

Studien zum Ramaneffekt

LVIII. Das Raman-Spektrum organischer Substanzen (Stickstoffkörper I. Einfache Amine)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 1. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 2. 7. 1936)

Ich beabsichtige mit meinen Mitarbeitern eine Versuchsreihe durchzuführen, in der die Ramanspektren stickstoffhaltiger Substanzen so erschöpfend als möglich untersucht werden sollen. Auch eine nur angenäherte Vollständigkeit wäre nicht erreichbar, wenn man sich dabei beschränken müßte auf die Untersuchung des flüssigen Zustandes dieser Körpergruppe, deren höherschmelzende Vertreter ein längerdauerndes Erhitzen über den Schmelzpunkt gewöhnlich nicht vertragen. Daher ist in meinem Institut Herr H. CONRAD-BILLROTH schon seit längerer Zeit mit der Ausarbeitung einer Apparatur beschäftigt, die es ermöglichen soll, die Ramanspektren von Kristallpulvern in der gleichen Vollständigkeit zu erhalten, mit der sie von der gewöhnlichen Apparatur von durchsichtigen Flüssigkeiten geliefert werden. Diese Versuche sind so weit vorgeschritten, daß man mit Recht hoffen kann, die Schwierigkeiten, die sich von dieser Seite her dem eingangs erwähnten Plan entgegenstellen, zu überwinden. Probeaufnahmen an Naphthalin ergaben in wenigen Stunden ein Spektrum, wie es in dieser Vollständigkeit an Kristallpulvern bisher noch von keiner Versuchsanordnung erzielt werden konnte.

In der vorliegenden ersten Mitteilung zu der begonnenen Versuchsreihe wird über einige einfach gebaute (flüssige) Amine berichtet; diese wurden zwar größtenteils von uns selbst¹ bereits

¹ Vgl. etwa: A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien. **139** (1930) 77 u. 459; Mh. Chem. **55** (1930) 379, **57** (1931) 225.

vor längerer Zeit untersucht, jedoch erschien eine Verbesserung der Beobachtung erwünscht. Es wurde daher nochmals gemessen an: Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Dimethyl-, Trimethyl-Amin. Zu Vergleichszwecken schien ferner die Neubestimmung der Raman-spektren von Dimethyläther und Dimethylsulfid nötig; erstmalig beobachtet wurde an Methyl-Äthyl-Äther. Gegenüber den Erst-aufnahmen ergaben die Wiederholungen meist merckliche Verbesserungen.

Für die Herstellung und Vorbehandlung der Substanzen danke ich meinen Mitarbeitern A. PONGRATZ, W. STOCKMAIR und L. KAHOVEC. Die zahlenmäßige Zusammenstellung der Ergebnisse ist in den Anhang verlegt.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Moleküle mit 2 Gruppen.

Tabelle 1. Methylamin.

| Nr. | D. K. | Eds. | V. Bh. | K | Nr. | D. K. | Eds. | V. Bh. | K |
|-----|-----------------------|----------|----------|------------|------------|-----------------------|----------|-----------|---------------|
| | 33 % H ₂ O | +HCl | rein | rein | | 33 % H ₂ O | +HCl | rein | rein |
| 1 | 1038 (4b) | 995 (6) | 1033 (2) | 1039 (6) | 6 | 2964 (5) | 2975 (6) | 2955 (2) | 2945 (7) |
| 2 | — | 1268 (1) | — | 1109 (00?) | 7 | — | 3032 (3) | — | — |
| 3 | 1470 (3b) | 1466 (3) | — | 1466 (3b) | 8 | 3319 (5) | — | 3301 (2b) | 3312 (4 dop.) |
| 4 | — | 2833 (2) | — | 2808 (1/2) | 9 | 3378 (3) | — | — | 3372 (2) |
| 5 | 2901 (4b) | 2914 (2) | 2870 (2) | 2879 (5b) | <i>n</i> = | 23 | 16 | 7 | 22 |

In Tab. 1 sind die bisherigen Beobachtungen an Methylamin zusammengestellt; *n* bedeutet die Anzahl der gefundenen Streulinien, aus denen das betreffende Spektrum abgeleitet wurde; DADIEU-KOHLRAUSCH¹ beobachteten an 33 % iger wäßriger Lösung (nur ohne Filter), EDSALL² am Hydrochlorid H₃C·NH₃⁺·Cl⁻, VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM³ an der unter Druck verflüssigten Substanz, ebenso wie es hier geschehen ist. Die Messungen der indischen Autoren sind offenbar unvollständig.

