

sprechend, bei seiner Formulierung nur bis zum „primären Reaktionsprodukt“ gehen, da ein Wasserstoffatom zur Alkohol-Abspaltung nicht vorhanden sei, während bei Claisens Formel die gewöhnliche Umlagerung unter Natrium-äthylat-Abspaltung vor sich gehen könne. Hiergegen ist geltend zu machen, daß die von Scheibler offenbar aus diesem Grunde angenommene Art der Umwandlung des „primären Reaktionsproduktes“ in Natracetessigester durch direkte Alkohol-Abspaltung zwischen dem Äthoxyl des Ester-Moleküls und der :CH_2 -Gruppe des Enolat-Moleküls seiner Komplexformel an sich so unwahrscheinlich und gezwungen ist, daß die so erhaltene Übereinstimmung von Formulierung und Tatsachen keine stichhaltige Begründung bedeutet. — III. Die Verdrängung des Ester-Moleküls durch Benzaldehyd im „primären Reaktionsprodukt“ von Essigester erscheint mir auch bei Claisens Formulierung, entgegen Scheiblers Meinung, durchaus vorstellbar.

Was die Kritik an Scheiblers Formulierung der Acetessigester-Kondensation von I. M. Snell und S. M. McElvain¹²⁾ und von M. Cl. Franklin und W. F. Short¹³⁾ betrifft, so können da erst weitere Versuche entscheiden. Eines läßt sich aber schon jetzt sagen: Wenn Franklin und Short daraus, daß sie aus der Umsetzung des „primären Reaktionsproduktes“ mit Aryl- oder Alkylhalogeniden nur Derivate des Acetessigesters erhalten, schließen, daß weder die erste, noch die zweite Scheiblersche Formel hierfür stimmen kann, dann ist das unberechtigt. Der Körper muß naturgemäß viel zu instabil sein, als daß man bei 100° oder gar 200° eine Umsetzung vor der Umlagerung erwarten könnte.

103. G. Elsen: Zur Deutung einiger Raman-Frequenzen der Kohlenstoff-Doppelbindung.

(Eingegangen am 29. Januar 1932.)

Vor ungefähr zwei Jahren haben Dadiou und Kohlrausch¹⁾ eine erweiterte Übersicht der Raman-Frequenzen gegeben, wobei auch verschiedene Atom-Schwingungen theoretisch abgeleitet wurden.

Beim Studium einiger auffallender Raman-Frequenzen in der Umgebung von $\nu = 1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ wollte ich die beim fumar- und malein-, citracon- und mesaconsauren Natrium vorkommenden Frequenzen, welche von Trumpy²⁾ untersucht und neuerdings auch von Kohlrausch³⁾ nachgewiesen, aber nicht gedeutet worden sind, zuordnen, als ich bemerkte, daß merkwürdigerweise diese Raman-Linien auch bei verschiedenen Benzol-Derivaten auftauchen. Bei einer näheren Durchforschung dieser Materie kam ich zum Schluß, daß diese Frequenzen sich in zwei Gruppen einteilen lassen: 1. in die bei (im Mittel) 1200 cm^{-1} und 2. in die bei (im Mittel) 1275 cm^{-1} , und daß diese Linien Schwingungen von Kohlenstoff-

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 750 [1931], **51**, 3124 [1929].

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London **130**, 591 [1928].

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

²⁾ B. Trumpy, Ztschr. Physik **64**, 777 [1930].

³⁾ K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Struktur der Materie, XII, Tabellen.

atomen mit den Wasserstoffatomen darstellen, welche 1. sich neben einer Doppelbindung befinden, und welche sich 2. an zwei Kohlenstoffatomen befinden, die zusammen eine konjugierte Doppelbindung im Sinne von Thiele bilden.

Nennen wir die erste Konfiguration A, so tritt diese in den Strukturen der Fig. 1, und die zweite, die Konfiguration B, in denen der Figur 2 auf.

Fig. 1.

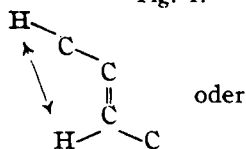
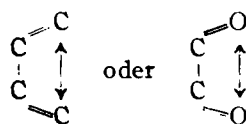
Fig. 1. Konfiguration A
 $\nu = \text{ca. } 1200 \text{ cm}^{-1}$

Fig. 2.

