

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 11. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 171–194 — 2. November

---

## K. W. F. Kohlrusch: Raman-Effekt und organische Chemie.

[Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf der auswärtigen Tagung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 18. September 1938 anlässlich der 95. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Stuttgart; eingegangen am 23. September 1938.]

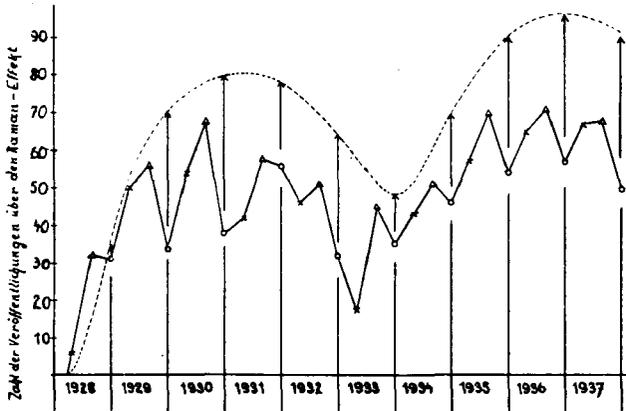
### 1) Einleitung.

Der Raman-Effekt feiert heuer sein 10-jähriges Jubiläum. Im März 1928 meldete C. V. Raman die Entdeckung des von A. Smekal schon vier Jahre früher vorausgesagten optischen Effektes der englischen Zeitschrift „Nature“; wenige Monate später war nach mustergültiger experimenteller Analyse alles Wesentliche und Grundsätzliche durch Raman und seine Schüler (K. S. Krishnan, S. Venkateswaran) ausgearbeitet. Man kann demnach sagen, daß die neue Methode etwa im Sommer 1928, also genau vor 10 Jahren, der Öffentlichkeit übergeben wurde.

Der Raman-Effekt ermöglicht es bekanntlich, das „Schwingungsspektrum“ der Moleküle, d. i. der Inbegriff aller Frequenzen, die zu den verschiedenen Schwingungsformen des molekulären Gebildes gehören, in einer experimentell viel einfacheren, genaueren und in den Ergebnissen leichter lesbaren Art zu ermitteln, als dies bisher mit Hilfe anderer Methoden, insbesondere mit Hilfe der ultraroten Absorption möglich war. Da das Schwingungsspektrum eine eindeutige Auswirkung des räumlichen und dynamischen Aufbaues der Moleküle ist und somit zu hoffen war, daß auch umgekehrt aus dem ermittelten Spektrum qualitative und quantitative Rückschlüsse auf den Bau und die elastische Festigkeit der schwingenden Gebilde zu ziehen seien, war das Interesse der Physiker und Chemiker an dieser neuen Methode der Molekül-Forschung groß. Der Ertrag des entwickelten wissenschaftlichen Fleißes, zunächst nur gemessen an der Zahl der einschlägigen Veröffentlichungen, ist als Funktion der Zeit in Abbild. 1 dargestellt.

Es ergibt sich aus einer Gesamtsumme von rund 1500 Veröffentlichungen der stattliche Durchschnitt von 150 je Jahr bzw. 3 je Woche. Die in der Kurve erkennbare kurze (jährliche) Periode ist durch die Auswirkung der sommerlichen Feriemonate bedingt, die die Zahl der im dritten Trimester fertiggestellten Arbeiten herabdrückt. Von größerem Interesse ist die säkulare

Periode (gestrichelte Kurve), die für die Entwicklung eines Forschungsgebietes charakteristisch sein dürfte. Erst ein mächtiger Anstieg mit einem Maximum um 1931: Typisches „Arbeiten in die Breite“, Massenbeobachtung an den vielen käuflichen, leicht zugänglichen und im Raman-Effekt „gutmütigen“ Substanzen. Dann erfolgt eine Verlangsamung des Arbeitstempos. Die Materialbeschaffung wird teurer und schwieriger, die noch zu bearbeitenden Moleküle werden widerspenstiger (hochschmelzend, lichtempfindlich, unbeständig, fluorescent). Gleichzeitig vertiefen sich die Probleme, und zur Entscheidung von so heiklen Fragen wie etwa nach der „freien Drehbarkeit“, nach der „Ringspannung“, nach komplizierten Tautomerie-Erscheinungen



Abbild. 1. Als Ordinate ist mit den Zeichen  $\times$ ,  $\Delta$ ,  $\circ$  die Zahl der im ersten ( $\times$ ), zweiten ( $\Delta$ ), dritten ( $\circ$ ) Trimester jedes Jahres zur Veröffentlichung eingereichten Arbeiten eingetragen. Die gestrichelt verbundenen Pfeilspitzen geben die halbe Gesamtzahl der jährlich eingereichten Arbeiten an.

oder nach konstitutiven Einflüssen müssen ohne Rücksicht auf Mühe und Kosten seltene, häufig nur unvollkommen beschriebene Substanzen in langwieriger präparativer Arbeit hergestellt werden. Parallel damit erfolgt auf dem absteigenden Ast eine Umstellung auf ein merklich verbessertes Beobachten, das dann die Grundlage für den späteren Wiederanstieg der Kurve abgibt: Dank der Placzek-Cabannesschen Polarisierbarkeits-Theorie, der Entdeckung des H-Isotopes und dem Ausbau der Modell-Theorien wächst das Verständnis für die Einzelheiten des Spektrums, wachsen aber auch die Anforderungen an das Experiment: Die Qualität der Spektren muß erhöht, Polarisations-Apparaturen müssen eingerichtet, Mikromethoden und Krystallpulver-Apparaturen ersonnen werden. Alles dies wirkt sich dann in dem neuerlichen Anstieg der Arbeitskurve aus, wobei zum Unterschied gegen früher in den einzelnen Veröffentlichungen das Hauptgewicht auf der Diskussion liegt.

In treffenden Worten beschreibt W. Hückel (theoretische Grundlagen d. organ. Chemie) diesen Werdegang der physikalischen Methoden der Chemie; zur ersten Hälfte der Kurve gehören die Sätze: „Man gewinnt die für die Anwendung der physikalischen Methoden wertvollen Beziehungen zunächst rein erfahrungsmäßig durch Beobachtung der physikalischen Eigenschaften von Verbindungen mit auf chemischem Wege sicher ermittelter

Struktur. Dadurch ergibt sich ein umfangreiches Material von Erfahrungstatsachen, das man für Einzelfälle, in denen die chemische Methodik versagt, zur Entscheidung heranziehen kann.“ Zur zweiten Hälfte der Kurve gehört das Forschungsstadium, in welchem sich die Methode allmählich von der führenden Hand der Chemie frei zu machen sucht; dazu sagt Hückel: „Konstitutionsbeweise dieser Art sind aber nur Analogie-Beweise, deren Sicherheit durch ein umfangreiches Beobachtungs-Material gewährleistet wird. Ihre Überzeugungskraft gewinnt außerordentlich, wenn man die ihnen zu Grunde liegenden Zusammenhänge zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften theoretisch verstehen kann. Ein solches theoretisches Verständnis ist unbedingt erforderlich, wenn es sich um Strukturfragen handelt, die auf chemischem Wege nicht eindeutig entschieden werden können, oder wenn nur wenige Analogiefälle bekannt sind.“

Man wird auch in den folgenden Ausführungen, in denen versucht werden soll, an Hand von passenden Beispielen die Verwendbarkeit der „Methode der Schwingungs-Spektren“ für Probleme der organischen Chemie darzutun, immer wieder das Ineinandergreifen der den beiden Entwicklungs-Stufen entsprechenden Verfahren beobachten können: Einerseits den auf Interpolation rein empirisch gewonnener Gesetzmäßigkeiten beruhenden Analogieschluß, andererseits den Versuch, durch Übertragung von quantitativen Modell-Betrachtungen auf die Verhältnisse im Molekül ein wenigstens halbquantitatives theoretisches Verständnis zu erzielen.

