

Das *p*-Anisyl-isonitril siedet unter 14 mm Druck bei 113° und erstarrt leicht zu blaßgelben Krystallen vom Schmp. 33°. Sie lösen sich in allen gebräuchlichen Medien leicht. Durch Abkühlen der bei Zimmer-Temperatur bereiteten Lösung in Benzin (Sdp. 60°) läßt es sich umkrystallisieren.

0.1397 g Subst.: 0.3685 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

C₈H₇ON. Ber. C 72.18, H 5.26. Gef. C 71.94, H 5.28.

247. A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme.

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 12. Mai 1930.)

Wir haben in unserem ausführlichen Bericht¹⁾ an einigen Beispielen zu zeigen versucht, wie sich die Kenntnis der im Raman-Effekt auftretenden sog. „inneren“ Schwingungen gewisser Bindungs-Typen und Atomgruppen, die fast unabhängig vom übrigen Aufbau des Moleküls eine bemerkenswerte Konstanz ihrer Frequenz aufweisen, dazu verwerten läßt, Konstitutions-Probleme der Chemie einer Lösung näherzubringen oder in einfachen Fällen (etwa beim CO-Molekül) vielleicht endgültig zu entscheiden. Zu dieser speziellen, von theoretischen Voraussetzungen über den Schwingungs-Mechanismus fast freien Verwertung der Aussagen des Raman-Spektrums liefern wir heute einige weitere Beiträge, die sich auf den spektroskopischen Nachweis der Keto- und Enolform im Acetessigeste, auf die Konstitution der Blausäure und auf den Aufbau von Substanzen mit konjugierter Doppelbindung beziehen.

Die Schlußfolgerungen sind basiert: a) auf der Aufnahme des Streuspektrums der betreffenden Substanz und der Ausmessung mit dem Meß-Mikroskop; b) auf der rechnerischen Ermittlung der Raman-Frequenzen durch „Zuordnung“ der verschobenen Streulinien zu passend gewählten primären Erregerlinien; c) auf dem Vergleich des so erhaltenen Raman-Spektrums der in Frage stehenden Substanz mit den Spektren von Substanzen bekannter Konstitution. Wir haben darauf verwiesen, daß der in Punkt b nötige Zuordnungsvorgang nicht immer zweifelsfrei durchzuführen ist; daher halten wir es zur Ermöglichung von Kontrolle und Kritik für notwendig das zugrunde liegende Zahlenmaterial und den Zuordnungsvorgang in extenso mitzuteilen.

In den folgenden Zahlen-Tabellen bedeuten: ν_1' die in cm⁻¹ gemessene Frequenz der Streulinie; J ihre geschätzte relative Intensität; ein zugesetztes b bedeutet „breit“, ein d „doppelt“. Unter der Spalte „Zuordnung“ ist angegeben, wie diese Linie entstanden gedacht ist, d. h. von welcher, zur Abkürzung mit Buchstaben bezeichneten Quecksilberlinie die Streulinie erregt wurde. In $\nu_1' = x - \nu'$ ist dann ν' die gesuchte Raman-Frequenz. Die Mittelwerte der so erhaltenen ν' sind am Fuße jeder Tabelle zusammengestellt; ν' in Klammern bedeutet, daß diese Verschiebung nur einmal im Streuspektrum vorkommt. Die Frequenzen der erregenden Quecksilberlinien — als primäre Lichtquelle wurde die Hg-Dampflampe verwendet — enthält Tabelle 1; die intensivsten von ihnen sind mit * bezeichnet. Bezüglich der verwendeten Apparatur sei auf den oben zitierten Bericht verwiesen.

¹⁾ A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, B. 63, 251 [1930].

Tabelle 1: Frequenzen der erregenden Hg-Linien in cm^{-1} .

a	17265	d	20336	g	23039	k*	24705	o	27293
b	17328	e*	22938	h	24335	l	25098	p	27353
c*	18308	f	22995	i	24516	m	25592	q*	27388

I. Acetessigester.

Nach Trocknung über CaCl_2 , 1-maliger gewöhnlicher und 2-maliger Vakuum-Destillation wurde bei 14° und 0.05 mm Spaltweite $8\frac{1}{2}$ Std. exponiert. Das in Tabelle 2 mitgeteilte Streuspektrum wies auf mittelstarkem kontinuierlichen Untergrund 44 verschobene Linien auf, von denen zwei ungeklärt blieben; die übrigen führten zu 18 am Fuß der Tabelle angegebenen Raman-Frequenzen, von denen die tiefste und höchste nicht ganz gesichert erscheinen.

Tabelle 2: Acetessigester.

ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung
24459	3	q-2929	23364	4	k-1341 [i]	21826	3	e-1112
24416	3	q-2972 [p]	23250	4b	k-1455	21774	8b	k-2931 [e]
24371	2	p-2982 [o]	23071	3	k-1634 [i]	21737	5	k-2968
24310	0	o-2983 [k]	22607	3	m-2985 [f]	21715	2	e-1223
24074	1	k-631	22556	1	e-382	21601	5	e-1337
24015	0	q-3373	22455	$\frac{1}{4}$	f-540	21545	1b	f-1450 [i]
23968	1	k-737 [i, p]	22401	2	e-537	21493	4	e-1445
23922	0	o-3371	22358	1	f-637	21308	5	e-1630 [k]
23892	0	i-624	22313	4	e-625	21224	2	e-1714
23835	$\frac{1}{4}$ b	k-870	22231	0	?	21198	2	e-1740
23774	1b	k-931 [i]	22201	2	e-737	20007	4	e-2931
23665	osb	k-1040	22167	0	g-872	19956	2	e-2982
23587	1	k-1118	22131	1b	f-864	17770	2	c-538
23545	2	k-1160	22070	3	e-868	17678	1	c-630
23496	1	k-1209	22001	2	e-937			
23427	0	?	21900	1sb	e-1038			

ν' (382) (1); 538 (2); 631 (4); 737 (2); 868 (3); 934 (2); 1039 (1sb); 1115 (3); 1162 (3); 1216 (2); 1339 (5); 1450 (4b); 1632 (5); 1714 (2); 1740 (2); 2930 (8b); 2980 (2); 3380 (0).

Acetessigester, das klassische Beispiel für Tautomerie, hat die beiden Formen: Keto-Form: $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ und Enol-Form: $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, von denen die erstere eine C:O-Bindung wie in Aceton, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, und eine zweite C:O-Bindung wie in einem Äthylester $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ enthält, während die Enolform nur die letzterwähnte C:O-Bindung, dafür aber noch eine C:C-Bindung aufweist. Das Neben-einander-bestehen der beiden Formen kommt im Raman-Effekt durch das Auftreten der zu den erwähnten Bindungen gehörigen charakteristischen Frequenzen zum Ausdruck. Wie wir in der zitierten Arbeit auf S. 266 zeigten, besitzen die Ketone ein C:O-Frequenz von 1707, die Ester eine C:O-Frequenz um 1726; die C:C-Bindungen (vergl. S. 259) eine um 1600 gelegene Frequenz. In Fig. 1 sind zur Illustration des eben Gesagten die 5 Raman-Spektren von Aceton, essigsäurem Äthyl, Allylalkohol (mit C:C-Bindung) und Acetessigester einander gegenübergestellt; die in den ersten drei Substanzen für C:O, bzw. C:C charakteristischen Frequenzen finden sich

auch im Acetessigester. Als letzte Substanz ist zum Vergleich benzoesaures Äthyl eingetragen, das ja, abgesehen von der Ringbildung, mit der Enolform einen Teil der Konfiguration, nämlich:



gemeinsam hat. In der Tat zeigen die beiden Raman-Spektren eine ausgesprochene Ähnlichkeit miteinander.

Trotzdem die Enolform in der frisch destillierten Substanz in keinem hohen Prozentsatz (vielleicht 20%) vorhanden sein kann, ist die zur C:C-Bindung gehörige Frequenz 1632 doch eine der intensivsten Linien des Raman-Spektrums, so daß die Raman-Aufnahmen ein recht empfindliches Nachweismaterial für das Vorhandensein der Enolform darstellen. Übrigens scheint auch die in Figur 1 nicht eingezeichnete, zur O-H-Bindung gehörige Frequenz 3380 spurenweise vorhanden zu sein.

2. Blausäure.

Das von Kahlbaum in zugeschmolzenem Glaskolben bezogene Präparat wurde, da wegen der gegebenen räumlichen Verhältnisse ein Arbeiten mit offener Substanz untunlich erschien, ohne weitere Vorbehandlung in eine Raman-Apparatur eingebaut. Infolgedessen waren die Aufnahme-Bedingungen ungünstig, und wir erhielten nur Streuspektren mit sehr starkem Untergrund. Die Ergebnisse der Ausmessung eines derselben (Temp. 14°, Spaltweite 0.04 mm, Expos.-Zeit 10 Stdn.) sind in Tabelle 3 angegeben. Von den 7 Streulinien sind nur 4 einwandfrei zuzuordnen und führen zu der Raman-Frequenz 2092 cm⁻¹.

Tabelle 3: Blausäure.

ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung
25298	1	q-2090	24809	1	?	20844	2	e-2094
25262	1/2	p-2091	22610	2	k-2095			
24841	0	?	21343	0	?			
ν'	2092 (2)							

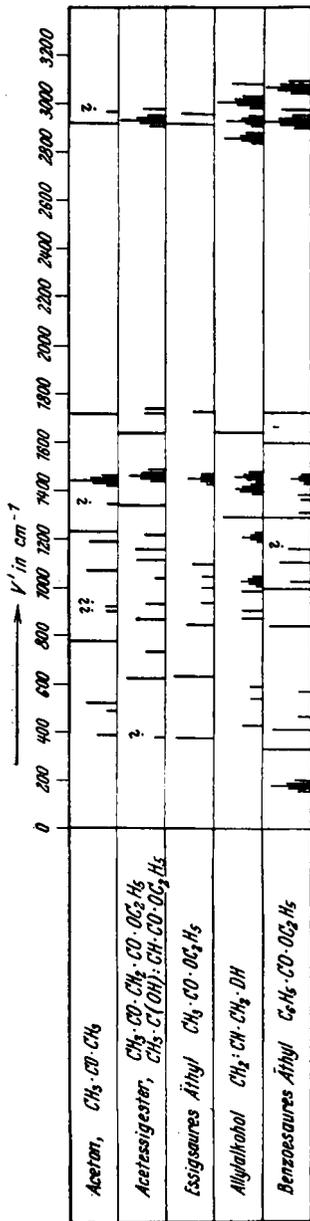
Der eigentliche Zweck, nämlich zu entscheiden, ob neben der Form H.C:N noch andere Molekül-Formen vorhanden sind, ist wegen der Unzulänglichkeit der Aufnahmen nicht erreicht worden. Doch hoffen wir, in Kürze auf diese Frage im Zusammenhang mit dem Problem des Aufbaues der Isonitrile zurückkommen zu können. Immerhin ist auch das bisherige Ergebnis nicht ohne Interesse, wenn man es mit den sonstigen, bis jetzt an der Nitrilgruppe gemachten Erfahrungen vergleicht. Es liegen folgende Werte für die Nitril-Frequenz vor:

A		B	
In CH ₃ .C:N	2246 (2250)	In K.C:N (in H ₂ O)	(2082)
In C ₂ H ₅ .C:N	2246	In NH ₄ .S.C:N (in H ₂ O)	2068
In N:C.CH ₂ .CO.OCH ₃	(2266)	In „ (in C ₂ H ₅ .OH)	2065
In N:C.CH ₂ .CO.OC ₂ H ₅	2258	In K.S.C:N (in H ₂ O)	2067
In C ₆ H ₅ .C:N	2227 (2234)	In „ (in C ₂ H ₅ .OH)	2056
In C ₆ H ₅ .CH ₂ .C:N	2248 (2256)	In Na.S.C:N (in H ₂ O)	2076

Die Werte in Klammern stammen von Petrikaln-Hochberg²⁾. Die Substanzen der Gruppe A bestehen zum Unterschied gegen die Substanzen B

aus nicht-dissoziierenden Molekülen; und wasser-freie, also offenbar undissoziierte Blausäure besitzt nach Tabelle 3 eine C:N-Frequenz, die mit ihrem Werte von 2092 in die Gruppe B einzuordnen ist. Es hat also, wenn man sich auf eine reine Feststellung beschränkt, den Anschein, als ob es für die Kraftverhältnisse innerhalb der C:N-Gruppe in einem zur Dissoziation fähigen Moleküle wenig austrägt, ob die Dissoziation wirklich eintritt, wie etwa bei KCN oder KSCN in Wasser, oder ob sie nicht oder schwach eintritt, wie bei reinem wasser-freiem HCN bzw. KSCN etc. in Alkohol.

In diesem Zusammenhang dürfen wir vielleicht darauf verweisen, daß wir auch an der C:O-Frequenz der Essigsäure keine den Fehlerbereich übersteigende Verschiebung wahrnehmen konnten, wenn reine wasserfreie Essigsäure mit der wäßrigen Lösung verglichen wird³⁾. Dagegen wird z. B. bei den anorganischen Säuren (vergl. etwa für Salpetersäure R. Rao⁴⁾, für Schwefelsäure H. Nisi⁵⁾) über deutlich merkbare Veränderungen des Säurespektrums bei Verdünnung der Substanz mit Wasser berichtet.



Figur 1.

3. Die konjugierte Doppelbindung.

Die zur Untersuchung verwendeten Substanzen, und zwar Butadien, Piperylen, Isopren und 2,3-Dimethyl-butadien sind uns durch gütige Vermittlung Hrn. Prof. H. Marks von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt worden; wir sprechen der Gesellschaft, insbesondere aber Hrn. Direktor Dr. Otto Schmidt in Ludwigshafen, unter dessen Leitung die Substanzen im reinsten Zustand für uns hergestellt wurden, auch an dieser Stelle unsern allerwärmsten Dank aus. Nur dieses vorbildliche Entgegenkommen ermöglichte es uns, das interessante Problem zu bearbeiten.

