

Studien zum Ramaneffekt

LXXVIII. Stickstoffkörper 8: Nitrile (Fortsetzung)

Von

A. W. REITZ und R. SABATHY

160. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. 10. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 14. 10. 1937)

Zur Vervollständigung der Kenntnis der Nitrilspektren wurden neu aufgenommen: Methyl-aethyl-aceto-, n-Capro, Diaethyl-aceto-, n-Oenanthsäure-, α -Oxy-isobutyro-, α -Oxy-isovalero-, β -Chlorbutyro-nitril. Wiederholt wurde die Messung an n-Butyro- und i-Capro-nitril, da bisher nur Beobachtungen im ungefilterten Licht vorlagen. Angeschlossen ist eine Messung an Methyl-aethyl-acetaldoxim. 8 dieser 10 Spektren waren bisher unbekannt.

Diskussion der Ergebnisse.

1. *Die Ähnlichkeit der Nitrilspektren mit denen analoger Acetylenkörper* ist im allgemeinen sehr stark ausgeprägt und geht häufig bis in die Einzelheiten. Einige Beispiele für diesen Vergleich sind in Fig. 1 zusammengestellt. Charakteristische und leicht verständliche Unterschiede treten dadurch auf, daß die „inneren“ Frequenzen der Gruppen C:N und C:C-H verschieden sind; erstere liefert die Linie $\nu(\text{C:N}) \sim 2240$, letztere die Linien $\nu(\text{CH}) = 3304$ (in Fig. 1 in Ziffern beige setzt), $\nu(\text{C:C}) = 2120$, $\delta(\text{CH}) = 640 \text{ cm}^{-1}$. Weniger verständlich ist es, daß Unterschiede auch dort zu bemerken sind, wo man sie eigentlich am wenigsten erwarten sollte; nämlich in jenem Frequenzgebiet (2700 bis 3000 cm^{-1}), das den CH-Valenzfrequenzen der substituierenden Kohlenwasserstoffkette zukommt. Zum Teil mag dies auf das verschiedene Auflösungsvermögen der verwendeten Spektralapparate zurückzuführen sein, keinesfalls aber zur Gänze. Vielleicht sind diese Unterschiede durch zwischenmolekulare Kräfte, die sich in den kräftig polaren Nitrilen stärker bemerkbar machen dürften, bedingt; betrachtet man nämlich den einfachsten Fall, die Beispiele Nr. 1 und 2 der Figur 1, dann gewinnt man den Eindruck, als ob es weniger die (konstitutiv beeinflussbare) Stärke

der CH-Valenzkräfte sei, die die spektrale Verschiedenheit verursacht, als vielmehr eine Unsymmetrie des Kraftfeldes in der Methylgruppe. Ist diese Auslegung richtig, dann sollten die Unterschiede im Gas-Spektrum verschwinden.

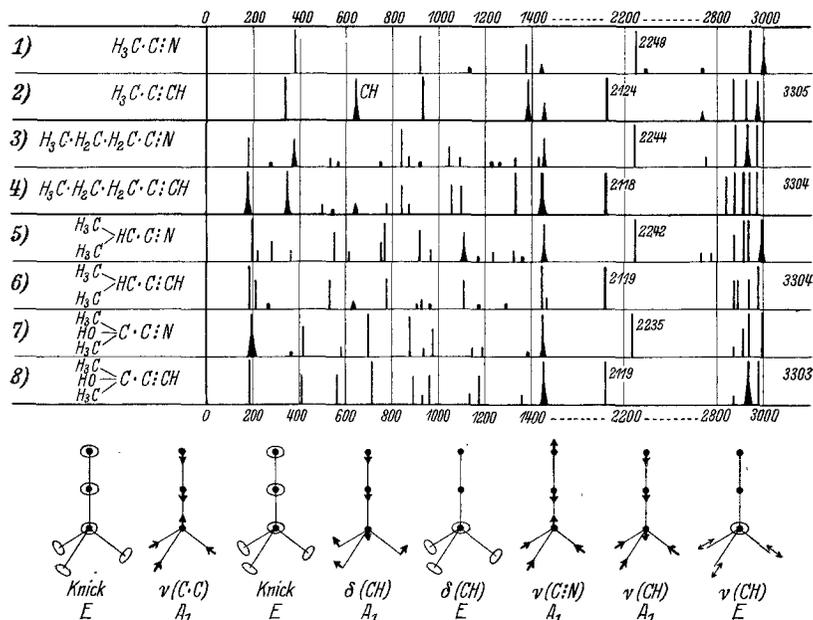


Fig. 1. Vergleich zwischen den Spektren von Molekülen der Form $R_3C:N$ und $R-C:CH$. Die Spektren der letzteren sind entnommen aus GLOCKLER-DAVIS¹ für Nr. 2, COURTEL² für Nr. 4, GRÉDY³ für Nr. 6, BOURGUEL-DAURE⁴ für Nr. 8. Die am Fuße der Figur für das Molekül $H_3C·C:N$ gezeichneten schematischen Schwingungsformen werden im Abschnitt 2 verwendet.

