

### 33. K. W. F. Kohlrausch und Hildegard Wittek: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XVIII. Mitteil.: Hexachlorbutadien und Okta-chlorcyclopenten.

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]  
(Eingegangen am 16. Januar 1942.)

Die beiden in der Überschrift genannten Stoffe wurden von der Donau-Chemie A.-G., Werk Brückl, zwecks weiterer Konstitutions-Aufklärung<sup>1)</sup> durch Bestimmung der ultravioletten Absorptions- und der Raman-Spektren zur Verfügung gestellt<sup>2)</sup>.

#### Beschreibung der Versuche.

a) Die von Fruhwirth<sup>1)</sup> als Hexachlorbutadien angesprochene Substanz mit der Bruttoformel  $C_4Cl_6$  wurde im Laboratorium Prof. Pestemers gereinigt; die uns übermittelte Probe erstarrte bei  $-15^\circ$ , siedete bei  $210-212^\circ$  (760 mm) und zeigte den Brechungsexponenten  $n_D^{20} \sim 1.5556$ . Sie wurde erstens in der Normal-Apparatur (kleine Dispersion, Pl. 3210, Erregung mit Filter,  $t = 14$  Stdn. und Pl. 3211, ohne Filter,  $t = 9$ ; Zahl der Streulinien:  $n = 44$ ), zweitens in der Zeiss-Apparatur mit großer Dispersion (Pl. A 81, mit Filter,  $t = 36$ ;  $n = 34$ ) und drittens in der Polarisations-Apparatur (Pl. 573,  $t = 48$ ; Pl. 574,  $t = 36$ ; Pl. 577,  $t = 20$ ; Pl. 578,  $t = 10$ ) spektroskopiert. Die Ergebnisse sind zahlenmäßig in Tafel 1 zusammengestellt. In ihr sind ebenso wie in der entsprechend angelegten Tafel 2 nach einer

Tafel 1.  
Hexachlorbutadien,  $C_4Cl_6$ .

Nr.	A	N	$i_\pi$	$i_\sigma$	$\rho_1$	$\rho_2$	$\rho_3$	$\rho_4$	$\bar{\rho}$	J
1	75 (6sb)	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2	125 (6b)	127 (9)	6	4	---	---	---	---	p?	---
3	174 (5b)	173 (8)	$4\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	(0.53)	(0.76)	(0.72)	---	(0.67)	(48)
4	197 (10)	196 (10)	8	$7\frac{1}{2}$	(0.56)	(0.72)	(0.63)	---	(0.64)	(88)
5	238 (9)	235 (10)	8	$3\frac{1}{2}$	0.25	0.33	0.29	---	0.29	72
6	284 (4s)	} 293 (10)	7	7	0.79	0.76	0.77	---	{ p dp }	64
7	295 (8)									
8	379 (7)									
9	389 (8)	} 381 (10b)	$7\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	0.71	0.69	0.73	---	{ p dp }	77
10	426 (15)	424 (14)	14	4	0.08	0.07	0.15	p	0.10	239
11	583 (2)	582 (6)	6	4	0.77	0.77	---	---	0.77	26
12	653 (6)	650 (7)	6	6	0.85	0.93	---	---	0.89	23
13	790 ( $\frac{1}{2}$ )	785 (3)	3	2	0.64	0.61	---	---	0.62	7
14	852 (3b)	848 (7)	6	6	0.79	0.83	---	---	0.81	18
15	940 ( $\frac{1}{2}$ )	932 (3)	2	0	p	p	---	---	p	4
16	982 ( $\frac{1}{2}$ )	978 (3)	2	0	(0.73)	(0.51)	---	---	(0.62)	(8)
17	1167 (10sb)	1166 (13b)	13	8	0.35	0.34	---	---	0.35	97
18	1560 (14sb)	1560 (14b)	14	13	[0.63]	[0.62]	[0.67]	[0.78]	0.88	152
19	1698 (15b)	1606 (15b)	16	13	p	p	0.11	0.23	0.17	422

<sup>1)</sup> Vergl. O. Fruhwirth, B. **74**, 1700 [1941].

