

## Studien zum Ramaneffekt

XXXVIII.<sup>1</sup> Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Isomere Paraffinderivate V)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korrresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

F. KÖPPL

Aus dem physikalischen Institut der technisch-montanistischen Hochschule  
Graz-Leoben

(Mit 4 Textfiguren)

(Eingelangt am 7. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1934)

Wir ergänzen die unter dem Untertitel „isomere Paraffinderivate“ veröffentlichten Ramanuntersuchungen<sup>2, 3, 4, 5</sup>, die im wesentlichen Erfahrungsmaterial zum Problem der „freien Drehbarkeit“<sup>6</sup> bereitstellen, durch die Mitteilung der Versuchsergebnisse (Zahlentabellen und sonstige nähere Angaben im Anhang) an folgenden Gruppen von Substanzen: a) *n*-Butylalkohol, *n*-Butylamin, Äthylenglykol, Äthylendiamin, *n*-Hexyljodid; bei den ersten dieser Substanzen hatten wir den Verdacht, daß die bisher untersuchten Proben (Literatur siehe Anhang) nicht isomerenfrei gewesen seien; der Verdacht erwies sich als unbegründet. Das Spektrum der zweiten Substanz war zur Zeit unserer Aufnahme (November 1933) noch unbekannt; mittlerweile hat BAILEY eine Messung veröffentlicht. Für die dritte und vierte Substanz liegen zwar Beobachtungen vor, doch schienen sie uns verbesserungsbedürftig. Die fünfte Substanz wurde noch nicht bearbeitet. b) Drei

<sup>1</sup> Mitteilung XXXVII: K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. phys. Chem. (B) im Druck.

<sup>2</sup> Mitteilung XIX: A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 369, bzw. Wiener Ber. 141, 1932, S. 267.

<sup>3</sup> Mitteilung XXI: K. W. F. KOHLRAUSCH, H. KOPFER und R. SEKA, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 397, bzw. Wiener Ber. 141, 1932, S. 465.

<sup>4</sup> Mitteilung XXII: A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 409, bzw. Wiener Ber. 141, 1932, S. 777.

<sup>5</sup> Mitteilung XXVIII: K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 255, bzw. Wiener Ber. 142, 1933, S. 465.

<sup>6</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. phys. Chem. (B) 18, 1932, S. 61; 20, 1932, S. 217.

isomere Amylchloride, nämlich das primäre  $\beta$ -Methyl-*n*-butylchlorid und je ein symmetrisch und asymmetrisch verzweigtes sekundäres Amylchlorid; diese Beobachtungen, zusammengenommen mit denen von RANK<sup>7</sup> an Tetramethylmethanchlorid, bilden eine wichtige Ergänzung der Spektren von Monochlorparaffinen. c) Sieben Alkylidenchloride  $R \cdot \text{CHCl}_2$ ; drei dieser Substanzen wurden schon von PESTEMER, jedoch nur im ungefilterten Licht, untersucht. d) 1, 1, 1- und 1, 1, 2-Trichloräthan, die einzigen Chlorderivate des Äthans, deren Schwingungsspektren unbekannt waren, sowie Dichlorbrommethan, an welchem schon von BONINO-BRÜLL, aber ebenfalls nur im ungefilterten Licht, beobachtet wurde. Von den mitgeteilten 18 Ramanspektren sind demnach 8 Wiederholungen.

### Diskussion der Ergebnisse.

A. *Moleküle der Form*  $X \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot X$ . Wir haben bereits mehrfach<sup>6, 8</sup> darauf verwiesen, daß sich die Schwingungsspektren von *n*-Butan und 1, 2-Dichloräthan nur durch eine einzige Molekülform nicht erklären lassen, da in dem für die Kettenfrequenzen zuständigen Frequenzbereich ( $\Delta\nu < 1200$ ) zu viel Linien auftreten. In Fig. 1 werden die Spektren von fünf solchen Substanzen der Form  $X \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot X$  einander gegenübergestellt.

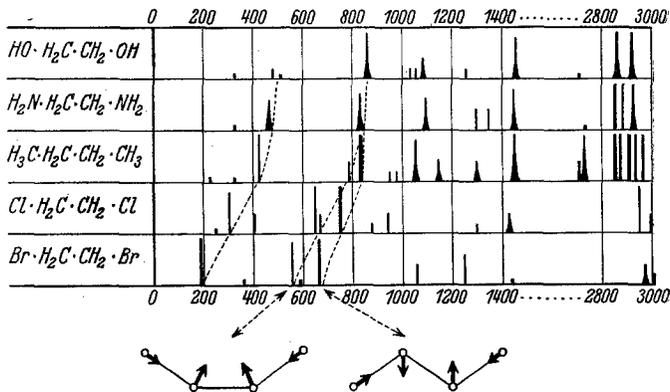


Fig. 1. Schwingungsspektren von Körpern  $X \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot X$ .

Eine genäherte Berechnung des Butanspektrums durch F. LECHNER (vgl. Lit. 8) hat es wahrscheinlich gemacht, daß die Linien bei 780 und 830 zu den in Fig. 1 unterhalb eingezeichneten

<sup>7</sup> D. H. RANK, J. chim. Phys. *1*, 1933, S. 572.

<sup>8</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. phys. Chem. (B) *26*, 1934, S. 209.

symmetrischen Schwingungsformen des „geschlossenen“ und „offenen“ Butans gehören, die durch gleichzeitiges Zusammenpressen aller Valenzfedern angeregt werden könnten. Der Vergleich des Butanspektrums hinsichtlich Lage und Intensität der Linien mit den Spektren der anderen Körper läßt die durch strichlierte Linien angedeutete Zusammengehörigkeit vermuten. Ist diese Vermutung richtig, dann wäre die Beantwortung der folgenden Fragen von Interesse: 1. Warum tritt für  $X = OH$  und  $X = NH_2$  keine oder nur eine geringe Aufspaltung (Linienverbreiterung!) ein, während sich die beiden fraglichen Frequenzen gegen  $X = Br$  zu immer weiter voneinander entfernen? 2. Warum ist in den Körpern  $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot X$  mit  $X = SH, Cl, Br, J$  (vgl. etwa in Fig. 2 die Lage der Frequenzen  $\omega_2$  und  $\omega_6$ ) die zur offenen Form gehörige Valenzfrequenz  $\omega_2$  der C . X-Bindung tiefer als die zur geschlossenen Form gehörige ( $\omega_6$ ), während es hier umgekehrt

