

## Studien zum Ramaneffekt

XVI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen  
(Cis-Trans-Isomerie)

Von

A. DADIEU, A. PONGRATZ

und

K. W. F. KOHLRAUSCH

korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1931)

Wir haben die Untersuchung der Ramanspektren geometrisch isomerer Körper fortgesetzt und berichten im folgenden über die an Cis- und Transdibromäthylen ( $\text{BrHC} = \text{CHBr}$ ) sowie an Cis- und Transstilben (Isostilben und Stilben  $\text{ArHC} = \text{CHAr}$ ; Ar für  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) erhaltenen Ergebnisse. Bei den Stilbenen ist der Substituent, der Phenylrest, kein einfacher Körper und besitzt ein „inneres“ Schwingungsspektrum, das sich dem hier interessierenden, für die geometrisch Isomeren charakteristischen Spektrum überlagert; zur Trennung beider ist die genaue Kenntnis des Phenylspektrums notwendig. Da es nicht sicher ist, ob sich dieses innere Schwingungsspektrum nicht vielleicht mit der Konfiguration des Gesamtmoleküls etwas ändert, haben wir ergänzend die Ramanspektren einiger Substanzen mit der auch in den Stilbenen vorliegenden symmetrischen Form  $\text{Ar} \cdot \text{X} \cdot \text{Ar}$  aufgenommen, u. zw. Diphenylmethan  $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Ar}$ , Diphenyläthan  $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Ar}$  und Tolan  $\text{ArC} \equiv \text{CAr}$ .

Die Mittel zur Trennung des Dibromäthylens in die beiden isomeren Formen verdanken wir dem großen Entgegenkommen der I. G. Ludwigshafen, die uns das Ausgangsprodukt (Tetrabromäthan) in hinreichender Menge zur Verfügung stellte; wir sprechen Herrn Direktor Dr. Otto Schmidt auch hier unseren ganz besonderen Dank für seine stete Hilfsbereitschaft aus.

Die Beschreibung der Herstellung der Substanzen, der Aufnahmebedingungen und der zahlenmäßigen Ergebnisse wurde

wieder in den Anhang verlegt. Die beiden Dibromäthylene, Isostilben und Diphenyläthan konnten sowohl im gefilterten (Chinosollösung) als im ungefilterten Licht der Quecksilberdampf Lampe exponiert werden; die anderen Substanzen vertrugen die Einwirkung des violetten Lichtes nicht und konnten nur mit gefiltertem Licht aufgenommen werden. Sämtliche Benzolderivate wurden im reinen flüssigen Zustand (Dibenzyl bei 60°, Tolan bei 70°) verwendet, die Bromderivate jedoch der besseren Haltbarkeit wegen in alkoholischer Lösung; die Gefahr, daß dabei Überdeckung von Linien des Gelösten und des Lösungsmittels eintritt, besteht in diesem Falle nicht, wie aus den Aufnahmen an reinem (nicht gelösten) Cis-Trans-Dibromäthylengemisch (vgl. Mitt. XV) zu entnehmen ist: Keine der Linien des Gemisches hat die gleiche Frequenz wie eine der bekannten Alkohollinien (vgl. S. R. E. <sup>1</sup>, p. 309).

#### Diskussion der Ergebnisse.

Im Zusammenhang mit der Aufgabe, aus dem Spektrum der beiden  $ArHC = CHAr$ -Körper die zu den inneren Schwingungen des Phenylrestes  $Ar$  gehörigen Frequenzen zu ermitteln und dadurch die für den Unterschied in der Cis- und Transkonfiguration charakteristischen Linien zu isolieren, seien an Hand von Beispielen einige vergleichende Betrachtungen über die Spektren der Benzolderivate angestellt. In den Fig. 1 und 2 sind eine Anzahl solcher Spektren in passende Gruppen geordnet und unter Weglassung des hier nicht näher interessierenden Frequenzbereiches  $\Delta\nu > 1800 \text{ cm}^{-1}$  zusammengestellt. Die Nummern 14, 24 (30), 25 (36), 26, 33 stammen aus der vorliegenden Arbeit; die Nummern 31 und 32 (Phenylpropionsäure- und Zimtsäureäthylester) gehören zu hier bearbeiteten Substanzen, die in anderem Zusammenhang noch näher zu besprechen sein werden; bezüglich der restlichen Beispiele vergleiche man S. R. E., Abschnitt IX, und die dort angegebene Literatur.

Wie schon an anderen Stellen (vgl. S. R. E., § 58) mehrfach ausgeführt wurde, bleiben die Linien, die im Schwingungsspektrum des nichtsubstituierten Benzols (Nr. 1) gefunden werden, zum größten Teil und nahe unverändert auch in den einfach sub-

<sup>1</sup> S. R. E. für „Der Smekal-Raman-Effekt“ von K. W. F. KOHLRAUSCH, Springer 1931.



stituierten Benzolen erhalten; vermehrt um eine in nahezu allen Derivaten auftretende neue Linie erhält man als sogenannte „beständige“, von der einfachen Substitution nicht oder fast nicht abhängige Frequenzen die Werte:

$$\Delta\nu \simeq 616, 1000, 1026, 1166, 1595, 3060 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Vergrößerung des Erfahrungsmaterials scheint es nun zu gestatten, über obige Feststellung hinaus noch weitere Aussagen über die Schwingungen des Kernes in substituierten Benzolen zu machen. Es ist zunächst auffällig, daß bei Substituierung eines H-Atoms in Benzol durch ein anderes Atom, etwa durch Cl, eine so starke Vermehrung der Linien im Frequenzbereich unter  $1800 \text{ cm}^{-1}$  eintritt. Während  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Nr. 1) in diesem Bereich nur 5 Linien aufweist, zeigt z. B. das Schwingungsspektrum von  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$  (Nr. 6) ihrer 14. Nur eine derselben könnte durch eine Schwingung des Cl-Atoms gegen den Komplex  $\text{C}_6\text{H}_5$  als „äußere“ Schwingung erklärt werden; eine andere könnte man vielleicht als eine äußere Schwingung Cl gegen das benachbarte C-Atom allein auffassen. Zur Erklärung so vieler neu auftretender Linien ist man aber wohl genötigt anzunehmen, daß durch die bei Substitution eintretende Störung der Symmetrie des Gebildes  $\text{C}_6\text{H}_6$  neue Möglichkeiten für innere Schwingungen geschaffen werden.

