

Studien zum Ramaneffekt

XXVIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen
(isomere Paraffinderivate IV)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

F. KÖPPL

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1933)

Wir ergänzen im folgenden unsere systematische Untersuchung der Ramanspektren isomerer Paraffinderivate, über welche wir bereits in den Mitteilungen XIX, XXI und XXII berichtet haben¹, durch die Ergebnisse der Beobachtung an folgenden Substanzen: Sekundäres Butylamin, sekundäres und tertiäres Butylmerkaptan, tertiäres Amylmerkaptan, die unverzweigten Chlorparaffine vom Hexyl- bis Dezylochlorid, die noch fehlenden Isomeren von Amylalkohol (sekundäres und tertiäres Butylkarbinol, Methyl-*n*-propyl-, Methyl-*i*-propyl-, Diäthylkarbinol) sowie tertiäres Amylkarbinol. Unseres Wissens ist noch keiner dieser fünfzehn Körper von anderer Seite untersucht worden.

Die Angaben über die Herstellung oder Vorbehandlung der Substanzen, über die Aufnahmebedingungen und über das erhaltene Zahlenmaterial findet man im Anhang: bezüglich der Anordnung dieses Anhangs und der verwendeten Abkürzungen — zur Raumersparnis sind nicht mehr wie bisher die ganzen Beobachtungstabellen angegeben, sondern die Ergebnisse in abge-

¹ Mitteilung XIX. A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ, Wien, Ber. II a 141, 1932, S. 267; Mitteilung XXI. K. W. F. KOHLRAUSCH, H. KOPPER, R. SEKA, Wien. Ber. II a 141, 1932, S. 465; Mitteilung XXII. A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ, Wien. Ber. II a, 141, 1932, S. 477.

kürzter Schreibweise mitgeteilt — vergleiche man die vorangehenden Veröffentlichungen².

Diskussion der Ergebnisse.

A. Die Merkaptanreihe.

In Fig. 1 sind die Schwingungsspektren der Merkaptanreihe graphisch dargestellt. Die Werte für die normalen Merkaptane

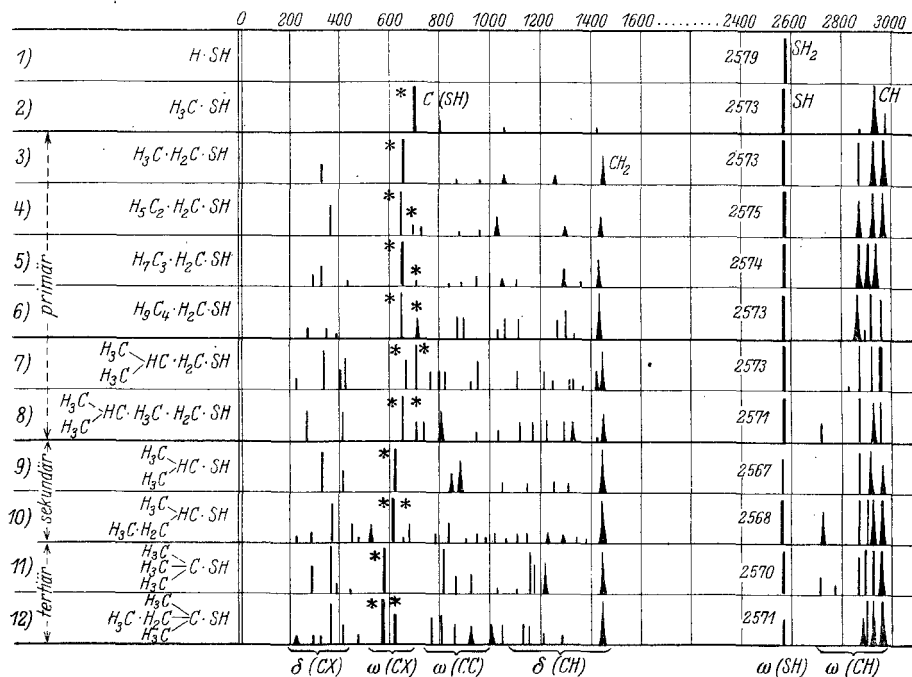


Fig. 1. Die Schwingungsspektren der Merkaptanreihe R.SH.

Nr. 2—5 sind einer Arbeit von VENKATESWARAN³ entnommen, alle übrigen Beobachtungen stammen aus dem hiesigen Laboratorium. Es liegen zwar noch Messungen⁴ an Hexyl- und Heptylmercaptan vor, doch wurden sie in die Figur nicht aufgenommen, weil Angaben über die relative Intensität fehlen.

Aus Fig. 1 entnimmt man: Die innere Valenzschwingung der HS-Gruppe (am unteren Rand der Figur mit ω (SH) bezeichnet;

² Mitteilung XXV, XXVI und XXVII von K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL, A. PONGRATZ in Z. physikal. Chem., Abt. B 21, 1933, S. 242; 22, 1933, S. 359; 22, 1933, S. 373.

³ S. VENKATESWARAN, Ind. Journ. of phys. 5, 1930, S. 219.

⁴ E. CRIGLER, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1932, S. 4199.

das Zeichen ω wurde für Valenz-, das Zeichen δ für Deformationsschwingungen verwendet) ist völlig unabhängig vom Bau des Molekülrestes, obwohl (vgl. Abschnitt B) die mit ω (CX) bezeichnete äußere Schwingung dieser Gruppe eine deutliche Abhängigkeit aufweist. Der Mittelwert von ω (SH) ist 2572, die Einzelwerte haben eine mittlere Abweichung von ± 2.5 , das ist 0.1% des Mittelwertes. Die Frequenz der SH-Gruppe stimmt fast genau überein mit der einzigen in verflüssigten Schwefelwasserstoff (Nr. 1, Fig. 1) beobachteten Frequenz $\omega(\text{SH}_2) = 2579$; diese Übereinstimmung in der Valenzfrequenz des dreiatomigen symmetrischen Moleküles HSH und des zweiatomigen Substituenten SH in den Merkaptanen R.SH ist, wie schon gelegentlich an anderer Stelle⁵ ausgeführt wurde, nur möglich, wenn erstens der aliphatische Rest *R* keine konstitutive Wirkung auf die SH-Gruppe ausübt und wenn zweitens der Valenzwinkel in SH₂ den Wert $\alpha = 90^\circ$ besitzt. Bezüglich der Übereinstimmung der Folgerungen, die sich aus $\alpha = 90^\circ$ ergeben, mit der Feinstruktur der ultraroten Absorptionsbanden und mit dem Werte des Dipolmomentes⁶ vergleiche man die zitierte Arbeit.

Die Valenzfrequenzen $\omega(\text{CH})$ der CH-Bindung zeigen, obwohl immer im Frequenzgebiet um 2900 cm^{-1} gelegen, nicht diese große Lagenkonstanz, die bei der SH-Schwingung so auffällig ist. Jedoch ist zu bedenken, daß die CH-Bindung in verschiedener Gruppierung ($-\text{CH}_3$, $>\text{CH}_2$, $\searrow\text{CH}$) vorkommt, was anscheinend von Einfluß ist für den Wert von ω (CH).

