all values found can be explained quantitatively in a consistent way.

## L I T E R A T U U R

1. A. Baeyer, Ber. **18**, 2269 (1885)
2. H. Sachse, Ber. **23**, 1363 (1890)
3. H. Sachse, Z. physik. Chem. **10**, 203 (1892)
4. E. Mohr, J. prakt. Chem. **98**, 315 (1918)
5. V. Prelog, J. Chem. Soc. **1950**, 420
6. K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **8**, 711 (1940)
7. H. Kuhn, J. Chem. Phys. **15**, 843 (1947)
8. E. H. Rodd, Chem. of Carb. Comp. Vol. IIA, Amsterdam 1953
9. D. H. R. Barton, O. Hassel, K. S. Pitzer, V. Prelog, Nature **172**, 1096, (1953)
10. H. Gilman, Org. Chem. Vol. I, blz. 321, New York (1945)
11. C. W. Beckett, K. S. Pitzer, R. Spitzer, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2488 (1947)
12. L. J. Oosterhoff, Dissertatie, Leiden 1949; P. Hazebroek en L. J. Oosterhoff, Discussions Faraday Soc. 1951, no. 10, blz. 87-93
13. G. Dallinga, Dissertatie, Leiden 1951
14. C. G. LeFèvre en R. J. W. LeFèvre, J. Chem. Soc. **1935**, 1696
15. J. J. A. Blekkingh, Rec. trav. chim. **68**, 345 (1949)
16. R. Riemschneider en P. Geschke, Angew. Chem. **65**, 390 (1953)
17. W. A. Wightman, J. Chem. Soc. **1926**, 2541
18. B. Carroll, D. G. Kubler, H. W. Davis, A. M. Whaley, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5382 (1951)
19. W. Markownikoff, Ann. **302**, 1 (1898), blz. 29 e. v.
20. A. Baeyer, Ann. **278**, 88 (1893), blz. 108 e. v.
21. H. C. Stevens, O. Grummitt, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4876 (1952)
22. H. L. Goering, P. I. Abell, B. F. Aycock, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3588 (1952)
23. M. Mousseron, R. Granger, J. Valette, Bull. soc. chim. France **1946**, 249
24. L. Brunel, Ann. chim. phys. [8] **6**, 229 (1905)
25. M. F. Clarke, L. N. Owen, J. Chem. Soc. **1950**, 2103
26. Ref. 20, blz. 94 en 96
27. B. Rothstein, Ann. chim. [10] **14**, 461 (1930), blz. 551
28. O. Hassel, K. Lunde, Acta Chem. Scand. **6**, 1126 (1952)
29. F. Swarts, Bull. class. sci. Acad. roy. Belg. **22**, 105 (1936)
30. O. Hassel, Quart. Revs. **7**, 221 (1953)
31. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Org. Chem., New York 1953, blz. 457
32. Ref. 31, blz. 659
33. W. A. Waters, Chemistry of Free Radicals, Oxford 1948, blz. 99

