

Studien zum Ramaneffekt

LXV. Verschiedene organische Substanzen

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ und R. SEKA

korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

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

Mit einer Figur im Text

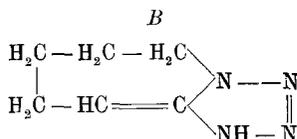
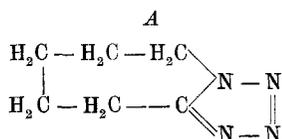
(Eingegangen am 23. 2. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 25. 2. 1937)

Im Laufe der Jahre haben sich Gelegenheitsbeobachtungen angesammelt, deren Objekte in keines der behandelten Themen hineinpaßten und die daher unveröffentlicht liegen blieben. Obwohl mehrere dieser Substanzen mittlerweile von anderer Seite bearbeitet wurden, glauben wir doch, daß die Mitteilung des gewonnenen Zahlenmaterials von einigem Interesse ist, zumal nicht in allen Fällen Übereinstimmung in den Angaben vorhanden ist. Im Anhang sind die Ramanspektren der folgenden Substanzen zusammengestellt: 1. und 2. Quecksilber-Diäthyl und -Diphenyl (letzteres als HCCl_3 -Lösung; unvollständiges Ergebnis); 3. Weinsäure-Diäthylester; 4. Bernsteinsäurechlorid; 5. und 6. α - und β -Picolin; 7. Cardiazol; 8. Acetolacetat; 9. Hydracetyl-aceton; 10. Dimethylacetylen; 11. Benzochinon (unvollständiges Ergebnis); 12. Amylen; 13. Crotonsäure-Isoamylester; 14. Undecylensäure-Methylester; 15. Ölsäure-Äthylester; 16. α -Terpineol; 17. 1-Äthoxy-cyclohexen-2; 18. *o*-Dibromcyclohexan. Neuebeobachtungen sind die Nummern 4, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 17, 18.

Diskussion.

Einige dieser Ergebnisse scheinen uns wegen ihrer Problematik einer näheren Diskussion wert.

A. Pentamethylen-tetrazol (Cardiazol) (Anhang Nr. 7). Obwohl dieses Molekül einen ungesättigten Stickstoff-Fünfring (*A*) besitzt, ist im normalen Frequenzgebiete der Doppelbindungen (1580 bis 1680) keine Linie vorhanden; doch ist die Frequenz



$\Delta\nu=1523$ (4) weder als CH-Deformationsfrequenz noch als Frequenz einer gesättigten offenen oder geschlossenen Kette erklärbar und muß daher als Wirkung von vorhandenen Doppelbindungen gedeutet werden. Es ist dies ein weiteres¹ Beispiel dafür, wie sehr die Höhe von Doppelbindungsfrequenzen durch Ringspannung herabgedrückt wird. Aus dem Fehlen einer Frequenz um 1650 ergibt sich weiters, daß die „Enol-Form“ B, wenn überhaupt, nur in einem für diese Beobachtung unmerklichen Prozentsatz vorhanden ist. Die stärkste Linie im Spektrum [$\Delta\nu=672$ (8)] ist vermutlich der Pulsationsschwingung des Siebeneringes zuzuschreiben; in Cycloheptan wurde sie bei $\Delta\nu=729$ gefunden²; die Orthosubstitution sollte sie erniedrigen.

B. Hydracetyl-aceton (Anhang Nr. 9).

Das Spektrum von Hydracetyl-aceton ist als zweites in Fig. 1 eingetragen. Es weist außer einer fast normalen Keton-

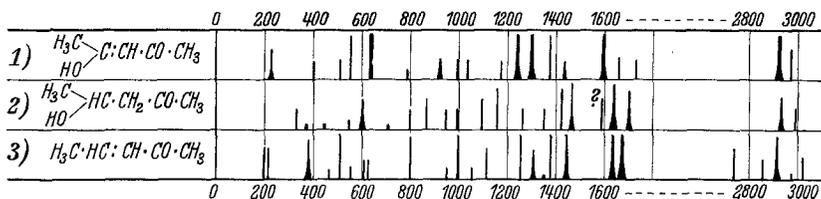
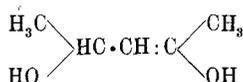


Fig. 1. 1. Enolform von Acetyl-aceton; 2. Hydracetyl-aceton; 3. Äthyliden-aceton.

C:O-Frequenz [1701 (4) eine starke C:C-Frequenz [1636 (8)] auf; es scheint also, als ob — vielleicht unter der Einwirkung des Hg-Lichtes (bei Belichtung o. F. tritt sogar Zersetzung ein) — sich eine ungesättigte Substanz bildet. Bei Oxydation würde z. B. das zur Enolisierung befähigte Acetylacetone (Spektrum 1), bei Wasserabspaltung Äthyliden-aceton (Spektrum 2 in Fig. 1) entstehen. Der Vergleich der Spektren zeigt sofort, daß beides nicht in Frage kommt, da die für die Konfiguration C:C:C:O typische Erniedrigung der C:O-Frequenz in Spektrum 2 nicht auftritt. Dagegen wäre Spektrum 2 vereinbar mit der Annahme, daß neben der Normalform des Hydracetyl-acetons noch eine enolisierte Form



¹ K. W. F. KOHLRAUSCH u. R. SEKA, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 729.

² E. CANALS, M. GODCHOT u. G. CAUQUIL, C. R. Acad. Sci. Paris **194** (1932) 1574.

vorhanden sei. Die zugehörige C:C-Frequenz wäre dabei gegenüber dem Wert in der Gruppe C·CH:CH·C (~ 1670) durch die Wirkung der OH-Gruppe um $14-30\text{ cm}^{-1}$ erniedrigt zu erwarten³; dies ließe sich also mit dem beobachteten Wert 1636 in Einklang bringen.

C. *Bernsteinsäurechlorid* (Anhang Nr. 4). Für diese Substanz kommen nach ihrem chemischen Verhalten zu schließen zwei Strukturformeln in Betracht, die symmetrische Form I und die unsymmetrische II.



