

## 7. Josef Goubeau und Erika Köhler: Die Raman-Spektren von Monoalkylbenzolen und Monoalkylcyclohexanen.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

[(Eingegangen am 21. November 1941.)]

Um die Untersuchung von Kohlenwasserstoffgemischen mit Hilfe der Raman-Spektralanalyse<sup>1)</sup> auf gesicherter Grundlage durchführen zu können, ist die genaue Kenntnis der Spektren der reinen Kohlenwasserstoffe notwendig. Wir sind derzeit mit einer Zusammenstellung der Raman-Spektren aller Kohlenwasserstoffe, die in Betracht gezogen werden müssen, beschäftigt. Eine große Schwierigkeit dabei bildet die Reinheit der Präparate, da sich alle Verunreinigungen durch Isomere im Spektrum auswirken. Aus diesem Grunde sind Angaben der Literatur häufig unbrauchbar. Wir benutzen deshalb die Darstellung von Monoalkylbenzolen und Monoalkylcyclohexanen durch A. W. Schmidt und Mitarbeiter<sup>2) 3)</sup>, um die Spektren dieser Kohlenwasserstoffe aufzunehmen. Da die dabei aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten von allgemeinerem Interesse sind, so soll im folgenden darüber berichtet werden.

Die Aufnahmen erfolgten in der üblichen Weise. Die Streugefäße faßten 2 ccm. Von jedem Stoff wurde je eine Aufnahme mit e- (4358 ÅE.) und k-Filter (4047 ÅE.) und zwei Aufnahmen ohne Filter ausgeführt, deren Ergebnisse gemittelt wurden. Während alle Kohlenwasserstoffe mit kurzer Seitenkette (ungefähr bis C<sub>7</sub>) sehr klare Spektren mit geringem Untergrund lieferten, bereiteten die Stoffe mit längeren Seitenketten, besonders die Cyclohexanderivate, Schwierigkeiten, teilweise wegen Fluoreszenz, besonders aber wegen eines starken Tyndall-Effektes, der auch durch sehr sorgfältige Vorbereitung der Substanz nicht ganz zu beseitigen war. Da ähnliche Schwierigkeiten auch von anderen Autoren<sup>4)</sup> an langkettigen Molekülen beobachtet wurden, so muß dies in der besonderen Struktur dieser Flüssigkeiten begründet sein. Wir vermuten, daß infolge ausgeprägter Nahordnung Micellenbildung eingetreten ist, die einen Tyndall-Effekt auslöst<sup>5)</sup>. Die Spektren der Monoalkylbenzole sind in Tafel 1, die der Monoalkylcyclohexane in Tafel 3 zusammengestellt. Die Zuordnung der Frequenzen zu bestimmten Schwingungen des Benzolringes erfolgte nach K. W. F. Kohlrausch<sup>6)</sup> und Mitarbeitern<sup>7)</sup>. Nähere Einzelheiten über Darstellung und Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe sind den Arbeiten von A. W. Schmidt<sup>2) 3)</sup> zu entnehmen.

Ein Vergleich der Spektren aller Monoalkylbenzole zeigt als auffallendste Tatsache, daß einige charakteristische Frequenzen des monosubstituierten Benzolringes völlig unverändert in allen vorhanden sind. So zeigen die Linien 621, 1002, 1029, 1155 und 1604 cm<sup>-1</sup> vom Toluol bis zum Hexadecylbenzol eine mittlere Abweichung von  $\pm 1$  cm<sup>-1</sup> von obigen Werten. Auch 1202, 1581 und 3057 cm<sup>-1</sup> verhalten sich sehr ähnlich, nur weichen hier die Toluolwerte etwas stärker, 9, 5 bzw. 6 cm<sup>-1</sup>, von den Mittelwerten ab. Diese Schwin-

<sup>1)</sup> Vergl. J. Goubeau u. V. v. Schneider, *Angew. Chem.* **53**, 531 [1940], und A. v. Grosse, E. Y. Rosenbaum u. H. F. Jacobson, *Ind. engin. Chem., Analyt. Edit.* **12**, 191 [1941].

<sup>2)</sup> A. W. Schmidt, G. Hopp u. V. Schoeller, *B.* **72**, 1893 [1939].

<sup>3)</sup> A. W. Schmidt u. A. Grosser, *B.* **73**, 930 [1940].

