

Studien zum Ramaneffekt

XXII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Isomere Paraffinderivate, III)

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)

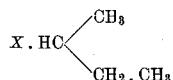
(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1932)

In Fortsetzung der Untersuchung über die Ramanspektren isomerer monosubstituierter Paraffinderivate berichten wir über die Ergebnisse an folgenden Substanzen: normale Amylderivate (Alkohol, Amin, Merkaptan, Chlorid, Bromid, Jodid), Isoamyl-derivate (Alkohol, Amin, Merkaptan, Chlorid, Bromid, Jodid), sekundäre Butylderivate (Chlorid, Bromid, Jodid). Von diesen Substanzen wurden unseres Wissens nur Isoamylalkohol, Isoamylmerkaptan, Amylbromid (norm. und iso), sekundärer Butylalkohol und Butylbromid bereits von anderer Seite, gewöhnlich aber ohne gleichzeitige Kontrollaufnahme mit gefiltertem Licht, behandelt. Da es uns auf möglichste Vergleichbarkeit der Ergebnisse ankam, haben wir die Aufnahmen wiederholt und, wenn irgend möglich, mit gefiltertem *und* ungefiltertem Licht beobachtet.

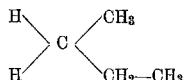
In den Mitteilungen XIX und XXI haben wir durch Vergleich der Spektren passend gewählter Substanzen die zum aliphatischen Rest *R* eines Alkylhaloides *R.X* gehörigen Frequenzen ermittelt und dadurch zeigen können, daß auch in diesen vielatomigen Molekülen der Rest *R* seine Eigenschwingungen nahezu unbeeinflußt vom Substituenten *X* beibehält; dadurch ist man in den Stand gesetzt, bestimmte Frequenzen als zur C-X-Bindung gehörig zu bezeichnen und ihre Lage anzugeben. Dies wurde in den vorangehenden Mitteilungen für die Isopropyl-, Isobutyl-, tertiäre Butyl- und Amylderivate durchgeführt. Es fehlt noch die Kenntnis der Valenzschwingung für Kohlenstoff-

Halogenen in den normalen Derivaten vom Äthyl bis zum Amylderivat, im Isoamyl und in den sekundären Butylderivaten.

Was letztere anbelangt, so ist der Rest in



vom gleichen Bau wie die Moleküle



in denen nach den bisherigen Erfahrungen ohne wesentliche Änderung des Schwingungsspektrums eine der endständigen CH_3 -

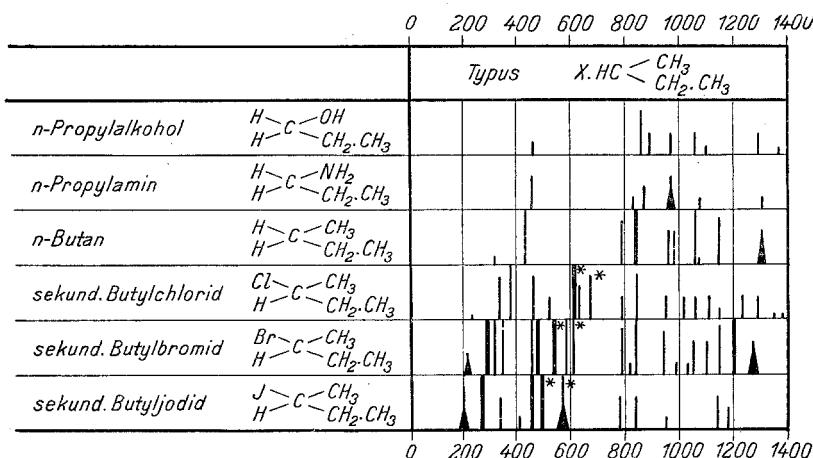


Fig. 1.

Gruppen mit OH oder NH₂ vertauscht werden darf. Somit sind die sekundären Butylhaloide bezüglich der Restschwingungen mit den normalen Propylderivaten, nämlich Butan, Propylalkohol, Propylamin zu vergleichen, wie dies in Fig. 1 durchgeführt ist. Man ersieht aus dieser Figur zum erstenmal, daß die Vertauschung der Gruppen CH₃, OH, NH₂ doch eine merkliche Verschiebung von Frequenzen zur Folge haben kann (vgl. die Lage der Doppellinie um 800 cm^{-1}), ohne daß allerdings der Typus des Spektrums dadurch sehr geändert wurde. Die in den sekundären Butylhaloiden neu hinzutretenden Linien sind teils Deformations-, teils Valenzfrequenzen, an denen das Halogenatom beteiligt ist. Die letzteren sind mit Stern bezeichnet, u. zw. scheinen es ihrer drei zu sein, von denen im Jodid zwei zu einer

breiten Linie zusammenschmelzen. Wegen des Linienreichtums im tiefen Frequenzbereich ist die Isolierung der C-X-Frequenzen bei den sekundären Butylhaloiden etwas unsicherer als in den früheren Beispielen.