Da das Spektrum die für die Konfiguration R·CO·Cl überaus charakteristischen Linien 442 (12*b*), 685 (7), 1398 (6*b*), 1777 (6*b*) [oder 1808 (4*b*)?] in großer Stärke aufweist — die analogen Linien in Propionylechlorid⁴ sind 430 (12*b*), 688 (7), 1403 (3), 1786 (3*b*) —, so ist nicht daran zu zweifeln, daß das Molekül überwiegend in Form I vorhanden ist.

Das Auftreten einer zweiten hohen C:O-Frequenz (1808) könnte darauf zurückgeführt werden, daß das Molekül zwei CO-Gruppen enthält, also zwei CO-Frequenzen aufweisen sollte; doch sind diese beiden CO-Gruppen so schwach gekoppelt, daß sie sich aller Voraussicht nach gegenseitig nicht mehr beeinflussen und dieselbe Frequenz geben. Auch die „freie Drehbarkeit“, die verschiedene Raumformen des Moleküles ermöglicht, könnte herangezogen werden. Größere Wahrscheinlichkeit hat aber die Zurückführung der zweiten CO-Frequenz auf das Vorhandensein der Molekülform II, in der, ähnlich wie in der Oxyllactonform, der Maleinsäureester⁵ (C:O-Frequenzen: Normalform 1727, Ringform 1843) ebenfalls eine kräftige Erhöhung der C:O-Frequenz gegenüber dem Normalwert eintreten wird.

Unerklärt bleibt die Linie bei 1600 (3*b*), die auf die Existenz geringer Mengen einer ungesättigten Verbindung schließen läßt.

³ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **67** (1934) 1465.

⁴ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 373.

⁵ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II a) **140** (1931) 353.

D. *Benzochinon* (Anhang 11). Für das Dipolmoment des p-Chinons wurden von HAMMICK-HAMPSON-JENKINS⁶ in den Lösungsmitteln Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Hexan die Werte 0'65, 0'68, 0'66 D gefunden; doch wurde offen gelassen, ob $\mu \neq 0$ auf die Abweichung von der ebenen Form, auf Lösungsmittelleffekte oder ungewöhnlich hohe Atompolarisation zurückzuführen sei.

Für die (im Modell un stabile) ebene Form des Moleküles



wären nach den Auswahlregeln von den 8 Valenz- (ν) und den 5 ebenen Deformationsschwingungen (δ) der Kette nur ramanaktiv: $\delta(p)$, $\delta(dp)$, $\delta(dp)$, ν (Pulsation, p), ν (C:C, p), ν (C:C, dp), ν (C:O, p). Für eine eingehendere Analyse ist die Sicherheit des unter sehr erschwerenden Umständen (Färbigkeit, Lichtempfindlichkeit, geringe Löslichkeit der Substanz) gewonnenen Spektrums zu gering. Es sei nur darauf verwiesen, daß die stärkste der gefundenen Linien bei 1674 liegt, also gerade dort, wo nach unseren Untersuchungen⁷ an den Dihydrobenzolen die $\Delta^1, 4$ -Form die C:C-Frequenz (1676) aufweist.

E. *Dimethyl-acetylen* (Anhang Nr. 10) $H_3C \cdot C : C \cdot CH_3$.

Tabelle 1. Ramanspektren von Dimethyl-acetylen.

Nr.	Gl. D.	Gr.	K. P. S.	Nr.	Gl. D.	Gr.	K. P. S.
1	—	—	144 (2?)	15	1379 (5b)	1383 (st)	1380 (7)
2	213 (1b)	212 (s., b)	209 (2b)	16	1447 (4b)	1441 (s)	1446 (2b)
3	—	351 (s)	—	17		1455 (s)	
4	374 (5b)	375 (st)	371 (10)	18	—	—	[2114 (3)]
5	400 (00)	—	—	19	2179 (1)	—	—
6	—	—	508 (0)	20	2201 (1)	—	—
7	687 (3b)	695 (s)	692 (3)	21	2235 (6)	2238 (st)	2233 (8)
8	697 (4)			22	2280 (1)	—	—
9	774 (4)	773 (ss)	767 (1/2)	23	2313 (6)	2316 (m)	2311 (5)
10*	789 (3)	—	—	24	2737 (3)	—	2737 (2)
11	—	—	834 (1/2)	25	2862 (4)	2862 (m)	2860 (4b)
12	—	971 (s)	—	26	2920 (7)	2923 (s. st)	2918 (12b)
13	1029 (3)	—	1025 (0)	27	2961 (4b)	2961 (ss)	2958 (5b)
14	1243 (0)	—	—	28	—	2996 (s)	—

* In Fig. 2 der Arbeit von Gl. D. mit 779 angegeben!

⁶ D. L. HAMMICK, G. C. HAMPSON u. G. I. JENKINS, Nature **136** (1935) 990.

⁷ K. W. F. KOHLRAUSCH u. R. SEKA, Ber. dtsh. chem. Ges. **68** (1935) 528.

Die Ergebnisse der bisher vorliegenden Beobachtungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Gl. D. . . . GLOCKLER-DAVIS⁸, Gr. . . . GRÉDY⁹, K. P. S. siehe Anhang. Die Übereinstimmung ist nicht sehr befriedigend. Verwiesen sei auf die Intensitätsverschiedenheiten bei den Linien 7, 8, 9, 10, 13, 27. Ferner darauf, daß unsere Aufnahmen eine Linie (Nr. 18) mehr im Frequenzgebiet der Dreifachbindung zeigen, was aber vermutlich auf eine Verunreinigung durch Aethylacetylen zurückzuführen ist. Die Linien 19, 20, 22 werden von Gl. D. als Rotations-Schwingungsfrequenzen angesehen.