<sup>4)</sup> U. a. E. J. Rosenbaum, *Journ. chem. Physics* **9**, 295 [1941].

<sup>5)</sup> Vergl. J. Goubeau u. L. Thaler, *Angew. Chem.* **54**, Beiheft **41** [1941].

<sup>6)</sup> *Physik. Ztschr.* **37**, 58 [1936].

<sup>7)</sup> L. Kahovec u. A. W. Reitz, *Monatsh. Chem.* **69**, 363 [1936].

Tafel 1.  
Raman-Spektren der Alkylbenzole mit Intensitätsangaben.

	Toluol <sup>(7)</sup>	Äthyl- benzol <sup>(8)</sup>	n-Propyl- benzol	n-Butyl- benzol	n-Amyl- benzol	n-Hexyl- benzol	n-Dodecyl- benzol	n-Hexadecyl- benzol
$\gamma$ .....	217 (5b)	159 (4) <sup>a)</sup>	222 (5) 269 (3)	227 (3)	168 (0) 248 (2)	233 (1)	171 (0) 210 (0) 252 (0)	224 (4) 272 (0)
$\omega_{10}$ .....	342 (1)	315 (5)	315 (5) 349 (0)	291 (3)			303 (0)	
K .....		489 (4)	487 (5)		405 (1)	345 (0)	344 (0)	
$\omega_1$ .....	522 (5)	557 (3)	586 (3)	512 (2) 580 (1)	511 (1) 572 (1)	516 (0) 592 (0)	492 (2)	404 (1) 502 (1)
$\omega_2$ .....	623 (4)	619 (9) 672 (2)	620 (7)	621 (4)	621 (4) 691 (1)	622 (3)	621 (4) 670 (2)	585 (1) 623 (4)
$\gamma(\text{CH})$ .....	730 (0)	743 (1)						
$\omega_4$ .....	784 (8)	767 (10)	743 (7) 788 (3)	743 (3) 780 (2)	752 (2)	749 (1) 782 (1)	744 (2)	745 (3)
K .....	811 (1/a) 842 (1)	842 (2)	802 (5) 816 (5) 839 (1) 859 (1)	815 (3) 838 (0) 873 (1)	808 (2) 843 (1)	814 (2) 848 (0)	807 (1) 845 (0)	807 (3) 831 (3)
$\omega_3$ .....	895 (1/a)	901 (1)	890 (5)	891 (1)	899 (1) 935 (0) 961 (0)	888 (1)	886 (1) 905 (0)	894 (2)
	980 (1/a) 991 (1/a)	965 (c)						
	1004 (10)	1000 (10)	1001 (10)	1002 (10)	1003 (10)	1000 (10)	1001 (8)	1003 (10)

$\omega_{11}$ .....	1029 (6)	1028 (8)	1031 (6)	1030 (5)	1030 (5)	1028 (3)	1030 (5)
$\delta(\text{CH})$ .....	1154 (2)	1093 (4)	1103 (4)	1113 (1)	1067 (1)	1072 (2)	1069 (4)
$\delta(\text{CH})$ .....	1182 (2)	1152 (6)	1156 (4)	1156 (2)	1076 (1)	1120 (1)	1085 (4)
$\omega_8$ .....	1210 (5)	1176 (1)	1200 (6)	1200 (4)	1118 (1)	1155 (1)	1124 (2)
K .....	1326 (4)	1285 (2)	1297 (1)	1302 (2)	1301 (5)	1301 (5)	1300 (9)
$\delta(\text{CH})$ .....	1379 (3)	1446 (7)	1444 (5)	1437 (4)	1444 (5)	1440 (7)	1442 (10)
$\omega_5$ .....	1500 (0)	1580 (4)	1580 (2)	1581 (2)	1580 (2)	1601 (6)	1582 (2)
$\omega_7, 8, 9$ .....	1586 (1)	1603 (10)	1604 (6)	1604 (5)	1603 (6)	2726 (1)	1603 (7)
$\gamma(\text{CH})$ .....	2731 (1/2)	2737 (1)	2730 (0)	2851 (8)	2851 (8)	2856 (10)	2852 (7)
$\omega_6$ .....	2919 (8b)	2914 (9)	2913 (9)	2924 (8)	2931 (8)	2926 (10)	2929 (10)
$\omega_4$ .....	2980 (4)	2965 (9)	2967 (4)	2958 (3)	2964 (4)	2962 (3)	3037 (2)
$\omega_3$ .....	3035 (4b)	3032 (9)	3043 (5)	3035 (3)	3035 (3)	3053 (8)	3059 (10)
$\omega_2$ .....	3070 (10)	3057 (10)	3060 (10)	3057 (9)	3057 (9)	3053 (10)	3059 (10)

<sup>8)</sup> Dargestellt aus Benzol und Äthylchlorid, gereinigt durch Fraktionieren.