Die Valenzfrequenzen $\omega(\text{C C})$ der aliphatischen Kette *R* lassen sich, so wie dies in den Mitteilungen XIX, XXI und XXIII für die Alkylhaloide durchgeführt wurde, durch Vergleich der Spektren von R.SH mit den Spektren von R.H bei gleichem Bau von *R* identifizieren, worauf hier wegen Raumangel nicht näher eingegangen werden soll. Übrigens sind die Spektren der Merkaptane beinahe identisch mit den Spektren der analog gebauten Chloride R.Cl, abgesehen natürlich von der inneren Gruppenschwingung der SH-Bindung. Kennt man daher die Ketten-schwingungen bzw. die Valenzfrequenzen des Substituenten in R.Cl, so sind sie auch für R.SH sofort anzugeben. In Fig. 1

⁵ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH, Physikal. Ztschr. 33, 1932, S. 165.

⁶ Vgl. auch E. C. E. HUNTER, J. R. PARTINGTON, Journ. Chem. Soc. London, 1931, S. 2062; 1932, S. 2812.

sind diese zu den äußeren Schwingungen der Gruppe SH gegen den Rest R gehörigen Linien ω (CX) mit einem Stern gekennzeichnet.

B. Die Valenzfrequenzen ω (CX).

In Fig. 2 sind die Linien, die als zur äußeren Schwingung des Substituenten X gehörig erkannt und deren Frequenzen in Mitteilung XXII mit den Buchstaben ω_1 bis ω_8 bezeichnet wurden, für die vier Fälle X = SH, Cl, Br, J unter Weglassung aller

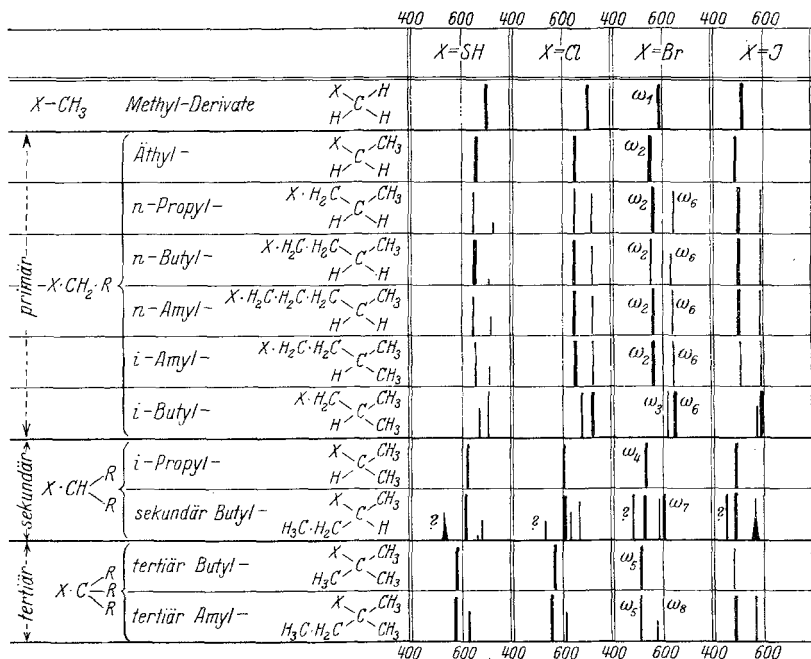


Fig. 2. Die äußeren Schwingungen der Substituenten X in R.X.

anderen Linien gesondert eingetragen. In jeder dieser 4 Reihen wiederholt sich das außerordentlich charakteristische Verhalten dieser Frequenzen ω (CX), das in seinem Zusammenhang mit dem Bau der Kette R durch die folgenden Feststellungen beschrieben werden kann:

1. Die Frequenz ω nimmt ab mit Zunahme der Kettenverzweigung in α -Stellung.
2. Eine Verdopplung der Frequenz ω fehlt nur im Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, tertär Butylderivat.
3. Die Isobutylderivate bilden unter den nicht in α -Stellung

verzweigten Substanzen eine Ausnahme in doppelter Hinsicht: Erstens ist im Gegensatz zu den anderen Fällen die höhere (ω_6) der beiden Valenzfrequenzen die intensivere, zweitens ist die tiefere Frequenz ω_3 relativ gegen den Normalwert ω_2 zu höheren Werten verschoben.

4. Die sekundären Butylderivate bilden insoferne eine Ausnahme, als bei ihnen drei (vielleicht sogar vier, doch ist die Identifizierung der tiefsten in Fig. 2 eingetragenen und mit Fragezeichen versehenen Linie als Valenzfrequenz ω [CX] unsicher) Valenzfrequenzen auftreten, von denen im Butyljodid die beiden höheren anscheinend zu einer einzigen breiten Linie zusammenschmelzen.

In bezug auf die Deutung dieser aufgezählten Erfahrungstatsachen sei zunächst daran erinnert⁷: Die Frequenzabnahme bei Verzweigung in α -Stellung (Punkt 1) wurde als Abnahme der rücktreibenden Kraft in der Valenzrichtung zugunsten neu auftretender „Kantenbindungen“ aufgefaßt. Das Fehlen einer zweiten Valenzfrequenz in den unter Punkt 2 genannten Derivaten wurde durch ihre Sonderstellung in bezug auf die Auswirkung der „freien Drehbarkeit“ erklärt; sie sind unter allen möglichen Formen eines aliphatischen Monoderivates $R.X$ mit einatomigen Substituenten X die einzigen, bei denen die Betätigung der freien Drehbarkeit *nicht* zu neuen Raumformen des Moleküls führen *kann*. Entsprechend dieser Erklärung ist also das Auftreten einer zweiten (oder dritten) Valenzschwingung $\omega(CX)$ die Folge der Existenz von zwei (oder drei) verschiedenen, durch die freie Drehbarkeit ermöglichten Raumformen. Die Möglichkeit dazu tritt zum erstenmal im Propylderivat auf und bewirkt das Erscheinen der höheren Frequenz ω_6 neben der unveränderten Frequenz ω_2 ; letztere wurde daher der ebenen „äthylähnlichen“ offenen Form, erstere der ebenen „geschlossenen“ Form als zweitem Extremum der potentiellen Energie zugeordnet. Dadurch ist gleichzeitig die in Punkt 3 erwähnte Ausnahmstellung des Iso-

offene Form (ω_2)geschlossene Form (ω_6)

⁷ K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physikal. Chem., Abt. B, 18, S. 61, und 20, 1932, S. 217.

butylderivates bezüglich der Umkehr des Intensitätsverhältnisses beider Linien verständlich gemacht, denn in diesem Molekül hat, wie Fig. 3 zeigt, die Bindung $\text{H}_2\text{C}-\text{X}$ zwei Möglichkeiten die „geschlossene“ Form (*a* und *b* in Fig. 3) zu bilden, aber nur eine Möglichkeit für die „offene“ Form *c*; dadurch wird die Intensität der Frequenz ω_6 begünstigt.