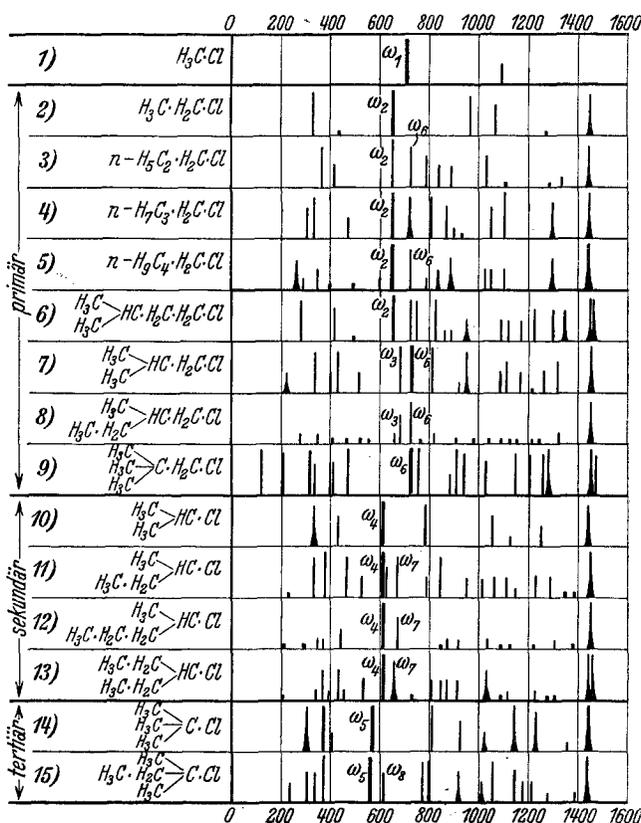


Fig. 2. Schwingungsspektren der verzweigten Chlorparaffine R.Cl.

ist? — Wir sind im Begriffe, das zur Beantwortung dieser Fragen nötige Erfahrungsmaterial durch systematische Untersuchung der Körper  $X \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot Y$  bereitzustellen.

B. *Monochlorparaffine R. Cl mit verzweigter Seitenkette.* In Fig. 2 sind unter Nr. 6 bis Nr. 15 die bisher bekannten Spektren von Monochlorparaffinen mit verzweigter Seitenkette im Frequenzbereich unter  $1500 \text{ cm}^{-1}$  zusammengestellt; neu sind Nr. 8, 9, 12, 13; des Vergleiches halber sind aus Fig. 4 von Mitteilung XXVIII<sup>5</sup> die Spektren Nr. 1 bis 5 an unverzweigten Chlorparaffinen übernommen worden. Die für die C. Cl-Bindung charakteristischen Valenzfrequenzen, die nicht zum Spektrum der Kette *R* gehören, sind so wie in Fig. 2 von Mitteilung XXXVIII je nach ihrer Lage mit  $\omega_1$  bis  $\omega_8$  bezeichnet.

Anknüpfend an die im Abschnitte B der zitierten Arbeit abgeführte Diskussion des Verhaltens dieser „Chlorfrequenzen“; bemerken wir: Die Ausnahmstellung der Isobutylderivate  $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot X$  (für  $X = Cl$ , vgl. Nr. 7 von Fig. 2) in der Hinsicht, daß erstens die zur „offenen“ Form gehörige Valenzfrequenz  $\omega_2$  auf den Wert  $\omega_3$  erhöht wird und daß zweitens ihre Intensität relativ gegen die Intensität der zur geschlossenen Form gehörigen Valenzfrequenz  $\omega_6$  erniedrigt wird, gilt auch für  $\beta$ -Methyl-*n*-butylchlorid Nr. 8. Nach unserer l. c. gegebenen Erklärung dürfte also dieses Verhalten für alle in  $\beta$ -Stellung verzweigten Moleküle zu erwarten sein, sofern sich beide Formen überhaupt ausbilden können. Letzteres scheint im Tetramethylmethanchlorid (RANK<sup>7</sup>) nicht der Fall zu sein, da dieses nur *eine einzige* C. Cl-Frequenz mit dem Wert  $\omega_6$  aufweist<sup>9</sup>; das Fehlen der Frequenz  $\omega_3$  besagt, daß die zugehörige Form fehlt, daß also die l. c. S. 471 ins Auge gefaßte Alternative zur Erklärung des abweichenden Verhaltens der Isobutylderivate *nicht* zutrifft: als „offene“ ist die Form *c* der dortigen Fig. 2 anzusehen und nicht die Form *d*, die sich mit der Frequenz  $\omega_3$  im Tetramethylmethanchlorid ebenso einstellen müßte wie die geschlossene Form mit der Frequenz  $\omega_6$ .

In den neu beobachteten sekundären Amylchloriden Nr. 12 und Nr. 13 haben die Hauptfrequenzen der C. Cl-Valenzschwingung erwartungsgemäß dieselben Werte  $\omega_4$  und  $\omega_7$  wie im sekundären Butylchlorid. Somit führt auch die Erweiterung des bis-

<sup>9</sup> Die knapp danebenliegende höhere Linie gehört zur Pulsationsschwingung der Kette, also im nicht substituierten Paraffin  $C(CH_3)_4$  zur totalsymmetrischen Schwingung.

herigen Erfahrungsmaterialies zu keinerlei Widersprüchen mit der Annahme, daß die mit  $\omega_1$  bis  $\omega_8$  bezeichneten Frequenzen tatsächlich zu Valenzschwingungen der C . X-Bindung gehören und daß die auftretenden Verdoppelungen auf Betätigung der freien Drehbarkeit und auf Ausbildung von mindestens zwei *verschiedenen und stabilen* Molekülformen zurückzuführen sind.

C. Die C . Cl-Valenzfrequenzen der Alkylidenchloride  $R' . CH . Cl_2$ . In Fig. 3 sind die Spektren der bis jetzt bekannten