<sup>9)</sup> Die in den Klammern angegebenen Zahlen sind die geschätzten Linienintensitäten.

gungen werden also durch die Länge der Seitenkette nicht beeinflusst, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Autoren an monosubstituierten Benzolderivaten<sup>7)</sup> und Phenyläthern<sup>10)</sup>, deren Ergebnisse den vorliegenden in Tafel 2 gegenübergestellt sind. Die Linie  $\omega_6 = 1202 \text{ cm}^{-1}$  wurde darin nicht aufgenommen, da sich diese bemerkenswerterweise bei den übrigen Benzolderivaten als stark abhängig von der Masse des Substituenten herausgestellt hatte. Die Kettenverlängerung wirkt sich bei dieser Schwingung also in keinerlei Weise wie eine Erhöhung der schwingenden Masse aus.

Tafel 2.

Mittelwerte und Intensitäten für die lagenkonstanten Linien des monosubstituierten Benzolrings nach

L. Kahovec u. A. W. Reitz <sup>7)</sup>		M. J. Murray u. F. F. Cleveland <sup>10)</sup>		dieser Arbeit		Gesamtmittel	
$\omega$	I	$\omega$	I	$\omega$	I	$\omega$	I
614	4	618	5	621	5	618	5
1001	11	1001	10	1002	10	1001	10
1024	6	1029	7	1029	7	1027	7
1157	4	1156	4	1155	4	1156	4
1178	3	1176	4	1179 <sup>11)</sup>	2	1178	3
1590	6	1588	6	1581	3	1585	5
		1604		1604	8	1604	7
3062	10	3058	9	3057	10	3059	10

Im Gegensatz zu diesen von der Länge der Seitenkette vollständig unbeeinflussten Linien besitzt  $\omega_4$  eine merkliche Abhängigkeit davon, die aber bei einer Verlängerung der Kette über 3 C-Atome hinaus ebenfalls aufhört, in Übereinstimmung mit vielen Beobachtungen an anderen Alkylderivaten<sup>12)</sup>. Unübersichtlich sind die Änderungen der niedersten Frequenzen  $\gamma$ ,  $\omega_{10}$  und  $\omega_1$ . Hier treten augenscheinlich bei der Kettenverlängerung Linienspalnungen auf. Trotzdem läßt  $\omega_1$  noch deutlich erkennen, daß auch hier die Verlängerung der Kette über 3 C-Atome hinaus keine starken Änderungen der Frequenzen mehr zur Folge hat. Bei  $\gamma$  und  $\omega_{10}$  sind die Verhältnisse deshalb so kompliziert, weil die Bereiche der beiden Linien ineinander fließen, und weil bei den höheren Alkylbenzolen Linienpaare wegen des diffusen Charakters der Linien nicht mehr getrennt beobachtet werden können. Offensichtlich spaltet auch  $\omega_{11}$  auf in 2 Komponenten, von denen sich die neue Komponente als eindeutig abhängig von der Länge der Kette erweist.

Neben diesen Frequenzen des monosubstituierten Benzolrings, die auch bei den längsten Seitenketten noch die stärksten Linien des Spektrums stellen, treten mit steigender Kettenlänge die Frequenzen der nicht verzweigten aliphatischen Kette in Erscheinung, die nach K. W. F. Kohlrausch<sup>13)</sup> bei 800—840, 890, 1300, 1450 und 2860—2960  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Besonders deutlich ist die starke Zunahme der Intensität von 1300  $\text{cm}^{-1}$  zu bemerken, so daß

<sup>10)</sup> M. J. Murray u. F. F. Cleveland, Journ. chem. Physics **9**, 129 [1941].