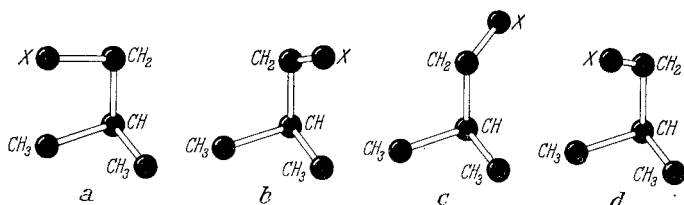


Fig. 3. Verschiedene Raumformen des Isobutylderivates.

Einen Anhaltspunkt für das Verständnis der bisher noch ungeklärten Erhöhung die nach Punkt 3 die tiefere Valenzfrequenz ω_2 im Isobutylderivat erfährt — sie wird (Fig. 2) von ω_2 nach ω_3 verschoben — gewinnt man durch die Feststellung, daß die Größe dieser Verschiebung, das ist $\omega_3 - \omega_2$, die gleiche Abhängigkeit vom Substituenten X zeigt, wie die Verschiebungen $\omega_6 - \omega_2$, $\omega_7 - \omega_4$, $\omega_8 - \omega_5$, die die Valenzfrequenzen beim Übergang von der offenen Form zur geschlossenen Form erleiden. Tabelle 1 zeigt, daß alle diese Verschiebungen vom Chlor- zum Brom- zum Jodderivat zunehmen. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man in den Fällen 2—4 dieser Tabelle die Empfindlichkeit der Differenz einer Empfindlichkeit des Minuend, also der Frequenzen für die

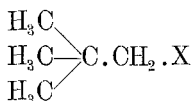
Tabelle 1.

		$X = \text{SH}$	$X = \text{Cl}$	$X = \text{Br}$	$X = \text{J}$
1.	$\omega_3 - \omega_2$	13	31	58	74
2.	$\omega_6 - \omega_2$	54	70	85	88
3.	$\omega_7 - \omega_4$	61	61	76	82
4.	$\omega_8 - \omega_5$	46	51	67	83

geschlossene Form zuschreibt, da in dieser Konfiguration sich jede individuelle Eigentümlichkeit von X wegen der größeren Annäherungsfähigkeit des negativ geladenen Halogenatoms an die nach außen positive Gruppe CH_2 oder CH_3 stärker bemerkbar machen wird als in der offenen Form; man wird dabei etwa an die in der Richtung vom Chlor zum Brom zum Jod zunehmende Größe und Polarisierbarkeit der Halogenatome denken, die eine

Zunahme der Trennungsarbeit und damit der Kernfrequenzen bewirken könnte. Da nun laut Tabelle 1 die Verschiebung $\omega_3 - \omega_2$ die qualitativ gleiche Abhängigkeit wie die anderen Verschiebungen zeigt, wird man auch hier an eine verstärkte Beeinflussung des Substituenten X denken; in der Tat steht das Halogenatom X in der offenen Form *c* der Fig. 3 nicht nur, wie bei den offenen Formen der anderen primären Derivate der Fig. 2, unter dem polarisierenden Einfluß der zweitbenachbarten Gruppe CH, sondern auch der beiden endständigen Methylgruppen, deren Abstand nur etwa 1.36mal größer ist und die einen merklichen Beitrag zum Einfluß auf X in der Richtung HC—X liefern werden.

Eine zweite Möglichkeit zur Erklärung der Verschiebung $\omega_3 - \omega_2$ bestünde in der Annahme, daß im Isobutylderivat die zweite stabile Konfiguration nicht die offene Form *c* der Fig. 3, sondern die „halbgeschlossene“ Form *d* sei, die sich den Formen *a* und *b* und deren Eigenschaften nähert. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Erklärungen wäre von den Beobachtungen am



zu erwarten, in welchem die offene Stellung Fig. 3 *c* überhaupt nicht möglich, die „halboffene“ Stellung Fig. 3 *d* gleichberechtigt mit der geschlossenen Stellung Fig. 3 *a* oder 3 *b* ist. Ist die erste Auffassung richtig, dann sollte in dieser Substanz nur die Linie ω_6 auftreten, ω_2 aber fehlen, ist die zweite richtig, dann sollten ω_6 und ω_3 in ungefähr gleicher Stärke erscheinen. Bei der Darstellung dieses (und einiger anderer Isomeren der Amylderivate) käuflich nicht erhältlichen und in der Literatur nur mangelhaft beschriebenen Körpers sind wir aber auf Schwierigkeiten gestoßen, die die erwünschte Vervollständigung dieser Mitteilung verhinderten.

C. Die unverzweigten Chlorparaffine.

Fig. 4 zeigt die Schwingungsspektren der unverzweigten Chlorparaffine, soweit sie bis jetzt bekannt sind; die Messungen stammen alle aus dem hiesigen Laboratorium, u. zw. vergleiche man für Methylchlorid Mitteilung VII und IX, Äthylchlorid XIII, Propylchlorid XII, Butylchlorid XIII, Amylchlorid XXII und für

die höheren Chloride den Anhang der vorliegenden Arbeit. Für die gelbstichigen unter den letzteren Substanzen sind die CH-Valenzfrequenzen bei 2900 cm^{-1} , die dann im Streuspektrum nur von Hg ϵ erregt auftreten und in die grüne Empfindlichkeitslücke der Platte fallen, nur unvollkommen meßbar.

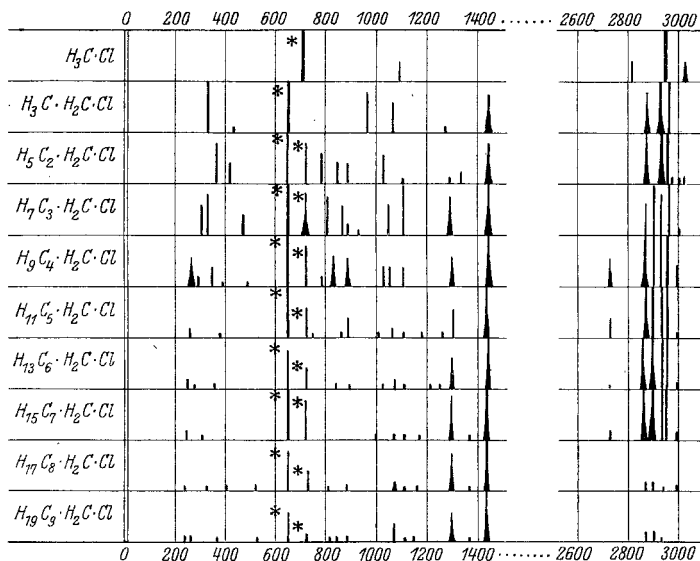


Fig. 4. Die unverzweigten Chlorparaffine.

