

# Studien zum Ramaneffekt

## LXXII. Stickstoffkörper 4:Nitrile

Von

A. W. REITZ und R. SKRABAL

152. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 13. 5. 1937)

Wir haben neu aufgenommen die Ramanspektren von iso-Butyro- und n-Valeronitril, ferner von Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentylecyanid; zur Wiederholung gelangten, da wir Zweifel an der Vollständigkeit der bisherigen Beobachtungen hegten, die Messungen an Aceto-, Propio-, Acryl-, und i-Valeronitril. Die Resultate sind zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt. Einen graphischen Überblick gibt Figur 2, in der die Spektren von Nr. 3, 7, 12 aus früheren Beobachtungen<sup>1, 2, 3</sup> übernommen wurden.

### Diskussion der Ergebnisse.

#### a) Acetonitril.

Tabelle 1.

Beobachtungen an Acetonitril  $H_3C \cdot C \equiv N$ .

P.H.	D.K.	P.S.	H.	R. Skr.
380 (3)	377 (4)	380 (1)	380	380 (5)
915 (3)	917 (3)	922 (2)	920	918 (4)
—	—	—	—	1124 (00)
1230 (2)	—	1233 (1)	1230	—
—	1367 (3)	1372 (2)	1370	1376 (3)
—	1417 (0)	—	—	1445 (1b)
—	—	—	—	2194 (00?)
2250 (4)	2249 (6)	2256 (6)	2250 (st)	2249 (6)
—	—	—	—	2287 ( $\frac{1}{2}$ )
—	—	—	—	2725 ( $\frac{1}{2}$ ?)
2941 (4)	2941 (10)	2946 (8)	2940 (st)	2942 (12)
—	2996 (2)	—	—	3000 (4b)

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der hier mitgeteilten Beobachtungen (R.Skr.) mit denen früherer Autoren zusammengestellt.

<sup>1</sup> A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 138 (1929) 799; Mh. Chem. 55 (1930) 201.

<sup>2</sup> A. DADIEU, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 139 (1930) 629; Mh. Chem. 57 (1931) 437.

<sup>3</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 382.

(P.H. = PETRIKALN-HOCHBERG<sup>4</sup>; D.K. = DADIEU-KOHLRAUSCH<sup>1</sup> bzw. DADIEU<sup>2</sup>; P.S. = PAL-SENGUPTA<sup>5</sup>; H. = HOWLETT<sup>6</sup>.) Die von einigen Autoren angegebene Ramanlinie 1230 geht auf falsche Zuordnung zurück; Filterversuche zeigen (vgl. auch Fig. 1), daß die betreffende Streulinie von Hgk und nicht von Hge erregt und daher als *k*-3000 zu deuten ist. Unsere jetzigen Versuche, die an zwei verschiedenen Präparaten mit gleichem Ergebnis gewonnen wurden, unterscheiden sich von den früheren insbesondere dadurch,

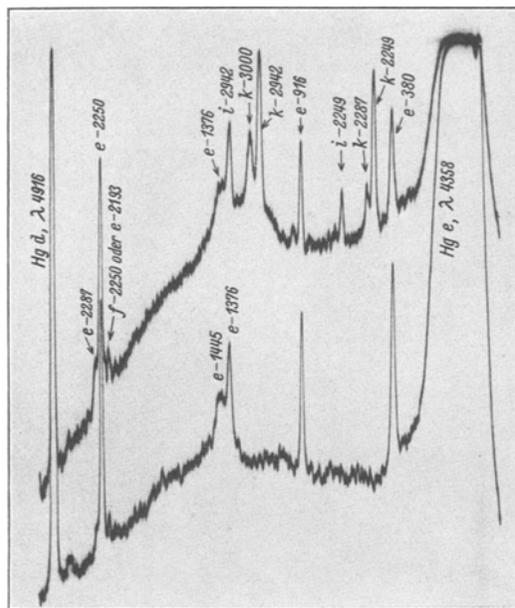


Fig. 1. Photometerkurven für den Spektralteil Hge bis Hgd ( $\lambda 4358 \rightarrow \lambda 4916$ ).  
Streuspektrum von Acetonitril; unten Aufnahme m. F., oben o. F.

daß im Frequenzgebiet der Dreifachbindung *drei* Linien auftraten. Von diesen ist die tiefste mit  $\Delta\nu = 2194$  allerdings recht unsicher, da sie von Hgk erregt nur als *sehr* schwache Linie auftritt, von Hge erregt mit Hgf-2250 zusammenfällt. Die höchste der CN-Frequenzen mit  $\Delta\nu = 2287$  ist jedoch auf 5 Aufnahmen sechsmal (zweimal von Hgk erregt, einmal von Hgi, dreimal von Hge) gefunden worden. Fig. 1 gibt ein Mikrophotogramm wieder für den zwischen Hge und Hgd gelegenen Spektralteil; die untere Kurve

<sup>4</sup> A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 217, 405.

