

Studien zum Ramaneffekt

LXXX. Stickstoffkörper 9:

Nitrile (Dicyan und Nitrile ungesättigter Säuren)

Von

A. W. REITZ und R. SABATHY

162. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 3 Figuren im Text

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

Bei unseren Untersuchungen über die gesättigten Nitrile¹ konnten wir eine verhältnismäßig sehr ausgeprägte Lagenkonstanz der C:N-Frequenz (geringe Empfindlichkeit gegen konstitutive Einflüsse) feststellen. Daher erschien es verwunderlich, daß DE HEMPTINNE-WOUTERS² für die C:N-Frequenz der beiden stereoisomeren Crotonsäurenitrile die Werte 2235 für trans und 2226 für cis fanden. Dies unerwartete Ergebnis sowie die Vermutung, daß die Spektren der belgischen Autoren nicht vollständig seien, veranlaßte uns zu einer Wiederholung der Messungen. Hinzukommen als neu aufgenommen: Methacryl- und $\beta\beta$ -Dimethylacrylsäurenitril, sowie das Dinitril der Fumarsäure, das im festen Zustande aufgenommen wurde. Der Vollständigkeit halber wurden die schon veröffentlichten Ergebnisse an Acrylsäurenitril¹, die in der Diskussion mitverwendet werden, im Anhang nochmals angeführt. — Unsere Beobachtung an Dicyan ist ebenfalls eine Wiederholung; eine solche schien notwendig, da die bisherigen Messungen offenbar unzureichend sind^{3, 4}.

¹ A. W. REITZ und R. SKRABAL, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **146** (1937) 398 bzw. Mh. Chem. **70** (1937) 398. — A. W. REITZ und R. SABATHY, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **146** (1937) 546 bzw. Mh. Chem. **71** (1937) 100.

² M. DE HEMPTINNE und J. WOUTERS, Ann. de Bruxelles **53** (1933) 215. — Anmerkung bei der Korrektur: Die Unstimmigkeiten zwischen unseren Messungsergebnissen und denen der belgischen Autoren wurden inzwischen durch einen Briefwechsel im wesentlichen aufgeklärt; sie rühren daher, daß erstens in Löwen damals noch mit einem Spektrographen kleiner Dispersion (geringe Beobachtungsgenauigkeit) gearbeitet wurde, und daß zweitens bei der numerischen Auswertung ein Versehen (betreffend die Korrektur der Wellenlängen auf das Vakuum) unterlaufen ist. Die Richtigkeit der sonstigen Angaben der belgischen Autoren sind hievon nicht berührt.

³ P. DAURE und A. KASTLER, C. R. Acad. Sci. Paris **192** (1931) 1721.

⁴ A. PETRIKALN und I. HOCHBERG, Z. physik. Chem. (B) **8** (1930) 440.

Diskussion der Ergebnisse.

a) Dicyan.

Tabelle 1 enthält das von uns an verflüssigtem Dicyan beobachtete Streuspektrum mit den Intensitätsangaben, wobei sich I_1 auf die Aufnahme ohne, I_2 auf die Aufnahme mit Filter bezieht, sowie die Zuordnung. Die C:N-Frequenz $\Delta\nu=2322$ tritt im obigen Spektrum von nicht weniger als neun Hg-Linien er-

Tabelle 1.

Das Streuspektrum von verflüssigtem Dicyan N:C·C:N.

Nr.	ν'	I_1	I_2	Zuordnung	Nr.	ν'	I_1	I_2	Zuordnung
1	25073	7	—	$q-2315$	16	22434	8	9	$e-504$
2	25038	4	—	$p-2315$	17	22383	20	—	$k-2322$
3	24973	4	—	$o-2320$	18	22241	—	00	$e-697(?)$
4	24197	4	—	$k-508$	19	22191	8	—	$i-2325$
5	24010	1	—	$i-506[k?]$	20	22154	—	0	$f-841$
6	23908	0	—	?	21	22090	4	4	$e-848$
7	23855	2	—	$k-850$	22	22009	00	—	$k-2696(?)$
8	23661	$\frac{1}{2}$ (dopp?)	—	$i-855[k?]$	23	21912	1	1	$e-1026$
9	23441	2	1	$e+503$	24	21836	—	0	$e-1102$
10	23264	$\frac{1}{2}$	—	$m-2327$	25	21552	—	0	$e-1386(?)$
11	23244	—	00	$e+306(?)$	26	20713	1	$\frac{1}{2}$	$g-2326$
12	22688	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$e-250$	27	20669	2	2	$f-2326$
13	22636	0	00	$e-302(?)$	28	20616	15	15	$e-2322$
14	22539	1	0	$g-500$	29	17803	9	10	$e-505$
15	22482	1	$\frac{1}{2}$	$f-513$					

regt auf. PETRIKALN-HOCHBERG⁴ gaben seinerzeit auf Grund einer offenbar unterbelichteten Aufnahme die Linien Nr. 16, 17, 19, 21 und 28 an, wobei keine Intensitätswerte mitgeteilt und die Linie Nr. 19 statt von i von e erregt gedeutet wird; DAURE-KASTLER³ konnten aus ihrer Beobachtung an gasförmigem und verflüssigtem Dicyan nur die RAMAN-Frequenz $\Delta\nu=2330$ ableiten.

