

ROLF MECKE, REINHARD MECKE und ARTHUR LÜTTRINGHAUS
 SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
 AN CARBONYL- UND THIOCARBONYLVERBINDUNGEN*)

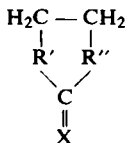
Aus dem Chemischen Laboratorium und dem Institut für Physikalische Chemie
 der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 3. Januar 1957)

Herrn Professor Dr. Burckhardt Helferich zum 70. Geburtstag zugeeignet

Für ausgewählte, möglichst symmetrische Moleküle mit einer Carbonyl- bzw. Thiocarbonylgruppe im Fünfring werden die Eigenschwingungen zugeordnet. Es wird weiterhin der Einfluß von Nachbaratomen und, durch Vergleich mit offenkettigen Verbindungen, die Wirkung der Ringspannung auf die C=O- bzw. C=S-Valenzschwingung diskutiert.

In Fortführung unserer Arbeiten über (Thio-)Carbonylverbindungen^{1,2)} untersuchten wir unter anderem auch die IR- und Raman-Spektren von Molekülen des „Cyclopentanontypus“ (X = O bzw. S):



Durch Variation der Ringglieder R' und R'' als CH₂, NH, O und S konnten wir so die sich entsprechenden Eigenschwingungen der betreffenden Moleküle feststellen und die meisten von ihnen auch zuordnen. Hierüber soll im folgenden kurz berichtet werden.

Bei Ähnlichkeit der Massen von R' und R'' und bei ebener oder nahezu ebener Anordnung besitzt das Molekül C_{2v}-Symmetrie, d. h. zwei aufeinander senkrecht stehende Symmetrieebenen und eine Symmetrieachse als Schnittgerade dieser Ebenen.

Die Annahme einer ebenen Struktur scheint allerdings nicht immer streng gerechtfertigt zu sein. Nach röntgenographischen Beobachtungen ragt z. B. im Äthylenthioharnstoff³⁾ und im Glykolcarbonat⁴⁾ die C=X-Gruppe etwas aus der Molekülebene heraus; ferner macht das Mikrowellenspektrum (über die Trägheitsmomente) für das Cyclopentanon⁵⁾ eine nichtebene Konstellation wahrscheinlich. Streng genommen wären in solchen Fällen also die für eine C_s-Symmetrie geltenden Auswahlbedingungen gültig.

*) Valenzwinkelstudien, VIII. Mittel.; VII.: A. LÜTTRINGHAUS und K. HAUSCHILD, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 145 [1940].

1) A. LÜTTRINGHAUS und J. GROHMANN, Z. Naturforsch. **10b**, 365 [1955]; ROLF MECKE, REINHARD MECKE und A. LÜTTRINGHAUS, ebenda **10b**, 367 [1955]; J. GROHMANN, Dissertat. Univ. Freiburg 1956; ROLF MECKE, Dissertat. Univ. Freiburg 1956.

2) ROLF MECKE und REINHARD MECKE, Chem. Ber. **89**, 343 [1956].

3) P. I. WHEATLEY, Acta crystallogr. [Copenhagen] **6**, 369 [1953].

4) I. K. BROWN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **7**, 92 [1954].

5) G. ERLANDSSON, J. chem. Physics **22**, 563 [1954].

Die Auswahlbedingungen für C_{2v} -Symmetrie sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1. Auswahlbedingungen für C_{2v} -Symmetrie
Anzahl der Atome $N=10$, Anzahl der Eigenschwingungen $3N-6=24$

Symmetrie	Auswahl		Gerüst			CH ₂ -Gruppen					Summe
	IR	Ra	ω	Δ	l'	ν	δ	κ	τ	γ	
A ₁	M _x	p	4	1	—	2	1	1	—	—	9
A ₂	ia	dp	—	—	1	—	—	—	1	1	3
B ₁	M _y	dp	2	2	—	2	2	1	—	—	8
B ₂	M _z	dp	—	—	2	—	—	—	1	1	4
Summe	21	24	6	3	3	4	2	2	2	2	24

Von den 24 Eigenschwingungen sind also 3, die der Klasse A₂, in Absorption inaktiv. Von den verbleibenden 21 IR-aktiven Schwingungen gehören 11 dem Gerüst und 10 den CH₂-Gruppen an.