Betrachtet man, von diesem Gesichtspunkt aus die Spektren Nr. 2 bis 8, die sich auf einfach substituierte Benzole mit eingruppigen ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$  als eingruppige Radikale aufgefaßt) oder einatomigen Substituenten (Cl, Br, J) beziehen und nach zunehmendem Gewicht derselben geordnet sind, so findet man: Außer den weiter oben erwähnten beständigen und nahezu unbeeinflussten Benzollinien treten eine Anzahl von Linien, bezeichnet mit den Buchstaben *a* bis *e*, auf, die sich in fast allen Derivaten wiederfinden, aber in ihrer Lage durch Art und Gewicht der Substituenten ziemlich weitgehend, jedoch alle in qualitativ ähnlicher Weise beeinflußt werden. In den Figuren sind die korrespondierenden Frequenzen durch punktierte Linienzüge verbunden. Man erkennt die erwähnte Gleichartigkeit der Beeinflussung an der qualitativen Ähnlichkeit des Verlaufes der punktierten Linien, die sich bei Übergang zu höheren Gewichten der Substituenten im allgemeinen nach den niedrigeren Frequenzen hin krümmen, aber fast alle an denselben Stellen Ausnahmen von dieser groben Regel zeigen.

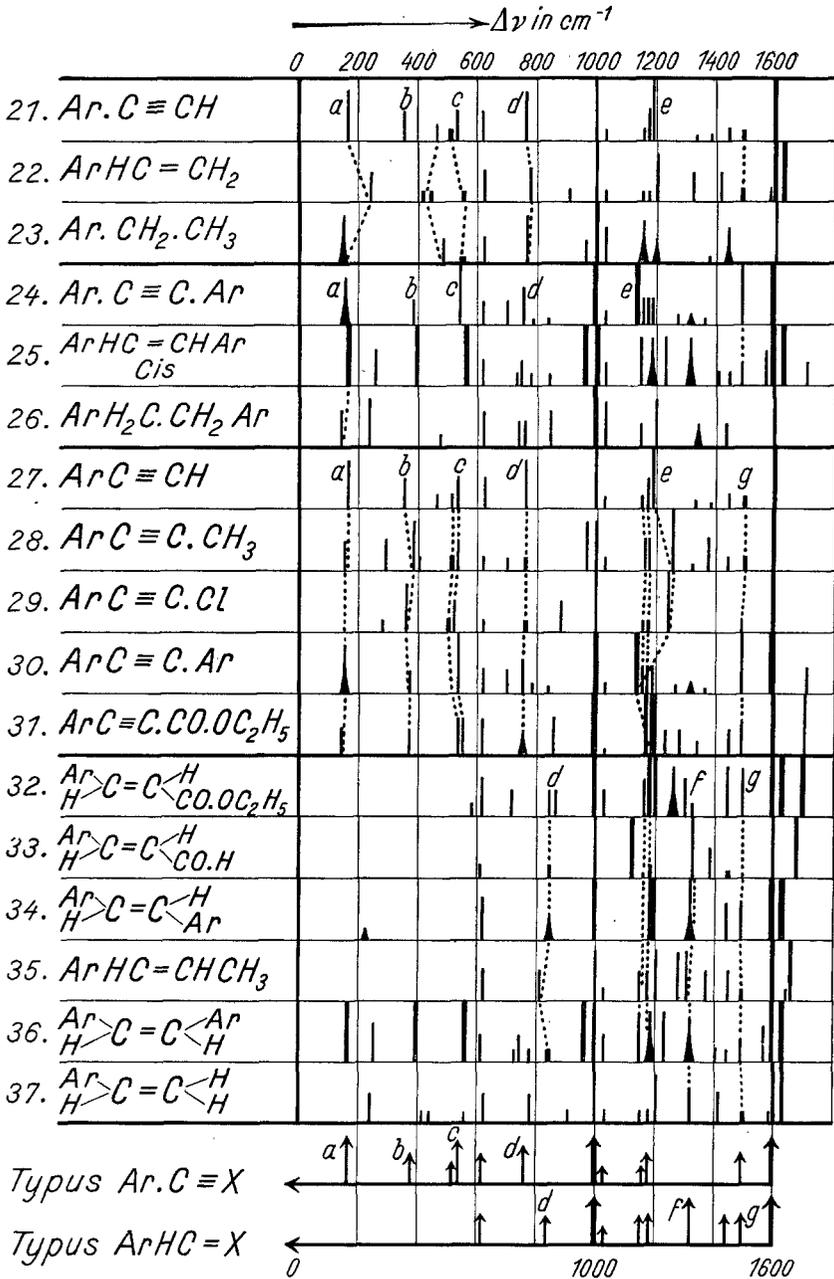


Fig. 2.

Wir sind uns natürlich bewußt, daß ein solches Zuordnen von Linien verschiedener Spektren ohne theoretische Grundlage nicht zwangsläufig und willkürfrei ist und daher auch keine völlig

überzeugende Beweiskraft besitzt. Man wird aber anderseits zugeben, daß damit eine einheitliche Beschreibung für eine gewisse Verwandtschaft im Spektraltypus der Benzolderivate erreicht ist, eine Verwandtschaft, die sich unter Umständen, z. B. bei nahe gleichem Gewicht der Substituenten, bis zu einer überraschenden Ähnlichkeit der Spektren steigern kann. Man vergleiche etwa die Spektren von  $\text{Ar} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{Ar} \cdot \text{NH}_2$ ,  $\text{Ar} \cdot \text{OH}$  in Nr. 2, 3, 4, von  $\text{Ar} \cdot \text{SH}$  und  $\text{Ar} \cdot \text{Cl}$  in Nr. 5, 6, von  $\text{Ar} \cdot \text{HC} = \text{CH}_2$  und  $\text{Ar} \cdot \text{HC} = \text{O}$  in Nr. 17, 18, von  $\text{Ar} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$  und  $\text{Ar} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$  in Nr. 19, 20.

Daß nicht nur das Gewicht allein maßgebend ist, sondern auch die Art der Substituenten, daß also konstitutive Einflüsse mitspielen, erkennt man erstens daran, daß beim Übergang von  $\text{ArCH}_3$  nach  $\text{ArNH}_2$  bzw.  $\text{ArOH}$  in Nr. 2, 3, 4 die punktierten Linien nicht senkrecht, bzw. leicht nach links geneigt verlaufen, sondern trotz leichter Gewichtszunahme nach rechts zu höheren Frequenzwerten abbiegen; zweitens erkennt man es am Vergleich der Spektren Nr. 21 bis 23. Diese betreffenden Moleküle mit nahe gleich schweren Substituenten, wobei aber innerhalb des Substituenten Veränderungen durch Aufspaltung der Mehrfachbindung vorgenommen werden; die spektrale Ähnlichkeit ist eher geringer als in den Fällen 17/18 bzw. 19/20.

