

Streuspektren von o-Dideuteriobenzol und N-Deuteriopyrrol

Von

O. REDLICH und W. STRICKS

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 31. 3. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 4. 1936)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen des RAMAN-Effektes von Deuteriumverbindungen¹ berichten wir im folgenden über die Streuspektren von o-Dideuteriobenzol und von N-Deuteriopyrrol.

o-Dideuteriobenzol stellten wir zunächst aus o-Dijodbenzol über die GRIGNARDsche Verbindung her; da die Substanz offenbar wegen ungenügender Reinheit des leicht zersetzlichen Ausgangsstoffes kein brauchbares Spektrum lieferte, schlugen wir den Weg ein, den MORITA und TITANI² für die Darstellung von C_6H_5D , ERLÉNMEYER und LOBECK³ für C_6D_6 und WELDON und WILSON⁴ für $C_6H_3D_3$ erprobt hatten. Phthalsäure wurde durch Kalilauge mit Phenolphthalein als Indikator neutralisiert, durch Zugabe von Calciumnitratlösung wurde sodann das neutrale Calciumsalz gefällt, dieses im Vakuum bei 160° bis zur Gewichtskonstanz von Wasser befreit. Von der richtigen Zusammensetzung überzeugten wir uns durch Bestimmung des Calciums. Das Phthalat wurde mit CaO (aus Calciumoxalat) und $Ca(OD)_2$ gut vermischt, das Gemenge unter vermindertem Druck im elektrischen Ofen bis zum Abdestillieren des Benzols erhitzt. Reinigung durch Schütteln mit konzentrierter Natriumbisulfidlösung (zur Entfernung von etwa vorhandenem Benzaldehyd, mit Lauge, mit Tierkohle und durch mehrmalige Destillation im Vakuum, zuletzt über Natrium. Ausbeute: 3·5 cm³ o- $C_6H_4D_2$ aus 18·4 g $C_6H_4C_2O_4Ca$; 8 g CaO; 2·7 g D_2O ; verwendet wurde die Mittelfraktion (0·6 cm³). Das Verfahren wurde durch eine Blindprobe mit leichtem Wasser und anschließende Aufnahme des Spektrums geprüft.

N-Deuteriopyrrol wurde aus Pyrrolkalium durch Zersetzung mit einer überschüssigen Menge schweren Wassers hergestellt. In gleicher Weise wurde auch das zu den Kontrollaufnahmen verwendete leichte Pyrrol gewonnen. Die im Vakuum mehrmals destillierten und eingeschmolzenen Substanzen waren vollkommen farblos und beständig.

¹ Mh. Chem. **67** (1936) 203, 213, 328 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **145** (1936) 67, 77, 192.

² N. MORITA, T. TITANI, Bull. chem. Soc. **10** (1935) 557.

³ H. ERLÉNMEYER, H. LOBECK, Helv. chim. Acta. **18** (1935) 1664.

⁴ L. H. P. WELDON, C. L. WILSON, Nature **137** (1936) 70.

o-C₆H₄D₂. o-Dideuteriobenzol (2 Aufnahmen).

(3)	600 ± 2	(e, f, o, p, q)
(1)	780 ± 2	(e, q)
(1)	838 ± 2	(e, k, q)
(1)	853 ± 2	(e, k, p, q)
(5)	967·0 ± 2	(e, f, i, ±k, o, q)
(3)	975·5 ± 2	(e, i, k, o, q)
(7)	980·5 ± 1	(e, f, g, k, o, p, q)
(5)	992·6 ± 1	(e, f, i, k, p, q)
(5)	1007·0 ± 0·5	(±e, f, i, k, o, p)
(0)	1031?	(e)
(1)	1131 ± 2	(e, f, k)
(2)	1176·5 ± 1	(e, o, q)
(2)	1570 ± 3	(e, p)
(3b)	1586·5 ± 3	(e, k, p, q)
(4b)	2278 ± 3	(e, i, k, p, q)
(0)	2374 ± 2	(k, o, p)
(0)	2452 ± 5	(o, p, q)
(9b)	3059 ± 1	(i, k, o, p)
(0)	3124?	(k, q)
(0)	3168 ± 2	(k, o, p)
(2)	3187 ± 2	(k, p, q)

Selbstverständlich wurde bei allen Frequenzen sorgfältig geprüft, ob das Ausbleiben an den Stellen, welche anderen als den angeführten Primärlinien entsprechen, durch Überdeckung oder zu geringe Intensität gerechtfertigt ist. Das Spektrum ist linienreicher als das der anderen bisher untersuchten Benzolarten. Besonders hervorgehoben sei die Aufspaltung der Benzolfrequenz 850·5 in zwei, die der Frequenz 993 in vier Linien. Die Frequenzen 780, 1007 und 2278 wurden auch bei C₆H₅D (von ANGUS und Mitarbeitern und von uns) bzw. p-C₆H₄D₂ gefunden. Neu sind die Linien 1131 und 2374 sowie die unsicheren Linien 1031 und 3124.