## 2) Orientierung im Schwingungs-Spektrum; Grundbegriffe.

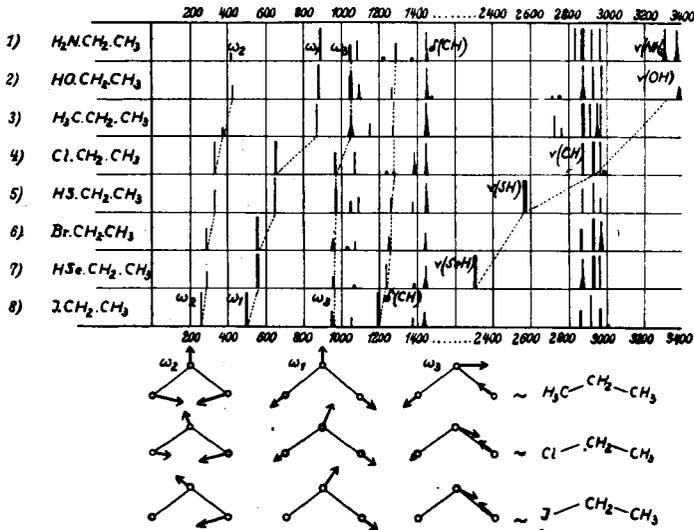
Solange das Molekül nur aus zwei Atomen mit den Massen  $m_1$ ,  $m_2$  besteht, liegen die Verhältnisse überaus einfach und unproblematisch. Man weiß, daß das Gebilde schwingungsfähig ist, also sind die Massen „quasi-elastisch“ aneinander gebunden; das heißt, daß bei Veränderung der Atomdistanz um die (kleine!) Strecke  $x$  eine stets rück-treibende Kraft  $P = f \times x$  entsteht, die der „Elongation“  $x$  proportional ist. Die elementare Mechanik lehrt, daß die zugehörige Frequenz im Modell:

$$\begin{array}{c} \square \text{---} \text{---} \text{---} \square \\ m_1 \quad f \quad m_2 \end{array} \text{ gegeben ist durch } \omega_0 = \sqrt{f/\mu} \text{ mit } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$\mu$  heißt die „reduzierte“ Masse,  $f$  die „Federkraft“; letztere mißt die elastische Festigkeit der Bindung. Wird  $f$  in Dyn/cm,  $m$  in Atomgewichtseinheiten gemessen, dann muß noch ein Reduktionsfaktor eingeführt werden, damit die Frequenz  $\omega$  (wie üblich) in  $\text{cm}^{-1}$  erhalten wird.  $\omega_0$  wird als „Eigenfrequenz“ der Bindung bezeichnet.

Sowie aber drei oder mehr Atome, d. h. zwei oder mehr Bindungen mit gleichen oder verschiedenen Eigenfrequenzen  $\omega_0$  zum schwingungsfähigen Molekül vereinigt werden, dann werden die Verhältnisse wesentlich schwieriger. Werden  $n$  Atome mit ihren  $3n$  äußeren Freiheitsgraden zu einem Molekül mit nur mehr 6 äußeren Freiheitsgraden (3 Rotationen, 3 Translationen) vereinigt, dann bleiben  $3n - 6$  Bewegungsmöglichkeiten („innere“ Freiheitsgrade) über, bei denen das Gebilde sich weder dreht noch fortschreitend bewegt, bei denen es also nur mehr schwingen kann. Das heißt, es gibt  $3n - 6$  Schwingungsformen mit im allgemeinen ebensoviel verschiedenen Frequenzen.

Daher hat z. B. ein für organisch-chemische Begriffe so überaus einfaches Molekül wie etwa Äthylchlorid  $C_2H_5.Cl$  bereits  $3 \times 8 - 6 = 18$  Schwingungsformen und dementsprechend ein schon ziemlich kompliziertes Viel-Linien-Spektrum. Einigermaßen vereinfacht werden die Verhältnisse dadurch, daß die dabei zusammentretenden 7 Bindungen recht verschiedener Art sind und daher verschiedene Eigenfrequenzen besitzen. Die fünf H-Atome sind mindestens 12-mal leichter als die Atome der „Kette“ C.C.Cl; die CH-Bindungen haben daher eine größere Eigenfrequenz als die C—C und C—Cl-Bindung. Man erinnert sich an ein Schulexperiment, bei dem gezeigt wird, daß ein schweres, langsam schwingendes Pendel sich nur wenig darum kümmert, ob man ihm unten an kurzem Faden noch ein leichtes Kügelchen anhängt und dieses nun seine schnellen Schwingungen machen oder es ohne diese nur



Abbild. 2. Raman-Spektren der Äthylderivate. Von etwa 1050 bis  $3400\text{ cm}^{-1}$  Bereich der Deformations- $(\delta)$ - und Valenz- $(\nu)$ -Frequenzen der CH, NH, OH, SH, SeH-Bindungen. Unter  $1050\text{ cm}^{-1}$  der Bereich der Frequenzen  $\omega$  der Kette X.C.C. Unten: Schwingungsformen der Dreierketten C.C.C., Cl.C.C., J.C.C.

an den langsamen Bewegungen des Haupt-Pendels teilnehmen läßt: Das letztere benimmt sich im wesentlichen so, wie wenn sein Schwerpunkt ein klein wenig nach abwärts gerückt wäre. Für die erste Orientierung im Spektrum z. B. des Äthylchlorides ist es dementsprechend eine nützliche Näherung, wenn man das Gesamtspektrum als eine Superposition aus „Kettenspektrum“ und „CH-Spektrum“ auffaßt. Auch die Erkennung dieser beiden Teilspektren ist in vielen Fällen (nicht in allen!) leicht möglich, wenn man, so wie z. B. in Abbild. 2, Spektren von R.X mit variiertem X miteinander vergleicht. Erstens sind die CH-Frequenzen bei den höheren  $\omega$ -Werten zu suchen, zweitens werden sie im allgemeinen (wiederum nicht immer) gegen die Variation des X in der Kette unempfindlicher sein als die Kettenfrequenzen selbst. Kann man überdies in einfachen Fällen alle H-Atome durch D-Atome ersetzen, so wird es nun das Kettenspektrum sein, das wenig empfindlich gegen diese Substitution ist.

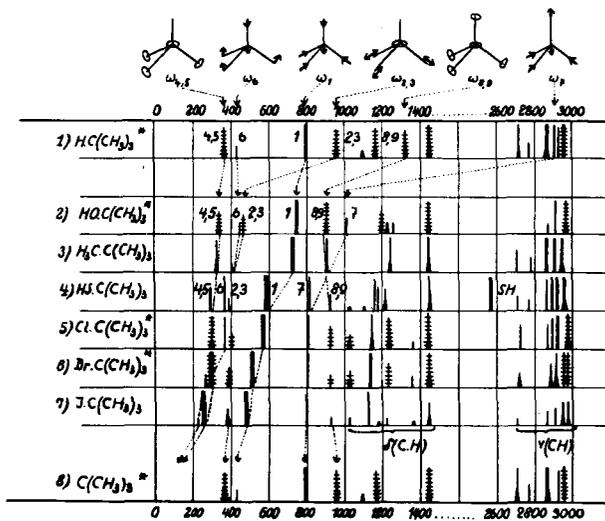
Nach der absoluten Höhe und nach der X-Empfindlichkeit kann man also in Abbild. 2 den Bereich unter 1050 als den der Ketten-, den Bereich über 1050 als den der XH-Frequenzen feststellen. Beide Bereiche kann man noch unterteilen: Unterhalb  $500\text{ cm}^{-1}$ , bzw. zwischen 1050 und  $1500\text{ cm}^{-1}$  liegen die sog. „Deformations-Frequenzen“, zwischen 500 und 1050 bzw. oberhalb  $1500\text{ cm}^{-1}$  liegen die sog. „Valenzfrequenzen“ der Kette bzw. der CH-Bindungen. Deformationsschwingungen sind solche, bei denen so wie bei  $\omega_2$  in Abbild. 2 vorwiegend der Valenzwinkel deformiert, das heißt die Bindung auf Biegung beansprucht wird; Valenzschwingungen sind solche, bei denen, so wie bei  $\omega_1$  und  $\omega_3$ , die Bindung vorwiegend auf Dehnung oder Druck beansprucht wird. Erstere sind im allgemeinen (nicht immer!, z. B. nicht bei Ringformen) von niedrigerer Frequenz, da der Widerstand gegen eine Winkeldeformation viel (rund 10-mal) kleiner ist als der Widerstand gegen eine Änderung der Atomtfernung in der Valenzrichtung.