<sup>2)</sup> Die ursprüngliche Absicht, die Ergebnisse beider Beobachtungsmethoden gemeinsam zu veröffentlichen, wurde aufgegeben, da infolge Einberufung Prof. M. Pestemers die Fertigstellung der Ultraviolettmessungen auf unbestimmte Zeit verschoben ist.

fortlaufenden Nummer zuerst die in den verschiedenen Apparaturen (Festkörper-Apparaturen, sowie solche (A) mit großer und solche (N) mit normaler Dispersion) gewonnenen Raman-Frequenzen eingetragen, dann unter  $i_\pi$  und  $i_\sigma$  die im  $\pi$ - und  $\sigma$ -Spektrum der Polarisationsaufnahme subjektiv geschätzten Intensitäten, hierauf die bei den Einzel-Aufnahmen gemessenen Depolarisationsfaktoren  $\rho_i$  und endlich der hieraus abgeleitete mittlere Polarisationszustand (p... polarisiert mit  $\rho < 0.7$ , dp... depolarisiert mit  $\rho \sim 0.7$ ) und das gemessene Intensitätsmittel  $I = \bar{i}_\pi + i_\sigma$ .

Zu Tafel 1 ist ergänzend zu bemerken: Linie 18, d. i. Hge — 1560, ist überdeckt von der hochpolarisierten Li: i Hgf — 1608; da sich in der verwendeten Apparatur die Intensitäten der von Hge und Hgf erregten Linien erfahrungsgemäß verhalten wie 100:6.6, so kann man den für Linie 18 gefundenen, gefälschten Wert  $\rho \sim 0.67$  in bekannter Weise korrigieren; man erhält  $\rho \sim 0.88$ , Linie 18 ist also sicher depolarisiert. Die  $\rho$ -Werte 0.77 und 0.71 der Linienpaare 6 + 7 und 8 + 9 sind mit großer Wahrscheinlichkeit entstanden durch Überlagerung einer polarisierten Linie geringerer über eine depolarisierte Linie größerer Intensität. — Die  $\rho$ -Werte der Linien 3 und 4 sind durch das an das blaue Triplett anschließende Kontinuum gestört.

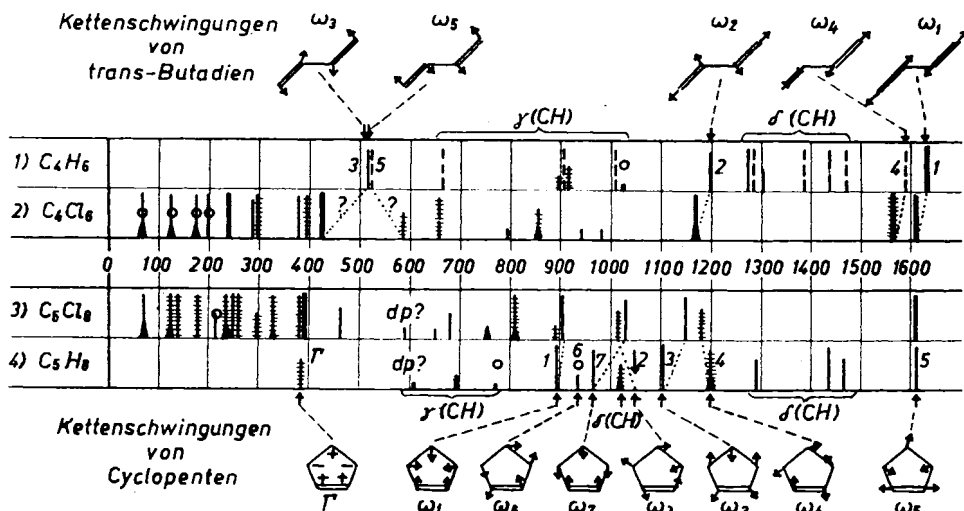
b) Der von Fruhwirth<sup>1)</sup> als Oktachlorcyclopenten angesehene Stoff mit der Bruttoformel  $C_5Cl_8$  wurde in einer mit dem Raman-Rohr verschmolzenen Apparatur 2-mal im Hochvak. (110—120° Luftbad-Temp., 0.03 mm Druck) destilliert, zuletzt in das Raman-Rohr, das dann im Vak. abgeschmolzen wurde. Die Aufnahmen erfolgten teils am festen, teils am geschmolzenen