34. C.C.Price, Mechanism of reactions at C-C double bonds, New York 1946, blz. 39
35. S.Winstein, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2792 (1942)
36. M.S.Karasch, H.C.Brown, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3432 (1939)
37. Ref. 13, blz. 32 e.v.
38. S.Komatsu, T.Kawamoto, J. Chem. Soc. Japan **52**, 685 (1931)
39. Ref. 13, blz. 29 e.v.
40. H.J.Lucas, C.W.Gould, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2541 (1941)
41. Ref. 31, blz. 394
42. R.Cornubert, A.Rio, P.Sénéchal, Bull. soc. chim. France **1953**, 253
43. Ref. 31, blz. 316
44. Ref. 33, blz. 184
45. R.V.Lindsey, J.N.Ingraham, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5613 (1953)
46. E.Canals, M.Mousseron, R.Granger, J.Gastand, Bull. soc. chim. France **1937**, 2048
47. M.Mousseron, R.Jacquier, bull. soc. chim. France **1950**, 648
48. M.Mousseron, F.Winternitz, R.Jacquier, Bull. soc. chim. France **1947**, 83
49. C.C.J.Culvenor, W.Davies, N.S.Heath, J. Chem. Soc. **1949**, 282
50. L.J.Andrews, R.M.Keefer, J. Am. Chem. Soc. **74**, 458 (1952)
51. L.N.Owen, P.A.Robins, J. Chem. Soc. **1949**, 320
52. H.Lindemann, H.Baumann, Ann. **477**, 78 (1929)
53. B.Rothstein, Ann. chim. [10] **14**, 562 (1930), blz. 573
54. J.G.Gudmundsen, O.Hassel, Z. physik. Chem. **40 B**, 326 (1938)
55. O.Hassel, K.Lunde, Acta Chem. Scand. **4**, 1597 (1950)
56. S.Furberg, O.Hassel, Acta Chem. Scand. **6**, 1300 (1952)
57. R.Cornubert, P.Sénéchal, Bull. soc. chim. France **1953**, 27
58. A.E.Remick, Electronic Interpretations of Org. Chem., New York 1943 (blz. 120)
59. E.L.Bennett, C.Niemann, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5076 (1952)
60. E.A.Fehnel, S.Goodyear, J.Berkowitz, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4978 (1951)
61. S.Winstein, R.B.Henderson, Heterocyclic Compounds Vol. I, New York 1950, blz. 29
62. T.W.Lunney, A.M.Whaley, H.W.Davis, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3428 (1952)
63. S.Winstein, E.Grunwald, R.E.Buckles, C.Hanson, J. Am. Chem. Soc. **70**, 816 (1948)  
S.Winstein, E.Grunwald, L.L.Ingraham, J. Am. Chem. Soc. **70**, 821 (1948)
64. R.C.Olberg, H.Pines, V.N.Ipatieff, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1096 (1944)
65. P.Debije, Polar Molecules, New York 1945, blz. 36
66. S.Glasstone, Textbook of Phys. Chem., New York 1947, blz. 536

67. L. G. Wesson, Tables of Electric Dipolemoments, 1948, blz. 28
68. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936) \*
69. C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarisation, Amsterdam 1953
70. I. F. Halverstadt, W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2988 (1942)
71. A. Weissberger, Physical Methods of Org. Chem. Vol. I, part 2, 1949, blz. 1621
72. G. Hedestrand, Z. physik. Chem. **B2**, 428 (1929)
73. P. Cohen Henriquez, Dissertatie, Delft 1935, blz. 93
74. E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1949)
75. W. H. Rodebush, C. R. Eddy, J. Chem. Phys. **8**, 424 (1940)
76. J. W. Smith, L. B. Witten, Trans. Faraday Soc. **47**, 1304 (1951)
77. I. G. Ross, R. A. Sack, Proc. Phys. Soc. London **B63**, 393 (1950)
78. A. D. Buckingham, Austr. Journ. Chem. **6**, 93 (1953)
79. A. E. van Arkel, J. L. Snoek, Trans. Faraday Soc. **30**, 707 (1934)
80. Ref. 69, blz. 174
81. Ref. 69, blz. 210
82. Th. G. Scholte, Rec. trav. chim. **70**, 50 (1951)
83. Ref. 69, blz. 319, ref. 82
84. J. A. Osborn, Phys. Rev. **62**, 351 (1945)
85. Th. G. Scholte, Physica **15**, 437 (1949)
86. Ref. 69, blz. 326
87. A. Tulinskie, A. di Giacomo, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3552 (1953)
88. O. Hassel, E. Naeshagen, Z. physik. Chem. **B15**, 373 (1932)
89. K. Kozima, K. Sakashita, S. Maeda, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1965 (1954)
90. K. Kozima, T. Yoshino, J. Am. Chem. Soc. **75**, 166 (1953)
91. H. D. Orloff, Chem. Rev. **54**, 347 (1954)
92. L. Tiganik, Z. physik. Chem. **B 13**, 425 (1931)
93. E. Halmöy, O. Hassel, Z. physik. Chem. **B 15**, 472 (1932)
94. Ref. 13, blz. 25
95. O. Bastiansen, O. Hassel, A. Munthe-Kaas, Acta Chem. Scand. **8**, 872 (1954)
96. F. C. de Vos, Rec. trav. Chim. **69**, 1157, (1950)
97. Th. G. Scholte, Dissertatie, Leiden 1950.