Aus den Zahlen der Tabelle ergibt sich, daß beim Übergang von der homogenen Substanz zur wäßrigen Lösung sich nur die CH-Valenzfrequenzen nach höheren Werten verschieben, wäh-

¹ J. T. EDSALL, J. Chem. Physics. 4 (1936) 1.

³ S. VENKATESWARAN, S. BHAGAVANTAM, Indian J. Physics. 5 (1930) 29.

rend beim Übergang zum Hydrochlorid in wäßriger Lösung außer dieser Veränderung noch die Verschiebung von 1039 nach 995 eintritt und die NH-Valenzfrequenzen (um 3300) verschwinden.

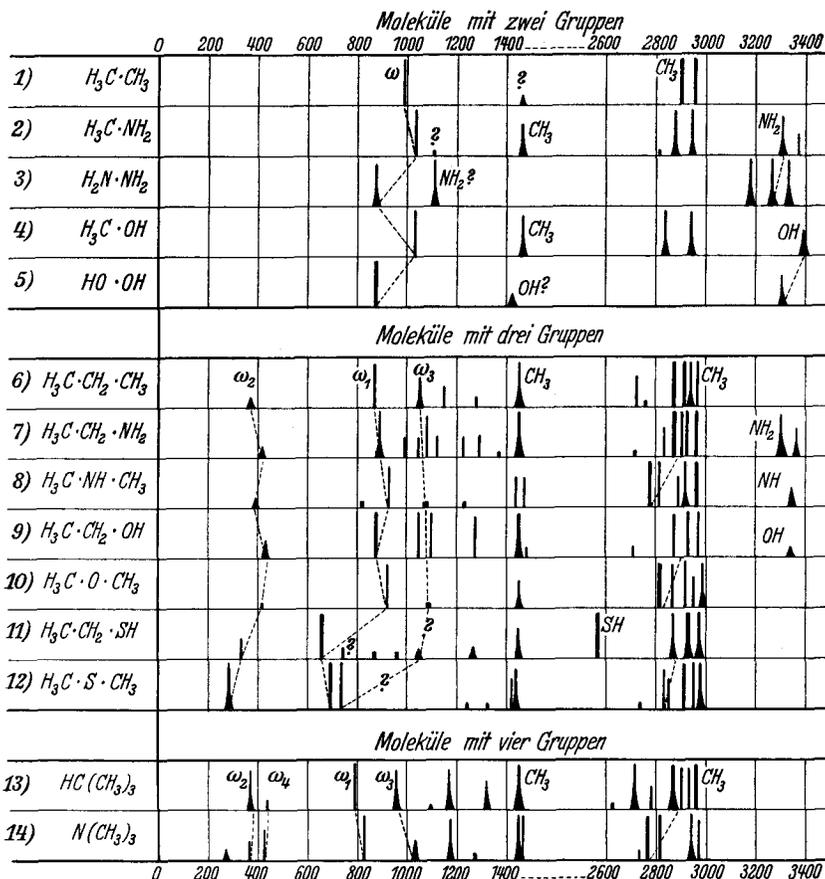


Fig. 1. Spektren von Molekülen mit 2 und 3 Gruppen.

Im obersten Feld der Fig. 1 ist das Spektrum von Methylamin zusammen mit den Spektren einiger anderer Moleküle, die in diesem Zusammenhange interessieren, eingezeichnet⁴. Die Daten

⁴ Leider ist es nicht gelungen, das Ramanspektrum des ebenfalls hierhergehörigen Hydroxylamins $HO \cdot NH_2$ aufzunehmen. Die Darstellung einer Lösung auf dem üblichen Wege aus Hydroxylaminsulfat und Bariumhydroxyd ergab insofern kein brauchbares Resultat, als es nicht gelang, die dabei auftretende Trübung und Gasentwicklung (Zersetzung) hintanzuhalten. Angesichts der ohnehin geringen Konzentration war eine Aufnahme unter diesen Umständen aussichtslos. Inwieweit das von L. MÉDARD [C. R. Acad. Sci. Paris 199 (1934) 421] mitgeteilte Spektrum dem Molekül $HO \cdot NH_2$ angehört, ist schwer zu beurteilen.