Fig. 2. Konfiguration B
 $\nu = \text{ca. } 1275 \text{ cm}^{-1}$

Diese Raman-Frequenzen sind wahrscheinlich einfache Schwingungen, obwohl, wie nachstehend dargelegt, daneben auch Rotationen, an welchen Valenz-Elektronen teilnehmen können, nicht vollkommen ausgeschlossen sind. Betrachten wir diese Struktur-Konfigurationen näher, so können wir uns fragen, inwieweit sich 1. solche Schwingungen darstellen lassen und 2. ihre Existenz quanten-theoretisch anzugeben ist. Von Dadiou und Kohlrausch¹⁾ sind Schwingungen zwischen drei Atomen nur im allgemeinen Sinne behandelt worden, wobei sie die Frequenzen mit Hilfe der Formel:

$$\omega_{01,02}^2 = \frac{1}{4n^2} \cdot \frac{1}{2} \left[\left(\frac{f}{\mu} + \frac{f'}{\mu'} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{f}{\mu} + \frac{f'}{\mu'} \right)^2 - 4 \frac{f}{\mu'} \cdot \frac{f'}{\mu''}} \right]$$

berechneten, in welcher $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$; $1/\mu' = 1/m_2 + 1/m_3$; $1/\mu'' = 1/m_1 + 1/m_2 + 1/m_3$ und die rücktreibende Kraft $K_{1,2} = f \cdot x$ und $K_{2,3} = f' \cdot x$ ($x = \text{Elongation}$) ist. Die drei Massen befinden sich hier auf einer Geraden. Unter dem Einfluß einer starren Kohlenstoff-Doppelbindung sind die Verhältnisse aber natürlich weitgehend geändert.

Quanten-theoretisch ist das Problem im Jahre 1930 zum erstenmal von Hückel⁴⁾ ausgearbeitet worden, der vom C_2H_4 -Molekül ausging, dessen Eigenschaften zunächst vom O_2 -Molekül mit zwei H-Kernen mehr abgeleitet wurden. In seiner Theorie sind aber nur Elektronen-Zustände berücksichtigt worden, die berechneten Terme sind diamagnetische Singletts und paramagnetische Triplets.

Bekanntlich beträgt die Raman-Frequenz der einfachen C—C-Bindung als Valenz-Grundschiwingung 990 cm^{-1} im Äthan mit mittlerer rücktreibender Kraft von $2.08 \times 10^{-4} \text{ dyn}$ in 1 cm Entfernung, die einfache C—O-Schwingung (in $\text{CH}_3.\text{OH}$) 1031 cm^{-1} mit $2.27 \times 10^{-4} \text{ dyn}$ und die Doppelbindung im Äthylen: 1620 cm^{-1} mit $4.20 \times 10^{-4} \text{ dyn}$ als rücktreibende Kraft. Im Benzol ist in der Umgebung von $1200\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ nur die Frequenz 1176 cm^{-1} bekannt; von Dadiou und Kohlrausch ist weiter im Bindungs-Typus $-\text{C}=\text{CH}-\text{C}$ die Frequenz $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$ der C—H-Schwingung zugeordnet,

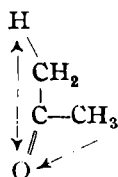
⁴⁾ E. Hückel, Ztschr. Physik 60, 423 [1930].

welche sowohl in den Allyl-Derivaten wie im Benzol vorkommt. Letzterer Substanz entspricht demnach die Kekulé-Struktur⁵⁾.

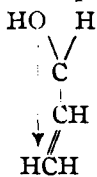
Da in unserem Fall das Kohlenstoffatom nicht in der Richtung der Doppelvalenz-Schwingung liegt, ist hier durch die sterische Beeinflussung eine äußere Schwingung möglich, welche wahrscheinlich, gemäß unseren weiteren Untersuchungen, den Kohlenstoffatomen (oder Sauerstoff-Kohlenstoff-Atomen) 1 und 3 zuzuordnen ist. Wir werden sehen, daß in erster Linie sterische Effekte diese Frequenz ändern und weiter auch die Massen der umgehenden Atome die genannte Linie beeinträchtigen können.

Die Konfiguration A wollen wir zunächst an einigen häufig vorkommenden Beispielen klar machen; die Schwingung tritt bei mehreren aliphatischen Verbindungen auf, am häufigsten aber in aromatischen Kernen, die Gruppen mit Wasserstoffatomen besitzen:

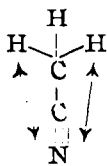
Fig. 3. Konfiguration A.
Aliphatische Substanzen:



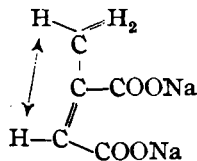
Aceton
1223 cm^{-1}



Allylalkohol
1210 cm^{-1}

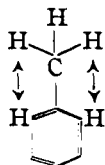


Acetonitril
1228 ccm^{-1}

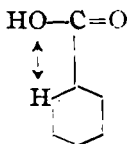


citraconsaur. Na
1210 cm^{-1}

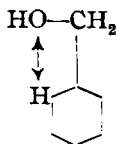
Aromatische Substanzen:



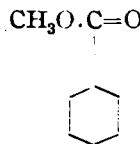
Toluol
1207 cm^{-1}



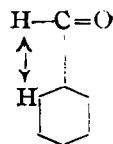
Benzoessäure
1198 cm^{-1}



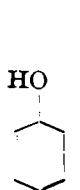
Benzylalkohol
1196 cm^{-1}



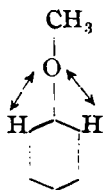
Benzoessäure-methylester



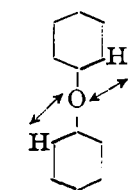
Benzaldehyd
1200 cm^{-1}



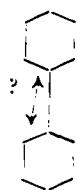
Phenol



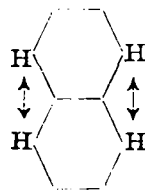
Anisol
1240 cm^{-1}



Diphenyläther
1195 cm^{-1}



Diphenyl
1230 cm^{-1}



Naphthalin
1245 cm^{-1}

Merkwürdig ist das Vorkommen dieser Schwingung beim aliphatisch und aromatisch gebundenen Sauerstoff, der sich wie eine C-H-Gruppe verhält, z. B. im Aceton, Anisol und Diphenyläther. Der saure Charakter der Benzoessäure macht die angegebene Schwingung sehr wahrscheinlich, sie

⁵⁾ A. Dadien u. K. W. F. Kohlrausch, B. 63, 267 [1930].

ist auch im Benzylalkohol mit nahezu dem gleichen Wert vorhanden. Doch ist möglicherweise die 1.3-Kohlenstoff-Schwingung nicht ganz ausgeschlossen. In unserer Tabelle 1 sind alle bis heute untersuchten Verbindungen, in welchen

Tabelle 1. Aliphatische und aromatische Konfiguration A.

Aceton	1223 cm ⁻¹	Toluol	1207 cm ⁻¹
Acetonitril	1228 „	Äthyl-benzol	1192 „
Äthylencyanid	1174 „	<i>o</i> -Xylol	1221 „
Vinylchlorid	1186 „	<i>m</i> -Xylol	1210 „
Allylchlorid	1201 „	<i>p</i> -Xylol	—
Allylalkohol	1210 „	<i>p</i> -Cymol	1195 „
2-Chlor-propylen	1184 „	Allyl-benzol	1205 „
<i>cis</i> -1.2-Dichlor-äthylen	1181 „	Propenyl-benzol	1210 „
<i>trans</i> -1.2-Dichlor-äthylen	1182 „	Safrol	1174 „
fumarsaur. Natrium	—	Benzylalkohol	1196 „
Fumarsäure-dimethylester	1206 „	Benzoessäure	1198 „
Fumarsäure-diäthylester	1206 „	Benzoessäure-methylester	—
maleinsaur. Natrium	—	<i>o</i> -Nitro-toluol	1202 „
Maleinsäure-dimethylester	—	<i>m</i> -Nitro-toluol	1221 „
Maleinsäure-diäthylester	1212 „	<i>p</i> -Nitro-toluol	1202 „
Crotonsäure-methylester	1201 „	Anilin	—
Isocrotonsäure-methylester	1192 „	Monomethyl-anilin	1181 „
citraconsaur. Natrium	1210 „	Dimethyl-anilin	—
mesaconsaur. Natrium	—	<i>o</i> -Toluidin	1201 „
<hr/>		Diphenylamin	1181 „
Im Mittel aliphat. Konfigur. A	1202 cm ⁻¹	Acetophenon	—
Diphenyl	1230 cm ⁻¹	Zimtaldehyd	1183 „
Naphthalin	1245 „	Benzaldehyd	1200 „
Cyclohexen	1212 „	Salicylaldehyd	1230 „
Pyridin	1220 „	Benzylchlorid	1210 „
Limonen	1205 „	Benzoylchlorid	1206 „
Carvomenthen	1218 „	Benzonitril	1191 „
<hr/>		<i>o</i> -Tolunitril	1212 „
Im Mittel Konfiguration A	—	Phenol	—
= 1205 cm ⁻¹		Anisol	1240 „
		Diphenyläther	1195 „
		Im Mittel aromat. Kon-	
		figur. A	1208 cm ⁻¹

diese Schwingung beobachtet wurde, angegeben. Bei den aliphatischen Substanzen haben wir uns mit 16 Verbindungen begnügen müssen, welche aber sämtlich die erwähnte Schwingung zeigen. Nur bei einigen *cis-trans*-Isomeren der Fumarsäure- und Maleinsäure-Reihe fehlt sie, was folgender Struktur zuzuschreiben ist: In der Maleinsäure sind an der einen Seite der Kohlenstoff-Doppelbindung zwei Wasserstoffatome vorhanden, während die Gruppe, welche eine Schwingung ausführen soll, sich an der anderen Seite befindet; bei der Fumarsäure liegen die Verhältnisse dagegen weit günstiger, da hier wie bei den Estern, sich die Wasserstoffatome neben dieser Gruppe befinden.