<sup>5</sup> N. N. PAL und P. N. SENGUPTA, Indian J. Physics **5** (1930) 13.

<sup>6</sup> L. E. HOWLETT, Canad. J. of Res. **4** (1931) 80.

gehört zu einer mit gefiltertem Licht (nur Hge als Erregerlinie) gewonnenen Aufnahme, die obere zu einer solchen mit ungefiltertem Licht (Hge und Hgk erregen). Die zu  $k$ -2287 bzw. zu  $e$ -2287 gehörigen Photometeranzeigen sind deutlich zu erkennen. Die Betrachtung der Platte selbst mit Lupe oder Mikroskop wirkt natürlich noch viel überzeugender.

Eine Erklärung für diese Linie mit  $\Delta\nu=2287$  wissen wir nicht; ein Isonitril kann es nicht sein, weil bei diesem, so wie bei allen andern uns bekannten Alkylcyaniden, die C:N-Frequenz tiefer liegt als 2260; nur Dicyan N:C:C:N weist eine höhere Frequenz bei 2334 auf. Rein formal wäre eine isomere Form  $H_2C:C:NH$  [ein „Imino-keten“] denkbar, die gleichfalls eine zur antisymmetrischen Valenzschwingung gehörige Frequenz im Gebiet um 2200 liefern könnte; doch müßte bei der fast völligen Symmetrie dieses hypothetischen Gebildes die zugehörige Intensität sehr gering sein und es müßte sich eine zum selben Molekül gehörige viel intensivere Linie ungefähr im Frequenzgebiet 1000 bis 1200 vorfinden, die im Spektrum des Acetonitrils nicht unterzubringen wäre. Dies ist nicht der Fall. — Vielleicht gehört die Linie zu einem Polymerisationsprodukt.

#### b) Die Spektren der Alkylcyanide.

In Fig. 2 sind nach steigender Kettenlänge angeordnet: im obersten Feld die Cyanide mit unverzweigter Kette, im mittleren Feld die mit verzweigter, im untersten Feld die mit ringförmig geschlossener Kette. Für alle Cyanide mit Ausnahme von Methylcyanid (Nr. 1) sind charakteristisch zwei Linien: Die C:N-Valenzfrequenz um  $2240\text{ cm}^{-1}$  und eine fast stets sehr kräftige tiefe Frequenz um  $200\text{ cm}^{-1}$ . Wir schreiben die letztere einer senkrecht zur Molekülebene ausgeführten sogenannten „ $\gamma$ “-Schwingung der Kette zu, die nur möglich ist, wenn die Zahl der Kettenglieder größer als drei ist. Daher fehlt sie in  $(H_3C)\cdot C:N$  und tritt erstmalig bei  $(H_3C)\cdot(H_2C)\cdot C:N$  (Nr. 2) bzw.  $H_2C:CH\cdot C:N$  (Nr. 8) auf. Sie rückt im allgemeinen mit zunehmender Kettenlänge nach tieferen Frequenzen. Die in den offenen Ketten der beiden oberen Felder auftretenden Linien bei 380 und 450 möchten wir zwei ebenen Deformationsschwingungen ( $\delta$ ) der Kette zuordnen. Die „ $\omega$ -Linien“ gehören zu Valenzschwingungen der Kette.

Im untersten Feld sind die zur Pulsationsschwingung der Ringe gehörigen Linien durch einen strichlierten Linienzug miteinander verbunden; sie liegen an denselben Stellen, wo sie auch

in den Carbonsäure-Derivaten dieser Ringe gefunden wurden (vgl. Mitteilung LXIV<sup>7</sup> und die vorangehende Mitteilung LXXI, in der auch die hier mitgeteilten Spektren von Vinyl- und Cyclopropylcyanid diskutiert wurden).

