

Studien zum Ramaneffekt

XIX. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Isomere Paraffinderivate, I)

Von

A. DADIEU, A. PONGRATZ

und

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1932)

Von den einfach substituierten Paraffinderivaten $C_nH_{2n+1} \cdot X$ sind für die Substituenten $X = NH_2, OH, SH, Cl, Br, J$ bisher nur die Ramanspektren der normalen Produkte mit $n = 1$, bis $n = 4$, stellenweise bis $n = 5$ Kohlenstoffatomen systematisch untersucht worden. Über die isomeren Produkte sind zwar gelegentlich Angaben in der Literatur zu finden, doch hat man den Eindruck, als ob dabei im allgemeinen wenig Gewicht auf die Reinheit der verwendeten Substanz gelegt worden wäre. Ferner sind die bisherigen Aufnahmen fast durchwegs nur mit ungefiltertem Licht gemacht worden, so daß in spektroskopischer Hinsicht mit Mängeln zu rechnen ist. Und endlich ist wegen der Verschiedenheit der von den einzelnen Beobachtern gewählten Aufnahmsbedingungen die Vergleichbarkeit der Angaben keine gute.

Wir haben daher mit der systematischen Untersuchung der isomeren einfach substituierten Paraffine begonnen und berichten im folgenden über die Ergebnisse an sechs Isopropyl-, vier tertiären Butyl- und drei tertiären Amylderivaten. Mit wenigen Ausnahmen konnten alle Substanzen im gefilterten und ungefilterten Licht aufgenommen werden; nur Isopropyljodid und tertiäres Butyljodid vertrugen die Belichtung ohne Filter nicht; letzteres verfärbte sich auch im gefilterten Licht und lieferte trotz Flüssigkeitswechsel nur ein unvollständiges Spektrum. Beziiglich Herkunft der Substanzen, Reinigung derselben, Aufnahmsbedingungen und Zahlenergebnisse vergleiche man die Tabellen des Anhangs.

Was man durch hinreichend lange Exposition und durch

Arbeiten sowohl mit gefiltertem als ungefiltertem Erregerlicht herausholen kann, möge an den zwei Beispielen der folgenden Vergleichstabelle gezeigt werden, die eigene Messungen (D. K.)¹ an tertiärem Butylchlorid und die Beobachtungen von TRUMPY (Tr.)² und VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM (V. Bh.)³ an Trimethylkarbinol den hier gefundenen (D. K. P.) Werten gegenübergestellt. Z. B. ist ohne Beobachtung mit gefiltertem Licht nicht zu erkennen, daß im Butylchlorid die breiten Linien $k=2895$ und $k=2970$ mit den Linien $e=1141$ und $e=1222$ nahezu zusammenfallen und diese überdecken. Ähnlich zeigt der Vergleich der jetzigen Ergebnisse an Isopropylalkohol, Isopropylchlorid und tertiärem Amylchlorid, die schon von DAURE⁴, GANESAN-VENKATESWARAN⁵, TRUMPY (l. c.), MORRIS⁶ untersucht worden sind, daß die Wiederholung nicht nutzlos wär.

Vergleichstabelle.

Isopropylalkohol			Tertiäres Butylchlorid	
Tr.	V. Bh.	D. K. P.	D. K.	D. K. P.
	144 (0)		299 (3)	304 (6 b.)
	345 (0)	342 (3 b.)	368 (3)	372 (7)
		454 (1)		406 (2)
		471 (2)	564 (6)	570 (10 b.)
748 (4)	751 (5)	748 (8)	806 (3)	812 (7)
910 (2)	913 (3 b.)	911 (6 b.)		925 (3)
1009 (0)		1017 (2)	1017 (1)	1026 (2 b.)
1103 (0)	1112 (0)			1147 (6 b.)
1209 (1)	1202 (0)	1200 (3 b.)		1234 (4 b.)
		1230 (1 b.)		1361 (1)
		1261 (1)	1445 (3 sb.)	1445 (8 b.)
1449 (3)	1450 (3 b.)	1443 (6 b.)		2725 (3)
2867 (0)		2876 (1/2)		2870 (3)
2915 (4)	2917 (4)	2915 (6)	2893 (2 b.)	2896 (4)
		2941 (0)	2925 (6 b.)	2924 (12)
2974 (5)	2986 (5)	2972 (7 b.)		2978 (10 b.)

In Fig. 1 sind die Messungsergebnisse graphisch dargestellt; zur Ergänzung wurden in der Gruppe der tertiären Amylderivate auch die Angaben von WEILER⁷ über Isopentan eingetragen. Der

¹ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH, Mittg. V.² B. TRUMPY, Ztschr. Physik 62, 1930, S. 806.³ S. VENKATESWARAN, S. BHAGAVANTAM, Ind. Journ. of Phys., 5, 1930, S. 129.⁴ P. DAURE, Ann. Physik 2, 1929, S. 375.⁵ A. S. GANESAN, S. VENKATESWARAN, Ind. Journ. of Phys., 4, 1929, S. 196.⁶ C. S. MORRIS, Physical. Rev. 38, 1931, S. 141.⁷ J. WEILER, Ztschr. Physik, 69, 1931, S. 586.