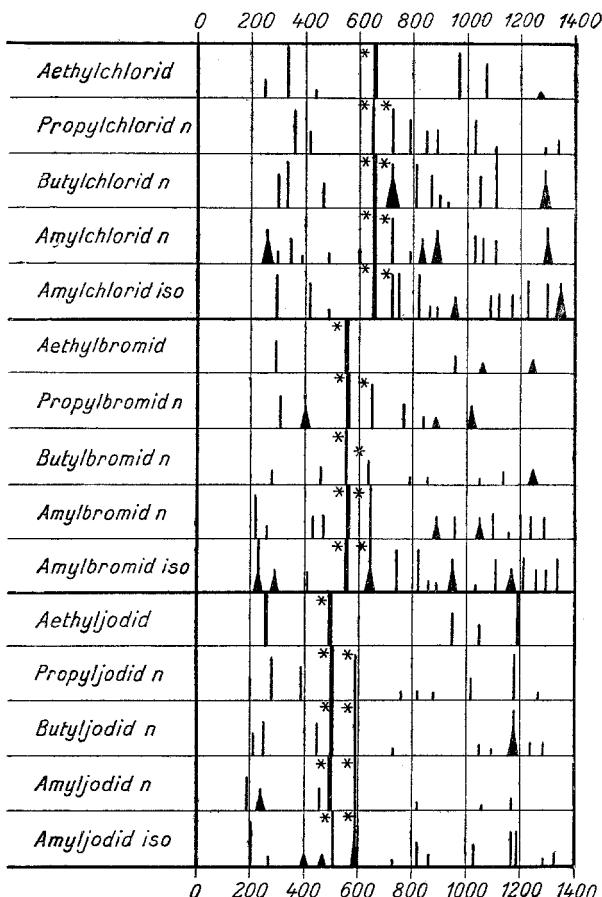


Fig. 2.

Während in den bisher besprochenen Fällen so vorgegangen wurde, daß durch Vergleich die von X unabhängigen Frequenzen des Restes *R* gesucht und mit Hilfe dieser Kenntnis die Lage der Valenzfrequenzen C—X bestimmt wurde, ist es bei den restlichen Derivaten einfacher, den umgekehrten Weg zu gehen. Man vergleicht z. B. die Chlorderivate untereinander und versucht, ob sie trotz des verschiedenen aliphatischen Restes lagenkonstante Frequenzen aufzuweisen haben, die man dann dem allen verglichenen Molekülen gemeinsamen Bestandteil C—X zuordnen wird. In der

Tat lassen sich solche, allen primären Alkylhaloiden gemeinsame Linien (wieder mit Stern bezeichnet) aufzeigen, wie an Fig. 2 zu erkennen ist. Vielleicht könnte man z. B. im *n*-Propyl- und im Isoamylchlorid im Zweifel sein, ob nicht die Linien bei 790 bzw. 760 cm^{-1} auch als C-X-Frequenzen anzusehen sind; doch zeigt der Vergleich mit den analogen Brom- und Jodderivaten, daß dies nicht der Fall ist, da die betreffenden Linien dort am selben Ort vorkommen, also offenbar nicht von X abhängen.

Durch die hier beschriebenen Vergleichsverfahren ist es also ermöglicht worden, in den Ramanspektren der einzelnen Alkylhaloide die zur Bindung Kohlenstoff-Halogen gehörigen Valenzfrequenzen zu agnoszieren; die ihnen entsprechenden Zahlenwerte sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt.

Ein Teil dieses Zahlenmaterials hat bereits als Grundlage einer Diskussion gedient, die der eine von uns¹ an anderer Stelle veröffentlichte. Wenn man die Genauigkeit der Zahlenwerte mit ungefähr $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ ansetzt, so zeigt Tab. I, daß in jeder der drei homologen Reihen nur acht verschiedene Frequenzen ω_i ($i = 1 \dots 8$) auftreten. Sieht man von der einzigen und derzeit noch ungeklärten Ausnahme der Isobutylderivate ab, so lassen sich die restlichen sieben Frequenzen in das folgende Schema einordnen:



Tabelle I.

Valenzfrequenzen der Bindung C—X im Alkylhaloid R . X.

R	$X = \text{Cl}$	$X = \text{Br}$
Methyl	$\omega_1 = 712$ (10)	—
Äthyl	$\omega_2 = 655$ (19)	—
<i>n</i> -Propyl	$\omega_2 = 651$ (5) $\omega_6 = 725$ (4)	$\omega_2 = 565$ (6) $\omega_6 = 648$ (4)
<i>n</i> -Butyl	$\omega_3 = 650$ (8)	$\omega_2 = 557$ (5) $\omega_6 = 637$ (3)
<i>n</i> -Amyl	$\omega_2 = 653$ (8)	$\omega_2 = 564$ (10) $\omega_6 = 642$ (8)
Isoamyl	$\omega_2 = 656$ (7)	$\omega_2 = 563$ (8) $\omega_6 = 646$ (5 b.)
Isobutyl	$\omega_3 = 684$ (6) $\omega_6 = 726$ (10)	$\omega_3 = 619$ (6) $\omega_6 = 651$ (10)
Isopropyl	$\omega_4 = 612$ (8)	—
Sekund. Butyl	$\omega_4 = 609$ (10) $\omega_7 = 672$ (4)	$\omega_4 = 533$ (12) $\omega_8 = 611$ (5)
Tertiäres Butyl	$\omega_5 = 570$ (10)	—
Tertiäres Amyl	$\omega_6 = 560$ (8) $\omega_8 = 616$ (3)	$\omega_5 = 510$ (10) $\omega_8 = 580$ (2)

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH, Zeitschr. f. phys. Chemie, Abt. B. 18, 1932, S. 61.

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Valenzfrequenzen der Bindung C—X im Alkylhaloid R . X.

<i>R</i>	<i>X = J</i>		
Methyl	$\omega_1 = 522$ (10)	—	—
Aethyl	$\omega_2 = 497$ (12)	—	—
<i>n</i> -Propyl	$\omega_2 = 503$ (7 b.)	$\omega_6 = 590$ (4)	
<i>n</i> -Butyl	$\omega_2 = 505$ (7 b.)	$\omega_6 = 592$ (5)	
<i>n</i> -Amyl	$\omega_2 = 504$ (8)	$\omega_6 = 590$ (6)	
Isoamyl	$\omega_2 = 509$ (5)	$\omega_6 = 593$ (5 b.)	
Isobutyl	$\omega_3 = 578$ (3)	$\omega_6 = 596$ (8)	
Isopropyl	$\omega_4 = 489$ (8)	—	—
Sekundäres Butyl	$\omega_4 = 488$ (8)	$\omega_9 = 571$ (4 b.)	
Tertiäres Butyl	$\omega_5 = 484$ (4)	—	—
Tertiäres Amyl	$\omega_5 = 484$ (10)	$\omega_8 = 567$ (4)	