Dieselbe Erscheinung, spektrale Ähnlichkeit bei ähnlicher Substitution, läßt sich auch noch bei dreigruppigen Molekülen verfolgen, wenn auch vielleicht weniger deutlich; z. B. bei den Spektren der Moleküle  $\text{Ar} \cdot \text{X} \cdot \text{Y}$  Nr. 9 bis 13; man beachte, daß eine Änderung von Y nur sehr wenig austrägt, während eine Änderung von X ungefähr die gleichen Folgen für die Linienzüge *a*, *c*, *d*, *e* hat, wie in den Derivaten mit einfachen Substituenten; andeutungsweise (nämlich bei den Linien *a*, *b*, *c*) ist dasselbe auch an den Spektren von  $\text{Ar} \cdot \text{X} \cdot \text{Ar}$  Nr. 14 bis 16 noch zu bemerken. Dagegen ist in den dreigruppigen Molekülen Nr. 24 bis 26 der konstitutive Einfluß weniger gut ausgeprägt; Tolan  $\text{ArC} = \text{CAr}$  Nr. 24 und Isostilben Nr. 25 sind bezüglich der Frequenzen kleiner als 100 fast gleich (vgl. dazu aber weiter unten), in höheren Frequenzen jedoch merklich stärker verschieden als die Nr. 21 und 22. Allerdings sind die Fälle nicht ganz vergleichbar und es kann dieser größere Unterschied auf das Neuauftreten äußerer C-H-Frequenzen zurückgeführt werden, die in Tolan fehlen.

Nach diesen Ausführungen hat es offenbar einen Sinn, auch bei Benzolderivaten mit kompliziert zusammengesetzten Substituenten dann gemeinsame und wenig verschiebliche Kernfrequenzen zu erwarten, wenn der unmittelbar am Kern sitzende Teil des Substituenten in allen Fällen der gleiche ist. Dies trifft, wie man sich leicht überzeugt, z. B. bei den Benzylderivaten  $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Y}$  in der Tat auch zu; man kann Y viel stärker variieren, als dies in den Beispielen Nr. 9 bis 13 geschehen ist, und findet doch in fast allen Fällen außer den beständigen Benzolfrequenzen noch die Frequenzen  $a \sim 200$ ,  $c \sim 480$ ,  $d \sim 800$ ,  $e \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ . Ähnlich in den unter Nr. 27 bis 31 zusammengestellten Fällen  $\text{ArC} \equiv \text{C} \cdot \text{X}$ , bei denen die zu  $a$  bis  $d$  gehörigen Linien eine fast konstante Lage haben; nur bezüglich Linie  $e$  ist die Aussage zweifelhaft, und es ist fraglich, ob die durch punktierte Linien miteinander verbundenen sehr intensiven Frequenzen auch wirklich in dieser Art zusammengehören.

Was nun endlich die Moleküle der Form  $\text{ArHC} = \text{CHX}$  angeht, deren Schwingungsspektren auf Vorhandensein innerer Schwingungen zu untersuchen, gerade im Rahmen dieser Arbeit von besonderem Interesse ist, so kommt man bei dem noch geringen vorliegenden Versuchsmaterial in eine eigentümliche Schwierigkeit. Beurteilt nach den Spektren Nr. 32 bis 37, könnte man als gemeinsame Frequenzen außer den „beständigen“ Linien 616, 1000, 1026, 1166 (doppelt) und 1595, die unzweifelhaft zu Kernschwingungen gehören, nur noch die Frequenzen 840, 1320, 1440, 1495 angeben, die ausnahmslos und relativ konstant in allen sechs bekannten Beispielen vorkommen. Unter ihnen ist  $g \simeq 1492$  fast sicher eine Kernschwingung. Denn eine Durchmusterung von 300 Spektren organischer Verbindungen ergibt, daß das Intervall 1485 bis  $1500 \text{ cm}^{-1}$  in nur 22 Fällen von einer Linie besetzt ist; darunter 18 Fälle bei Molekülen mit Benzolkern und ungesättigter Seitenkette. Über die Frequenzen 1440 und 1320 ist eine ähnlich sichere Aussage nicht zu machen (vgl. auch die diesbezügliche Diskussion bei BOURGUEL-DAURE<sup>2</sup>). Bezüglich des Vorhandenseins einer Frequenz  $e$  besteht die gleiche Unsicherheit wie bei den Molekülen von Nr. 27 bis 31 mit der Gruppe  $\text{Ar} \cdot \text{C} \equiv \text{X}$ . Man würde also für den Typus  $\text{ArHC} = \text{X}$  zu einem inneren Schwingungsspektrum gelangen, wie es in Fig. 2 am

<sup>2</sup> M. BOURGUEL, P. DAURE, Bull. soc. chim. 47/48, 1930, S. 1349.

Fuße der Figur zusammen mit dem inneren Spektrum des Typus  $\text{ArC} \equiv \text{X}$  eingetragen ist.

Das heißt, man würde zu einem wesentlichen Unterschied für die inneren Spektren dieser beiden Benzolderivate gelangen; ein Unterschied, der sich bei den übrigen vergleichbaren Beispielen der Fig. 1 und 2 bei weitem nicht so tiefgehend einstellt und der noch durch einen weiteren Umstand bedenklich wird: nämlich dadurch, daß zur Ermittlung des Spektrums von  $\text{ArHC} = \text{X}$  notgedrungen vorwiegend die Erfahrungen an Transkörpern herangezogen werden mußten; Nr. 32, 33, 34 sind reine Transkörper, Nr. 35 dürfte (nähere diesbezügliche Angaben fehlen in der Originalmitteilung<sup>3</sup>) ein Isomerengemisch mit vermutlich überwiegender Transform gewesen sein. Die einzig bekannte Cisform dagegen, Isostilben Nr. 36, zeigt, wie schon früher erwähnt, gerade in den tiefen Frequenzen eine weitgehende Analogie, z. B. mit Tolan (vgl. Nr. 24 und 25). Daraus ergibt sich die folgende zweifache Möglichkeit zur Deutung des sicherlich bestehenden Unterschiedes in den Spektren speziell von Isostilben und Stilben:

Entweder der Unterschied in den tiefen Frequenzen kommt daher, daß im Ciskörper die als innere Schwingungen des Phenylrestes aufzufassenden Frequenzen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  auftreten können, während sie im Transkörper aus irgendeinem derzeit unbekanntem Grund daran verhindert sind. Dann wäre der Unterschied in *diesen* Linien nicht allgemein charakteristisch für den spektralen Unterschied der geometrisch Isomeren, denn er könnte sich in Isomeren mit einfachen Substituenten nicht äußern. Wir halten diese Möglichkeit vorläufig für die weniger wahrscheinliche; denn gefühlsmäßig würde man erwarten, daß eine solche Unterdrückung von inneren Schwingungen des Substituenten, wenn sie *nur in einer* der beiden Formen auftritt, eher bei der gewinkelten Cisform als bei der dem gestreckten Tolanmolekül so ähnlichen Transform sich bemerkbar machen sollte.