Frequenzbereich 1500 bis 2700 und größer als 3100 wurde in der Darstellung weggelassen. Beim näheren Vergleich dieser nach

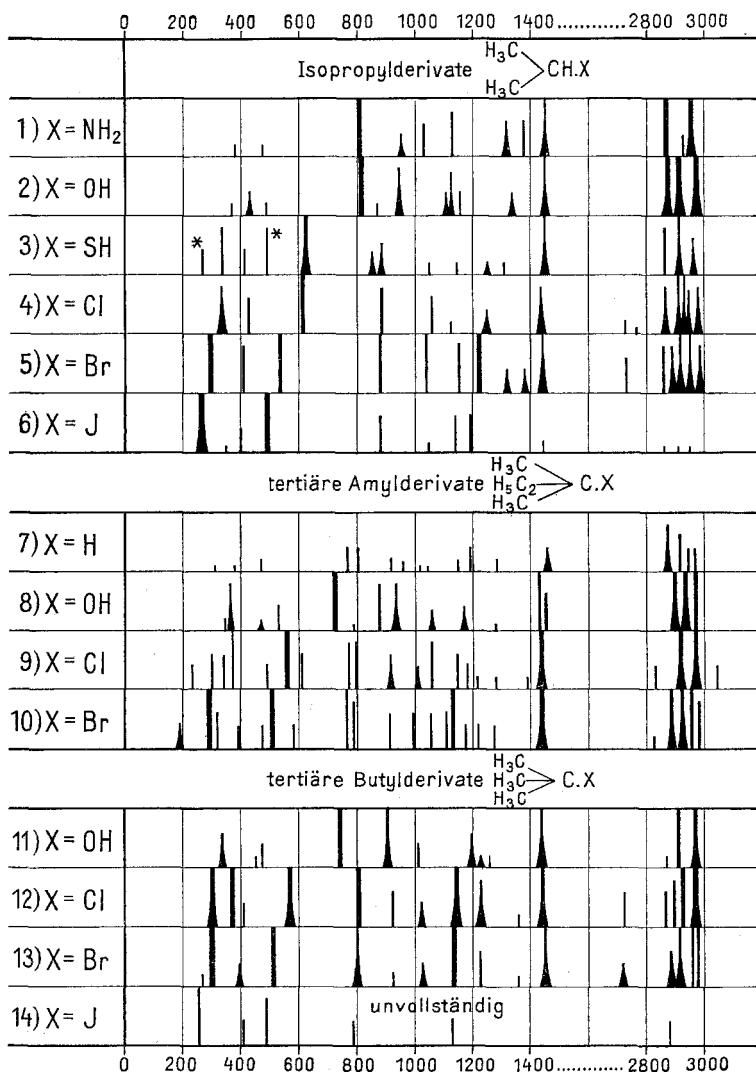


Fig. 1.

chemischen Gesichtspunkten in Gruppen zusammengefaßten Schwingungsspektren ergeben sich gewisse Unstimmigkeiten⁸:

⁸ In den Fig. 1 und 2 sind zwei Linien des Isopropylmerkaptans mit Stern bezeichnet; sie dürften nicht zur Substanz gehören, sondern von einer Verunreinigung durch Isopropyljodid herrühren. Durch den Unterschied gegenüber dem Spektrum des Isopropylchlorides (sonst sind die Spektren von Cl- und HS-Derivaten stets fast identisch) und durch den schlechten Siedepunkt

Während z. B. die Spektren Nr. 3, 4, 5, 6 eine trotz Variation des Substituenten lagenkonstante Frequenz mittlerer Stärke bei $\Delta\nu = 880 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, ist diese Linie bei Nr. 2 nur angedeutet und fehlt bei Nr. 1. Während unter den tertiären Amylderivaten die Substanzen Nr. 7, 9, 10 eine Doppellinie um $\Delta\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$ besitzen, ist dieselbe im Alkohol Nr. 8 nicht vorhanden. Ebenso fehlt im Alkohol Nr. 11 die Linie $\Delta\nu = 800$, die in den halogenierten tertiären Butylderivaten durch Lagenkonstanz und Intensität ausgezeichnet ist.

Diese und andere vergleichende Betrachtungen zeigen, daß die Substituenten CH_3 , NH_2 , OH bezüglich der spektroskopischen Auswirkung ihres Einbaues in einen aliphatischen Rest eine Sonderstellung einnehmen. Die Ursache hiefür scheint zu sein, daß — wie auch die Erfahrungen an den Benzolderivaten gezeigt haben (vgl. Mitteilung XVIII) — diese drei Substituenten untereinander vertauschbar sind, ohne daß sich, abgesehen natürlich von den sie deutlich unterscheidenden inneren Schwingungen im Gebiet $\Delta\nu > 2800$, am Typus des Schwingungsspektrums im Bereich $\Delta\nu < 1400 \text{ cm}^{-1}$ etwas Wesentliches ändert. Die Folge davon ist, daß in einem aus CH_3 - und CH_2 -Gruppen bestehenden Paraffin eine etwa vorhandene Symmetrie gestört wird durch Einbau von Substituenten, wie SH , NO_2 , Cl , Br , J usw., dagegen nicht oder nicht wesentlich gestört wird bei Ersatz einer CH_3 -Gruppe durch NH_2 oder OH .

Wenn daher z. B. bei einem halogenierten tertiären Butylderivat der aliphatische Rest $(\text{H}_3\text{C})_3 \cdot \text{C}$ eine Symmetrie besitzt, die dem Schwingungsspektrum gewisse charakteristische Merkmale aufdrückt, so wird man diese Merkmale nicht wiederfinden in $(\text{H}_3\text{C})_3 \cdot \text{OH}$, da dieses ebenso wie $(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{C}$ eine höhere Symmetrie besitzt; vielmehr wird man tertiäres Butylchlorid mit Isopropylalkohol oder Isopropylamin oder Trimethylmethan zu vergleichen haben, welche Substanzen wegen der mechanischen Gleichwertigkeit von OH , NH_2 und CH_3 zum Molekültypus $(\text{H}_3\text{C})_3 \cdot \text{CH}$ gehören. Analog ist zu erwarten, daß die sekundären Halogenderivate des Propans mit dem aliphatischen Rest $\text{HC} \cdot (\text{CH}_3)_2$ nicht mit $(\text{HO}) \cdot \text{HC} \cdot (\text{CH}_3)_2$ oder

(vgl. Anhang) wurde der Verdacht auf Anwesenheit einer Verunreinigung geweckt; er wurde qualitativ durch die Beilsteinprobe, quantitativ durch eine von Dr. H. KOPPER ausgeführte Halogenbestimmung bestätigt. Doch verfügten wir nicht über hinreichende Substanzmengen, um Reinigung und Neuaufnahme durchführen zu können.