Dabei tritt eine Verdopplung der Frequenz (d. i. ω_6 , ω_7 , ω_8) *nur* und *immer* dann auf, wenn das Molekül durch Betätigung der freien Drehbarkeit verschiedene Formen annehmen kann. (Vgl. die Diskussion dieses Ergebnisses bei KOHLRAUSCH, l. c.) Die Zahlenwerte der ω_i nehmen in obigem Schema regelmäßig von links nach rechts ab; es ist naheliegend, zu vermuten, daß die Werte der ω_i von der Zahl der am C-Atom sitzenden H-Atome, also in jeder der drei homologen Reihen von *ein und derselben* Ursache beeinflußt werden, daß somit gemeinsame Beziehungen im Gange der Frequenzen auffindbar sein müssen. In der Tat gelangt man zu einem verwertbaren Zusammenhang, wenn man $\omega_{i,x}^2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) als Abszisse, $\omega_{i,x}^2$ ($i = 2 \dots 8$, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) als Ordinate aufträgt; wie Fig. 3 zeigt, lassen sich die $\omega_{i,x}^2$ als lineare Funktion der $\omega_{i,x}^2$ darstellen, so daß die Beziehung (näherungsweise!) gilt:

$$\omega_{i,x}^2 = a_i \cdot \omega_{i,x}^2 + b_i,$$

wobei die Konstanten a_i und b_i für Cl, Br, J die gleichen Werte haben, also offenbar jenen vermuteten *gemeinsamen* Einfluß des Restes *R* auf die Bindung C—X in den einzelnen Haloiden *R . X* messen.

Die Geraden der Fig. 3, in der $\omega_{i,x}$ als noch ungeklärter Ausnahmsfall weggelassen wurde, bilden zwei Scharen, die einerseits von $\omega_2, \omega_4, \omega_5$ (zur „gestreckten“ Molekülform gehörige Frequenzen, vgl. Tab. I und KOHLRAUSCH l. c.), anderseits von $\omega_6, \omega_7, \omega_8$

(zur „Ringform“ gehörige Frequenzen) gebildet werden. Die diese Geraden charakterisierenden Werte für a_i und b_i sind in Tab. II zusammengestellt; ergänzend sei bemerkt, daß für die nicht eingetragenen Isobutylderivate die Zahlen gelten: $a_3 = 0 \cdot 566$, $b_3 = 0 \cdot 182 \cdot 10^6$.

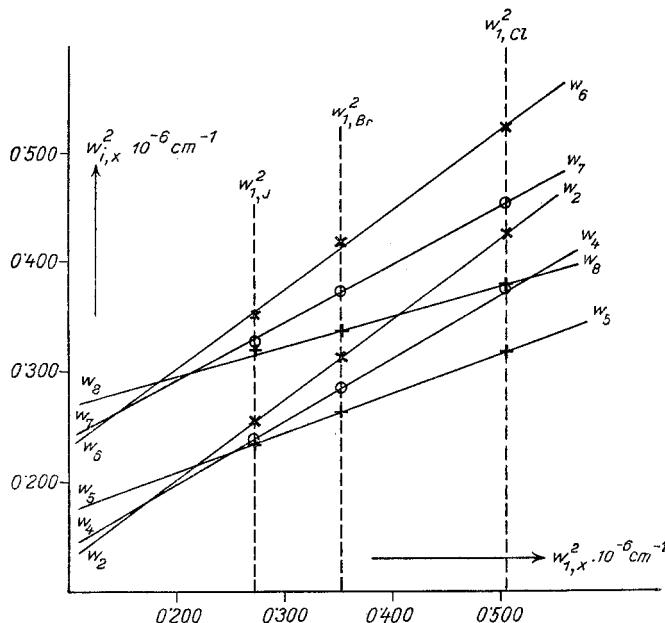


Fig. 3.

Tabelle II.
Charakteristik der ω_i -Werte.

	I			II		
	ω_i	a_i	$b_i \cdot 10^{-6}$	ω_i	a_i	$b_i \cdot 10^{-6}$
X—CH ₃	ω_1	1.000	0.000	—	—	—
X—CH ₂ —	ω_2	0.742	0.055	ω_6	0.716	0.160
X—CH<	ω_4	0.578	0.083	ω_7	0.526	0.184
X—C≤	ω_5	0.372	0.130	ω_8	0.304	0.226

Auch dieses Verhalten der Koeffizienten a_i und b_i wurde bereits (KOHLRAUSCH l. c.) provisorisch gedeutet; die Abnahme der a_i wurde als eine Abnahme der Bindekraft (f) zwischen Kohlenstoff und Halogen, die Zunahme der b_i als eine Verfestigung der Bindung durch hinzukommende „Kantenbindungen“

(FAJANS) erklärt, das heißt durch Bindekräfte, die von nicht unmittelbar am Halogen sitzenden, aber benachbarten Atomen des Moleküls auf das Halogenatom ausgelöst werden.

Die Abnahme der Federkraft f in der Bindung C—X mit Abnahme der Zahl der an C haftenden H-Atome findet ein Analogon in jenen einfachen Fällen, die mehr oder weniger exakt berechnet werden können. So nimmt (vgl. KOHLRAUSCH, „Der Smekal-Ramaneffekt“, S. 217) f in den Molekülen $H_3 \cdot X$, $H_2C \cdot X_2$, $HC \cdot X_3$, CX_4 ab von 1·00 nach 0·94, 0·78, 0·64 für $X = Cl$, bzw. von 1·00 nach 0·98, 0·70, 0·64 für $X = Br$.