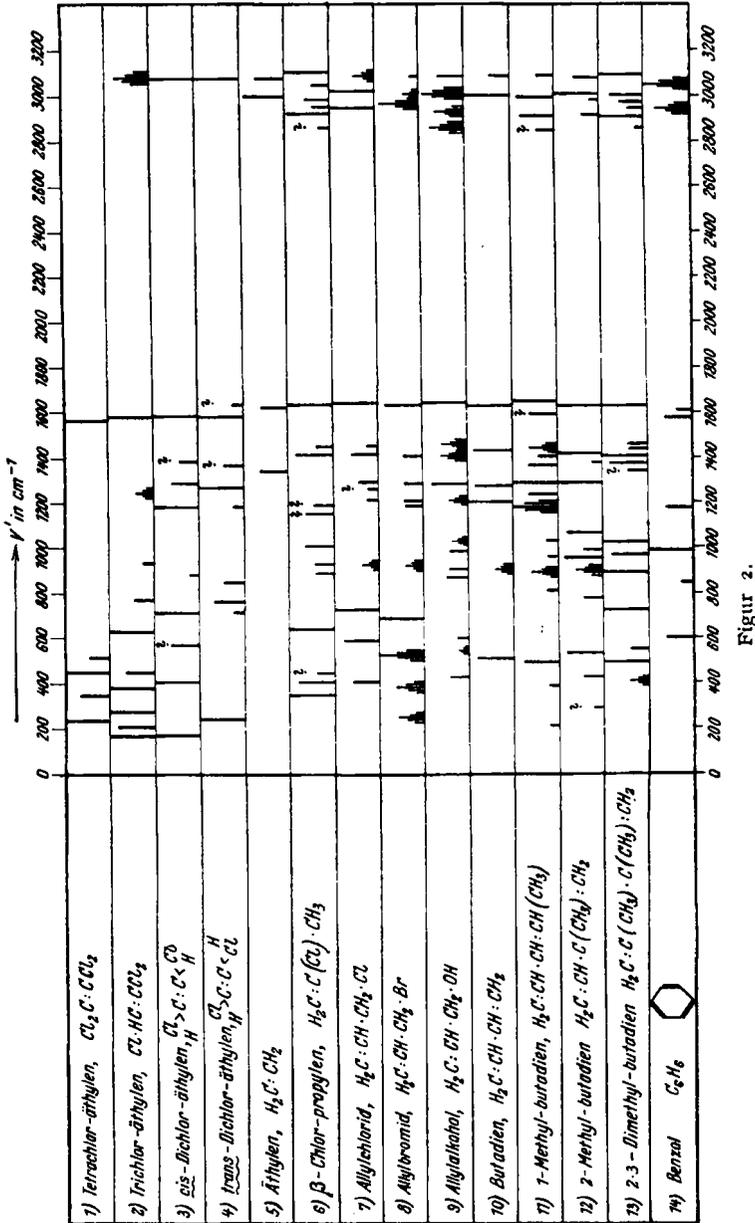
²⁾ A. Petrikaln, J. Höchberg, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, **3**, 317, **4**, 299 [1929].

³⁾ A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, Physikal. Ztschr. **31**, 514 [1930].

⁴⁾ Ramakrishna Rao, Nature **124**, 762 [1929].

⁵⁾ Hisamitu Nisi, Japan. Journ. Physics **5**, 119 [1929].

a) Butadien wurde uns im Druckrohr verflüssigt zugesendet; die erste Aufnahme mißlang, da das Glasrohr fluorescierte und starken kontinuier-



Figur 2.

lichen Untergrund gab. Hierauf wurde die Substanz bei geringen Temperatur-Differenzen vorsichtig und langsam in ein fluoreszenzfreies Bombenrohr überdestilliert, dieses abgeschmolzen und 12 Stdn. später exponiert. Die

bei 14^0 , 0.06 mm Spaltweite und 7-stdg. Exposition erhaltene Aufnahme ergab ein Streuspektrum, das auf immer noch vorhandenem Untergrund 33 meist kräftige, verschobene Linien aufwies, von denen (vergl. Tabelle 4) zwei nicht zugeordnet wurden. Das aus 8 gesicherten Linien bestehende Raman-Spektrum ist in Figur 2 unter Nr. 10 eingezeichnet.

Tabelle 4: Butadien.

ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung
25755	4	q-1633	23956	1	m-1636	21789	0	f-1206
25720	2	p-1633	23798	1sb	k-907	21741	3	e-1197
25672	$\frac{1}{4}$	o-1621	23500	5	k-1205	21708	5	k-2997 [f]
24388	4	q-3000	23425	4	k-1280	21666	3	e-1272
24353	2	p-3000	23400	1	?	21615	2	k-3090
24292	3	q-3096 [o]	23310	$\frac{1}{2}$	i-1206	21506	4	e-1432
24266	0	p-3087	23265	4	k-1440	21402	0	g-1637
24192	3	k-513	23238	00	i-1278	21359	2	f-1636
24151	1	Hg; m-1441	23068	7	k-1637 [i]	21304	10	e-1634
24120	$\frac{1}{4}$?	22427	4	e-511	19853	1	e-3085
24003	0	i-513	22032	2b	e-906	17762	2	c-516

ν' 513 (4), 906 (2b), 1204 (5), 1277 (4), 1436 (4), 1634 (10), 3000 (5), 3090 (2)

Tabelle 5: 1-Methyl-butadien (Piperylen).

ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung
26110	$\frac{1}{4}$	q-1278	23671	$\frac{1}{2}$	k-1034	21856	2	k-2849
26019	0	q-1369	23526	5b	k-1179	21808	1b	f-1187
25791	00	q-1597	23456	2	k-1249	21787	4	k-2918
25740	3b	q-1648	23413	6	k-1292	21757	5b	e-1181
25706	2b	p-1647	23331	3	k-1374 [i]	21710	4	k-2995
24474	2	q-2914	23292	2	k-1413	21702	3	e-1236 [f]
24439	2	p-2914	23256	3b	k-1449	21657	6	e-1281
24394	3	q-2994	23224	2	i-1292	21634	2	k-3077 [f]
24375	2	o-2918	23140	0	i-1376	21570	3	e-1368
24348	1	p-3005	23103	2	k-1602 [i]	21536	$2\frac{1}{2}$	e-1402 [f]
24297	2	q-3091 [o]	23060	3	k-1645 [i]	21500	3b	e-1438
24263	0	p-3090	22739	$\frac{1}{2}$	e-199	21395	$\frac{1}{2}$	g-1644
24225	3	k-480	22582	0	?	21345	3	e-1593 [f]
24207	$\frac{1}{4}$	o-3086	22551	1	e-387	21292	10	e-1646
24086	$\frac{1}{2}$?	22515	$\frac{1}{4}$	f-480	20021	2	e-2917
24034	$\frac{1}{2}$	i-482	22457	4	e-481	19942	2	e-2996
23938	$\frac{1}{2}$ b	m-1654	22123	1	e-815	19847	1	e-3091
23892	$\frac{1}{2}$ b	k-813	22041	3b	e-897	18100	0	c-208
23810	3b	k-895	21978	$\frac{1}{2}$ b	e-960	17919	$\frac{1}{4}$	c-389
23751	$\frac{1}{4}$	k-954	21908	$\frac{1}{2}$ b	e-1030	17825	2	c-483

204 ($\frac{1}{2}$); 388 (1); 481 (4); 814 (1); 896 (3b); 957 ($\frac{1}{2}$); 1032 ($\frac{1}{2}$); 1182 (5b); 1242 (3); 1288 (6); 1370 (3); 1407 (2); 1443 (3b); 1597 (3); 1646 (10); (2849) (2); 2916 (4); 2998 (4); 3089 (2).

b) 1-Methyl-butadien (Piperylen): Ohne weitere Vorbehandlung wurde die wasserklare Substanz, von der uns ebenso wie von den zwei folgen-

den in dankenswerter Weise so große Mengen zur Verfügung gestellt wurden, daß wir unter normalen Bedingungen arbeiten konnten, 2-mal exponiert; 1-mal (12° , 0.05 mm Spalt) mit $2^{1/2}$, 1-mal mit 7 Stdn. Irgendwelche Unterschiede, die auf merkliche Polymerisierung unter dem Einfluß der Hg-Bestrahlung hätten schließen lassen, ergaben sich nicht. Die Ergebnisse der zweiten Aufnahme, die auf mittlerem Untergrund 60 verschobene Streulinien zeigte, sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Zwei schwache Linien blieben ungeklärt, die anderen führten zu einem Raman-Spektrum (Fig. 2, Nr. II) mit 19 Frequenzen, von denen eine nicht ganz gesichert ist.

c) 2-Methyl-butadien (Isopren): Ebenfalls ohne Vorbehandlung wurde Isopren bei 13° und 0.05 mm Spaltweite 7 Stdn. exponiert und gab ein Streuspektrum (vergl. Tabelle 6), das auf mittlerem kontinuierlichen Untergrund 45 verschobene Linien, die alle zugeordnet werden konnten, enthielt. Das aus 16 Frequenzen (eine unsicher) bestehende Raman-Spektrum ist in Fig. 2 unter Nr. 12 eingezeichnet.