CH₂-Schwingungen. Zur Festlegung der Gerüstschwingungen ist zunächst die Kenntnis der Frequenzbereiche der CH₂-Gruppen erforderlich. Nach eingehenden Untersuchungen an Paraffinketten^{6,7} lassen sich diese Bereiche mit einiger Sicherheit angeben. Danach hat man im Bereich von 1500–650 cm⁻¹ mit abnehmender Frequenz die folgenden vier Schwingungstypen zu erwarten:

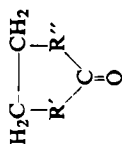
- | | | | |
|-------------------------|------------|----------|------------------------------|
| 1) Spreizschwingungen | (bending) | δ | ~ 1500–1350 cm ⁻¹ |
| 2) Kippschwingungen | (wagging) | κ | ~ 1400–1100 |
| 3) Torsionsschwingungen | (twisting) | τ | ~ 1200–1000 |
| 4) Pendelschwingungen | (rocking) | γ | ~ 1000–700 |

Sehr lagekonstante Banden finden sich vor allem im Bereich der ebenen Deformationsschwingungen δ und κ . Hier ist auch eine Verwechslung mit Gerüstfrequenzen nicht zu befürchten. Jedoch fallen in diesen Spektralbereich häufig Kombinationsschwingungen mit oft merklicher Intensität. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß in den Spektren von Pyrrolidon, Glykolcarbonat und Butyrolacton je eine Bande mehr als erwartet auftritt. Im Vergleich zu den übrigen Verbindungen halten wir deshalb die bei 1280 cm⁻¹ liegenden Banden in ihrer Zuordnung für nicht ganz gesichert. Bemerkenswert erscheinen uns auch die durchweg tieferen Frequenzwerte für δ CH₂ in den Thionverbindungen; der polarisierende Einfluß der C=S-Gruppe auf die CH-Bindung, der in Monothioessigsäure¹⁶ und in Dithioessigsäure¹⁷ ebenso eine Erniedrigung von δ CH₃ bewirkt, macht sich offenbar auch noch auf größere Entfernungen bemerkbar.

Eine sehr lagekonstante Frequenz im allgemeinen geringer Intensität beobachtet man bei ~ 1200 cm⁻¹. Wir möchten sie einer Kippschwingung (κ) zuordnen. Eine weitere lagekonstante Schwingung — allerdings durchweg mit nur sehr geringer Intensität beobachtbar — scheint bei ~ 1180 cm⁻¹ zu liegen. Wir glauben, daß es sich um eine Torsionsschwingung handelt. Bei den Pendelschwingungen (γ), die im Bereiche der Gerüstschwingungen liegen, ist die richtige Entscheidung recht erschwert, da die Zuordnung aus den Gasspektren mittels der Bandenkontur (C-Bande) leider nicht immer zum Ziele geführt hat.

⁶) I. K. BROWN und N. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc. **50**, 535, 1164 [1954].

⁷) R. MECKE und H. KEIL, erscheint demnächst.



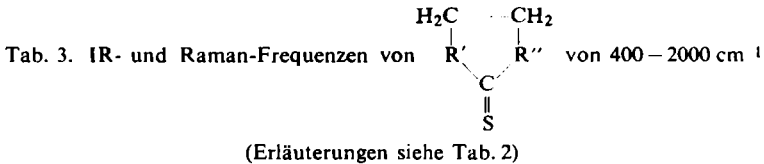
Tab. 2. IR- und Raman-Frequenzen von $\text{R}'\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{R}''$ von 400–2000 cm^{-1} . Die eingeklammerten Zahlen geben die Intensität (von 1–10) an;

dabei bezieht sich die erste jeweils auf IR-, die zweite auf Raman-Werte. Ein Querstrich bedeutet, daß an dieser Stelle keine Bande bzw. Linie beobachtet wurde. (Zur Frequenzangabe wurde jeweils der Mittelwert aus Infrarot- und Raman-Wert gebildet, soweit die Werte nicht um mehr als 5 cm^{-1} differierten.) Unterhalb von 650 cm^{-1} ist eine vergleichbare Intensitätsangabe der IR-Banden nicht möglich, da mit anderer Einwaage gearbeitet wurde.

Gruppen	I		II		III		IV		V		VI		VII	
	R'	R''	Äthylenharnstoff NH NH	Oxazolidon NH O	Pyrrolidon NH CH ₂	Glykolkarbonat O O	Butyrolacton O CH ₂	Cyclopentanon CH ₂ CH ₂	Äthylendi-thiocarbonat S S					
C=O	ω_7 B ₁		510	513	476	525	494	469	467					
	ω_5 B ₁				538	532	535	442						
	ω_8 A ₁			verdeckt	627	688	635	442						
	ω_6 A ₁				684	716	675	578						
	Γ B ₂				805	773	800	706						
	ω_4 A ₁				887	894	929	833						
	ω_2 A ₁				915	971	890	810						
	ω_3 B ₁				1068	1071	890	810						
	ω_1 B ₁				1270	1285	1037	957						
					1250	1285	1140	1150						
CH ₂ -Gruppen	ω_0 A ₁		1661	1724	1695	1795	1770	1740	1638					
	γ B ₂		988	967	995	1005	990	1021	983					
	τ B ₂				1169	1175	1192	1195	1158					
	κ B ₁		1200	1230	1230	1226	1242	1230	1254					
			1333	1270	1270	1284	1269	1275						
δ B ₁		1449	1412	1378	1394	1379	1410	1422	1422					
				1426	1422	1426	1426	1455	1434					
				1440	1440	1440	1466	1475						
δ A ₁		1488	1485	1494	1483	1490	1490	1475						
γ NH		700	700	750	750	750	750	750						
δ NH		1508	1538	1508	1538	1508	1538	1508						