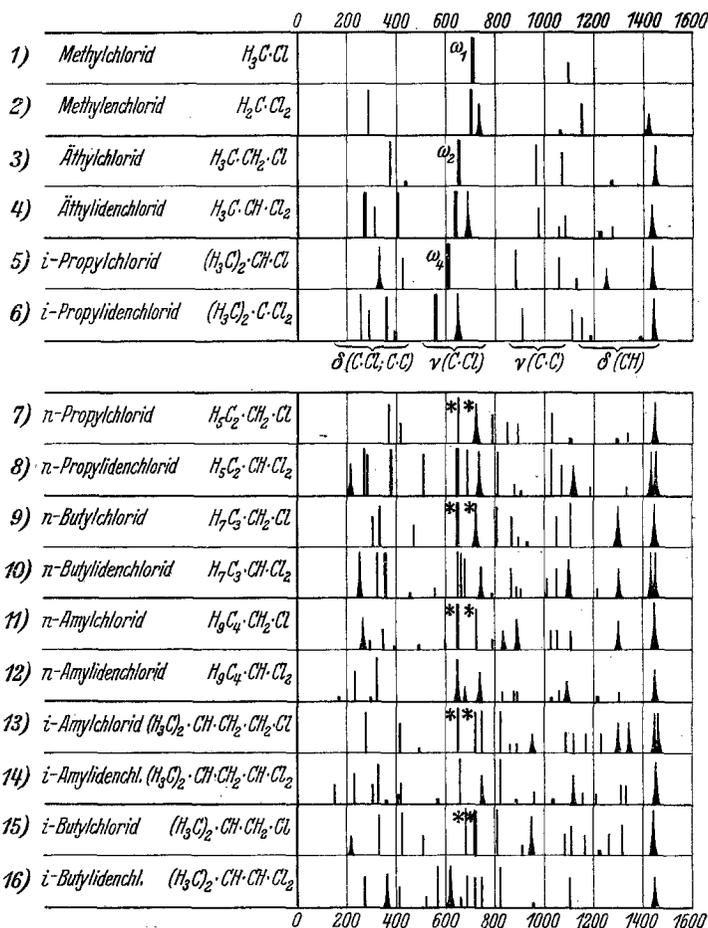


Fig. 3. Vergleich der Spektren von  $R' . CH_2Cl$  und  $R' . CHCl_2$ .

Alkylidenchloride  $R' . CH . Cl_2$  denen der entsprechenden Alkylchloride  $R' . CH_2Cl$  mit gleicher Kette  $R'$  gegenübergestellt; dabei betreffen die Fälle Nr. 1 bis 6 des oberen Figurenfeldes solche Molekülformen, bei denen die Drehbarkeit um die zur chlorierten

Methylgruppe benachbarte C . C-Bindung keine Formänderung bewirken kann, so daß in den Alkylchloriden nur die *einfachen* C . Cl-Frequenzen  $\omega_1$  bzw.  $\omega_2$  bzw.  $\omega_4$  auftreten. Das untere Feld der Figur vereinigt solche Moleküle, bei denen die Drehbarkeit zu neuen Formen führen kann, so daß in den Alkylchloriden die bekannte Verdoppelung der C . Cl-Linien entsteht. Es war die Frage zu beantworten, ob auch die Spektren der Alkylidenchloride in dem nicht zu CH-Schwingungen gehörigen Frequenzbereich Anzeichen für die Ausbildung zweier Molekülformen erkennen lassen.

Zunächst liest man aus den verhältnismäßig einfachen Spektren Nr. 1 bis 6, die, wie gesagt, zu einheitlichen Molekülformen gehören müssen, als qualitative Aussagen ab:

1. In bezug auf die zur Kette *R'* gehörigen Valenzschwingungen  $\nu$  (C . C) besteht auch hier noch Ähnlichkeit zwischen den Propyl- und Propylidenchloriden; somit werden die Ketten-schwingungen auch durch Einführung des zweiten Chloratoms nicht wesentlich gestört. Doch ist das Versuchsmaterial noch etwas dürftig für eine gesicherte Aussage.

2. Im Bereich der C . Cl-Valenzfrequenzen  $\nu$  (C . Cl) tritt beim Übergang zum Alkylidenchlorid erwartungsgemäß eine Aufspaltung ein, denn die Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$  hat nur eine, die Gruppe  $\text{CHCl}_2$  zwei C . Cl-Valenzfrequenzen, von denen die tiefere der symmetrischen (höhere Intensität!), die höhere der antisymmetrischen Bewegung eines Dreimassenmodelles entspricht. Die zugehörigen Linien rücken, ebenso wie dies von den Linien  $\omega_1, \omega_2, \omega_4$  schon bekannt ist, mit zunehmender Kettenverzweigung in  $\alpha$ -Stellung zu tieferen Frequenzwerten; gleichzeitig vergrößert sich der gegenseitige Abstand.

3. Auch die Zahl der Deformationsfrequenzen im Bereich  $\Delta\nu < 500$  nimmt beim Übergang vom einfach zum zweifach chlorierten Alkyl so zu, wie es entsprechend der Einführung einer neuen Bindung zu erwarten ist, nämlich um 1 bzw. 2. Näher soll auf diese  $\delta$ -Frequenzen im weiteren nicht eingegangen werden.

Diese Aussagen zusammenfassend, kommt man zu dem Ergebnis, daß auch in den bisher behandelten Alkylidenchloriden das Spektrum ebenso wie in den Alkylchloriden als eine in erster Näherung ungestörte Überlagerung des Kettenspektrums und des zur  $\text{CHCl}_2$ -Gruppe gehörigen Spektrums angesehen werden kann.

Wird diese Erfahrung auf die Spektren der unteren Figurenhälfte übertragen, so ist zu erwarten: 1. Daß sich beim Übergang

vom einfach zum zweifach chlorierten Alkyl die Kettenspektren nicht merklich ändern; in der Tat ist wieder im Frequenzbereich 770—1100, in welchem bei längeren Ketten die Kettenschwingungen zu suchen sind<sup>8</sup>, eine ausgesprochene Ähnlichkeit, insbesondere in der Lage der Hauptlinien, zu bemerken. 2. Daß die Zahl der C. Cl-Valenzfrequenzen ebenso wie im oberen Feld verdoppelt wird; da aber hier schon die einfach chlorierten Alkyle wegen des Effektes der Drehbarkeit zwei C. Cl-Frequenzen  $\omega_2$  (bzw.  $\omega_3$ ) und  $\omega_6$  im Frequenzgebiet 600—800  $cm^{-1}$  aufweisen, so sollten in den Spektren der zweifach chlorierten Alkyle (Nr. 8, 10, 12, 14, 16) vier CCl-Linien auftreten. Diese Erwartung wird nur zum Teil erfüllt: Spektrum Nr. 8 zeigt 3, Nr. 10 zeigt 4, Nr. 12 zeigt 3, Nr. 14 zeigt nur 2, Nr. 16 zeigt 5 oder 6 Linien in dem betreffenden Frequenzgebiet.

Dieses nicht vollkommene Zutreffen der Erwartung kann vielleicht zum Teil in einem nahen Zusammenfallen der gesuchten Linien seinen Grund haben. Immerhin treten, mit der einzigen Ausnahme des Spektrums Nr. 14, stets mehr als zwei C. Cl-Linien auf, ein Umstand, der mit der Erwartung übereinstimmt und ohne Annahme einer zweiten stabilen Molekülform schwer erklärbar sein dürfte.