Man beachte ferner die folgende auffallende Erscheinung, die für die qualitative Verwertung der Ketten-Spektren von besonderer Wichtigkeit ist. Erstens: In den 3 ersten Spektren der Abbild. 2 ist die Variation von X von nur sehr geringem Einfluß auf das Kettenspektrum; daraus folgt der Satz: „Für das Kettenspektrum sind die Gruppen OH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> in mechanischer Hinsicht nahezu gleichwertig.“ Dieser Satz hat sich bei so vielen verschiedenartigen Molekül-Konfigurationen als richtig erwiesen, daß man, wenn er einmal nicht zutrifft, mit ziemlicher Sicherheit auf eine mit der Substitution von C durch O oder N verbundene Strukturänderung schließen kann. Zweitens: In den 5 unteren Spektren (Masse von X groß gegen Masse von C, bzw. Eigenfrequenz  $\omega_0$  der Bindung C.X klein gegen die der Bindung C.C) variiert zwar  $\omega_2$  und  $\omega_1$  bei Variation von X, nicht aber (oder nur sehr wenig)  $\omega_3$ , das in allen diesen Fällen nahezu denselben Frequenzwert hat wie die C.C-Kette in Äthan H<sub>3</sub>C.CH<sub>3</sub>, nämlich  $\sim 990\text{ cm}^{-1}$ . Daraus folgt der wichtige, auch theoretisch ableit- und verallgemeinerbare Satz: Ist die Eigenfrequenz  $\omega_0$  (X.C) klein gegen die Eigenfrequenzen  $\omega_0$  (C.C) der Kohlenstoffkette, dann setzen sich die Valenzfrequenzen des Systems X.R zusammen aus den nahezu ungestörten Valenzfrequenzen (hier nur die Äthanfrequenz  $\omega_3$ ) der Kette im Paraffin HR und aus Valenzfrequenzen (hier nur  $\omega_1$ ), die von den Eigenschaften der C.X-Bindungen abhängen. Diese  $\omega$  (C.X)-Frequenzen werden, da sie die Art der Substitution und damit das ganze Paraffin-Derivat charakterisieren, „charakteristische Frequenzen“ genannt. An den für das Modell X.C.C berechneten Schwingungsformen der Abbild. 2 erkennt man auch, wie diese „spektrale Superposition“ von  $\omega$  (C.X) und  $\omega$  (C.C) im vorliegenden Fall zu Stande kommt: Beim Übergang von X = CH<sub>3</sub> nach X = J dreht sich bei  $\omega_1$  und  $\omega_3$  die Bewegungsrichtung der Mittelmasse im Uhrzeigersinn derart, daß für X = CH<sub>3</sub> die beiden Bindungen gleichartig, für X = J dagegen ungleichartig beansprucht werden: Bei  $\omega_1$  vorwiegend die C.X, bei  $\omega_3$  vorwiegend die C—C-Bindung.

### 3) Die charakteristischen Frequenzen.

Das Auftreten charakteristischer Frequenzen, an denen man sofort das Vorhandensein gewisser Bindungen in einer organischen Substanz erkennt, ist, wie schon gesagt, eine für die Verwertung der Schwingungs-Spektren so wesentliche Erscheinung, daß Tatsache und Mechanismus zunächst noch an einem zweiten Beispiel, an den tertiär-Butylderivaten besprochen seien.

Wird beim Übergang von  $\text{H.C}(\text{CH}_3)_3$  nach  $\text{HO.C}(\text{CH}_3)_3$  das leichte H-Atom durch die schwere HO-Gruppe ersetzt, dann werden die ursprünglichen CH-Frequenzen  $\omega_7$  und  $\omega_{8,9}$  zu Kettenfrequenzen und rücken in das Gebiet um  $1000\text{ cm}^{-1}$ ; dabei ändern sich, wie man am Modell nachrechnen kann, die Schwingungsformen ganz wesentlich, so daß Deformations-Schwingungen zu Valenzschwingungen ( $\omega_{8,9}$ ) werden können und umgekehrt ( $\omega_{2,3}$ ). Beim



Abbild. 3. Raman-Spektren von tertiär. Butyl-Derivaten. Oben die Schwingungsformen für das Isobutan-Modell  $\text{HCM}_3$ , bei dem die Methylgruppe  $\text{M} = \text{CH}_3$  als einheitliche Masse 15 gedacht ist.  $\omega_7$  und  $\omega_{8,9}$  gehören zur  $\nu(\text{CH})$ - und  $\delta(\text{CH})$ -Schwingung dieses Modelles; die restlichen Frequenzen zur Kette  $\text{CM}_3$ . Frequenzen mit Doppelindex gehören zu „entarteten“ Schwingungen, bei denen zwei verschiedene Normal-schwingungen gleiche Frequenz haben. Nr. 8: Fiktives Spektrum des Radikals  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Substanzen, für die Polarisations-Messungen vorliegen, sind mit \* bezeichnet; quer-gestrichelte Linien sind depolarisiert.

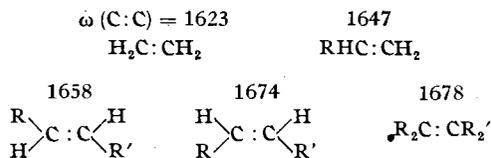
Die „charakteristische“ Frequenz  $\omega_1$  darf aber nicht etwa mit der Eigenfrequenz  $\omega_0$  (C.X) identifiziert werden; dies sowie die Tatsache, daß  $\omega_7$  und  $\omega_{8,9}$  nahe gleich den Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_{2,3}$  im Isobutan sind (d. i. also, wie schon oben gesagt, die Superposition der charakteristischen Valenz-Frequenz über das Valenz-Spektrum der nicht substituierten C.C-Kette), ergibt sich durch folgende einfache Überlegung: Man denke sich die Masse von X immer schwerer, die Federkraft  $f$  (C.X) immer lockerer werdend; schließlich gelangt man zu dem Fall, daß die Seitenkette  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an eine starre Wand mit einer unendlich schwachen Feder gebunden ist. Von dieser Bindung „spürt“ das Radikal nichts mehr und schwingt so, wie wenn es frei wäre. Daß das Ketten-Spektrum dann nahe dasselbe sein muß wie das des Isobutans, bei dem nur das leichte H-Atom zusätzlich vorhanden ist, liegt auf der Hand. Daher gehen beim Übergang von Nr. 7 zum Radikal-spektrum erstens drei Frequenzen (eine einfache  $\omega_6$ , eine entartete  $\omega_{4,5}$ ) gegen Null, weil die Eigenfrequenzen  $\omega_0$  (CX) der Bindung C.X für  $\text{M} = \infty$

weiteren Übergang zu  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  tritt Symmetrie-Erhöhung von  $\text{C}_{3v}$  auf  $\text{T}_d$  (Tetraeder) ein; dabei entarten (werden notwendig frequenzgleich)  $\omega_{8,9}$  mit  $\omega_7$  und  $\omega_{2,3}$  mit  $\omega_6$ . Wird im weiteren der Substituent X schwer gegen  $\text{CH}_3$  (Beispiel Nr. 4—7), die Eigenfrequenz  $\omega_0$  (C.X) also kleingegen die Eigenfrequenz  $\omega_0$  (C.C) der anderen Bindungen, dann tritt wieder der Fall ein, daß von den Valenzfrequenzen ein Teil, nämlich  $\omega_7$  und  $\omega_{8,9}$ , von X nahe unabhängig wird und nur die X-empfindliche „charakteristische“ Valenzfrequenz  $\omega_1$  über die Veränderungen im Molekül berichtet.

und  $f = 0$  unendlich klein werden müssen; zweitens gehen alle übrigen Frequenzen in die des Isobutans über, wobei jedoch, da sein Spektrum genau genommen zum Radikal  $C(CH_3)_3$  gehört, die CH-Frequenzen  $\omega_8, 9$  und  $\omega_7$  fehlen müssen. Die charakteristische Valenzfrequenz  $\omega_1$  geht aber bei diesem fiktiven Übergang zu  $M = \infty$  und  $f = 0$  nicht nach Null, so wie es die Eigenfrequenzen  $\omega_0$  (C.X) tun müßten; vielmehr wird sie zur Deformationsfrequenz  $\omega_6$  des Radikalspektrums.

Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn die Eigenfrequenz des Substituenten wesentlich höher ist als die der C.C-Kette, wie dies z. B. bei den CH, OH, NH, SH, C:O, C:N- u. s. f. Bindungen der Fall ist. In Tafel 1a und 1b sind charakteristische Valenzfrequenzen für Substituenten mit Einfach- und Mehrfach-Bindung zusammengestellt. Daß dabei für zusammengesetzte Substituenten mehrere Valenzfrequenzen (z. B. in  $NO_2$  deren zwei) auftreten, ist zu erwarten; auf den unerwarteten Umstand, daß auch für die Bindung C-Halogen meistens mehr als nur eine charakteristische Frequenz angegeben ist, wird im nächsten Abschnitt zurückgekommen werden.