Das Gebiet der CH-Valenzfrequenzen ist gestrichelt eingegrenzt; während in den offenen Ketten sich die Frequenzen mit

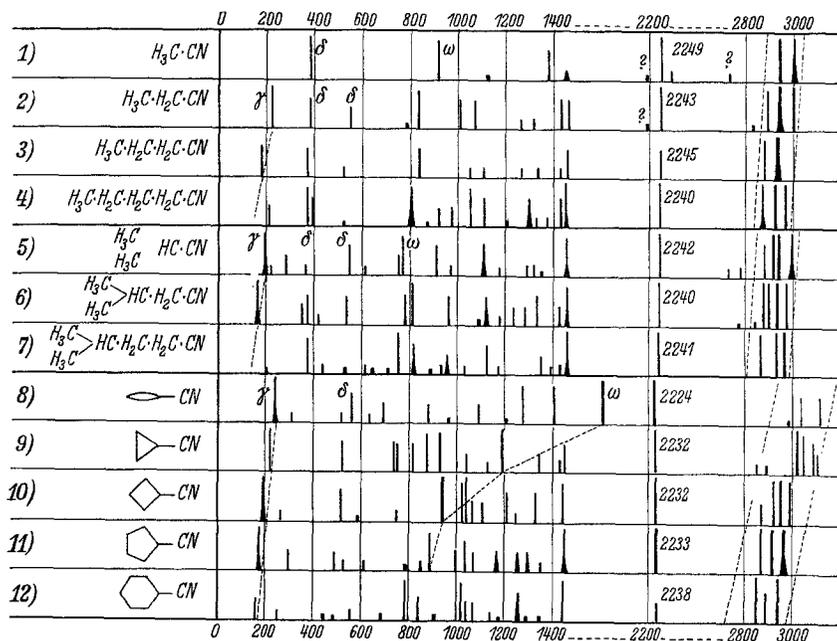


Fig. 2. Die Ramanspektren der Alkylnitrile.

zunehmender Kettenlänge nur ganz wenig nach niedrigeren Werten verschieben (über diesen Frequenzgang vgl. KOHLRAUSCH-KÖPPL<sup>8</sup>, Tabelle 3), ist bei den ringförmigen Ketten diese Verschiebung wieder sehr beträchtlich; dies wurde (vgl. LXXI) mit der Abnahme der Ringspannung in Verbindung gebracht.

Auch der Gang der C:N-Frequenz im unteren Feld der Figur dürfte mit der Änderung der Ringspannung zusammenhängen. Konjugation der C:N-Gruppe mit einer ungesättigten Bindung erniedrigt bekanntlich die C:N-Frequenz; allerdings ist die Nitrilgruppe keine so konstitutiv empfindliche Testgruppe wie etwa die Carbonylgruppe (vgl. LXXI). Immerhin beträgt die Er-

<sup>7</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 146 (1937) 44; Mh. Chem. 70 (1937) 44.

<sup>8</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 293.

niedrigung beim Übergang  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CN}$  nach  $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CN}$  noch  $2243-2224=19\text{ cm}^{-1}$ . In gleicher Weise erniedrigt die Konjugation mit einem Benzolkern, wie die folgende Zusammenstellung von normalen und erniedrigten Werten zeigt (durchwegs Messungen aus dem hiesigen Laboratorium, durchgeführt unter gut vergleichbaren Versuchsverhältnissen):

Acetonitril	2249	Tolunitril	o	2225
Propionitril	2243	"	m	2232
n-Butyronitril	2245	"	p	2228
i-Butyronitril	2241	Chlor-benzonitril	o	2232
n-Valeronitril	2240	" "	m	2233
i-Valeronitril	2240	" "	p	2231
i-Capronitril	2241	Brom-benzonitril	o	2229
Äthylen-cyanhydrin	2250	" "	m	2230
Methoxy-acetonitril	2243	" "	p	2229
$\gamma$ -Chlor-butyronitril	2251	Naphthonitril	$\alpha$	2223
$\gamma$ -Brom-butyronitril	2249	"	$\beta$	2223
Benzylcyanid	2252	Benzonitril		2228
Allylcyanid	2245	Vinylcyanid		2224
	<hr/>		<hr/>	
	Mittel	2245'3	Mittel	2228'6

Mittlere Erniedrigung  $16'7\text{ cm}^{-1}$ .