D. Die relative Intensität der zur Kohlenstoffhalogenbindung gehörigen Frequenz  $\omega_2$  wurde in der Art bestimmt, daß ein äquimolares Gemisch von  $H_5C_2 \cdot X$  mit  $X = Cl, Br, J$  hergestellt, das Ramanspektrum desselben aufgenommen und die relative Intensität der zur C. X-Bindung gehörigen Linien [ $\omega_2 (Cl) = 655$ ,  $\omega_2 (Br) = 557$ ,  $\omega_2 (J) = 497$ ] bestimmt wurde. Dabei fällt allerdings die von Hge erregte Bromlinie zusammen mit der von Hgg erregten Chlorlinie; doch ist dieser Fehler wohl zu vernachlässigen, da schon die Intensitäten der von Hge erregten Chlor- und Bromlinie sich wie 1 : 2 verhalten.

Auf einer zweiten Platte wurden Schwärzungsmarken gedruckt, und nach Ausmessung beider Platten im Mollischen Photometer wurden die zu Untergrund und Linie gehörigen relativen Lichtmengen auf der erhaltenen Gradationskurve direkt abgegriffen. Es ergab sich so:

$$J (Cl) : J (Br) : J (J) = 1 : 1.9 : 4.5.$$

Führt man diesen bei völlig gleicher Belichtung erhaltenen Intensitätsunterschied allein auf den Unterschied in den Elektroneneigenfrequenzen der betreffenden Bindungen zurück, dann

wäre nach einer Näherungsformel (S. R. E. p. 286) die Verschiedenheit des Ausdruckes

$$\left( \frac{\nu_a}{\nu_a^2 - \nu_0^2} \right)^2$$

maßgebend. Nach HERZBERG-SCHEIBE<sup>10</sup> tritt in den dampfförmigen Methylhalogeniden das Maximum der ersten längstwelligsten Absorptionsbande auf bei etwa:

$$\text{Cl} : 58.000 \text{ cm}^{-1}; \text{Br} : 50.000 \text{ cm}^{-1}; \text{J} : 39.000 \text{ cm}^{-1}.$$

Setzt man diese Werte für  $\nu_a$  und den Wert 22.940 für  $\nu_0$  (Hge) ein, so wäre nach obigem Ausdruck ein Intensitätsverhältnis zu erwarten:

$$J(\text{Cl}) : J(\text{Br}) : J(\text{J}) = 1 : 1.6 : 3.9.$$

Damit würde der beobachtete Intensitätsgang seine ungefähre zahlenmäßige Erklärung finden. Als wesentlich ist nun hinzuzusetzen, daß diese relative Intensitätssteigerung von Chlor nach Brom nach Jod nach allen bisher gemachten Erfahrungen sich sowohl bei den Linien mit den Frequenzen  $\omega_1$  bis  $\omega_5$  (vgl. z. B. Fig. 2) *als auch* bei den Linien  $\omega_6$  bis  $\omega_8$  bemerkbar macht; eine neuerliche Stütze dafür, daß auch die letzteren als zur C. X-Bindung gehörig aufgefaßt werden dürfen.

E. *Der spektrale Übergang von CCl<sub>4</sub> nach C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.* Durch die Messung der Spektren von Tetramethylmethan<sup>11, 12</sup> und Methylchloroform (Anhang) ist es nun möglich, die spektrale Änderung zu verfolgen, die der schrittweise Ersatz von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff durch Methylgruppen zur Folge hat. Dies ist graphisch in Fig. 4 in ähnlicher Art durchgeführt, wie dies zum erstenmal von LANGSETH<sup>13</sup> an dem anderen bisher bekannten Beispiel (CH<sub>4</sub> → CCl<sub>4</sub>) gezeigt wurde.

Die erste Kolonne gibt die Symmetriegruppe an, die dem Molekül der betreffenden Zeile zukommt. Die zweite Kolonne enthält die Zahl der zu erwartenden Linien, ihren Polarisationszustand (quergestrichelt bedeutet Depolarisation), die Entartung der Schwingung ( $B_{1, 2, 3}$  entspricht einer dreifach,  $B_{2, 3}$  einer zweifach,  $B_3$  einer nicht entarteten Schwingung) und die Art der Auf-

<sup>10</sup> G. HERZBERG und G. SCHEIBE, Z. phys. Chem. (B) 7, 1930, S. 390.

<sup>11</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und D. BARNÉS, Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. 30, 1932, S. 733.

<sup>12</sup> D. H. RANK, vgl. Fußnote 7.

<sup>13</sup> A. LANGSETH, Ztschr. Physik 72, 1931, S. 350.

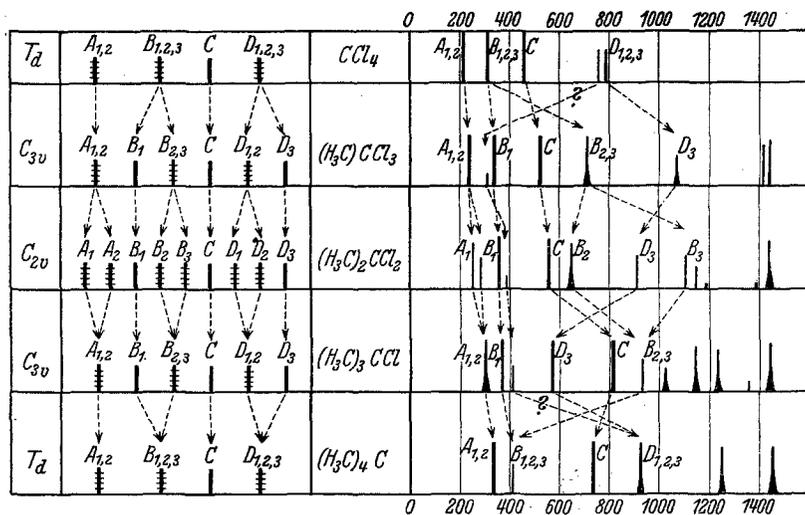


Fig. 4. Der spektrale Übergang  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}(\text{CH}_3)_4$ .

spaltung beim Übergang zu anderen Symmetrieverhältnissen. Kolonne 3 gibt die Strukturformel des Moleküles, woran sich im letzten Feld das Schwingungsspektrum anschließt. Da bei der weiteren Behandlung die Methylgruppe stets als einheitlich schwingende Masse aufgefaßt wird, so sind die nicht gezeichneten CH-Valenzfrequenzen und die im Gebiete 1100—1500 liegenden CH-Deformationsfrequenzen zunächst ohne Interesse.