Bei den mehrwertigen Gruppen der Tafel 1, z. B. bei der zweiwertigen Carbonyl- oder gar der 4-wertigen C:C-Gruppe, liegen die Verhältnisse merklich verwickelter, da der charakteristische Frequenz-Wert nun von zwei bzw. vier Substituenten abhängt. So sieht man aus Tafel 1b, daß die CO-Frequenz erstens ein wenig von der Verzweigung der Seitenkette abhängt und daß sie zweitens im Methylketon bei 1710, im Aldehyd bei 1720, im Ester bei 1735, im Säurechlorid bei 1795 liegt. Aber gerade dies ermöglicht umgekehrt die aus dem Spektrum ablesbare Entscheidung, mit welcher Sorte von Carbonyl-Gruppe man es zu tun hat. Ähnlich kann man aus dem Frequenzwert der C:C-Bindung in einem Olefin mit einiger Sicherheit darauf zurückschließen, welche der Konfigurationen:



vorliegt. Daß dies für eine Struktur-Untersuchung unter Umständen von entscheidendem Wert sein kann, liegt auf der Hand. So hat sich auch die französische Schule (Bourguel, Dupont) bei ihrer Bearbeitung der Terpene weitgehend von der stets parallel mit der chemischen Behandlung laufenden spektralen Identifizierung der Fraktionen leiten lassen.

Man beachte ferner (Zeile 13, 14 von Tafel 1b) die ebenfalls für die Struktur-Ermittlung so wichtige Empfindlichkeit der Doppelbindungs-Frequenzen gegen Konjugation. Ausnahmslos tritt nach den bisherigen Erfahrungen in allen Fällen, bei denen gesicherte Konjugation zwischen C:C- oder aromatischen Bindungen einerseits und C:C, C:O,  $NO_2$ -Bindungen andererseits vorliegt, bei den letzteren sowohl eine starke Frequenzerniedrigung als eine kräftige Intensitäts-Erhöhung der charakteristischen Frequenzen ein; letztere ist meist so ausgesprochen, daß schon der bloße Anblick des Streuspektrums genügt, um Konjugation festzustellen. (Vergl. w. u. Abschnitt 5.)

In den folgenden Abschnitten soll an Hand einiger ausgewählter Beispiele gezeigt werden, wie das im vorhergehenden angedeutete Lesen und Auslegen

Tafel 1a. Charakteristische Frequenzen von Einfach-Bindungen.

X =	$\omega$ (S.H)	SH $\omega$ (C.S)	Cl $\omega$ (C.Cl)	Br $\omega$ (C.Br)	J $\omega$ (C.J)	$\text{NH}_2$ $\omega$ (N.H)
1) $\text{H}_3\text{C.X}$	2572 (10)	703 (10)	709 (10)	595 (16)	523 (16)	3315 (4)
2) $\text{H}_3\text{C.H}_2\text{C.X}$	2570 (10)	657 (8)	656 (10)	560 (10)	500 (14)	3310 (5)
3) $n\text{H}_5\text{C}_3.\text{H}_2\text{C.X}$	2575 (8)	730 (1)	647 (8)	565 (8)	504 (6)	3320 (3)
4) $n\text{H}_7\text{C}_5.\text{H}_2\text{C.X}$	2574 (10)	656 (6)	722 (4)	561 (12)	587 (10)	3371 (3)
5) $i\text{H}_7\text{C}_5.\text{H}_2\text{C.X}$	2573 (8)	668 (3)	726 (10)	619 (6)	596 (10)	3416 (3)
6) $n\text{H}_9\text{C}_7.\text{H}_2\text{C.X}$	2573 (8)	652 (4)	722 (4)	564 (10)	504 (8)	3320 (2)
7) $i\text{H}_9\text{C}_7.\text{H}_2\text{C.X}$	2571 (8)	658 (5)	722 (4)	563 (8)	509 (5)	3317 (3)
8) $n\text{H}_{11}\text{C}_9.\text{H}_2\text{C.X}$	2580	708	651 (7)	564	505 (10)	3308 (4)
9) sek. $\text{H}_5\text{C}_3.\text{HC.X}$	2567 (3)	626 (8)	612 (8)	537 (15)	489 (8)	3355 (1)
10) sek. $\text{H}_7\text{C}_5.\text{HC.X}$	2568 (8)	617 (6)	672 (4)	533 (12)	572 (5)	3321 (1)
11) tert. $\text{H}_5\text{C}_3.\text{C.X}$	2570 (10)	587 (10)	570 (10)	515 (10)	484 (10)	3364 (0)
12) tert. $\text{H}_{11}\text{C}_9.\text{C.X}$	2571 (3)	575 (10)	560 (8)	510 (10)	484 (10)	3317 (3)

Tafel 1b. Charakteristische Frequenzen von Mehrfach-Bindungen.

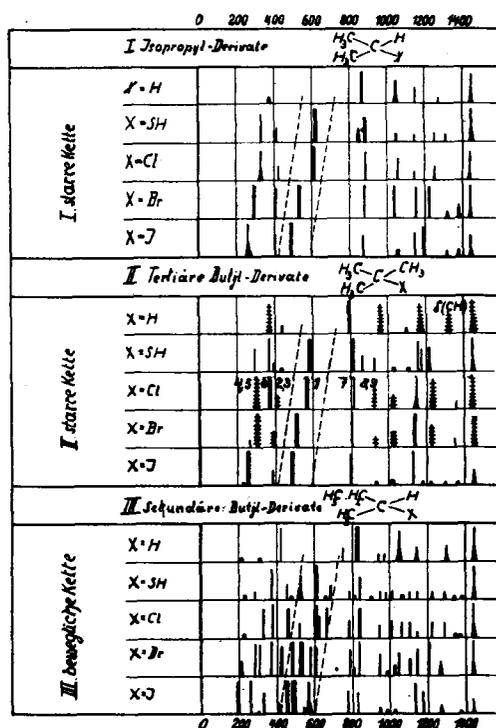
X =	$\text{CO.CH}_3$ $\omega$ (C.O)	$\text{CO.H}$ $\omega$ (C.O)	$\text{CO.OR}$ $\omega$ (C.O)	$\text{CO.Cl}$ $\omega$ (C.O)	$\text{O.NO}_2$ $\omega$ (N.O)	$\text{NO}_2$ $\omega$ (N.O)	$\text{HC.CH}_3$ $\omega$ (C.C)	C:CH $\omega$ (C:C)	C:N $\omega$ (C:N)
1) $\text{H}_3\text{C.X}$	1706 (5b)	1715 (3b)	1736 (3b)	1798 (4b)	1276 (8)	1630 (3b)	1647 (6)	2126 (5)	2249 (6)
2) $\text{H}_3\text{C.H}_2\text{C.X}$	1711 (3b)	1722 (3b)	1734 (3b)	1786 (3b)	1272 (5)	1622 (3b)	1642 (6)	2243 (6)	2243 (6)
3) $n\text{H}_5\text{C}_3.\text{H}_2\text{C.X}$	1710 (3b)	1718 (5b)	1734 (3b)	1791 (2b)	1274 (10)	1625 (4)	1642 (5)	2118 (5)	2244 (10)
4) $n\text{H}_7\text{C}_5.\text{H}_2\text{C.X}$	1709 (3b)	1717 (3b)	1733 (3b)	1792 (3b)	1274 (10)	1624 (5)	1642 (5)	2119 (5)	2240 (5)
5) $i\text{H}_7\text{C}_5.\text{H}_2\text{C.X}$	1709 (4b)	1717 (6b)	1732 (3b)	1799 (1/2)	1274 (8)	1626 (4)	1642 (5)	2240 (8)	2240 (8)
6) $n\text{H}_9\text{C}_7.\text{H}_2\text{C.X}$	1709 (3b)	1720 (1b)	1738 (2b)	1794 (2b)	1285 (10)	1640 (5)	1642 (5)	2119 (5)	2242 (4)
7) $i\text{H}_9\text{C}_7.\text{H}_2\text{C.X}$	1714 (3b)	1720 (3b)	1738 (2b)	1792 (1b)	1284 (3)	1635 (0)	1642 (5)	2242 (6)	2242 (6)
8) $n\text{H}_{11}\text{C}_9.\text{H}_2\text{C.X}$	1710 (4b)	1721 (3b)	1737 (2b)	1792 (1b)	1283 (6)	1640 (3)	1642 (5)	2119 (5)	2244 (3)
9) sek. $\text{H}_5\text{C}_3.\text{HC.X}$	1709 (4b)	1721 (3b)	1733 (3b)	1803 (1b)			1641 (5)	2119 (10)	2242 (6)
10) sek. $\text{H}_7\text{C}_5.\text{HC.X}$	1708 (3b)	1718 (3b)	1728 (3b)	1788 (2b)			1641 (5)	2119 (10)	2242 (6)
11) tert. $\text{H}_5\text{C}_3.\text{C.X}$	1702 (4b)	1721 (2b)	1729 (3b)	1774 (2b)			1632 (20)	2121 (5)	2224 (10)
12) tert. $\text{H}_{11}\text{C}_9.\text{C.X}$	1701 (4b)	1725 (3b)	1728 (2b)	1790 (1b)			1634 (10)	2121 (5)	2224 (10)
13) arom. $\text{H}_5\text{C}_3.\text{X}$	1678 (12)	1696 (15)	1718 (10)	1768 (11)					
14) $\text{H}_2\text{C:CH.X}$	1668 (14)	1685 (17)	1715 (8)	1761 (7)					

der Schwingungs-Spektren es ermöglicht, Beiträge zur Lösung oder mindestens Förderung von manchmal grundlegenden Strukturproblemen der organischen Chemie zu liefern.