<sup>11)</sup> Die Linie 1179  $\text{cm}^{-1}$  wurde nur in 2 Kohlenwasserstoffen beobachtet; wahrscheinlich wird sie durch die beiden starken benachbarten Linien überdeckt (s. Tafel 1).

<sup>12)</sup> Vergl. K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. **22**, 161, 181, 196 [1934]; J. Goubeau, Ztschr. physik. Chem. [B] **36**, 45 [1937].

<sup>13)</sup> Der Smekal-Raman-Effekt, Erg.-Bd. 153, Verlag J. Springer, Berlin 1938.

Tafel 3.  
Raman-Spektren der Monoalkylcyclohexane mit Intensitätsangaben.

Methyl- cyclohexan	<i>n</i> -Butyl- cyclohexan	<i>n</i> -Heptyl- cyclohexan	<i>n</i> -Dodecyl- cyclohexan	<i>n</i> -Tetradecyl- cyclohexan
		134 (1)		
		164 (1)	150 (0)	
	226 (1)	207 (3)	215 (1)	
		252 (3)		
	276 (3)	289 (0)	284 (1)	
	352 (1)	333 (1)	339 (0)	
		382 (1)		
403 (2)		409 (1)		
445 (3)	443 (2)	444 (4)	445 (2)	444 (2)
	503 (0)	508 (1)	508 (0)	
544 (3)		530 (1)	555 (1)	
		659 (1)		
767 (6)	770 (3)	775 (1)		
	794 (2)	786 (6)	785 (6)	784 (3)
841 (4)	843 (2)	841 (4)	844 (3)	843 (1)
	893 (1)	890 (1)	895 (1)	887 (1)
961 (2)	941 (1)	922 (1)		
970 (4)		966 (1)		970 (2)
1032 (4)	1033 (6)	1032 (8)	1034 (6)	1030 (4)
1059 (1)				
1085 (2)	1079 (2)	1077 (4)	1083 (3)	1069 (2)
	1106 (1)	1119 (2)		
1161 (2)	1157 (3)	1153 (1)	1161 (1)	1174 (1)
1197 (1)	1185 (1)	1177 (1)		1206 (1)
1244 (2)				
1262 (4)	1261 (5)	1261 (5)	1264 (5)	1256 (3)
1303 (2)	1297 (3)	1301 (5)	1305 (8)	1297 (5)
1344 (4)	1347 (3)	1344 (3)	1353 (2)	1346 (1)
	1366 (2)	1361 (2)	1368 (1)	1370 (1)
1440 (5)				
1456 (5)	1444 (8)	1444 (10)	1445 (8)	1444 (7)
2661 (2)	2671 (1)	2666 (2)	2662 (0)	
2721 (1)	2734 (1)	2728 (2)	2720 (1)	
2850 (8)	2848 (10)	2847 (10)	2847 (10)	2849 (2)
2886 (4)	2892 (8)	2888 (9)	2887 (10)	
2807 (8)	2918 (10)			
2925 (8)	2931 (9)	2927 (10)	2931 (10)	2916 (0)

ihre Intensität direkt zur Bestimmung der Kettenlänge zu benutzen wäre. Alle diese Schwingungen der Kette sind in der Tafel 1 mit K bezeichnet. Gerade diese Kettenfrequenzen lassen erkennen, daß eine starke Isomerisierung der Seitenkette bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe nicht eingetreten ist.

Die Spektren der Monoalkylcyclohexane weisen gleichfalls eine Reihe lagenkonstanter Linien auf, die sich völlig mit den Befunden anderer Autoren<sup>14)</sup><sup>15)</sup><sup>16)</sup> für die Grundfrequenzen des monosubstituierten Cyclo-

<sup>14)</sup> M. Godchot, E. Canals u. G. Cauquil, *Compt. rend. Acad. Sciences* **194**, 176 [1932].

<sup>15)</sup> B. Grédy, Thèses Paris 1935.