Zur Erleichterung der Übersicht ist die Buchstabenbezeichnung im schematischen und im beobachteten Spektrum die gleiche. Die Zuordnung im letzteren Fall erfolgte *nicht* nach Polarisations-eigenschaften, die mit Ausnahme von  $\text{CCl}_4$  noch nicht beobachtet wurden, sondern nach der zur betreffenden Linie gehörigen Schwingungsform, die ihrerseits teils durch Symmetrieüberlegungen, teils durch Vergleich mit Molekülen analoger Bauart angenähert bestimmt wurde; vielleicht wird diese Zuordnung Korrekturen erfahren müssen, wenn einmal die Polarisationsverhältnisse — diesbezügliche Versuche sind hier im Gange — bestimmt sein werden.

Es gehört z. B. die Linie *C* zur totalsymmetrischen Pulsations-schwingung, bei der zur Anregung alle Valenzfedern gleichzeitig gespannt werden. Die Linie  $B_{1,2,3}$  in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  spaltet in  $(\text{H}_3\text{C})\text{CCl}_3$  oder  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}\cdot\text{Cl}$  auf in eine einfache symmetrische Deformations-schwingung  $B_1$  und in eine zweifache Valenzschwin-gung  $B_{2,3}$ , an der im wesentlichen nur die Pyramide  $\text{CX}_3$  [also

$\text{CCl}_3$  oder  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ] beteiligt ist; beim Übergang zu  $\text{X}_2\text{CY}_2$  spaltet  $B_{2,3}$  auf in die zwei antisymmetrischen Valenzschwingungen  $B_2$  und  $B_3$  der Systeme  $\text{CX}_2$  bzw.  $\text{CY}_2$ . Ebenso spaltet  $D_{1,2,3}$  zuerst auf in eine zweifache Deformationsschwingung  $D_{1,2}$  und eine einfache Valenzschwingung  $D_3$ ; erstere kann nicht weiterverfolgt werden; letztere entspricht in  $\text{X}_3\text{CY}$  bzw. in  $\text{X}_2\text{CY}_2$  jener totalsymmetrischen Schwingung, bei der zur Anregung die Federn  $\text{CX}$  gespannt und die Federn  $\text{CY}$  gleichzeitig gepreßt werden oder umgekehrt. — Daß der Gesamteindruck des Überganges von  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}(\text{CH}_3)_4$  wesentlich weniger regelmäßig ist als beim Übergang  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CH}_4$ , liegt größtenteils daran, daß im letzteren Falle auch die niedersten Deformationsfrequenzen der  $\text{CH}$ -Bindung höher sind als die höchsten Valenzfrequenzen der  $\text{CCl}$ -Bindung, so daß alle gestrichelten Übergangspfeile gleichsinnig von links nach rechts verlaufen (vgl. Fig. 7 in LANGSETH'S Arbeit) und eine rückläufige Bewegung nicht vorkommt; daher ist auch das Überkreuzen der Pfeile viel seltener.

### Anhang.

1. *n*-Butylalkohol  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{OH}$  (Kahlbaum, reinst). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp.  $117\cdot3^\circ$  (Lit.  $116\cdot8^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: TRUMPY BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN (nur o. F.) (S. R. E. p. 310), WOOD-COLLINS<sup>14</sup>; Pl.-Nr. 1154: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1155: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n = 55$ .

$\Delta\nu = 349$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ );  $394$  (3) ( $k, \pm e, c$ );  $445$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ );  $488$  (0) ( $e$ );  $506$  (0) ( $k, e$ );  $810$  (1) ( $k, e$ );  $826$  (4) ( $k, e$ );  $845$  (0) ( $k, e, c$ );  $881$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ );  $900$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ );  $958$  (2*b*) ( $k, e$ );  $1029$  (1) ( $k, e$ );  $1067$  (2*b*) ( $k, e$ );  $1110$  (1) ( $k, e$ );  $1252$  (0) ( $k, e$ );  $1295$  (3) ( $k, e$ );  $1447$  (5*b*) ( $k, f, e$ );  $1475$  (2) ( $k, e$ );  $2720$  (1) ( $k$ );  $2872$  (12*b*) ( $k, i, e$ );  $2905$  (10) ( $q, k, e$ );  $2933$  (9) ( $q, o, k, i, e$ );  $2962$  (7*b*) ( $q, p, k, i, e$ ).

Das Ergebnis ist im wesentlichen identisch mit den Angaben von WOOD-COLLINS.

2. *n*-Butylamin  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_2$  (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp.  $76\cdot6-76\cdot8^\circ$  (Lit.  $76^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: BAYLEY<sup>15</sup>. Pl.-Nr. 1171: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1174: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s. s., Sp. m.;  $n = 46$ .

$\Delta\nu = 348$  (2) ( $k, e$ );  $394$  (4) ( $e, c$ );  $432$  (1) ( $e$ );  $476$  (1*b*) ( $e$ );  $584$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ );  $794$  (3*b*) ( $k, e$ );  $840$  (2) ( $e$ );  $867$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ );  $894$  (3) ( $e$ );  $946$  (1) ( $k, e$ );  $1044$  (3*b*) ( $k, e$ );  $1083$  (3) ( $k, e$ );  $1110$  (1) ( $k, e$ );  $1183$  (0) ( $e$ );  $1297$  (5) ( $k, e$ );  $1440$  (5*b*) ( $k, e$ );  $1460$  (3) ( $k, e$ );  $2727$  (3*b*) ( $k$ );  $2867$  (8*b*) ( $k, e$ );  $2903$  (10) ( $q, e, k$ );  $2932$  (8) ( $q, k, i, e$ );  $2961$  (7) ( $q, p, k, i$ );  $3319$  (4*b*) ( $q, k$ );  $3371$  (3*b*) ( $q, p, k$ ).

Die Unterschiede gegenüber den Angaben von BAYLEY sind gering.

<sup>14</sup> R. W. WOOD und G. COLLINS, Physical Rev. 42, 1932, S. 386.

<sup>15</sup> P. L. BAYLEY, Physical Rev. 44, 1933, S. 510.

3. *Athylenglykol* HO.H<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub>.OH (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei gewöhnlichem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 197·3 bis 197·8° (Lit. 197·5°). Bisherige Beobachtungen: HOWLETT (S. R. E. p. 310), MORRIS<sup>16</sup>, THATTE-SHAHANE<sup>17</sup>, WHITING-MARTIN<sup>18</sup>. Pl.-Nr. 1552: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1553: o. F.,  $t = 9$ ; Ugd. s. bis m., Sp. m. bis st. und diffus;  $n = 26$ .