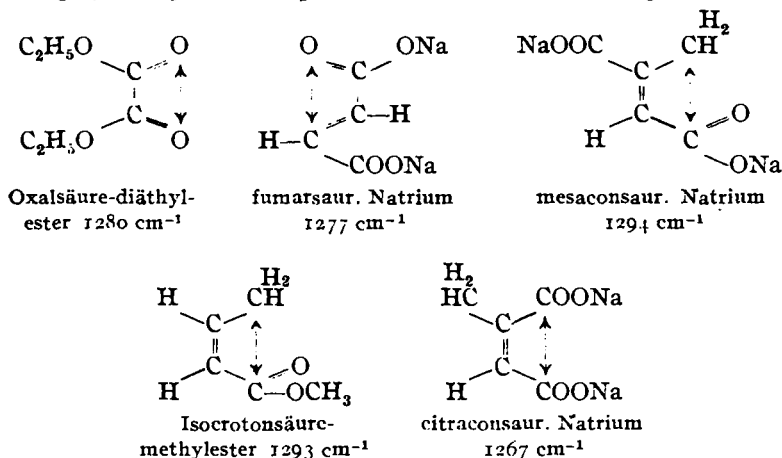
Von den Salzen zeigt nur das citraconsaure Natrium die in Rede stehende Vibration, da hier die Schwingung zwischen CH₃ und =C—H geschieht, das Natriumatom also keine Rolle spielt.

Bei den aromatischen Substanzen tritt die Schwingung mit dem *ortho*-Wasserstoffatom neben dem Substituenten ein, wie aus der aliphatischen Struktur auch abzuleiten ist. Benzyl- und Benzoylchlorid erzeugen beide diese Schwingung; hieraus folgt, daß vornehmlich sterische Einflüsse überwiegen, wie dies auch beim Diphenyl einleuchtend ist.

Untersuchen wir den gebundenen Sauerstoff weiter, so bemerken wir, daß z. B. Phenol im Gegensatz zum Anisol, wahrscheinlich diese Schwingung nicht aufweist. Wie wir später erfahren werden, treten hier Kombinations-Rotations-Schwingungen auf, wodurch möglicherweise das Fehlen dieser Schwingungen gedeutet werden kann.

Die höhere Frequenz der Konfiguration B ist bekanntlich der konjugierten Doppelbindung zuzuschreiben, bei welcher eine äußere Schwingung der beiden Kohlenstoff- (oder Sauerstoff-)Atome die betreffende Linie erzeugt. Diese Hypothese wird am glänzendsten bestätigt durch einen Vergleich von mesaconsaurem Natrium und Isocrotonsäure-methylester, in welchen die gleiche Schwingung auch genau die gleiche Frequenz aufweist. Auch Sauerstoffatome können das Kohlenstoffatom ersetzen, wie z. B. im Oxalsäure-dimethylester, in welchem keine Kohlenstoff-Doppelbindung vorhanden ist. Die Schwingung stimmt hier genau überein mit der beim fumarsauren Natrium, wie durch folgende Beispiele deutlich gemacht ist:

Fig. 4. Beispiele von aliphatischen Substanzen mit Konfiguration B.

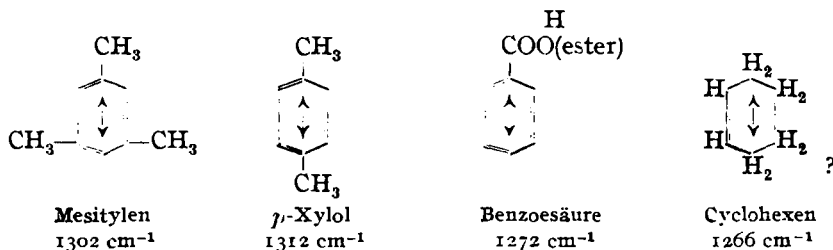


Die aromatischen Substanzen erzeugen gleichsam die genannte Schwingung; merkwürdigerweise ist das Vorkommen hier aber nicht so häufig, wie von aromatischen Substanzen mit Konfiguration A auf den ersten Blick hin zu erwarten war. Die Kekulé-Struktur, welche auch hierdurch mehr und mehr sichergestellt wird, scheint nicht in allen analysierten Substanzen unverändert möglich zu sein. Vielleicht tritt bei größeren oder mehreren Gruppen durch anziehende Kräfte eine Verlängerung bzw. Verkürzung der Seiten ein, wodurch die Interferenz-Raman-Schwingung unmöglich geworden ist.