Gerüstfrequenzen. Eine vollkommene Deutung des Cyclopentanonspektrums ist von A. W. REITZ versucht worden⁸⁾; diese auf Grund der am mechanischen Modell ermittelten Schwingungsformen des 5-Ringes vermutete Zuordnung bedarf jedoch in einigen Teilen der Korrektur. Reitz gibt selbst zu, daß seine in gleicher Arbeit angegebenen Berechnungen mit einiger Willkür behaftet sind, da das die Δ -Frequenzen bestimmende Verhältnis aus Valenzkraftkonstante und Winkelkraftkonstante $f:d$ nur mit ungenügender Genauigkeit abgeschätzt werden kann. Das IR- und Raman-Spektrum von Glykolcarbonat diskutierte kürzlich C. L. ANGELL⁹⁾; seine Frequenzzuordnungen konnten wir allerdings in einigen Punkten nicht bestätigt finden.

In den Tabellen 1–3 sowie den Abbildungen 1, 2 und 2a sind unsere Meßergebnisse und deren Einordnungen wiedergegeben. Bei den Frequenzbezeichnungen weichen wir aus Gründen der Anschaulichkeit von der allgemein üblichen Klassifizierung¹⁰⁾



			VIII Äthylthio- harnstoff		IX Oxazolidinthon		X Thiopyrrolidon		XI Thiothiazolidon		XII Äthyltri- thiocarbonat	
	R'	R''	NH	NH	NH	O	NH	CH ₂	NH	S	S	S
Gerüst	ω_7	B ₁	508	(8)	515		483		433	(1)	420	
	1'	B ₂					493				457	
	ω_8	A ₁	586	(–)	629		515		541		482	
	ω_6	A ₁	680	(3) (–)	680	(sh)	660		580	(8)	500	
	ω_4	A ₁	919	(5) (8)	914	(7)	880	(1) (10)	927	(7) (8)	946	(2)
	ω_2	A ₁	1003	(5) (–)	942	(7)	915	(1) (3)	650	(3) (4)	670	(3)
	ω_3	B ₁	1042	(2) (–)	1035	(6)	1059	(3) (–)	1080	(4) (8)	831	(8)
ω_1	B ₁	1273	(8) (–)	1290	(10)	1290	(9) (9)	1294	(8) (7)	882	(8)	
vc:S	ω_0	A ₁	1208	(8) (1)	1171	(10)	1109	(10) (1)	1047	(10) (8)	1058	(9)
CH ₂ -Gruppen	γ	B ₂	980	(1) (1)	969	(7)	970	(3) (3)	998	(7) (1)	983	(2)
	τ	B ₂	verdeckt		1203	(7)?	1168	(1) (–)	1160	(2) (–)	1148	(2)
	ν	B ₁	verdeckt		1230	(5)	1215	(2) (1)	1203	(3) (–)	1243	(3)
			1305	(6) (0)	1319	(8)	1309	(6)	1250	(6) (8)	1275	(4)
	δ	A ₁	1368	(4) (–)	1402	(7)	1420	(2) (6)	1380	(3) (8)	1370	(1)
							1458	(5) (5)	1432	(5) (1)		
	δ	B ₁	1459	(6) (–)	1464	(7)	1478	(4) (6)	1458	(4) (1)	1416	(4)
	γ	NH	680	(br) (–)	690	(br)	780	(br) (–)	650	(br) (–)		
	δ	NH	1506	(10) (–)	1533	(9)	1533	(9) (–)	1515	(10) (–)		
			1520	(9) (–)								