$\Delta\nu = 342$  (00) (e); 478 ( $\frac{1}{2}$ ) (e, c); 512 (00) (e); 862 (5b) (k, f, e, c); 1033 (1) (k, e); 1059 (1) (e); 1086 (2b) (k, e); 1258 (1) (k, e); 1457 (4b) (k, e); 2709 ( $\frac{1}{2}$ ) (k); 2866 (7sb) (k, i, e); 2926 (8sb) (q, p, o, k, e).

4. *Athylendiamin* H<sub>2</sub>N.H<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub> (Fraenkel-Landau und Kahlbaum). Beide Präparate wurden zweimal destilliert, davon einmal in der Kolonne; das erste zeigte den Kp. 117—117·3° und gab starken Untergrund; das zweite mit Kp. 116·4—116·7° (Lit. 116·5°) ergab merklich weniger Untergrund. Pl.-Nr. 1550 und 1556: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1555: o. F.,  $t = 9$ ; Ugd. s. bis m., Sp. st., aber diffus;  $n = 35$ . Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. p. 312, nur o. F.).

$\Delta\nu = 322$  (00) (e); 468 (2) (f, e, c); 837 (3) (k, e, c); 1092 (3b) (k, e); 1299 (2) (k, e); 1346 (2) (k, e); 1453 (5b) (k, e); 2730 ( $\frac{1}{2}$ ) (p, k); 2855 (7) (q, k, i, e); 2891 (6) (k); 2928 (7b) (q, o, k, i, e); 3296 (7b) (q, k, e); 3362 (5b) (q, p, o, k, e).

5. *n-Hexyljodid* C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.J (Kahlbaum). Zweimalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>13</sub> 60·0—60·5°; Kp. 179·7—180·8° (Lit. 179°). Die Substanz ist in dicker Schicht schwach rotbraun. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1173: m. F.,  $t = 14$ ; einmaliger Substanzwechsel. Ugd. s. s., Sp. s.;  $n = 22$ . Ergebnis unvollständig.

$\Delta\nu = 178$  (1) (e, c); 228 (1b) (e, c); 316 (0) (e); 474 (1) (e, c); 504 (6) (e, c); 594 (5) (e, c); 717 (00) (e); 782 (00) (e); 842 (00) (e); 944 (0) (e); 1036 (0) (e); 1061 (0) (e); 1167 (2) (e); 1213 (1) (e); 1241 (0) (e); 1285 (1) (e); 1435 (2b) (e).

6.  $\beta$ -*Methyl-n-Butylchlorid* Cl . H<sub>2</sub>C . CH  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . Herstellung aus dem entsprechenden Alkohol nach der Thionylchloridmethode (DARZENS, C. R. 152, 1911, S. 1314). Reinigung durch dreimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 99·5—100·5° (Lit. 96—99°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1032: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1033: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ . Ugd. s. s., Sp. schwach und unterexponiert;  $n = 52$ .

$\Delta\nu = 283$  (1) (e); 350 (1) (k, e, c); 416 ( $\frac{1}{2}$ ) (e, c); 470 (0) (e, c); 526 (0) (e, c); 555 (0) (e, c); 662 (1) (k, e, c); 680 (3) (k, f, e); 726 (4) (k, e); 763 (0) (e); 821 (1) (k, e); 916 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 980 (00) (k, e); 1038 ( $\frac{1}{2}$ ) (k, e); 1097 (0) (k, e); 1124 (00) (k, e); 1152 (00) (e); 1210 (0) (k, e); 1242 (00) (e); 1345 ( $\frac{1}{2}$ ) (k, e); 1454 (4b) (k, e); 2733 (1) (k); 2878 (8sb) (p, k, i, e); 2931 (9) (q, k, i); 2965 (9b) (q, p, k, i, e).

7. *Sekundäres Amylchlorid* 2, Cl.HC  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ . Herstellung aus  $\alpha$ -Methyl-*n*-Butylalkohol (Fraenkel-Landau) und Chlorwasserstoff in der Bombe bei 100—110°. Reinigung durch zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 95·9

<sup>16</sup> C. S. MORRIS, Physical Rev. 38, 1931, S. 141.

<sup>17</sup> N. V. THATTE und S. M. SHAHANE, Ind. Journ. of Phys. 6, 1931, S. 155.

<sup>18</sup> R. E. WHITING und W. H. MARTIN, Trans. Roy. Soc. Canada 25, 1931, S. 87.

bis  $96 \cdot 6^\circ$  (Lit. 103—105<sup>o</sup>). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1023: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1024, o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n = 52$  (2).

$\Delta v = 203$  (0) ( $e$ );  $288$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ );  $347$  (1) ( $e$ );  $376$  (1) ( $e, c$ );  $440$  (2) ( $\pm e, f, c, + b$ );  $616$  (7) ( $k, f, \pm e, c$ );  $670$  (3) ( $k, e$ );  $849$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e, c$ );  $874$  (1) ( $k, e$ );  $918$  (1) ( $e$ );  $1034$  (1) ( $k, e$ );  $1092$  (0) ( $k, e$ );  $1124$  (0) ( $k, e$ );  $1221$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ );  $1306$  (1) ( $k, e$ );  $1386$  (00) ( $k, e$ );  $1450$  (6b) ( $k, e$ );  $2877$  (8) ( $p, k, e$ );  $2929$  (12b) ( $q, k, i, e$ );  $2975$  (7b) ( $q, p, o, k, e$ );  $3035$  (0) ( $k$ ).

8. Sekundäres Amylchlorid  $3, \text{Cl} \cdot \text{HC} \begin{matrix} \leftarrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . Herstellung aus Diäthyl-

karbinol nach der Thionylchloridmethode. Reinigung durch viermalige Destillation. Kp.  $94 \cdot 4 - 95 \cdot 4^\circ$  (Lit. 103—105<sup>o</sup>, unsicher). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1430 bzw. 1444: m. F.,  $t = 14$  bzw. 22; Pl.-Nr. 1431 bzw. 1445: o. F.,  $t = 9$  bzw. 12; Ugd. s. bis m., Sp. st.;  $n = 69$ .