$(H_2N) \cdot HC \cdot (CH_3)_2$ verglichen werden dürfen, wenn man nach spektralen Ähnlichkeiten sucht, sondern mit den Äthylderivaten, die in $H_2C \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases}$ oder $H_2C \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \end{cases}$ dieselbe Konfiguration wie der Rest $HC \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ aufweisen. Ebenso sind die halogenierten tertiären Amylderivate mit dem Rest $H_3C \cdot H_2C \cdot C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ dem Isobutylalkohol oder Isobutylamin mit der diesem Rest analogen Konfiguration

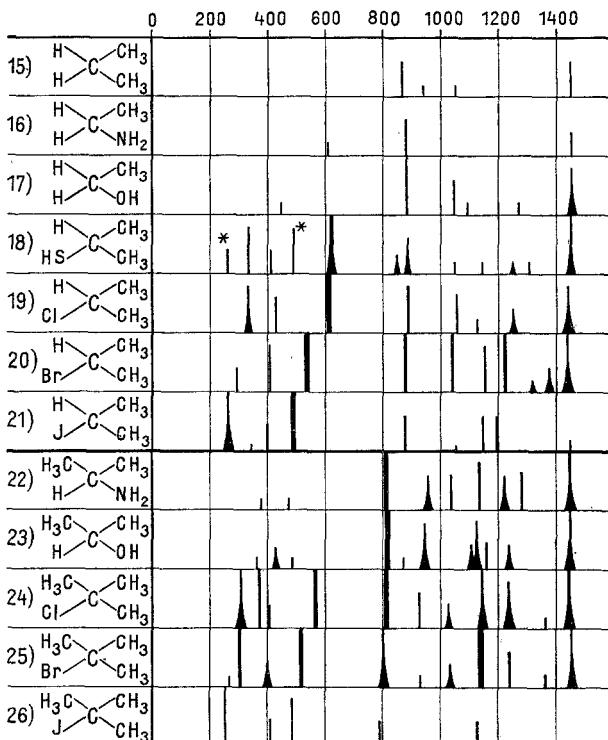


Fig. 2.

$HO \cdot H_2C \cdot C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ gegenüberzustellen. In Fig. 2 sind solche Vergleiche graphisch durchgeführt; die obere Hälfte betrifft die Spektren von Molekülen mit dem Gruppentypus $XHCY_3$, die untere solche mit dem Typus XCY_3 , wobei für Y die untereinander gleichartigen Gruppen CH_3 , NH_2 , OH eingesetzt werden können, während X ein mechanisch ungleichartiger Substituent (Cl , Br usw.) sein muß.

Man erkennt aus Fig. 2, wie in der Tat die Spektren der oberen Figurenhälfte (Nr. 15 bis Nr. 21) die „beständigen“ Linien

$\Delta\nu = 880$ und 1050 cm^{-1} gemeinsam haben, die offenbar als innere Schwingungen der Gruppe $\text{HC} \cdot (\text{CH}_3)_2$ anzusehen sind; ebenso wird man die beständigen Frequenzen der unteren Figurenhälften (Nr. 22 bis Nr. 26) nämlich $\Delta\nu = 810, 940, 1030 (?)$, $1150, 1230$ als innere Schwingungen der Gruppe $\text{C} \cdot (\text{CH}_3)_3$ auffassen⁹. Wenn man, um wenigstens näherungsweise eine quantitative Aussage zu erhalten, vereinfachend annimmt: erstens, daß diese beiden Gruppen nur Tetraederwinkel enthalten; zweitens, daß sie aus lauter gleich schweren Massen zusammengesetzt sind, die von derselben Kraft an das Zentralatom gekettet werden, wie sie im Zweimassensystem $\text{H}_3\text{C}—\text{CH}_3$ oder $\text{H}_3\text{C}—\text{OH}$ wirksam ist; drittens, daß die Kräfte f' zwischen den Substituenten klein sind gegen die Kräfte f zwischen Substituenten und dem Zentralatom; wenn man diese stark schematisierenden Annahmen macht, dann ergibt sich nach den Formeln Nr. 8, S. 153; Nr. 21, S. 172; Nr. 25, S. 196; Nr. 28, S. 213, des Buches „Der Smekal-Raman-effekt“): Wird die Gruppenfrequenz in $\text{H}_3\text{C}—\text{CH}_3$ gleich 1000 gesetzt (990 in $\text{H}_3\text{C}—\text{CH}_3$, 1035 in $\text{H}_3\text{C}—\text{OH}$ und $\text{H}_3\text{C}—\text{NH}_2$), dann sind im System $\text{HC} \cdot (\text{CH}_3)_2$ drei Frequenzen zu erwarten; eine tiefe, die nicht vorausgerechnet werden kann, und zwei hohe bei 912 und 1080. Im System $\text{C} \cdot (\text{CH}_3)_3$ sind vier Frequenzen zu erwarten, zwei nicht angebbare tiefe und zwei hohe bei 822 und 1080; im System $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ kann nur eine Frequenz der Größenordnung nach vorausgesehen werden, nämlich $\Delta\nu = 710 \text{ cm}^{-1}$. Wenn nun auch mehr Frequenzen beobachtet werden, da die vorausgesetzte Symmetrie nur näherungsweise erfüllt ist, so stimmt die quantitative Aussage doch der Größenordnung nach mit dem Experiment überein. Insbesondere wird speziell in der Reihe $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{OH}$, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{OH}$, $(\text{H}_3\text{C})_3 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$ (vgl. Fig. 3, Nr. 27 bis Nr. 30) das Absinken der Hauptfrequenz von 1034 nach 883, nach 816, nach 748 beobachtet, während die Werte $1000 \rightarrow 912 \rightarrow 822 \rightarrow 710$ nach der Berechnung des schematisierten Modells zu erwarten sind.