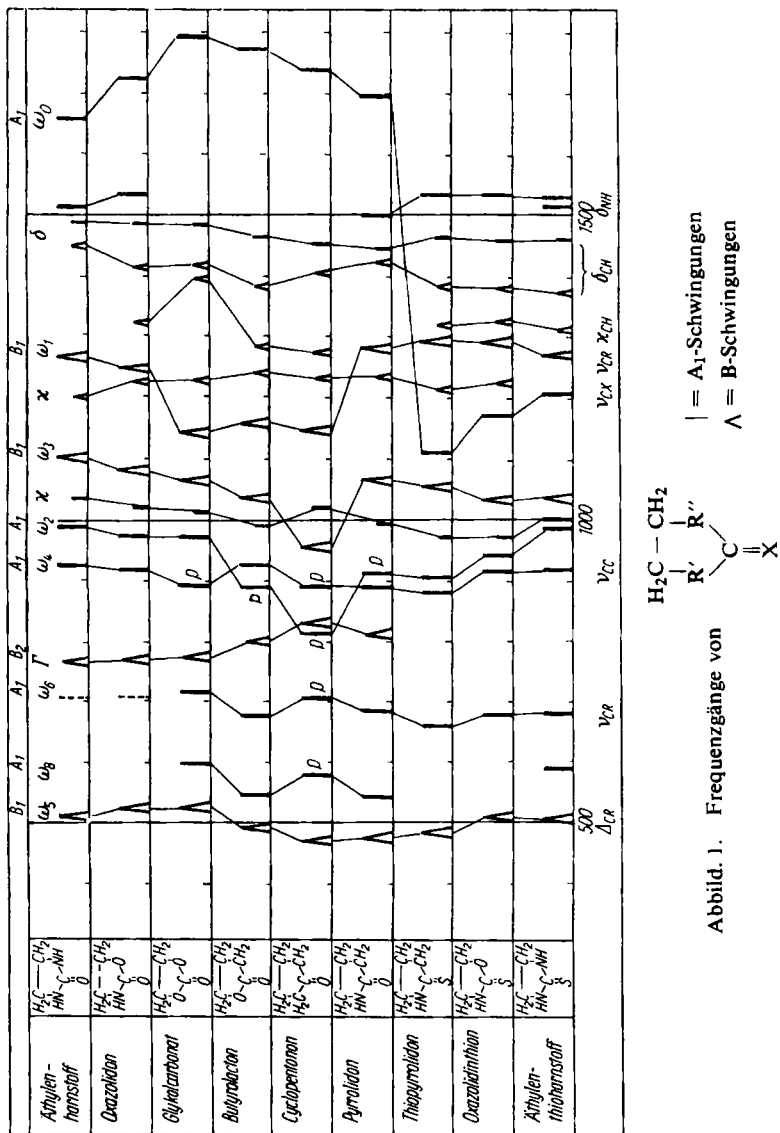
ab und belegen alle Gerüstschwingungen mit dem Symbol ω . Dabei wird die Schwingung in C=X mit ω_0 bezeichnet, die übrigen ebenen Gerüstfrequenzen werden mit abnehmender Wellenzahl von 1–8 indiziert. Gerade Indizes zeigen symmetrische (A₁)

⁸⁾ Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 381 [1938], Abt. B **35**, 363 [1937].

⁹⁾ Trans. Faraday Soc. **52**, 1178 [1956].

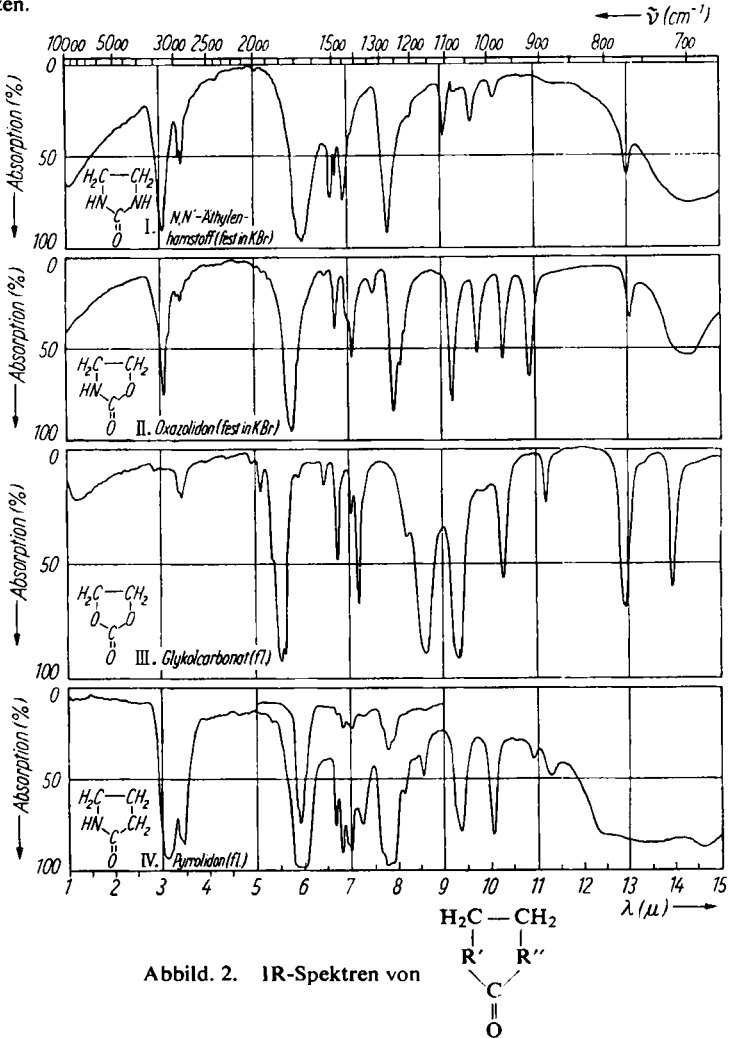
¹⁰⁾ HERZBERG, Infrared and Raman spectra of polyatomic Molecules (Van Nostrand, New York 1945).