Auch bei den einfachsten Sechsring-Verbindungen, wie beim Toluol, Äthyl-benzol, *o*- und *m*-Xylol, fehlt sie, während sie beim *p*-Xylol, wie auch

beim *p*-Nitro-toluol (im Gegensatz zur *o*- und *m*-Verbindung) und beim Mesitylen (1,3,5-Trimethyl-benzol) vorhanden ist. Der Eintritt der Substituenten ist also von relativ großem Einfluß auf das Vorkommen dieser Schwingung.

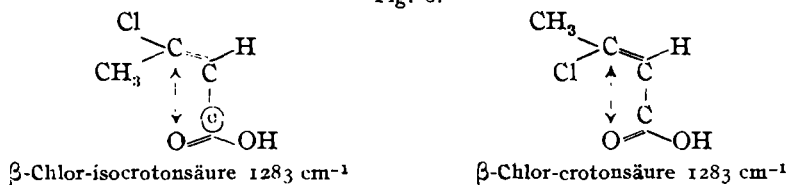
Fig. 5. Beispiele von aromatischen Substanzen mit Konfiguration B.



Natürlich ist es auch möglich, daß die *para*-Schwingung andere Kohlenstoffatome als in Figur 5 angegeben, ergreift, obgleich wir am *p*-Xylole und *p*-Nitro-toluol bemerken können, daß gerade die Anwesenheit von Gruppen in *para*-Stellung den Eintritt dieser Schwingung begünstigt. Zurzeit wäre es verfrüht, hier auch Einflüsse zu berücksichtigen, welche sich gemäß den modernen Ansichten über positiv und negativ elektrisch geladene Benzol-Kohlenstoffatome geltend machen können.

Wir haben alle Substanzen mit Konfiguration B, welche die Schwingung zeigen, in Tabelle 2 aufgenommen. Merkwürdig ist z. B. das Verhalten der β -Chlor-crotonsäure und β -Chlor-isocrotonsäure, welche beide genau denselben Wert aufweisen. Hieraus folgt, daß hier rein sterische Einflüsse maßgebend sind und ein Austausch der CH₃- und Cl-Gruppe die Schwingung gar nicht zu beeinträchtigen vermag:

Fig. 6.



Bei den aromatischen Substanzen bemerken wir noch, daß z. B. alle einfachen Anilin-Derivate diese Schwingung besitzen, Dimethyl- und Diäthyl-anilin aber nicht. Möglicherweise tritt hier schon eine Art chinoider Bindung auf, die durch deren Konstitution bedingt ist. Die Partialvalenzen von Thiele fehlen vielleicht in manchen Substanzen gleichsam nicht ganz:

Fig. 7.

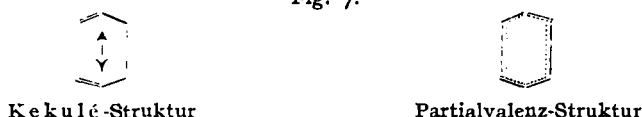


Tabelle 2. Aliphatische und aromatische Konfiguration B.

1-Chlor-propylen	1281 cm ⁻¹	Toluol	—
2-Chlor-propylen	—	Äthyl-benzol	—
Allylchlorid	1289 „	Mesitylen	1301 cm ⁻¹
fumarsaur. Natrium	1277 „	<i>o</i> -Xylol	—
Fumarsäure-dimethylester	1261 „	<i>m</i> -Xylol	(1342?) „
Fumarsäure-diäthylester	1275 „	<i>p</i> -Xylol	1312 „
maleinsaur. Natrium	1294 „	<i>p</i> -Cymol	—
Maleinsäure-dimethylester	—	Allyl-benzol	1294 „
Maleinsäure-diäthylester	1275 „	Propenyl-benzol	1281 „
citraconsaur. Natrium	1267 „	Safrol	1248 „
mesaconsaur. Natrium	1294 „	Benzylalkohol	—
Crotonsäure-methylester	1283 „	Benzoessäure	1272 „
Isocrotonsäure-methylester	1293 „	Benzoessäure-methylester	1276 „
β-Chlor-crotonsäure	1283 „	Benzoessäure-äthylester	1278 „
β-Chlor-isocrotonsäure	1283 „	<i>p</i> -Nitro-toluol	1287 „
Oxalsäure-diäthylester	1280 „	Anilin	1272 „
Chlor-acetylchlorid	1278 „	<i>o</i> -Toluidin	1273 „
Propionitril	1265 „	<i>m</i> -Toluidin	1282 „
<i>n</i> -Butyronitril	1260 „	<i>p</i> -Toluidin	1268 „
Isovaleronitril	1284 „	1.3.5-Xylidin	1278 „
Isocapronitril	—	Phenyl-hydrazin	1279 „
Äthylisonitril	1284 „	Acetophenon	1264 „
Äthylsenföhl	1283 „	Benzophenon	—
Isobutylsenföhl	1275 „	Benzaldehyd	—
Im Mittel aliphat. Konfigur. B	1282 cm ⁻¹	Benzylchlorid	1263 „
		Benzoylchlorid	—
		Benzonitril	—
		<i>o</i> -Tolunitril	—
		Anisol	1294 „
		Diphenyläther	—
		Diphenyl	1283 „
		Naphthalin	—
		Cyclohexen	1266 „
		Cyclohexan	1263 „
		Cyclohexanol	1256 „
		Phenol	—
		(Limonen	1290) „
		Im Mittel aromat. Konfi-	
		gur. B	1270 cm ⁻¹