Die übrigen in Fig. 3 zusammengestellten Reihen, die ebenso wie die Alkoholreihe den systematischen Gang der Hauptfrequenz mit der Zunahme der Zahl von eingebauten Methylgruppen er-

⁹ Die allen Spektren gemeinsame Frequenz 1440 ist bekanntlich eine innere Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppe selbst, bleibt also bei obigen Überlegungen ebenso außer Betracht, wie die hohen C-H-Frequenzen im Gebiet um 2900 cm^{-1} .

kennen lassen, können quantitativ derzeit auch nicht näherungsweise behandelt werden, da die Theorie für unsymmetrisch besetzte Methanderivate so komplizierte Ausdrücke liefert, daß deren praktische Verwendung bisher noch nicht gelungen ist. Aus den Symmetrieeigenschaften läßt sich nach der BRESTERSCHE Theorie nur sagen, daß für tetraedrisch gebaute Moleküle der Form

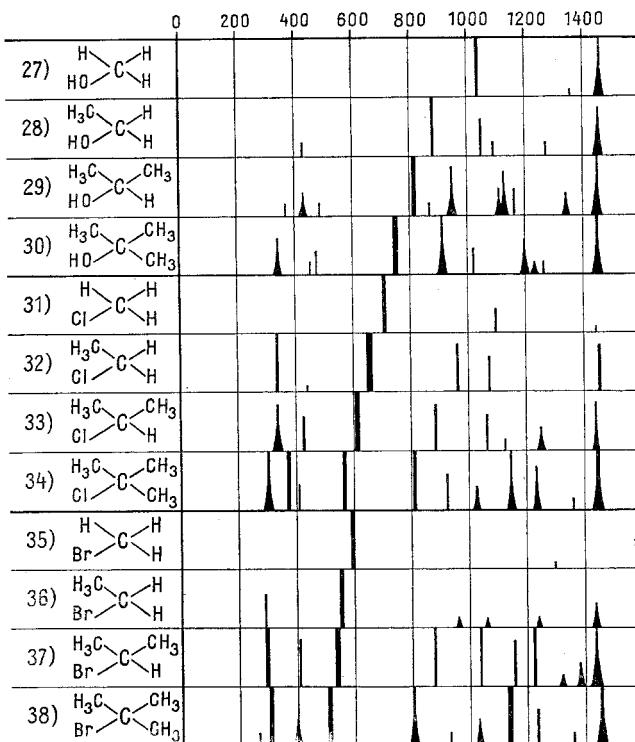
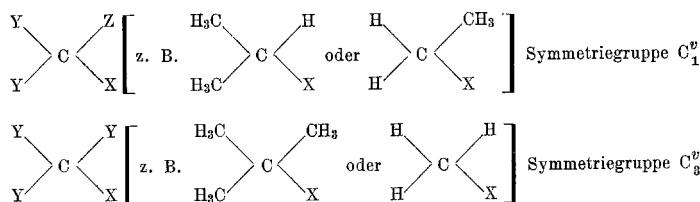


Fig. 3.

im ersten Fall neun optisch aktive Einzelschwingungen, im zweiten Fall nur sechs aktive Frequenzen, davon drei einfach, drei doppelt, zu erwarten sind. Diese Erwartung trifft nicht zu, da

sämtliche tertären Butylderivate mehr als sechs Frequenzen unter 1400 cm^{-1} aufweisen; wieder ein Zeichen dafür, daß die Tetraedersymmetrie des zentralen Kohlenstoffatoms nur sehr angenähert verwirklicht ist.

Von den Ergebnissen an den in Arbeit befindlichen Isobutyl- und Isoamylderivaten erhoffen wir eine Bestätigung und Erweiterung der obigen Systematik.

Anhang.

A. Vorbehandlung der Substanzen.

Isopropylamin. Herkunft: Dr. Fraenkel-Dr. Landau. Zweimalige Destillation; K.-P. 31·8—32·4° (742) [32·0°]¹⁰.

Isopropylalkohol. Herkunft: Kahlbaum. Einmal in der Kolonne fraktioniert, dreimal destilliert; K.-P. 80·8—80·9° (729) [82·7°].

Isopropylmercaptan. Herkunft: Dr. Fraenkel-Dr. Landau. Viermalige Destillation; K.-P. 52—57° (742) [59°].

Isopropylchlorid. Herkunft: Kahlbaum. Fünfmalige Destillation; K.-P. 34·2—34·4° (747·6) [36·5°].

Isopropylbromid. Herkunft: Kahlbaum. Viermalige Destillation; K.-P. 58·2—58·3° (742) [58·9°].

Isopropyljodid. Herkunft: Kahlbaum. Zweimalige Destillation und Schütteln mit Quecksilber; K.-P. 87·5—87·6° (729) [89·5°].

Tertiärer Amylalkohol. Herkunft: Kahlbaum. Zweimalige Destillation; K.-P. 100·1—101·4° (737) [101·8°].

Tertiäres Amylchlorid. Herkunft: Kahlbaum. Zweimalige Destillation; K.-P. 84·8—85·2° (735) [86·0°].

Tertiäres Amylbromid. Herkunft: Kahlbaum. Zweimalige Destillation; K.-P. 105·0—105·5° (726) [107·3°].

Tertiärer Butylalkohol. Herkunft: Kahlbaum. Zweimalige Fraktionierung; K.-P. 82·1—83·1° (760) [82·9°].

Tertiäres Butylchlorid. Herkunft: Kahlbaum. Viermalige Destillation; K.-P. 49·8—50·0° (735) [51·5°].

Tertiäres Butylbromid. Herkunft: Dr. Fraenkel-Dr. Landau. Dreimalige Destillation; K.-P. 71—72° (714) [74°].