Tafel 2.  
Oktachlorcyclopenten,  $C_5Cl_8$

Nr.	Fest	A	N	$i_\pi$	$i_\sigma$	$\rho_1$	$\rho_2$	$\bar{\rho}$	I
1	↑	75 (7sb)	88 (8)	7b	4b	[0.52]	[0.55]	p	108
2		124 (8b)	126 (10b)	6b	5b	[0.95]	[0.93]	dp	95
3		138 (6)		6	4	0.94	0.99	dp	
4		177 (8)	175 (10)					dp	54
5	verdeckt	212 (2)	210 (2)	—	—	—	—	?	—
6		235 (6b)	233 (9)	6sb	5sb	0.84	0.81	dp	85
7		250 (8)	248 (11)					dp	
8		259 (5)						dp	
9		295 (2)	292 (2)	1/2	0	[p]	[p]	dp	6
10	335 (1/2)	327 (5b)	327 (8)	3	1	[0.65]	[0.65]	dp	39
11		381 (5)	390 (16b)	12	2b	0.12	0.12	dp	191
12	394 (5)	393 (14)						p	
13	456 (0)	461 (3)	454 (5)	3	—	p	p	p	17
14	—	—	586 (1/2)	00	—	—	—	dp?	—
15	—	657 (1/2)	645 (1/2)	0	—	0.68	p	p	9
16	683 (0)	683 (2)	676 (2)	1/2	—	p	p	p	9
17	747 (1/2)	757 (1b)	751 (2)	1	1/2	[0.54]	[0.54]	p	15
18	810 (3)	816 (8b)	811 (9)	5	4	0.89	0.92	dp	43
19		890 (1)	893 (7b)	4b	3b	0.60	0.76	dp	28
20	893 (2b)	906 (5)						p	
21		1016 (3d)	1019 (6sb)	4sb	2b	0.85	0.70	dp	25
22	1020 (2sb)	1031 (4d)						p	
23	1154 (2)	1150 (5)	1147 (6)	5	0	0.22	0.27	p	22
24	1188 (2)	1183 (4)	1182 (6)	3	2	0.78	0.76	dp	17
25	1606 (8)	1609 (10)	1606 (13)	10	3	0.29	0.29	p	67

Zustand bei etwa  $+40^\circ$ : Erstens in den Festkörper-Apparaturen  $F_1$  (Pl. 522,  $t = 48$ ; Pl. 523,  $t = 90$ , enger Vorzerlegungsspalt und  $F_2$  Pl. 252,  $t = 24$ , Pl. 253,  $t = 43$ ; Zahl der Streulinien:  $n = 21$ ). Zweitens in der Normal-Apparatur (Pl. 3227, mit Filter,  $t = 12$ ;  $n = 29$ ). Drittens mit großer Dispersion (Pl. A 91, m. F.,  $t = 36$ ; Pl. 92, o. F.,  $t = 24$ ;  $n = 61$ ). Viertens in der Polarisations-Apparatur (Pl. 589,  $t = 36$ ; Pl. 590,  $t = 24$ ). Die Ergebnisse sind zahlenmäßig in Tafel 2 zusammengestellt.

Zu Tafel 2 ist zu bemerken: Die Linien Nr. 9 bzw. Nr. 10 sind überlagert von den hochpolarisierten Linien Hgg — 393 bzw. Hgf — 393; die dementsprechend korrigierten  $\rho$ -Werte für Linie 10 steigen auf 0.81; Linie 10 ist sicher depolarisiert, während Nr. 9 nur als wahrscheinlich  $dp$  geschätzt werden kann. — Vom Linienpaar 11—12 ist die tiefere Linie depolarisiert; im  $\sigma$ -Spektrum liegt nämlich der Schwerpunkt der breiten, nicht trennbaren Doppellinie etwas tiefer als im  $\pi$ -Spektrum, woraus folgt, daß im  $\sigma$ -Spektrum die Intensität der tieferen, im  $\pi$ -Spektrum die der höheren Komponente überwiegt. — Die  $\rho$ -Werte der Linie 17 sind wegen Überlagerung der depolarisierten Linie Hgf — 812 etwas zu hoch. — Von den Linienpaaren Nr. 19/20 und 21/22 darf man wohl wieder annehmen, daß ihr gemeinsamer  $\rho$ -Wert durch Zusammenfallen einer depolarisierten und einer polarisierten Linie entstanden ist. — Die  $\rho$ -Messung der Linien Nr. 1, 2, 3 ist durch das Hge-Kontinuum etwas gestört.