Die Zunahme der Versteifung des Moleküls durch die Zunahme von Kantenbindungen äußert sich, worauf schon FAJANS² hinwies, darin, daß entsprechend der zu erwartenden besseren „Absättigung“ der atomaren Kraftfelder die Siedepunkte in isomeren Paraffinderivaten abnehmen mit zunehmender Verzweigung der Kette. Übrigens fallen in bezug auf das Verhalten der Siedepunkte die Isobutyllderivate ebenso aus der Reihe, wie in bezug auf ihre Werte a_s und b_s im Ramaneffekt, so wie anscheinend auch in bezug auf ihre Dipolmomente (PARTS³). Bezuglich der Siedepunkte verhalten sich die Isobutylhaloide nahe gleich den sekundären Butylen, bezüglich der Dipolmomente nahe gleich den normalen Butylhaloiden, bezüglich der a_s - und b_s -Werte wie die geschlossene Form II (vgl. Tab. II) der sekundären Butylderivate.

Diese Versuche, die mit Mitteln der Akademie der Wissenschaften in Wien durchgeführt wurden, sollen fortgesetzt werden; sie bedürfen der Ergänzung betreffs einiger bisher noch nicht zur Verfügung gestandener Substanzen und sie bedürfen der Erweiterung durch Untersuchung des Verhaltens der isomeren Amylderivate, der Säuren, Ester usw.

Anhang.

A. Vorbehandlung der Substanzen.

Im folgenden sind die Kochpunkte (Kp.), wenn nichts Näheres angegeben, auf 760 mm Druck reduziert; zum Vergleich sind in Klammern die in der Literatur zu findenden Angaben hinzugesetzt.

Isoamylalkohol (Tab. 163). Herkunft: Kahlbaum. Einmalige Destillation in der Kolonne. Kp. 130·1—130·4° (Lit. 131·0°).

² K. FAJANS, Zeitschr. f. phys. Ch., 99, 395, 1921.

³ A. PARTS, Zeitschr. f. phys. Ch., Abt. B, 7, 327, 1930.

Isoamylamin (Tab. 164). Herkunft: Dr. Fraenkel - Dr. Landau. Zweimalige Destillation. Kp. 94·9—95·7° (Lit. 95°). Die Substanz wurde im zugeschmolzenen Rohr aufgenommen.

Isoamylmerkaptan (Tab. 165). Herkunft: Dr. Fraenkel - Dr. Landau. Zweimalige Destillation. Kp. 114·9—115·6° (Lit. 116—118°).

Isoamylchlorid (Tab. 166). Herkunft: Kahlbaum. Zweimalige Destillation Kp. 99·1—99·6° (Lit. 100°).

Isoamylbromid (Tab. 167). Herkunft: Kahlbaum. Zweimalige Destillation. Kp. 118·2—120·2° (Lit. 118·5°).

Isoamyljodid (Tab. 168). Herkunft: Kahlbaum. Zweimalige Destillation: Kp. 145·8—146·6° (Lit. 148°).

Sekundäres Butylchlorid (Tab. 169). Herstellung nach Angaben von NORRIS, GREEN (Ann., 26, 307). Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen in der Kolonne destilliert. Kp.₇₃₄: 67·2—67·7° (Lit. Kp.₇₃₁. 66·5°).

Sekundäres Butylbromid (Tab. 170). Herkunft: Kahlbaum. Dreimalige Destillation. Kp. 88·5—89·5° (Lit. 90°, 93°).

Sekundäres Butyljodid (Tab. 171). Herkunft: Kahlbaum. Trocknen mit CaCl₂ und Schütteln mit Hg bis zur Entfärbung. Die Substanz siedet bei Normaldruck nicht ohne Zersetzung. Fraktionierung unter verminderterem Druck. Kp.₁₁: 63·2—64·3°; Kp.₇₆₀: 117·7—118·7° (Lit. 120°). In der Vorlage befinden sich stets einige Körnchen Chlorkalzium und zur Konser vierung ein Tropfen Quecksilber.

n-Amylalkohol (Tab. 172). Herkunft: Dr. Fraenkel-Dr. Landau. Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 136·7° (Lit. 137°).

n-Amylamin (Tab. 173). Herkunft: Dr. Fraenkel-Dr. Landau. Dreimalige Destillation. Kp. 102—102·8° (Lit. 103°).

n-Amylmerkaptan (Tab. 196). Herstellung aus *n*-Amyljodid+Natrium-hydrosulfid; das aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällte Merkaptan wird zweckmäßig vor der Destillation mit festem Na.SH getrocknet. Kp. 124·1—130·1° (Lit. 126°); trotz des undefinierten Siedepunktes fiel die Beilsteinprobe negativ aus.

n-Amylchlorid (Tab. 175). Herkunft: Dr. Fraenkel - Dr. Landau. Zweimalige Destillation. Kp. 106·9—107·3° (Lit. Kp.₇₃₉: 106·6°).

n-Amylbromid (Tab. 176). Herkunft: Dr. Fraenkel - Dr. Landau. Einmal destilliert bei 728 mm, einmal bei 88—89 mm. Kp. 128·2—129° (Lit. 129°).

n-Amyljodid (Tab. 177). Herkunft: Kahlbaum. Einmal destilliert bei 728 mm, einmal bei 27 mm, einmal bei 15 mm Druck. Kp. 154·2—155·1° (Lit. 155°). Schütteln mit CaCl₂ und Hg.

B. Die Spektralaufnahmen.

Bezüglich der Bezeichnungen und Abkürzungen vergleiche man eine unserer vorangehenden Mitteilungen.

Tabelle der Aufnahmsbedingungen.

