

allgemeine Aufgabe, eine nicht drehende Flüssigkeit entweder als aus einheitlichen Molekülen mit Spiegelebene oder als Gemisch 1 : 1 von rasch ineinander verwandelbaren Antipoden bestehend zu diagnostizieren, auf bedeutende Schwierigkeiten stoßen.

Die Arbeit wurde ausgeführt, während der eine von uns (Kortüm) durch ein Forschungs-Stipendium der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt wurde, wofür wir unseren ergebensten Dank aussprechen.

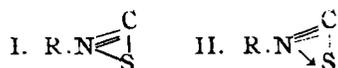
52. A. Dadieu: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, II. Mitteil.: Cyanverbindungen.

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]
(Eingegangen am 13. Dezember 1930.)

Wie schon mehrfach gezeigt wurde¹⁾, lassen sich aus dem Raman-Spektrum eines Körpers unter Umständen Schlüsse auf die Konstitution seines Moleküles ziehen. Diese Möglichkeit beruht auf der Tatsache, daß bestimmten chemischen Gruppierungen ganz bestimmte, charakteristische Frequenzen entsprechen, aus deren Auftreten man umgekehrt auf das Vorhandensein der betreffenden Bindung im Molekül rückschließen kann; ferner — das ist eine Erfahrung, die man aus dem Studium von mindestens 200 organischen Substanzen abgeleitet hat — kommen auch den einzelnen Bindungs-Arten bestimmte Frequenz-Bereiche zu; so z. B. liefert:

die Bindung	X.H	Linien zwischen	2600	und	3400	cm ⁻¹ .
„	„	N:X	„	„	1300	„ 1800
„	„	X:X	„	„	1960	„ 2400

Unter dieser Voraussetzung wurde seinerzeit²⁾ aus dem Raman-Spektrum des Allylsenföls auf das Nicht-zutreffen der klassischen Formulierung R.N:C:S der Senföle geschlossen und dafür die Formel I in



Vorschlag gebracht. Weiterhin wurde aus dem Spektrum des Phenylisocyanates³⁾ auf die Richtigkeit des gewöhnlich für die Isocyanate angenommenen Strukturbildes R.N:C:O, und damit auf eine deutliche Verschiedenheit der Struktur der beiden Körperklassen, geschlossen.

In der vorliegenden Arbeit sind nun an einer Anzahl von Cyanverbindungen Untersuchungen durchgeführt worden, welche einerseits die oben gemachten Annahmen stützen und andererseits einen Beitrag zur Klärung der Konstitution der Isonitrile liefern sollen. Das entsprechende experimentelle Material ist in Tabelle I wiedergegeben. Die Frequenz-Angaben erfolgen in cm⁻¹, die in Klammern beigefügten Ziffern bedeuten

¹⁾ vergl. z. B. A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, B. **63**, 251, 1657 [1930] u. A. Dadieu, Ztschr. allgem. angew. Chem. **43**, 800 [1930].

²⁾ A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, l. c. ³⁾ A. Dadieu, l. c.

die relativen, aus der Linien-Schwärzung geschätzten Intensitäten; nicht ganz sicherstehende Frequenzen sind geklammert angegeben, die der CN-Gruppe zugehörigen Werte fett gedruckt. Bezüglich der zur Untersuchung verwendeten Raman-Anordnung für kleine Substanzmengen (2.5 ccm), sowie des gesamten Beobachtungs-Materials, sei auf die ausführliche Arbeit (XI. Mitteil.) in den Wiener Akademie-Berichten verwiesen.

Tabelle I.