Im Mittel Konfigur. B

 $\nu = 1276 \text{ cm}^{-1}$

Schon z. B. Hugo Kauffmann⁶⁾ hat die Tatsache erkannt, daß substituierende Gruppen den Benzolkern in verschiedene Zustände bringen können („Prinzip der verschiebbaren Zustände“), welche Hypothese er aus dem Verhalten von organischen Dämpfen gegenüber Tesla-Strömen abgeleitet und mit Hilfe einer sog. „Zersplitterung der Valenz“ gedeutet hat. Ein genaueres Studium wird unzweifelhaft weitere Anhaltspunkte über solche sich hier aufdrängende Fragen ergeben.

Zum Verhalten von Benzol und Diphenyl sei noch bemerkt, daß eine nahezu identische Struktur der beiden Moleküle gefunden worden ist.

⁶⁾ H. Kauffmann, B. **33**, 1725 [1900], **34**, 682 [1901]; „Die Valenzlehre“ (Stuttgart), S. 493 ff.

Untersuchen wir nun den Unterschied zwischen den Frequenzen 1205 und 1276 cm^{-1} näher, so ist unser erster Gedanke, den Frequenz-Unterschied von ungefähr 70 cm^{-1} , in welchen neben $h\nu$ -Energie naturgemäß auch andere Energien auftreten können, durch Rotationen der Kohlenstoffatome, infolge einer Verkürzung der Seitenlänge, zu deuten. Kommt dann dieser Unterschied von 1.40×10^{-14} Erg ($h\nu = 6.55 \times 10^{-27} \cdot 3 \times 10^{10} \cdot 70 = 1.40 \cdot 10^{-14}$ Erg) auch in anderen Substanzen vor und entspricht er z. B. einer Ortho-Kohlenstoff-Seitenlänge?

Vergleichen wir zu diesem Zweck z. B. die Raman-Linien von übereinstimmenden Verbindungen, wie Cyclohexanol und Phenol:

Tabelle 3: Raman-Linien von Phenol und Cyclohexanol in cm^{-1} .

Phenol	1000	1018	1072	1164	1594
Cyclohexanol	832		1080		1256

so bemerken wir, daß die Schwingung von 1080 cm^{-1} beim Cyclohexanol im Phenol in vier Linien: 1000, 1018, 1072 und 1164 cm^{-1} aufgespalten ist, wobei auffallenderweise nahezu dieselben Frequenz-Unterschiede auftreten, nur auch in doppelter Größe. Diese Aufspaltung kann gedeutet werden, wenn wir Kombinations-Rotations-Schwingungen in der Hydroxylgruppe des Phenols mit den *ortho*- und *para*-Wasserstoffatomen annehmen. Für diese Rotation selbst müssen wir auch einen bestimmten Betrag in Rechnung stellen. Betrachten wir einfachheitshalber nur die Frequenz-Unterschiede und nicht die Energien (diese also geteilt durch h), so müssen wir folgende Werte den verschiedenen Schwingungen zuschreiben:

Tabelle 4.

	berechnet	beobachtet
<i>ortho</i> -Schwingung	$1164 - 72 - 18 = 1074$	1072 cm^{-1}
<i>para</i> -Schwingung	$1164 - 2 \times 72 - 18 = 1002$	1000 „
Rotations-Schwingung...	$1018 - 18 = 1000$	1000 „

Da im Sechsring die Länge der *para*-Rotation doppelt so groß wie die der *ortho*-Rotation ist, steht hier für letztere 2×72 . Die berechneten Energien sind genau gleich dem schon angegebenen Wert von 1.40×10^{-14} Erg (und $2 \times 1.40 \times 10^{-14}$ Erg), so daß hier auch im allgemeinen keine Vibration eintritt, aber eine Rotation mit einer vielfachen Energie (s. weiter unten). Da wir dieses Resultat nicht von vornherein voraussahen, haben wir immer von einfachen Vibrationen gesprochen, obgleich wir schon anfangs betonten, daß Rotations-Energien möglicherweise vorherrschen.

