

Studien zum Ramaneffekt

XXIV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Moleküle mit kumulierter Doppelbindung)

Von

H. KOPPER und A. PONGRATZ

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

1. Einleitung.

Über das Schwingungsspektrum von Molekülen mit kumulierter Doppelbindung liegen bisher nur wenig Beobachtungen vor; DADIEU¹ berichtete gelegentlich über die $O=C=N$ -Gruppe und schloß aus den Ramanspektren von Phenyl- und α -Naphthyl-Isozyanat, daß zwei bei $\Delta\nu = 1440$ und 1510 cm^{-1} gelegene kräftige Linien für diese Gruppe charakteristisch wären. BOURGUELL-PIAUX² beobachteten an Allen, Propylallen, Butylallen, 1,1-Dimethylallen und kamen bezüglich des Ramaneffektes der kumulierten Doppelbindung $C=C=C$ zu dem Schluß: „Der Raman-effekt ist also in klarem Widerspruch mit unseren Formelbildern; die Allenbindungen sind *nicht* vom Typus der Äthylenbindung und noch weniger von dem des Azetylens. Die übliche Art der Formulierung des Allentypus ist daher zu verwerfen.“

Es erschien uns im Hinblick auf diese Sachlage nützlich, die Erfahrungsgrundlagen betreffend die kumulierte Doppelbindung etwas zu vergrößern und die Berechtigung zu so weittragenden Schlußfolgerungen, wie die eben zitierte, zu überprüfen. Wir haben daher das Ramanspektrum von Allen wiederholt und die Spektren von Äthyl- und 1,3-Dimethylallen sowie von Methyl-, Äthyl- und Isopropyl-Isozyanat neu aufgenommen³. Ferner wer-

¹ A. DADIEU, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 437, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 139, 1930, S. 629.

² M. BOURGUELL, L. PIAUX, Compt. rend. 193, 1931, S. 1333; vgl. dazu auch J. CABANNES, A. ROUSSEL, Compt. rend. 194, 1932, S. 706.

³ Die Ergebnisse an den beiden letzteren Substanzen wurden bereits im Buche „Der Smekal-Raman-Effekt“ (abgekürzt S. R. E.) von KOHLRAUSCH, Berlin 1931, angeführt.

den die Ramanspektren von drei, bei der Darstellung obiger Substanzen benötigter Zwischenkörper angegeben, nämlich von 2,3-Dibrompropylen, von Tribromhydrin und von Vinyläthylkarbinol. Die Beschreibung der Darstellung der untersuchten Körper und die in Tabellenform wiedergegebene Ausmessung der Streuspektren ist in den Anhang verlegt. Die hier zur Diskussion stehenden Schwingungsspektren der Moleküle mit kumulierter Doppelbindung sind in der folgenden Figur graphisch zusammengestellt. Die Spektren Nr. 3 und 4 sind der vorläufigen Mitteilung von BOURGUEL-PIAUX², Nr. 9 und 10 der Arbeit DADIEUX¹ entnommen.

2. Die C = C = C - Bindung.

Das von uns abgeleitete Ramanspektrum Nr. 1 des Allens ist innerhalb der Versuchsfehler identisch mit dem von BOURGUEL-PIAUX angegebenen. Aus dem Fehlen der in allen Äthylenderivaten vorkommenden und für die C = C-Bindung charakteristischen Linie $\Delta\nu \approx 1620 \text{ cm}^{-1}$ kommen die letzteren Autoren zu der in § 1 zitierten Schlußfolgerung. Jedoch läßt sich gerade bei diesem einfach und symmetrisch gebauten Körper zeigen, daß man gar kein anderes Spektrum erwarten kann, als eben das beobachtete, und daß daher das Experiment in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem üblichen Formelbild $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$ steht.

Man fasse die endständigen CH_2 -Gruppen zunächst als einheitliche Massen vom Gewicht $m = 14$ auf; dann hat man es mit einem gestreckten symmetrischen dreiatomigen Molekül zu tun, das in seinem Bau dem Kohlendioxydmolekül $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ vollkommen analog ist. Von einem solchen Molekül verlangt die Theorie (S. R. E. § 51), daß es zu drei Schwingungsbewegungen mit den Frequenzen $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ fähig sein soll, von denen nach den PLACZEKSCHEN⁴ Intensitätsüberlegungen ω_1 und ω_3 Ramaninaktiv (im Ramaneffekt „verboten“), ω_2 dagegen optisch-inaktiv (im ultraroten Absorptionsspektrum „verboten“) sein müssen. Die Frequenzen sind zu berechnen nach:

$$n_1^2 = \frac{f}{m} p \quad n_2^2 = \frac{f}{m} \quad n_3^2 = \frac{d}{m} p$$

⁴ G. PLACZEK, Z. physikal. Chem. 1931, S. 84; Leipziger Vorträge 1931, S. 59.