AUTEUR REGISTER

auteur	literatuur- verwijzing	bladzijde	auteur	literatuur- verwijzing	bladzijde
Abell, P.I.	22	(19) (22)	Goering, H.L.	22	19, 22
Andrews, L.J.	50	28	Goodyear, S.	60	(31)
Arkel, A.E. van	79	40	Gould, C.W.	40	23
Aycock, B.F.	22	(19) (22)	Granger, R.	23	(19) (27) (62)
Bayer, A.	1	10		46	(27)
	20	18, 21	Grummitt, O.	21	19, 23 (24)
	26	19, 30	Grunwald, E.	63	(32)
Barton, D.H.R.	9	(13)	Gudmundsen, J.G.	54	(29)
Bastiansen, O.	95	(58)	Guggenheim, E.A.	74	38
Baumann, H.	52	29	Halmöy, E.	93	(56)
Beckett, C.W.	11	(14)	Halverstadt, J.F.	70	37, 38
Bennett, E.L.	59	30, 31, 32	Hanson, C.	63	(32)
Berkowitz, J.	60	(31)	Hassel, O.	9	(13)
Blekkingh, J.J.A.	15	15		28	19
Böttcher, C.J.F.	69	37, 40		30	20, 58
	80	(40)		54	(29)
	81	41, 44		55	29, 63
	86	46		56	29 (58)
Brown, H.C.	36	(23)		88	53
Brunel, L.	24	19		93	56
Buckingham, A.D.	78	40, 42		95	(58)
Buckles, R.E.	63	(32)	Hazebroek, P.	12	(14) (15)
Canals, E.	46	(27)	Heath, N.S.	49	(28)
Carroll, B.	18	(18) 19 (20) 23	Hedestränd, G.	72	38
Clarke, M.F.	25	19 (28) 30	Henderson, R.B.	61	31
Cohen Henriquez, P.	73	38			
Cornubert, R.	42	25	Ingold, C.K.	31	21
	57	29		32	(21)
Culvenort, C.C.J.	49	28		41	(23)
				43	(26)
			Ingraham, J.N.	45	(27)
Dallinga, G.	13	15, 29, 56	Ingraham, L.L.	63	(32)
	37	23	Ipatieff, V.N.	64	(32)
	39	23			
	94	57	Jacquier, R.	47	(28) (64)
Davies, W.	49	(28)		48	(28)
Davis, H.W.	18	(18) (19) (20) (23)			
	62	(31)	Kawamoto, T.	38	23
Debye, P.	65	35, 37	Keefer, R.M.	50	28
			Kharasch, M.S.	36	23
Eddy, C.R.	75	39, 40	Komatsu, S.	38	23
			Kozima, K.	89	54, 56
Fehnel, E.A.	60	31		90	54
Fèvre, C.G. en			Kubler, D.G.	18	(18) (19) (20) (23)
R.J.W. le	14	15	Kuhn, H.	7	11
Furberg, S.	56	29 (58)	Kumler, W.D.	70	37, 38
Gastand, J.	46	(27)	Lindemann, H.	52	29
Geschke, P.	16	15	Lindsey, R.V.	45	27
Giacomo, A. di	87	(52) (56) (57)	Lucas, H.J.	40	23
Gilman, H.	10	(14)	Lunde, K.	28	19
Glasstone, S.	66	(36)		55	29 (63)