Schwingungen, ungerade entsprechend unsymmetrische (B_1) Schwingungen an. Nicht-ebene Schwingungen (A_2, B_2) werden durch das Zeichen Γ wiedergegeben. Da symmetrische Schwingungen meist schwächer in Absorption erscheinen, wurden außerdem die Raman-Spektren gemessen, die hier starke Streuung erwarten lassen.



Für einige Verbindungen war aus noch nicht bekannten Gründen kein brauchbares Raman-Spektrum zu erhalten. Den für die Bandenzuordnung wesentlichen Polarisationsgrad konnten wir ebenfalls aus apparativen Gründen bisher noch nicht messen. Er ist nur für Cyclo-

pentanon, Butyrolacton und Glykolcarbonat mit einiger Sicherheit bekannt¹¹⁾. Die Zuordnung zeigt daher einige Lücken und Unsicherheiten, vor allem im Bereich der niedrigen Gerüstfrequenzen.

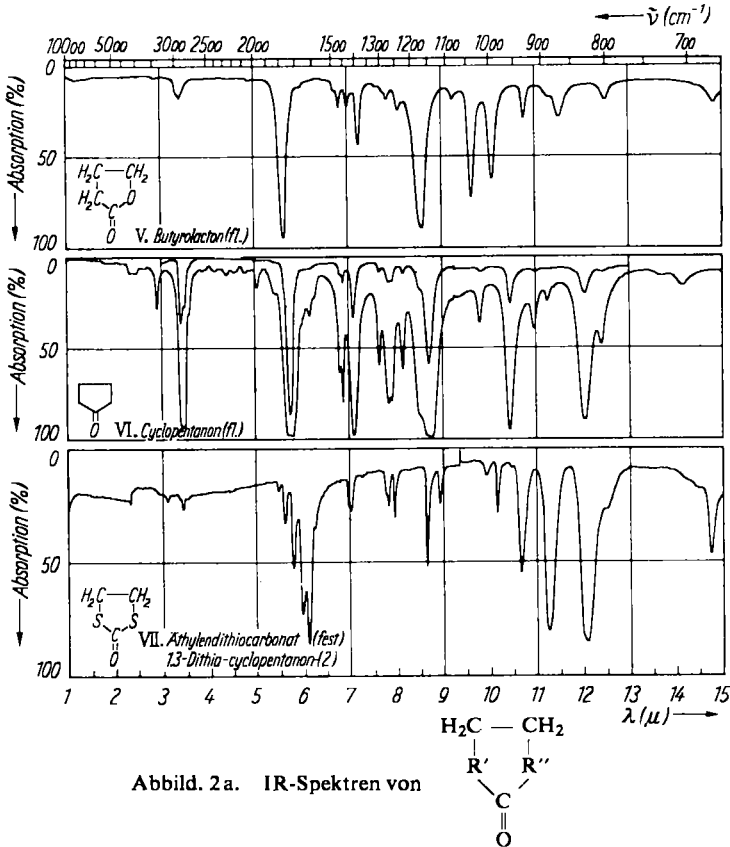


Abbild. 2. IR-Spektren von

Von den symmetrischen A_1 -Schwingungen dürften durch ihre Lagekonstanz und ihre starke Raman-Streuung ω_0 ($\nu_{\text{CO}} \sim 1700$ bzw. $\text{CS} \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) und ω_4 ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$) als gesichert gelten. Letztere möchten wir der symmetrischen C—C-Schwingung zuordnen. Dagegen ist ω_2 in stärkerem Maße von dem Substituenten R abhängig, wie der Frequenzgang dieser Bande von Äthylenharnstoff (1037 cm^{-1} , große Bindungsfederkraft) bis Äthylendithiocarbonat (677 cm^{-1} , große Masse) zeigt. Bei ω_6 dürfte es sich um die symmetrische Valenzschwingung der Gruppe $\text{XC} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}'' \end{array}$ handeln, die auch

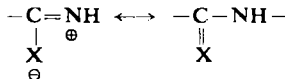
¹¹⁾ Zusammenstellung in Landolt-Börnstein, 6. Auflage, Bd. 1, Teil 3 (1953).

in offenen Ketten eine niedrige Frequenz aufweist. ω_8 ist in der Zuordnung noch unsicher. Von den unsymmetrischen B_1 -Schwingungen ist ω_1 (neben ω_3) stets die stärkste Bande im IR-Spektrum, während sie im Raman-Spektrum wegen zu geringer Intensität häufig nicht beobachtet wird. Auch ω_3 ist noch eine starke Bande und infolge eines nur geringen Frequenzganges leicht aufzufinden. ω_5 ist eine ziemlich lagekonstante Absorptionsbande bei $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, ω_7 liegt im schwer zugänglichen niedrigen Frequenzbereich und ist unsicher. Die stark polarisierende Wirkung der CX-Bindung