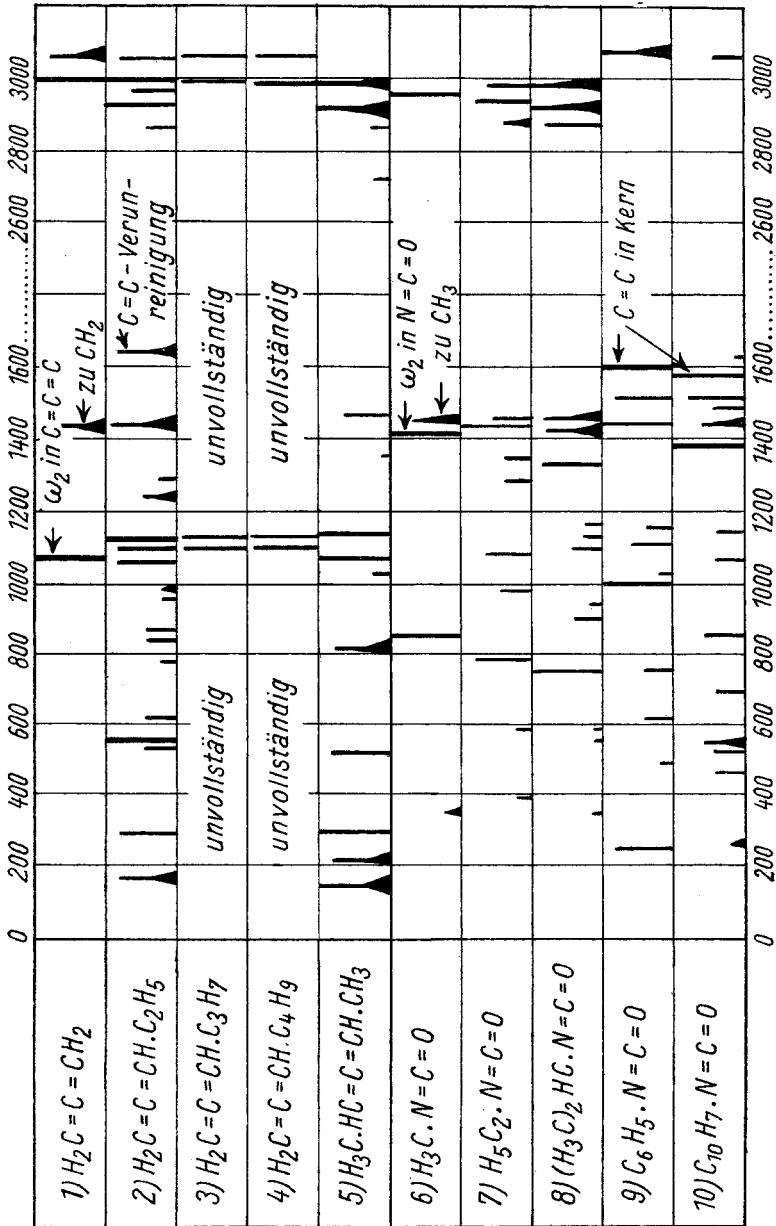


Fig. 1.

mit $n^2 = 5 \cdot 863 \cdot 10^{-2} \cdot \omega^2$ (ω in cm^{-1}); $m = 14$; $p = \frac{M + 2m}{M} = \frac{12 + 28}{12}$; f bedeutet die Federkraft der Doppelbindung $\text{C}=\text{C}$, d ihre Deformationskonstante, beide gemessen in Dyn/cm .

Setzt man für f den für die Äthylenbindung gefundenen mittleren Wert (S. R. E. S. 154) $f = 9 \cdot 36 \cdot 10^5$ ein, so ergibt sich für ω_2 der Wert 1067 cm^{-1} : die im Ramanspektrum verbotenen Frequenzen ω_1 und ω_3 sollten im ultraroten Absorptionsspektrum als Banden bei $\omega_1 = \omega_2 \sqrt{p} = 1960$ und $\omega_3 \sim 560 \text{ cm}^{-1}$ auftreten⁵; doch sind uns Absorptionmessungen an Allen nicht bekannt. Als „äußeres“ Spektrum ist also eine einzige kräftige Ramanlinie bei ungefähr 1067 cm^{-1} zu erwarten; ferner sollten die beiden CH_2 -Gruppen, die bisher als einheitliche Massen aufgefaßt wurden, ein „inneres“ Spektrum geben, das in Analogie mit den CH_2 -Gruppen in Äthylenderivaten aus drei Linien bestehen sollte, u. zw. (S. R. E. S. 190 und 235) bei 3080, 3010 und zirka 1400 cm^{-1} . Somit erhält man:

erwartetes Ramanspektrum: ca. 1067, 1400, 3010, 3080 cm^{-1}
 beobachtetes „ „ 1074, 1435, 2995, 3060 cm^{-1} .