Der Typus der Spektren ändert sich mit zunehmender Kettenlänge auch hier ungefähr ebenso, wie bei den Alkoholen⁸, Säuren, Säureestern usw. (vgl. l. c. Nr. 2): Die Intensität der CH-Valenzfrequenzen um 2900 cm^{-1} und der CH-Deformationsfrequenzen bei 1450 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} nimmt relativ zu, die Intensität aller anderen Linien nimmt relativ ab; in den Chlorparaffinen verschwinden bei den angewendeten Expositionszeiten die vermutlich zu den äußeren Schwingungen der entständigen CH_3 -Gruppe gehörigen Linien zwischen 800 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} fast vollkommen und auch die charakteristischen „Chlorfrequenzen“ ω_2 und ω_6 , die in der Figur mit Stern bezeichnet sind, werden relativ z. B. gegen die Intensität der Linie 1450 cm^{-1} merklich schwächer. Wie bereits an anderer Stelle (l. c. Nr. 2) bemerkt wurde, gibt dieses Verhalten der Intensität ein gutes Kriterium dafür ab, ob die betreffende Linie zu einer Gruppe gehört, die nur einmalig im

⁸ R. W. WOOD, G. COLLINS, *Physical. Rev.* 42, 1932, S. 386.

Molekül vorkommt (wie hier die Bindung C—Cl) oder zu einer Gruppe, deren Häufigkeit mit der Kettenlänge wächst (wie die Bindung C—H).

Ferner muß wieder auf die überraschende Konstanz der zur C—Cl-Schwingung gehörigen Frequenzen aufmerksam gemacht werden. Abgesehen vom Methylderivat, in welchem Cl an ein C-Atom nullter Ordnung gebunden ist, und abgesehen vom Äthylderivat, in welchem noch eine kleine Abweichung zu erkennen ist ($\omega_2 = 655$), erhält man die in Tabelle 2 zusammengestellten

Tabelle 2.

R.X	ω_2	ω_6	R.X	ω_2	ω_6
H ₇ C ₃ .X	651	725	H ₁₅ C ₇ .X	653	723
H ₉ C ₄ .X	650	722	H ₁₇ C ₈ .X	651	721
H ₁₁ C ₅ .X	653	722	H ₁₉ C ₉ .X	651	729
H ₁₃ C ₆ .X	651	724	H ₂₁ C ₁₀ .X	651	725

Zahlen für ω_2 und ω_6 . Die mittlere Abweichung der Einzelmessung ist z. B. für $\omega_2: 1.1 \text{ cm}^{-1}$, das ist weniger als 0.2%. Von einem gesetzmäßigen Gang der Werte ist nicht das Geringste zu bemerken; vom Propylderivat angefangen sind ω_2 und ω_6 völlig unabhängig von der Kettenlänge. Um dies im mechanischen Molekülmodell zu erreichen, müßte man die Koppelung zwischen der Bindung C—Cl und den Nachbarbindungen Null werden lassen, was wenigstens für unendlich kleine Schwingungen möglich wäre, wenn der Valenzwinkel Cl—CH₂—CH₂ genau 90° wäre. Da dies aber bestimmt nicht der Fall ist, sieht man keine Möglichkeit, diese Entkoppelung der Gruppe C—Cl bzw. diese Sperre des Energieüberganges zwischen C—Cl und dem aliphatischen Rest mit dem üblichen mechanischen Molekülmodell zu erfassen.

Aus dem Umstand, daß in den Derivaten mit unverzweigter Kette nie mehr als nur zwei „Chlorfrequenzen“, nämlich ω_2 und ω_6 , auftreten, ist mit einiger Sicherheit zu schließen, daß bezüglich des substituierten Endes der Kette, für welches diese beiden Frequenzen charakteristisch sind, unabhängig von der Kettenlänge nur zwei verschiedene Formen des Moleküls sich ausbilden. Das heißt, daß nur die der C—X-Bindung benachbarte Bindung CH₂—CH₂ sich als Achse für die freie Drehbarkeit betätigt, oder mit anderen Worten, daß eine lange Kette zwar einen „Haken“ ausbilden, sich aber nicht oder für die vorliegende Beobachtungsempfindlichkeit unmeßbar selten stärker zusammenrollen kann.

D. Die Alkohole mit verzweigter Kette.

Bei der Diskussion der Schwingungsspektren von Paraffinderivaten RX , bei denen X ein Substituent ist, der sich (wie $X = SH, Cl, Br, J$) bezüglich seiner Eigenschaften wesentlich von den Gruppen CH_3, CH_2, CH des aliphatischen Restes unterscheidet, waren die Schwingungen der Bindung CX und ihre Deutung das Objekt der Untersuchung und die Schwingungen der Kette selbst waren nur insofern von Interesse, als ihre Invarianz gegenüber der Substitution eines H -Atomes durch X die Erkennung und Separation der neu hinzutretenden CX -Schwingungen ermöglichte. Wenn aber die Spektren der Alkohole oder Amine gedeutet werden sollen, ist die Sachlage gerade umgekehrt: Die Substituenten OH bzw. NH_2 sind, wie die Erfahrung gezeigt hat, mit einer CH_3 -Gruppe nahe gleichwertig; es gibt in diesem Falle keine irgendwie ausgezeichneten Schwingungen CX und man hat nur mehr die durch die Substitution vielleicht ein wenig gestörten Kettenschwingungen selbst vor sich, deren Deutung das Objekt der Untersuchung wird. Diese Aufgabe ist aber, da man es nun nicht mit den Schwingungen einer einzigen Bindung CX , sondern eines mehr oder weniger komplexen räumlichen Gebildes zu tun hat, wesentlich schwieriger und wir sind noch weit entfernt von einem restlosen Verständnis. Immerhin lassen sich aus dem vorhandenen Erfahrungsmaterial Beispiele zusammenstellen, die vielleicht den Anfang eines Weges zu einem qualitativen Verstehen zeigen.

In Fig. 5 betreffen die ersten fünf Spektren Moleküle mit quaternärem Kohlenstoffatom. Bezüglich Nr. 1 vergleiche man KOHLRAUSCH-BARNES⁹, bezüglich Nr. 2 und 4 Mitteilung XIX, bezüglich Nr. 3 und 5 den Anhang der vorliegenden Mitteilung. Auf den ersten Blick sieht man, daß sämtliche tertiäre Alkohole denselben Spektraltypus liefern, und zwar mit kleinen Variationen den des Tetramethylmethans, der für das quaternäre Kohlenstoffatom charakteristisch ist. Das völlig symmetrische Molekül Nr. 1 läßt sich, wenn man die CH_3 -Gruppen näherungsweise als einheitliche Massen ($m = 15$) auffaßt, rechnerisch behandeln (vgl. S. R. E., p. 212 ff.), und es ergibt sich (l. c. Nr. 9), daß $\omega_1 = 730$ der einfachen Pulsationsbewegung, $\omega_2 = 332$ der zweifachen Deformationsschwingung, $\omega_3 = 920$ der dreifachen Valenzschwingung des Modells XY_4 entspricht, während die dreifache Deformations-

⁹ K. W. F. KOHLRAUSCH, D. BARNÈS, Ann. Soc. Españ. Fis. Quim. 30, 1932, S. 733.