Auf Grund der Tabelle 1 können wir nunmehr folgendes RAMAN-Spektrum angeben:

$$\Delta\nu = 250 (\frac{1}{2}?), 304 (00?), 506 (9), 696 (0??), 848 (4), 1026 (1), \\ 1102 (\frac{1}{2}), 1386 (0?), 2322 (15), 2696 (00?).$$

Linien mit beigeseztem Fragezeichen liegen an der Grenze der Erkennbarkeit. Ihre Realität ist zweifelhaft; sie sollen daher zunächst in der Diskussion außer Acht gelassen werden. Eine davon, $\Delta\nu=1386$, könnte auf Verunreinigung durch CO_2 (Haupt-

linien: 1286 *st*, 1389 *sst*) zurückgeführt werden. Welche Folgen ein allfälliges, spurenweises Vorhandensein von Paracyan haben würde, läßt sich in Unkenntnis des bezüglichen Streuspektrums nicht angeben. Als gesichert sind hingegen die Frequenzen $\Delta\nu = 1026$ und 1102 zu betrachten.

In Tabelle 2 ist unter Hinzunahme der Messungen im Ultrarot^{5, 6} das heute bekannte Schwingungsspektrum von Dicyan zu-

Tabelle 2.
Das Schwingungsspektrum von Dicyan.

	Frequenz		Deutung			
	<i>U. R.</i>	RAMAN	MECKE ^{7, 8}	EUCKEN ⁹	Woo ¹⁰	<i>R. S.</i>
<i>a</i>	110 (<i>s</i>)	—	—	—	—	($\omega_1 - 3\omega_3$)
<i>b</i>	(200) (<i>s</i>)	250 ($1/2$?)	ω_3	$\omega_3 - \omega_5$	ω_3	ω_3
<i>c</i>	—	506 (9)	ω_5	ω_5	ω_5	ω_5
<i>d</i>	623 (<i>s</i>)	—	$\omega_1 - \omega_3$	—	—	—
<i>e</i>	741 (<i>s.st</i>)	—	$\omega_3 + \omega_5$	ω_3	ω_1	$3\omega_3$
<i>f</i>	—	848 (4)	ω_1	ω_1	?	ω_1
<i>g</i>	—	1026 (1)	—	—	—	$2\omega_5$
<i>h</i>	—	1102 ($1/2$)	—	—	—	—
<i>i</i>	2153 (<i>s.st</i>)	—	ω_4	ω_4	ω_4	ω_4
<i>k</i>	—	2322 (15)	ω_2	ω_2	ω_2	ω_2
<i>l</i>	2545 (<i>s</i>)	—	$\omega_2 + \omega_3$	—	—	—
<i>m</i>	2640 (<i>s</i>)	—	$\omega_4 + \omega_5$	—	—	($\omega_4 + \omega_5$)

sammengestellt. Die Frequenzen *a* und *b* (STRONG-WOO⁵) sind anscheinend schwach. Der Zahlenwert $b = 200$ ist unsicher, da sich die betreffende Absorptionsbande ohne ausgesprochenes Maximum von etwa 190 bis 300cm^{-1} erstreckt. Das UR-Spektrum von 600cm^{-1} aufwärts ist der Arbeit von BURMEISTER⁶ entnommen. Der rechte Teil der Tabelle gibt die neueren Deutungsversuche.

Dicyan wird allgemein als linear angesehen; es kommt diesem Molekül dann die Symmetrie $D_{\infty h}$ zu. Die bekannten Auswahlregeln und Schwingungsformen sind nochmals in Tabelle 3 und Fig. 1 zusammengestellt. Es gilt das Alternativverbot.

⁵ I. STRONG u. S. C. WOO, *Physic. Rev.* **42** (1932) 267.

⁶ BURMEISTER, *Verh. dtsh. physik. Ges.* **15** (1913) 589.

⁷ R. MECKE, *Hand- u. Jahrbuch Chem. Phys.* **9/II** (1934) 376.

⁸ B. TIMM u. R. MECKE, *Z. Physik* **94** (1935) 1.

⁹ A. EUCKEN u. A. BERTRAM, *Z. physik. Chem. (B)* **31** (1936) 361.

¹⁰ S. C. WOO, *Z. physik. Chem. (B)* **37** (1937) 399.

Tabelle 3.
Dicyan, Auswahlregeln.

Typus	C_{∞}^z	i	Auswahl	Bezeichnung
A_g	s	$+$	p ia	ω_1 ω_2
A_u	s	$-$	v Mz	ω_4
E_g	e	$+$	dp ia	ω_5
E_u	e	$-$	v M_{\perp}	ω_3

Wie man aus Tabelle 2 ersieht, gelangen alle Autoren bezüglich der Zuordnung von ω_1 , ω_2 , ω_4 und auch ω_5 (Deformation) zur selben Ansicht. Die Zuordnung bei Woo¹⁰ ist nicht ganz klar; sie erfolgt auf Grund der Plausibilität der aus den Frequenzen errechneten Molekül-Kraftkonstanten, steht aber mit den Auswahlregeln im Widerspruch. Da uns seine Berechnungen^{10, 11} unzugänglich sind, haben wir solche neuerlich durchgeführt.

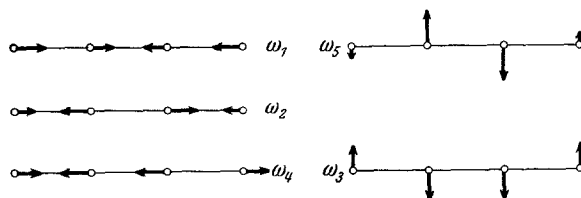


Fig. 1. Dicyan. Schwingungsformen.