#### 4) Die Rotations-Isomerie.

(Die Verbindungen, deren Isomerie auf Einschränkung der freien Verdrehbarkeit einer einfachen Atombindung beruht, nennt R. Kuhn „Atrop“-Isomere.)

In Abbild 4 sind die schon von Abbild. 3 her bekannten Spektren der tertiär-Butylderivate (Feld II) jenen der Isopropyl- (Feld I) und sekundär-Butylderivate (Feld III) gegenübergestellt. Wieder weisen die Spektren der substituierten Ketten dieselben C.C-Valenzfrequenzen auf wie die der nicht substituierten Kette (in der jeweils 1. Zeile) zuzüglich der innerhalb der gestrichelten Eingrenzung zu suchenden charakteristischen C.X-Valenzfrequenzen. Während aber in diesem Intervall in Feld I und II nur jeweils eine Linie liegt, findet man in Feld III ihrer drei bis vier. Dieser Unterschied ist um so auffälliger, als es sich in II und III um Stellungen-Isomere mit gleicher Zahl von Atomen bzw. Kettengliedern handelt, und beide Molekül-Arten aus denen des Feldes I durch Einführung einer Methylgruppe das eine Mal am sekundären, das andere Mal am primären C-Atom entstehen. Dieser spektrale Unterschied kann auch nicht auf den Unterschied in der Symmetrie zurückgeführt werden; denn denkt man sich diesen etwa dadurch aufgehoben, daß in den höhersymmetrischen ( $C_{3v}$ ) tertiär-Butylderivaten ein H-Atom durch D substituiert würde, dann würden nur die Linien  $\omega_{4,5}$ ;  $\omega_{2,3}$ ;  $\omega_{8,9}$  aufspalten, nicht aber die im interessierenden Intervall gelegenen nicht-entarteten Frequenzen  $\omega_1$ . Die Erhöhung der Zahl der charakteristischen Valenzfrequenzen in Feld III kann nur darauf zurückgeführt werden, daß mehr als eine einzige Molekülform realisiert ist. In der Tat sind

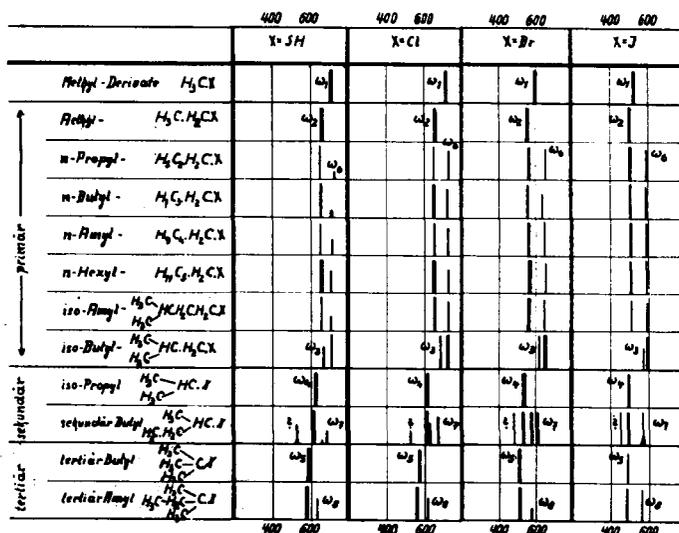


Abbild. 4. Raman-Spektren von I Isopropyl-, II tertiär-Butyl-, III sekundär-Butylderivaten. Nur bei den Molekülen von Feld III kann die Verdrehbarkeit um eine Einfachbindung zu verschiedenen Raumformen der Kette führen. Dementsprechend starke Vermehrung der „charakteristischen C.X-Valenzfrequenzen“ in dem durch schiefe Strichelung eingegrenzten Intervall.

Atom durch D substituiert würde, dann würden nur die Linien  $\omega_{4,5}$ ;  $\omega_{2,3}$ ;  $\omega_{8,9}$  aufspalten, nicht aber die im interessierenden Intervall gelegenen nicht-entarteten Frequenzen  $\omega_1$ . Die Erhöhung der Zahl der charakteristischen Valenzfrequenzen in Feld III kann nur darauf zurückgeführt werden, daß mehr als eine einzige Molekülform realisiert ist. In der Tat sind

in Abbild. 4 die sek. Butylderivate die einzigen Moleküle, bei denen die Verdrehbarkeit um die C—CH<sub>2</sub>-Einfachbindung zu räumlich verschiedenen Kettenformen führen kann.

Dieser überraschende Befund bestätigte sich zunächst bei allen bisher bearbeiteten mit X = SH, Cl, Br, J monosubstituierten Paraffinderivaten R.X. In Abbild. 5 sind die charakteristischen C.X-Valenzfrequenzen zusammengestellt. In jeder der 4 Reihen tritt eine Erhöhung der Zahl dieser Frequenzen stets und nur dann auf, wenn die sog. freie Drehbarkeit zu neuen Raumformen der Kette führen kann; diese Bedingung ist somit notwendig und hinreichend. Demnach zeigen die Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, tertiär-Butylderivate nur je eine CX-Valenzfrequenz, weil ihren Ketten nur eine einzige Raumform zukommen kann. Auch für die bei der Vermehrung der Linien bemerkbaren Einzelheiten (z. B. die ausnahmslos auftretende Umkehrung des Intensitäts-Verhältnisses der C.X-Linien bei den Isobutylderivaten, u. a. m.) läßt sich ein guter Sinn finden, wenn man ein passendes, aber einheitliches Prinzip für die Auswahl der wirklich realisierbaren unter den unendlich viel möglichen Raumformen einführt. Doch soll auf solche Einzelheiten an einem einfacheren, daher theoretisch leichter zugänglichen und überdies experimentell besonders gut durchgearbeiteten Fall eingegangen werden. Es sind dies die 1.2-Dihalogen-Äthane X.H<sub>2</sub>C—CH<sub>2</sub>.X; die Diskussion ihrer Spektren ist gleichzeitig ein Beispiel für die der „Methode der Schwingungs-Spektren“ eigentümliche, von der Führung durch die Chemie unabhängige Schlußweise.



Abbild. 5. Zusammenstellung der bei den Paraffinderivaten R.X (mit X = SH, Cl, Br, J) im Raman-Spektrum auftretenden charakteristischen CX-Valenzfrequenzen.