Bei GLOCKLER-DAVIS findet man eine Diskussion ihrer Versuchsergebnisse; diese ist in vieler Beziehung unrichtig (Nichtbeachtung der Auswahlregeln, zum Teil unmögliche Schwingungsformen etc.) und vor allem deshalb irreführend, weil sie den Eindruck erweckt, als ob man es mit einem gelösten Problem zu tun habe. Davon ist man aber weit entfernt, worauf übrigens schon TIMM-MECKE¹⁰ gelegentlich hingewiesen haben.

Faßt man das Molekül als linear in bezug auf die C-C-Kette und als spiegelsymmetrisch in bezug auf die Stellung der Methylgruppen auf, dann besitzt es die Symmetrie D_{3h} . Die Aufteilung der Schwingungsformen auf die Symmetrieklassen und die Auswahlregeln sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Darin gehören die Frequenzen ω_1, ω_2 zu den beiden entarteten Deformationen-, $\omega_3, \omega_4, \omega_5$ zu den Valenzschwingungen der C-C-Kette; γ, δ, ν zu Deformations- bzw. Valenzschwingungen der CH-Bindungen. Die Symmetrieachse C_3 ist als z -Achse gewählt.

Tabelle 2. Auswahlregeln.

C_3^e	σ_x	σ_z	Dimethylacetylen; Punktgruppe D_{3h}				
s	s	s	A_1'	p ia	ω_4 ω_5	δ_1 ν_1	
s	s	as	A_1''	v M_2	ω_3	δ_1 ν_1	
s	as	s	A_2'	v ia	—	—	
s	as	as	A_2''	v ia	—	γ_1	
e	e	s	C'	δp M_1	ω_1	γ_2 δ_2 ν_2	
e	e	as	C''	δp ia	ω_2	γ_2 δ_2 ν_2	
Symmetrie			Typus	Auswahl	Kette	CH	

⁸ G. GLOCKLER u. H. M. DAVIS, J. chem. Physics 2 (1934) 881.⁹ B. GRÉDY, Thèses, Paris 1935.¹⁰ B. TIMM u. R. MECKE, Z. Physik 94 (1935) 1 (Anmerkung auf p. 9/10).

Es gibt nur 5 Kettenfrequenzen und nicht 7, wie die allerdings nicht ganz verständlichen Schwingungsbilder bei Gl. D. anzudeuten scheinen. Insbesondere kann ein Molekül dieser Form nur eine C:C-Frequenz aufweisen, während Gl. D. ihrer zwei erklären zu können glauben. Mit Hilfe der von LECHNER¹¹ angegebenen Valenzkraftformeln kann man das die Kettenfrequenzen betreffende Erwartungsspektrum überschlagsweise angeben:

Mit $f(\text{C}\cdot\text{C})=4\cdot3\cdot10^5$, $F(\text{C}:\text{C})=16\cdot4\cdot10^5$ (vgl. S. R. E. p. 154), $d=f/10$ (bzw. $f/20$), $m(\text{CH}_3)=15$, $m(\text{C})=12$ erhält man (geklammerte Werte für $d=f/20$)

$\omega_1(dp)$	$\omega_2(dp)$	$\omega_3(v)$	$\omega_4(p)$	$\omega_5(p)$
330 (235)	770 (550)	1050	650	2310

Ferner kann man aus den Erfahrungen¹² an Molekülen der Form $\text{X}\cdot\text{CH}_3$ wenigstens beiläufige Erwartungswerte für die CH-Frequenzen angeben:

$\nu_1 \sim 2950$; $\nu_2 \sim 3000$; $\delta_1 \sim 1400$; $\delta_2 \sim 1440$; $\gamma_2 \sim 800 \rightarrow 1000$; γ_1 dürfte wegen der „freien Drehbarkeit“ der Methylgruppen vermutlich nahe bei Null liegen.

Vergleicht man die Erwartung mit den Angaben der Tabelle 1, so könnte man etwa folgende Zuordnung treffen:

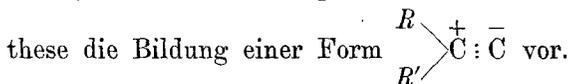
Nr. 9 $\sim \omega_2$	Nr. 15 $\sim \delta_1$	Nr. 26 $\sim \nu_1$
Nr. 7/8 $\sim \omega_4$	Nr. 16 $\sim \delta_2$	Nr. 27 $\sim \nu_2$
Nr. 21 [oder 23] $\sim \omega_5$	Nr. 17 $\sim \delta_2$	Nr. 25 $\sim \nu_2$

Damit wären mit Ausnahme von ω_1 , γ_2 , γ_2 alle ramanaktiven Schwingungen untergebracht; ω_1 der Linie Nr. 4 zuzuordnen, erscheint deshalb mißlich, weil ω_1 für eine nicht mit H-Atomen versehene Kette ($D_{\infty h}$) verboten wäre und es unwahrscheinlich ist, daß die Anwesenheit der H-Atome eine so starke Aktivität bewirken kann, daß eine Linie mit der relativen Intensität 12 entsteht. Wie dem auch ist, jedenfalls sind von 17 gesicherten Linien (die ungesicherten Nr. 1, 3, 5, 6, 12, 14, 18, 28 und die angeblichen „Rotationslinien“ Nr. 19, 20, 22 wurden nicht mitgezählt) nur 12 erklärbar. Insbesondere ist mit nur einer Molekülform das Auftreten von zwei oder mehr C:C-Frequenzen nicht zu verstehen. Diese Mehrfachheit der C:C-Frequenzen ist ja auch bei den Acetylderivaten nicht auf den speziellen Fall des Di-

¹¹ F. LECHNER, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II a) 141 (1932) 633.

¹² K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 340.

methyl-acetylen beschränkt, sondern, wie in der sorgfältigen Arbeit⁹ GRÉDYS gezeigt wird, eine bei den meisten Substanzen $R \cdot C : C \cdot R'$ mit nicht verzweigter Seitenkette anzutreffende Anomalie; Frl. GRÉDY schlägt zu ihrer Erklärung als Arbeitshypothese die Bildung einer Form



Anhang.