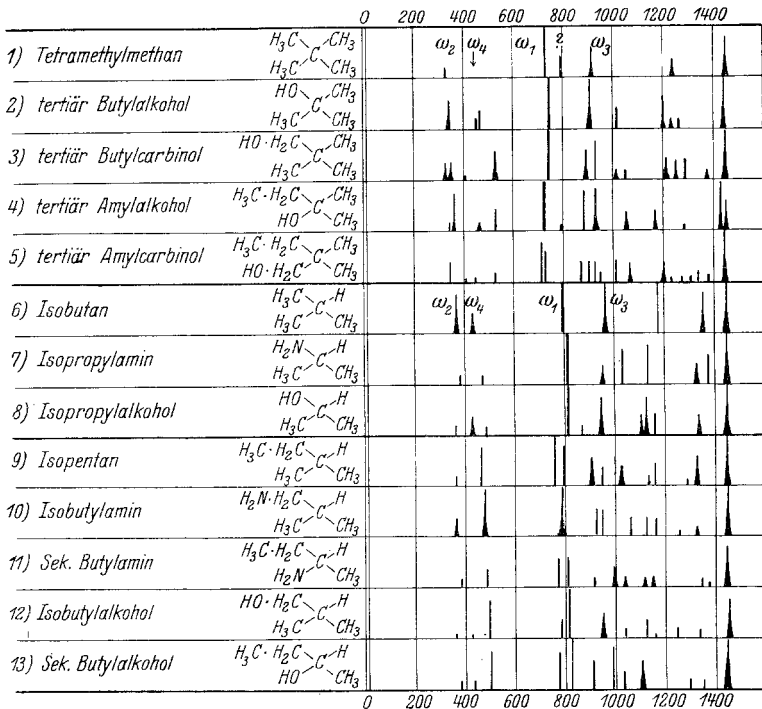


Fig. 5. Kettenschwingungen.

schwingung $\omega_4 \sim 400$ fehlt, die fragliche Frequenz 794 nicht erklärt werden kann und 1241 und 1448 offenbar als CH-Deformationsfrequenzen aufzufassen sind. Das Verhalten der dreifachen Schwingung ω_3 in den unsymmetrischen Molekülen Nr. 2 bis 5 zu deuten, ist schwierig; die Massenpunkte machen dabei eine nicht näher angebbare Schwingungsbewegung und einleuchtend ist nur, daß diese Linie bei Störung der Symmetrie in zwei bis drei Linien aufgespalten ist. Denn die drei verschiedenen Bewegungsformen, die bei völliger Symmetrie zur selben Frequenz ω_3 führen, liefern bei Störung drei verschiedene Frequenzen; dasselbe gilt für die dreifache Deformationsschwingung ω_4 . Eindeutiger ist das Verhalten der einfachen Pulsationsschwingung ω_1 ; ihr Auftreten im Molekül Nr. 2 beweist mit Sicherheit, daß die Gruppe OH, wie bereits erwähnt, im Schwingungsphänomen nahe gleichberechtigt mit der Gruppe CH_3 ist. Keinesfalls kann man die neuhinzugekommene Linie bei 1017 als eine charakteristische äußere Frequenz der OH-Gruppe interpretieren; denn wäre sie es, dann müßte der aliphatische Rest $\text{C} \cdot (\text{CH}_3)_3$ das Spektrum des Isobutans $\text{HC}(\text{CH}_3)_3$

liefern, das aber seine Hauptlinie ω_1 bei 796 hat, nicht bei 748 (vgl. Nr. 6 von Fig. 5).

Theoretisch nicht vor auszusehen ist nun die empirische und wichtige Feststellung, daß die Hinzufügung einer weiteren CH_3 - bzw. CH_2 -Gruppe zum tertiären Butylalkohol an der Pulsationsschwingung ω_1 fast nichts ändert, wie der Vergleich von Spektrum 3 und 4 mit Spektrum 2 oder 1 der Fig. 5 zeigt. Dabei trägt es, abgesehen von einer geringen Frequenzverschiebung, nichts aus, an welcher Stelle die neue Gruppe eingeschoben wird. Das ternäre C-Atom dient somit nach wie vor als ruhendes Zentrum für die Pulsation von *vier nahe gleichen Substituenten*, und die angefügte neue Gruppe gibt keinen Anlaß, das Molekül in bezug auf diese Schwingungsform merklich unsymmetrisch zu machen. Erst im tertiären Amylkarbinol spaltet ω_1 auf; nach dem eben Gesagten und im Hinblick darauf, daß ω_1 eine einfache Schwingung ist, kann es sich dabei nicht um eine Symmetriestörung handeln. Die Doppellinie dürfte vielmehr das Anzeichen für die Existenz zweier verschiedener Formen des Moleküls sein. Stellt man sich so wie im vorhergehenden Abschnitt wieder auf den Standpunkt, daß in den Molekülen Nr. 3 und 4 die freie Drehbarkeit zu keiner zweiten Molekülform führt, so ist in der Tat das Molekül Nr. 5 das erste, bei dem die Drehung um die Achsen der C— CH_2 -Bindungen dies bewirken könnte, wenn auch zunächst nicht angegeben werden kann, welche diese Formen sind.

Ähnlich kann man schließen, wenn ein Molekül der zweiten Abteilung (Nr. 6, 7, 8) der Fig. 5 durch Anfügen einer CH_2 - oder CH_3 -Gruppe vergrößert wird. Erst berechnet man das symmetrische Isobutan und stellt fest, daß $\omega_1 = 796$ eine einfache, $\omega_3 = 967$ eine doppelte, daher bei Symmetriestörung aufspaltbare Valenzschwingung ist. Durch Ersatz einer CH_3 -Gruppe durch OH oder NH_2 wird in bezug auf die Schwingungsform ω_1 nichts Wesentliches geändert. Weil ω_1 einer einfachen Schwingung entspricht und weil die Erfahrung am tertiären Butylalkohol gelehrt hat, daß das Hinzufügen einer weiteren CH_3 -Gruppe an der Symmetrischschwingung nichts ändert, wird man die Aufspaltung (oder Verbreiterung in Nr. 10) von ω_1 in zwei Frequenzen bei den Molekülen Nr. 9—13 als Anzeichen für das Vorliegen zweier verschiedener Molekülformen auffassen und dies wieder mit der freien Drehbarkeit in Verbindung bringen, deren Betätigung hier zum Unterschied von den Molekülformen Nr. 3 und 4 zu unterscheidbaren Raumkonfigurationen führen kann.