$\Delta v = 200$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e, c$ );  $339$  (1) ( $e$ );  $364$  (3) ( $\pm e, c$ );  $393$  (1) ( $k, e$ );  $428$  (3) ( $k, \pm e, c$ );  $453$  (1) ( $k, e$ );  $530$  (2) ( $k, e, c$ );  $608$  (7b) ( $k, i, f, \pm e, c$ );  $656$  (4b) ( $k, e$ );  $723$  (0) ( $k, e$ );  $806$  (2) ( $k, e$ );  $846$  (2) ( $k, e$ );  $870$  (2) ( $k, e$ );  $916$  (2) ( $k, e$ );  $1029$  (3b) ( $k, e$ );  $1084$  (0) ( $k, e$ );  $1114$  (1) ( $k, e$ );  $1226$  (1) ( $k, e$ );  $1273$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ );  $1306$  (0) ( $k, e$ );  $1444$  (7b) ( $k, e$ );  $1456$  (7b) ( $k, e$ );  $2729$  (1) ( $k$ );  $2844$  (4) ( $k, e$ );  $2877$  (10) ( $k, i, e$ );  $2911$  (15b) ( $q, k, i, e$ );  $2933$  (12b) ( $q, k, i, e$ );  $2969$  (10b) ( $q, p, k, i, e$ ).

9. 1, 1-Dichloräthan  $\text{Cl}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_3$  (Fraenkel-Landau). Reinigung durch zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp.  $56 \cdot 8^\circ$  (Lit. 57<sup>o</sup>·3<sup>o</sup>). Bisherige Beobachtungen: PESTEMER (nur o. F.), CLEETON-DUFFORD (mit He-Erregung) (S. R. E. p. 306). Pl.-Nr. 1134: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1135: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s. bis m., Sp. s. st.;  $n = 49$ .

$\Delta v = 273$  (8) ( $k, i, g, f, \pm e$ );  $316$  (3) ( $e, c$ );  $405$  (7) ( $k, i, \pm e, c$ );  $641$  (12) ( $k, i, g, f, \pm e, c$ );  $689$  (5b) ( $k, i, e$ );  $978$  (3) ( $k, e$ );  $1054$  (1) ( $k, e$ );  $1086$  (2) ( $k, e$ );  $1225$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ );  $1276$  (1) ( $k, e$ );  $1438$  (3b) ( $k, f, e$ );  $2934$  (10) ( $q, p, k, i, e$ );  $2989$  (9b) ( $q, p, k, i, e$ );  $3007$  (4) ( $q, o, k, e$ ).

10. 1, 1-Dichlorpropan  $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp.  $86 \cdot 8 - 87 \cdot 6^\circ$  (Lit. 85—87<sup>o</sup>). Bisherige Beobachtungen: PESTEMER (nur o. F.) (S. R. E. p. 307). Pl.-Nr. 1187: m. F.,  $t = 18$ ; Pl.-Nr. 1188: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. s. st.;  $n = 60$ .

$\Delta v = 214$  (3b) ( $f, e, c$ );  $271$  (6) ( $\pm e, c$ );  $280$  (4) ( $e$ );  $382$  (8b) ( $k, f, \pm e, c$ );  $512$  (4) ( $\pm e, c$ );  $646$  (8) ( $k, f, \pm e, c$ );  $689$  (5) ( $k, e$ );  $740$  (6b) ( $k, e, c$ );  $810$  (4) ( $k, e, c$ );  $882$  (1) ( $k, e$ );  $901$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ );  $1031$  (5) ( $k, e$ );  $1070$  (3) ( $k, e$ );  $1220$  (3b) ( $k, e$ );  $1284$  (1) ( $k, e$ );  $1333$  (1) ( $k, e$ );  $1434$  (4) ( $k, e$ );  $1453$  (4b) ( $k, e$ );  $2743$  (2) ( $k$ );  $2877$  (5) ( $k, e$ );  $2937$  (12b) ( $q, o, k, i, e$ );  $2983$  (8b) ( $q, k, e$ );  $3104$  (1?) ( $p, o, k$ ).

Gegenüber der früheren Beobachtung sind die Linien 214, 901, 1220, 1453, 2743, 2877, 3104 (?) neu dazugekommen; 277 ist eine Doppelfrequenz: 271 und 280.

11. 2, 2-Dichlorpropan  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation in der Kolonne. Kp.  $68 \cdot 9 - 69 \cdot 3^\circ$  (Lit. 70<sup>o</sup>). Bisherige Beobachtungen: PESTEMER (nur o. F.) (S. R. E. p. 307). Pl.-Nr. 1145: m. F.,  $t = 14$ ; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1146: o. F.; Ugd. st., Sp. s. st.;  $n = 44$ .

$\Delta v = 254$  (6) ( $\pm e, c$ );  $284$  (3) ( $\pm e$ );  $360$  (7) ( $k, \pm e, c$ );  $388$  (1) ( $e$ );  $557$  (10b) ( $k, i, g, f, \pm e, c$ );  $653$  (5b) ( $k, i, e, c$ );  $913$  (3) ( $k, g, e$ );  $1110$  (3) ( $k, e$ );  $1155$  (2) ( $k, e$ );

1187 (0) (e); 1387 (00) (e); 1443 (4b) (k, e); 2733 (0) (e); 2934 (7b) (q, p, k, i, e); 2993 (6sb) (p, o, k, i, e).

Die Linien 388, 1187, 1387, 2733 sind neu; 3048 haben wir nicht gefunden; 963 ist bei PESTEMER unrichtig zugeordnet und als *k* 2733 zu deuten.

12. 1, 1-Dichlorbutan  $\text{Cl}_2\text{HC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation in der Kolonne. Kp.  $113\cdot8$ — $113\cdot9^\circ$  (Lit. 113—115°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1138: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1139: o. F.;  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n = 69$  (2).

$\Delta\nu = 254$  (6b) (g,  $\pm$  e, c); 322 (5) (i,  $\pm$  e, c); 356 (8) (k, i,  $\pm$  e, c); 450 (0) (k, e, c); 557 (1) (k, e, c); 654 (6 dopp.) (k, f, e, c); 674 (4) (k, e); 743 (3b) (k, e, c); 784 (0) (k, e); 864 (3) (k, e); 886 (1) (k, e); 903 (1) (k, e); 1010 (2) (k, e); 1048 (3) (k, e); 1098 (4b) (k, e); 1216 (1) (k, e); 1301 (3b) (k, e); 1434 (5) (k, e); 1452 (5) (k, e); 2663 (1) (k); 2735 (0) (k); 2876 (9) (k, i, e); 2914 (12) (q, k, i, e); 2936 (12) (q, k, i, e); 2968 (7) (q, p, k, i, e); 2983 (7) (q, p, k, e).