Substanz	Tab.	n	Pl. Nr.	F	φ	Sp.	t	U	Str. Sp.	Bemerkung
Isoamylalkohol . .	163	39 (1)	{ 634 635	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·06	14½ 10	s. s. s.	s. s.	
Isoamylamin . . .	164	42 (2)	{ 676 677	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·05	14 10	st. st.	m. m.	
Isoamylmerkaptan	165	45 (2)	{ 664 665	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·06	14 10	s. s.	m. m.	
Isoamylchlorid . .	166	47	{ 638 639	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·06	15 10	s. m.	m. st.	
Isoamylbromid . .	167	55 (1)	{ 641 642	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·06	14½ 10	s. m.	m. st.	
Isoamyljodid . . .	168	31	657	m.F.	25°	0·08	15	s. s.	s.	Dreimaliger Wechsel; Verfärbung
Sek. Butylchlorid .	169	66 (1)	{ 674 675	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·06	14 12	s. s.	st. st.	
Sek. Butylbromid .	170	63	{ 670 671	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·07	20 14	s. s.	st. st.	
Sek. Butyljodid . .	171	30	{ 678 683	m.F. m.F.	25° 25°	0·08 0·09	ca. ca.	s. s. s. s.	s. m.	Dreimaliger Wechsel; Verfärbung Sechsmaliger Wechsel Verfärbung
n-Amylalkohol . .	172	42 (3)	{ 662 663	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·06	14 10	s. st.	m. m.	
n-Amylamin . . .	173	29 (2)	{ 689 691	m.F. o. F.	25° 25°	0·06 0·06	20 10	st. st.	s. s.	
n-Amylmerkaptan.	174	38 (2)	{ 684 685	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·06	12 12	st. st.	s. m.	
n-Amylchlorid . .	175	48 (1)	{ 658 659	m.F. o. F.	25° 25°	0·08 0·08	14½ 11	s. s.	m. st.	
n-Amylbromid . .	176	13	{ 660 661	m.F. o. F.	25° 25°	0·07 0·06	15 10	m. m.	st. m.	
n-Amyljodid . . .	177	13	{ 679	m.F.	25°	0·085	ca. 12	s. s.	s.	Dreimaliger Wechsel; Verfärbung

Tabelle 163.

Isoamylalkohol (H_3C)₂.HC.CH₂.CH₂.OH. Platte 634 bis 638.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24487	2 b.	p -2866	22552	1*	e -386 [f]	21677	$1/2$ *	e -1261
24460	1	q -2928	22499	2*	e -439	21644	3 b.*	e -1294 [i]
24425	4 b.	q -2963 [p, o]	22232	$1/2$ *	f -763	21602	2*	e -1336
24392	1	p -2961	22176	4*	e -762	21554	1 b.	i -2962
23937	1	k -768	22112	3*	e -826	21545	$1/2$ *	f -1450
23872	1	k -833	22039	1*	e -899	21486	5 b.*	e -1452
23805	$1/2$	k -900	21990	3*	e -948	20065	5 b.*	Hg; e -2873
23576	$1/2$	k -1129	21938	2*	e -1000	19974	4 b.*	e -2964
23403	0	k -1302	21883	1*	e -1055	17961	1*	c -347
23368	$1/2$	k -1337	21836	8 b.	k -2869	17865	2*	c -443
23331	0	?	21818	2 b.*	e -1120	17700	2*	a +435
23249	3	k -1456	21776	3 b.	k -2929	17542	3*	c -766
22598	2*	e -340	21747	6 b.	k -2958	17472	3*	c -836

$\Delta \nu'$ 342 (2), (386) (1), 441 (2), 765 (4), 832 (3), 900 (1), (948) (3), (1000) (2), (1055) (1), 1124 (2 b.), (1261) ($1/2$), 1298 (2), 1336 ($1/2$), 1453 (5 b.), 2870 (8 b.), 2928 (3 b.), 2962 (6 b.).

Tabelle 164.

Isoamylamin (H_3C)₂.CH.CH₂.CH₂.NH₂. Platte 676, 677.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24487	3	q -2901 [p]	22546	0*	f -449	21771	1 b.*	e -1167
24456	0	p -2897 [o]	22495	4*	e -443	21756	6 b.	k -2949
24428	6 b.	q -2960 [p, o]	22222	$1/2$ *	?	21654	{ 1 2*	i -2864
24396	1	p -2957	22182	4*	e -756	21615	$1/2$	e -1284
24356	$1/2$	k -349	22113	5*	e -825	21610	3*	i -2901
24313	0	?	21985	4*	e -953	21610	3*	e -1328
24071	2 b.	q -3317 [i]	21948	2	k -2757	21566	1	i -2950
23877	$1/2$	k -828	21945	$1/2$ *	e -993	21492	8 b.*	e -1446
23751	0	k -954	21875	3*	e -1063	21407	1 b.	k -3298
23639	$1/2$	k -1066	21865	2	k -2840	21387	3 b.	k -3318
23538	0	k -1167	21836	10 b.	k -2869	21360	1	k -3345
23417	$1/2$	k -1288	21812	1*	e -1126	20067	6*	Hg; e -2871
23251	4 sb.	k -1454	21808	3	k -2897			Untergrund
22608	2*	e -340	21784	1	k -2921	19977	5*	e -2961

$\Delta \nu'$ 338 (2), 446 (4), (756) (4), 826 (5), 954 (4), (993) ($1/2$), 1064 (3), (1126) (1), 1167 (1), 1286 (2), (1328) (3), 1450 (8 b.), (2754) (2), (2840) (2), 2867 (10), 2899 (3), (2921) (1), 2955 (6 b.), (3298) (1), 3317 (3 b.), 3345 (1).

Tabelle 167.