Wir sind uns bewußt, daß diese Beweisführung bei weitem nicht die Überzeugungskraft hat, wie etwa die aus Fig. 2 gezogene Schlußfolgerung; vielleicht gelingt es, weiteres Erfahrungsmaterial beizubringen, an Hand dessen die Richtigkeit des eingeschlagenen Weges gezeigt werden kann.

Anhang.

1. *Sekundäres Butylamin.* $\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_5\text{C}_2 \end{array} \text{HC.NH}_2$. Darstellung nach den

Angaben von W. J. POPE und CH. ST. GIBSON (Journ. chem. Soc. of London, 101, 1919, S. 1702) durch Reduktion des Methyl-Äthyl-Ketoxims mit Natrium-amalgam. Zweimalige Destillation, Kp.₇₃₂ 63·8–65·8° (Lit. Kp.₇₇₂ 66–68°). Die Substanz konnte nur in gefiltertem Licht (m. F.) aufgenommen werden. Platten-Nummer (Pl.-Nr.) 744: m. F., Spalt (Sp.) 0·06 mm. Expositionszeit $t = 14$ Stunden, kontinuierlicher Untergrund (Ugd.) schwach, Streuspektrum (Sp.) mittel. Zahl der gefundenen Streulinien $n = 20$ (1), davon eine nicht zugeordnet. Das aus den Beobachtungen abgeleitete Schwingungsspektrum hat die folgenden Frequenzen (in Klammern ist dazu angegeben die geschätzte relative Intensität, sowie die als Erreger wirkende Quecksilberlinie):

$\Delta\nu = 387$ ($\frac{1}{2}$) (e, c); 487 (2) (e, c); 770 (3) (e, c); 809 (3) (e, c); 918 (1) (e); 998 (2 b) (e); 1040 (1 b) (e); 1117 (1 b) (e); 1149 (1 b) (e); 1343 (1) (e); 1374 ($\frac{1}{2}$) (e); 1443 (4 b) (e); 2873 (2) (e); 2928 (1) (e); 2966 (1) (e).

2. *Sekundäres Butylmerkaptan.* $\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_5\text{C}_2 \end{array} \text{HC.SH}$. Darstellung aus sek-

kundärem Butyl-Magnesiumbromid und Schwefel. Zweimalige Destillation, Kp. 83·9–85·9° (Lit. Kp. 84–85°). Pl.-Nr. 917: m. F., Sp. 0·06, $t = 14$ St.; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 918: o. F., Sp. 0·06, $t = 9\frac{1}{2}$ St.; Ugd. m., Sp. st.; $n = 75$ (3).

$\Delta\nu = 228$ ($\frac{1}{2}$) (e, c); 286 (1) (e); 375 (4) (i, f, e, c); 456 (2) (k, e, c); 482 (0) (k, e); 532 (3 b) (k, e, c); 617 (6 b) (k, e, c); 659 ($\frac{1}{2}$) (e); 683 (2) (k, e); 788(1) (k, e, c); 821 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 842 (2) (k, e, c); 906 (0) (k, e); 954 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 986 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1018 (1) (k, e); 1064 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1107 (1) (k, e); 1151 (1) (k, e); 1228 (1 b) (k, e); 1294 (1 b) (k, e); 1346 (0) (k, e); 1385 (0) (k, e); 1447 (6 sb) (k, e); 2568 (8 b) (k, i, e); 2726 (3 b) (k); 2873 (5) (k, i, e); 2903 (8) (g, k, i, e); 2925 (12 s b) (g, k, i, e); 2965 (10) (g, k, i, e).

3. *Tertiäres Butylmerkaptan,* $\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C.SH}$. Darstellung aus tertiärem

Butylmagnesiumchlorid und Schwefel. (J. prakt. Chem. 134, 1932, S. 257). Zweimalige Destillation, Kp. 63·9–64·3° (Lit. Kp. 63·7–64·2). Pl.-Nr. 920: m. F., Sp. 0·06, $t = 14$ St.; Ugd. s. s., Sp. st.; Pl. 921: o. F., Sp. 0·06, $t = 9\frac{1}{2}$; Ugd. s. s., Sp. s. st.; $n = 59$.

$\Delta\nu = 295$ (3) (f, e, c); 368 (5) (f, \pm e, c); 395 (1) (k, \pm e, c); 445 ($\frac{1}{2}$) (e, c); 587 (10) (k, i, f, e, c); 819 (6) (k, i, e, c); 866 (2) (k, e, c); 930 (2) (k, e); 1030 ($\frac{1}{2}$) (e); 1103 (0) (e); 1160 (4) (k, e); 1177 (3) (k, e); 1218 (3 b) (k, e);

1449 (5 s b) (*k, e*); 2570 (7) (*k, i, e*); 2714 (2) (*k*); 2775 (1) (*k*); 2864 (4) (*k, i, e*); 2898 (6) (*g, k, i, e*); 2924 (8) (*g, o, k, i, e*).

4. Tertiäres Amylmerkaptan. $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_5\text{C}_2 \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} \rangle \text{C.SH}$. Darstellung aus tertiärem Amylmagnesiumchlorid und Schwefel. Dreimalige Destillation, Kp. 97.2—99.4° (Lit. Kp. nicht bekannt). Pl.-Nr. 911: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$ St.; Ugd. s. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 912: o. F., Sp. 0.06, $t = 10$ St.; Ugd. s. Sp. s. st.; $n = 58$.

$\Delta v = 232$ (1 b) (*e, c*); 298 (1) (*e*); 326 (1) (*e*); 370 (4) ($\pm e, c$); 413 (2) (*e, c*); 474 (1) (*e, c*); 575 (10) (*k, f, + e, c*); 627 (3) (*k, e, c*); 776 (3) (*k, f, e, c*); 808 (3) (*k, e, c*); 860 (2) (*k, e, c*); 923 (2 s b) (*k, e*); 1007 (2 s b) (*k, e*); 1057 (2) (*k, e*); 1135 (2) (*k, e*); 1160 (2) (*k, e*); 1215 (1) (*k, e*); 1284 (1) (*k, e*); 1442 (5 b) (*k, e*); 2571 (3 b) (*k, e*); 2884 (3 b) (*k*); 2898 (5) (*k*); 2923 (6 b) (*g, k, i, e*); 2967 (8 s b) (*g, p, o, k, i, e*).

Die nachfolgenden primären Alkylchloride von Hexyl- bis Dezylochlord wurden nach der Methode von DARZENS (C. R. 152, 1911, S. 1314) aus molaren Mengen Alkohol und Thionylchlorid bei Gegenwart der molaren Menge tertiärer Base (Dimethylanilin) gewonnen. Das Chlorid wurde aus der schwach salzsauer gemachten Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf herausdestilliert; die nötigen fünf Alkohole wurden von der Firma Dr. Frankel-Dr. Landau bezogen.