Rechnet man mit Hilfe der LECHNERSchen Formeln¹² die Valenzkonstanten der Ein- und Dreifachbindung aus den obigen Frequenzen ω_1 und ω_2 , und mit diesen Konstanten ω_4 , dann erhält man einen zu niedrigen Wert. Führt man jedoch nach dem Vorgehen bei ENGLER-KOHLRAUSCH¹³ eine quasielastische Kraft f' zwischen dem N- und dem nicht benachbarten C-Atom ein, dann erhält man für $f(CC)$, $F(CN)$ und f' Werte, die mit den von den eben genannten Autoren anderweitig gewonnenen Werten gut übereinstimmen. Die Formeln für die Valenzschwingungen lauten:

$$n_1^2 + n_2^2 = \frac{2f}{m} + \frac{F+f}{\mu}$$

$$n_1^2 \cdot n_2^2 = \frac{2f(F+f') + 4Ff'}{M \cdot m}$$

$$n_4^2 = \frac{F+f'}{\mu}$$

¹¹ S. C. Woo, T. K. Liu u. T. C. Chu, Chin. J. Chem. Soc. **3** (1935) 301.

¹² F. Lechner, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIa), **141** (1932) 633 und unveröffentlichte Dissertation.

¹³ W. Engler u. K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 214.

Mit $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$ und $m=12$, $M=14$ ergibt sich $f(\text{CC})=5'17 \cdot 10^5$, $F(\text{CN})=16'95 \cdot 10^5$, $f'=0'65 \cdot 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$.

In der Deutung der UR-aktiven Frequenz $e=741$ (Tabelle 2) gehen die Meinungen auseinander. Eine ältere Zuordnung durch MECKE¹⁴ aufgreifend, glauben EUCKEN-BERTRAM⁹, um mit ihren Messungen der spezifischen Wärme in Einklang zu kommen, diese Frequenz als Grundton ω_3 auffassen zu sollen. Diese Vermutung wird von BARTHOLOMÉ-KARWEIL¹⁵ als feststehende Tatsache übernommen, um daraus auch für Diacetylen folgern zu können, daß die Deformationsfrequenzen dort oberhalb von 500 cm^{-1} liegen müßten.

Auf Grund mechanischer Überlegungen ist die Frequenz ω_3 tiefer zu erwarten als ω_5 . Wäre nun die Auffassung von EUCKEN-BERTRAM⁹ richtig, dann bliebe nur der von CHILDS-JAHN¹⁶ für die Schwingungsanalyse von Acetylen vorgeschlagene Ausweg, diese Umkehr der Frequenzhöhe ($\omega_3 > \omega_5$) aus der elektrischen Kopplung der beiden Oscillatoren C-N abzuleiten. Demgegenüber glauben wir jedoch, das im Folgenden aus dem Valenzkraftsystem abzuleitende Ergebnis, das mit der MECKESchen Deutung^{7,8} in Übereinstimmung steht, vorziehen zu müssen.

Werden die Deformationsschwingungen eines linearen Molekülmodells als harmonische Schwingungen betrachtet, dann leisten die Valenzkräfte an ihnen keine Arbeit. Daher konnten wir beim Versuch einer Berechnung die unmodifizierten LECHNERSchen¹² Formeln heranzuziehen ($2d$ =Deformationskonstante):

$$n_3^2 = \frac{s_1}{s_2} \cdot \frac{d}{\mu}; \quad n_5^2 = \frac{s_1}{s_2} d \left[\frac{1}{\mu} + \frac{s_2}{s_1} \frac{4}{M} \left(1 + \frac{s_2}{s_1} \right) \right].$$

Hieraus ergibt sich unter Verwendung der von WIERL¹⁷ gemessenen Atomabstände $s_1(\text{CC})=1'5 \text{ \AA}$ und $s_2(\text{CN})=1'2 \text{ \AA}$ mit $\omega_5=506 \text{ cm}^{-1}$ der plausible Wert für die Deformationskonstante $2d=0'38 \cdot 10^5$ ¹⁸ und weiters $\omega_3=250 \text{ cm}^{-1}$. Die Existenz einer solchen Linie wäre mit dem Ergebnis von STRONG-WOO⁵ vereinbar und ist schon mehrfach gefordert worden¹⁹. $\Delta\nu=741$ ist dann

¹⁴ R. MECKE, Z. Physik **64** (1930) 173.

¹⁵ E. BARTHOLOMÉ u. I. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 442.

¹⁶ W. H. I. CHILDS u. H. A. JAHN, Z. Physik **104** (1936) 804.

¹⁷ R. WIERL, Ann. Physik **13** (1932) 453.

¹⁸ Vgl. ENGLER u. KOHLRAUSCH (13).

¹⁹ Z. B. S. C. WOO u. R. M. BADGER, Physic. Rev. **39** (1932) 982.

als ihr zweiter Oberton ($3 \times 250 = 750$), der ja im UR aktiv ist²⁰, zu deuten. Allerdings bleibt die von EUCKEN-BERTRAM⁹ festgestellte Schwierigkeit bestehen.