Oder aber der Unterschied in den tiefen Frequenzen kommt daher, daß die inneren Schwingungen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  des Kernes in *beiden* isomeren Formen unterdrückt sind und die Cisform aus anderen Gründen um einige tiefgelegene und nicht als innere Schwingungen des Substituenten aufzufassende Linien mehr besitzt als die Transform; dann wären diese Linien für den Unterschied von Cis und Trans charakteristisch. Obwohl dann das Zusammenfallen

<sup>3</sup> R. LESPIEAU, M. BOURGUEL, Bull. soc. chim. 47/48, 1930, S. 1365.

von Isostilben- und Tolanlinien als zufällig bezeichnet werden muß, scheint uns doch diese Annahme mit Rücksicht auf die Spektren anderer geometrisch isomerer die wahrscheinlichere. Dann sind als innere Schwingungen der  $\text{ArHC} = \text{X}$ -Gruppe nur die in Fig. 2 unten gezeichneten anzusehen und vom Spektrum des Moleküles  $\text{ArHC} = \text{CHAr}$  in Abzug zu bringen, und zwar:

$$\Delta\nu \simeq 620, 840, 1000, 1030, 1150, \\ 1180, 1320, 1440, 1490, 1600. \quad (\text{I})$$

Durch ähnliches Vorgehen wie bei den Stilbenen können auch aus den in Mitteilung XV veröffentlichten Spektren der Malein- und Fumarsäureester die in allen Methyl- bzw. Äthylestern vorkommenden und vermutlich als innere Schwingungen der Gruppen  $-\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$  bzw.  $-\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  anzusehenden Linien herausgesucht und auf diese Art die Spektren dieser Cis-Trans-Körper mit komplexen Substituenten vergleichbar gemacht werden mit den Spektren der Dichlor- oder Dibromäthylene. Aus 16 bisher bearbeiteten organischen Derivaten mit  $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe ergeben sich durch Vergleich die folgenden gemeinsamen Frequenzen:

$$\Delta\nu \simeq 360 \left(\frac{12}{16}\right), 850 \left(\frac{16}{16}\right), 1020 \left(\frac{13}{16}\right), \\ 1120 \left(\frac{12}{16}\right), 1440 \left(\frac{16}{16}\right), 1720 \left(\frac{15}{16}\right). \quad (\text{II})$$

In Klammer ist jeweils angegeben, welcher Bruchteil der zum Vergleich herangezogenen 16 Fälle die betreffende Linie zeigt. Analog wurden (allerdings mit wesentlich geringerer Sicherheit) aus 9 Fällen von Molekülen mit  $\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ -Gruppe als gemeinsame Frequenzen abgeleitet:

$$\Delta\nu \simeq 350 \left(\frac{6}{9}\right), 880 \left(\frac{9}{9}\right), 1440 \left(\frac{8}{9}\right), 1720 \left(\frac{8}{9}\right). \quad (\text{III})$$

Nach Entfernung der unter I, II, III zusammengestellten Frequenzen aus den Schwingungsspektren für die beiden Stilbenformen und für die Malein- bzw. Fumarsäureester ergeben sich die in Fig. 3 zusammengestellten Spektren der bisher untersuchten Cis- und Transkörper mit symmetrischer (beiderseits der Äthylenbindung gleichartiger) Substitution. Dabei wäre noch hinzuzufügen, daß die mit Ziffern bezeichneten Linien (Nr. 1 in Cis-Dibrom-, Nr. 2 und 3 in Transdichlor-, Nr. 4 in Transdibromäthylen, Nr. 5 in Stilben) vermutlich nicht der betreffenden Form, sondern, da sie mit starken Linien der zweiten Form koinzidieren, der letzteren angehören und von einer nicht vollkommenen Abtrennung derselben in der Versuchssubstanz herrühren.



Evidenz kaum zugesprochen werden dürfte, halten wir unser Vorgehen bei der Reduktion und Interpretation des Spektrums vorläufig noch nicht für so gesichert, daß wir der Aussage des Ramanspektrums besonderes Gewicht beilegen möchten; die Dipolmessung führt allerdings zur gleichen Folgerung, indem EIDE-HASSEL<sup>5</sup> für das hier als Transform angesehene Stilben den Wert  $\mu = 0$  fanden.

### Anhang.

#### A. Herstellung der Substanzen.

Dibromäthylenisomerengemisch.  $\text{BrHC} = \text{CHBr}$   
(Tab. 108 von Mitt. XV).

Die Gewinnung des Gemisches wurde nach den Angaben von R. ANSCHÜTZ<sup>6</sup> durch Entzug von 2 Atomen Brom aus Tetrabromäthan mit Hilfe von Zinkstaub vorgenommen, u. zw. verarbeiteten wir Partien zu 300 g  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  + 150 g abs. Alkohol und 100 g Zinkstaub. Das auf die übliche Weise isolierte Rohprodukt wird zweckmäßig ohne Hilfsdampf abgelassen; die Flüchtigkeit des Dibromäthylens mit Wasserdämpfen ist so groß, daß es genügt, das Rohprodukt in einem Destillierkolben mit wenig Wasser zu überschichten und am siedenden Wasserbad zu erhitzen. Nach zweimaliger Operation erzielt man auf diese Weise sehr saubere Produkte. Da, wie schon H. VAN DE WALLE<sup>7</sup> angegeben hat, das Präparat unter dem Einfluß von Luftsauerstoff Zersetzung erleidet, muß bei der Aufbewahrung darauf Rücksicht genommen werden. Wie wir gefunden haben, sind die Produkte unter Wasser unbegrenzt haltbar. Vor der Trennung wird das Isomerengemisch noch bei vermindertem Druck destilliert.