2. Zuordnung der Frequenzen in den Systemen mit der Symmetrie C_{3v} zu den Schwingungsformen.

Unter den untersuchten Nitrilen ist Acetonitril $H_3C·C:N$ durch die hohe Symmetrie C_{3v} ausgezeichnet; die gleiche Symmetrie hätte die Kette von Trimethylaceto-nitril $(H_3C)_3C·C:N$. Es ist uns leider nicht gelungen, die letztere Substanz in hinreichender Reinheit darzustellen; wir haben das beobachtete Spektrum wegen dieser Unsicherheit im Anhang auch nicht aufgenommen und verwenden in Abschnitt 3 nur den dabei für die $C:N$ -Frequenz gemessenen Wert $\Delta\nu=2237$. Als Stellvertreter

¹ G. GLOCKLER, H. M. DAVIS, J. chem. Physics 2 (1934) 881.

² R. COURTEL, vergl. Tables Annuelles XI 26/58.

³ B. GRÉDY, Bull. Soc. chim. France 2 (1935) 1951.

⁴ M. BOURGUEL, P. DAURE, Bull. Soc. chim. France 47/48 (1930) 1365.

des Trimethyl-Derivates wird im folgenden α -Oxy-isobutyro-nitril (Nr. 7 in Fig. 1) herangezogen in der schon oft als richtig erwiesenen Voraussetzung, daß die Oxy-Gruppe bei solchen Schwingungsproblemen in mechanischer Hinsicht als in erster Näherung gleichwertig mit einer Methylgruppe angesehen werden kann. Ein axialsymmetrisches System $X_3C:C:N$ hat die folgenden Schwingungen⁵:

Tabelle 1

| Typ | C_2^3 | τ_v | Auswahlregeln | Zahl |
|-------|---------|----------|---------------|----------------------------------|
| A_1 | s | s | p M_2 | 4 = 3 Valenz + 1 Deform. Schwgg. |
| A_2 | s | as | av ia | 0 |
| E | e | e | dp M_1 | 4 = 1 Valenz + 4 Deform. Schwgg. |

Diese 8 Schwingungsformen sind in Fig. 1 schematisch angegeben; speziell für den Fall $X=H$ dürften sie sich (abgesehen von den Relativwerten der Amplituden) der Wirklichkeit nähern; in diesem Fall ist auch die Zuordnung zu den Frequenzen, obwohl keine Polarisationsmessungen vorliegen, kaum zweifelhaft (vgl. w. u.). Für das Trimethylaceto-nitril (bzw. seinen Stell-

vertreter $\begin{array}{c} H_3C \\ HO \\ H_3C \end{array} \rightarrow C:C:N$) ist die Zuordnung schwieriger, ohne Po-

larisationsmessungen nur auf einem Umweg zu erreichen und weniger gesichert.

⁵ Eine analoge Analyse wurde von GLOCKLER-DAVIS¹ für das Spektrum des Methylacetylen durchgeföhrt; doch ist dabei einiges zu bemängeln: Erstens schreiben sie diesem Molekül 4 CH-Valenzfrequenzen zu, während es bei Gültigkeit der Symmetrie C_{3v} nur 3 (2 für die Methylgruppe [davon eine entartet], 1 für die Methingruppe) aufweisen soll; dafür fehlt unter den totalsymmetrischen Schwingungen vom Typus A_1 die $\delta(CH)$ -Schwingung, so daß alle totalsymmetrischen Formen zu Valenzschwingungen zugeordnet werden. Zweitens sind die angegebenen Schwingungsformen teils unklar, teils unrichtig; trotzdem haben sie Eingang in die Tables Annuelles gefunden. Drittens ist der dort angedeutete Zusammenhang zwischen Schwingungsform und einer dazu eingeföhrt reduzierten Masse eines Zweimassen-Moleküles irreföhrend. Um ein Beispiel zu sagen: Die CH-Schwingung der Methingruppe wird so formuliert, wie wenn das H-Atom ($m=1$) gegen den Molekülrest ($m=39$) schwingen und hiefür die reduzierte Masse $1\cdot39/40$ maßgebend wäre. Für die totalsymmetrische CH-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppe wird die reduzierte Masse mit $3\cdot37/40$, für die entartete mit $1\cdot39/40$ angesetzt. So kommen die Autoren zur Feststellung, daß sich die totalsymmetrischen Schwingungen einer-, die entarteten andererseits bzgl. ihrer Frequenzhöhen nach Maßgabe dieser (ganz willkürlichen) reduzierten Massen anordnen.