Aus dem vollkommen klaren Fall des Acetonitril¹ läßt sich eine Stütze für unsere Ansicht herleiten. Die dort im RAMAN-effekt beobachtete starke Frequenz bei 380 cm^{-1} gehört zweifellos zur Deformationsschwingung der unsymmetrischen Dreierkette. Rechnet man daraus nach den von LECHNER²¹ angegebenen Formeln die Deformationskonstante, so ergibt sich $2d = 0.35 \cdot 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$, ein Wert, der mit dem von Dicyan errechneten fast genau übereinstimmt. Da Entsprechendes wohl auch für den Übergang Methylacetylen nach Diacetylen gelten dürfte, erscheint uns die Zuordnung von BARTHOLOMÉ-KARWEIL¹⁵ durchaus nicht gesichert, während die Analyse von TIMM-MECKE⁸ an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Die Frequenz $g = 1026$ (1) läßt sich allenfalls als der im RAMAN-Effekt erlaubte erste Oberton von ω_5 deuten. Trotzdem bleiben immer noch Frequenzen übrig, die in dem durch die Auswahlregeln gegebenen Rahmen nicht unterzubringen sind. Insbesondere müßte das Auftreten der von uns gefundenen Linie $\Delta\nu = 250$, wenn sie reell sein sollte, als Durchbrechung jener Regeln angesehen werden. Solche Durchbrechungen wurden bei Beobachtung am flüssigen Zustande häufig festgestellt und zum Beispiel von GLOCKLER-MORRELL²² an Acetylen und Dijodacetylen gefunden. Bei Diacetylen haben TIMM-MECKE⁸ aus der gleichen Erscheinung auf eine schwache Knickung des zunächst als linear betrachteten Moleküles geschlossen. Eine derartige Deformation des Moleküls, die man sich durch die zwischenmolekularen Kräfte hervorgerufen denkt, könnte auch für das Auftreten der nach den Auswahlregeln nur im UR aktiven Frequenz ω_3 im RAMAN-effekt verantwortlich gemacht werden.

Mit Hilfe der angeführten Formeln und Zahlenwerte wurden die Amplitudenverhältnisse der fünf Grundschwingungen von Dicyan gerechnet und maßstabrichtig in Fig. 1 eingetragen.

b) Fumarsäuredinitril.

Dem Dinitril der Fumarsäure kommt als ebenem Molekül die Symmetrie C_{2v} zu; von den 18 möglichen Grundschwingungen

²⁰ G. PLACZEK, Handb. Radiol. IV/2.

²¹ F. LECHNER, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIa) 141 (1932) 291.

²² G. GLOCKLER u. C. E. MORRELL, J. chem. Physics 4 (1936) 15.

sind RAMANaktiv: 1 CH- und 3 Kettensvalenzfrequenzen, 1 CH- und 2 Kettendeformationsfrequenzen, die alle totalsymmetrisch sind, und je 1 zum Symmetriezentrum symmetrische γ -Frequenz der CH-Gruppen und der Kette. Von den beobachteten Frequenzen (siehe Anhang und Fig. 3) lassen sich ohneweiters zuordnen:

$$\begin{aligned} \nu(\text{CH}) &= 3050 \left(\frac{1}{2}\right), \quad \omega_2(\text{CN}) = 2230 (12), \quad \omega_3(\text{C:C}) = 1610 (12), \\ \delta(\text{CH}) &= 1295 (5). \end{aligned}$$

Die γ -Frequenz der Kette dürfte nach der an allen Nitrilen gewonnenen Erfahrung im Frequenzgebiet um 200 cm^{-1} liegen, das uns leider mit der „Festkörperapparatur“ (siehe Anhang), in der die Substanz untersucht wurde, derzeit noch unzugänglich ist. Die beiden Deformationsfrequenzen, der Kette sind nach einer Überslagsrechnung, die wir Herrn DR. BURKARD verdanken, im Gebiet von $400\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten, wobei die höhere Frequenz der antisymmetrischen Schwingung zugehören würde; dementsprechend könnte man $\Delta\nu = 504 (1?)$ und $596 (1)$ deuten, allerdings nicht mit Sicherheit, solange das Frequenzgebiet unter 400 unbekannt ist. Die $\gamma(\text{CH})$ - und die Pulsationschwingung bleiben den beiden Frequenzen $\Delta\nu = 845 (5)$ und $1005 (5)$ zuzuordnen. Auf Grund des Vergleiches mit trans-Dichloräthylen möchte man die höhere Frequenz als der Kette zugehörig bezeichnen.

c) Die Crotonsäurenitrile.

An diesen beiden Substanzen haben wir auch Polarisationsmessungen ausgeführt²³. In Tabelle 4 ist das Ergebnis als Mittel aus je zwei Aufnahmen zusammengestellt. Die erste und die fünfte Spalte enthält die Frequenzen, die zweite und sechste die geschätzten Intensitäten (siehe Anhang). In der dritten und siebenten Spalte sind die ρ -Werte angegeben, in der vierten und achten die in der Polarisationsapparatur gemessenen Intensitäten in Relativwerten. Geklammerten ρ -Werten kommt etwas geringere Zuverlässigkeit zu (zu geringe Intensität, Fälschung durch benachbarte starke Linien, offensichtliche Kornfehler). Die Frequenzen oberhalb Hge—3000 konnten nicht ausgewertet werden (Grünlücke). Die Messungen am trans-Körper waren durch starken Untergrund und das Auftreten einer kräftigen Fluoreszenzbande im Gebiet von etwa Hge—900 bis Hge—2000 sehr erschwert.