#### Die Trennung der Isomeren.

H. VAN DE WALLE (l. c.) hat eine Methode angegeben, um auf sichere Weise die Cisverbindung von der Transform zu scheiden, u. zw. durch fraktionierte Destillation der binären Gemische: Cisdibromäthylen + abs. Alkohol und Transdibromäthylen + abs. Alkohol. Es bildet die Transverbindung ein binäres Gemisch: 64% Dibromäthylen + 36% Alkohol mit einem S. P. 75·6 bis 75·9° und es bildet die Cisverbindung ein Gemisch: 32·5% Dibromäthylen + 67·5% Alkohol mit einem S. P. 77·7 bis 77·8°. Wir haben diese Angaben in allen Punkten zutreffend gefunden. Da die von Alkohol befreiten Isomeren sich wieder rasch isomerisieren, die binären Gemische jedoch stabil sind, wurden mit Rücksicht auf die verhältnismäßig lange Versuchsdauer die binären Mischungen für die Aufnahmen verwendet, wobei sich recht gute Homogenität des Versuchsmaterials er-

<sup>5</sup> A. E. EIDE, O. HASSEL, Chem. Centr. 1930, (II), S. 2234.

<sup>6</sup> R. ANSCHÜTZ, Ann. 221, S. 141.

<sup>7</sup> H. VAN DE WALLE, Bull. soc. chim. Belgique 27, S. 209.

gab. Die starke ( $J = 8$ ) Linie  $\Delta\nu = 580$  im Ciskörper kommt in der Transform nur mit der Intensität  $\frac{1}{4}$  vor, die stärkste ( $J = 10$ ) Linie  $\Delta\nu = 218$  der Transform kommt im Ciskörper nur mit der Intensität 1, bzw. 0 vor.

Die Siedepunktangaben sind korrigiert (760 mm). Bei Verwendung einer elfstufigen Kolonne konnten wir bereits nach der sechsten Destillation die gewünschte Trennung der binären Gemische feststellen. Wir haben ein Übriges getan, indem wir für die Aufnahmen aus der Fraktion 75.6 bis 75.9° (Trans) den Anteil 75.6 bis 75.7° und aus der Fraktion 77.7 bis 77.8° (Cis) ein bei 77.8° übergehendes Destillat verwendeten. Diese Destillate wurden unmittelbar vor der Aufnahme noch einmal im Claisenkolben langsam destilliert.

#### Stilben ArHC = CHAr (Trans) (Tabelle 122).

Das käufliche Präparat (krist. puriss. Schuchardt) wurde zunächst noch einmal aus Alkohol umkristallisiert (F.P. 124°); zur Entfernung hartnäckig anhaftender Spuren fluoreszenter Beimengungen wurde es sechsmal in der Anordnung Fig. 4 bei 170° Badtemperatur (Luftbad) und zirka 20 mm Druck destilliert. Um dabei größere Substanzverluste zu vermeiden, wurde nach jeder Destillation das verbindende Glasrohr *R* durchgeschnitten, der Kolben I nach gründlicher Reinigung neuerlich mit Siedesteinen beschickt und der Hals mit dem  $\cap$ -förmigen Ansatz versehen, während der Hals von Kolben II auslaufend zugeschmolzen wurde; die Stellungen beider Kolben wurden vertauscht und die Verbindung mittels *R* wiederhergestellt, worauf die nächste Destillation durchgeführt werden konnte. Von 20 g Stilben ausgehend, konnten trotz Umkristallisierens und sechsmaliger Destillation noch 15 g aufnahmefertiges Präparat gewonnen werden.

#### Tolan (Diphenylazetylen ArC = CAr) (Tabelle 125)

wurde im Prinzip nach den Angaben von LIMPRICHT<sup>8</sup> durch Entzug von 2 Mol HBr aus symmetrischen Diphenyldibromäthan gewonnen; im Hinblick darauf, daß wir nicht im Druckgefäß bei höherer Temperatur, sondern bei gewöhnlichem Druck und tieferer Temperatur arbeiteten sowie daß die Angaben LIMPRICHT<sup>8</sup> ergänzungsbedürftig sind hinsichtlich Menge und Konzentration der angewandten äthylalkoholischen Lösung und hinsichtlich der Ausbeute an Tolan, sei jedoch der von uns eingehaltene Arbeitsvorgang kurz skizziert. 21.5 g  $\alpha, \beta$ -Diphenyl- $\alpha, \beta$ -Dibromäthan<sup>9</sup> wurden mit einer Lösung von 21.5 g KOH in 120 g 96%igem Alkohol 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die ursprünglich weiße Suspension macht sehr bald einer etwas braun gefärbten Lösung Platz unter gleichzeitiger Abscheidung von KBr. Nach beendeter Reaktion wird von den abgeschiedenen Salzen noch heiß filtriert und im Filtrat unter allmählicher Zugabe von Wasser Tolan in Form gelblicher Blättchen ausgeschieden. Man saugt auf grobporigem Filter ab, preßt den Kuchen zwischen Filtrierpapier, löst noch einmal in 80%igem Alkohol, so daß eine bei 55° gesättigte Lösung entsteht, setzt Tierkohle zu und filtriert. Durch Eintauchen

<sup>8</sup> H. LIMPRICHT, Ann. 145, S. 347.

<sup>9</sup> J. WISLICENUS, F. SEELER, Ber. D. ch. G. 28, S. 2694.

in kaltes Wasser und schließlich in eine Kältemischung wird die Kristallisation vervollständigt. Die Mutterlauge enthält nur mehr geringe Mengen ölicher Bestandteile. Das Präparat wird nun bei  $160^{\circ}$  sublimiert, das rein weiße Sublimat (6.5 g) noch einmal aus der dreifachen Menge Alkohol umkristallisiert. F.P. 60 bis  $61^{\circ}$ ; Ausbeute 6 g, d. i. 52% der theoretisch möglichen.

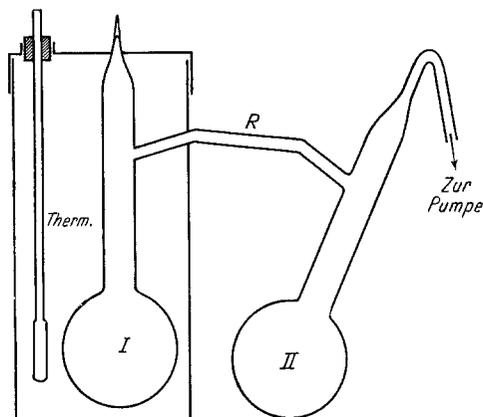


Fig. 4.