<sup>16)</sup> K. W. F. Kohlrusch u. W. Stockmair, *Ztschr. physik. Chem. [B]* **31**, 382 [1936].

hexanringes decken. So zeigen die Linien 444, 780, 842, 1032, 1079, 1161, 1261, 1347 und  $1366\text{ cm}^{-1}$  eine mittlere Abweichung von  $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ . Darunter befindet sich auch die Linie  $780\text{ cm}^{-1}$ , die sich bei den übrigen Monocyclohexylderivaten als eindeutig abhängig von der Masse des Substituenten erwiesen hatte<sup>16)</sup>. Auch hier zeigt sich, daß die Verlängerung der Kette sich nicht als Erhöhung der schwingenden Masse auswirkt. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von K. W. F. Kohlrausch und W. Stockmair<sup>16)</sup> an Cyclohexylcyanid und Cyclohexylacetylen. Während bei den Benzolderivaten immerhin bei einigen Frequenzen eine systematische Abhängigkeit von der Länge der Seitenkette zu beobachten war, ist bei den Cyclohexanderivaten nichts ähnliches nachzuweisen. Auffallend für alle hier untersuchten Cyclohexanderivate ist das Fehlen der höchsten C—H-Frequenz bei  $2960\text{ cm}^{-1}$ , die sonst in allen *n*-Paraffinen als sehr starke Linie auftritt. In den Spektren von *n*-Butyl-, *n*-Heptyl- und *n*-Dodecylcyclohexan sind schwache Linien bei 621 und  $1000\text{ cm}^{-1}$  weggelassen, da sie den nichthydrierten Benzolderivaten angehören, die von der Darstellung her noch zu schätzungsweise 1% in den Proben enthalten waren. Vom Tetracyclodecylcyclohexan konnten wir nur noch eine unvollständige Aufnahme erzielen, vom Hexacyclodecylcyclohexan überhaupt keine mehr wegen zu starken Untergrundes. Das bei den Alkylbenzolen über die Kettenfrequenzen Gesagte gilt gleichermaßen für die Cyclohexanderivate.

Diese Gesetzmäßigkeiten in den Spektren der Monoalkylbenzole und Monoalkylcyclohexane sind für die Raman-Spektroskopie von größter Bedeutung. Sie erlauben die sichere Erkennung von monosubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen in beliebigen Kohlenwasserstoffgemischen, unabhängig von der Länge und Verzweigung der Seitenkette. Da die gleichen Gesetzmäßigkeiten auch für mehrfach substituierte Ringe gelten, wie im folgenden an einem Beispiel noch gezeigt werden kann, so gibt das Raman-Spektrum die sichere Möglichkeit, Ringe und ihre Substitutionsart in Kohlenwasserstoffgemischen zu erkennen und zu bestimmen. Der Nachweis wird durch die Stärke und Schärfe der lagenkonstanten Frequenzen der Ringssysteme sehr begünstigt. Es besteht durchaus die Möglichkeit, die Raman-Spektroskopie für die „Ringanalyse“ von Ölen<sup>17)</sup> zu benutzen. Die dabei auftretende größte Schwierigkeit ist die Erzielung sauberer Spektren, was ja für höhermolekulare Stoffe schwierig, aber nicht unmöglich ist.

Da uns noch zufälligerweise zwei weitere Proben von *n*-Propylbenzol zur Verfügung standen, so nahmen wir deren Spektren zur Kontrolle unserer Ergebnisse auf. Die erste Probe lieferte ein Spektrum, das in den starken Linien vollständig mit dem in Tafel 1 mitgeteilten übereinstimmte. Bei den schwachen Linien wurden 5 weitere Frequenzen gemessen, die sich mit den stärksten Linien des *o*-Äthyl-toluols deckten, so daß ein mit wenigen Prozenten *o*-Äthyl-toluol verunreinigtes *n*-Propylbenzol vorgelegen hat.<sup>1</sup> Die zweite Probe ergab folgendes Spektrum:

306 (3), 360 (1), 409 (1), 463 (0), 489 (2), [622 (1)], 645 (6), 711 (1), [748 (1)], 782 (0), 807 (7), 837 (7), 863 (1), 895 (1), 936 (1), [1004 (4)], [1035 (3)], 1097 (2), 1125 (0), [1159 (0)], 1183 (3), 1201 (7), 1340 (1), 1380 (2), 1446 (4), 1576 (1), 1615 (7), 2725 (1), 2864 (6), 2920 (9), 2959 (7), 3013 (5), 3032 (4), 3055 (8).

<sup>17)</sup> G. R. Schultze u. A.-C. Nicolas, Öl u. Kohle **37**, 617 [1941].