Um zu zeigen, daß Oxyisobutyro-nitril das Trimethylacetonitril (Nr. 4) vertreten kann, ist sein Spektrum in Fig. 2 den Spektren anderer bekannter Systeme der Form $(H_3C)_3C \cdot X$ gegenübergestellt. Man sieht, daß es sich entsprechend dem Gewicht seines Substituenten $X=CN$ ($m_x=26$) als Nr. 4 zwischen die

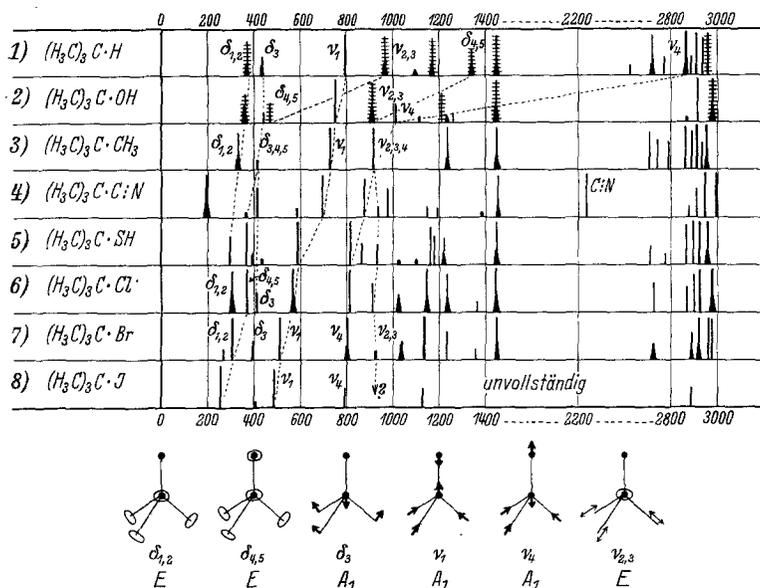


Fig. 2. Spektren von Molekülen der Form $(H_3C)_3C \cdot X$; für $X=CH_3$ gilt die höhere Symmetrie T (Tetraedergruppe), sonst C_{3v} ; für $X=OH$ leichte Störung dieser Symmetrie durch das H-Atom der Oxy-Gruppe. Für die Beispiele Nr. 1 und 2 liegen Polarisationsmessungen (TRUMPY⁶, ANANTHAKRISHNAN⁷) vor. Bzgl. der Schwingungsformen und der Zuordnung vgl. KOHLRAUSCH⁸; Bezeichnung der Frequenzen so wie dort in Fig. 2. Die eingetragenen Spektren stammen durchwegs aus dem Grazer Laboratorium. Zu Nr. 4 ist das Spektrum des Oxyderivates eingetragen.

Spektren einordnen läßt, die zu den Substituentenmassen $m_x=15$ oder 17 (Nr. 3 und 2) bzw. $m_x=33$ oder 36 (Nr. 5 und 6) gehören. Daraus ergibt sich auch mit ziemlicher Sicherheit die Zuordnung einiger Linien; als totalsymmetrisch sind anzusehen (die Überprüfung dieser Aussage durch Polarisationsmessungen wäre sehr erwünscht): $\Delta\nu=\delta(C-C)=415$, $\nu(C-C)=698$, $\nu(C-C)=876$, $\nu(CN)=2235$. Entartet und daher depolarisiert sollten sein: 195, eine fehlende Frequenz um 310, ferner 363 und 935 (oder 970?).

⁶ B. TRUMPY, Z. Physik 98 (1936) 672.

⁷ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. A 3 (1936) 527.

⁸ K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. B. 28 (1935) 340.

In dieser Art erhält man das folgende Ergebnis (I=Acetonitril; II=Methylacetylen Nr. 2 in Fig. 1, III α -Oxy-isobutyronitril, IV Dimethylpropargylalkohol Nr. 8 in Fig. 1).