Isoamylbromid ($\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$). Platte 641, 642.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24469	2 b.	$q-2919 [k, p]$	22459	1	?	21647	{ 2	$i-2869$
24422	5 b.	$q-2966 [k, o]$	22433	$1/2^*$	$f-562$		2^*	$e-1291$
24385	2 b.	$p-2968 [q]$	22376	8*	$e-562$	21603	{ 1	$i-2913$
24139	4 b.	Hg; $k-566$	22295	5 b.*	$e-643$		3^*	$e-1335$
24057	3 b.	$k-648$	22194	4*	$e-744$	21560	3	$k-3145?$ [i]
23957	2 b.	$k-748$	22117	4*	$e-821$	21494	5 b.*	$e-1444$
23884	3	$k-821$	22082	$1/2^*$	$e-856$	20066	5*	Hg; $e-2872$
23826	1	$k-879$	22053	$1/2^*$	$e-885$	20009	1*	$e-2929$
23747	1	$k-958$	21984	3 b.*	$e-954$	19974	5*	$e-2964$
23589	1	$k-1116$	21904	$1/2^*$	$e-1034$	18079	5*	$c-229$
23486	3	$k-1219$	21875	$1/2$	$k-2831$	18014	5*	Hg; $c-294$
23442	$1/2$	$k-1263$	21832	10 b.	$k-2873$	17901	2*	$c-407$ [b]
23406	1	$k-1299$	21822	3*	$e-1116$	17825	0*	$a+560$
23363	2	$k-1342$	21781	2	$k-2924$	17742	8*	$c-566$
23347	1^*	$e+409$	21768	2 b.*	$e-1170$	17660	5*	$c-648$
23256	5 sb.	$k-1449$	21749	10	$k-2956$	17561	3*	$c-747$
22710	5 b.*	$e-228$	21725	3*	$e-1213$	17489	3*	$c-819$
22653	2 b.*	$e-285$	21703	$1/2$	$k-3002$			
22536	2^*	$e-402$	21676	2^*	$e-1262$			

$\Delta \nu'$ 229 (5 b.), 290 (2 b.), 406 (2), 563 (8), 646 (5 b.), 746 (4), 820 (4), (856) (1), 885 ($1/2$), 956 (3 b.), (1034) ($1/2$), 1116 (3), (1170) (2 b.), 1216 (3), 1262 (2), 1295 (2), 1339 (3), 1446 (5 sb.), (2831) ($1/2$), 2871 (10 b.), 2922 (2), 2962 (10 b.), (3002) ($1/2$), (3145) (3?).

Tabelle 168.

Isoamyljodid ($\text{H}_3\text{C}_2\text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$). Platte 657.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
22737	4^*	$e-201$	22071	1^*	$e-867$	19977	1^*	$e-2961$
22665	1^*	$e-273$	21905	2^*	$e-1033$	18097	4^*	$c-211$
22536	1 b.*	$e-402$	21767	3 b.*	$e-1171$	17906	1 b.*	$c-402$
22468	1 b.*	$e-470$	21751	3 b.*	$e-1187$	17830	1^*	$c-478$
22432	5^*	$e-506$	21652	$1/2^*$	$e-1286$	17795	5*	$c-513$
22349	5 b.*	$e-589$	21606	1^*	$e-1332$	17711	6^*	$c-597$
22207	0^*	$e-731$	21498	1 sb.*	$e-1440$	17478	1^*	$c-830$
22126	2^*	$e-812$	20068	2^*	Hg; $e-2870$			

$\Delta \nu'$ 206 (4), 273 (1), 402 (1 b.), 474 (1 b.), 509 (5), 593 (5 b.), 731 (0), 821 (2), 867 (1), 1033 (2), 1171 (3), 1187 (3), 1286 ($1/2$), 1332 (1), 1440 (1 sb.), 2870 (2), 2961 (1).

Tabelle 169.

Sekundäres Butylchlorid $\text{ClHC}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. Platte 674, 675.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24483	0	p —2870	23267	$1/2^*$	e +329	21825	6	k —2880
24459	5 b.	q —2929	23257	6 b.	k —1448	21792	$1/2^*$	e —1146
24417	5 b.	q —2971 [p, o]	22707	$1/2$ b.*	e —231	21784	12 b.	k —2921
24380	0	p —2973	22606	4*	e —332	21737	8	k —2968
24363	2	k —342 [o]	22559	5*	e —379	21713	2*	e —1225
24241	$1/2$	k —464	22521	$1/2^*$	f —474	21653	2*	e —1285
24180	$1/2$	k —525 [i]	22476	4*	e —462	21594	3	i —2922
24096	3	k —609	22416	2*	e —522	21580	0*	e —1358
24074	1	k —631	22385	0*	f —610	21562	0*	e —1376
24034	2 b.	k —671	22332	10*	e —606	21549	0	i —2967
23911	1	k —794 [i]	22311	3*	e —627	21490	8 b.*	e —1448
23862	1	k —843	22268	4*	e —670	20060	2*	Hg; e —2878
23752	0	k —953	22147	2*	e —791 [f]	20007	6 b.*	e —2931
23688	$1/2$	k —1017	22110	$1/2$?	19960	4*	e —2978
23640	0	k —1065	22094	4*	e —844	17973	3*	c —335
23601	$1/2$	k —1104	21989	2*	e —949	17924	5*	c —384
23554	1	k —1151	21978	2 s. b.	k —2727	17844	4*	c —464
23471	1	k —1234	21924	2*	e —1014	17783	2*	c —525
23408	1	k —1297	21917	1	k —2788	17696	10*	c —612
23398	0*	e +460	21876	2*	e —1062	17634	3*	c —674
23356	0	k —1349	21867	1 b.	k —2838	17514	1*	c —794
23322	1^*	k —1383 [e]	21829	2*	e —1109	17459	3*	c —849
$\Delta \nu'$	(231) ($1/2$), 335 (4), 382 (5), 465 (4), 523 (2), 609 (10), 629 (3), 672 (4), 793 (2), 845 (4), 951 (2), 1016 (2), 1063 (2), 1109 (2), 1149 (1), 1230 (2), 1291 (2), 1354 (0), 1380 (0), 1448 (8 b.), (2727) (2 sb.), (2788) (1), (2838) (1 b.), 2876 (6), 2926 (12 b.), 2973 (8).							

Tabelle 170.