Acetonitril, $\text{CH}_3\text{.CN}$	377 (4), 917 (3), 1367 (3), 1417 (0), 2249 (6), 2941 (10), 2996 (2)
<i>o</i> -Tolunitril, $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	150 (4), 169 (4), 223 (4), 390 (1), 458 (5), 542 (5), (562) (1), 592 (2), 718 (7), 763 (2), 822 (3), 1045 (7), 1212 (8), (1381) (3), 1488 (2), (1573) (2), (1599) (7), 2225 (10), (2870) (?), (2924) (?), 3053 (?)
Blausäure, HCN	2062 ($\frac{1}{2}$), 2094 (12), 3213 (2. Bd.)
Cyankalium, KCN	2078 (3)
Methylisonitril, $\text{CH}_3\text{.NC}$	290 (5), 928 (3), (1041) (1), 1417 (3), (1456) (1), 2161 (5), 2951 (6), 3002 (1)
Äthylisonitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.NC}$	205 (6b), 301 (2), 474 (2), 829 (3), 1010 (2), 1094 (2), 1284 ($\frac{1}{4}$ b), 1345 ($\frac{1}{2}$), 1447 (4b), 2146 (7), 2884 (3), 2918 (2), 2948 (6b), 2986 (3)
Phenylisocyanat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NCO}$...	246 (4), (490) (1), 616 (2), 759 (2), 1007 (7), 1026 (1), 1109 (3), 1157 (2), 1440 (5), 1510 (4), 1596 (8), 3070 (5 b)
α -Naphthylisocyanat, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.NCO}$	(261) (1b), 459 (2), 522 (2), 550 (3b), 695 (2), 855 (3), 1069 (2), 1148 (2), 1380 (7), 1438 (3b), 1487 (2), 1513 (4), 1576 (6), 1623 ($\frac{1}{4}$), 3058 (2)
Äthylrhodanid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.SCN}$	160 (4b), (328) (2), 626 (5), 967 (3), (1112) (2), 1440 (2 s. b.), 2152 (7), 2934 (6), 2970 (3)
Äthylsenföl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.NCS}$	384 (2), 645 (7), (796) (2), 935 (3), 1069 (6), 1283 (1), 1340 (3), 1454 (4b), 2107 (3), 2183 (2), 2878 (4), 2914 (3), 2945 (10b), 2986 (4)
Isobutylsenföl, $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{.NCS}$	(419) (1b), 690 (3b), 816 (3), 888 ($\frac{1}{2}$), (951) (2b), 1045 (1), 1082 (3b), (1130) ($\frac{1}{4}$), 1250 ($\frac{1}{2}$), 1300 (2), 1348 (4), 1390 (2), 1449 (4b), 2100 (3b), 2170 (3b), (2862) (4), 2902 (4), 2933 (4), 2966 (4)
Phenylsenföl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NCS}$	(246) (5), 357 (3), 494 (2), 616 (3), (683) (3b), (749) (3), 1001 (8), 1166 (5), (1242) (12), 1486 (4), (1588) (12), 2100 (4 s. b.), 2172 (2), 3063 (1)
<i>p</i> -Tolylsenföl, $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NCS}$...	340 (3), 506 (2), 590 ($\frac{1}{2}$), 698 (3), 790 (5), (882) (2), 1023 (2), 1174 (10), 1244 (10), 1367 (3), 1437 (2), 1496 (7d), (1573) (1), 1606 (10), 2103 (4 s. b.), 2172 (2), 2918 (2), 2976 (1), (3064) ($\frac{1}{2}$).

Was die Struktur der Senföle anlangt, so bestätigen alle neuerdings untersuchten Körper dieser Klasse den Befund am Allylsenföl, sprechen daher für das Vorhandensein einer 3-fachen Bindung im Molekül und damit auch für das oben erwähnte Strukturbild. Allerdings ist die angegebene Formel vom Standpunkt der Elektronen-Theorie der chemischen Valenz nicht ganz korrekt und dürfte im Sinne der Oktett-Regel gemäß II zu schreiben sein⁴⁾.

⁴⁾ Bezüglich dieser Schreibweise vergl. Ephraim, Handbuch d. allgem. Chemie, Chem. Valenz u. Bindungslehre, S. 189.

Bezüglich der Konstitution der Isonitrile sei auf Fig. 1 verwiesen, in der die Raman-Spektren des Methyl- und Äthylkörpers, neben denen der

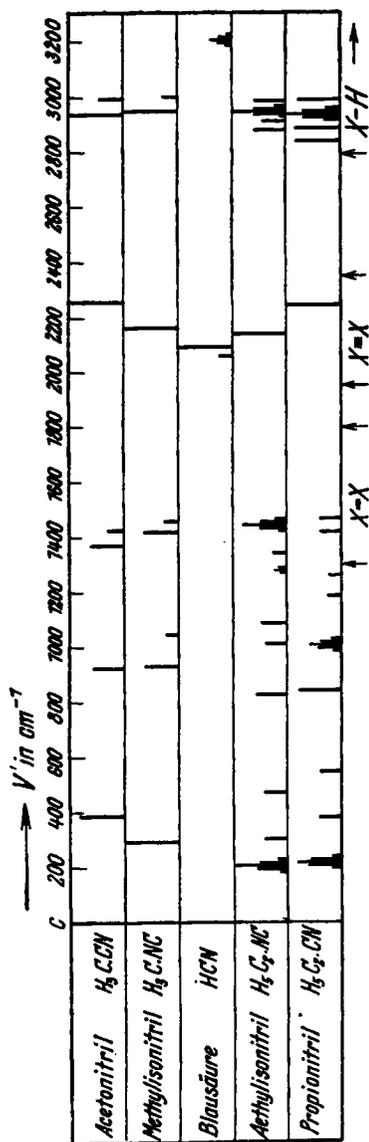
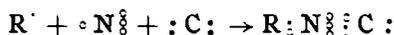