A. Totalsymmetrische Schwingungen.

| | | | | |
|-----|--|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| I | $\nu(\text{C}\cdot\text{C})=918(4)$ | $\delta(\text{CH}_3)=1376(3)$ | $\nu(\text{C}:\text{N})=2249(6)$ | $\nu(\text{CH}_3)=2942(12)$ |
| II | " = 930(8) | " = 1383(6) | $\nu(\text{C}:\text{C})=2124(11)$ | " = 2926(10) |
| III | $\delta(\text{C}\cdot\text{C})=415(3)$ | $\nu(\text{C}\cdot\text{C})=698(6)$ | $\nu(\text{C}\cdot\text{C})=876(4)$ | $\nu(\text{C}:\text{N})=2235(8)$ |
| IV | " = 408(3) | " = 709(4) | " = 891(4) | $\nu(\text{C}:\text{C})=2119(5)$ |

E. Entartete Schwingungen.

| | | | | |
|-----|--------------|--|--------------------------------|-------------------------------------|
| I | Knick=380(5) | Knick = 1124(00)? | $\delta(\text{CH}_3)=1440(1b)$ | $\nu(\text{CH}_3)=2999(4b)$ |
| II | " = 336(9b) | " fehlt | " = 1448(2b) | " = 2971(4b) |
| III | " = 195(7b) | $\delta(\text{C}\cdot\text{CH}_3)$ fehlt | Knick = 363(00) | $\nu(\text{C}\cdot\text{C})=935(1)$ |
| V | " = 185(4) | " fehlt | " fehlt | " = 931(1) |

In den Acetylenkörpern gehört überdies noch die $\nu(\text{CH})$ -Frequenz der Methingruppe ($\Delta\nu=3305$) zu den totalsymmetrischen, ihre $\delta(\text{CH})$ -Frequenz ($\Delta\nu=643$) zu den zweifach entarteten Schwingungen. In den Methylderivaten sind dann alle Linien zugeordnet bis auf: $\Delta\nu=2725(0)$ in I und $\Delta\nu=2736(1b)$ in II, die nach dem Vorschlag von GLOCKLER-DAVIS vielleicht als Obertöne ($2\cdot 1376=2752$; $2\cdot 1383=2766$) erklärt werden könnten. Nicht zugeordnet ist ferner in I die zweite schwache C:N-Frequenz $2287(1/2)$ und in II die CH-Valenzfrequenz $2867(6)$; in Bezug auf letztere Resonanzaufspaltung anzunehmen halten wir für keinen Ausweg, da derselbe Effekt in I zu erwarten wäre, dort aber fehlt. — In den Trimethylkörpern bleibt noch eine Anzahl von Linien über, die den inneren Schwingungen der Methylgruppen zuzuordnen wären.

Zu bemerken ist ferner: Könnte man den Übergang z. B. $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}:\text{N}\rightarrow\text{X}_3\text{C}\cdot\text{C}:\text{N}$ (X ein einheitlicher Substituent, hier $\text{X}=\text{CH}_3$ mit der Masse 15) allmählich durch Gewichtszunahme von $m_x=1$ bis $m_x=15$ durchführen, dann müßten, da sich die Kurven für ν als Funktion der variierenden Masse für denselben Symmetrietyp nicht überschneiden dürfen, die in obiger Zusammenstellung untereinander geschriebenen Frequenzen ineinander übergehen. Es muß sich also z. B. die totalsymmetrische Schwingungsform, die in I die $\nu(\text{CH}_3)$ -Frequenz 2942 liefert, allmählich so ändern, daß sie in III die C:N-Frequenz 2235 gibt. Oder noch krasser: Es muß die totalsymmetrische Schwingungsform, die in I die Valenzfrequenz 918 gibt, sich so ändern, daß sie in

III zur *Deformationsfrequenz* 415 führt. Daß solche Änderungen im Charakter der Schwingungsformen — insbesondere beim Ersatz eines Substituenten $X=H$ durch $X=CH_3, Cl, etc.$ (vergl. auch den Übergang von Nr. 1 nach Nr. 2 in Fig. 2) — tatsächlich eintreten, wurde im hiesigen Institut für verschiedene Beispiele rechnerisch bestätigt (Vergl. dazu die qualitativen Überlegungen bei KOHLRAUSCH)⁹.

3. Übersicht über die Spektren der Nitrile.