1. *Quecksilber-Diäthyl* $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Pl.-Nr. 496, m. F., $t=10$; Pl.-Nr. 497, o. F., $t=2$, dann abgebrochen wegen Trübung der Substanz. Die Aufnahme m. F. (am 10. VIII. 1931) gab ein sehr starkes Streuspektrum mit 23 Linien.

$\Delta\nu=151$ (1) (*e*); 211 (1) (*e*); 258 (4*b*) ($\pm e$); 483 (15*b*) (*k, g, f, \pm e, \pm c*); 1008 (3*b*) (*e*); 1179 (10) (*k, g, f, e*); 1366 (1) (*e*); 1416 (3) (*e*); 1452 (3) (*e*); 2864 (2) (*k, e*); 2900 (3) (*k, e*); 2928 (3) (*k\ell, e*).

PAI¹³ hat 1935 ein Spektrum dieser Substanz veröffentlicht, das außer den oben angegebenen Linien noch die Frequenzen 329 (0), 562 (0), 633 (0), 958 (1), 1055 (2) enthält; trotz starker Exposition haben wir dieselben nicht erhalten.

2. *Quecksilber-Diphenyl* $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Lösung in Chloroform. Pl.-Nr. 499 (13. VIII. 1931), m. F., $t=14$. Außer den zu CHCl_3 gehörigen Linien fanden wir nur:

$\Delta\nu=148$ (5), 208 (5), 998 (4), 1570 (1).

DONZELOT-CHAIX¹⁴ geben an: $\Delta\nu=158, 210, 651, 704, 998$ (m. st.), 1024, 1574 (m. st.), 3049.

3. *d-Weinsäure-Diäthylester* $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{HO})\text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$; hergestellt von A. PONGRATZ aus dem Silbersalz der Weinsäure plus Jodäthyl. Pl.-Nr. 506 (22. IX. 1931), m. F., $t=19$; Ugd. m., Sp. m.

$\Delta\nu=372$ (1) (*e, c*); 490 (1) (*e, c*); 606 (1) (*e, c*); 860 (3) (*e*); 979 (1) (*e*); 1022 (1) (*e*); 1105 (0*b*) (*e*); 1274 (1*b*) (*e*); 1390 (1) (*e*); 1445 (3) (*e*); 1737 (2) (*e*); 2931 (1) (*e*); 2977 (1) (*e*).

PEYCHÈS¹⁵ findet: 298 (*s*), 366 (*m*), 496 (*s*), 601 (*m*), 709 (*s*), 830 (*ss*), 866 (*ss*), 890 (*s*), 929 (*ss*), 985 (*m*), 1025 (*m*), 1099—1115 (*m*), 1275—1298 (*m*), 1400 (*s*), 1455 (*ss*), 1748 (*st*).

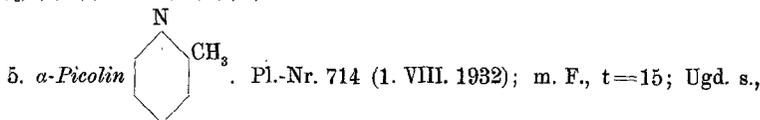
4. *Bernsteinsäurechlorid* (Succinylchlorid) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$. Pl.-Nr. 617, m. F., $t=10$; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 618, o. F., Sp. 0'04, $t=8$; Ugd. m., Sp. s. (16. II. 1932). Die Substanz ist gelbstichig und absorbiert im blauen Spektralteil; $n=34$.

¹³ N. G. PAI, Proc. Roy. Soc. **149** (1935) 29.

¹⁴ P. DONZELOT u. M. CHAIX, C. R. Acad. Sci. Paris **201** (1935) 501.

¹⁵ J. PEYCHÈS, Bull. soc. chim. France **2** (1935) 2195.

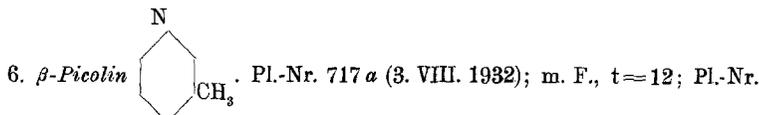
$\Delta\nu = 232$ (5b) ($\pm e, e$); 251 (4b) (e); 442 (12b) (k, f, $\pm e$; c, +b, +a); 576 ($\frac{1}{2}b$) (e); 685 (7) (k, f, e); 804 (2) (f, e); 1050 (4) (f, e); 1102 ($\frac{1}{2}$) (e); 1179 (1) (e); 1217 (3) (e); 1398 (6b) (k, f, e); 1600 (3b) (e); 1777 (6b) (e); 1808 (4b) (e); 2865 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 2929 (6b) (k, e).



Sp. st., $n = 26$.

$\Delta\nu = 208$ (7b) ($\pm e, e$); 358 ($\frac{1}{2}a$) (e, e); 548 (5) (e, e); 626 (3) (e, e); 804 (7) (e, e); 994 (8) (g, f, e); 1027 ($\frac{1}{2}$) (e); 1050 (7) (e); 1100 (2) (e); 1143 (1) (e); 1226 (5) (e); 1283 (2) (e); 1368 (4) (e); 1421 ($\frac{1}{2}b$) (e); 1564 (4) (e); 1586 (5) (e); 2918 (4) (e); 3049 (6) (e, Hg).

Mit den Ergebnissen von ÔKUBO-HAMADA¹⁶ stimmen unsere Messungen schlecht, mit denen von BONINO-MANZONI¹⁷ und von JATKAR¹⁸ recht gut überein.



717b, o. F., $t = 8\frac{1}{2}$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 66$.