für Nr. 5 (Wasserstoffsuperoxyd) sind der Arbeit von SIMON-FEHÉR⁵ entnommen; sie fanden in einer 99,5%igen wäßrigen Lösung die Linien 877 (15), 1421 (1, Band), 3395 (3, Band). Über letzteres Band wird angegeben und durch ein Photogramm erhärtet, daß es im wesentlichen symmetrisch sei und die maximale Intensität in der Mitte habe; da die Bandgrenzen mit 3200 bis 3410 angegeben werden, so hat es den Anschein, als ob ein Druckfehler vorläge und für das Bandenmaximum statt wie oben 3395 der Wert 3305 einzusetzen ist. Dieser Wert ist in Fig. 1 verwendet worden, doch liegt hier eine Unsicherheit vor.

An Methylalkohol Nr. 4 haben etwa 15 Autoren beobachtet; ich habe nur die gesicherten Daten verwendet und gemittelt, nämlich:

1033 (5); 1463 (4b); 2835 (5b); 2943 (5b); 3390 (2 s. b.)

und die mir noch unsicher erscheinenden Angaben (schwache Linien bei 1110, 1170, 1250, 1360, über deren Auftreten die Beobachtungen nicht miteinander übereinstimmen) weggelassen, obwohl speziell 1360 durch Ultrarot-Messungen nachgewiesen erscheint.

Die Angaben über Hydrazin Nr. 3 stammen von Versuchen im hiesigen Laboratorium⁶; die verwendeten Zahlen sind (unter Weglassung der wahrscheinlich nicht zu Hydrazin gehörigen Linie 1620):

876 (4b); 1108 (5b); 3181 (10b); 3263 (7b); 3332 (7b).

Es dürfte mindestens für die Moleküle 1, 2, 4, 5 keinem Zweifel unterliegen, daß die Frequenzen im Gebiete zwischen 800 und 1050 der Valenzschwingung der beiden Gruppen des Moleküles gegeneinander entsprechen⁷; wird auch analog im Hydrazin Nr. 3 die Frequenz 876 dieser Schwingung zugeordnet, dann ergibt sich das merkwürdige Resultat, daß die Federkraft f der C·O- und C·N-Bindung größer, die der O·O- und N·N-Bindung aber merklich geringer ist als die der C·C-Bindung. Wird f in der üblichen Weise genähert berechnet aus $n^2 = f/\mu$, so erhält man:

| | H ₃ C·CH ₃ | H ₃ C·NH ₂ | H ₂ N·NH ₂ | H ₃ C·OH | HO·OH |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| $f =$ | 4'34 | 4'99 | 3'59 | 4'99 | 3'83 · 10 ⁵ Dyn/cm |
| Dipolmoment: | 0 | 1'23 | 1'83 | 1'67 | 2'13 · 10 ⁻¹⁸ |

⁵ A. SIMON, F. FEHÉR, Z. Elektrochem. 41 (1935) 290.

⁶ L. KAHOVEC, K. W. F. KOHLRAUSCH, Wiener Anzeiger (1936), Nr. 16.

⁷ Vgl. neuerdings z. B. die Diskussion bei E. BARTHOLOMÉ, H. SACHSE, Z. physik. Chem. B 30 (1935) 40.

Auch in bezug auf die Frequenzen der Hydroxyl- und Amino-Gruppen zeigen sich Analogien zwischen dem Übergang $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}\cdot\text{OH}$ und dem Übergang $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$; dabei nehmen die Valenzfrequenzen und damit wohl auch die Valenzfederkräfte der OH- und NH-Bindungen gleichfalls ab. Daß diese Frequenzverschiebungen auf die Wirkung der Nachbarmoleküle mit ihrem zunehmenden Dipolmoment zurückzuführen seien, ist deshalb unwahrscheinlich, weil die betreffenden Frequenzen z. B. in verdünnter wäßriger Lösung von O_2H_2 und N_2H_4 nahezu an derselben Stelle gefunden werden. Es dürfte sich, Richtigkeit der Liniendeutung vorausgesetzt, daher wirklich um eine bemerkenswerte Auflockerung der Bindungen in Wasserstoff-superoxyd und Hydrazin handeln.