Die Nitrile der beiden Crotonsäuren gehören derselben Symmetriegruppe C_s an; alle 24 Grundschwingungen sind RAMAN-

²³ Bezügl. d. Methodik siehe A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) 33 (1936) 368.

aktiv, wobei allerdings nicht bekannt ist, wieweit die entarteten inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppe infolge Koppelung mit dem Molekülrest aufspalten. Doch sei die Methylgruppe der Einfachheit halber als einheitliche Masse betrachtet. Dann sind im Gebiet unter 1700 (also ohne CN-Frequenz und abgesehen von

Tabelle 4.
Crotonsäurenitrile, Polarisationsmessung.

trans				cis			
$\Delta\nu$	I_s	ρ	I	$\Delta\nu$	I_s	ρ	I
182	8b	(0'89)	86	170	10b	(0'59)	140
286	1	(0'64)	17	285	3	0'86	15
396	5	0'61	26	393	3	0'39	11
512	0	(0'44)	11	518	3	0'93	14
549	3	0'61	20	655	0	(0'48)	8
781	3	(0'76)	13	728	2	0'91	9
891	3	0'32	19	888	5	0'15	17
1035	3b!	(0'50)	12	955	1	dp	4
1103	2	0'53	9	1040	3	0'60	7
1168	1	p	4	1100	3	(0'33)	5
1228	4	(0'57)	25	1225	7	0'69	30
1310	8b	(0'32)	34	1365	3	(0'56)	10
1376	4	(0'53)	25	1395	3	(0'91)	11
1442	8	(0'47)	43	1442	6	0'57	26
1632	12	(0'49)	80	1626	12	0'16	100
2220	15	0'28	160	2217	15	0'19	130
2720	2?	—	—	—	—	—	—
2918	10	0'11	49	2920	9	0'14	29
2952	2	dp	24	2957	2	dp	12
3028	2	—	—	3050	6	—	—
3079	3b	—	—	3075	4	—	—

den beiden Frequenzen bei 1400 (CH_3) 8 polarisierte und 4 depolarisierte Linien zu erwarten. Beim cis-Körper ist der Befund (Tabelle 4) mit dieser Erwartung ohneweiteres verträglich; bei trans konnte nur eine sicher und eine vielleicht (?) depolarisierte Linie (182 bzw. 1035) festgestellt werden.

Zur Erleichterung einer Analyse wurden die in Rede stehenden Spektren in Fig. 2 den Beobachtungen an den entsprechenden Crotonsäuren²⁴, sowie den passenden Dichlor- und Di-

²⁴ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIa), 140 (1931) 353.

bromderivaten von Äthylen²⁵ gegenübergestellt. In den Spektren der Chlorderivate sind die UR-Absorptionsmaxima nach WU²⁶) eingetragen (gestrichelte Linien).

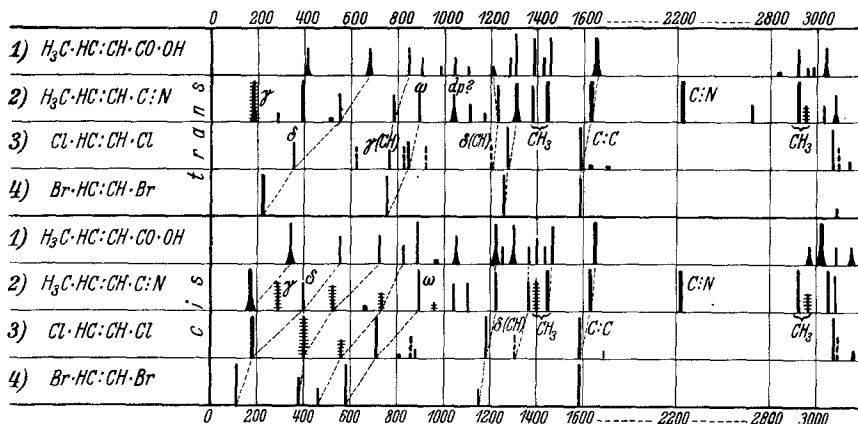


Fig. 2. Zur Analyse der Spektren von trans- und cis-Crotonsäurenitril.

Zunächst lassen sich die Frequenzen bei 2920 und 2950 der Methylgruppe, die Frequenzen über 3000 der CH-Bindung in Methin zuordnen. Ebenso kommen in beiden Fällen (trans und cis) die beiden Frequenzen bei 1400 der CH₃-Gruppe, $\Delta\nu=1228$ und 1310 in trans, bzw. $\Delta\nu=1225$ und 1365 in cis der CH-Gruppe zu. Als Pulsationsschwingung wird $\Delta\nu=891$ in trans, 888 in cis anzusprechen sein. Beim letzteren Molekül müßte auf Grund der Polarisationsmessung $\Delta\nu=518$ und 285 als γ -, hingegen 170 und 393 als Deformationsschwingung (in der Figurenebene) gedeutet werden ($\Delta\nu=170$ ist sicher polarisiert). Im Spektrum des Transkörpers muß $\Delta\nu=182$ als γ -Frequenz aufgefaßt werden. Das würde aber bedeuten, daß der Charakter der tiefen, die Anwesenheit der CN-Gruppe kennzeichnenden Frequenz nicht feststeht, sondern mit der Molekülform geändert wird.

d) Zusammenfassung.