Abbild. 2 a. IR-Spektren von

kommt also bei allen drei unsymmetrischen C—R-Schwingungen ($\omega_1, \omega_3, \omega_5$) durch ihre starke Intensität zum Ausdruck und macht diese Banden für analytische Zwecke besonders geeignet. Die starke Erhöhung der C—N-Schwingung ω_1 auf $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber den Werten bei aliphatischen Aminen ($1000-1200 \text{ cm}^{-1}$) ist wohl durch eine Bindungsverkürzung infolge Mesomerie in der Amidgruppe erklärbar²⁾:



Sie scheint in vernünftiger Beziehung zu unseren Ergebnissen bei den Dipolmoment-

und UV-Messungen¹⁾ sowie zu den C—N-Bindungsabständen zu stehen¹²⁾. (Für Formamid gibt I. C. EVANS¹³⁾ den Wert für die C—N-Schwingung mit 1330 cm^{-1} an.)

Etwa gleichzeitig mit unserer letzten Mitteilung²⁾ kamen allerdings S. MIZUSHIMA und Mitarbb.¹⁴⁾ zu der Auffassung, die C—N-Schwingung der monosubstituierten Amidgruppe nach $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ zu legen (Amidbande II) und der Bande bei 1300 cm^{-1} hauptsächlich δ NH-Charakter zuzuschreiben. Wir werden in einer späteren Mitteilung dazu noch Stellung nehmen.

Die C—S-Frequenzen sind in den angegebenen Beispielen mit $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ebenfalls stark gegenüber den üblichen Werten erhöht, die in Thioäthern und Mercaptanen nach N. SHEPPARD¹⁵⁾ gewöhnlich bei $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ liegen. Die hohe Frequenzlage und ebenso ihre starke Intensität scheinen also an die Gruppierung S—C— gebunden zu sein. (Vgl. auch l. c.¹⁶⁾)

Von den Γ -Banden ist durch ihre „C-Struktur“ im Gasspektrum (besonders deutlich ausgeprägt im Glykolcarbonat) nur eine lagekonstante Bande bei $750\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ gesichert. Sie könnte eine γ CH₂-Schwingung sein⁸⁾, wir neigen jedoch dazu, da entsprechende Banden in den CS-Verbindungen fehlen, an diese Stelle die Γ C=O-Schwingung zu legen. Diese Deutung stände auch in guter Übereinstimmung zu den Beobachtungen an Derivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs¹⁷⁾ sowie den Spektren des Carbonat- und Nitrations.

Die C=X-Schwingung. Die Lage der Carbonylfrequenz ist erfahrungsgemäß weitgehend abhängig von der Natur unmittelbar benachbarter Gruppen, d. h. durch das Zusammenwirken von induktivem und mesomerem Effekt sowie der Masse des Substituenten bestimmt. In Tab. 4 sind die Carbonylfrequenzen nach absteigenden Werten aufgeführt. Die angegebene Reihenfolge zeigt gleichzeitig die erwartete Lockerung der Bindung in C—O durch die zunehmende Fähigkeit zur Ausbildung polarer Grenzformen, vgl. l. c.¹⁾. Daneben wirkt sich eine Winkelverengung am C der >C=X -Gruppe im allgemeinen frequenzerhöhend aus. Dieser Spannungseffekt wurde schon eingehend an Ringketonen¹⁸⁾ und Lactamen^{2,19)} studiert und fand auch von verschiedener Seite eine theoretische Deutung^{20,21)}. In welchem Maße die beiden genannten Effekte, Ringspannung bzw. Winkelverengung und ein polarisierender Einfluß des Substituenten, für die Frequenzlage der C=O-Schwingung bestimmend sind, kann man am sichersten modellmäßig abschätzen durch den Vergleich mit den entsprechenden offenkettigen Verbindungen $\text{H}_3\text{C-R}'\text{—C—R}''\text{—CH}_3$. Die Gegenüberstellung



¹²⁾ F. SENTI und D. HARKER, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2008 [1940].

¹³⁾ J. chem. Physics **22**, 1228 [1954].

¹⁴⁾ T. MIYAZAMA, T. SHIMANOCHI und S. MIZUSHIMA, J. chem. Physics **24**, 408 [1956].

¹⁵⁾ Trans. Faraday Soc. **46**, 429 [1950].

¹⁶⁾ R. MECKE und H. SPIESECKE, Chem. Ber. **89**, 1110 [1956].

¹⁷⁾ Nach eigenen, bisher unveröffentlichten Beobachtungen.



¹⁸⁾ T. BÜRER und Hs. H. GÜNTARD, Helv. chim. Acta **39**, 356 [1956]; H. J. REPPERT, Dissertat. Univ. Freiburg 1954.

¹⁹⁾ R. HUISGEN, I. UGI, H. BRADE und E. RAUENBUSCH, Liebigs Ann. Chem. **586**, 30 [1956].