Für die Aufnahme wurde die Substanz noch einmal in der wie oben beschriebenen Apparatur (Fig. 4) bei  $165^{\circ}$  und 15 mm Druck destilliert.

Isostilben ( $\text{ArHC} = \text{CHAr}$ , Cis) (Tabelle 121).

Zur Gewinnung dieser Substanz bedienten wir uns der eleganten Methode von STRAUSS<sup>10</sup>, welche im wesentlichen darin besteht, daß Tolan in alkoholischer Lösung 170 Stunden unter Lichtabschluß mit verkupferten Zinkstaub gekocht wird. Wir verwendeten Tolan in dem hohen Reinheitsgrad, wie er für Ramanaufnahmen benötigt wird. Bei der Vakuumfraktionierung erfolgte der Übergang des Isostilbens unter 21 mm Druck bei  $154.5$  bis  $158^{\circ}$  (STRAUSS gibt an:  $152$  bis  $157^{\circ}$ ). Das Destillat wurde noch ein zweitesmal fraktioniert und der zwischen  $154$  und  $154.5^{\circ}$  ( $21$  mm) übergehende Anteil<sup>11</sup> für die Aufnahme verwendet. Die weitere Charakterisierung der Verbindung erfolgte auf die übliche Weise durch Überführung in Stilben im Sonnenlicht bei Gegenwart geringer Mengen Bromdampfes, wobei unter fühlbarer Wärmeentwicklung die Umlagerung erfolgt.

## B. Die Spektralaufnahmen.

In den Tabellen 119 bis 125, deren Numerierung an die vorhergehenden Mitteilungen in diesen Berichten anschließt, sind solche Linien,

<sup>10</sup> F. STRAUSS, Ann. 342, S. 261.

<sup>11</sup> In der Arbeit von STRAUSS findet sich die wohl irrtümliche Angabe, daß die Fraktion I der ersten Destillation ( $152^{\circ}$  bis  $157^{\circ}$ ) bei der zweiten Destillation eine Fraktion  $142^{\circ}$  bis  $143^{\circ}$  gäbe; es wird richtig heißen:  $152^{\circ}$  bis  $153^{\circ}$ .

die trotz Filtrierung des Erregerlichtes (Hg-Lampe, Filter = Chinosollösung) erhalten bleiben, mit Stern bezeichnet. In den Tabellen 119, 120 sind die zum Lösungsmittel (Alkohol) gehörigen Ramanlinien mit *A* bezeichnet. Über die bei den einzelnen Aufnahmen gültigen Bedingungen orientiert die nachfolgende Tabelle der Aufnahmsdaten. (*n* = Zahl der Streulinien, daneben in Klammer die Zahl der nicht zugeordneten; Pl. Nr. = Nummer der photographischen Platte; m.F. und o.F. = mit beziehungsweise ohne Filter;  $\text{°}$  = Celsius-temperatur, Sp. = Spaltbreite in Millimeter, *t* = Expositionszeit in Stunden bei der Aufnahme. In den Spalten „U“ und „Str.Sp.“ sind Angaben über die Stärke des Untergrundes und des Streulinien-spektrums enthalten.)

---

Tabelle der Aufnahmezeiten.

Substanz	Tab. Nr.	<i>n</i>	Pl. Nr.	<i>F</i>	$\vartheta$	Sp.	<i>t</i>	<i>U</i>	Str. Sp.	Bemerkung
Dibrom- äthylen (Cis)	119	43 (1)	475 483	m.F. o. F.	20° 20°	0·07 0·08	10 10	s. m.	m. st.	} gelöst in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·OH (32·5%)
Dibrom- äthylen (Trans)	120	39 (1)	474 482	m.F. o. F.	20° 20°	0·07 0·08	11 6	m. st.	st. st.	
Isostilben (Cis)	121	56 (0)	501	m.F.	20°	0·05	6	s. s.	st.	
			502	m.F.	20°	0·05	6	s. s.	st.	
			503	o. F.	20°	0·05	3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	s. s.	st.	
Stilben (Trans)	122	20 (0)	484	m.F.	13°	0·05	6	st.	st.	
Diphenyl- methan	123	31 (0)	510 512	m.F. o. F.	22° 25°	0·07 0·05	9 24	m. s.	m. st.	
Diphenyl- äthan	124	45 (2)	508	m.F.	60°	0·08	10	s.	m.	} geschmolzen
			509	o. F.	60°	0·08	6	st.	m.	
Tolan	125	41 (0)	494	m.F.	70°	0·05	10	m.	s. st.	geschmolzen

Tabelle 119.

Cis-Dibrom-Äthylen; 32·5% in Alkohol. Platte 475, 483.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24599	1	<i>k</i> —106	22568	3*	<i>e</i> —370	21649	4 b.	<i>i</i> —2867 <i>A</i>
24462	5	<i>q</i> —2926 <i>A</i>	22507	1*	<i>e</i> —431 <i>A</i>	21593	2	<i>i</i> —2923 <i>A</i>
24418	6 b.	<i>q</i> —2970 [ <i>p, o</i> ] <i>A</i>	22476	2*	<i>e</i> —462	21549	2	<i>i</i> —2967 <i>A</i>
24367	2	<i>p</i> —2986 [ <i>o</i> ] <i>A</i>	22417	0	<i>f</i> —578	21488	6 b.*	<i>e</i> —1450 <i>A</i>
24321	0	<i>o</i> —2972 <i>A</i>	22359	8*	<i>e</i> —579	21460	1*	?
24125	2	<i>k</i> —580	22113	0*	<i>f</i> —882 <i>A</i>	21358	5*	<i>e</i> —1580
23824	4	<i>k</i> —881 <i>A</i>	22057	10*	<i>e</i> —881 <i>A</i>	20061	4*	Hg; <i>e</i> —2877 <i>A</i>
23655	2	<i>k</i> —1050 <i>A</i>	21996	1/2 b.	<i>g</i> —1043? <i>A</i>	20010	5*	<i>e</i> —2928 <i>A</i>
23607	2	<i>k</i> —1098 <i>A</i>	21891	3*	<i>e</i> —1047 <i>A</i>	19963	3*	<i>e</i> —2975 <i>A</i>
23552	2	<i>k</i> —1153	21845	2*	<i>e</i> —1093 <i>A</i>	18096	0*	<i>c</i> —212 (Trans!)
23490	1/2 s. b.	<i>k</i> —1275 <i>A</i>	21830	10 b.	<i>k</i> —2875 <i>A</i>	17934	1*	<i>c</i> —374
23250	4 b.	<i>k</i> —1455 <i>A</i>	21790	2*	<i>e</i> —1148	17851	1*	<i>c</i> —457
23117	4	<i>k</i> —1588	21783	12	<i>k</i> —2922 <i>A</i>	17724	3*	<i>c</i> —584
22826	5*	<i>e</i> —112	21737	8	<i>k</i> —2968 <i>A</i>			
22722	1*	<i>e</i> —216 (Trans!)	21668	1*	<i>e</i> —1270 <i>A</i>			

$\Delta\nu'$  109 (5), 372 (3), 460 (2), 580 (8), 1150 (2), 1584 (5).