Tertiäres Butyljodid. Herkunft: Dr. Fraenkel-Dr. Landau. Vakuumdestillation; K.-P. 42—43° (111) [103·3°].

¹⁰ Der Wert in eckigen Klammern wird als auf 760 mm reduzierter Kochpunkt (K.-P.) in der Literatur angegeben.

B. Die Spektralaufnahmen.

Bezüglich der Abkürzungen und Zeichenerklärung in der Tabelle der Aufnahmsbedingungen und den anschließenden Tabellen Nr. 138 bis 150 vergleiche man eine unserer vorangegangenen Mitteilungen.

Tabelle der Aufnahmsbedingungen.

Substanz	Tab.	n	Pl. Nr.	F	φ	Sp.	t	U	Str. Sp.	Bemerkung
Isopropylamin . .	138	29	{ 602 603	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·05	14 7	m. st.	m. m.	
Isopropylalkohol .	139	36	{ 574 575	m.F. o. F.	25° 25°	0·08 0·08	14 8	s. m.	m. st.	
Isopropylmerkap- tan	140	36 (1)	{ 605 631 632	m.F. m.F. o. F.	25° 25° 25°	0·06 0·07 0·06	14 15 10	st. s. st.	m. m. m.	
Isopropylechlorid .	141	42	{ 571 572	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·07	10 6	s. s.	m. st.	
Isopropylbromid .	142	48 (1)	{ 567 568	m.F. o. F.	25° 25°	0·08 0·06	15 7	s. s.	st. st.	
Isopropyljodid . .	143	21	573	m.F.	25°	0·08	6	s.	m.	Braun- färbung; zweimaliger Wechsel
Tert. Amylalkohol	144	45 (2)	{ 560 561	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·07	14 7	s. s.	s. m.	
Tert. Amylchlorid	145	60 (3)	{ 599 600	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·07	14 8	s. s. m.	m. st.	
Tert. Amylbromid	146	53	{ 588 589	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·07	13 8	s. s. st.	st. st.	
Tert. Butylalkohol	147	30	{ 564 565	m.F. o. F.	25° 25°	0·06 0·06	15½ 7	m. st.	m. m.	
Tert. Butylchlorid	148	48	{ 562 563	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·07	15 7	s. s. s.	st. st.	
Tert. Butylbromid	149	50	{ 578 579	m.F. o. F.	25° 25°	0·08 0·08	12 6	s. s. s. s.	st. st.	
Tert. Butyljodid .	150	9	{ 631a 633	m.F. m.F.	25° 25°	0·10 0·20	6 4	s. st. s. st.	s. s.	Trotz Wech- sel wegen Verfärbung unvoll- ständig

Tabelle 138.

Isopropylamin ($\text{H}_3\text{C}_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2$). Platte 602, 603.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24484	3	$p-2869$	22126	8*	$e-812$	21494	6 b.*	$e-1444$
24457	1	$q-2931$	21982	2 b.*	$e-956$	21405	4 b.	$k-3300$
24426	6 b.	$q-2962 [o, p]$	21901	3*	$e-1037$	21347	1	$k-3358$
24399	$1\frac{1}{2}$	$p-2954$	21833	8	$k-2872$	20069	4*	Hg; $e-2869$
24077	2 sb.	$q-3311$	21801	4*	$e-1137$	20017	3*	$e-2921$
24033	1' sb.	$q-3355 [p]$	21780	{ 2	$k-2925$	19977	4*	$e-2961$
23896	3	$k-809$		{ 2*	$e-1158$	19625	2 b.*	$e-3313$
23251	4 b.	$k-1454$	21751	8 b.	$k-2954$	19586	$1\frac{1}{2}$ *	Hg; $e-3352$
22556	1*	$e-382$	21616	3 sb.*	$e-1322 [f]$	17498	4 b.*	$c-810$
22463	1*	$e-475$	21560	3*	$e-1378$			
$\Delta\nu'$		(382) (1); (475) (1), 810 (8), (956) (2 b.), (1037) (3), (1137) (4), (1322) (3 sb.), (1378) (3), 1449 (6 b.), 2870 (8), 2926 (2), 2958 (8 b.), 3308 (4 b.), 3355 (1).						

Tabelle 139.

Isopropylalkohol ($\text{H}_3\text{C}_2\text{CH} \cdot \text{OH}$). Platte 574, 575.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24471	4 b.	$q-2917 [p]$	22454	1*	$e-484$	21603	2 b.*	$e-1335 [i]$
24416	6 b.	$q-2972$	22182	1*	$f-813$	21545	3 b.	$i-2971$
24380	3 b.	$p-2973$	22122	8*	$e-816$	21491	6 b.*	$e-1447$
24320	2	$o-2973$	22068	1*	$e-870$	20058	5*	Hg; $e-2880$
23888	5	$k-817$	21991	4 b.*	$e-947$	20015	5 b.*	$e-2923$
23758	2 b.	$k-947$	21830	2*	$e-1108$	19963	6*	$e-2975$
23697	1	$i-819$	21828	8	$k-2877$	18080	$1\frac{1}{2}$ *	$a+815$
23587	1 sb.	$k-1118$	21812	4 b.*	$e-1126$	17945	$1\frac{1}{2}$ *	$c-363$
23364	0 b.	$k-1341$	21788	8 sb.	$k-2917$	17877	2 b.*	$c-431$
23252	4 b.	$k-1453$	21779	2*	$e-1159$	17817	1*	$c-491$
22570	1*	$e-368 [f]$	21739	10	$k-2966$	17700	$1\frac{1}{2}$ *	$a+435$
22511	2 b.*	$e-427$	21643	1 b.	$i-2873$	17489	7*	$c-819$
$\Delta\nu'$		365 (1), 431 (2 b.), 487 (1), 816 (8), (870) (1), 947 (4 b.), 1108 (2 b.), 1126 (4 b.), (1159) (2), 1338 (2 b.), 1450 (6 b.), 2877 (8 b.), 2919 (8 sb.), 2972 (10 b.).						