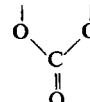
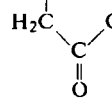
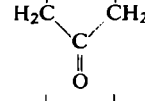
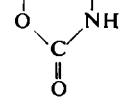
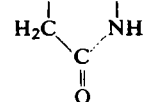
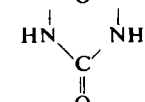
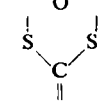
²⁰⁾ N. J. LEONARD, H. S. GUTOWSKY, W. J. MIDDLETON und E. M. PETERSEN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4070 [1952].

²¹⁾ C. A. COULSEN und W. E. MOFFITT, Philos. Mag. **40**, 1 [1949].

in Tab. 4 zeigt, daß die Ringverbindungen tatsächlich die höheren Werte liefern; weiterhin, daß die Frequenzdifferenzen $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ bei den Stickstoffverbindungen am kleinsten sind. Die durch die leichte Beweglichkeit der freien Elektronenpaare am Stickstoff besonders begünstigte Mesomerie bewirkt eine Bindungsverkürzung Stickstoff-Kohlenstoff um etwa 8–10% gegenüber dem „normalen“ C–N-Abstand beispielsweise im Trimethylamin, der mit 1,47 Å in der Größenordnung des C–C- und C–O-Abstandes liegt²²⁾. Wie eine einfache geometrische Überlegung zeigt, hat diese

Abstandsverringerung eine Vergrößerung des -Winkels zur Folge, ohne daß die übrigen Bindungswinkel dadurch wesentlich deformiert werden, und damit eine Angleichung an den -Winkel der offenen Kette. Gleichzeitig fällt damit die Fre-

Tab. 4. C=O-Frequenzen von ringförmigen und offenkettigen Carbonylverbindungen

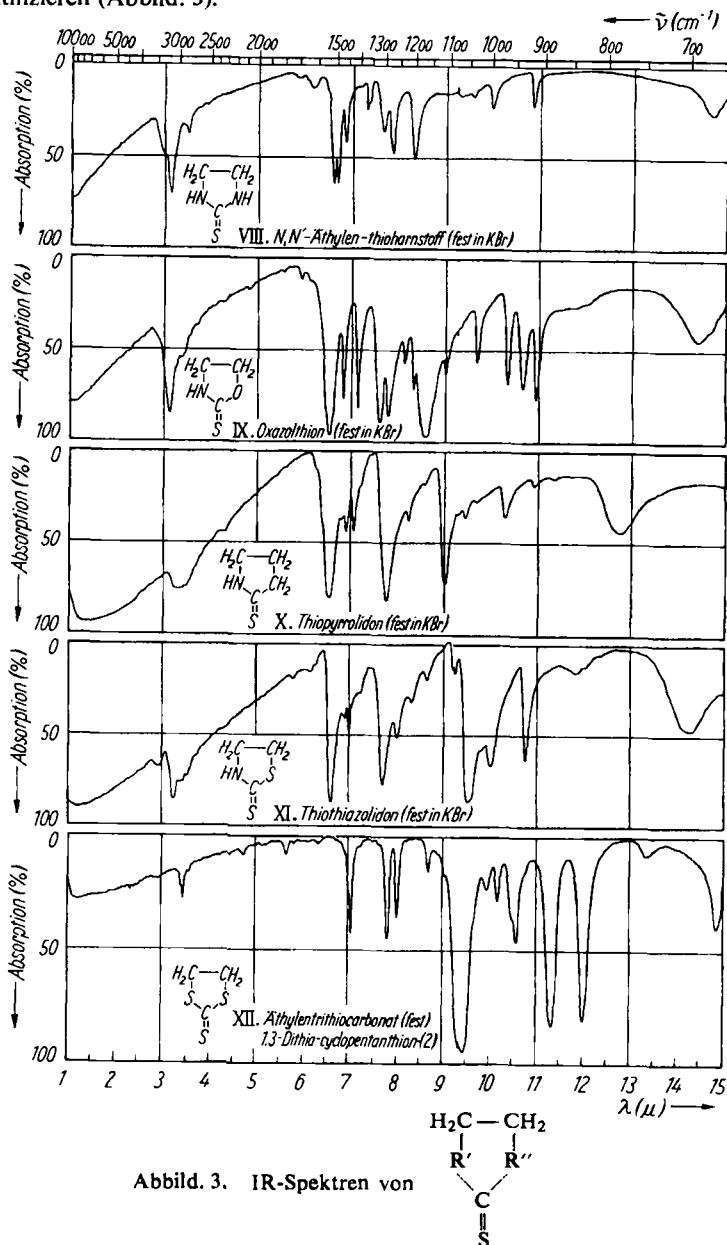
Konstitution	5-Ring	5-Kette	$\Delta\nu_{\text{C=O}}$
	1798*)	1742	+56
	1773	1734	39
	1742	1706	36
	1724	1703	21
	1692	1658	34
	1638	1626	12
	1638	1655	-17

*) Die C=O-Frequenz erscheint im Glykolcarbonat, wohl infolge Resonanzaufspaltung, doppelt. Der angegebene Wert der höheren Frequenz dürfte dem wahren Wert am nächsten kommen.