$\Delta\nu = 207$ (6sb) ($\pm e, e$); 287 (2) ($\pm e, e$); 512 (1) (e); 540 (4) (k, f, e); 554 (4) (k, e, e); 625 (3) (e, e); 670 (3) (k, e, c); 718 (6) (k, i, e, c); 800 (6) (k, f, $\pm e, e$); 996 (8) (k, f, $\pm e$); 1041 (6) (k, e); 1095 (1) (k, e); 1156 (0) (k, e); 1185 (2) (k, e); 1218 (4) (k, i, e); 1261 (4) (k, e); 1279 (1) (e); 1326 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1372 (4) (k, e); 1569 (4) (k, e); 1588 (4) (e); 2859 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 2918 (6) (g, p, k, e); 2972 ($\frac{1}{2}$) (k); 3050 (6 dopp.) (g, p, o, k, e).

Mit den Beobachtungen von BONINO-MANZONI stimmen unsere Ergebnisse wenig, mit denen von JATKAR gut überein.

7. *Cardiazol (Pentamethylen-Tetrazol)* $C_6H_{10}N_4$ [Strukturformel siehe Text]. Das Präparat wurde von der Firma KNOLL A. G. Ludwigshafen freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ihr an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen werden soll. Es wurden vier Aufnahmen gemacht: Für die ersten zwei wurde die Substanz zweimal im Hochvakuum destilliert; Sdp._{0.04} 140–150° Luftbadtemperatur; Schmp. 58–59° (Lit. 58°, 59–60°). Nach der zweiten Destillation wurde sie bei 12 mm Vakuum in das angesetzte Ramanrohr geschmolzen und dieses abgeschmolzen. Für die beiden nächsten Aufnahmen wurde zuerst im Hochvakuum, hierauf im Wasservakuum (17 mm) destilliert und die Substanz in H_2 -Atmosphäre in das Ramanrohr geschmolzen und dieses abgeschmolzen. Pl.-Nr. 2146, m. F., Sp. 0'06, $t = 14$; Pl.-Nr. 2147, o. F., Sp. 0'04, $t = 32$; Pl.-Nr. 2153, m. F., Sp. 0'06, $t = 18$; Pl. 2154, o. F., Sp. 0'04, $t = 24$ St. Die Aufnahmetemperatur war stets 63°. Der Untergrund bei den Aufnahmen m. F. mittel, bei o. F. stark; Pl. 2154 war wegen dieses überstarken Untergrundes fast unbrauchbar. $n = 55$.

¹⁶ J. ÔKUBO u. H. HAMADA, Sc. Rep. Tohoku Univ. 18 (1929) 601.

¹⁷ G. B. BONINO, R. MANZONI-ANSIDEI, Akad. Bologna IX/1 (1933/34).

¹⁸ S. K. K. JATKAR, Indian J. Physics 10 (1936) 23.

$\Delta\nu = 163$ (5) ($\pm e, c$); 235 (3) (e, c); 266 ($1/2$) (e, c); 343 (2) ($\pm e, c$); 384 (2) ($\pm e, c$); 440 ($1/2$) (e, c); 481 (1) (e, c); 624 (1 *b*) (k, e, c); 672 (8) (k, e); 800 (2) (k, f, e, c); 894 (1) (k, e); 963 ($1/2$) (e); 990 ($1/2$) (e); 1025 (3) (k, e); 1073 (3) (k, e); 1093 (3) (e); 1185 (1) (e); 1243 (2) (e); 1269 (2) (e); 1302 (3) (k, e); 1338 (2) (e); 1367 (3) (e); 1437 (6 *b*) (e); 1469 (1) (e); 1523 (4) (e); 2908 (2) (e); 2949 (3 *b*) (g, e); 2990 (1) (g, p, e).

Diskussion siehe Text.

8. *Acetolacetat* $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Darstellung durch A. PONGRATZ aus Chloraceton mit Kaliumacetat; zweimalige Fraktionierung in der Kolonne. Sdp.₁₀ 61°5–63°5° (Lit. Sdp.₁₁ 63–65°). Pl.-Nr. 1569, m. F., $t=14$; Pl.-Nr. 1572, o. F., $t=9$, im Blau wegen Ugd. unbrauchbar; $n=32$.

$\Delta\nu = 345$ ($1/2$) (e, c); 456 ($1/2$) (e, c); 586 (2) (e, c); 603 (2) (k, e); 809 (3) (k, f, e, c); 883 (2) (e); 968 (1) (k, e); 1060 ($1/2$) (e); 1172 ($1/2$) (e); 1229 ($1/2$) (e); 1280 (1) (e); 1368 (2) (e); 1422 (4 *b*) (k, e); 1443 (2) (e); 1611 (0?) (e); 1733 ± 9 (3 *b*) (e); 2936 (4 *b*) (g, p, o, e); 2986 (0) (p, e).

9. *Hydracetyl-aceton* (Pentanol-4, on-2) $\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{HC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Herge-

stellt von A. PONGRATZ aus Aceton und Acetaldehyd (CLAISEN, A. 306, 324, 1899) bei -12° . Reinigung durch dreimalige Destillation. Sdp.₁₀ 65°4–66°2°; Sdp.₇₆₀ 175°0 bis 175°8° (Lit. 176–177°). Bei Belichtung o. F. tritt Zersetzung ein; Pl.-Nr. 1488, m. F., $t=14$; Ugd. st., Sp. m.; $n=22$.

$\Delta\nu = 324$ (2) (e); 363 ($1/2$) (e); 445 ($1/2$) (e); 543 (1) (e); 601 (3 *b*) (e); 711 ($1/2$) (e); 798 (2) (e); 865 (3) (e); 944 (2) (e); 992 (2) (e); 1095 (3) (e); 1157 (4) (e); 1260 (2) (e); 1350 (2) (e); 1420 (4) (e); 1461 (5 *b*) (e); 1587 (3) ($e?$) [1587 (e) = 1644 (f)!]; 1636 (8 *b*) (e); 1701 (4 *b*) (e); 2926 (3 *b*) (e); 2990 (2) (e).

Diskussion siehe Text.