Tabelle 140.

Isopropylmerkaptan (H_3C)₂.CH.SH. Platte 605, 631, 632.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24466	1 b.	$q-2922$	22450	4*	$e-488$	21631	1*	$e-1307$
24426	3 b.	$q-2962 [p]$	22371	$1/2^*$	$f-624$	21604	$1/2^*$	$i-2912$
24372	1 b.	$k-333 [o]$	22315	8 b.*	$e-623$	21545	0*	$f-1450$
24218	1	$k-487$	22136	3	$k-2569$	21491	5 b.*	$e-1447$
24078	4 b.	$k-627$	22083	2 b.*	$e-855$	20373	3*	$e-2565$
23557	$1/2$	$k-1148$	22052	3 b.*	$e-886$	20072	4*	$e-2866$
23275	1*	$e+337$	21888	1*	$e-1050$	20021	6 b.*	$e-2917$
23253	2 b.	$k-1452$	21840	4	$k-2865$	19971	4 b.*	$e-2967$
22677	2 b.*	$e-261$	21797	5 b.	$k-2908$	17970	5*	$c-338$
22605	4*	$e-333$	21795	1*	$e-1143$	17892	4*	$c-416$
22565	0*	?	21747	3	$k-2958$	17819	5*	$c-489$
22527	2*	$e-411$	21687	1 sb.*	$e-1251$	17681	10*	$c-627$

$\Delta\nu'$ (261) (2), 335 (4), 414 (2), 488 (4), 626 (8 b.), (855) (2 b.), (886) (3 b.), (1050) (1), 1145 (1), (1251) (1 b.), (1307) (1), 1450 (5 b.), 2567 (3), 2866 (4), 2915 (5 b.), 2962 (3 b.).

Die Linien 261 und 488 stammen von einer Verunreinigung durch Isopropyljodid!

Tabelle 141.

Isopropylchlorid (H_3C)₂CHCl. Platte 571, 572.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24475	3 b.	$q-2913$	23260	3 b.	$k-1445 [e]$	21761	4 b.	$k-2944$
24454	2 b.	$q-2934$	22606	4 b.*	$e-332$	21729	4 b.	$k-2976$
24436	2 b.	$q-2952 [p]$	22517	3*	$e-421$	21690	2 b.*	$e-1248$
24419	2 b.	$p-2934 [o]$	22433	0*	$g-606$	21613	1	$i-2903$
24402	2 b.	$q-2986 [p]$	22382	$1/2^*$	$f-613$	21560	0*	$f-1435$
24369	2 b.	$k-336 [p,o]$	22327	8*	$e-611$	21499	4 b.*	$e-1439$
24310	1 b.	$o-2983$	22054	3*	$e-884$	20071	2 b.*	Hg; $e-2867$
24090	4	$k-615 [i]$	21979	1	$k-2726$	20024	4 b.*	$e-2914$
23823	2	$k-882$	21943	$1/2$	$k-2762$	20008	$4^{\text{b.}} \text{dopp.}^*$	$e-2928$
23647	1	$k-1058$	21880	3*	$e-1058$	19956	3 b.*	$e-2982$
23576	0	$k-1129$	21838	4 b.	$k-2867$	17971	5*	$c-337$
23552	0*	$e+614$	21815	1*	$e-1123$	17881	4*	$c-427$
23447	$1/2$	$k-1258$	21797	5 b.	$k-2908$	17691	9*	$c-617$
23359	0*	$e+421$	21777	5 b.	$k-2928$	17420	2*	$c-888$

$\Delta\nu'$ 335 (4 b.), 423 (3), 612 (8), 885 (4), 1058 (3), 1126 (1), 1253 (2 b.), 1440 (4 b.), (2726) (1), (2762) ($1/2$), 2867 (4 b.), 2910 (5 b.), 2931 (5 b.), 2948 (4 b.), 2982 (4 b.).

Tabelle 142.

Isopropylbromid ($\text{H}_3\text{C}_2\text{CHBr}$). Platte 567, 568.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24494	0	$q-2894 [p]$	22643	12*	$e-295$	21723	4 b.	$k-2982$
24464	4 b.	$q-2924$	22532	4*	$e-406$	21719	5*	$e-1219$
24433	5 b.	$q-2955 [p]$	22506	0*	$g-533$	21617	1 b.*	$e-1321$
24407	5 b.	$k-298 [g, p]$	22460	2*	$f-535$	21607	1 b.	$i-2909$
24367	2	$p-2986 [o]$	22403	15*	$e-535$	21560	2 b.*	$e-1378 [f]$
24302	1	$k-403$	22113	0*	$f-882$	21497	5 b.*	$e-1441$
24168	6	$k-537$	22059	6*	$e-879$	20076	2*	Hg; $e-2862$
23980	2	$i-536$	21978	3	$k-2727$	20017	8*	$e-2921$
23830	3 b.	$k-875$	21944	0	?	19979	3 b.*	$e-2959$
23666	2	$k-1039$	21902	5*	$e-1036$	19949	2 b.*	$e-2989$
23550	2	$k-1155$	21847	4	$k-2858$	18600	3*	Hg; $c+292$
23477	3	$k-1228 [i]$	21819	$1/2^*$	$g-1220$	18007	10*	Hg; $c-301$
	3*	$e+539$	21811	4 b.	$k-2894$	17897	4*	$c-411$
23266	2 b.	$k-1439$	21784	6 b.	$k-2921$	17765	15 b.*	$c-543$
23233	4 b.*	$e+295$		4*	$e-1154 [f]$	17559	1*	$a+294$
22702	2*	$f-293$	21758	6 b.	$k-2947$	17421	2*	$c-887$

$\Delta\nu'$ 294 (12), 407 (4), 537 (15), 881 (6), 1039 (5), 1154 (4), 1222 (6), (1321) (1 b.), (1378) (2 b.), 1440 (5 b.), (2727) (3), 2860 (4), 2894 (4 b.), 2918 (6 b.), 2954 (5 b.), 2985 (4 b.).