²²⁾ L. O. BROCKWAY und H. O. JENKINS, J. Amer. chem. Soc. 58, 2036 [1936].

quenzdifferenz $\Delta\nu_{C=O}$ ab. Nicht im Einklang damit steht allerdings die negative Differenz beim Dithiocarbonat. Hier muß die Deutung vorerst offen bleiben.

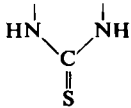
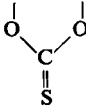
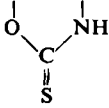
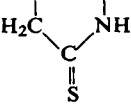
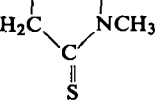
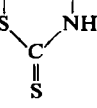
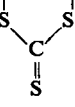
Für die Thionverbindungen gelten naturgemäß die gleichen Überlegungen. Die Frequenzen der C=S-Gruppen sind durch den Frequenzgang leicht als starke Banden zu identifizieren (Abbild. 3).



Abbild. 3. IR-Spektren von

Das in Tab. 5 zusätzlich aufgeführte Frequenzverhältnis CO/CS läßt aus den angegebenen Beispielen noch keine plausible physikalische Deutungsmöglichkeit¹⁾ zu.

Tab. 5. C=S-Frequenzen von ringförmigen und offenkettigen Thionverbindungen

Konstitution	5-Ring	5-Kette	$\Delta\nu_{C=S}$	CO/CS (Ring)	CO/CS (Kette)
	1201	1183	+18	1.36	1.37
	—	1127			1.54
	1171	—		1.47	
	1109	1097	+12	1.53	1.53
	1136	1122	+14		1.46
	1047	—			
	1058	1076	-18	1.54	1.54

Die Aufnahmen der Raman-Spektren verdanken wir Herrn Dr. MATZ von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, wofür wir ihm an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen möchten.

Ferner danken wir dem FONDS DER CHEMIE für die Bereitstellung von Mitteln, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, den FARBENFABRIKEN BAYER und den HOECHSTER FARBWERKEN für Überlassung von Substanzen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Präparatives: Die Handelspräparate wurden durch Umkristallisieren zur Schmelzpunktskonstanz gereinigt, die anderen Verbindungen nach folgenden bewährten Vorschriften hergestellt und ebenso gereinigt.

Oxazolidon (II) wurde²³⁾ erhalten durch Eindampfen einer Lösung von β -Chloräthylaminhydrochlorid und Natriumhydrogencarbonat in Wasser. Aus Alkohol farblose Nadeln, Schmp. 90°.

Oxazolidinthion (IX) erhielten wir²⁴⁾ durch Zulaufenlassen einer alkohol. Lösung von Chlorameisensäure-äthylester zur alkohol. Lösung von Äthanolamin und Schwefelkohlenstoff. Aus Alkohol Schmp. 96–97°, farblos.

Äthylenthioharnstoff (VIII): Aus Schwefelkohlenstoff und Äthylendiamin nach Zersetzen des zunächst gebildeten Dithiocarbaminates mit Salzsäure²⁵⁾, Schmp. 197–198°.

Äthylenharnstoff (I): Aus vorstehendem durch Entschwefeln mit alkalischem H_2O_2 . Aus Benzol-Chloroform farblose Nadeln, Schmp. 130°.

2-Thiopyrrolidon (X) erhält man nach J. TAFEL und P. LAWACZECK²⁶⁾ durch Kochen von Pyrrolidon in Xylol mit P_4S_{10} . Aus Xylol farblose Kristalle, Schmp. 116°.

Thiothiazolidon (XI) entsteht nach L. KNORR und P. RÖSSLER²⁷⁾ durch Kochen einer Lösung von Äthanolamin und Schwefelkohlenstoff in alkohol. Kali. Aus Wasser farblose Kristalle, Schmp. 106°.

Messungen: Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahlgerät Perkin-Elmer, Modell 21, aufgenommen. Feste Substanzen kamen in KBr eingebettet, Flüssigkeiten als kapillarer Film zwischen zwei Steinsalzplatten zur Aufnahme. Einige Substanzen wurden zur besseren Identifizierung einzelner Banden zusätzlich in CCl_4 als Lösungsmittel gemessen. Das Gaspektrum wurde in einer allseitig heizbaren Gasküvette eigener Bauart mit 10 cm Schichtdicke aufgenommen.

²³⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Bd. 8, S. 145, Verlag Thieme, Stuttgart 1952.

²⁴⁾ P. G. SSERGEJEV und S. N. IWANOWA, C. 1893 I, 599. ²⁵⁾ Org. Syntheses 26, 34.

²⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2844 [1907]. ²⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1281 [1903].