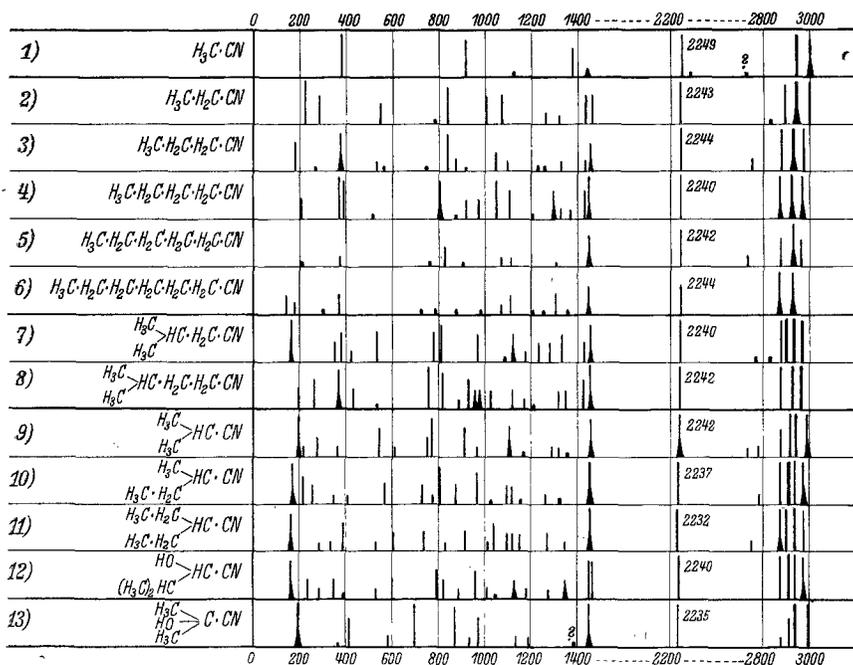


Fig. 3. Die Ramanspektren der aliphatischen Nitrile.

Das Beobachtungsmaterial gestattet nun eine weit vollständigere Übersicht, als dies in der ersten Mitteilung¹⁰ möglich war; sie wird in graphischer Darstellung durch Fig. 3 gegeben. Im obersten Feld dieser Figur ist die Cyangruppe an CH_3 (Nr. 1), im zweiten Feld (Nr. 2 bis 8) an CH_2R , im dritten Feld (Nr. 9 bis 12) an $CH \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$, im vierten Feld (Nr. 13) an $C \begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}$ gebunden; dabei wurden die Oxyderivate wie Methyl-derivate ($OH \sim CH_3$)

⁹ K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. 25 (1937) 635.

¹⁰ A. W. REITZ, R. SKRABAL, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 146 (1937) 398 bzw. Mh. Chem. 70 (1937) 398.

eingesetzt. Wie bei der Carbonylgruppe (KÖHLRAUSCH, KÖPPL, PONGRATZ¹¹) ergibt sich ein Einfluß dieser „Ordnung“ des substituierenden C-Atomes auf den Frequenzwert der C:N-Gruppe. Im Mittel erhält man:

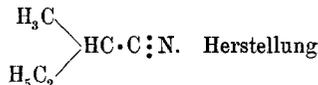
| Ordnung: | 0 | 1 | 2 | 3 |
|--------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Molekül | H ₃ C·C:N | RH ₂ C·C:N | R ₂ HC·C:N | R ₃ C·C:N |
| C:N-Frequenz | 2249 | 2242 | 2238 | 2236 |

Anhang.

1. *n-Butyro-nitril*. H₃C·H₂C·H₂C·C:N. Herstellung durch Erhitzen von Butyramid (FRAENKEL-LANDAU) mit P₂O₅; fünfmalige Destillation, davon 2mal bei vermindertem Druck. Sdp.₅₂ 46°; Sdp.₇₃₃ 116°2–117°0, Sdp.₇₆₀ 117°4–118°2° (Lit. Sdp.₇₆₀ = 117°4°) n_D, 23° = 1'3807, [Lit. n_D, 24° = 1'3816]. Bisherige Beobachtungen: DADIEU¹² (Pl. 321, o. F.), HOWLETT¹³; letztere Ergebnisse sind dürftig. Pl.-Nr. 3208 und 2315. m. F., t = 14; Pl. 2309 und 2316, o. F., t = 9; Ugd. s. bis m., Sp. st.; diese Aufnahmen wurden mit der von Pl. 321 (o. F.) kombiniert. n = 56.

Δν = 181 (3) (± e, c); 268 (0) (e); 374 (3 b, dopp.?) (e, c); 528 (1) (k, e, c); 559 (1/2) (k, e); 750 (0) (k, e); 840 (4) (k, i, e, c); 867 (1) (k, e); 917 (0) (k, e); 1045 (2) (k, e); 1098 (1) (k, e); 1229 (0) (k, e); 1260 (0) (k, e); 1329 (1) (k, e); 1427 (1) (k, e); 1453 (3 b) (k, e); 2244 (10) (q, o, k, i, f, e); 2749 (1) (k); 2878 (5) (k, i, e); 2932 (10 b) (q, o, k, i, e); 2972 (5) (q, o, k, e).

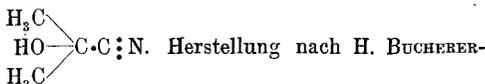
2. Methyl-aethyl-aceto-(sek. Valero-)nitril.



aus Methyl-aethyl-acetaldoxim (vergl. Nr. 10) durch Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid (NEUSTADTER, M. 27, 929). Sdp.₇₃₀ 124–125°; (Lit. Sdp. 125°). n_D, 20° = 1'3933. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. 2375, m. F., t = 14; Pl. 2376, o. F., t = 12; im letzteren Fall s. st. Ugd., n = 48.