Tabelle 143.

Isopropyljodid ($\text{H}_3\text{C}_2\text{CHJ}$). Platte 573.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
23425	0*	$e+487$	21888	0*	$e-1050$	18036	8 b.*	$c-272 [\text{Hg}]$
23204	$1/2$ b.*	$e+266$	21794	3*	$e-1144$	17965	0*	$c-343$
22674	4 sb.*	$e-264$	21743	3*	$e-1195$	17903	3*	$c-405$
22543	$1/2^*$	$e-395$	21493	1*	$e-1445$	17813	10*	$c-495 [b]$
22507	0*	$f-488$	20080	$1/2^*$	$e-2858 [\text{Hg}]$	17753	2*	$a+488$
22448	8*	$e-490$	20027	$1/2^*$	$e-2911$	17526	2 b.*	$a+261$
22063	3*	$e-875$	19988	$1/2^*$	$e-2950$	17428	3*	$c-880$

$\Delta\nu'$ 264 (6 sb.), (343) (0), 400 (2), 489 (8), 877 (3), 1050 (0), 1144 (3), 1195 (3), 1445 (1), (2858) ($1/2$), 2911 ($1/2$), 2950 ($1/2$).

Tabelle 144.

Tertiärer Amylalkohol $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{C} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$. OH. Platte 560, 561.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24474	2	<i>q</i> —2914	22519	0	?	21743	10	<i>k</i> —2962
24451	2	<i>q</i> —2937 [p]	22476	1 b.*	<i>e</i> —462 [f]	21667	0*	<i>e</i> —1271
24414	4 b.	<i>q</i> —2974 [p]	22412	2*	<i>e</i> —526	21611	0*	<i>g</i> —1428
24382	2	<i>p</i> —2971 [o]	22267	1*	<i>f</i> —728	21563	0*	<i>f</i> —1432
24319	2	<i>o</i> —2974	22242	0*	?	21556	2	<i>i</i> —2960
23981	4	<i>k</i> —724	22212	8*	<i>e</i> —726	21502	5*	<i>e</i> —1436
23827	1	<i>k</i> —878	22155	0*	<i>e</i> —783	21484	3*	<i>e</i> —1454
23787	2	<i>i</i> —729	22115	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —880	20020	5s.b.*	<i>e</i> —2918
23768	2	<i>k</i> —937	22056	4*	<i>e</i> —882 [f]	19965	5*	<i>e</i> —2973
23648	0	<i>k</i> —1057	22002	4 b.*	<i>e</i> —936	17948	3*	<i>c</i> —360
23416	0	<i>k</i> —1289	21987	$\frac{1}{2}$ b.*	<i>f</i> —1058	17841	1 b.*	<i>c</i> —467
23263	3	<i>k</i> —1442	21883	2 b.*	<i>e</i> —1055	17779	2*	<i>c</i> —529
23245	2	<i>k</i> —1460	21806	8 b.	<i>k</i> —2899	17578	5*	<i>c</i> —730
22592	1*	<i>e</i> —346	21772	8 b.	<i>k</i> —2933	17511	0?*	<i>c</i> —797
22570	2*	<i>e</i> —368 [g]	21765	2 b.*	<i>e</i> —1173	17421	3*	<i>c</i> —887

$\Delta\nu'$ (346) (1), 364 (4 b.), 465 (1 b.), 528 (2), 727 (8), 790 (0), 882 (4), 936 (4 b.), 1057 (2 b.), (1173) (2 b.), 1280 (0), 1435 (5), 1457 (3), 2900 (8 b.), 2935 (8 b.), 2971 (10).

Tabelle 145.

Tertiäres Amylchlorid $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{C} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$. cl. Platte 599, 600.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24460	5 s.b.	<i>q</i> —2928 [k,o]	22636	3*	<i>e</i> —302	21732	10	<i>k</i> —2973
24411	6 b.	<i>q</i> —2977 [k]	22604	3*	<i>e</i> —334	21722	1*	<i>e</i> —1216 [f]
24341	5	Hg; <i>q</i> —3047	22567	5*	<i>e</i> —371	21662	{ 2	<i>k</i> —3043
24310	2	<i>p</i> —3043	22531	0*	?		{ 1*	<i>e</i> —1276
24145	5	Hg; <i>k</i> —560	22443	2*	<i>e</i> —495	21605	2	<i>i</i> —2911
24091	2 b.	<i>k</i> —614	22434	0*	<i>f</i> —561	21557	1*	<i>e</i> —1381
23960	0	<i>i</i> —556	22380	8*	<i>e</i> —558 [f]	21550	$\frac{1}{2}$ *	<i>i</i> —2966 [f]
23933	2	<i>k</i> —772	22322	3*	<i>e</i> —616	21500	6 b.*	<i>e</i> —1438
23904	2 b.	<i>k</i> —801 [i]	22198	1*	<i>f</i> —797	20008	4s.b.*	<i>e</i> —2930
23789	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —916	22166	4*	<i>e</i> —772	19959	4*	<i>e</i> —2979
23768	$\frac{1}{2}$?	22140	4*	<i>e</i> —798	19891	3*	Hg; <i>e</i> —3047
23697	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1008	22076	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —919	18126	1*	?
23644	2	<i>k</i> —1061	22019	3 b.*	<i>e</i> —919	18069	2*	<i>c</i> —239
23558	3 b.	<i>k</i> —1147	21931	2 b.*	<i>e</i> —1007 [f]	17965	$\frac{1}{2}$ *	<i>c</i> —343
23503	2 s.b.	<i>k</i> —1202	21881	4*	<i>e</i> —1057	17933	4*	<i>c</i> —375
23415	1 b.	<i>k</i> —1290	21874	2	<i>k</i> —2831	17817	2*	<i>c</i> —491
23361	$\frac{1}{4}$ b.	<i>i</i> —1155	21818	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —1177	17744	10*	<i>c</i> —564
23311	1	<i>k</i> —1394	21797	3*	<i>e</i> —1141	17691	3*	<i>c</i> —617
23259	5 s.b.	<i>k</i> —1446	21786	10 b.	<i>k</i> —2919	17528	3*	<i>c</i> —780
22704	1*	<i>e</i> —234	21756	2*	<i>e</i> —1182	17508	4*	<i>c</i> —800