2. Moleküle mit drei und vier Gruppen.

Auch für Äthylamin liegen Beobachtungen an der wäßrigen Lösung, am gelösten Hydrochlorid und an der homogenen flüssigen Substanz vor; die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. V. Bh. finden überdies noch eine in die Tab. 2 nicht aufgenommene Linie bei 1597 (1), die sie als NH_2 -Deformationsfrequenz deuten; es handelt sich um die Streufrequenzen 21341, die jedoch, wie wir feststellten, nur bei o. F.-Aufnahmen auftritt, bei m. F.-Belichtung fehlt, somit als k -3364 und nicht als e -1597 zu deuten ist.

Tabelle 2. Äthylamin.

| Nr. | D. K. | Eds. | V. Bh. | K | Nr. | D. K. | Eds. | V. Bh. | K |
|-----|---------------------------|---------|----------|-----------|------|---------------------------|---------|----------|--------------|
| | 33 % H_2O | +HCl | rein | rein | | 33 % H_2O | +HCl | rein | rein |
| 1 | 609(1)? | 411(2) | — | 414(1b) | 11 | 1454(2) | 1458(5) | 1452(1) | 1450(7b) |
| 2 | — | — | 800(0) | — | 12 | — | — | — | 2708(1/2) |
| 3 | 880(3) | 873(5) | 900(2) | 839(6b) | 13 | — | — | — | 2834(3) |
| 4 | — | — | — | 997(2) | 14 | 2873(3) | 2883(2) | 2869(4) | 2867(12) |
| 5 | — | 1047(4) | — | 1046(2) | 15 | — | — | — | 2908(8) |
| 6 | — | — | 1092(2b) | 1082(4) | 16 | 2929(2b) | 2946(3) | 2927(6) | 2926(10) |
| 7 | — | — | — | 11 22(2) | 17 | 2973(3b) | 2986(3) | 2974(6) | 2960(8) |
| 8 | — | 1205(2) | — | 1223(2) | 18 | 3305(2b) | — | 3321(2b) | 3305(4 dop.) |
| 9 | — | 1335(3) | — | 1293(2) | 19 | 3363(2b) | — | — | 3367(3b) |
| 10 | — | — | — | 1376(1/2) | $n=$ | 22 | 23 | 22 | 49 |

Wieder fehlen in $C_2H_5 \cdot NH_3^+Cl^-$ die NH-Valenzfrequenzen um 3300. Auch die Frequenzabnahme für die Kettenschwingung 889 sowie die Zunahme der CH-Valenzfrequenzen beim Übergang von der homogenen Substanz zur Lösung bzw. zum gelösten Hydrochlorid ist, wenn auch weniger ausgesprochen, noch zu erkennen.

Die Ergebnisse für den Molekültypus $H_3C \cdot CH_2 \cdot X$ und $H_3C \cdot X \cdot CH_3$ sind im mittleren Feld der Fig. 1 eingetragen. Mit $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ sind die Frequenzen der zwei symmetrischen und der antisymmetrischen Schwingungen einer dreigruppigen Kette $Y \cdot X \cdot Y$ bezeichnet. In allen diesen Fällen stellen sich beim Übergang $H_3C \cdot CH_2 \cdot X \rightarrow H_3C \cdot X \cdot CH_3$ (Nr. 7 \rightarrow 8, 9 \rightarrow 10, 11 \rightarrow 12) die folgenden spektralen Veränderungen ein: ω_2 nimmt ab, ω_1 nimmt zu; ein Teil der CH-Valenzfrequenzen zeigt eine starke und offenbar typische Erniedrigung.

Die viergruppigen Moleküle vom Typus $X(CH_3)_3$ sind im untersten Feld von Fig. 1 als Nr. 13 und 14 eingetragen; auch hier tritt beim Ersatz des zentralen C-Atomes durch das N-Atom (Übergang Nr. 13 \rightarrow 14) eine sehr charakteristische Veränderung in der Verteilung der CH-Valenzfrequenzen ein; die Deutung dieser Veränderung dürfte nicht leicht sein. ω_1, ω_2 gehören zu den symmetrischen π -, ω_3 und ω_4 zu den entarteten antisymmetrischen σ -Schwingungen der Kette.