In Fig. 3 sind außer den besprochenen Spektren die Beobachtungsergebnisse an Acryl-, Methacryl- und $\beta\beta$ -Dimethylactylsäurenitril eingetragen. Durch die beige setzte Bezeichnung

²⁵ Bezüglich Chlorderivat: B. TRUMPY, Z. Physik **90** (1934) 133; **98** (1936) 672 und O. PAULSEN, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 123. — Bezüglich Bromderivat: A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIa) **140** (1931) 647.

²⁶ TA YOU WU, Physic. Rev. **46** (1934) 465.

und die Andeutung des Frequenzganges wird die Zuordnung, soweit möglich, auch auf die Spektren 1, 2, 5 ausgedehnt. Bei Acrylsäurenitril steht der Charakter der Frequenz 238, die TIMM-MECKE²⁷⁾ als δ -Schwingung deuten, nicht ohneweiteres fest, solange keine Polarisationsmessung vorliegt. Entsprechendes gilt aber auch für die Spektren Nr. 2 und 5.

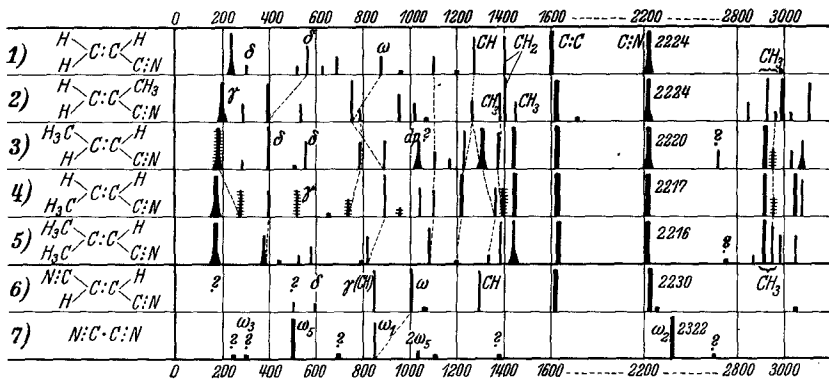


Fig. 3. Die Spektren von ungesättigten Nitrilen.

Für die CN-Frequenz erhalten wir im Mittel (Nr. 1 bis 5) $2220 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Mit den entsprechenden Angaben aus unserer ersten Mitteilung¹⁾ ergibt sich

$\nu(\text{CN})$:	aliphatisch	aromatisch	konjugiert
	2245	2229	2220
Erniedrigung ν {	16		9
	25		

Die höchsten auftretenden Werte für die CN-Frequenz der ungesättigten Nitrile gehen in die tiefsten bei den aromatischen Verbindungen (α -Naphthonitril) beobachteten über.

Anhang.

1. *Acrylsäure-nitril (Vinylecyanür)*. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{C}:\text{N}$. Des Zusammenhanges wegen sei uns gestattet, die Frequenzen des RAMANSPEKTRUMS, das wir schon an anderer Stelle (I) veröffentlichten, nochmals anzuschreiben.

$\Delta\nu = 238$ (7b), 305 (1), 517 (1), 561 (3), 628 (1), 688 (2), 878 (2), 965 (0), 1099 (2), 1205 ($1/2$), 1275 (4), 1406 (4), 1607 (10), 2224 (10b), 2989 (0).

TIMM-MECKE²⁷⁾ geben an: 241 (2), 384 (1), 1289 (1), 1612 (2), 2238 (5), 3036 (3), 3115 (3); davon sind die letzten beiden CH-Valenzfrequenzen eine willkommene Ergänzung unseres im übrigen vollständigeren Spektrums.

²⁷⁾ B. TIMM u. R. MECKE, Z. Physik **97** (1935) 221.

2. *Methacrylsäure-nitril* $\text{H}_2\text{C}:\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}:\text{N} \end{matrix}$. Herstellung: Aus Aceton wurde

durch Cyanhydrinsynthese mit Natriumbisulfit und $\text{K}\cdot\text{CN}$ α -Oxy-isobutyronitril gewonnen und durch Wasserabspaltung mit P_2O_5 in obige Substanz übergeführt. [C. 1898, II. 662; L. HENRY, B. 39 (1906) 1125; H. BUCHERER u. A. GROLEE, D. B. P. Kl. 12, Nr. 141509]. Sdp.₇₆₀ 90–93°; (Lit. Sdp. 90–92°). $n_{\text{D},20} = 1.3961$. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 2337, m. F., $t=14$; Pl. 2338, o. F., $t=9$; Ugd. s., Sp. st., $n=64$.

$\Delta\nu=202$ (10b) (+k, $\pm e$, c, +b, +a); 283 (2) (e); 388 (4) (k, i, f, e, c, +b); 530 (2) (k, e, c); 749 (5) (k, f, e, c); 782 (1) (e, c); 950 (3, dopp.?) (k, e); 1016 (2) (k, e); 1068 (0?) (e); 1266 (2) (k, f, e); 1384 (3) (k, e); 1403 (5) (k, e); 1454 (2) (k, e); 1625 (9) (k, g, f, e); 1716 (00) (e); 2224 (10b) (g, p, o, m, k, i, f, e); 2847 (2) (k); 2927 (9) (g, k, i, e); 2964 (1) (g, k); 2992 (5) (g, k, e); 3030 (1) (g, k); 3111 (4) (g, p, o, k).