Ein Vergleich mit dem Spektrum des *n*-Propylbenzols in Tafel 1, das in den Hauptlinien vollständig mit dem Befund von L. Kahovec und A. W. Reitz<sup>7)</sup> übereinstimmt, und das sich zwanglos in die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten für Monoalkylbenzole einfügt, zeigt, daß diesem Präparat ein anderer aromatischer Kohlenwasserstoff zugrunde liegt, in dem ungefähr 10% *n*-Propylbenzol enthalten sind, da dessen stärkste Linien 622, 748, 1004, 1035, 1159  $\text{cm}^{-1}$  als schwache Linien auftreten. Auch *iso*-Propylbenzol liegt nicht vor, da dessen Spektrum bekannt ist<sup>7)</sup> und in Übereinstimmung mit allen hier untersuchten Monoalkylbenzolen deren charakteristische Frequenzen besitzt.

Nach den stärksten Linien 645, 807, 837 und 1615  $\text{cm}^{-1}$  handelt es sich um ein *p*-ständiges Disubstitutionsprodukt des Benzols, wofür diese Linien charakteristisch sind. Da wir vermuteten, daß *p*-Äthyl-toluol vorlag, so stellten wir uns dieses durch Clemmensen-Reduktion aus *p*-Methyl-acetophenon<sup>18)</sup> her. Zunächst nahmen wir das Raman-Spektrum des Ausgangsmaterials auf, um seine Reinheit zu prüfen:

*p*-Methyl-acetophenon (Präparat Schering-Kahlbaum, reinst, Sdp. 226.5°): 205 (4)\*, 269 (8), 350 (6), 404 (2)\*, 461 (3), 516 (1)\*, 644 (7), 673 (3), 714 (3), 802 (9), 812 (7), 957 (5), [993 (2)]\*, 1073 (10), 1184 (8), 1211 (8), 1264 (10), 1303 (2), 1379 (4), 1446 (2), 1507 (5), 1605 (10), 1683 (10), 2920 (8), 3060 (9).

Unser Befund stimmt in allen starken und mittleren Linien mit dem von L. Kahovec und J. Wagner<sup>19)</sup> sehr gut überein, während bei den schwachen Linien die mit \* bezeichneten neu gefunden wurden. Von diesen gehört wahrscheinlich 993  $\text{cm}^{-1}$  einer geringen Verunreinigung durch Acetophenon oder *m*-Methyl-acetophenon an.

Das daraus dargestellte *p*-Äthyl-toluol lieferte folgendes Spektrum:

*p*-Äthyl-toluol (Sdp.<sub>760</sub> 161.5—162.0°): 221 (7), 320 (4), 364 (5), 396 (3), 463 (7), 523 (1), 644 (9), 712 (1), 806 (10), 818 (10), 965 (4), 1061 (6), 1104 (2), 1183 (3), 1197 (10), 1322 (3), 1375 (7), 1447 (7), 1577 (0), 1613 (10), 2704 (2), 2731 (3), 2866 (7), 2928 (10), 2963 (8), 3013 (7), 3052 (10).

Es ist das charakteristische Spektrum einer *p*-Verbindung, in dem sich kein Anhaltspunkt für Verunreinigungen durch Äthylbenzol und *m*-Äthyl-toluol findet, mit deren Vorhandensein wegen der Verunreinigung des Ausgangsmaterials unter Umständen zu rechnen war. Ein Vergleich mit dem Spektrum des fraglichen Kohlenwasserstoffs lehrt, daß es sich nicht um *p*-Äthyl-toluol handelt. Dagegen beweist die Gegenüberstellung der Spektren, denen wir noch die Spektren von *p*-Xylol und Cymol anfügen könnten, daß es sich um ein *p*-Substitutionsprodukt handelt, da auch alle diese lagekonstante Frequenzen besitzen, die für den *p*-disubstituierten Benzolring charakteristisch sind, unabhängig von der Länge der Seitenkette. Aus dem Auftreten der Kettenfrequenzen 863, 895  $\text{cm}^{-1}$  darf auf längere Seitenketten des fraglichen Kohlenwasserstoffs geschlossen werden. Die Höhe der aufgespaltenen Schwingung  $\omega_{11}$  (Tafel 1) 1097  $\text{cm}^{-1}$  spricht für ein Di-*p-n*-propyl-benzol. Eine nachträgliche Kontrolle des Siedepunkts bestätigte diesen Befund. Nach diesem Beispiel kann das Raman-Spektrum sogar zur Aufklärung unbekannter Strukturen von Aromaten herangezogen werden.