Tabelle 6: 2-Methyl-butadien (Isopren).

ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung
25752	3	q-1636	23409	5	k-1296	21696	5	k-3009 [f]
25718	2	p-1635	23320	0	k-1385	21655	5	e-1283
24403	0	q-2985	23280	4	k-1425	21626	3	k-3079 [f]
24378	4	q-3010 [p]	23221	1	i-1295	21564	1	e-1374
24301	2b	q-3087 [o]	23067	5	k-1638	21522	5	e-1416 [i]
24280	2b	k-425 [p, o]	22649	1	e-289	21438	0	i-3078
24202	1	o-3091	22515	2	e-423 [m]	21404	1	g-1635
24176	2	k-529	22411	4	e-527	21363	2	f-1632
23983	$1/2$	i-533	22158	2	e-780	21306	12	e-1632
23950	1	m-1642	22037	3b	e-901 [f]	20018	$1/4$	e-2920
23924	2	k-781	21984	4	e-954	19950	$1/4$	e-2988
23808	3sb	k-897	21944	1	e-994	19926	3	e-3012
23750	3	k-955	21868	4	e-1070	19857	2	e-3081
23711	2	k-994	21785	2b	k-2920	17888	$1/2$	c-420
23636	4	k-1069	21730	1	k-2975	17778	3	c-530
ν'	(289) (1); 423 (2); 530 (4); 779 (2); 899 (3b); 954 (4); 994 (2); 1070 (4); 1291 (5); 1380 (1); 1420 (5); 1636 (10); 2920 (2); 2983 (1); 3010 (5); 3083 (3).							

d) 2,3-Dimethyl-butadien: Von dieser Substanz wurden zwei Aufnahmen gemacht; die erste ohne Vorbehandlung gab bei 12° , 0.05 mm Sp. und 7 Stdn. Exposition auf mittlerem Untergrund 56 verschobene Linien; knapp vor der zweiten Aufnahme wurde die Substanz 2-mal destilliert und die Füllung des Versuchsrohres einmal während der ebenfalls 7-stdg. Exposition erneuert. Es ergaben sich auf etwas schwächerem Untergrund 54 Linien, die im Vergleich zur ersten Aufnahme keinerlei Einfluß von etwa beseitigter Polymerisation erkennen ließen. Das Ergebnis der zweiten Aufnahme enthält Tabelle 7; das aus ihr ermittelte Raman-Spektrum ist in Fig. 2 unter Nr. 13 eingetragen.

Tabelle 7: 2,3-Dimethyl-butadien.

ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung	ν_1'	J	Zuordnung
25765	2	q-1623	23366	2	k-1339	21735	3	k-2970
24470	1/2	q-2918	23324	4	k-1381	21702	4	k-3003
24436	1	q-2952 [p]	23295	10	k-1410	21611	5sb	k-3094 [i, e]
24408	1/2	q-2980 [p]	23262	1	k-1443	21565	3	e-1373
24375	2	q-3013 [p, o]	23234	2	k-1471	21535	10	e-1403 [i, f]
24291	3	q-3097 [k, o]	23105	1	i-1411	21501	2b	e-1437 [i]
24254	1/4	p-3099	23075	12	k-1630 [i]	21475	2b	e-1463
24208	2b	k-497 [o]	22536	2sb	e-402	21420	2	i-3096 [g]
24149	1	Hg: k-556	22447	5	e-491 [f]	21370	3	f-1625
23978	3	k-727 [m]	22390	2	e-548	21314	15	e-1624
23813	4	k-892	22273	1	f-722	20021	2	e-2917
23734	3	k-971	22211	6	e-727	19963	0	e-2975
23678	7	k-1027	22045	5	e-893	19933	0	e-3005
23623	1/4	i-893	21976	4	e-962 [f]	19845	1	e-3093
23543	1/4	i-973	21917	10	e-1021	17899	1	c-409
23492	2	i-1024	21847	1/2	k-2858?	17811	2	c-497
23427	1/4	e + 489?	21790	6	k-2915	17752	1/3	c-556
23392	1/2	?	21761	2	k-2944	17578	1	c-730

ν' 405 (2sb); 496 (5); 552 (2); 727 (6); 893 (5); 969 (4); 1024 (10); (1339) (2); 1377 (4); 1408 (10); 1440 (2); 1467 (2); 1625 (15); (2858) (1/2); 2917 (6); 2950 (2); 2975 (3); 3007 (4); 3096 (5).

e) Diskussion der Ergebnisse.