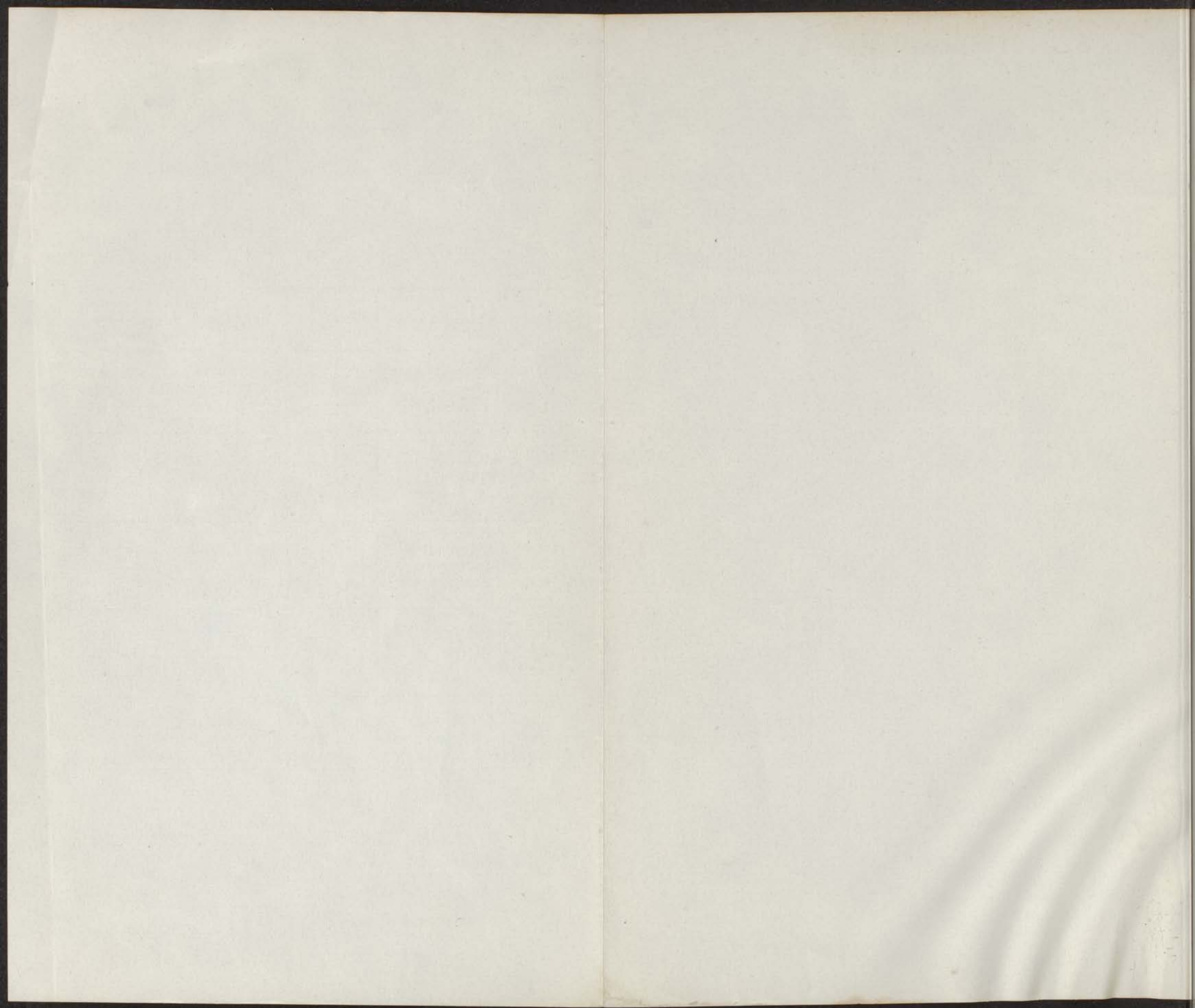
Lunney, T.W.	62	31	Sachse, H.	2	11
Maeda, S.	89	(54) (56)	Sack, R.A.	3	11
Markownikoff, W.	19	18, 21, 23	Sakashita, K.	77	40, 42
Mohr, E.	4	11	Scholte, Th.G.	89	(54) (56)
Mousseron, M.	23	19, 27, 62		69	40
	46	27		82	42
	47	28 (64)		83	42
	48	23		85	(44)
Munthe-Kaas, A.	95	(58)	Sénéchal, P.	97	72
Naeshagen, E.	88	(53)		42	25
Niemann, C.	59	30, 31, 32	Smith, J.W.	57	29
Olberg, R.	64	32	Smyth, C.P.	76	39, 40
Onsager, L.	68	36, 41	Snoek, J.L.	87	(52) (56) (57)
Oosterhoff, L.J.	12	14, 15	Spitzer, R.	79	40
Orloff, H.D.	91	54	Stevens, H.C.	11	(14)
Osborn, J.A.	84	43	Swarts, F.	21	19, 23 (24)
Owen, L.N.	25	19 (28) 30		29	19
	51	(28) 32, 33	Tiganik, L.	92	55
			Tulinskie, A.	87	52, 56, 57
Pines, H.	64	(32)	Valette, J.	23	(19) (27) (62)
Pitzer, K.S.	6	11	Vos, F.C. de	96	65
	9	(13)	Waters, W.A.	33	(22)
	11	14		44	(27)
Prelog, V.	5	11, 12	Wiessberger, A.	71	(38)
	9	(13)	Wesson, L.G.	67	(36)
Price, C.C.	34	22	Whaley, A.M.	18	(18) (19) (20) (23)
				62	(31)
Remick, A.E.	58	29	Winstein, S.	35	22
Riemschneider, R.	16	15		61	31
Rio, A.	42	(25)		63	(32)
Robins, P.H.	51	(28) 32, 33	Wintemitz, F.	48	(28)
Rodd, E.H.	8	(12)	Witten, L.B.	76	39, 40
Rodebush, W.H.	75	39, 40	Wightman, W.A.	17	16
Ross, I.G.	77	40, 42	Yoshino, T.	90	54
Rothstein, B.	27	19, 30			
	53	29			