Abbild. 1. Schwingungs-Spektren von: 1) Butadien, 2)  $C_4Cl_6$ , 3)  $C_6Cl_8$ , 4) Cyclopenten. Längsgestrichelte Linien wurden nur in ultraroter Absorption (bei Butadien) beobachtet, quergestrichelte Linien sind depolarisiert, für mit  $\circ$  gekennzeichnete Linien konnte  $\rho$  nicht bestimmt werden. Der Pfeil im Cyclopenten-Spektrum zeigt die Lage einer erwarteten, aber nicht beobachteten Linie an.

### Diskussion der Ergebnisse.

In Abbild. 1 sind unter Nr. 2 und 3 die Raman-Spektren der hier untersuchten Stoffe eingezeichnet; Nr. 1 und Nr. 4 enthalten die Spektren der mutmaßlichen Stammkörper, Butadien und Cyclopenten. Im ersteren Falle sind außer den im Raman-Effekt beobachteten Linien auch die ultraroten

Absorptions-Stellen<sup>3)</sup> durch längsgestrichelte Linien eingetragen; im letzteren gibt es kein Linienverbot für das Raman-Spektrum, so daß es als hinreichend vollständig angesehen werden kann; in der Tat bringen hier die Ultrarotmessungen<sup>4)</sup> nichts Neues. Die Analyse dieser Spektren, von deren Ergebnissen im weiteren Gebrauch gemacht wird, findet man bei Bradacz-Kalovec<sup>5)</sup> (Butadien) und Reitz<sup>6)</sup> (Cyclopenten); nach ihnen sind die in Abbild. 1 schematisiert gezeichneten Schwingungs-Formen der C—C-Ketten bzw. die CH-Deformations-Schwingungen in der angegebenen Weise den beobachteten Frequenzen zuzuordnen.

Die aus den Spektren von  $C_4Cl_6$  bzw.  $C_5Cl_8$  sich ergebenden Aussagen über die Struktur der zugehörigen Moleküle werden im folgenden einzeln angeführt; dabei wird nur die Kenntnis der Bruttoformeln vorausgesetzt.

1) Den Bruttoformeln entsprechend weisen die Spektren beider Substanzen weder CH-Valenzfrequenzen im Gebiet um  $3000\text{ cm}^{-1}$ , noch  $\delta(\text{CH})$ -Deformationsfrequenzen im Gebiet zwischen  $1200$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  auf; es handelt sich also in der Tat um per-chlorierte Kohlenstoffketten.

2) Dementsprechend besteht einige Berechtigung dazu, das Frequenzintervall  $0$ — $1600\text{ cm}^{-1}$  in zwei Gebiete zu teilen: In ein tieferes Frequenzgebiet, etwa  $0$ — $900$ , in welchem vorwiegend die zu den Deformations-Schwingungen der Kette und die zu den C.Cl-Schwingungen gehörigen Linien zu suchen sind, und in das Gebiet  $900$ — $1600$ , in welchem vorwiegend die Valenzschwingungen der Kohlenstoff-Kette auftreten werden. Das tiefe Gebiet mit seiner Linienhäufung ist ganz unübersichtlich und infolge von Überdeckungen und Nichtbeobachtung tiefer Frequenzen wohl auch nicht vollständig; es wird nur unter 5) bei der Besprechung der Gesamtzahl der Linien zur Verwendung kommen. Die wesentlichen Aussagen stützen sich auf das Gebiet der C—C-Valenzfrequenzen.

3) Die Frequenzen der C:C-Doppelbindung (um  $1600\text{ cm}^{-1}$ ).

a) Spektrum Nr. 2 weist zwei Doppelbindungs-Linien auf; Daraus kann mit Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß die Kette zwei C:C-Bindungen enthält. Von den beiden für eine Viererkette,  $C_4X_6$ , bestehenden Möglichkeiten:  $C=C=C-C$  und  $C=C-C=C$ , fällt erstere aus, da eine Allen-Struktur wegen der engen Koppelung der C:C-Bindungen keine Frequenzen um  $1600$  liefert<sup>7)</sup>. Die Kette von  $C_4Cl_6$  hat somit unzweifelhaft Butadien-Struktur.