10. *Dimethyl-acetylen* (Butin 2) $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_3$. Darstellung durch W. STOCAMAIR aus Pseudobutylenbromid (KAHLBAUM) durch Einwirkung der sechsfachen Menge alkalischer Kalilauge; dreimalige Destillation, davon einmal in der Kolonne; Sdp.₇₆₀ 26°8–27°7° (Lit. 27°2–27°6°); Pl.-Nr. 1815 (2. VIII. 1935), m. F., $t=14$; Pl. 1516, o. F., $t=9$; Ugd. m., Sp. st., $n=44$.

$\Delta\nu = 209$ (2 *b*) (e, c); 371 (10) ($g, f, \pm e, \mp b$); 508 (0) (e, c); 692 (3) (k, e); 767 ($1/2$) (k, e, c); 834 ($1/2$) (e); 1025 (0) (e); 1380 (7) (k, i, f, e); 1446 (2 *b*) (k, e); 2114 (3) (k, e); 2233 (8) (k, i, e); 2311 (5) (k, i, e); 2737 (2) (*k*); 2860 (4 *b*) (k, i, e); 2918 (12 *b*) (g, k, i); 2958 (5 *b*) (g, k, i, e).

Diskussion siehe Text.

11. *Benzochinon* $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$. Ein sehr reines Präparat wurde von

Herrn A. WASSERMANN (London), auf dessen Veranlassung hin diese Untersuchung durchgeführt wurde, zur Verfügung gestellt; es wurde vor der Aufnahme mehrfach sublimiert. Da die goldgelbe Substanz sich im geschmolzenen Zustand bei Belichtung nach dunkelbraun verfärbt, wurden Lösungen in heißem (70°) CCl_4 untersucht, wobei als Erregerlinie H γ diente und mit Grünfilter und rotempfindlicher Superpanplatte gearbeitet wurde. Überdies wurde die Substanz mehrfach,

schließlich in 29 Stunden Exposition 11mal gewechselt, um der eintretenden Verfärbung zu begegnen.

Aus den Aufnahmen auf Pl.-Nr. 1579 (22. IX. 1934), 1582, 1589, 1714, 1928 (23. XII. 1935) wurde ein Ramanspektrum abgeleitet, das bestimmt unvollständig und wahrscheinlich unsicher ist.

$\Delta\nu=90$ (8), 538 (1), 609 (1), 1178 (0?), 1674 (4), 1788 (1?), 3058 (3).

Völlig gesichert dürften nur 1674 und 3058 sein.

Diskussion im Text.

12. *Amylen*, angeblich 1,2-Methyl-äthyl-äthylen $H_3C \cdot HC : CH \cdot C_2H_5$ (FRAENKEL-LANDAÜ). Dreimalige Destillation über eine 20-stufige Kolonne. Sdp.₇₆₀ 36'2 bis 36'3° (Lit. 36°). Pl.-Nr. 1802 (18. VII. 1935), m. F., t=14; Pl.-Nr. 1803, o. F., t=9; Ugd. s., Sp. st.; n=57.

$\Delta\nu=388$ (2) (e, c); 410 (1) (k, e); 443 (2) (k, e); 484 (3) (k, e, c); 524 (3) (k, e, c); 764 (5) (k, g, f, e, c); 796 (1) (k, e); 858 (2b) (k, e); 957 (3b) (k, e); 1024 (2) (k, e); 1058 (2) (k, e); 1240 (2) (k, e); 1288 (3) (k, e); 1306 (4) (k, e); 1334 (4) (k, e); 1379 (5) (k, e); 1447 (7b) (k, e); 1652 (4) (e); 1671 (8) (e); 2852 (10) (k, e); 2871 (8) (k, e); 2886 (8) (k, e); 2916 (15b) (q, k, e); 2935 (12) (g, k); 2968 (8) (g, k, e); 3007 (3) (q, k).

Den sorgfältigen Untersuchungen von PIAUX¹⁹ und GRÉDY²⁰ entnimmt man, daß dieses Spektrum einem Gemisch von Trimethyl-äthylen (Hauptlinien: 388, 443, 524, 764, 1334, 1379, 1671), Methyl-äthyl-äthylen cis (Hauptlinien: 861, 1024, 1266 (fehlt), 1379, 1652) und trans (Hauptlinien: 412, 484, 957, 1058, 1240, 1288, 1306, 1671) zukommt.

13. *Crotonsäure-Isoamylester* $H_3C \cdot HC : CH \cdot CO \cdot OC_5H_{11}$. Die Substanz wurde uns von der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen zur Verfügung gestellt, wofür wir herzlich danken. Zweimalige Vakuumdestillation, Sdp.₁₂ 77'0–77'6°. Pl.-Nr. 1940, m. F., t=14; Ugd. m., Sp. st.; n=30. Aufnahme o. F. wegen Verfärbung unmöglich; aus dem gleichen Grund Unterexposition im Blau nahe von Hge.

$\Delta\nu=214$ (1/2) (e); 251 (0) (e); 307 (0) (e); 382 (4) (e, c); 494 (0) (e); 604 (0) (e, c); 694 (3) (e); 711 (2) (e); 770 (3) (e); 831 (4) (e, c); 907 (2) (e); 951 (3) (e); 1001 (1) (e); 1040 (3) (e); 1099 (2) (e); 1133 (2) (e); 1178 (4) (e); 1262 (3) (e); 1292 (6) (e); 1374 (4) (e); 1445 (8b) (e); 1655±9 (12b) (e); 1715±6 1/2 (8b) (e); 2875 (4) (e); 2918 (4) (e); 2957 (2) (e).

14. *Undecylensäuremethylester* $H_2C : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot OCH_3$. I. G.-Substanz. Zweimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₀=120'0–120'8° (Lit. Sdp.₁₀ 124°). Pl.-Nr. 1912, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1913, o. F., Sp. 0'04, t=20; Ugd. m., Sp. m.; n=37.