Zur besseren Übersicht sind in Fig. 2 die bis jetzt ausgemessenen Substanzen mit C : C-Bindung zusammengestellt; für die ca. 40 bekannten Benzol-Derivate wurde nur Benzol selbst als Repräsentant eingezeichnet. Nr. 3 und 4 (*cis*- und *trans*-Dichlor-äthylen) sind der Arbeit von Bonino-Brüll⁶⁾ entnommen; Nr. 5 (Äthylen) stammt von einer Beobachtung Daures⁷⁾ am verflüssigten Gas, und Nr. 6 (β -Chlor-propylen) wurde uns von M. Pestemer⁸⁾ zur Verfügung gestellt.

Der Übergang von C_2Cl_4 (Nr. 1) zu C_2H_4 (Nr. 5) zeigt 1., daß nur die Linie um 1600 nahezu unverändert bleibt und daher der C : C-Bindung zuzuschreiben ist, und 2., daß der Austausch der schweren Chloratome gegen die leichten H-Atome die restlichen Linien aus dem Frequenzbereich kleiner als 600 in den Bereich zwischen 1000 und 1600 bzw. über 2800 rückt. In diesen beiden Bereichen sind also die C-H-Schwingungen zu suchen.

Bezüglich dieser C-H-Frequenzen lassen sich zunächst aus Nr. 1—5 die folgenden speziellen Aussagen machen: α) Zum Auftreten der Linie 3090 genügt das Vorhandensein eines einzigen H-Atoms an der Doppelbindung, also die Konfiguration X.HC : CX₂ (vergl. Nr. 2); β) Zum Auftreten der Frequenzen 3090 und 3000 ist die Konfiguration H₂C : C. notwendig und hinreichend (vergl. Nr. 2—4 einerseits mit Nr. 5—9 andererseits); γ) Zum Auftreten der einfachen oder doppelten Linie bei 1440 ist, wie wir an einer großen Zahl von Beispielen zeigen konnten (vergl. l. c. S. 261, sowie Tab. I),

⁶⁾ G. B. Bonino, I. Brüll, Ztschr. Physik 58, 194 [1929].

⁷⁾ P. Daure, Ann. Phys. [10] 12, 375 [1929].

⁸⁾ Noch nicht veröffentlichte Arbeit aus dem hiesigen Institut.

das Vorhandensein der Methylengruppe CH_2 , also von mindestens zwei am selben C-Atom (ohne Doppelbindung) sitzenden H-Atomen notwendig;

δ) Zum Auftreten der Linie 1280 ist die Konfiguration $\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{C} < \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{X} \end{array}$ notwendig, vergl. Nr. 4; daß dieselbe Linie auch in Nr. 3 vorkommt, schieben wir auf nicht völlige Reinheit der verwendeten Substanz; ε) Zum Auftreten der Linie 1180 ist die Konfiguration $\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{C} < \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{H} \end{array}$ notwendig. Daß sich Äthylen selbst bezügl. der Frequenzen δ und ε etwas anders verhält, halten wir wegen der hohen Symmetrie des Moleküles, durch die die Zahl der voneinander verschiedenen Eigenfrequenzen reduziert wird, für begreiflich. Auf die Schlußfolgerungen, die aus der unter α, β, δ, ε beschriebenen starken Abhängigkeit der C-H-Frequenzen von der Besetzung der an der C : C-Bindung vorhandenen Valenzstelle auf den räumlichen Aufbau des Äthylen-Typus zu ziehen sind, wollen wir, weil nicht zum vorliegenden Thema gehörig, an anderer Stelle näher eingehen.

Da im Allyl-Typus $\text{H}_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$ alle für das Auftreten der Frequenzen α bis ε notwendigen Bedingungen erfüllt sind, sind sie alle zu erwarten und in Nr. 7—9 in der Tat auch zu finden. Nr. 6 sollte weder die Linie δ noch ε aufweisen, was in bezug auf δ zutrifft, in bezug auf ε noch ungeklärt ist. Überdies haben die Spektren 6—9 die zur C : C-Bindung gehörige Linie bei 1630 gemeinsam und, wie ein Blick auf die Figur zeigt, eine breite bzw. doppelte Frequenz bei 900 cm^{-1} . Vielleicht hängt diese mit dem Vorhandensein von einfachen C-C-Bindungen zusammen, die erfahrungsgemäß zu Linien im Frequenzbereich 800—1000 führen.