De in de tweede kolom voorkomende getallen geven aan de nummers van de literatuurverwijzingen in de tekst.

De in de derde kolom voorkomende getallen verwijzen naar de bladzijden in de tekst waar de desbetreffende literatuurverwijzing geplaatst is; daarbij geven de tussen haakjes geplaatste getallen aan dat hoewel op de betreffende bladzijde in de tekst naar de auteur wordt verwezen, diens naam aldaar niet wordt genoemd.

Tabel II

Cyclohexaanderivaat	Kpt. 14 mm	smpt.	$n_D^{25}$	$d_4^{30}$	dipoolmoment	
					benzeen	tetra
1,1-dichloorcyclohexaan	59		1,47813	1,1432	2,46	2,48
1,1-dibroom	87		1,53924	1,7349	2,43	2,45
1,1-chloorbroom	71		1,50811	1,4393	2,47	2,50
cis-1,2-dichloor	81		1,49438	1,1911	3,13	3,13
cis-1,2-dibroom	115	10	1,55154	1,7901	3,15	3,13
cis-1,2-chloorbroom	97		1,52363	1,5005	3,08	3,08
trans-1,2-dichloor	70	-6	1,48773	1,1710	2,63	2,27
trans-1,2-dibroom	101	-5	1,54964	1,7701	2,16	1,76
trans-1,2-chloorbroom	86		1,51821	1,4777	2,48	2,04
cis-1,4-dichloor	82	18	1,49241	1,1813	2,89	2,89
cis-1,4-dibroom	115	40(48)			2,93	2,89
cis-1,4-dijood		68			2,48	2,45
trans-1,4-dichloor		101			0	0
trans-1,4-dibroom		112			0	0
trans-1,4-dijood		143			0	0



## STELLINGEN

### I

De opvatting dat bij sulfonen tussen zwavel en zuurstof een dubbele band aanwezig is, is te verkiezen boven die, waarbij een semi-polaire band verondersteld wordt.