13. 1, 1-Dichlorisobutan  $\text{Cl}_2\text{HC}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Erste Darstellung: Aus Isobutyraldehyd und Phosphorpentachlorid (Oeconomides Bl. (2) 35, S. 498). Kp.  $104\cdot3$ — $105\cdot7^\circ$  (Lit. 103—105°). Pl.-Nr. 1142: m. F.,  $t = 14$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 25$ . Zweite Darstellung: Wie oben, Reinigung durch dreimalige Destillation, davon einmal in der Kolonne. Kp.  $103\cdot8$ — $105\cdot2^\circ$ . Pl.-Nr. 1435: m. F.,  $t = 15$ ; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 1436; o. F.,  $t = 8$ ; Ugd. s. st., Sp. st.;  $n = 50$ . Bisherige Beobachtungen: keine.

$\Delta\nu = 274$  (3) (f,  $\pm$  e); 364 (3b) (f,  $\pm$  e); 414 (2) (k, e, c); 523 (1) (k, f, e); 568 (4) (k, f, e); 624 (4b) (k, e); 661 (1) (k, e); 692 (3) (k, e); 722 (3) (k, e); 752 (3) (k, e); 821 (4) (k, e, c); 954 (0) (k, e); 1105 (3) (k, i, e); 1448 (3sb) (k, f, e); 2657 (2) (k); 2872 (7) (k, e); 2910 (6) (q, k, i); 2935 (8) (q, k, e); 2979 (12) (q, p, k, e).

14. 1, 1-Dichlorpentan  $\text{Cl}_2\text{HC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . Darstellung aus n-Valeraldehyd und Phosphorpentachlorid; zweimalige Destillation, davon einmal in der Kolonne. Kp.  $139\cdot4$ — $140\cdot2^\circ$  (Lit. unbekannt). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1148: m. F.,  $t = 14$ ; Ugd. s., Sp. m.;  $n = 24$ .

$\Delta\nu = 167$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $\pm$  e); 238 (3) (e); 300 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $\pm$  e); 322 (4) ( $\pm$  e, f); 653 (4b) (g, f, e); 675 (1b) (e); 744 (3sb) (e, c); 828 (1) (e); 880 (1) (e); 893 (1) (e); 1029 (0) (e); 1060 (1b) (e); 1096 (2b) (e); 1213 (00) (e); 1301 (1) (e); 1443 (3sb) (e); 2875 (2) (e); 2926 (2b) (e).

15. 1, 1-Dichlorisopentan  $\text{Cl}_2\text{HC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Darstellung aus Isovaleraldehyd und Phosphorpentachlorid (EBERSBACH, A. 106, 1858, S. 265). Kp.  $129\cdot9$ — $131\cdot5^\circ$  (Lit. 130°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1163: m. F.,  $t = 14$ ; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 1163a: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ , wegen Ugd. nur im Violett verwendbar;  $n = 50$  (1).

$\Delta\nu = 151$  (2) (k,  $\pm$  e); 233 (3) (e, c); 307 (2) (e); 322 (4) (k, e, c); 356 (0) (e); 407 (1) (k, e); 420 (2) (e, c); 566 (0) (e); 660 (6) (k, f, e, c); 744 (3b) (k, e, c); 825 (6) (k, e, c); 886 ( $\frac{1}{2}$ ) (k, e); 959 (1) (k, e); 1036 ( $\frac{1}{2}$ ) (k, e); 1120 (3b) (k, e); 1157 (1) (e); 1211 (1) (e); 1311 (2) (k, e); 1333 (2) (k, e); 1454 (4b) (k, e); 2872 (0) (e?); 2905 (1) (q, e); 2939 (1) (q, e); 2969 (4b) (q, p, e).

16. 1, 1, 2-Trichloräthan  $\text{Cl}_2\text{HC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$  (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation in der Kolonne. Kp.  $113\cdot2^\circ$  (Lit. 114°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1157: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1158: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. s. st.;  $n = 68$ .

$\Delta\nu = 187 (2b) (\pm e, c); 258 (6) (k, \pm e, c); 285 (2) (\pm e, c); 332 (12) (k, g, \pm e, c); 388 (4) (k, \pm e, c); 527 (2) (k, \pm e, c, + b, + a); 641 (4) (k, i, f, e); 665 (7) (k, i, f, \pm e, c); 777 (12b) (k, i, f, e, c); 934 (1) (k, e); 1008 (00) (e); 1050 (0) (k, e); 1158 (00) (k, e); 1210 (1) (k, e); 1262 (1) (k, e); 1305 (3) (k, e); 1432 (3) (k, e); 2838 (00) (k); 2959 (9) (g, k, i, e); 2998 (6) (g, o, k, e); 3020 (4) (g, o, k).$

17. *1, 1, 1-Trichloräthan (Methylchloroform)*  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}_3$ . Hergestellt durch Chlorieren von 1, 1-Dichloräthan und wiederholtes Fraktionieren des Reaktionsproduktes (STÄDEL, A. 195, 1879, S. 184). Kp.  $73\cdot8^\circ$  (Lit.  $74\cdot1^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1207: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1208: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s. s., Sp. s. st.;  $n = 44 (1)$ .

$\Delta\nu = 239 (10b) (k, i, f, \pm e, c, + a); 308 (0) (e); 342 (12b) (k, \pm f, \pm e, c, + b); 521 (12) (k, g, f, \pm e, c, + b); 707 (7b) (k, i, g, e, c); 1068 (3b) (k, e); 1418 (4) (k, e); 1443 (5) (k, e); 2739 (1/2) (k); 2848 (4) (k); 2936 (8) (g, p, k, i, e); 3001 (7b) (g, k, e).$

18. *Dichlorbrommethan*  $\text{Cl}_2\text{HC}\cdot\text{Br}$  (Kahlbaum). Dreimalige Destillation; Kp.  $89\cdot5-89\cdot8^\circ$  (Lit.  $91-92^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen; BONINO-BRÜLL<sup>19</sup> (nur o. F.). Pl.-Nr. 591: m. F.,  $t = 8$ ; Pl.-Nr. 594: o. F.,  $t = 4\frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. s. st.;  $n = 36 (2)$ .

$\Delta\nu = 218 (10) (k, \pm f, \pm e, \pm c, + a); 329 (7) (k, f, \pm e, \pm c, + b); 600 (8) (k, g, f, e, c, + b, + a); 716 (4b) (k, f, e, c, + b); 760 (3) (e, c); 1165 (2) (k, e); 1204 (1) (e); 3017 (4b) (k, e)$ . Gute Übereinstimmung mit BONINO-BRÜLL, in deren Spektrum nur 1204 fehlt.

<sup>19</sup> G. B. BONINO und L. BRÜLL, Line. Rend. 13 (6), 1931, S. 789.