Darüber hinaus ergibt sich aus dem Umstand, daß die zweite C:C-Frequenz  $\omega_4$  in Butadien selbst Raman-inaktiv und nur ultrarot-aktiv, in  $C_4Cl_6$  aber Raman-aktiv und depolarisiert ist, eine weitere Aussage über die Struktur der Kohlenstoffkette: Sie kann nicht mehr in der ebenen *trans*-Form vorliegen. Da sie auch nicht die ebene *cis*-Form haben kann — in dieser kämen, wie die maßstäblich gezeichnete Abbild. 2 zeigt, die oberen Chloratome einander schon auf  $1.7\text{ \AA}$  nahe, also näher als im  $Cl_2$ -Molekül mit  $1.98\text{ \AA}$  — so können die beiden Molekülhälften nicht mehr in ein und derselben

<sup>3)</sup> E. Bartholomé u. J. Karweil, Ztschr. physik. Chem. [B] **35**, 442 [1937].

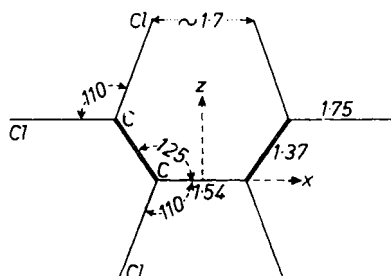
<sup>4)</sup> J. Lecomte u. Cr. Chiurdoglu, Bull. Soc. chim. Belg. **47**, 429 [1938].

<sup>5)</sup> K. Bradacz u. L. Kalovec, Ztschr. physik. Chem. [B] **48**, 63 [1940].

<sup>6)</sup> A. W. Reitz, Ztschr. physik. Chem. [B] **33**, 179 [1936]; **35**, 363 [1937]; **38**, 275 u. 381 [1937].

<sup>7)</sup> Vergl. z. B. H. Kopper u. A. Pongratz, Monatsh. Chem. **62**, 78 [1933].

Ebene liegen<sup>8)</sup>. Alle diese nicht ebenen Formen besitzen eine zweizählige Symmetrie-Achse und gehören zur Punktgruppe  $C_2$ . Es ist vielleicht der Erwähnung wert, daß von Dipolmoment-Messungen in diesem Fall keinerlei



Abbild. 2. *cis*-Form von Hexachlorbutadien.

Aussagen zu erwarten sind, da — normale Valenzwinkel (vergl. Abbild. 2) vorausgesetzt — das sich ergebende Dipolmoment jeder Molekülhälfte parallel zur  $x$ -Achse liegt, die Momente beider Hälften sich also, unabhängig von ihrer Verdrehung um diese Achse, stets kompensieren und zusammen  $\mu = 0$  ergeben.

b) Im Spektrum Nr. 3 gibt der Befund über die Doppelbindungs-Frequenz keinen so eindeutigen Aufschluß. Es wird nur eine C:C-Frequenz beobachtet; dies schließt aber nicht aus, daß in der Kohlenstoffkette von  $C_3Cl_8$  sich zwei Doppelbindungen befinden, wie etwa in  $C=C-C=C-C$  oder  $C=C-C-C=C$ . Es könnte ein Linienverbot existieren ähnlich wie in *trans*-Butadien (was allerdings unwahrscheinlich ist); oder es könnte die zweite C:C-Frequenz zu schwach für Beobachtung sein; oder endlich — was am nächstliegenden ist — die Koppelung beider C:C-Bindungen könnte, wie im Pentadien-(1.4)<sup>9)</sup>, so lose sein, daß beide C:C-Schwingungen die gleiche Frequenz liefern. Es müssen hier zu einer näheren Aussage noch andere Eigenschaften des Spektrums herangezogen, unter Umständen, um ganz sicher zu gehen, die Raman-Spektren der anderen gegebenenfalls in Betracht kommenden perchlorierten Kohlenwasserstoffe — z. B. das bei Fruhwirth erwähnte Oktachlor-pentadien-(1.4) — bestimmt werden.

4) Die Valenzfrequenzen der C.C-Einfachbindung (900 bis 1200  $cm^{-1}$ ).