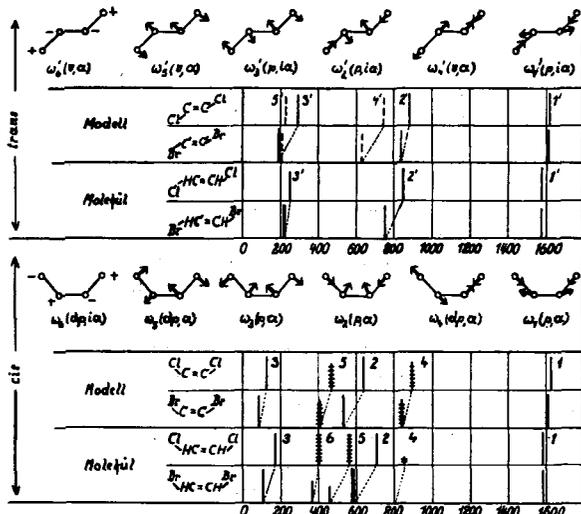
Zuerst seien kurz die Spektren des 1.2-halogenierten Äthylens ClHC:CHCl betrachtet, das sind Moleküle, bei denen bekanntlich die Aufhebung der Drehbarkeit und die Existenz zweier stereoisomerer Formen, der *cis*- und *trans*-Form, postuliert wird. In der Tat gibt es ja jeweils zwei Molekülsorten,

die z. B. durch Siedepunkt und Dipolmoment unterscheiden. Sind dies nun zwei ebene Gebilde, dann müssen ihre Ketten erstens angebbare, in Abbild. 6 schematisch skizzierte Schwingungsformen ausführen; diese Formen gehorchen zweitens, da die molekulare Symmetrie vorgegeben ist, gewissen Auswahlregeln, und man kann voraussagen, welche der zugehörigen Frequenzen im Raman-Effekt verboten (längsgestrichelte Linien) bzw. erlaubt und polarisiert oder depolarisiert (quergestrichelte Linien) sein müssen. Drittens kann man die Höhe dieser Frequenzen wenigstens ungefähr vorausberechnen und erhält so den in Abbild. 6 in den mit „Modell“ bezeichneten Feldern eingetragenen Spektral-Typus. Man sieht, die Erwartung ist für *trans* und *cis* recht verschieden, sowohl was die Auswahlregeln, als was die Frequenzverteilung angeht.

Den Erwartungs-Spektren sind die beobachteten unter Weglassung aller CH-Frequenzen, die aus Überschlagsrechnungen oder aus dem Vergleich mit den Spektren von XDC:CDX ermittelt wurden, gegenübergestellt. Man konstatiert die qualitativ vollkommene, quantitativ ungefähre Übereinstimmung in bezug auf Linienzahl, Linienverteilung und Auswahlvorschriften und kann ganz unabhängig von andern Erfahrungen die *cis*- und *trans*-Form

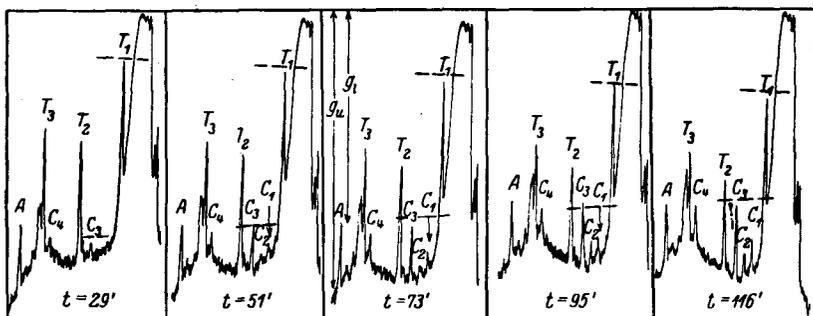
agnoszieren. Überdies hat man den experimentellen Beweis erhalten, daß die modellmäßige Vorausberechnung des Spektrums mindestens halbquantitativ zu korrekten Aussagen führt.

Als Übergang von der starren zur beweglichen (verdrehbaren) Viererkette kann man den Fall des Dibrom-Äthylens betrachten. Isoliert man z. B. dessen *trans*-Form, so stellt sich innerhalb weniger Stunden durch freiwillige Isomerisation ein Gleichgewichts-Gemisch von *trans-cis*-Formen ein. Benötigt man unter Verwendung lichtstarker Apparaturen nur einige (zwei) Minuten zur Aufnahme des Raman-Spektrums, so kann man die Isomerisation gewissermaßen filmen und an der Intensitäts-Abnahme (bzw. -Zunahme) der zur *trans*- (bzw. *cis*-) Form gehörigen Spektrallinien die Isomerisation zeitlich verfolgen und ihre (durch die Hg-Belichtung beeinflussten) Geschwindigkeitskonstanten quantitativ berechnen. Abbild. 7 zeigt einige Ausschnitte aus dem so hergestellten „Film“ bzw. aus den zugehörigen Photometerkurven.



Abbild. 6. Schematisierte Schwingungsformen sowie Erwartungs-Spektren für das Modell, verglichen mit den beobachteten Molekül-Spektren der *cis*- und *trans*-Kette von *symm.* Dichlor- und Dibrom-äthylen. Voll ausgezogene Linien werden polarisiert, quergestrichelte depolarisiert, längsgestrichelte verboten, entweder erwartet oder beobachtet.

Jedenfalls beweist der Versuch, daß beim Übergang von einer in die andere ebene Form keine unebene Zwischenformen durch längere Zeit realisiert sind; denn wäre dies der Fall, dann müßten entweder neue, weder zu *cis* noch zu *trans* gehörige Linien auftreten, oder es müßte mindestens Linien-Unschärfe bemerkbar sein. Beides ist nicht der Fall.



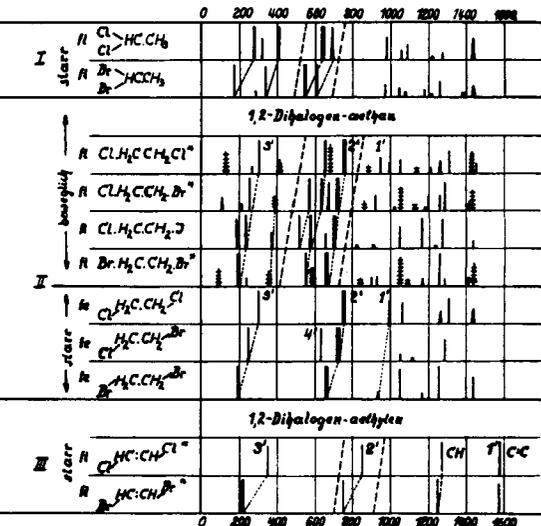
Abbild. 7. Photometerkurven von Raman-Aufnahmen an isomerisierenden Dibromäthylen. T- bzw. C-Linien gehören zur *trans*- bzw. *cis*-Form. Die eingezeichneten Querstriche dienen zur Blickführung für die Abnahme der T- bzw. Zunahme der C-Intensität. Zur Zeit  $t = 0$  wurde die *trans*-Form isoliert.

Geht man nun zu den Spektren der 1,2-Dihalogen-äthane (Abbild. 8, Feld II) über, deren Kette bei „freier“ Verdrehbarkeit unendlich viele Raumformen annehmen können sollte, so lassen sich aus den am flüssigen Zustand aufgenommenen Spektren folgende Feststellungen ablesen: 1) Beim Übergang von der starren Kette (Feld I) zur beweglichen Kette (Feld II) nimmt die Zahl der CX-Valenz-Frequenzen zu, obwohl sich an der Zahl der Kettenmitglieder nichts geändert hat; überdies wird ihr Intensitäts-Verhältnis temperaturempfindlich; Schluß auf das Vorliegen mehrerer Raumformen. 2) An der Schärfe und Breite der Linien hat sich dabei nichts geändert; Schluß auf das Vorliegen einer endlichen Anzahl von untereinander merklich verschiedenen Formen. Denn dieselbe Modellrechnung, die sich bei den Äthylen-Derivaten bewährt hat, verlangt auch bei den Äthan-Derivaten eine ähnliche Verschiedenheit der Spektren für die beiden extrem verschiedenen Formen (*cis* und *trans*). Wären alle möglichen Zwischenformen realisierbar, dann müßten an Stelle von Linien breite Bänder auftreten. Das heißt, die Drehbarkeit ist nicht „frei“, sondern ermöglicht nur die Einstellung ausgezeichneter, quasi-stabiler Raumformen, die nun zu bestimmen sind. 3) Es gibt „verbotene“ Schwingungen, denn beim Übergang vom Dichlor- oder Dibrom- zum Chlor-Brom- oder Chlor-Jod-Äthan wächst die Zahl der Valenzfrequenzen, obwohl sich nichts an der Zahl der Kettenglieder geändert hat, von 3 auf 4. Schluß auf das Vorliegen der *trans*-Form, die einzig mögliche Form der Viererkette, bei der (vergl. Abbild. 6) Raman-inaktive Schwingungen vorkommen. Die *trans*-Form allein könnte aber nicht die große Zahl der  $\omega$ (CX)-Frequenzen erklären. 4) Es gibt depolarisierte Valenzfrequenzen; auch diese wären nicht möglich, wenn die *trans*-Form allein vorhanden wäre. Daraus folgt, daß neben der *trans*-Form die ebene *cis*-Form realisiert sein muß, denn nur diese kann Anlaß zu depolarisierten Valenz-Frequenzen einer offenen Vierer-Kette geben.