Die Übereinstimmung kann nicht besser sein und man hat im Gegensatz zu BOURGUEL-PIAUX zu folgern: *Das Ramanspektrum von $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$ entspricht genau der aus dem üblichen Strukturbild (symmetrisches, lineares Molekül mit C = C-Doppelbindungen) folgenden Erwartung.*

Bezüglich der *Allenderivate* sind die Aussagen viel unsicherer. BOURGUEL-PIAUX glauben, daß in den Molekülen Nr. 3 und 4 der Fig. 1 infolge unsymmetrischer Belastung eine Aufspaltung der Frequenz ω_2 eintritt; inwieweit dieser Schluß experimentell gestützt ist, könnte man vielleicht beurteilen, wenn das vollständige Ramanspektrum publiziert wäre; in der vorläufigen Mitteilung werden jedoch nur die in Fig. 1 eingetragenen Linien mitgeteilt⁶. Auch unsere Messungen (Spektren Nr. 2 und 5), von denen sich aber Nr. 2 auf ein nicht ganz einheitliches Präparat⁷ bezieht, machen eine solche Aufspaltung wahrscheinlich, allerdings auch bei dem symmetrisch belasteten 1,3-Dimethylallen. Nähere Aussagen wird man wohl zurückstellen müssen,

⁵ Der Wert für ω_3 wurde, da über die Größe d nichts bekannt ist, abgeschätzt aus der Analogie mit CO_2 .

⁶ Anmerkung bei der Korrektur: Mittlerweile ist die ausführliche Mitteilung von BOURGUEL-PIAUX in Bull. soc. chim. 51, 1932, S. 1041, erschienen, in der ebenfalls die Übereinstimmung zwischen Erwartung und Beobachtung beim Allen festgestellt und bezüglich der übrigen Derivate das ausführliche Zahlenmaterial mitgeteilt wird.

⁷ Nach der bei $\Delta\nu = 1640$ auftretenden Linie zu schließen, sind Spuren eines Äthylenderivates vorhanden.

bis Beobachtungen an einer größeren Anzahl von Allenderivaten vorliegen.

3. Die $N = C = O$ -Bindung.

DADIEU (l. c.) hat in den Spektren Nr. 9 und 10 die Linien $\Delta\nu = 1440$ und 1510 cm^{-1} der Isozyanatgruppe zugeordnet. Spätere Messungen⁸ an Benzolderivaten mit ungesättigten Seitenketten zeigten jedoch, daß alle Moleküle von der Form $C_6H_5 \cdot HC = C <$ oder $C_6H_5 \cdot HC \equiv C$ — eine Frequenz bei 1500 aufweisen. In Übereinstimmung mit dem Befund an den Molekülen Nr. 6, 7, 8 wird man daher nur die Linie um 1420 als für die Gruppe $— N = C = O$ charakteristisch ansehen können. Dieses Ergebnis führt zu Schwierigkeiten, wie im folgenden kurz auseinandergesetzt werden soll.

Die $N = C = O$ -Gruppe ist als unsymmetrische, lineare, dreiatomige Gruppe zu denken, deren Frequenzen — mindestens wenn sie als freies Radikal oder z. B. in der Form $HN = C = O$ existieren würde — nach einer von LECHNER⁹ ausgearbeiteten Theorie zu berechnen wären. Da über die Federkraft in $N = C$ nichts Sicheres bekannt ist, ist eine ungefähre Vorausberechnung der Frequenzen $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, hier nicht möglich. Wohl aber lassen sich die folgenden Aussagen machen:

Erstens sind nun, sobald das Molekül unsymmetrisch ist, alle drei Frequenzen im Ramaneffekt erlaubt, wenn auch ω_1 und ω_3 wegen der nur geringen Unsymmetrie sehr schwach relativ gegen ω_2 zu erwarten sind; man wird also ω_2 mit $\Delta\nu = 1420$ identifizieren. Zweitens müssen ω_1 und ω_3 die Ungleichung

$$\frac{\omega_3}{\omega_1} + \frac{\omega_1}{\omega_2} > 2k$$

erfüllen, wobei k eine Funktion der schwingenden Massen ist und hier den Wert 1.2 hat; andernfalls sind die Werte ω_1 und ω_3 mit der Theorie überhaupt nicht vereinbar. Aus dieser Ungleichung folgt, daß $\omega_1 \geq \omega_3 \cdot 1.87$ sein muß. Der kleinste mögliche Wert für ω_1 ist daher, wenn $\omega_2 = 1420$ ist, gleich 2660 cm^{-1} . Wenn nun auch die Nichtbeobachtung von Linien in diesem Frequenzgebiet durch zu geringe „Raman-Aktivität“ der Schwingungsform erklärt werden kann, so ist doch das Wertepaar $\omega_2 = 1420$ und $\omega_1 \geq 2660$ unvereinbar mit der Strukturformel; denn es wür-

⁸ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ, XVI. Mitt., Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 221, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II a) 140, 1931, S. 353.

⁹ F. LECHNER, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II a) 141, 1932, S. 291.

den daraus Federkräfte zwischen $N=C$ und $C=O$ folgen, die sonst nur bei Dreifachbindungen vorkommen und der Strukturformel $N\equiv C\equiv O$ entsprechen würden. (f in $N..C$ gleich $17\cdot 10^5$, in $C..O$ gleich $18\cdot 10^5$; also fast genau jene Werte, die in der Zyangruppe und im Kohlenoxyd auftreten.)

Daß die Frequenz 1420 für die Isozyanatgruppe charakteristisch ist, halten wir für gesichert. Einen Ausweg aus den Schwierigkeiten, in die die Deutung dieser Gruppenfrequenz im Zusammenhang mit dem Bau der Gruppe führt, haben wir bisher noch nicht gefunden.