Nitrile der Crotonsäuren. $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{HC}:\text{CH}\cdot\text{C}:\text{N}$. Darstellung: Aus Allylchlorid (KAHLBAUM) wurde mit Kupfercyanür (FRAENKEL-LANDAU) durch 4stündiges Kochen unter Rückfluß Vinylacetonitril hergestellt²⁸. Durch Einleiten von trockenem HCl-Gas wurde β -Chlor-n-butyronitril gewonnen. Aus diesem wurde durch Kochen mit Chinolin HCl abgespalten und das Gemisch cis-trans-Crotonsäurenitril erhalten²⁹. Die beiden Formen wurden zunächst durch 6malige fraktionierte Destillation in der Kolonne bei herrschendem Druck getrennt und aufgenommen: Präparate I (Pl. 2385/86 und 2381/83). Da die Spektren viel linienreicher waren als die von HEMPTINNE-WOUTERS² mitgeteilten, hatten wir den Verdacht, noch an einem cis-trans-Gemisch beobachtet zu haben; daher wurde versucht die Trennung zu vervollkommen, indem die fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck und mit längerer Kolonne durchgeführt wurde; die so erhaltenen Präparate II wurden nochmals spektroskopiert. Die Präparate I und II waren charakterisiert durch:

	cis-Form	trans-Form
Präparat I:	Sdp. ₇₂₈ = 106–108°	Sdp. ₇₂₈ = 118–120°
	Lit. Sdp. ₇₇₁ = 108–109°	Lit. Sdp. ₇₇₁ = 121.4–122.4°
Präparat II:	Sdp. ₈₈ = 40–41°	Sdp. ₈₈ = 55.5–56.5°
	$n_{\text{D},20} = 1.4165$ (Lit. 1.4187)	$n_{\text{D},19} = 1.4208$ (Lit. $n_{\text{D},20} = 1.4223$)

Ein irgendwie charakteristischer Unterschied (Intensitätsveränderungen) in den Spektren der Präparate I und II konnte nicht bemerkt werden; die Ergebnisse wurden daher zusammengezogen.

3. *Crotonsäurenitril (trans)* $\text{H}_3\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C}:\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}:\text{N} \end{matrix}$

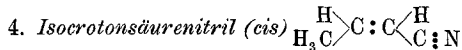
Pl. 2385 u. 2391; m. F., $t=12$; Ugd. m., Sp. st.; Pl. 2386 u. 2393, o. F., $t=8$, Ugd. st., Sp. sst.; $n=59$.

$\Delta\nu=182$ (8b) (+k, $\pm e$, c); 286 (1) (k, +e); 396 (5) (k, f, $\pm e$, c); 512 (0) (e); 549 (3) (e, c); 781 (3) (k, i, f, e, c); 891 (3) (k, e); 1035 (3b) (k, e); 1103 (2) (k, e); 1168 (1) (k, e); 1228 (4) (k, e); 1310 (8b) (k, e); 1376 (4) (k, e); 1442 (8) (k, e); 1632 (12) (k, g, f, e); 2220 (15) (g, p, o, k, i, g, f, e); 2720 (2?) (k); 2918 (10) (g, k, e); 2952 (2) (g, p, k, e); 3028 (2) (g, o, k); 3079 (3b) (g, p, k).

²⁸ RAYMOND BRECKPOT, Bull. Soc. chim. Belgique 39, 462–469.

²⁹ G. HEIM, Bull. Soc. chim. Belgique 40 (1931) 201.

Das von HEMPTINNE-WOUTERS (l. c.), angegebene Spektrum enthält nur die Linien: 1263 (s) [vermutlich unrichtig zugeordnet und als k -3030 zu deuten], 1332 (s), 1468 (s), 1645 (st), 2235 (st), 2928 (st). Wie man sieht, setzt sich dieses Spektrum aus den stärksten der oben angegebenen Linien zusammen, wenn man deren Frequenzen um 22, bzw. 26, 13, 15, 10 cm^{-1} erhöht².



Pl. 2383 u. 2398, m. F., $t=12$; Ugd. m., Sp. st., Pl. 2384 u. 2399, o. F., $t=8$; Ugd. st., Sp. sst.; $n=67$.

$\Delta\nu=170$ (10b) ($\pm k, \pm e, c, +b$); 285 (3) ($k, \pm e$); 393 (3) ($f, \pm e, c, +b$); 518 (3) ($k, \pm e, c$); 655 (0) (k, e); 728 (2) (k, e); 888 (5) (k, g, f, e); 955 (1) (k, e); 1040 (3) (k, e); 1100 (3) (k, e); 1225 (7) (k, f, e); 1365 (3) (k, f, e); 1395 (3) (k, e); 1442 (6) (k, e); 1626 (12) (k, f, e); 2217 (15) ($g, p, o, m, k, i, g, f, e$); 2920 (9) (g, o, k, i, e); 2957 (2) (g, k, e); 3050 (6) (p, o, k, i); 3075 (4) (p, k).

HEMPTINNE-WOUTERS finden: 892 (s), 1240 (s), 1293 (s), (vermutlich unser k -3049 und k -3071), 1456 (s), 1628 (st), 2226 (st), 2817 (s), 2933 (st). Gegenüber den starken Linien unseres Spektrums bestehen wieder die Frequenzunterschiede: $888+4$, $1225+15$, $1442+14$, $1626+2$, $2217+9$, $3920+13$; die nahe an der Hg-Linie liegende Streufrequenz $20126=e-2817$ haben wir nicht gefunden. Ein Teil des Frequenzunterschiedes, nämlich $+5\text{ cm}^{-1}$, gehen darauf zurück, daß die belgischen Autoren für die Erregerlinien Hgk und Hge die Frequenzen 24711, 22943 wir dagegen 24705, 22938 verwenden.