Ergebnis: Die sog. „freie“ Drehbarkeit ermöglicht es der Kette, sich in verschiedene quasistabile Raumformen einzustellen; unter ihnen sind bei den Dihalogen-äthanen die ebene *cis*- und *trans*-Form sicher vorhanden. Noch andere Formen anzunehmen, dafür liegt keine Notwendigkeit vor. Die nähere Analyse der Spektren führt unter Berücksichtigung auch der ultraroten Absorptions-Spektren, der Polarisationsverhältnisse und der modellmäßigen Rechnungen dazu, die in Abbild. 8 mit 1', 2', 3' bezeichneten Linien

(vergl. auch Abbild. 6) der *trans*-Form zuzuordnen. Aus ihrer relativ höheren Intensität wird geschlossen, daß bei Zimmertemperatur mehr Moleküle in *trans*- als in *cis*-Form vorhanden sind, daß also erstere Form, wie zu erwarten, die energetisch niedrigere ist, und es Arbeit (Temperatur-Stöße) kostet, sie in die *cis*-Form überzuführen. Alle diese Folgerungen wurden durch die schönen Versuche japanischer Forscher (Mizushima, Morino usw.) bestätigt, die nachwiesen, daß in den festen symmetrischen Dihalogen-äthanen (vergl. Abbild. 8) alle Linien verschwinden bis auf die der energetisch bevorzugten *trans*-Form. So daß im Bereich der niederen Frequenzen derselbe Spektraltypus entsteht, wie er für die gleiche Form der starren *symm.* Dihalogen-äthylene (Abbild. 8, Feld III) beobachtet wurde.

Diese an den Alkylhaloiden Cl.R und an den Dihalogen-äthanen erhaltenen Ergebnisse, ferner weitere Versuche an den Alkylidenhaloiden Cl<sub>2</sub>R, an den 1.3-Dihalogen-propanen u. a. m. beweisen nach des Referenten Meinung eindeutig, daß im flüssigen Zustand — nur auf diesen bezieht sich vorläufig die Aussage — bei den „drehbaren Ketten“ mehrere ausgezeichnete Raumformen, Rotations- oder Atrop-Isomere, existieren. Bei den unverzweigten Vierer-Ketten sind es die ebenen *cis*- und *trans*-Formen.



Abbild. 8. Feld I: 1.1-Dihalogen-äthane; II: 1.2-Dihalogen-äthane im flüssigen und festen Zustand; III: *trans*-1.2-Dihalogen-äthylenen.

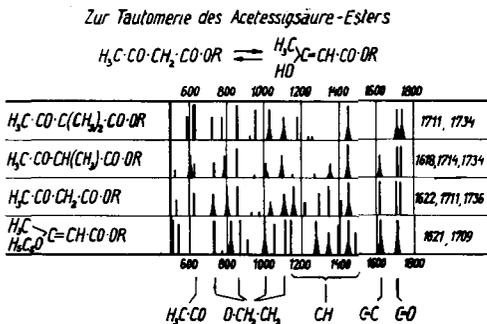
### 5) Tautomerie.

Bei der Untersuchung von Tautomeriefällen ist man, da es sich meist um vielatomige Moleküle und daher komplizierte und schwer lesbare Viel-Linien-Spektren handelt, derzeit noch darauf angewiesen, die einzig sicher deutbaren Linien, das sind die Doppelbindungs-Frequenzen, zu reinen Analogie-Schlüssen zu verwenden. Es sei dies am klassischen Tautomerie-Beispiel, am Acetessigester, durch Abbild. 9 erläutert.

Aus Tafel 1b liest man als Erwartung für die Frequenzwerte der Doppelbindungen ab:

für die Ketoform:  
 Keto-Gruppe  $\omega(\text{CO}) = 1710$ ; Carboxalkylgruppe  $\omega(\text{CO}) = 1735$ ,  
 für die Enolform:  
 [Äthylenbindung  $\omega(\text{C:C}) = 1621$ ]; Carboxalkylgruppe konjugiert  $\omega(\text{CO}) = 1715$

Für die Äthylenbindung in der Konfiguration  $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{matrix} \text{C:CH.CO}$  liefert Tafel 1b kein Beispiel; jedoch wird im Äthoxy-crotonsäure-ester (Nr. 4, Abbild. 9) der Wert 1621 gemessen. Die Erwartungswerte der ersten Zeile werden in der Tat im dimethylierten Acetessigester (Nr. 1, Abbild. 9) gefunden. Ein Nebeneinander aller dieser Frequenzen, nämlich 1621, 1715~1710, 1735, entsprechend dem Nebeneinander von Keto- und Enol-Form, wird in den



Abbild. 9. Raman-Spektren vom 1) dimethylierten, 2) monomethylierten, 3) nicht methylierten Acetessigester und von 4)  $\beta$ -Äthoxy-crotonsäure-ester. Nr. 1 und 4 sind fixierte nicht tautomerisierende Strukturen.

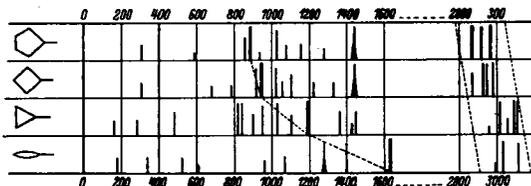
zur Tautomerie befähigten Molekülen Nr. 2 und 3 von Abbild. 9 beobachtet. Der spektrale Befund stimmt sonach in dieser Hinsicht mit jener Erwartung überein, die man auf Grund der chemischen Anschauung über die Struktur der beiden Tautomeren aussprechen kann. In anderer Hinsicht ergeben sich jedoch gewisse Schwierigkeiten, die noch viel deutlicher in jenen Fällen hervortreten, bei denen nicht so wie hier Konfigurationen vorliegen, in denen zwei CO-Frequenzen zufällig nahe den gleichen Wert haben: Bei Acetyl-aceton ist es die Enolform, bei  $\beta$ -Amino-crotonsäureester die Enaminform, bei  $\beta$ -Amino-äthyliden-aceton sind es Ketimid- und Enamin-Form, deren CO-Frequenzen eine viel zu geringe Intensität aufweisen. In allen Fällen kann zwar aus den Spektren auf das Vorhandensein von mehr als nur einer Molekülform geschlossen werden, doch ist es bisher nicht gelungen, solche Formen aufzuzeigen, die mit dem spektralen Befund restlos vereinbar sind. Vielleicht sind es „Scheerenbindungen“, die zu Ringformen mit noch wenig bekannten Eigenschaften führen. Trifft dies oder ähnliches zu, dann sind der Anwendbarkeit von Analogieschlüssen naturgemäß Grenzen gesetzt. Man muß sich dann vorläufig auf die vorsichtigen Aussagen beschränken, daß nach den Doppelbindungs-Frequenzen beurteilt bei Benzoyl-essigsäure-ester  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$ , Aceton-dicarbonsäure-ester  $\text{RO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$  und Diacet-bernsteinsäure-ester  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$  ebenfalls sicher mehr als nur eine Molekülform vorliegt, während dies bei geschmolzenem Dibenzoyl-methan  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  und Benzoyl-aceton  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  nicht mehr mit Bestimmtheit erschlossen werden kann. Trotz solcher Schwierigkeiten gibt es doch auch Fälle, bei denen das Spektrum etwas Neues zu erzählen weiß: Die Spektren von Dibenzylketon  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Acetonyl-aceton  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  und Hydracetyl-aceton

$H_3C.HC(OH).CH_2.CO.CH_3$  weisen entgegen aller Erwartung neben den normalen C:O- auch kräftige C:C-Frequenzen auf; auch diese Substanzen, die bisher als homogen bzw. als pseudomer angesehen wurden, sind somit tautomer.

### 6) Ringspannung.

Nach den Anschauungen der Chemie ist zur Bildung von Ringen mit einer Gliederzahl  $n \leq 5$  um so mehr Arbeit nötig, je stärker dabei die Valenzwinkel vom Normalwert des Tetraederwinkels abweichen. Solche Ringe werden als „gespannt“ bezeichnet; die Ringspannung nimmt somit zu, wenn die Ringgliederzahl von 5 an abnimmt. Mit  $n \geq 6$  bilden sich gewellte, ungespannte Ringe. Für den Spektroskopiker erhebt sich die Frage, ob und wie sich die „Spannung“ im Schwingungs-Spektrum äußert. Daß sich beim Übergang von der offenen Kette zum Ring das Spektrum ändert, ist, da es auf jede Konfigurationsänderung anspricht, selbstverständlich. Schwierig aber ist es zu entscheiden, was an diesen spektralen Änderungen auf dem Begriff der „Spannung“ zurückgeht.