Anhang.

a) *Tribromhydrin*, $BrH_2C.CHBr.CH_2Br$. Herkunft DR. FRAENKEL-DR. LANDAU. $Kp_{14} = 99\cdot 2-99\cdot 3^0$ (Literaturangabe: $Kp_{12} = 97^0$; PARISELLE Ann. chim. [8], 24, S. 387). Ramanaufnahme: mit und ohne Filter, bei $0\cdot 07\text{ mm}$ Spalt und 13 bzw. 10 Stunden Exp.-Zeit. Untergrund schwach, Streuspektrum stark.

Tabelle a.

Tribromhydrin $BrH_2C.CHBr.CH_2Br$. Platte 692, 693.

ν	I	Zuordnung	ν	I	Zuordnung	ν	I	Zuordnung
24432	2 b.	$q-2956$	23227	0	$k-1478$	21759	10	$k-2946$
24397	2	$k-308$ [p]	23128	5*	$e+190$	21714	7*	$e-1224$
24373	0	$k-332$ [q]	22752	12*	$e-186$	21701	2*	$e-1237$
24246	2	$k-454$	22630	4*	$e-308$	21696	6	$k-3009$
24146	3	Hg; $k-559$	22607	1*	$e-331$	21613	1*	$e-1325$
24083	5	$k-622$	22585	2*	$e-353$	21571	2	$i-2945$
24061	3	$k-644$ [i]	22480	4*	$e-458$	21520	3*	$e-1418$
24033	5	$k-672$	22436	0*	$f-559$	19979	4 b.*	$e-2959$
23896	$1/2$	$i-620$	22407	0*	?	19921	$1/2$ *	$e-3017$
23857	3	$k-848$	22379	7*	$e-559$ [f]	18493	8*	$c+185$
23750	2	$k-955$	22356	$1/2$ *	$f-639$	18115	12*	$c-193$
23710	0	$k-995$	22321	12*	$e-617$	17993	4*	$c-315$ [b]
23620	0 b.	$k-1085$	22299	5*	$e-639$	17947	3*	$c-361$
23557	$1/2$ b.	$k-1148$ [i]	22268	12*	$e-670$	17880	0*	$a+615$ [b]
23472	5	$k-1233$	22090	5*	$e-848$	17846	5*	$c-462$
23455	2	$k-1250$	21987	4*	$e-951$	17742	5*	$c-566$
23401	0	$e+463$	21944	1*	$e-994$	17681	12*	$c-617, c-639$
23377	1	$k-1328$	21862	2 b.*	$e-1076$	17515	3*	$b+187$
23283	3 b.	$k-1422$	21826	0*	?	17454	4*	$c-854$ [a]
23247	1*	$e+309$	21785	$1/2$ *	$e-1153$	17138	2*	$b-190$

$\Delta\nu$ 186 (12), 310 (4), 357 (3), 461 (5), 560 (7), 618 (2), 641 (5), 671 (12), 850 (5), 953 (4), 994 (0), 1080 (2 b.), 1150 (2), 1230 (7), 1243 (2), 1326 (1), 1420 (3), (1478) (0), 2952 (10), 3012 (6).

b) 2, 3-Dibrompropen, $\text{H}_2\text{C} = \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Darstellung nach GUSTAVSOHN (J. prakt. Chem. 38, 1888, S. 201) und LEBEDEV (ж 45, 1357; Chem. Centr. (I), 1914, S. 1410) durch Zutropfen von Tribromhydrin zu festem Kaliumhydroxyd bei 100–110° und 80–100 mm Druck. $\text{Kp}_{760} = 36\text{--}37^\circ$; Kp_{760} (teilweise Zersetzung) 141–141.5° (Literaturangabe: $\text{Kp}_{760} = 139$ bis 140°). Ramanaufnahme: nur mit Filter mit 10½ Stunden Exp.-Zeit. Untergrund schwach, Streuspektrum stark.

Tabelle b.

2, 3-Dibrompropylen $\text{H}_2\text{C} = \text{CBr} - \text{CH}_2\text{Br}$. Platte 697.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
23137	2*	<i>e</i> +199	22235	4*	<i>e</i> –703	19979	1*	<i>e</i> –2959
23085	4 b.*	<i>e</i> +147	22006	3*	<i>e</i> –932	19921	1*	<i>e</i> –3017
22798	8 b.*	<i>e</i> –140	21791	0*	<i>f</i> –1204	18153	4*	<i>c</i> –155
22746	4*	<i>e</i> –192	21755	½*	<i>e</i> –1183	18109	3*	<i>c</i> –199
22621	4*	<i>e</i> –317	21731	7*	<i>e</i> –1207	17985	2*	<i>c</i> –323
22595	5*	<i>e</i> –343	21704	½*	<i>e</i> –1234	17954	3 b.*	<i>c</i> –354
22556	1*	<i>f</i> –439	21562	6*	<i>e</i> –1376	17910	½*	?
22499	10*	<i>e</i> –439	21523	1*	<i>e</i> –1415	17859	6*	<i>c</i> –449
22395	4*	<i>e</i> –543	21381	½*	<i>f</i> –1614	17810	0*	<i>a</i> +545
22323	7*	<i>e</i> –615	21323	10*	<i>e</i> –1615	17761	5*	<i>c</i> –547
22271	5*	<i>e</i> –667	20080	0*	<i>e</i> –2858	17688	6*	<i>c</i> –620