$\Delta\nu=434$ (1/2) (k, e); 618 (1) (e, c); 713 (0) (e); 853 (2b) (k, e); 883 (2) (k, e); 919 (3) (k, e); 1010 (1b) (e); 1065 (2) (k, e); 1095 (3) (k, e); 1299 (6b) (k, e); 1416 (3) (k, e); 1440 (6b) (k, e); 1638±6 1/2 (5b) (k, e); 1735±6 (3b) (e);

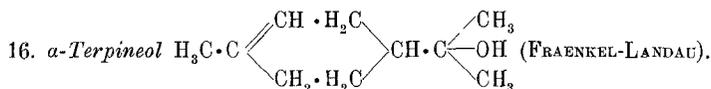
¹⁹ L. PIAUX, Thèses, Paris 1935; vgl. auch D. D. THOMPSON u. M. L. SHERRILL, J. Amer. Soc. 58 (1936) 745.

²⁰ B. GRÉDY, Bull. Soc. chim. France 2 (1935) 1029, 1038.

2793 (0) (*k*); 2851 (8*b*) (*k*, *e*); 2897 (10*b*) (*k*, *e*); 2932 (8*b*, dopp.?) (*g*, *k*, *e*); 2996 (7) (*g*, *k*, *e*).

15. *Ölsäureäthylester* $\text{H}_8\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{HC} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. I. G.-Substanz. Zweimalige Vakuumdestillation; Sdp.₁ 168°2—168°6°; Sdp.₁₅ 217° (Lit. Sdp.₁₇ 216—218°). Aufnahme o. F. wegen zu starken Untergrundes nicht möglich. Pl.-Nr. 1909, m. F., Sp. 0°04, t=33; Ugd. st., Sp. m.; n=19.

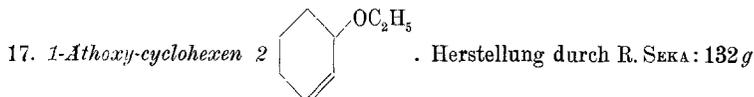
$\Delta v = 238$ (0) (*e*); 311 (0) (*e*); 582 (0) (*e*); 855 (2) (*e*); 886 (0) (*e*); 972 (1) (*e*); 1024 (2*b*) (*e*); 1067 (4) (*e*); 1115 (1) (*e*); 1168 (0) (*e*); 1255 (3) (*e*); 1298 (5) (*e*); 1436 (8*b*) (*e*); 1650 ± 4°5 (6*b*) (*e*); 1736 ± 5 (2*b*) (*e*); 2851 (3) (*e*); 2888 (4) (*e*); 2926 (3) (*e*); 2964 (0²) (*e*).



Schmp. 34—35° (Lit. 35°), Sdp.₇₆₀ 214°1—215°6 (Lit. 219). Pl.-Nr. 488 (11. VIII. 1931), m. F., t=10; Ugd. s., Sp. st.; n=26.

$\Delta v = 289$ (2) (*e*); 318 (1) (*e*); 368 (1*b*) (*e*); 429 (3) (*e*, *c*); 502 (2) (*e*, *c*); 543 (3) (*e*); 639 (1/2*b*) (*e*); 758 (7) (*e*, *c*); 801 (1) (*e*); 832 (2) (*e*); 917 (2) (*e*); 1019 (2) (*e*); 1078 (2) (*e*); 1145 (3*sb*) (*e*); 1244 (2*b*) (*e*); 1295 (4) (*e*); 1366 (4) (*e*); 1438 (8*b*) (*e*); 1673 (5) (*e*); 2844 (3*b*) (*e*); 2875 (3*b*) (*e*); 2917 (4*b*) (*e*); 2970 (3*b*) (*e*).

Das Ergebnis stimmt im wesentlichen, wenn auch nicht vollständig, mit dem von BONINO-CELLA²¹ und BONICHON²² mitgeteilten überein.



feinst pulverisiertes Kaliumhydroxyd wurden am Wasserbad und Rückflußkühler in 1000 *cm*³ abs. Alkohol gelöst, hierauf unter gleichzeitiger Erwärmung nach und nach 190 *g* reines Dibromcyclohexan hinzugefügt und 8 Stunden am Wasserbad gekocht. Nun wurde der überschüssige Alkohol sowie alles, was im Wasserbad bzw. bei vorsichtigem Erwärmen am Luftbad abdestilliert werden kann, entfernt (Destillat I). Der zurückbleibende Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und die sich dabei abscheidenden Teile des Reaktionsproduktes ausgeäthert. Das „Destillat I“ wurde nun in einer gut wirkenden Kolonne vom Alkohol weitgehend befreit, der nach der Entfernung des Alkohols anfallende Rückstand in Wasser gegossen und so lang ausgeäthert, als eine entnommene Probe noch mit Schwefelsäure Rotfärbung zeigte. Die so gewonnenen Ätherextrakte wurden gereinigt, gut mit Wasser zur Entfernung von Alkohol gewaschen, mit frisch geglühtem Kaliumsulfat getrocknet und in einer hohen Fraktionierkolonne von Äther befreit. Der nach dem Verjagen des Äthers erhaltene Rückstand wird nun zur Entfernung bromhaltiger Nebenprodukte durch wiederholtes Destillieren über Natrium gereinigt. Ausbeute 48 *g*. Sdp.₇₂₈ 152—153° (Lit.: F. HOFMANN, P. DAMM, C. 1926 I 2343; Sdp.₇₆₀ 154—155°). Pl.-Nr. 1690, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1696, o. F., t=9. Ugd. s. bis m., Sp. m.; n=57.

²¹ G. B. BONINO u. P. CELLA, Mem. Acad. d'Ital. (1932) III, Nr. 4.

²² P. BONICHON, Thèse, Bordeaux 1933.