Fig. 1.

entsprechenden Nitrile und der Blausäure zeichnerisch dargestellt sind. Aus der Lage der Frequenzen im Gebiet der 3-fachen Bindung geht zunächst hervor, daß die beiden vom Standpunkt der klassischen Strukturlehre möglichen Formeln $R.N:C$ bzw. $R.N:C$ nicht zutreffend sein können. Dagegen ist der Befund mit der von Langmuir⁵⁾ angegebenen, aus der Oktett-Regel folgenden Formulierung $R.N \equiv C$, die eine 3-fache Bindung zwischen N und C verlangt, in bester Übereinstimmung.

Die Anordnung der Valenz-Elektronen in den Isonitrilen kommt nach dieser Vorstellung so zustande, daß der Stickstoff eines seiner 5 Elektronen an den Kohlenstoff abgibt, wodurch C negativ und N positiv wird und die beiden letzteren 6, R und N dagegen 2 Elektronen gemeinsam haben:



In der vereinfachten Schreibweise $R.N \equiv C$ deutet die Pfeilspitze die Richtung des Elektronen-Überganges an.

Analoge Schlüsse auf die Konstitution der Isonitrile haben in jüngster Zeit auch Lindemann und Wiegrebe⁶⁾ aus Parachor-Messungen, sowie Hammick, New, Sidgwick und Sutton⁷⁾ auf Grund von Parachor- und Dipol-Messungen gezogen. Während aber in diesen beiden Fällen die Schlußweise eine indirekte und theoretisch auch teilweise nicht ganz durchsichtige ist, mißt man im Raman-Effekt die Kraft der betreffenden

Einzelbindung selbst, was naturgemäß die Überzeugungskraft der gewonnenen Aussagen bedeutend erhöht.

⁵⁾ Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1543 [1919].

⁶⁾ H. Lindemann u. L. Wiegrebe, B. **63**, 1650 [1930].

⁷⁾ D. L. Hammick, R. C. A. New, N. V. Sidgwick u. L. E. Sutton, Journ. chem. Soc. London **1876**, 1930.

Da im Kohlenoxyd ebenfalls eine Frequenz im Gebiete der 3-fachen Bindung auftritt⁸⁾, unterliegt es wohl kaum einem Zweifel, daß man auch in allen anderen Verbindungen mit „2-wertigem“ Kohlenstoff (so etwa in der Knallsäure und ihren Salzen) eine analoge Struktur wird annehmen dürfen.

Die Konstitution der Blausäure.

Aller Erfahrung nach stand zu erwarten, daß man die noch immer nicht restlos geklärte Frage nach der Konstitution der reinen Blausäure⁹⁾ auf Grund des Raman-Effektes würde entscheiden können. Kennt man nämlich die Lage der CN- und NC-Frequenz in den Nitrilen bzw. Isonitrilen, und berücksichtigt man zweitens, daß der Übergang von nicht dissoziationsfähigen zu dissoziierenden Verbindungen, also vom Ester zur Säure oder dem Salz, wie Tabelle 2 zeigt, ganz allgemein mit einer Frequenz-Erniedrigung der benachbarten charakteristischen Gruppe verbunden ist, dann wird man die beiden Frequenzen bei 2094 (12) und 2062 ($\frac{1}{2}$) wohl kaum anders als

Tabelle 2.

Substanz	Formel	Gruppe	ν' in cm^{-1}
Essigester	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	C = O	1724
Essigsäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$		1656
Nitro-methan	$\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$	NO_2	1400
Na-Nitrit	NaNO_2		1303
Äthylrhodanid	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SCN}$	SC : N	2152
K-Rhodanid	KSCN		2056
Acetonitril	$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$	C — N	2249
K-Cyanid	KCN		2080

zu den beiden Formen HCN und HNC gehörig interpretieren dürfen. Der unter dieser Voraussetzung aus dem Verhältnis der Linien-Intensitäten geschätzte Anteil an Iso-blausäure dürfte von der Größenordnung $\frac{1}{2}\%$ sein.

Ein Teil der untersuchten Substanzen wurde entgegenkommenderweise von den Firmen E. Merck und Schering-Kahlbaum leihweise zur Verfügung gestellt, wofür ihnen auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen sei.

⁸⁾ vergl. A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch, l. c. S. 358.

⁹⁾ A. Dadiou, Naturwiss. 18, 895 [1930].