Δν = 168 (6 b) (± e); 203 (3) (e); 259 (2) (e); 348 (1) (e); 408 (1) (k, e); 527 (2) (e, c); 736 (2) (k, e); 781 (1) (e); 808 (4) (k, e); 878 (2) (k, e); 964 (3) (k, e); 1028 (1/2) (e); 1096 (2) (k, e); 1118 (2) (k, e); 1160 (1/2) (k, e); 1264 (1) (k, e); 1328 (0) (e); 1456 (8 b) (k, e); 2237 (7) (q, m, k, i, e); 2781 (1) (q, k); 2874 (10) (k, e); 2907 (10) (q, k, i); 2939 (15) (q, k, e); 2975 (10 b) (q, k, i, e).

3. α-Oxy-isobutyro-nitril.



A. GROLÉE [B. 39 (1976) 1225] durch Cyanhydrinsynthese aus Aceton mit Bisulfit; dreimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₉ = 72°8–73° [Lit. Sdp.₂₃ = 82°]; n_D, 21° = 1'3981 [Lit. n_D, 19° = 1'4002]. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 2335, m. F., t = 14; Pl. 2336, o. F., t = 9; Ugd. s., Sp. st.; n = 55.

¹¹ K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL, A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. B. 22 (1933) 359.

¹² A. DADIEU, Mh. Chem. 139 (1930) 629.

¹³ L. E. HOWLETT, Canad. J. Res. 4 (1931) 80.

$\Delta\nu=195$ (7*b*) ($\pm e, c, +b, +a$); 363 (00) (*e*); 415 (3) (*k, f, \pm e, c*); 583 (1) (*e, c*); 698 (6) (*k, f, e*); 876 (4) (*k, i, e*); 935 (1) (*k, e*); 975 (3) (*k, e*); 1146 (1) (*k, e*); 1192 (1) (*k, e*); 1386 (0?) (*e*); 1451 (5*b*) (*k, e*); 2235 (8) (*q, o, m, k, e*); 2875 (1) (*k, e*); 2912 (3) (*k*); 2943 (10) (*q, k, i, e*); 2995 (12) (*q, p, o, k, i, e*); 3463 ± 27 (0) (*q, k*).

4. *n-Capro-nitril*. $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{C}:\text{N}$. Herstellung aus Capronsäure-amid (FRAENKEL-LANDAU) mit P_2O_5 ; 5malige Destillation, darunter 4mal bei vermindertem Druck. Sdp.₁₁ 52°8'; Sdp.₇₃₃ 162° (Lit. 162–163°) $n_{\text{D}, 220} = 1'4057$. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. 2320, m. F., $t=14$; Pl. 2321, o. F., Sp. 0°04 $t=24$; Ugd. s. Sp. m. unterbelichtet; $n=32$.

$\Delta\nu=213$ (1/2) (*k, e*); 369 (1) (*e, e*); 764 (0) (*e, e*); 824 (2) (*k, e*); 904 (0?) (*e*); 1068 (1) (*k, e*); 1110 (1) (*k, e*); 1308 (1/2) (*k, e*); 1446 (3*b*) (*k, e*); 2242 (4) (*q, k, i, e*); 2334 (00?) (*k*); 2735 (1) (*k*); 2877 (3) (*k, i, e*); 2927 (7*b*) (*q, k, i, e*); 2960 (3) (*q, k*).

5. *i-Capro-nitril*. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{C}:\text{N}$ (KAHLBAUM). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₃ 49°6–50°4'; Sdp.₇₆₀ 154°1–156°1' (Lit. Sdp.₇₆₀ 155°5') $n_{\text{D}, 160} = 1'4077$ [Lit. $n_{\text{D}, 140} = 1'4085$]. Bisherige Beobachtung: DADIEU¹² nur o. F., Pl. 2416, m. F., $t=16$; Pl. 2417, o. F., $t=12$; Ugd. s., bis m., Sp. st.; $n=59$.

$\Delta\nu=199$ (2) (*e, c*); 263 (3) (*e*); 370 (4*b*) ($\pm e, c$); 436 (2) (*k, e, c*); 537 (0?) (*e*); 754 (5) (*k, e, c*); 818 (4) (*k, e, c*); 887 (1) (*k, e*); 926 (2) (*k, e*); 959 (2*b*) (*k, e*); 974 (2*b*) (*k, e*); 1023 (2) (*k, e*); 1120 (2) (*k, e*); 1169 (1) (*k, e*); 1212 (1/2) (*k, e*); 1316 (2) (*k, e*); 1344 (2) (*k, e*); 1426 (3) (*k, e*); 1454 (5*b*) (*k, e*); 2242 (6) (*q, o, m, k, i, f, e*); 2875 (12*b*) (*k, i, e*); 2929 (12) (*q, o, k, i, e*); 2962 (12*b*) (*q, p, k, i, e*).