Die Spektren der Molekülkonfigurationen $H_3C \cdot X \cdot CH_3$ und $X(CH_3)_3$ sind nun so vollständig, daß die zu den Schwingungen der Kette gehörigen Linien alle bekannt sind. In Tab. 3 wird das Ergebnis der rechnerischen Verwertung dieser Kenntnis mit Hilfe der für Valenzkraftsysteme gültigen Formeln⁸ zusammengestellt. α ist der Valenzwinkel zwischen zwei X·C-Bindungen, f die Valenzfederkraft, d die Valenzwinkelkraft (Deformationskonstante). Wenn das zugehörige Modell auch bestimmt zu einfach und insbesondere für das Pyramidenmolekül ersichtlich unzulänglich ist, so ist doch das Resultat der einheitlichen Bearbeitung von verschiedenen Vertretern desselben Molekültypus für Vergleichszwecke von einigem Wert. Bezüglich der für NH_2 verwendeten Frequenzwerte vergleiche man den folgenden Abschnitt, bezüglich NH_3 das Buch von STUART⁹. Beim Typus XY_3 liefern die symmetrischen (π -)Frequenzen ω_3 und ω_4 andere Werte für f und $2d$ als die antisymmetrischen (σ -)Frequenzen ω_1 und ω_2 ;

⁸ F. LECHNER, S.-B. Akad. Wiss. Wien **141** (1932) 291 und 633.

⁹ H. A. STUART, Molekülstruktur, Springer 1934, S. 323.

ein augenfälliges Anzeichen dafür, daß das zugrunde gelegte Modell nicht hinreicht.

Tabelle 3. Molekülkonstante.

| Molekül | $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ | $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ | $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ | $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$ | H NH |
|--|--|--|---|---|-----------------|
| $\nu(\pi) = \omega_1 = \dots$ | 867 (8) | 931 (4) | 922 (5) | 691 (12) | 3313 (3) |
| $\delta(\pi) = \omega_2 = \dots$ | 373 (1b) | 390 (1) | 416 (0) | 283 (6b) | 1113 (1) |
| $\nu(\sigma) = \omega_3 = \dots$ | 1053 (3b) | 1078 (0) | 1098 ($1/2$) | 741 (6) | 3367 (1) |
| Valenzwinkel α | 116° 8' | 114° 28' | 115° 50' | 104° 28' | 104° 2' |
| Federkraft f in in 10^{-5} Dyn/cm | 3'84 | 4'24 | 4'53 | 3'05 | 6'12 |
| Deformations- konstante $2d$ in 10^{-5} Dyn/cm | 0'672 | 0'636 | 0'678 | 0'457 | 0'668 |
| Verhältnis $2d/f$ | 0'175 | 0'152 | 0'150 | 0'150 | 0'109 |
| Molekül . . . | HC(CH ₃) ₃ * | | N(CH ₃) ₃ | | NH ₃ |
| $\nu(\pi) = \omega_1 \dots$ | 794 (9) | | 827 (5) | | 3336 |
| $\delta(\pi) = \omega_2 \dots$ | 370 (4b) | | 365 (2) | | 946 |
| $\nu(\sigma) = \omega_3 \dots$ | 962 (4b) | | 1036 (2b) | | 3300 |
| $\delta(\sigma) = \omega_4 \dots$ | 438 (1) | | 423 (3) | | 1630 |
| Valenzwinkel . | 109° 10' | | 109° 25' | | 111° |
| f aus ω_1, ω_2 bzw. $\omega_3, \omega_4 \dots$ | 3'61 | 2'66 | 4'13 | 3'46 | 6'39 5'71 |
| Mittelwert für f | 3'14 | | 3'80 | | 6'05 |
| $2d$ aus ω_1, ω_2 bzw. $\omega_3, \omega_4 \dots$ | 0'808 | 0'988 | 0'785 | 0'967 | 0'930 1'151 |
| Mittelwert für $2d \dots$ | 0'898 | | 0'826 | | 1'04 |
| Verhältnis $2d/f$ | 0'284 | | 0'217 | | 0'173 |

Die Tabelle zeigt, daß bei gleicher Konfiguration des Moleküles stets $f(\text{C}\cdot\text{C})$ kleiner als $f(\text{C}\cdot\text{N})$, $d(\text{C}\cdot\text{C})$ größer als $d(\text{C}\cdot\text{N})$ ist. Die Valenzwinkel am C-, O-, N-Atom sind stets von der zu

erwartenden Größenordnung des Tetraederwinkels ($109^{\circ} 28'$); daß dies auch für Dimethylsulfid zutrifft, ist unerwartet, da α in SH_2 einen Wert um 90° hat.