Die Linien sind im allgemeinen noch ein wenig mehr diffus als die von p-Dideuteriobenzol. Die bei der Erörterung dieser Verbindung erwähnte Möglichkeit, daß sich zwischen den drei Isomeren bei Zimmertemperatur ein tautomeres Gleichgewicht einstelle, läßt sich durch Vergleich der beiden nunmehr vorliegenden Spektren mit Sicherheit ausschließen; ob dies auch für höhere Temperaturen gilt (insbesondere für die im vorliegenden

Fall bei der Darstellung angewendete Temperatur), wird durch weitere Messungen zu entscheiden sein.

Wir sind derzeit mit der Messung der Streuspektren von $C_6H_2D_4$ -1, 2, 4, 5, von $C_6H_3D_3$ -1, 2, 3 und von *m*- $C_6H_4D_2$ beschäftigt und beabsichtigen, das vorliegende Spektrum sowie den Zusammenhang der Symmetrieklassen und der Linien der verschiedenen Benzolarten nach Abschluß dieser Untersuchung ausführlicher zu erörtern.

C_4H_4NH . Pyrrol (4 Aufnahmen).

- (0) 291 ± 4 (*e, k, o, p, q*)
- (0) 537 ? (*i, p, q*)
- (2) 608 ± 3 (*p, q*)
- (2) 720 ± 4 (*e, f, i, o*)
- (2) 841 ± 2 (*e, k, o, q*)
- (2) 869 ± 3 (*e, i, k, o, p*)
- (1) 1015 ± 3 (*e, o, p*)
- (10) 1146 ± 1 ($\pm e, f, g, i, \pm k, o, p, q$)
- (0) 1240 ± 6 (*e, i, k, o, p*)
- (7*b*) 1382 ± 2 (*e, f, g, k, p, q*)
- (4) 1468 ± 4 (*e, f, k, o, p*)
- (3) 3104 ± 2 (*e, i, k, o, q*)
- (5) 3135 ± 1 (*o, p, q*)
- (0) 3320 ± 6 (*e, k, q*)

Das Spektrum stimmt im wesentlichen mit früheren Aufnahmen von VENKATESWARAN⁵ und von BONINO, MANZONI-ANSIDEI und PRATESI⁶ überein, wenn auch bei einigen Linien nicht ganz unbeträchtliche Unterschiede in den Frequenzangaben vorliegen (die Frequenzen *e*—3073, *e*—1078 und *e*—1035 der letzteren Verfasser glaubten wir als *f*—3130, *f*—1135 und *g*—1136 deuten zu sollen). Die Linie 291 ist neu.

C_4H_4ND . N-Deuteriopyrrol (3 Aufnahmen).

- (0) 291 ± 4 (*k, p, q*)
- (0) 537 ? (*e, p, q*)
- (2) 608 ± 3 (*k, p, q*)
- (2) 708 ± 6 (*k, o*)
- (2) 832 ± 2 (*e, k, o, q*)
- (3*b*) 1072 ± 3 (*i, k, p, q*)

⁵ S. VENKATESWARAN, Indian. J. Physics. 5 (1930) 145.

⁶ G. B. BONINO, R. MANZONI-ANSIDEI, P. PRATESI, Z. physik. Chem. B 22 (1933) 21.

- (10) 1136 ± 1 ($\pm e, g, i, k, o, p, q$)
- (1) 1147 ± 1 (o, p, q)
- (9) 1386 ± 1 (e, k, o, p, q)
- (4) 1465'5 $\pm 0'5$ (e, k, o, q)
- (0) 2357 ± 5 (i, k, o, q)
- (3) 3104'5 ± 1 (o, q)
- (5) 3135 ± 2 (o, p, q)

Die Frequenz 3320 des leichten Pyrrols wurde schon von BONINO, MANZONI-ANSIDEI und PRATESI als Valenzschwingung des an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffes erkannt. Die Verschiebung dieser Frequenz auf 2357 im N-Deuteriopyrrol bestätigt diese Zuordnung. Das schwache Auftreten der Frequenz 1147 ist jedenfalls durch geringe Verunreinigung mit leichtem Pyrrol bedingt. Eine ausführlichere Erörterung sei einer späteren Gelegenheit vorbehalten.

Der Commissie van het VAN T'HOFF-Fonds sind wir für ein Stipendium zu Dank verpflichtet, welches die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht hat.