<sup>18)</sup> O. L. Brady u. J. N. E. Day, Journ. chem. Soc. London 1934, 114.

<sup>19)</sup> Proceed. Indian Acad. Sciences 8, 323 [1938].

Hrn. Prof. Dr.-Ing. A. W. Schmidt, München, schulden wir Dank für die freundliche Überlassung der Proben. Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die apparative und der Max-Buchner-Forschungstiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### 8. Heinrich Bohnsack: Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle, II. Mitteil.: Über das Vorkommen des Hexen-(3)-ols-(1) im natürlichen Himbeerfruchtöl.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Firma Haarmann & Reimer, Holzminden.]  
(Eingegangen am 28. November 1941.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> berichtete ich unter anderem über das Vorkommen des Hexen-(3)-ols-(1) im Geraniumöl-Réunion. Dieser Alkohol wird in der Literatur<sup>2)</sup> vielfach als „Blätteralkohol“ bezeichnet, da er im Blätter-Extrakt der verschiedensten Bäume und Sträucher nachgewiesen wurde. Inzwischen ist es mir gelungen, diesen Alkohol — meines Wissens zum ersten Male — in einer Frucht nachzuweisen.

Verarbeitet wurde Himbeermuttersaft eigener Pressung, so daß einwandfreies Ausgangsmaterial vorlag: Durch erschöpfende Extraktion mit Äther und Absieden des Lösungsmittels wurde ein Himbeer-Extrakt gewonnen, der in einen mit Wasserdampf flüchtigen und einen nicht flüchtigen Anteil getrennt wurde.

Ersterer lieferte nach dem Aussälzen, Ausäthern und Absieden des Äthers das sogenannte Himbeerfruchtöl. Aus diesem konnten nach Entfernung der freien Säuren Äthylalkohol und Isobutylalkohol herausfraktioniert werden.

Die übrigen Alkohole, die aus dem Öl über die Phthalester isoliert wurden, bestanden hauptsächlich aus Isoamylalkohol.

In den etwas höher als Isoamylalkohol siedenden Anteilen konnte Hexen-(3)-ol-(1) vom Sdp.<sub>15</sub> 65—67° nachgewiesen werden.

Identifiziert wurde es durch sein  $\alpha$ -Naphthylurethan vom Schmp. 69—70°, das mit dem des Hexen-(3)-ols-(1) vom Schmp. 70—71° aus Pfefferminzöl<sup>3)</sup> keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Das Ergebnis der Oxydation mit Kaliumpermanganat waren Oxalsäure und Propionsäure, die durch das Amid identifiziert wurden.

Die Hydrierung führte zum *n*-Hexanol-(1) vom Sdp.<sub>12</sub> 59—61°.

Physikalische Eigenschaften des Hexen-(3)-ols-(1):

Aus Himbeerfruchtöl:  $d_{15}^{20}$  0.846, Sdp.<sub>15</sub> 65—67°, Schmp. des  $\alpha$ -Naphthylurethans 69—70°.

Aus Pfefferminzöl:  $d_{16}$  0.8508, Sdp. 156—157°, Sdp.<sub>9</sub> 55—56°, Schmp. des  $\alpha$ -Naphthylurethans 70—71°.

Somit ist der ungesättigte Alkohol einwandfrei als Hexen-(3)-ol-(1) identifiziert.

Das Hexen-(3)-ol-(1) wie auch seine Ester erinnern geruchlich stark an Isoamylalkohol und *n*-Hexanol-(1) sowie deren Ester, und sind für das Himbeer-Aroma ohne Bedeutung, zumal sie darin auch nur in äußerst geringer Menge vorhanden sind.

<sup>1)</sup> B. 74, 1575 [1941]; gleichzeitig erschien eine kurze Mitteilung über Hexen-(3)-ol-(1) von A. Rosenthal in der Dtsch. Parfüm.-Ztg. 14, 153—154 [1941].

<sup>2)</sup> Zusammenstellung der Literatur ebenda.

<sup>3)</sup> Walbaum, Journ. prakt. Chem. [2] 96, 245 [1917]; Walbaum u. Rosenthal, Ber. Schimmel 1929 Jubiläums-Ausg., S. 205.