$\Delta \nu'$ 147 (8 b.), 197 (4), 320 (4), 348 (5), 442 (10), 545 (4), 617 (7), 667 (5), 703 (4), 932 (3), 1183 (½), 1206 (7), 1234 (½), 1376 (6), 1415 (1), 1615 (10), 2858 (0), 2959 (1), 3017 (1).

c) Allen, $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$. Darstellung nach LEBEDEV (ж 45, 1357; Chem. Centr. (I), 1914, S. 1410) durch Eintropfen von 60 g 2, 3-Dibrompropen in eine Mischung von 50 g Zinkstaub und 50 cm³ Äther unter ständigem Röhren. Das entweichende Gas wurde durch Eis-Kochsalz-Mischung von

Tabelle c.

Allen $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$. Platte 709, 710.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24391	7	<i>q</i> –2997	23442	2	<i>i</i> –1074	21644	4 b.	<i>k</i> –3061
24355	4	<i>p</i> –2998	23267	3 b.	<i>k</i> –1438	21527	4	<i>i</i> –2989
24335	5	Hg; <i>q</i> –3058	21921	2*	<i>f</i> –1074	21506	3 b.*	<i>e</i> –1432
24294	3	<i>p</i> –3059 [o]	21866	15*	<i>e</i> –1072	19939	5*	<i>e</i> –2999
23631	8	<i>k</i> –1074	21715	15	<i>k</i> –2990			

$\Delta \nu'$ 1074 (15), 1435 (3 b.), 2995 (15), 3060 (4 b.).

mitgerissenen Ätherdämpfen befreit und der weitergehende Gasstrom durch eine mit Azeton-Kohlensäure gekühlte U-Röhre geleitet. Das Kondensat wurde einmal aus Eis-Kochsalz-Gemisch und zweimal aus auf -27° abgekühltem Azeton destilliert, wobei die Substanz fast restlos bei $Kp_{.760} = -35^{\circ}$ siedete (Literaturangabe: $Kp_{.760} = 32^{\circ}$). Sämtliche Teile der Fraktionierungsanlage waren verschmolzen und mit Chlorkalziumverschluß versehen. Ramanaufnahmen der im (in CO_2 -Atmosphäre) zugeschmolzenen Ramanrohr unter Druck verflüssigten Substanz: mit und ohne Filter und mit 12 bzw. 8 Stunden Exp.-Zeit. Untergrund schwach, Streuspektrum stark.

d) *Vinyläthylkarbinol* $H_2C = CH.C \begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagup \\ OH \end{matrix}$ Herstellung nach GRIGNARD aus Akrolöin und Äthylmagnesiumbromid. $Kp_{.15} = 31.8-32^{\circ}$. (Lit.: $Kp_{.20} = 37^{\circ}$, $Kp_{.760} = 114-116^{\circ}$). Ramanaufnahme mit und ohne Filter (in letzterem Fall starker Untergrund) bei 14 bzw. 7 St. Exp. Zeit.

Tabelle d.

Vinyläthylkarbinol $H_2C = CH.C \begin{matrix} OH \\ \diagup \\ H \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix}$. Platte 569, 570.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24481	1	<i>p</i> -2872	22105	1*	<i>e</i> -833	21496	5 b.*	<i>e</i> -1442
24455	2	<i>q</i> -2933	22075	4*	<i>e</i> -863	21353	0*	<i>f</i> -1642
24418	2 b.	<i>q</i> -2970 [<i>p, o</i>]	22013	3 b.*	<i>e</i> -925	21303	8*	<i>e</i> -1635
24379	2 b.	<i>q</i> -3009 [<i>p</i>]	21901	2*	<i>e</i> -1037	20064	4*	<i>e</i> -2874 [Hg]
23424	4 b.	<i>k</i> -1281	21870	3*	<i>e</i> -1068	20005	5 b.*	<i>e</i> -2933
23250	2 b.	<i>k</i> -1455	21829	1*	<i>e</i> -1109	19955	1*	<i>e</i> -2983
23061	2	<i>k</i> -1644	21825	2 b.	<i>k</i> -2880	19926	3*	<i>e</i> -3012
22625	1/2 b.*	<i>f</i> -370 (?)	21781	4	<i>k</i> -2924	19852	2*	<i>e</i> -3086
22559	1*	<i>e</i> -379	21719	0*	<i>f</i> -1276	18086	1*	?
22491	1/2 b.*	<i>e</i> -447 (?)	21707	3	<i>k</i> -2998	17860	2*	<i>c</i> -448
22409	3*	<i>e</i> -529	21695	0*	?	17776	4*	<i>c</i> -532
22349	1*	<i>e</i> -589	21662	7*	<i>e</i> -1276	17700	1*	<i>c</i> -608
22277	1*	<i>e</i> -661	21631	2	<i>k</i> -3074 [<i>i</i>]	17532	2*	<i>c</i> -776
22164	3*	<i>e</i> -774	21510	1 b.	<i>i</i> -3006	17439	3 b.*	<i>c</i> -869