Sekundäres Butylbromid $\text{BrHC}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. Platte 670, 671.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24464	3	q —2924	22588	7*	e —350 [g]	21665	3 b.*	e —1273
24420	4	q —2968 [k, o, p]	22482	5*	e —456	21597	2	i —2919
24221	1	k —484	22457	7*	e —481 [f]	21559	$1/2^*$	f —1436
24171	5	k —534	22409	12*	e —529 [f]	21494	8 b.*	e —1444
24123	$1/2$	k —582	22362	5*	e —576	20107	1*	e —2831
24092	1	k —613	22330	6 b.*	e —608	20060	3*	Hg, e —2878
23981	$1/2$	i —535	22153	4*	e —785 [f]	20012	8*	e —2926
23913	$1/2$	k —792 [i]	22122	1*	e —816	19968	5*	e —2970
23861	2	k —844	22100	6*	e —838	18840	1*	c +532
23759	1	k —946	21990	4*	e —948	18096	$1/2$ b.*	c —212

(Fortsetzung der Tabelle 170.)

Tabelle 171.

Sekundäres Butyljodid J.HC $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. Platte 678, 683.

Tabelle 172.

n-Amylalkohol C₅H₁₁OH. Platte 662, 663.

Tabelle 173.

n-Amylamin $C_5H_{11} \cdot NH_2$. Platte 689, 691.

v'	I	Zuordnung	v'	I	Zuordnung	v'	I	Zuordnung
24484	2 b.	$q-2904 [p]$	22619	0*	?	21665	${}^1/{}_2$	$i-2851$
24452	0	$p-2901$	22574	1*	$e-364$	21647	3*	$e-1291$
24425	2	$q-2963 [o]$	22110	2*	$e-828$	21610	${}^1/{}_2$	$i-2906$
24356	1	$k-349$	22050	0*	$e-888$	21495	5 b.*	$e-1443$
24064	2	$q-3324$	21919	${}^1/{}_2$ *	$e-1019$	21393	${}^1/{}_2$	$k-3312$
23637	0 b.	$k-1068$	21873	${}^1/{}_2$ *	$e-1065$	20072	4 b.	Hg; $e-2866$
23580	0	$k-1125$	21851	4 b.	$k-2854$			Untergrund
23407	1	$k-1298$	21797	4 b.	$k-2908$	19976	2*	$e-2962$
23334	0	?	21755	3	$k-2950$	19613	2 b.*	$e-3325$
23255	4 s. b.	$k-1450$	21725	${}^1/{}_2$ *	$e-1213$			

$\Delta y'$ 355 (1), (828) (2), (888) (0), (1019) ($\frac{1}{2}$), 1066 ($\frac{1}{2}$), (1125) (0), (1213) ($\frac{1}{2}$),
1295 (3), 1447 (5 b.), 2857 (4 b.), 2905 (4 b.), 2958 (3), 3320 (2 b.).

Tabelle 174.
n-Amylmercaptan C₅H₁₁.SH. Platte 684, 685.

v'	I	Zuordnung	v'	I	Zuordnung	v'	I	Zuordnung
24427	2	<i>q</i> —2961 [<i>p, o</i>]	22668	1*	<i>e</i> —270	21809	1	<i>k</i> —2896
24360	1	<i>k</i> —345	22594	1/2*	<i>e</i> —344	21789	8	<i>k</i> —2916
24053	1 b.	<i>k</i> —652	22541	1/2*	<i>e</i> —397	21751	4	<i>k</i> —2954
23811	0	<i>k</i> —894	22492	1/2*	?	21725	0*	<i>f</i> —1270
23774	1/2	?	22351	1/2*	<i>f</i> —644	21670	2*	<i>e</i> —1269
23677	1	<i>k</i> —1028	22287	4*	<i>e</i> —651	21646	3*	<i>e</i> —1292
23643	1/2	<i>k</i> —1062	22221	2s.b.*	<i>e</i> —717	21601	1/2*	<i>e</i> —1337
23589	1/2	<i>k</i> —1116	22134	8	<i>k</i> —2571	21504	5 b.*	<i>e</i> —1434
23446	1	<i>k</i> —1259	22069	2*	<i>e</i> —869	20362	1/2*	<i>e</i> —2576
23405	2	<i>k</i> —1300	22044	2*	<i>e</i> —894	20073	4*	<i>e</i> —2865
23262	3 s. b.	<i>k</i> —1443	21881	2*	<i>e</i> —1057	20013	5*	<i>e</i> —2925
23211	1/2	<i>i</i> —1305	21840	8 s. b.	<i>k</i> —2865	19977	2*	<i>e</i> —2961
22772	1*	<i>e</i> —166	21834	2*	<i>e</i> —1104			
Δv'			(166) (1), (270) (1), 344 (1), (397) (1/2), 649 (4), (717) (2 b.), (869) (2), 894 (2), (1028) (1), 1060 (2), 1110 (2), 1266 (2), 1299 (3), (1337) (1/2 b.), 1438 (5 b.), 2573 (8), 2865 (8 s. b.), (2896) (1), 2920 (8), 2959 (4).					