Aber auch die restlichen, zur Kohlenstoffkette gehörigen Valenzfrequenzen müssen sich, mehr oder weniger verschoben, in den perchlorierten Stoffen wiederfinden: Denkt man sich nämlich die Chloratome durch andere Substituenten ersetzt, deren Gewicht immer größer, deren Bindung an die Kette immer lockerer wird (wie etwa Br und J), dann gelangt man schließlich zu unendlich schweren und unendlich lose gebundenen Substituenten, oder, mit anderen Worten, zu den Radikalen  $C_4$  bzw.  $C_3$ , deren Spektrum nicht sehr wesentlich verschieden sein kann von den Kettenspektren der betreffenden

<sup>8)</sup> Bei einer von der *cis*-Form aus gezählten Verdrehung um etwa  $82^\circ$  hätte man mit Rücksicht auf die gegenseitige Abstoßung der Cl-Atome beider Molekülhälften ein allerdings flaches potentielles Minimum zu erwarten.

<sup>9)</sup> Vergl. das von L. Piaux, Theses, Paris 1935, gemessene Pentadien-Spektrum.

Kohlenwasserstoffe  $C_4H_6$  und  $C_5H_8$ . Da dieser Substanzübergang, mindestens gedanklich, stetig erfolgen kann, muß auch der spektrale Übergang stetig und, da bei schweren Substituenten die Kettenfrequenzen bekanntlich (vergl. unter 2) von den Substituenten schon angenähert unabhängig sind, mit nur geringen Frequenz-Änderungen verbunden sein.

So findet man in den Spektren 1 und 2 die Ketten-Frequenz  $\omega_2$  an fast derselben Stelle, und so treten in Spektrum 3 Linien im Gebiet 900—1200  $cm^{-1}$  auf, die nicht zu C-Cl-Schwingungen gehören können und eine Frequenzverteilung aufweisen, die der der Kettenschwingungen von Cyclopenten entschieden ähnlich ist und gar nicht zu den wesentlich tiefer liegenden Schwingungen einer nicht-ringförmigen ungesättigten Fünfer-Kette paßt.

#### 5) Die Gesamtzahl der Linien.

a) Für Hexachlorbutadien mit der Symmetrie  $C_{2h}$  (*trans*-Form) sind 9 polarisierte und 3 depolarisierte (insgesamt 12) Linien zu erwarten. Der Befund: 5 sicher + 4 wahrscheinlich polarisierte, ferner 3 sicher + 3 wahrscheinlich depolarisierte und dazu 4 Linien mit nicht bestimmbarem Depolarisationsgrad (insgesamt 19 Linien) läßt sich mit einer *trans*-Form nicht vereinbaren. Wohl aber mit einer nicht-ebenen Form ( $C_2$ ), die das Auftreten von 13 polarisierten und 11 depolarisierten Linien verlangt.

b) Für Oktachlor-cyclopenten mit der Symmetrie  $C_{2v}$  sind 33 Linien, 11 polarisierte und 22 depolarisierte, zu erwarten. Beobachtet wurden 25 Linien, davon 8 sicher + 2 wahrscheinlich polarisiert sowie 10 sicher + 4 wahrscheinlich depolarisiert; ein Widerspruch mit der Erwartung besteht nicht. — Inwieweit in beiden Fällen Verdeckungen einerseits, Auftreten von Overtönen andererseits diese Bilanz stören, läßt sich allerdings schwer abschätzen.

Ergebnis: Die Analyse der Raman-Spektren ergibt: Bei  $C_4Cl_6$  handelt es sich sicher um Hexachlorbutadien mit nicht ebener Struktur der Kohlenstoffkette. Bei  $C_5Cl_8$  handelt es sich sehr wahrscheinlich um Oktachlorcyclopenten.

Wir haben noch der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für die Gewährung eines Forschungs-Stipendiums) (H. W.) zu danken.

### 34. Wolfgang Langenbeck, Otto Gödde†, Ludwig Weschky und Robert Schaller: Über Diensynthesen mit Derivaten des 1-Amino-butadiens-(1.3).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald u. d. Institut f. Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 27. Januar 1942.)

Seit dem Jahre 1936 beschäftigen wir uns mit den Vorgängen, die sich bei der Einwirkung sekundärer Amine und ihrer Salze auf Crotonaldehyd abspielen. Obgleich diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, sehen wir uns doch veranlaßt, sie zum Teil schon jetzt zu veröffentlichen, da eine