$\Delta \nu'$ 374 (1), 448 (1), 530 (4), 598 (1), (661) (1), 775 (3), (833) (1), 866 (3), (925) (3 b.), (1037) (2), (1068) (3), 1278 (7), 1448 (5 b.), 1640 (8), 2875 (2 b.), 2930 (4), 2976 (2 b.), 3009 (3 b.), 3080 (2 b.).

e) *Äthyllallen*, $H_2C = C = CH.C_2H_5$ (Literaturangabe: M. Bouis, Compt. rend. 182, 1925, S. 788; Ann. chim. (10), 9, 1928, S. 402). Vinyläthylkarbinol gibt beim Behandeln mit Phosphortribromid Brom-1-penten (2), das durch Addition von Brom in 1, 2, 3-Tribrompentan umgewandelt wird. Durch Destillation mit Kaliumhydroxyd erhält man 2, 3-Dibrompenten, welches bei der Destillation mit Zinkstaub und 80%igem Alkohol Äthyllallen liefert. $Kp_{.760} = 38.5-40.5^{\circ}$ (Literaturangabe: $Kp_{.760} = 44^{\circ}$). Ramanaufnahme mit

und ohne Filter bei 14 bzw. 8 Stunden Exp.-Zeit. Untergrund schwach, Streuspektrum stark. Das Auftreten der Linie 1640 zeigt eine Verunreinigung durch ein Äthylderivat an.

Tabelle e.

Äthylallen $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Platte 576, 577.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24462	3 b.	<i>q</i> -2926	22377	8*	<i>e</i> -561	21651	1*	<i>e</i> -1287
24424	4 b.	<i>q</i> -2964 [<i>k, p, o</i>]	22318	1*	<i>e</i> -620	21603	1 b.	<i>i</i> -2913
24400	6	<i>q</i> -2988	22160	1*	<i>e</i> -778	21568	1½*	<i>f</i> -1427 ?
24365	4	<i>p</i> -2988 [<i>o</i>]	22096	2 b.*	<i>e</i> -842	21532	2	<i>i</i> -2984
24302	3	<i>p</i> -3051 [<i>o</i>]	22070	2*	<i>e</i> -868	21497	7 b.*	<i>e</i> -1441
24145	3	<i>k</i> -560	21976	1*	<i>e</i> -962	21347	0*	<i>f</i> -1648
23642	3	<i>k</i> -1063	21950	1 b.*	<i>e</i> -988	21298	4 b.*	<i>e</i> -1640
23598	1	<i>k</i> -1107	21877	4*	<i>e</i> -1061	20073	2*	Hg; <i>e</i> -2865
23581	3 b.	<i>k</i> -1124	21848	{ 3	<i>k</i> -2857	20012	5*	<i>e</i> -2926
23458	2	<i>k</i> -1247 [<i>i</i>]		{ 3*	<i>e</i> -1090	19950	7 b.*	<i>e</i> -2988
23260	5 b.	<i>k</i> -1445	21812	6*	<i>e</i> -1126	19893	4*	Hg; <i>e</i> -3045
23230	1*	<i>e</i> +292	21783	8	<i>k</i> -2922	18136	4s.b.*	<i>c</i> -172
22775	4 Bd.*	<i>e</i> -(163 ± 15)	21744	3	<i>k</i> -2961	18015	5*	Hg; <i>c</i> -293
22648	4*	<i>e</i> -290	21724	10	<i>k</i> -2981	17964	½*	?
22433	½*	<i>f</i> -562	21701	2 b.*	<i>e</i> -1237	17740	8*	<i>c</i> -568
22404	2*	<i>e</i> -534	21651	4	<i>k</i> -3054	17690	2*	<i>c</i> -618

$\Delta\nu'$ 168 ± 15 (4), 292 (4), (534) (2), 563 (8), 619 (2), (778) (1), (842) (2), (868) (2), (962) (1), (988) (1 b.), 1062 (4), 1098 (4), 1125 (6), 1242 (2 b.), (1287) (1), 1443 (7 b.), 1640 (4 b.), 2861 (2), 2922 (8), 2963 (3), 2986 (10), 3050 (4).

f) 1,3-Dimethylallen, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{HC}=\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ (Literaturangabe: KURISCHKIN, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 1904, S. 873). Ausgehend vom Krotonaldehyd über Dichlorkrotonaldehyd, α -Chlorkrotonaldehyd und Butyrylchloral (Chem. Centr. (I), 1921, S. 662) stellt man sich Trichloramylalkohol nach GRIGNARD her. Unter Abänderung der Darstellungsvorschrift, Liebigs Ann. 223, 149 (um das Zinkdimethyl zu ersparen), wurden 50 g Methylbromid in 200 cm^3 absol. Äther gelöst und mit 13 g Magnesiumspänen in 100 cm^3 Äther zur Reaktion gebracht. Bei -15° wurden unter stetem Rühren 45 g Butyrylchloral, das in 200 cm^3 absol. Äther gelöst war, zugesetzt. Nach eintägigem Stehen wurde unter Kühlung erst mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der abgetrennte Äther mit den Extrakten aus der wässrigen Schicht vereinigt, mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der ölige Rückstand liefert nach mehrmaligem Fraktionieren im Vakuum 31 g des bei $\text{Kp}_{14} = 95-96^\circ$ siedenden Trichloramylalkohols (Literaturangaben: $\text{Kp}_{12} = 93-95^\circ$, $\text{Kp}_{15} = 98-99^\circ$). Durch Behandeln dieser Substanz mit Phosphorpentachlorid und Abspalten des Chlors aus dem erhaltenen Tetrachlorpentan mit Zinkstaub und Alkohol