3. Die Aminogruppe.

Im Hydrazin (vgl. Nr. 3 von Fig. 1) wurde eine verhältnismäßig kräftige Linie bei 1108 cm^{-1} beobachtet, die — wenn sie nicht etwa die totalsymmetrische Gruppenschwingung ω ist — als symmetrische NH_2 -Deformationschwingung gedeutet werden könnte. Dies legt den Versuch nahe, auch in anderen Aminen nach dieser Linie zu suchen; die Erwartung wird erfüllt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

| | | | |
|--------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|
| Methyl-Amin . . . | 1109 (00?) | 3311 (3, doppelt?) | 3372 (2) |
| Äthyl-Amin . . . | 1122 (2) | 3305 (4, doppelt?) | 3367 (3 <i>b</i>) |
| n-Propyl-Amin . . | 1111 ($1/2$) | 3320 (3 <i>b</i>) | 3377 (2) |
| i-Propyl-Amin . . | [1137 (4)?] | 3308 (4 <i>b</i>) | 3345 (1) |
| n-Butyl-Amin . . . | 1110 (1) | 3319 (4 <i>b</i>) | 3371 (3 <i>b</i>) |
| sek-Butyl-Amin . . | 1117 (1 <i>b</i>) | 3321 (1) | 3364 (0) |
| n-Amyl-Amin . . . | 1125 (0) | 3320 (2 <i>b</i>) | — |
| i-Amyl-Amin . . . | 1126 (1) | 3308 (2, doppelt?) | 3345 (1) |
| n-Heptyl-Amin . . | 1120 (1) | 3315 (0) | — |
| Allyl-Amin | — | 3316 (6 <i>sb</i>) | 3367 (0) |
| Cyclohexyl-Amin . | 1086 (1 <i>b</i>) | 3304 (3 <i>b</i>) | 3364 (2 <i>b</i>) |
| Cyclopentyl-Amin . | 1096 (1) | 3309 (0) | — |
| Benzyl-Amin . . . | — | 3307 (2 <i>b</i>) | 3385 (0) |
| <hr/> | | | |
| | Mittel $\omega_2=1113$ (1) | $\omega_1=3313$ (3, 2) | $\omega_3=3367$ (1, 4) |

Die meisten dieser Substanzen weisen eine ziemlich lagenkonstante schwache Linie bei etwa 1110 cm^{-1} auf. Die beiden anderen Linien sind bekanntlich¹⁰ mit großer Sicherheit als $\omega_1=\nu(\pi)$ bzw. $\omega_2=\nu(\sigma)$ der symmetrischen NH_2 -Gruppe anzusehen; deutet man 1113 als $\omega_2=\delta(\pi)$, dann ergeben sich die in Tab. 3 angeführten Molekülkonstanten. Dabei ist einerseits $2d/J$ bedenklich kleiner als in allen anderen Fällen; andererseits ist es plausibel, wenn der Absolutwert für d , der wesentlich vom Zentralatom abhängen sollte, in $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ und NH_2 von gleicher

¹⁰ Vgl. auch J. CABANNES, A. ROUSSET, Ann. de phys. **19** (1933) 270.

Größenordnung ist und wenn beim Übergang von $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ nach $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ sich $2d/f$ ungefähr gleichartig ändert wie beim Übergang von NH_2 nach NH_3 . Es scheint also die Zuordnung $\omega_2=1113$ nicht ganz abwegig zu sein.

Anhang.

1. *Dimethyläther* $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ (verflüssigt). In den bisherigen Aufnahmen von DADIEU-KOHLRAUSCH¹ einerseits und von SIKKAR¹¹ andererseits bestanden einige kleine Unterschiede, insbesondere im Bereiche der tiefen Frequenzen. Es wurden 3 Aufnahmen gemacht und insofern Verbesserungen erzielt, als 30 Streulinien gegenüber 20 bei D. K. und 17 bei S. ausgemessen werden konnten. Das Ergebnis stimmt im wesentlichen mit dem von SIKKAR erhaltenen überein. Pl.-Nr. 1544 und 1546, m. F., $t=15$; Pl. Nr. 1545, o. F., $t=9$. $n=30$.

$\Delta\nu=416$ (0) (k, e, c); [583 (0) ($e?$); 702 (00) ($e?$)]; 920 (5) (k, i, e); 1095 ($1/2$) (e); 1450 (3b) (k, e); 2813 (10) (q, k, e); 2862 (6) (q, k, i, e); 2917 (5) (q, k, i, e); 2949 (3) (q, k, e); 2986 (6b) (q, p, k, e).