Unterschiede gegen DADIEU: 613 (1), 651 (0), 710 (0) hier nicht gefunden, 1388 (1) anders zugeordnet; 263 (3), 974 (2*b*), 1212 (1/2), 1316 (2) neu gefunden.

6. *Diäthyl-aceto-(sek. Capro-)nitril*. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}\cdot\text{C}:\text{N}$. Herstellung aus α -Aethylbutyramid (FRAENKEL-LANDAU) mit P_2O_5 . [Lit. M. FREUD, P. HERMANN, B. 23 (1890) 191] 5malige Destillation, davon zweimal bei vermindertem Druck. Sdp.₁₁ 37°; Sdp.₇₆₀ 145°1–145°6' (Lit. Sdp. 144–146°) $n_{\text{D}, 240} = 1'3891$. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 2310 und 2319, m. F., $t=14$; Pl. 2311, o. F., $t=9$; Ugd. m. bis st.; Sp. st.; $n=58$.

$\Delta\nu=160$ (4*b*) ($\pm e$); 285 (1*b*) (*e*); 336 (1) ($\pm e$); 392 (3) (*k, \pm e, e*); 528 (1) (*k, e, c*); 608 (2) (*k, e, c*); 738 (2) (*k, e*); 830 (1) (*k, e*); 919 (2) (*k, e*); 1016 (1) (*k, e*); 1042 (3) (*k, e*); 1098 (2) (*k, e*); 1118 (2) (*k, e*); 1148 (2) (*k, e*); 1267 (1) (*k, e*); 1342 (1) (*k, e*); 1454 (6*b*) (*k, e*); 2232 (8) (*q, p, o, k, i, f, e*); 2746 (1) (*k*); 2877 (5*b*) (*k, e*); 2898 (5) (*q, k*); 2938 (12) (*q, k, i, e*); 2976 (5) (*q, p, o, k, e*).

7. α -Oxy-isovalero-nitril.

$$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{HC}\cdot\text{C}:\text{N} \\ \diagup \\ (\text{H}_3\text{C})_2\text{HC} \end{array}$$
 Herstellung durch Cyanhy-

drinsynthese über die Bisulfit-Verbindung aus Isobutyraldehyd (FRAENKEL-LANDAU). Sdp.₁₀ 95–95°4' (Lit. Sdp.₂₂ 106–106°5') $n_{\text{D}, 220} = 1'4173$. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 2347, m. F., $t=14$; Pl. 2348, o. F., $t=9$; Ugd. s., Sp. st., $n=57$.

$\Delta\nu=164$ (4*b*) ($\pm e, c$); 239 (2) (*e*); 285 (1) (*e*); 348 (2) (*e*); 392 (1/2) (*e*); 451 (0?) (*e*); 491 (0?) (*e*); 533 (1) (*e, c*); 601 (2) (*e, c*); 797 (3) (*k, f, e, c*); 822 (2) (*k, e*); 887 (1) (*k, e*); 962 (3) (*k, e*); 1012 (1) (*k, e*); 1056 (1/2) (*k, e*); 1127 (2*b*) (*k, i, e*); 1180 (1)

(*k*, *e*); 1277 (1[?]) (*e*); 1347 (2*b*) (*k*, *e*); 1454 (4) (*k*, *e*); 1467 (2) (*k*, *e*); 2240 (7) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2875 (6) (*k*, *e*); 2908 (8) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2943 (5) (*q*, *k*, *e*); 2977 (7*b*) (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*); 3441 (0) (*k*?).

8. *n*-Oenanthsäure-nitril. $\text{H}_3\text{C}\cdot(\text{H}_2\text{C})_5\cdot\text{C}:\text{N}$. Herstellung aus Oenanthaldehyd (FRAENKEL-LANDAU); Überführung desselben durch Hydroxylamin in das Oxim, aus dem nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol durch Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid das Nitril gewonnen wurde. [Lit. W. DOLLFUSS, B. 25 (1892) 1916; B. WESTENBERGER, B. 16 (1883) 2992]. Viermalige Destillation bei vermindertem Druck; Sdp.₁₀ 67–72° (Lit. Sdp.₇₆₅: Angaben schwanken zwischen 175 und 195°). $n_{\text{D}, 22^\circ} = 1.4132$. Bisherige Beobachtung. Keine. Pl. 2341, m. F., Sp. 0'04, $t=48$; Pl. 2342, o. F., Sp. 0'04, $t=31$. Ugd. m., Sp. s.; enges Ramanrohr, Aufnahmen nicht sehr befriedigend. $n=36$.