erhält man das 1,3-Dimethylallen; $Kp_{.760} = 49.1-51.1^{\circ}$ (Literaturangabe: $Kp_{.760} = 49-51^{\circ}$). Ramanaufnahme: mit und ohne Filter bei 13 bzw. 6 Stunden Exp.-Zeit. Untergrund mittel, Streuspektrum mittel bzw. schwach.

Tabelle f.

1,3-Dimethylallen $H_3C.HC=C=CH.CH_3$. Platte 643, 644.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24474	0	<i>q</i> -2914	22672	$1/2$?	21586	$1/2^*$	<i>e</i> -1352
24403	2 b.	<i>q</i> -2985	22642	5*	<i>e</i> -296	21537	{ 2	<i>i</i> -2979
24367	$1/2$	<i>p</i> -2986	22453	0	?		$1/2^*$	<i>f</i> -1458
24103	$1/2$?	22420	5*	<i>e</i> -518	21477	3*	<i>e</i> -1461
23634	2	<i>k</i> -1071	22122	4 b.*	<i>e</i> -816	20071	2*	Hg; <i>e</i> -2867
23566	2	<i>k</i> -1139	21986	1	<i>k</i> -2719	20020	4*	<i>e</i> -2918
23232	{ 2	<i>k</i> -1473	21912	1*	<i>e</i> -1026	19949	4 b.*	<i>e</i> -2989
	$1/2^*$	<i>e</i> +294	21870	5*	<i>e</i> -1068	18097	$1/2^*$	<i>c</i> -211
23213	$1/2$?	21850	1	<i>k</i> -2855	18022	4*	Hg; <i>c</i> -286
23086	$1/2^*$	<i>e</i> +148	21797	{ 8 b.	<i>k</i> -2908	17786	3*	<i>c</i> -522
22792	5 b.*	<i>e</i> -146		5*	<i>e</i> -1141			
22726	4 b.*	<i>e</i> -212	21724	6 b.	<i>k</i> -2981			

$\Delta \nu'$ 147 (5 b.), 212 (4 b.), 295 (5), 520 (4), (816) (4 b.), (1026) (1), 1070 (5), 1140 (6), (1352) ($1/2$), 1464 (3), (2719) (1), 2861 (1), 2913 (8 b.), 2984 (6 b.).

g) *Methylisozyanat*, $H_3C.N=C=O$. Die Darstellung erfolgte nach der genauen Vorschrift von K. H. SLOTA-L. LORENZ (Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1322). Das erhaltene Methylisozyanat zeigte nach dem Trocknen mit Chlorkalzium den $Kp_{.760} = 39.1-40.1^{\circ}$ [Literaturangaben ohne Barometerstand: SLOTA, $Kp. = 37.4-37.8$; SCHROETER (Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 3357), $Kp. = 42-43^{\circ}$; LEMOULT (Compt. rend. 126, 1898, S. 43), $Kp. = 40^{\circ}$]. Ramanaufnahme: mit und ohne Filter bei 12 bzw. $6\frac{1}{2}$ Stunden Exp.-Zeit. Die Platten zeigten schwaches Streuspektrum auf mittlerem, bzw. mittleres Spektrum auf starkem Untergrund.

Tabelle g.

Methylisozyanat $H_3C.NCO$. Platte 490, 491.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24432	3	<i>q</i> -2956	22585	1 b.*	<i>e</i> -353	21533	5	<i>e</i> -1405
24403	1	<i>p</i> -2950 [<i>q</i> ?]	22141	1*	<i>f</i> -854	21489	3 b.	<i>e</i> -1449
23858	3	<i>k</i> -847	22084	6*	<i>e</i> -854	19986	2	<i>e</i> -2952
23292	3	<i>k</i> -1413	21761	5	<i>k</i> -2945	17454	2	<i>c</i> -854
23248	2 b.	<i>k</i> -1457	21711	0 ?	<i>k</i> -2994 ?			

$\Delta \nu'$ (353) (1 b.), 852 (6), 1409 (5), 1453 (3 b.), 2951 (5), (2994) (0 ?).

h) *Äthylisozyanat*, $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O}$. Die Darstellung erfolgte analog der des Methylisozyanats. Der erhaltene Ester hatte den $\text{Kp.}_{760} = 59-60^\circ$ [Literaturangabe: ANSCHÜTZ (Liebigs Ann. 359, S. 210), $\text{Kp.}_{760} = 60^\circ$]. Raman-aufnahmen: mit und ohne Filter bei 12 bzw. 9 Stunden Exp.-Zeit. Im ersteren Falle schwaches Streuspektrum auf schwachem, im letzteren Falle starkes Spektrum auf starkem Untergrund.