2. *Methyläthyläther* $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$. Darstellung aus Na-Methylat und Äthyljodid. Das Reaktionsprodukt wird 4mal destilliert, das erste Mal über Na. Das verwendete Na wird durch Waschen mit absolutem Äther und Methylalkohol von Petroleumspuren befreit. Sdp. $8^{\circ}5-9^{\circ}7$ (Lit. 11°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1891, m. F., Sp. $0^{\circ}06$, $t=14$; Pl.-Nr. 1892, o. F., Sp. $0^{\circ}04$, $t=9$. Kein Ugd. $n=32$.

$\Delta\nu=238$ (0) ($e?$); 379 (0) (e); 471 (3) ($f, e, c+b$); 850 (4) (k, e, c); 1008 (0) (e); 1090 (2) (e); 1120 (2) (k, e); 1258 (1) (k, e); 1379 ($1/2$) (k, e); 1453 (4b) (k, e); 2655 (00) ($k?$); 2820 (3b) (q, k, e); 2893 (2) (k); 2931 (3b) (q, k, e); 2978 (2) (q, p, k, e).

3. *Dimethylsulfid* $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Sdp. $37^{\circ}1-37^{\circ}2$ (Lit. Sdp. $37^{\circ}5-38^{\circ}0$; 38°). Bisherige Beobachtung: MATOSSI-ADERHOLD¹², VENKATESWARAN¹³, beide nur o. F.; ihre Aufnahmen sind offenbar unterexponiert, denn sie finden nur 9 bzw. 21 Streulinien gegenüber 36 auf unseren Platten. Pl.-Nr. 1354, m. F., $t=14$; Pl.-Nr. 1355, o. F., $t=8$; Ugd. s. s., Sp. st.; $n=36$.

$\Delta\nu=283$ (6b) ($\pm e$); 691 (12) ($k, i, g, f, \pm e$); 741 (6) ($k, i, \pm e, e$); 804 (0?), (k, e); 1244 (00) (k, e); 1326 (0) (k, e); 1420 (3) (k, e); 1436 (4b) (k, e); 2734 (0) (k); 2832 (4) (k); 2852 (3) (k); 2909 (15) (q, k, i, e); 2952 (5) (q, k); 2979 (8b) (q, p, o, k, e).

4. *Methylamin* $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{NH}_2$ (verflüssigt) (FRAENKEL-LANDAU). Dreimalige Destillation im Tieftemperaturapparat. Sdp. $-6^{\circ}3$ bis $-6^{\circ}1$ (Lit. Sdp. $_{758}-6^{\circ}7$). Bisherige Beobachtung: DADIEU-KOHLRAUSCH an wäßriger Lösung, VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM an verflüssigter Substanz, beide Male nur o. F. Aufnahmen (vgl. S. R. E. S. 311). Pl.-Nr. 1794, m. F., $t=14$; Pl.-Nr. 1795, o. F., $t=5$; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n=23$.

¹¹ S. C. SIKKAR, Indian J. Physics 7 (1932) 61.

¹² F. MATOSSI, H. ADERHOLD, Z. Physik 68 (1931) 683.

¹³ S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics 6 (1931) 51.

$\Delta v = 1039$ (6) (*k, i, e*); 1109 (00?) (*e*); 1466 (3*b*) (*k, e*); 2808 ($\frac{1}{2}$) (*g, k*); 2879 (5*b*) (*k, e*); 2945 (7) (*q, p, k, i, e*); 3312 (4*b*, doppelt?) (*g, k, e*); 3372 (2) (*q, p, k*).

5. *Athylamin* $H_5C_2 \cdot NH_2$ (verflüssigt). Es wurde sowohl ein Präparat von FRAENKEL-LANDAU untersucht, das nach zweimaliger Destillation im Tieftemperaturapparat einen Sdp. $16'5^{\circ}$ (Lit. Sdp. $16'5^{\circ}$) zeigte, als eines von KAHLBAUM mit den Sdp. $16'6-16'7^{\circ}$. Letzteres gab starken Ugd. und eine schwach positive Beilsteinprobe. Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH an wäßriger Lösung, VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM an verflüssigter Substanz; beide Male nur o. F. Aufnahmen (S. R. E. S. 312). Pl.-Nr. 1715 und 1759 m. F., Sp. 0'06, $t=14$; Pl.-Nr. 1760 und 1778, o. F., Sp. 0'04, $t=20$; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n=49$.