$\Delta v = 271$ (1) (e); 326 (3) (e, c); 378 (1) (e); 418 ($\frac{1}{2}$) (e); 454 (2) ($\pm e, c$); 517 ($\frac{1}{2}$) (e, c); 550 (1) (e, c); 668 (1) (e); 718 (1) (e); 811 (4) (k, e, c); 833 (2) (k, e); 880 (3) (k, e); 966 (2) (k, e); 1048 (3) (k, e); 1084 (1) (k, e); 1119 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1221 (3) (k, e); 1254 (00) (k, e); 1273 (0) (k, e); 1341 (1) (k, e); 1396 (0) (k, e); 1433 (5) (k, e); 1450 (4) (k, e); 1644 (5) (f, e); 2828 (2) (k, e); 2864 (8b) (k, e); 2925 (10b) (g, k, i, e); 2977 (2) (g, k, e); 3028 (6) (q, k).

18. 1, 2-Dibrom-cyclohexan $C_6H_{10}Br_2$. Herstellung durch R. SEKA (F. HOFMANN, P. DAMM, l. c.): 100 g frisch destilliertes Cyclohexen wurden in 400 cm^3 frisch destilliertem Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung läßt man allmählich unter guter Kühlung 195 g Brom, das in 200 cm^3 Chloroform gelöst ist, zutropfen, wobei jedoch die Reaktionstemperatur nicht über $+3^\circ$ steigen darf. Nach Beendigung der Bromaufnahme wird die Chloroformlösung zur Befreiung von Bromwasserstoffsäure mit Wasser und mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet. Hierauf wird das Chloroform zuerst am Wasserbad abdestilliert und dann das 1, 2-Dibromcyclohexan durch wiederholtes Destillieren im Vakuum gereinigt. Die Ausbeute betrug 233 g. Sdp_{12} 99—104°.

Bei den letzten Destillationen des 1, 2-Dibromcyclohexans wurde das Präparat in zwei Fraktionen zerlegt: die niedriger siedende Fraktion zeigte den Sdp_{18} 106—107°, die etwas höher siedende Fraktion den Sdp_{18} 107—108°.

Als nun eine Probe der höher siedenden Fraktion durch Eintauchen in flüssige Luft vorübergehend stark abgekühlt wurde, gelang es, in ihr eine auch noch in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung beständige Kristallisation herbeizuführen. Durch Impfen der stark gekühlten höher siedenden Fraktion mit den zuerst gewonnenen Kristallen gelang hier eine beträchtliche Abscheidung von kristallisiertem 1, 2-Dibromcyclohexan, das dann durch Abnutschen auf einer stark gekühlten Nutsche von den flüssig bleibenden Anteilen abgetrennt werden konnte. Der so gewonnene kristalline Anteil zeigte den Schmp. -6° .

Sowohl der kristalline, bei Zimmertemperatur wieder verflüssigte Anteil, als auch der nicht kristallisierende Teil des 1, 2-Dibrom-Cyclohexans wurden nun vor der Aufnahme nochmals durch Vakuumdestillation gereinigt.

Fraktion I. Flüssig. $Sdp_{12\text{ mm}}$: 99—102°.

Fraktion II. Fest. Schmp. -6° , $Sdp_{12\text{ mm}}$: 103—104°.

Aufnahme der Fraktion I, die gelbstichig war und sich langsam nach braun verfärbte, auf Pl.-Nr. 1687, m. F., $t=14$; Pl.-Nr. 1695, o. F., Sp. 0'04, $t=20$. Aufnahme der gelbstichigen, aber lichtechten Fraktion II auf Pl.-Nr. 1685, m. F., $t=14$; Pl.-Nr. 1686, o. F., $t=9$. Die Spektren beider Fraktionen sind identisch! In beiden Fällen sehr starker Ugd. bei Aufnahme o. F.; $n=68$.

$\Delta v = 175$ (6) ($\pm e, c$); 220 (0) (k, e); 234 (5) (k, e, c); 306 (5) (k, f, $\pm e$); 358 ($\frac{1}{2}$) (e); 473 (3) (k, f, $\pm e, c$); 537 (2) (k, e, c); 648 (11b) (k, i, f, e, c); 687 (2) (k, e); 804 (5) (k, i, e, c); 810 (2?) (k); 863 (2) (k, e, c); 904 (00) (k, e); 970 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1034 (3) (k, e); 1050 (1) (k, e); 1120 (1) (k, e); 1199 (4) (k, e); 1256 (2) (k, e); 1299 (1) (k, e); 1332 (1) (k, e); 1430 (2b) (k, e); 1446 (3b) (k, e); 2860 (6) (p, k, e); 2892 (6) (p, k, e); 2944 (12) (g, k, e); 2986 (12) (g, k, e).

Nach den Angaben von B. ROTHSTEIN²³, der allerdings nicht das kristallisierbare 1,2-Dibromcyclohexan in Händen hatte, soll das aus Cyclohexen und Brom entstehende Präparat die reine Cis-Form des 1,2-Dibromcyclohexans sein. Mit dieser Ansicht stimmen auch die Ergebnisse einer von O. HASSEL²⁴ durchgeführten Untersuchung überein, der, soviel aus dem uns zur Verfügung stehenden Zentralblattauszug zu ersehen ist, mit einem bei $-6^{\circ}5'$ schmelzenden 1,2-Dibromcyclohexan gearbeitet hat. Er hat also wahrscheinlich ein Präparat untersucht, das der kristallisierbaren Fraktion II vom Schmp. -6° entsprach. Auf Grund der Messung der Dipolmomente an diesem Präparat und anderen Cyclohexanderivaten sieht O. HASSEL das von ihm untersuchte Präparat als Cis-Form des 1,2-Dibromcyclohexans an.

Die endgültige Entscheidung darüber, ob hier wirklich eine reine und einheitliche Cis-Form vorliegt, dürfte wohl erst dann möglich sein, wenn auch die entsprechende Trans-Form einheitlich dargestellt und spektroskopiert werden kann.

²³ M. B. ROTHSTEIN, Ann. de Chim. (1931), Serie 10, XIV, 542; Chem. Zbl. (1931) I, 2048.

²⁴ O. HASSEL, Trans. Farady Soc. **30** (1934) 874—876; Chem. Zbl. (1935) II, 673.