Tabelle h.
Äthylisozyanat $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{NCO}$. Platte 470, 471.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24454	4	<i>q</i> -2934	23246	1	<i>k</i> -1459	21656	2*	<i>e</i> -1282
24412	5 b.	<i>q</i> -2976 [<i>p</i>]	22542	1*	<i>e</i> -396	21597	2*	<i>e</i> -1341
24307	1	<i>k</i> -398 [<i>o</i>]	22431	0*	?	21588	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -2928
24108	1	<i>k</i> -597	22352	1*	<i>e</i> -586	21550	0*	<i>f</i> -1445
24027	0	?	22199	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> -796	21506	5*	<i>e</i> -1432
23916	4	<i>k</i> -789	22150	4*	<i>e</i> -788	21485	3*	<i>e</i> -1453
23714	2	<i>k</i> -991	21955	2*	<i>e</i> -983	20061	1*	Hg; <i>e</i> -2877
23614	3	<i>k</i> -1091	21859	3*	<i>e</i> -1079	20000	3	<i>e</i> -2938
23431	$\frac{1}{2}$ b.	<i>k</i> -1274	21828	2 s. b.	<i>k</i> -2877	19958	2	<i>e</i> -2980
23355	1	<i>k</i> -1350	21773	4	<i>k</i> -2932	17517	3	<i>c</i> -791
23270	4	<i>k</i> -1435	21727	3	<i>k</i> -2978			
$\Delta \nu'$	397 (1), 592 (1), 791 (4), 987 (2), 1085 (3), 1278 (2), 1346 (2), 1434 (5), 1456 (3), (2877) (2 b.), 2933 (4), 2981 (3).							

Tabelle i.
Isopropylisozyanat $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NCO}$. Platte 466, 467.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24463	2 b.	<i>q</i> -2925	23247	2 b.	<i>k</i> -1458	21773	1*	<i>e</i> -1165
24408	4	<i>q</i> -2980	22592	$\frac{1}{4}$ *	<i>e</i> -346	21724	5 b.	<i>k</i> -2981
24369	2	<i>p</i> -2984 [<i>o</i>]	22480	$\frac{1}{2}$ *	<i>e</i> -458	21663	0*	<i>f</i> -1332
24302	1	<i>o</i> -2991	22348	$\frac{1}{2}$ b.*	<i>e</i> -590	21611	4*	<i>e</i> -1327
24065	0	?	22238	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> -757	21605	3 b.	<i>i</i> -2911
23950	2	<i>k</i> -755	22189	5*	<i>e</i> -749	21518	4 b.*	<i>e</i> -1420 [<i>i</i>]
23803	$\frac{1}{2}$ b.	<i>k</i> -902	22039	2*	<i>e</i> -899	21485	4 b.	<i>e</i> -1453
23758	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -947	21992	1*	<i>e</i> -946 [<i>f</i>]	20065	1*	Hg; <i>e</i> -2873
23603	1	<i>k</i> -1102	21843	2*	<i>e</i> -1095	20009	3 b.*	<i>e</i> -2929
23570	1	<i>k</i> -1135	21835	4	<i>k</i> -2870	19953	3*	<i>e</i> -2985
23376	3	<i>k</i> -1329	21808	1*	<i>e</i> -1130	17693	$\frac{1}{2}$ *	?
23283	4	<i>k</i> -1422	21781	6 b.	<i>k</i> -2924	17555	1*	<i>c</i> -753
$\Delta \nu'$	(346) ($\frac{1}{4}$), (458) ($\frac{1}{2}$), (590) ($\frac{1}{2}$ b.), 753 (5), 900 (2), 946 (1), 1098 (2), 1132 (1), 1165 (1), 1330 (4), 1421 (4 b.), 1455 (4 b.), (2872) (4), 2922 (6 b.), 2984 (5 b.).							

i) *Isopropylisozyanat*, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}\cdot\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (Literaturangabe: A. W. HOFMANN, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 756; der Ester ist nur sehr wenig beschrieben). Die Darstellung erfolgte aus dem Isobuttersäuremethylester. Über das Isobuttersäureamid und das Isobuttersäureamidbromid. Zur Entfärbung des trotz mehrmaliger Destillation braun gefärbten Esters wurde er mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Natriumsulfit geschüttelt und mit Chlorkalzium getrocknet. $\text{Kp.}_{760} = 68-69^\circ$ (Literaturangabe: $\text{Kp.} = 67^\circ$). Ramanaufnahmen: mit und ohne Filter bei 11 bzw. 8 Stunden Exp.-Zeit. Spektrum und Untergrund waren auf den Platten mittel bzw. stark.

Diese Untersuchung wurde mit Mitteln ausgeführt, die die Akademie der Wissenschaften in Wien dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz zur Verfügung gestellt hat. Für die Überlassung dieser Mittel sowie für die Unterstützung bei dem theoretischen Teil der Diskussion haben wir Herrn Prof. Dr. K. W. F. KOHLRAUSCH den Dank auszusprechen.