$\Delta\nu'$ 236 (2), (302) (3), 338 (3), 373 (5), 493 (2), 560 (8), 616 (3), 775 (4), 798 (4), 918 (3 b.), 1008 (2 b.), 1059 (4), 1147 (3), 1180 (2), 1216 (1), 1283 (1), 1387 (1), 1442 (6 b.), (2831) (2), 2923 (10 b.), 2974 (10), 3045 (2).

Tabelle 146.

Tertiäres Amylbromid $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{Br} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ C.Br. Platte 588, 589.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24468	3 b.	<i>q</i> —2920 [<i>p,o</i>]	22643	10*	<i>e</i> —295	21746	6	<i>k</i> —2959
24412	8 b.	<i>k</i> —293 [<i>q,o</i>]	22617	3*	<i>e</i> —321	21727	4	<i>k</i> —2978
24388	2	<i>k</i> —317 [<i>p</i>]	22547	2 b.*	<i>e</i> —391	21717	2*	<i>e</i> —1221
24363	1	<i>p</i> —2990 [<i>o</i>]	22485	1*	<i>f</i> —510	21659	2*	<i>e</i> —1279
24305	0	<i>o</i> —2988	22463	2*	<i>e</i> —475	21556	2*	<i>f</i> —1439
24196	5	<i>k</i> —509 [<i>i</i>]	22431	10*	<i>e</i> —507	21498	6s.b.*	<i>e</i> —1440
24007	1	<i>i</i> —509	22364	2*	<i>e</i> —574	20052	3*	Hg; <i>e</i> —2886
23938	2	<i>k</i> —767	22175	5*	<i>e</i> —763	20016	5 b.*	<i>e</i> —2922
23914	1	<i>k</i> —791	22150	4*	<i>e</i> —788	19964	5*	<i>e</i> —2974
23788	2	<i>k</i> —917	22024	3*	<i>e</i> —914	18610	4*	<i>c</i> +302
23646	3	<i>k</i> —1059	21937	3*	<i>e</i> —1001 [<i>g,f</i>]	18108	2*	<i>c</i> —200
23593	2	<i>k</i> —1112	21883	3*	<i>e</i> —1055	18011	12 b.*	Hg; <i>c</i> —297
23569	4	<i>k</i> —1136	21874	1	<i>k</i> —2831	17918	2*	<i>c</i> —390
23450	1/2*	<i>e</i> +512	21827	3*	<i>e</i> —1111	17836	2*	<i>c</i> —472 [b]
23267	3 b.	<i>k</i> —1438	21814	6s.b.	<i>k</i> —2891	17797	10*	<i>c</i> —511
23234	4*	<i>e</i> +296	21805	7*	<i>e</i> —1133	17722	3 b.*	<i>c</i> —586 [b]
22743	1s.b.*	<i>e</i> —195 [<i>g</i>]	21777	5	<i>k</i> —2928	17533	5s.b.*	<i>c</i> —775 [b]
22702	1/2*	<i>f</i> —293	21758	2*	<i>e</i> —1180			

$\Delta\nu'$ 197 (2 b.), 296 (10), 319 (3), 390 (2), 474 (2), 510 (10), 580 (2), 765 (5), 790 (4), 916 (3), (1001) (3), 1057 (3), 1112 (3), 1134 (7), (1180) (2), (1221) (2), (1279) (2), 1439 (6 b.), (2831) (1), 2888 (6 b.), 2923 (5 b.), 2962 (6), 2985 (4).

Tabelle 147.

Tertiärer Butylalkohol $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C.OH}$. Platte 564, 565.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24471	2	<i>q</i> —2917	22467	2*	<i>e</i> —471	21708	1 b.*	<i>e</i> —1230
24438	1/2	<i>p</i> —2915	22247	2*	<i>f</i> —748	21677	1*	<i>e</i> —1261
24414	4 b.	<i>q</i> —2974	22192	8*	<i>e</i> —746	21596	1	<i>i</i> —2920
24379	2 b.	<i>p</i> —2972 [<i>o</i>]	22085	0*	<i>f</i> —910	21547	2	<i>i</i> —2969
24315	2 b.	Hg; <i>o</i> —2978	22030	6 b.*	<i>e</i> —908		1/2*	<i>f</i> —1448
23957	4	<i>k</i> —748	21921	2*	<i>e</i> —1017	21493	6 b.*	<i>e</i> —1445
23791	2	<i>k</i> —914	21829	1/2	<i>k</i> —2876	20063	1/2*	Hg; <i>e</i> —2875
23252	4	<i>k</i> —1453	21794	6	<i>k</i> —2911	20024	5*	<i>e</i> —2914
22596	3 b.*	<i>e</i> —342	21738	7 b.	<i>k</i> —2967	19966	6 b.*	<i>e</i> —2972
22484	1*	<i>e</i> —454	21738	3 b.*	<i>e</i> —1200	17559	4*	<i>c</i> —749

$\Delta\nu'$ (342) (3 b.), (454) (1), (471) (2), 748 (8), 911 (6 b.), (1017) (2), (1200) (3 b.), (1230) (1 b.), (1261) (1), 1443 (6 b.), 2876 (1/2), 2915 (6), 2972 (7 b.).

Tabelle 148.

Tabelle 149.

Tabelle 150.

Tertiäres Butyljodid (H_3C)₃.C.J. Platte 631a, 633.