Im Cyclohexan tritt nur die *para*-Schwingung auf: $1156 - 2 \times 72 + 18 = 1030 \text{ cm}^{-1}$, beobachtet wurden 1029 cm^{-1} . Da hier zwei Wasserstoffatome vorhanden sind, ist hier wahrscheinlich infolge der wechselseitigen Störung ein positiver Betrag von 18 cm^{-1} zu rechnen; denn mit einem negativen Wert, wie im Phenol, kommen wir zu einer recht beträchtlichen Abweichung.

Nach Aufstellung dieser Hypothese kam mir das Werk von Kohlrausch in die Hände, in welchem er nach brieflicher Mitteilung von Bobino im Pinen eine Rotation von zwei Wasserstoffatomen annimmt. So ist unsere Theorie auch von anderer Seite bestätigt worden.

Die genannten Energien weisen aber nicht in allen Substanzen genau den gleichen Wert auf, so ist z. B. die berechnete Größe im Benzol: $h\nu = 1.55 \times 10^{-14}$ Erg (Raman-Linien beobachtet von Söderqvist⁷⁾: 3046.9, 3061.3, 3162.9 und 3184.8 cm^{-1}), aber im substituierten Toluol erscheint wieder genau der Wert von $h\nu = 1.40 \times 10^{-14}$ Erg (Id. Linien: 2981.2 und 3053.7 cm^{-1}) neben einer Größe, in welcher wahrscheinlich infolge Anwesenheit der Methylgruppe noch andere Momente eine Rolle spielen (2981.2 und 2919.6 cm^{-1}). Eine weitere, sehr einfache, dem Benzol analoge Verbindung ist das Pyridin mit den Linien 1029 und 1155 cm^{-1} neben 1220 cm^{-1} . Vielleicht gehört hier die Linie 1220 cm^{-1} nicht zur Konfiguration A.

Von Mark und Wierl⁸⁾ ist neuerdings für den Abstand der C-Atome in der aromatischen Bindung durch Beugung von Elektronen an einem Dampfstrahl von Benzol der Wert von 1.4 Å festgestellt worden.

Auch der Abstand der aliphatischen Kohlenstoff-Doppelbindung (Momente) ist jetzt von Stuart⁹⁾ mit Hilfe der Dipolmomente im Dichlor-äthylen (*cis*- und *trans*-Verbindung) bestimmt worden: Der C=C-Cl-Winkel beträgt 125°, der Cl-C-H-Winkel 110°; der Abstand C-Cl ist 1.8 Å, C-H: 1.1 Å und C=C: 1.4 Å. Auffallend ist, daß der Energie-Unterschied zwischen der *cis*- und der *trans*-Verbindung den Wert 7.9×10^{-14} Erg aufweist; dieselbe Größenordnung ist auch bei unseren Substanzen zu finden. Unsere Zahlen repräsentieren also nahezu unvermischte Rotations-Energien mit Dreh-Impuls, da die reinen Vibrationen viel kleinere Werte beanspruchen würden.

Das Zusammentreffen von *para*- und *ortho*-Rotation drängt uns die wichtige Tatsache auf, daß möglicherweise die *ortho-para*-lenkenden Einflüsse der negativen Substituenten von Holleman und Vorländer den Kombinations-Raman-Frequenzen mit *ortho*- und *para*-Wasserstoff-Rotationen zuzuschreiben sind. In diesem Fall würden in *meta*-substituierten Derivaten Schwingungen auftreten müssen mit Energien zwischen 1.40×10^{-14} und 2.80×10^{-14} Erg, also mit Frequenz-Unterschieden zwischen 70 und 140 cm^{-1} . Dies scheint in der Tat mit unseren Beobachtungen übereinzustimmen: Benzol-sulfonsäure z. B. erzeugt die folgenden beiden Frequenzen: 1128 und 1038 cm^{-1} , mit einer Differenz von 90 cm^{-1} ; dieser Unterschied stimmt zwar nicht genau mit dem berechneten Wert überein, er liegt jedoch zwischen 70 und 140 cm^{-1} . Schreiben wir die Ursache dieser lenkenden Einflüsse von Substituenten kombinierten Raman-Frequenzen zu, so drängt sich zunächst die Frage auf, wodurch eine *meta*- und wodurch eine *ortho-para*-Frequenz entsteht. In diesen Fällen würde die Richtung der einfachen Rotation im Substituenten für eine Kombinations-Schwingung ausschlaggebend sein.