Tabelle 120.

Trans-Dibrom-Äthylen; 64% in Alkohol. Platte 474, 482.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24490	3	<i>k</i> -215	23213	0	?	21784	8	<i>k</i> -2921 <i>A</i>
24462	3	<i>q</i> -2926 <i>A</i>	23152	4*	<i>e</i> +214	21744	5	<i>k</i> -2961 <i>A</i>
24421	3	<i>q</i> -2967 [o] <i>A</i>	23123	3	<i>k</i> -1582	21697	5*	<i>e</i> -1241
24373	0	<i>o</i> -2920 <i>A</i>	22772	0*	<i>f</i> -223	21652	0	<i>i</i> -2864 <i>A</i>
24300	1	<i>q</i> -3088	22721	10*	<i>e</i> -217	21625	0	<i>k</i> -3080
23959	3	<i>k</i> -746	22501	0 b.*	<i>e</i> -437 <i>A</i>	21557	1/2	<i>i</i> -2959 <i>A</i>
23825	3	<i>k</i> -880 <i>A</i>	22352	1/4*	<i>e</i> -586 [Cis!]	21493	3 b.*	<i>e</i> -1445 <i>A</i>
23764	0	<i>i</i> -752	22246	0*	<i>f</i> -749	21364	4*	<i>e</i> -1574
23688	0*	<i>e</i> +750	22194	5*	<i>e</i> -744	20064	3*	<i>e</i> -2874 <i>A</i>
23651	0 b.	<i>k</i> -1054 <i>A</i>	22055	4*	<i>e</i> -883 <i>A</i>	20015	3*	<i>e</i> -2923 <i>A</i>
23607	0 b.	<i>k</i> -1098 <i>A</i>	21890	2*	<i>e</i> -1048 <i>A</i>	19965	2*	<i>e</i> -2973 <i>A</i>
23453	4	<i>k</i> -1252	21829	0*	<i>e</i> -1109 <i>A</i>	18088	6*	<i>c</i> -220
23251	3 b.	<i>k</i> -1454 <i>A</i>		5 b.	<i>k</i> -2876 <i>A</i>	17562	3*	<i>c</i> -746

 $\Delta\nu$  | 218 (10), 748 (5), 1246 (5), 1578 (4), 3084 (1).

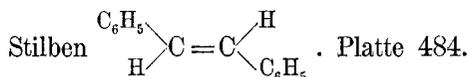
Tabelle 121.

Isostilben  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} = \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . Platte 501, 502, 503.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24304	4	<i>k</i> -401	23131	2	<i>k</i> -1574	21706	4*	<i>e</i> -1232
24146	5	Hg; <i>k</i> -559	23105	10	<i>k</i> -1600 [i]	21646	4 b.	<i>k</i> -3059
24090	1	<i>k</i> -615		5 b.*	<i>e</i> +167	21621	4 b.*	<i>e</i> -1317
23957	2	<i>k</i> -748 [i]	23075	18	<i>k</i> -1630 [i]	21535	1*	<i>e</i> -1403
23865	1	<i>k</i> -840	22776	10 s. b.*	<i>e</i> -162	21494	1*	<i>e</i> -1444
23782	0	<i>i</i> -734	22680	3*	<i>e</i> -258	21448	2*	<i>e</i> -1490
23735	8 b.	<i>k</i> -970	22539	8*	<i>e</i> -399	21404	1 b.*	<i>f</i> -1591 [g]
23700	10	<i>k</i> -1005	22381	7*	<i>e</i> -557	21368	3*	<i>e</i> -1570 [f]
23674	1	<i>k</i> -1031	22324	2*	<i>e</i> -614	21342	14*	<i>e</i> -1596
23550	3 b.	<i>k</i> -1155 [i]	22211	1*	<i>e</i> -727	21309	18*	<i>e</i> -1629
23512	4 s. b.	<i>k</i> -1193 [i]	22191	2*	<i>e</i> -747	18705	1*	<i>c</i> +397
23498	1*	<i>e</i> +560 [i]	22161	1*	<i>e</i> -777	18562	2*	<i>c</i> +254 [Hg]
23468	2 b.	<i>k</i> -1237	22096	1*	<i>e</i> -842	18477	3 b.*	<i>c</i> +169
23380	3 s. b.	<i>k</i> -1325	22032	1*	<i>f</i> -963	18144	6 b.*	<i>c</i> -164
23337	1*	<i>e</i> +399	21976	8*	<i>e</i> -962	18049	3*	<i>c</i> -259
23296	1	<i>k</i> -1409	21942	12*	<i>e</i> -996	17907	5*	<i>c</i> -401
23259	2	<i>k</i> -1446	21915	2*	<i>e</i> -1023	17749	3*	<i>c</i> -559
23213	2	<i>k</i> -1492	21793	4*	<i>e</i> -1145	17691	1*	<i>c</i> -617
23196	1*	<i>e</i> +258 [i]	21750	4 s. b.*	<i>e</i> -1188			

 $\Delta\nu'$  | 166 (10 b.), 257 (3), 399 (8), 558 (7), 615 (2), (727) (1), 743 (2), (777) (1), 841 (1), 965 (8), 1000 (10), 1027 (2), 1150 (4), 1190 (4 s. b.), 1235 (4), 1321 (4 b.), 1406 (1), 1445 (1), 1491 (2), 1572 (3), 1596 (10), 1630 (8) (3059) (4 b.).

Tabelle 122.