5. *n*-Hexylchlorid H_{13}C_6 . Cl. Zweimalige Destillation, Kp. 133.0 bis 134.4° (Lit. Kp. 763 134—135°). Pl.-Nr. 988: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$ St.; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 989: o. F., Sp. 0.06, $t = 9\frac{1}{2}$ St.; Ugd. s., Sp. st.; $n = 45$ (1).

$\Delta v = 260$ (1) (*e, c*); 380 ($\frac{1}{2}$) (*e, c*); 651 (7) (*k, f, e, c*); 724 (3) (*k, e*); 751 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 863 (0) (*e*); 888 (2) (*k, e*); 1007 (00) (*e*); 1067 (1) (*k, e*); 1110 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1178 (0) (*k, e*); 1260 (0) (*k, e*); 1303 (3) (*k, e*); 1441 (8 s b) (*k, e*); 2731 (2) (*k*); 2873 (9 b) (*p, k, i, e*); 2898 (11) (*k, i, e*); 2935 (12) (*g, o, k, i, e*); 2958 (10) (*g, k, i, e*); 2996 ($\frac{1}{2}$) (*g, k*).

6. *n*-Heptylchlorid H_{15}C_7 . Cl. Zweimalige Destillation; Kp. 158.8 bis 160.0° (Lit. Kp. 159.2°). Pl.-Nr. 982: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$ St.; Ugd. s. s., Sp. s.; Pl.-Nr. 983: o. F., Sp. 0.06, $t = 9\frac{1}{2}$ St.; Ugd. s. s., Sp. m.; $n = 37$.

$\Delta v = 248$ (1) (*e, c*); 277 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 358 (0) (*e, c*); 653 (4) (*k, f, e, c*); 723 (2) (*e*); 840 (00) (*k, e*); 897 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1025 (0) (*e*); 1074 (1) (*k, e*); 1113 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1216 (00) (*e*); 1255 (0) (*k, e*); 1302 (3 b) (*k, e*); 1444 (5 s b) (*k, e*); 2726 ($\frac{1}{2}$ b) (*k*); 2860 (6 b) (*k, e*); 2898 (8 b) (*k, e*); 2935 (6) (*g, k, e*); 2957 (5) (*g, k*); 2995 (0) (*g, k*).

7. *n*-Oktylchlorid H_{17}C_8 . Cl. Zweimalige Destillation, einmal bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck, Kp. 12 68.8—70.0°; Kp. 181.4 bis 182.2° (Lit. Kp. 179.5—180.5°, 182.5—183.5°, 183.6—184.6°). Pl.-Nr. 993: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$ St.; Ugd. s. s., Sp. s.; Pl.-Nr. 994: o. F., Sp. 0.06, $t = 9\frac{1}{2}$ St.; Ugd. m., Sp. st.; $n = 41$.

$\Delta v = 244$ (1) (*e, c*); 306 (0) (*e*); 651 (10) (*k, i, f, \pm e, c*); 721 (4) (*k, e, c*); 998 (0) (*e*); 1068 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1112 (0) (*k, e*); 1171 (00) (*k, e*); 1303 (5 b) (*k, e*); 1370 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1440 (9 b) (*k, e*); 2727 (1) (*k*); 2858 (12) (*k, e*); 2900 (14 b) (*g, k, e*); 2938 (11) (*g, o, k, e*); 2956 (6) (*g, k*); 2998 (1) (*g, k*).

8. *n-Nonylchlorid* $H_{19}Cl$. Cl. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck, $Kp_{.16}$ 92.6—93.0° (Lit. $Kp.$ unbekannt). Pl.-Nr. 995: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$ St.; Ugd. s. s., Sp. s.; Pl.-Nr. 996: o. F., Sp. 0.06, $t = 9\frac{1}{2}$; Ugd. sehr stark, Sp. wegen des Untergrundes nur in Violett brauchbar, aber schwach. $n = 31$ (1).

$\Delta v = 242$ (0) (e); 325 (00) (e); 403 (00) (e); 518 (0) (e, c); 651 (4) (k, f, e, c); 729 (2) (k, e); 811 (00) (e); 875 (00) (e); 1073 (1 b) (k, e); 1115 ($\frac{1}{2}$) (e); 1161 (0) (e); 1301 (4) (k, e); 1370 (0) (e); 1442 (6 b) (k, e); 2868 (1) (k, e); 2903 (1) (g, k, e); 2946 ($\frac{1}{2}$) (g, e); 2998 ($\frac{1}{2}$) (g, p).

9. *n-Dezylchlorid* $H_{21}Cl$. Cl. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck, $Kp_{.12}$ 100.8—101.0° (Lit. $Kp_{.50}$ 122°). Pl.-Nr. 966: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$; Ugd. s. s., Sp. s.; $n = 19$.

$\Delta v = 238$ ($\frac{1}{2}$) (e); 258 (0) (e); 371 (0) (e); 529 (0) (e); 651 (3) (e, c); 725 (1 b) (e); 817 (0) (e); 842 ($\frac{1}{2}$) (e); 883 (0) (e); 1072 (2) (e); 1117 (0) (e); 1147 (0) (e); 1301 (3 b) (e); 1366 (0) (e); 1439 (6 s b) (e); 2868 (1) (e); 2903 (1) (e); 2926 ($\frac{1}{2}$) (e).

10. *Tertiäres Amylkarbinol* $H_3C \begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ H_3C \end{matrix} C.H_2C.OH$. Darstellung

nach J. B. CONANT, C. N. WEBB und W. C. MENDUM (J. Am. chem. Soc. 51, 1929, S. 1246, aus Tertiäramylmagnesiumchlorid und Formaldehyd-Dampf; viermalige Destillation, $Kp.$ 134.9—135.8° (Lit. $Kp.$ 135—138°). Pl.-Nr. 947: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$ St.; Ugd. s. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 947 a: o. F., Sp. 0.04, $t = 10$ St.; wegen sehr starken Untergrundes nur in Violett zu brauchen; $n = 42$.

$\Delta v = 350$ (2) (e, c); 405 (0) (e, c); 444 ($\frac{1}{2}$) (e, c); 524 (1) (e, c); 601 (00) (e, c); 714 (4) (k, f, e, c); 726 (3) (k, e, c); 869 (2) (k, e); 903 (2) (k, e); 931 (2) (k, e); 949 (1) (e); 1010 (2) (k, e); 1064 (2 b) (k, e); 1198 (2 b) (k, e); 1224 (0) (e); 1269 (0) (e); 1301 ($\frac{1}{2}$) (e); 1340 (1) (e); 1379 ($\frac{1}{2}$ b) (e); 1450 (6 s b) (k, e); 2860 (2) (k, e); 2879 ($\frac{1}{2}$) (e); 2906 (1) (g, e) 2966 (4 b) (g, p, e).