Somit sind für den Typus $\text{H}_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$ charakteristisch die Linien 900, 1180, 1280, 1440, 1630, 3000, 3090. Dies sind aber (bis auf die tiefe Frequenz bei 500) zugleich sämtliche Linien des Butadiens, wobei allerdings das Vorhandensein der Linie 1440 überraschend ist und anders zu erklären sein wird als oben unter γ. Geht man weiter zu den Butadien-Abkömmlingen Nr. 11, 12, 13, so findet man in Nr. 11 alle Frequenzen wieder; daß in Nr. 12 die Linie ε = 1180 fehlt, ist eine Abweichung, daß in Nr. 13 sowohl δ als ε fehlen, ist nach dem Bau des Moleküles zu erwarten. Somit ist aus dem Raman-Befund, wie wir glauben, recht eindeutig zu folgern, daß die Schwingungs-Eigenschaften und daher der Aufbau in der konjugierten Doppelbindung bezügl. der C : C- und der C-H-Bindungen der gleiche ist, wie im Allyl-Typus.

Schließen sich die konjugierten Doppelbindungen zum Ring, so hat man es vom Standpunkt eines Schwingungsproblems aus mit einem wesentlich geänderten System zu tun. Trotzdem bleiben, worauf wir schon einmal verwiesen haben (l. c., S. 267), im Benzol die Lage der C : C-Frequenz (allerdings unter Aufspaltung) und die der oben unter ε beschriebenen Linie 1180 im wesentlichen erhalten; und die hohe C-H-Frequenz 3050 ist gegenüber der bei 2930 gelegenen aliphatischen C-H-Frequenz stark erhöht, so wie dies bisher bei allen an doppelt-gebundenem C hängenden H-Atomen zu bemerken war. Diese Ähnlichkeiten zwischen Systemen mit offenen und geschlossenen konjugierten Doppelbindungen bringen es auch mit sich, daß die Gegenüberstellung von Raman-Spektren homologer Derivate (etwa Isopren und Toluol, 2,3-Dimethyl-butadien und o-Xylol) eine deutliche Verwandtschaft zwischen ihnen erkennen läßt.

Die Aussagen der Figur 2 zusammenfassend, kommen wir somit zu dem Schluß: Nach dem Raman-Befund ist kein Grund vorhanden für die Annahme, daß sich die C:C-Doppelbindung in konjugierten Systemen, seien sie offen oder geschlossen, in einem gegenüber der gewöhnlichen Doppelbindung (etwa im Allyl-Typus) ausgezeichneten Zustand befände.

248. John Campbell Earl: Über die Umlagerung von Diazoamino- in Amino-azoverbindungen.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität Sydney, Australien.]

(Eingegangen am 24. Mai 1930.)

Im Mai-Heft der diesjährigen „Berichte“¹⁾ erörtert E. Rosenhauer den Mechanismus der Umlagerung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol und kritisiert die Arbeit von N. Yokojima über denselben Gegenstand. Einige Tatsachen, die kürzlich anläßlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Säuren auf Diazoaminobenzol beobachtet wurden, stehen in direkter Beziehung zu dem Gegenstand; ich möchte deshalb hier auf sie aufmerksam machen.

In einer im vorigen Jahre veröffentlichten vorläufigen Mitteilung²⁾ erwähnte ich, daß bei der Einwirkung von sehr verd. alkohol. Salzsäure auf Diazoaminobenzol eine Substanz entsteht, die ein Zwischenprodukt der Umwandlung in Amino-azobenzol zu sein scheint. In einer weiteren Arbeit, die bereits zur Veröffentlichung vorgelegt ist, gelang es, diese Verbindung als Benzol-diazoamino-azobenzol (Schmp. 119,5°) zu identifizieren, das schon früher von Nietzki und Diesterweg³⁾ beschrieben wurde. Nähere Einzelheiten über die Isolierung und Identifizierung dieser Substanz sind in der demnächst erscheinenden Abhandlung enthalten; hier soll deshalb nur erwähnt werden, daß Diazoaminobenzol unter gewissen Bedingungen, wie z. B. bei Behandlung mit kaltem Eisessig, sehr beträchtliche Mengen von Benzol-diazoamino-azobenzol liefert. Da schon Rosenhauer und Unger⁴⁾ zeigten, daß gute Ausbeuten an Amino-azobenzol durch längere Einwirkung desselben Reagens erhalten werden können, so ist kaum mehr daran zu zweifeln, daß Benzol-diazoamino-azobenzol ein Zwischenprodukt bei der Umwandlung darstellt, die wahrscheinlich nach dem Schema: $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ verläuft. Einen Beweis für diese Annahme liefert die von Rosenhauer und Unger angeführte Tatsache, daß ein Zusatz von Anilin zum Reaktionsgemisch die Ausbeute an Amino-azobenzol verbessert, d. h. die zweite Phase der Reaktion in günstigem Sinne beeinflusst.

¹⁾ B. 68, 1056 [1930].

²⁾ Journ. Proceed. Roy. Soc. New South Wales 63, 89 [1929].

³⁾ B. 21, 2143 [1888].

⁴⁾ B. 61, 396 [1928].