Ohne auf die Einzelheiten der meist langwierigen und noch nicht restlos gesicherten Analyse der Eigentümlichkeiten von Ring-Spektren näher einzugehen, sei nur das derzeitige Ergebnis kurz zusammengefaßt (vergl. Abbild. 10): Die elastische Festigkeit der den Ring bildenden C:C und C:C-Bindungen scheint abzunehmen, während die Festigkeit der außen am Ring sitzenden Bindungen (CH-Bindungen der Methyl- oder Methingruppen, CO-Bindungen bei esocyclischen Ketonen) zunimmt. Eine völlig gesicherte Aussage läßt sich aber aus den Spektren über die Wirkung gespannter Ringe nach außen, und zwar über den konstitutiven Einfluß auf eine mit dem Ring konjugierte Doppelbindung machen. Diese Beeinflussung, die sich z. B. bei konjugierten CO-Gruppen in einer Lockerung der Festigkeit äußert, nimmt mit der Ringspannung bis zum Höchstwert im „Zweier-Ring“ zu, wie aus Tafel 2 an der Abnahme der CO-Frequenzen von Säure-estern und Säure-chloriden zu entnehmen ist.



Abbild. 10. Abgeleitete Spektren für die Radikale 1)  $C_5H_9$ , 2)  $C_4H_7$ , 3)  $C_3H_5$ , 4)  $C_2H_3$ . Die Frequenzwerte der zur Ring-Pulsation gehörigen, gestrichelt verbundenen Linien nehmen von 1 nach 2 nach 3 langsamer zu, als für ein ungespanntes Modell zu erwarten wäre; dafür die CH-Valenzfrequenzen um so schneller.

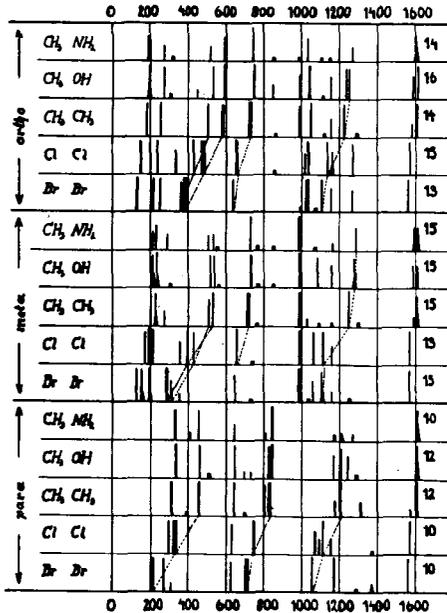
Tafel 2. C:O-Frequenz in Y.CO.R

R	Y					
—OCH <sub>3</sub>	1733	1728	1725	1723	1722	1718
—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1729	1726	1724	1720	1718	1718
—OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1726	1725	1725	1719	1720	1720
—OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1725	1722	1719	1716	1717	1717
—OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1722	1720	1716	1717	1714	1714
Mittel	1727	1724	1722	1719	1718	1718
—Cl	1803	1791	1789	1770	1752	1752

## 7) Benzolstruktur.

Das vielumstrittene Problem, welche Struktur dem aromatischen Grundkörper zuzuschreiben ist, hat in den letzten Jahren durch die Analyse der Schwingungsspektren eine eindeutige, abschließende Lösung gefunden. Benzol ist ein „ausgeglichener“ ebener Sechsering mit der hexagonalen Symmetrie  $D_{6h}$ .

Einen ganz einfachen und doch zwingenden Beweis hierfür kann man aus den Spektren der Di-Derivate des Benzols (Abbild. 11) ablesen; es handelt sich um Diderivate mit gleichem oder nahezu gleichem („mechanisch gleichwertigen“, vergl. Abschn. 2) Substituenten.



Abbild. 11. Raman-Spektren disubstituierter Benzole mit gleichem oder gleichwertigem Substituenten. Die zu inneren Schwingungen der Methylgruppe gehörigen Frequenzen 1370 und 1440 wurden der Vergleichbarkeit wegen nicht eingezeichnet.

Isomerie ausgeschlossen ist, nur auf Linienverbot zurückgehen. Die *para*-Derivate müssen daher höhere Symmetrie, und zwar, der ganzen Sachlage nach, die Symmetrie  $D_{2h}$  mit drei zueinander senkrechten Symmetrie-Ebenen haben. Dies aber ist nur möglich, wenn sämtliche C.C.-Abstände im Ring gleiche Größe, sämtliche Bindungen gleiche Stärke aufweisen.

Selbstverständlich läßt sich der Beweis wesentlich verschärfen durch Überprüfung aller Konsequenzen, die eine Symmetrie  $D_{6h}$  für die Auswahlregeln und die Frequenz-Verteilung sowohl im Spektrum des Benzols selbst als in denen aller seiner Derivate hat. Diese Prüfung, die übrigens noch nicht ganz abgeschlossen ist, spricht bisher eindeutig für das ausgeglichene

starke Verschiedenheit der Spektren für *ortho*-, *meta*- und *para*-Substitution verwiesen und daran die folgende Bemerkung geknüpft: Es wäre für den Spektroskopiker eine Aufgabe von wenigen Stunden, zu entscheiden, ob zum Beispiel eine als *p*-Xylol angegebene Substanz chemisch rein oder durch *m*- oder *o*-Xylol verunreinigt ist; dabei sind Verunreinigungen bis herab zu 1% noch unschwer feststellbar. Das ist etwas, was keine andere Methode der Raman-Spektroskopie so leicht nachmachen wird.

Nun betrachte man die rechts zu den Spektren hingeschriebenen Ziffern; sie geben die Zahl der Raman-Linien im Frequenzgebiet 0–1600 (also ausschließlich der um 3000 gelegenen CH-Valenzfrequenzen) an. Die *ortho*- und *meta*-Derivate weisen im Durchschnitt 15, die *para*-Derivate nur 11 Linien in diesem Bereich auf. Ein solcher Unterschied zwischen Isomeren kann, wenn Rotations-

Benzol, obwohl seine Bindungen sich in ihrer Wirkung nach außen (konstitutiver Einfluß, vergl. Zeile 13 und 14 von Tafel 1b) wie ungesättigte Bindungen verhalten.

#### 8) Schlußwort.

Es ist für den Berichterstatter einerseits ein unbehagliches Gefühl, wenn er, über einen Gegenstand berichtend, der gebotenen Kürze wegen nur einzelne Muster-Beispiele besprechen kann und nicht nur Hunderte von andern unerwähnt lassen, sondern auch ganze Problem-Kreise (Terpene, kondensierte Systeme, Heterocyclen, Mesomerien, Umlagerungs-Erscheinungen, Molekül-Verbindungen, Rolle der zwischenmolekularen Kräfte u. a. m.) übergehen muß. Hat aber der Berichterstatter selbst Anteil am Aufbau des referierten Forschungsgebietes, dann gewährt es ihm andererseits eine gewisse Befriedigung, wenn er sich außerstande erklären muß, angesichts der Fülle an Material mehr als nur einen winzigen Ausschnitt zu bringen. Dabei liegen noch die Verhältnisse so, daß in einer Unzahl von Fällen von der Verfolgung der immer wieder neu auftauchenden Einzelprobleme abgesehen werden mußte, um nicht mit Rücksicht auf die Begrenztheit der Arbeitskraft vom Hauptweg des Forschungs-Vorhabens abgedrängt zu werden, und daß man weiters von der Nachricht, die die Schwingungs-Spektren über den Aufbau des Moleküles geben, bisher erst einen kleinen Teil zu lesen und zu verwerten gelernt hat. Es ist sicher nur eine Frage der Zeit, daß sich der Umfang des Bearbeiteten wesentlich vergrößert und die Verwertungsmöglichkeit vervollkommenet haben wird. Es wird bald kein Gebiet der Strukturchemie mehr geben, bei dem die Methode der Schwingungsspektren nicht mitzureden hat; und vielleicht kommt auch bald die Zeit, wo der Begriff des schwingenden Moleküles und seines Spektrums so Gemeingut geworden und das Lesen der Spektren so leicht gemacht ist, daß jeder Chemiker von dieser technisch so einfachen Methode zur Charakterisierung der Molekül-Struktur ebenso selbstverständlich Gebrauch macht, wie er viel weniger aufschlußreiche Konstante wie etwa Siedepunkt, Schmelzpunkt, Refraktion zu bestimmen gewohnt ist.