5. β, β -Dimethyl-acrylsäure-nitril (H_3C)₂C : CH · C : N. Herstellung (L. HENRY, C.1898 II 662): Aus Isobutyraldehyd (FRAENKEL-LANDAU) wurde durch Cyanhydrinsynthese α -Oxyisovaleronitril gewonnen und aus diesem mit P_2O_5 durch Wasserabspaltung unter starker Kühlung (zur Herabsetzung der Harzbildung) und bei vermindertem Druck das Nitril. 5malige Destillation, darunter 4mal bei vermindertem Druck. Sdp.₇₂₉ $138^{\circ}8-140^{\circ}8$ (Lit. Sdp.₇₆₀ $140-142^{\circ}$) $n_{\text{D}}^{20} = 1.4322$. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 2350, m. F., $t=14$; Pl. 2351, o. F., $t=9$. Ugd. s., Sp. st., $n=62$.

$\Delta\nu=168$ (9b) ($\pm k, \pm e, c$); 377 (3b) (f, e, c); 446 (0) (e, c); 524 (1) (k, e, c); 575 (2) (k, e, c); 796 (0) (k, e); 818 (3) (k, i, e, c); 1081 (4) (k, i, e); 1199 (0) (k, e); 1332 (1) (k, e); 1382 (5) (k, e); 1442 (5b) (k, e); 1637 (12) (k, g, f, e); 2216 (12) ($g, p, o, m, k, i, g, f, e$); 2752 ($1/2$?) (k); 2870 (1) (k, e); 2915 (8) (g, k, i, e); 2950 (4) (g, k, e); 2983 (3) (g, p, k); 3048 (3) (g, o, k).

6. Dinitril der Fumarsäure. $\text{N} : \text{C} \cdot \text{HC} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{N}$ (trans). Herstellung: Fumarsäure-diaethylester wurde mit NH_3 in das Säureamid übergeführt und aus diesem durch Wasserabspaltung mit P_2O_5 im Stickstoffstrom das Nitril gewonnen. (Lit. L. McMASTER, F. B. LANGBECK, C 1918 II 702). Schmp. 96° (Lit. 96°). Die Substanz sublimiert bei $70-90^{\circ}$ in schönen feinen Nadeln. Wird sie im Stickstoffstrom langsam auf 120° (Luftbadtemperatur) erhitzt, dann scheiden sich beim Erkalten aus der Schmelze spießförmige Kristalle ab, die aber den gleichen Schmp. und das gleiche Ramanspektrum besitzen. Ob Polymorphie vorliegt, können wir nicht entscheiden. Bisherige Beobachtung: Keine. 4 Aufnahmen in der „Festkörper-Apparatur“³⁰ (jedoch mit mittlerer ZEISS-Kamera).

³⁰ H. CONRAD-BILLROTH, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. W. REITZ, Z. Elektrochem. 43 (1937) 292.

$\Delta\nu = 504$ (1?) (e); 596 (1) (e); 845 (5) (f, e); 1003 (5) (f, e); 1066 (0) (e); 1295 (5) (f, e); 1610 (12) (g, f, e); 2230 (12) (g, f, e); 2257 (00) (e); 3050 ($\frac{1}{2}$) (e).

Mit Ausnahme der ersten, mit Fragezeichen versehenen Linie sind alle Linien auf zwei Aufnahmen vorhanden. Der Frequenzbereich unter 400 cm^{-1} fehlt auf diesen Platten.

7. *Dicyan N \ddot{C} :C:C \ddot{N}* . Darstellung aus Mercuri-cyanid durch Erhitzen: zur völligen Entfernung von Wasser wurde mehrere Stunden allmählich bis 300° unter Evacuierung erwärmt. Bei $400\text{--}500^\circ$ Abspaltung von Dicyan (Lit. I. W. TERWEN, Z. physik. Chem. **91** (1916) 469). Das Gas wurde noch über P_2O_5 geleitet und 4mal in der Tiefsiede-Apparatur destilliert. $\text{Sdp}_{735} = -19.7$ bis -20° , $\text{Sdp}_{760} = -20.5$ bis -20.8° (Lit. $\text{Sdp.} -20.7^\circ$). Aufnahme an der unter Druck verflüssigten Substanz. Bisherige Beobachtung: PETRIKALN-HOCHBERG (log. cit.). Pl.-Nr. 2406, m. F., Sp. 0'06, t=12; Pl. 2407, m. F., Sp. 0'04, t=24; Ugd. m., Sp. st., Pl. 2408, o. F., Sp. 0'06, t=8; Ugd. s. st., Sp. s. st.; n=29.

$\Delta\nu = 250$ ($\frac{1}{2}$?) (e); 304 (00?) (e); 506 (9) (k, i, g, f, $\pm e$, c); 696 (0??) (e); 848 (4) (k, i, f, e); 1026 (1) (k, e); 1102 ($\frac{1}{2}$) (e); 1386 (0?) (e); 2322 (15) (q, p, o, m, k, i, g, f, e); 2696 (00?) (k).

Die mit Fragezeichen versehenen Linien sind an der Grenze der Erkennbarkeit und daher bezüglich Realität und Frequenzwert unsicher.