Tabelle 175.
n-Amylchlorid C₅H₁₁.Cl. Platte 658, 659.

v'	I	Zuordnung	v'	I	Zuordnung	v'	I	Zuordnung
24485	2	<i>q</i> —2903 [<i>p</i>]	22642	1/2*	<i>e</i> —296	21807	6 b.	<i>k</i> —2898
24453	4	<i>q</i> —2935 [<i>p</i>]	22596	2*	<i>e</i> —342	21770	5	<i>k</i> —2935
24427	5 b.	<i>q</i> —2961 [<i>o, k</i>]	22543	1/2*	<i>e</i> —395	21746	8	<i>k</i> —2959
24391	3	<i>q</i> —2997 [<i>o, p</i>]	22490	1	?	21714	2	<i>k</i> —2991
24357	1	<i>k</i> —348 [<i>o, p</i>]	22448	0*	<i>e</i> —490	21642	3 b.*	<i>e</i> —1296
24052	4	<i>k</i> —653	22342	1/2 b.*	<i>e</i> —596 [<i>f</i>]	21579	1	<i>i</i> —2987
23979	3	<i>k</i> —726	22289	7*	<i>e</i> —649	21557	0*	<i>f</i> —1438
23914	0	<i>k</i> —791	22220	4*	<i>e</i> —718	21496	6 b.*	<i>e</i> —1442
23862	1	<i>k</i> —843	22154	1/2*	<i>e</i> —784	20069	4*	<i>e</i> —2869
23807	1/2	<i>k</i> —898	22107	2 b.*	<i>e</i> —831	20033	4*	<i>e</i> —2905
23672	1/2	<i>k</i> —1033	22050	3 b.*	<i>e</i> —888	20000	4*	<i>e</i> —2988
23646	2	<i>k</i> —1059	21978	3 b.	<i>k</i> —2727	19981	4*	<i>e</i> —2957
23596	1	<i>k</i> —1109	21910	1*	<i>e</i> —1028	19934	1/2*	<i>e</i> —3004
23400	2 b.	<i>k</i> —1305	21882	2*	<i>e</i> —1056	17956	1*	<i>c</i> —352
23259	5 b.	<i>k</i> —1446	21842	8 b.	<i>k</i> —2863	17703	1*	<i>c</i> —605
22673	2 b.*	<i>e</i> —265	21837	2*	<i>e</i> —1101	17653	4*	<i>c</i> —655
Δv'			265 (3 b.), 296 (1), 347 (2), (395) (1/2), (490) (0), 600 (1), 653 (8), 722 (4), 788 (1), 836 (2 b.), 893 (3 b.), 1030 (2), 1057 (2), 1105 (2), 1300 (3 b.), 1442 (7 b.), (2727) (3 b.), 2866 (8 b.), 2902 (6), 2936 (5), 2959 (8), 2997 (2).					

Tabelle 176.
n-Amylbromid C₅H₁₁. Br. Platte 660, 661.

v'	I	Zuordnung	v'	I	Zuordnung	v'	I	Zuordnung
24487	0	<i>q</i> —2901 [<i>k, p</i>]	23262	4 b.	<i>k</i> —1443	21775	4	<i>k</i> —2930
24456	1	<i>q</i> —2932 [<i>p</i>]	23213	½*	<i>i</i> —1303	21767	0*	<i>e</i> —1168
24426	2	<i>q</i> —2962 [<i>o, p</i>]	23154	1*	<i>e</i> +216	21745	6	<i>k</i> —2960
24387	½*	<i>q</i> —3001 [<i>o, p</i>]	22723	4*	<i>e</i> —215	21739	2*	<i>e</i> —1199
24272	½*	<i>k</i> —433	22680	1*	<i>e</i> —258	21698	1	<i>k</i> —3007
24142	3	Hg; <i>k</i> —563	22508	2*	<i>e</i> —430		2*	<i>e</i> —1240
24062	2	<i>k</i> —643	22472	2*	<i>e</i> —466 [f]	21644	3*	<i>e</i> —1294
24007	0	?	22434	1*	<i>f</i> —561	21566	2	<i>i</i> —2950 [f]
23949	½*	<i>i</i> —567	22379	10*	<i>e</i> —559	21500	6 b.*	<i>e</i> —1438
23650	½*	<i>k</i> —1055	22301	8*	<i>e</i> —637	20069	4*	Hg; <i>e</i> —2869
23598	0	<i>k</i> —1107	22100	½*	<i>f</i> —895	20039	1*	<i>e</i> —2899
23548	0	<i>k</i> —1157	22049	2 b.*	<i>e</i> —889	20004	2*	<i>e</i> —2934
23506	1*	<i>e</i> +568	21981	2*	<i>e</i> —957	19974	4*	<i>e</i> —2964
23501	2	<i>k</i> —1204	21892	2 b.*	<i>e</i> —1046	19930	1*	<i>e</i> —3008
23461	1	<i>k</i> —1244	21884	1	<i>k</i> —2821	18091	2*	<i>c</i> —217
23435	0	?	21840	3 b.	<i>k</i> —2865	17830	1*	<i>a</i> +565
23406	2	<i>k</i> —1299		2*	<i>e</i> —1098	17743	10*	<i>c</i> —565
23369	0*	<i>e</i> +431	21814	2	<i>k</i> —2891	17663	6*	<i>c</i> —645

$\Delta v'$ 216 (4), (258) (1), 431 (2), (466) (2), 564 (10), 642 (8), 892 (2 b.), (957) (2), 1050 (2 b.), 1102 (2), 1163 (0), 1202 (2), 1242 (2), 1297 (3), 1435 (6 b.), (2821) (1), 2867 (3 b.), 2897 (2), 2932 (4), 2962 (6), 3005 (1).

Tabelle 177.
n-Amyljodid C₅H₁₁. J. Platte 679.

v'	I	Zuordnung	v'	I	Zuordnung	v'	I	Zuordnung
22749	1*	<i>e</i> —189	22124	½*	<i>e</i> —814	17850	2*	<i>c</i> —458
22702	0*	<i>e</i> —236	21876	0*	<i>e</i> —1062	17802	8*	<i>c</i> —506
22487	½*	<i>e</i> —451 [f]	21766	1*	<i>e</i> —1172	17714	8*	<i>c</i> —594
22436	4*	<i>e</i> —502	18113	3*	<i>c</i> —195			
22351	3 b.*	<i>e</i> —587	18066	2 b.*	<i>c</i> —242			

$\Delta v'$ 192 (3), 239 (2 b.), 455 (2), 504 (8), 590 (6), 814 (½), 1062 (0), 1172 (1).