$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
23516	1/4	k-1189	21985	4	f-1010	21452	3	e-1486 [g]
23110	3	k-1595	21941	10	e-997	21407	3	f-1588 [g]
22711	1 b.	e-227	21849	1/4	g-1190	21347	15	e-1591 [f]
22536	1/4	e-402	21807	1	f-1188	21307	15	e-1631
22321	3	e-617	21754	15	e-1184	18084	1/4	c-224
22091	2 b.	e-847	21617	5 b.	e-1321	17685	0	c-623
22033	0	g-1006	21497	3	e-1441			
$\Delta\nu$	226 (1 b.), 402 (1/4), 620 (3), 847 (2 b.), 1004 (10), 1188 (15), 1321 (5 b.), 1441 (3), 1486 (3), 1590 (15), 1632 (15).							

Tabelle 123.

Diphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Platte 510, 512.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
23220	0	e+282	22117	4 b.	e-821	19884	4	Hg; e-3054
23170	3	Hg; e+232	22024	0	g-1015	18107	1	c-201
23132	1	e+194	21988	1	f-1007	18074	2	c-234
22786	1/2	f-209	21923	8	e-1015	18015	2	c-293
22739	4	e-199	21901	4	e-1037	17854	1/2	c-454
22700	4 b.	e-238 [f]	21793	2	e-1145	17756	1	c-552
22647	2	e-291	21763	4 b.	e-1175	17686	2	c-622
22476	1	e-462	21511	2	e-1427	17561	1	c-747
22382	2	e-556	21345	6 b.	e-1593	17484	1	c-824
22314	4 b.	e-624	20083	0	e-2855			
22193	4	e-745	20023	1	e-2915			
$\nu'$	201 (4), 235 (4 b.), 289 (2), 458 (1), 553 (2), 623 (4 b.), 746 (4), 822 (4 b.), 1012 (8), (1037) (4), (1145) (2), (1175) (4 b.), (1427) (2), (1593) (6 b.), (2855) (0), (2915) (1), (3054) (4).							

Tabelle 124.

Dibenzyl  $C_6H_5(CH_2)_2.C_6H_5$ . Platte 508, 509.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24473	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -232 [ <i>g</i> ]	23102	2	<i>k</i> -1603	21788	2*	<i>e</i> -1150 [ <i>k, f</i> ]
24361	$\frac{1}{2}$ b.	<i>o</i> -2932 [ <i>i</i> ]	23076	2 b.*	<i>e</i> +138	21744	4*	<i>e</i> -1194
24295	1 b.	<i>p</i> -3058	22798	3*	<i>e</i> -140	21659	4 b.	<i>k</i> -3046
24233	2 b.	<i>k</i> -472 [ <i>o</i> ]	22702	4*	<i>e</i> -236	21602	2 b.*	<i>e</i> -1336
24124	0	?	22469	1*	<i>e</i> -469	21510	2*	<i>e</i> -1428
24087	2	<i>k</i> -618	22318	3*	<i>e</i> -620	21396	0*	<i>f</i> -1599
23968	1	<i>k</i> -737	22200	2*	<i>e</i> -738	21340	5*	<i>e</i> -1598
23863	2	<i>k</i> -842	22171	2*	<i>e</i> -767	20013	1*	<i>e</i> -2925
23711	$\frac{1}{2}$	?	22145	0*	<i>f</i> -850	19885	4 b.*	Hg; <i>e</i> -3053
23701	5	<i>k</i> -1004	22093	3*	<i>e</i> -845	18166	2*	<i>c</i> -142
23672	3	<i>k</i> -1033 [ <i>i</i> ]	22040	0*	<i>g</i> -999	18071	3*	<i>c</i> -237
23548	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -1157	21995	2*	<i>f</i> -1000	17826	1*	<i>c</i> -482
23505	3 b.	<i>k</i> -1200	21934	10*	<i>e</i> -1004	17688	2*	<i>c</i> -620
23355	0	<i>k</i> -1350	21906	4	<i>e</i> -1032	17555	1*	<i>c</i> -753
23264	0	<i>k</i> -1441	21834	0	<i>g</i> -1205	17458	1*	<i>c</i> -850

$\Delta\nu$  140 (3), 235 (4), 476 (1), 619 (3), 738 (2), 760 (2), 847 (3), 1002 (10), 1032 (4), 1153 (2), 1200 (4), 1343 (2 b.), 1436 (2), 1600 (5), 2928 (1), 3052 (4 b.).

Tabelle 125.

Tolan  $C_6H_5.C \equiv C.C_6H_5$ . Platte 494.

$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung	$\nu_1$	<i>I</i>	Zuordnung
24082	0	<i>e</i> +1144 [ <i>k</i> ]	22042	$\frac{1}{2}$	<i>g</i> -997	21404	3	<i>f</i> -1591
23939	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +1001	21999	2	<i>f</i> -996	21348	20	<i>e</i> -1590
23558	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +620 [ <i>k</i> ]	21943	15	<i>e</i> -995	21229	2	<i>e</i> -1709
23474	1	<i>e</i> +536	21910	1	<i>e</i> -1028 [ <i>g</i> ]	20828	0	<i>g</i> -2211
22787	4 b.	<i>e</i> -151	21857	3	<i>f</i> -1138	20789	5	<i>f</i> -2206
22559	2	<i>e</i> -379	21802	15	<i>e</i> -1136	20725	20	<i>e</i> -2213
22490	2	<i>k</i> -2215	21783	2 b.	<i>e</i> -1155	20660	0	<i>e</i> -2278
22458	0	<i>f</i> -537	21764	2 b.	<i>e</i> -1174	18140	1	<i>c</i> -162
22402	5	<i>e</i> -536	21750	2 b.	<i>e</i> -1188	17922	1	<i>c</i> -386
22318	2	<i>e</i> -620	21667	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -1271	17762	5	<i>c</i> -546
22239	2	<i>e</i> -699 [ <i>f</i> ]	21615	1 b.	<i>e</i> -1323	17684	1	<i>c</i> -624
22187	3	<i>e</i> -751	21566	0	<i>e</i> -1372	17549	1	<i>c</i> -759
22145	0	<i>e</i> -793	21500	1	<i>f</i> -1495	17167	8	<i>c</i> -1141
22099	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -839	21457	5	<i>e</i> -1481 [ <i>g</i> ]			

$\Delta\nu$  156 (4 b.), 539 (5), 621 (2), (699) (2), 755 (3), (793) (0), 839 ( $\frac{1}{2}$ ), 997 (15), (1028) (1), 1140 (15), (1155) (2 b.), (1174) (2 b.), (1188) (2 b.), (1271) ( $\frac{1}{2}$ ), (1323) (1 b.), (1372) (0), 1488 (5), 1590 (20), (1709) (2), 2211 (20), (2278) (0).