In der Tat ist die Valenz-Anordnung in den positiven Substituenten im allgemeinen unähnlich der in den negativen. Betrachten wir die positiven Gruppen NO₂, SO₃H, CHO, COOH, CN, NH₃X usw. näher, so bemerken wir, daß hier die Valenzen des gebundenen Atoms im allgemeinen gedreht sind infolge Anwesenheit einer doppelten oder dreifachen Bindung: H-C=O,

C-N, O=N=O usw.

⁷⁾ J. Söderqvist, Ztschr. Physik 59, 446 [1930].

⁸⁾ H. Mark u. R. Wierl, Ztschr. Elektrochem. 36, 675 [1930].

⁹⁾ H. A. Stuart, Physikal. Ztschr. 32, 793 [1931].

Erkennen wir dieser einfachen Rotation im Sinne von Goudsmit und Uhlenbeck¹⁰⁾ einen Drehimpuls-Vektor l zu, so muß die Lage dieses Vektors im Substituenten und Benzol-Wasserstoff für eine Kombinations-Frequenz nahezu parallel sein. Die Richtung dieses Bahnimpuls-Vektors in Beziehung zu den Seiten des Benzolringes bestimmt, ob eine *meta*- oder eine *ortho*-*para*-Substitution eintreten wird. Die Lage des Vektors ist z. B. in den positiven Gruppen $C\equiv N$ und $C\equiv Cl_3$ dieselbe wie in der Carboxyl- und Aldehydgruppe, so daß hier die *meta*-Wasserstoff-Rotation angeregt wird.

Merkwürdig ist das Verhalten am Stickstoffatom: Sind zwei freie Valenzen vorhanden, die beide z. B. an ein Wasserstoffatom gebunden sind, wie im Anilin, so tritt die normale Kombinations-Frequenz auf, wie im Toluol und Phenol. Sind aber die zwei übrig bleibenden Valenzen des Stickstoffatoms besetzt, ist also das Stickstoff 5-wertig geworden, so dreht sich der (resultierende) Vektor um einen bestimmten Winkel α , wodurch nun das *meta*-Wasserstoffatom (Elektron) angeregt wird. Die Nitrogruppe ist also dementsprechend *meta*-lenkend, da die Rotation der beiden Sauerstoffatome ungefähr parallel zu der Ebene der *meta*-Wasserstoff-Rotation liegt.

Diese Hypothese kann an folgendem Beispiel verdeutlicht werden, bei welchem die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe durch zwei Methylgruppen ersetzt sind: *N*-Dimethyl-anilin bildet beim Bromieren in schwach mit Wasser verdünntem Eisessig hauptsächlich das *para*-Brom-dimethylanilin¹¹⁾. Binden wir die in Wasser freiwerdende Säure, indem wir eine Dimethyl-anilin-Emulsion z. B. in Sodalösung chlorieren, so entstehen ungefähr gleiche Mengen von *ortho*- und *para*-Chlor-dimethylanilin¹²⁾. Besetzen wir nun auch die beiden anderen Valenzen des Stickstoffatoms, z. B. mit einer Methylgruppe durch Überführung des Dimethyl-anilin-Bromhydrats mit Hilfe von Dimethylsulfat in die Trimethyl-ammoniumbromid-Verbindung $C_6H_5.N(CH_3)_3Br$, so bildet sich beim Bromieren jetzt das *meta*-Brom-dimethylanilin¹³⁾ durch die Lenkung des Valenzrotations-Vektors l im Substituenten.

Wir finden also, daß auch hier bei einem genaueren Studium des Raman-Effektes der Kohlenstoff-Doppelbindung unerwartete Resultate auftreten. Möglicherweise werden später in harmonischer Ergänzung die vorläufig rein physikalischen Anwendungen des Raman-Effektes auf spezielle Einzelfälle von Konstitutions-Einflüssen der Kohlenstoff-Doppelbindung und des Benzol-Sechsringes¹⁴⁾ auch im chemischen Sinne einleuchtend erweitert werden können. Dadurch würde es möglich werden, neue zutreffende Deutungen für früher dunkle Punkte in der Chemie zu finden und das ganze Gebäude der organischen Strukturlehre hierdurch immer fester zu fundieren.

Haag, 27. Januar 1932.

¹⁰⁾ S. Goudsmit u. G. E. Uhlenbeck, Ztschr. Physik **85**, 618 [1925].

¹¹⁾ K. Fries, A. **346**, 187 [1906]. ¹²⁾ D. Tischtschenko, C. **1928**, II 767.

¹³⁾ D. Vorländer, B. **52**, 263, 274 usw. [1919].

¹⁴⁾ Bezügl. moderner Benzol-Theorien vergl. z. B. E. Hückel, Ztschr. Physik **70**, 204, **72**, 310 [1931].