A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1949**, 55.

D. Barnard, J. M. Fabian, H. P. Koch, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2442.

### II

De conclusies, welke Vogel uit de parachoorwaarden trekt, zijn aan bedenking onderhevig.

A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1833.

### III

De definitie voor de moleculariteit van een reactie, zoals die door Ingold e. a. is gegeven, verdient de voorkeur boven de definitie volgens Swain.

C. G. Swain, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1119, (1948).

C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Org. Chem.* 1953, blz. 315.

### IV

De kwantitatieve beschouwing van Schomaker en Pauling over de bijdrage der verschillende grensstructuren van thiopheen berust op losse gronden.

V. Schomaker, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1769 (1939)

### V

De waarde van het dipoolmoment van selenopheen gegeven door de Vries Robles is te verkiezen boven de waarde welke door Tamamushi e. a. gepubliceerd is.

H. de Vries Robles, *Rec. trav. chim.* **58**, 111 (1939)

B. Tamamushi, c. s., *Bull. Chem. Soc. Japan* **14**, 310 (1939)

### VI

De voorstelling van Goehring en Debo, dat het door hen gevonden nikkeltetrathionitrosyl een ionenkarakter heeft, is aanvechtbaar.

M. Goehring, A. Debo, *Zeitschr. anorg. allg. Chemie* **273**, 319 (1953)

### VII

De argumenten van Malinofsky en Kedesdy, welke tot een hexagonaal perowskiet structuur van bariumijzeroxyde leiden, zijn niet steekhoudend.

W. W. Malinofsky en H. Kedesdy, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3090 (1954)

### VIII

De hypothese van Bonner e. a. over de relatie tussen de structuur en de werking als plantengroeistof van phenoxyazijnzuur derivaten is aanvechtbaar.

D.J.Osborne c. s., Nature **174**, 742 (1954)

D.H.McRay, J.Bonner, Plant Physiol. **27**, 834 (1952)

### IX

De in moderne leerboeken nog veelvuldig voorkomende regel dat resonantie slechts mogelijk zou zijn wanneer de deelnemende atomen geheel of bij benadering in een plat vlak liggen, geeft in zijn algemeenheid een onjuist beeld.

### X

De door Dallinga gevonden waarde van het dipoolmoment van trans-1,2-dibroomcyclohexaan is niet in strijd met de structuur welke voor deze verbinding uit electronen diffractie opnamen volgt.

O.Bastiansen, O.Hassel, Tidsskr. Kjemi, Bergveren og Met. **6**, 96 (1946)

G.Dallinga, Dissertatie, Leiden 1951, blz. 34.

### XI

Het is onjuist de eigenschappen van cyclohexaanderivaten op te vatten als een gemiddelde van de eigenschappen van de stoel- en bedvormen.

### XII

Het is aanbevelenswaardig om in publicaties niet slechts de door berekening verkregen resultaten mede te delen, maar ook de oorspronkelijke meetresultaten te vermelden.

### XIII

In sommige moderne scheikunde boeken voor het V.H.M.O. wordt de methode gevolgd zo snel mogelijk een theorie te poneren en daarna aan de hand van deze theorie feiten te behandelen. Deze methode geeft een onjuist beeld van de wetenschapsbeoefening in de chemie en is uit didactisch oogpunt ongewenst.

### XIV

Dat in Leiden geen gemengde gezelligheidsvereniging bestaat, dient als een gemis voor het studentenleven gezien te worden.

### XV

Het verdient de voorkeur "Die Kunst der Fuge" van Bach op het clavecimbel uit te voeren.