$\Delta\nu=143$ (2) (*e*); 180 (1) ($\pm e$); 304 (1/2[?]) (*e*); 368 (1) (*e*, *c*); 727 (0[?]) (*e*); 792 (1/2[?]) (*e*); 880 (1/2) (*k*, *e*); 985 (0) (*e*); 1067 (1) (*k*, *e*); 1114 (2) (*k*, *e*); 1212 (1/2[?]) (*k*); 1256 (1/2) (*k*, *e*); 1301 (2) (*k*, *e*); 1358 (1/2) (*k*, *e*); 1446 (3*b*) (*k*, *e*); 2244 (3) (*q*, *o*, *k*, *e*); 2868 (5*b*) (*k*, *e*); 2928 (6*b*) (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*).

9. β -Chlorbutyro-nitril. $\begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{HC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{C}:\text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ Herstellung aus Vinylaceto-

nitril, das aus Allylchlorid (KAHLBAUM) und Kupfercyanür (FRAENKEL-LANDAU) erhalten wurde, durch Einleiten von trockenem HCl-Gas bis zur Sättigung [Lit. RAYMOND BRECKPOT, Bull. soc. chim. Belg. 39, 462; G. HEIM, ebenda 40 (1931) 201]. Sdp.₁₅ 73–73'2° (Lit. Sdp.₁₆ 72–73°). $n_{\text{D}, 19^\circ} = 1.4340$ [Lit. $n_{\text{D}, 20^\circ} = 1.4358$]. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 2381, m. F., Sp. 0'08, $t=14$; Pl. 2382, o. F., Sp. 0'06, $t=9$; Ugd. in etzterem Fall s. st., Sp. st., $n=69$.

$\Delta\nu=157$ (8*b*) (*k*, $\pm e$); 313 (5*b*) ($\pm e$); 327 (4*b*) ($\pm e$, *c*); 378 (4) ($\pm e$, *c*); 408 (3) (*k*, *e*, *c*); 497 (2) (*k*, *e*, *c*); 537 (2) (*k*, *e*, *c*); 603 (6) (*k*, *e*, *c*); 624 (5) (*k*, *e*); 647 (4) (*k*, *e*); 705 (3) (*k*, *e*); 849 (3) (*k*, *f*, *e*); 885 (2) (*e*); 925 (1) (*e*); 1013 (3) (*k*, *f*, *e*); 1084 (2) (*k*, *e*); 1108 (3) (*k*, *e*); 1214 (2) (*k*, *e*); 1278 (1) (*k*, *e*); 1350 (3) (*k*, *e*); 1417 (3) (*k*, *e*); 1453 (4) (*k*, *e*); 2251 (10) (*q*, *o*, *k*, *f*, *e*); 2875 (1) (*k*, *e*); 2930 (15) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2971 (8) (*q*, *k*, *e*); 2994 (6) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

10. Methyl-ethyl-acetaldoxim. $\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{HC}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH} \\ \diagup \\ \text{H}_5\text{C}_2 \end{array}$ Herstellung: β -Methyl-*n*-butylalkohol (FRAENKEL-LANDAU) wurde durch den BOUVEAULTSchen Kupferkatalysator zu Methyl-ethyl-acetaldehyd dehydriert; aus diesem wurde das Oxim nach NEUSTADTER (M. 27, 929) mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Na_2CO_3 dargestellt und nach längerem Stehen zweimal ausgeäthert, getrocknet und destilliert.

Sdp.₁₆ 64'2–65° (Lit. Sdp. 149–151°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 2377, m. F., $t=14$, Pl. 2378, o. F., $t=12$; Ugd. m., Sp. m., $n=31$; Ergebnis nicht sehr befriedigend.

$\Delta\nu=219$ (0) (*e*); 271 (1/2) (*e*); 323 (1/2) (*e*); 541 (1) (*e*); 686 (1/2) (*e*); 835 (2*b*) (*k*, *e*); 883 (1/2) (*e*); 946 (1/2) (*e*); 1024 (1/2) (*e*); 1094 (2) (*k*, *e*); 1150 (1/2) (*k*, *e*); 1280 (2) (*k*, *e*); 1339 (1) (*k*, *e*); 1388 (0) (*e*); 1454 (4*b*) (*k*, *e*); 1650 \pm 7 (2*b*) (*e*); 874 (6) (*k*, *e*); 2930 (8*b*) (*q*, *k*, *e*); 2969 (6) (*q*, *p*, *k*, *e*).