$\Delta v = 414$ (1*b*) ($\pm e, c$); 889 (6*b*) (*k, f, e*); 997 (2) (*k, e*); 1046 (2) (*k, e*); 1082 (4) (*k, e*); 1122 (2) (*k, e*); 1223 (2) (*k, e*); 1293 (2) (*k, e*); 1376 ($\frac{1}{2}$) (*e?*); 1450 (7*b*) (*k, e*); 2708 ($\frac{1}{2}$) (*k*); 2834 (3) (*g, k*); 2867 (12) (*k, i, e*); 2904 (8) (*g, k, i, e*); 2926 (10) (*g, k, e*); 2960 (8) (*q, p, k, e*); 3305 (5*b*) (doppelt?) (*g, k, i, e*); 3367 (3*b*) (*q, p, o, k, e*).

6. *n-Propylamin* $H_7C_3 \cdot NH_2$ (KAHLBAUM). Zweimalige Destillation. Sdp. $46'8$ bis 47° (Lit. Sdp. 49°). Bisherige Beobachtung: DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. S. 312) nur o. F. Pl.-Nr. 1775 und 1811, m. F., $t=14$; Pl.-Nr. 1812, o. F., $t=9$; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n=36$. Zusammengezogen mit dem seinerzeit an Pl.-Nr. 287 gewonnenen Spektrum erhält man:

$\Delta v = 459$ (3) (*k, \pm e, c*); 834 (2) (*e, c*); 867 (2) (*k, e*); 981 (3*b*) (*k, e*); 1027 (1) (*e*); 1072 (3) (*k, e*); 1111 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1287 (3*b*) (*k, e*); 1451 (5*b*) (*k, e*); 2868 (5*b*) (*p, k, e*); 2898 (1*b*) (*k*); 2933 (5*b*) (*q, o, k, i, e*); 2962 (3*b*) (*q, p, k, i, e*); 3320 (3*b*) (*q, p, k, e*); 3377 (2) (*p, k*).

Gegenüber der ersten Aufnahme sind die Linien 1027 (1), 1111 ($\frac{1}{2}$) neu dazugekommen.

7. *Dimethylamin* $H_3C \cdot NH \cdot CH_3$ (verflüssigt) (FRAENKEL-LANDAU). Dreimalige Destillation. Sdp. $8'0^{\circ}$ (Lit. Sdp. 8°). Bisherige Beobachtung: DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. S. 312) an wäßriger Lösung. Pl.-Nr. 1675, m. F., Sp. 0'05, $t=18$; Pl.-Nr. 1677, o. F., Sp. 0'05, $t=13$; Ugd. s., Sp. m. bis st.; $n=34$.

$\Delta v = 390$ (1) (*e, c*); 826 (0) (*e?*); 931 (4) (*k, e*); 1078 (0) (*k, e*); 1236 (00) (*k, e*); 1438 (3) (*k, e*); 1472 (3) (*k, e*); 2776 (10) (*q, k*); 2816 (6) (*g, k, i, e*); 2890 (3) (*k, e*); 2921 (8*b*) (*g, k, i, e*); 2964 (8) (*g, k, e*); 3343 (2) (*q, k*).

8. *Trimethylamin* $(H_3C)_3N$ (verflüssigt) (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation in der Tieftemperaturapparatur. Sdp. $4'3-4'5^{\circ}$ (Lit. Sdp. $3'2-3'8^{\circ}$). Bisherige Beobachtung: DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. S. 312) [nur o. F. und mit unvollständigem Ergebnis ($n=15$)]. Pl.-Nr. 1761, m. F., Sp. 0'06, $t=14$, Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 1762, o. F., Sp. 0'04, $t=21$; Ugd. s. st., Sp. st.; $n=39$.

$\Delta v = 272$ (1*b*) (*e*); 365 (2) (*e, c*); 423 (3) (*k, i, e, c*); 827 (5) (*k, i, f, e, c*); 1036 (2*b*) (*k, e*); 1177 (4) (*k, e*); 1278 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1442 (5*b*) (*k, e*); 1463 (5) (*k, e*); 2728 (1) (*k, e*); 2765 (10) (*q, p, k*); 2815 (5) (*q, p, o, k, e*); 2945 (5*b*) (*g, k, i, f, e*); 2970 (4) (*q, p, e*).

Gegenüber der ersten Beobachtung sind 7 Ramanlinien neu dazugekommen.