11. *Tertiäres Butylkarbinol* $H_3C \begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ H_3C \end{matrix} C.H_2C.OH$. Darstellung wie in

Nr. 10 aus Tertiärbutylmagnesiumchlorid und Formaldehyd-Dampf; dreimalige Destillation, $Kp.$ 112.2—113.8° (Lit. $Kp.$ 113.0—114.0°). Pl.-Nr. 891: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$ St.; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 892: o. F., Sp. 0.06, $t = 9$ St.; beide Aufnahmen bei 60°; $n = 40$ (2).

$\Delta v = 333$ (2 b) (e, c); 350 (2 b) (e, c); 407 ($\frac{1}{2}$) (e); 528 (3 b) (k, e, c); 744 (9) (k, f, e, c); 898 (3 b) (k, e); 933 (4) (k, e); 1017 (1 b) (k, e); 1051 (1) (k, e); 1208 (2 s b) (k, e); 1256 (2 b) (k, e); 1288 (2) (k, e); 1381 (1 s b) (e); 1453 (5 s b) (k, e); 2710 (0) (k); 2868 (7 b) (k, e); 2907 (9 b) (g, k, e); 2962 (11 b) (g, p, k, e).

12. *Sekundäres Butylkarbinol* $H_3C \begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ H_3C_2 \end{matrix} HC.H_2C.OH$. Darstellung aus

sekundärem Butylmagnesiumchlorid und Paraformaldehyd; zweimalige Destillation, $Kp.$ 128.7—129.9° (Lit. $Kp_{.749}$ 128.0°). Pl.-Nr. 957: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$ St.; Ugd. s. s., Sp. s.; Pl.-Nr. 958: o. F., Sp. 0.06, $t = 10$ St.; Ugd. s. s., Sp. st.; $n = 49$ (2).

$\Delta v = 393$ ($\frac{1}{2}$) (*e, c*); 444 (2) (*k, e, c*); 498 ($\frac{1}{2}$) (*e, c*); 764 (3) (*k, e, c*); 800 (2) (*k, e*); 824 (2) (*k, e, c*); 898 (2) (*k, e*); 931 (0) (*e*); 978 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1045 (0) (*k, e*); 1108 (2 *b*) (*e*); 1138 (2) (*k, e*); 1170 (1) (*k, e*); 1189 (0) (*e*); 1270 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1350 (1) (*k, e*); 1457 (4 *s b*) (*k, e*); 2731 (*e*) (*k*); 2872 (9 *s b*) (*p, k, i, e*); 2934 (5) (*g, k, e*); 2966 (5 *b*) (*g, p, k, i, e*).

13. *Methyl-n-Propylkarbinol* $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_7\text{C}_3 \end{matrix} \rangle \text{HC.OH. Präparat: FRAENKEL-}$

LANDAU; zweimalige Destillation in der Kolonne, Kp. 118.4—119.6° (Lit. Kp. 118.5—119.5). Pl.-Nr. 1017: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$ St.; Ugd. s. s., Sp. s. s.; Pl.-Nr. 1018: o. F., Sp. 0.06, $t = 11$ St., Ugd. s. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 1027: m. F., Sp. 0.06, $t = 24$ St.; Ugd. s. s., Sp. s.; trotz Erhöhung der Expositionszeit auf 24 Stunden Unterexposition; $n = 42$ (1).

$\Delta v = 336$ (1) (*e, c*); 414 (0) (*e, c*); 489 (1) (*e, c*); 505 (0) (*e, c*); 800 (0) (*e*); 836 (2) (*k, e, c*); 891 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 943 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1030 (1) (*k, e*); 1060 (0) (*e*); 1120 (1 *b*) (*k, e*); 1300 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1371 (0) (*k, e*); 1449 (3 *s b*) (*k, e*); 2722 (1 *b*) (*k*); 2876 (8) (*k, i, e*); 2904 (7) (*g, k*); 2932 (8) (*g, o, k, i, e*); 2970 (6) (*g, p, k, i, e*).

14. *Diäthylkarbinol* $\begin{matrix} \text{H}_5\text{C}_2 \\ \text{H}_5\text{C}_2 \end{matrix} \rangle \text{HC.OH. Präparat: FRAENKEL-LANDAU;}$

zweimalige Destillation in der Kolonne, Kp. 115.4—115.6° (Lit. Kp. 114.4 bis 115.4°). Pl.-Nr. 1015: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$ St.; Ugd. s. s., Sp. s.; Pl.-Nr. 1016: o. F., Sp. 0.06, $t = 10$ St.; Ugd. s. s., Sp. s.; Pl.-Nr. 1019: m. F., Sp. 0.06, $t = 21$ St.; Ugd. s. s., Sp. s.; Pl.-Nr. 1028: m. F., Sp. 0.06, $t = 36$ St.; Ugd. m., Sp. m. Eine weitere Verlängerung der Expositionszeit erscheint zwecklos wegen Zunahme des Untergrundes. $n = 42$.

$= 246$ (00) (*e*); 405 (0) (*e, c*); 475 ($\frac{1}{2}$) (*e, c*); 501 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 728 (0) (*e*); 751 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 780 ($\frac{1}{2}$) (*e, c*); 834 (1) (*k, e, c*); 852 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 954 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1012 (2) (*k, e*); 1036 (2) (*k, e*); 1117 (2 *b*) (*k, e*); 1149 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1303 (1) (*k, e*); 1357 (0) (*e*); 1450 (5 *b*) (*k, e*); 2723 (2 *b*) (*k*); 2878 (6) (*k, i, e*); 2905 (5) (*g, k*); 2930 (7) (*g, k, i, e*); 2965 (4 *b*) (*g, p, k, i, e*).

15. *Methyl-i-Propylkarbinol* $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} \rangle \text{HC} \rangle \text{HC.OH. Darstellung nach}$

PICKARD und KENYON (Journ. chem. Soc. London, 101, 1912, S. 628) aus Isopropylmagnesiumchlorid und Azetaldehyd; zweimalige Destillation, Kp. 111.9—112.1° (Lit. Kp. 112.9—113.9°). Pl.-Nr. 1010: m. F., Sp. 0.06, $t = 14$ St.; Ugd. s. s., Sp. s.; Pl.-Nr. 1011: o. F., Sp. 0.06, $t = 10$ St.; Ugd. s. s., Sp. m.; $n = 48$.

$\Delta v = 233$ (00) (*e*); 288 (00) (*e*); 358 (1) (*e, c*); 463 ($\frac{1}{2}$) (*e, c*); 496 ($\frac{1}{2}$) (*e, c*); 532 (1) (*e, c*); 757 (2 *b*) (*k, e, c*); 786 (3) (*k, e, c*); 877 (1) (*k, e*); 930 (3) (*k, e*); 954 (2) (*k, e*); 1006 (1) (*k, e*); 1129 (1) (*k, e*); 1149 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1184 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1303 (2 *b*) (*k, e*); 1358 (0) (*k, e*); 1455 (4 *s b*) (*k, e*); 2876 (9) (*k, e*); 2902 (6) (*g, k*); 2929 (7) (*g, k, i, e*); 2975 (9 *b*) (*g, p, k, i, e*).