Die Ringcyanide zeigen nun mit Variation der Ringgliederzahl einen zwar sehr schwachen, aber eben noch merklichen Gang in dem Sinne, daß die Ringe mit  $n=3, 4, 5$  Werte für  $\omega$  ( $\text{C}:\text{N}$ ) aufweisen, die höher sind als für konjugierte Systeme, aber tiefer als für nicht konjugierte:

Ringgliederzahl	2	3	4	5	6
$\omega$ ( $\text{C}:\text{N}$ )	2224	2232	2232	2233	2238

## Anhang.

1) *Acetonitril*  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}:\text{N}$ . Zwei Präparate (eines von FRÄNKEL-LANDAU und eines von KAHLBAUM) wurden untersucht; für letzteres ergab sich nach der üblichen Reinigung:  $\text{Sdp}_{760}$   $80'4-81'0^\circ$  (Lit.  $81'6^\circ$ ). Beide Präparate gaben identische Spektren. Bisherige Beobachtungen: vgl. den Text. Pl. Nr. 1547, m. F., Sp. 0'05,  $t=14$ ; Pl. 1551, o. F., Sp. 0'06,  $t=9$ ; Pl. 2279, m. F.,  $t=14$ ; Pl. 2281, m. F.,  $t=19$ ; Pl. 2280, o. F.,  $t=9$ . In allen Fällen mittelstarke — die Substanz streut unerwartet schwach — Streuspektren auf geringem Ugd.,  $n=36$ .

$\Delta\nu=380$  (5) ( $g, f, \pm e, c, +b$ ); 918 (4) ( $k, i, f, e$ ); 1124 (00) ( $k, e$ ); 1376 (3) ( $k, e$ ); 1440 (1b) ( $k, e$ ); 2194 (00?) ( $k$ ); 2249 (6) ( $g, o, k, i, f, e$ ); 2287 ( $1/2$ ) ( $k, i, e$ ); 2725 ( $1/2$ ?) ( $k$ ); 2942 (12) ( $g, p, o, k, i, e$ ); 2999 (4b) ( $g, o, k, e$ ).

2) *Propionitril*  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}:\text{N}$  (FRÄNKEL-LANDAU). Dreimalige Kolonnendestillation;  $\text{Sdp}_{733}$   $95'4-95'6^\circ$ ;  $\text{Sdp}_{760}$   $96'5-96'7^\circ$  (Lit.  $98^\circ$ ). Pl. Nr. 1534, m. F.,  $t=14$ ; Pl. 1533, o. F.,  $t=9$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n=51$ .

$\Delta\nu=221$  (6) ( $\pm k, f, \pm e, c$ ); 382 (3) ( $k, \pm e, c$ ); 545 (2) ( $k, f, e, c$ ); 786 (0) ( $e, c$ ); 835 (4) ( $k, e, c$ ); 1003 (3) ( $k, e$ ); 1072 (3) ( $k, e$ ); 1261 (1) ( $k, e$ ); 1316 (1) ( $k, e$ ); 1429 (3) ( $k, e$ ); 1462 (3) ( $k, e$ ); 2189 (00?) ( $k, i$ ); 2243 (6) ( $g, k, i, f, e$ ); 2837 (00?) ( $k, e$ ); 2890 (4) ( $k, i, e$ ); 2942 (10 *b*, *dopp.*?) ( $g, p, o, k, i, e$ ); 2996 (5) ( $g, p, o, k, e$ ).

3) *Acrylnitril* (Vinylecyanid)  $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}:\text{N}$ . Darstellung aus  $\beta$ -Oxy-propionitril durch Destillation mit der doppelten Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; hierauf mehrmalige Destillation. Sdp.<sub>718</sub> 73°6–74°6°; Sdp.<sub>760</sub> 75°2–76°2° (Lit. 78°). Beim Versuch einer Aufnahme o. F. trat rasch Polymerisation ein. Pl. Nr. 2253, m. F.,  $t=14$ ; Ugd. m., Sp. st.,  $n=22$ .

$\Delta\nu=238$  (7 *b*) ( $+g, +f, e, c$ ); 305 (1) ( $e$ ); 517 (1) ( $e$ ); 561 (3) ( $e$ ); 628 (1) ( $e, c$ ); 688 (2) ( $e$ ); 878 (2) ( $e$ ); 965 (0) ( $e$ ); 1099 (2) ( $f, e$ ); 1205 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1275 (4) ( $e$ ); 1406 (4) ( $e$ ); 1607 (10) ( $g, f, e$ ); 2224 (10 *b*) ( $g, f, e$ ); 2989 (0) ( $e$ ).

TИММ-МЕЦКЕ<sup>9</sup> fanden im Frequenzbereich unter 1600 nur die Linien 241 (2), 384 (1), 1289 (1); ihre für die C:C- und C:N-Frequenz angegebenen Werte 1612 (2) und 2238 (5) halten wir für zu hoch. Dagegen bildet ihre Beobachtung der CH-Valenzfrequenzen 3036 (3), 3115 (3) eine wertvolle Ergänzung unserer Messungen.

4) *i-Butyronitril* ( $\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}\cdot\text{C}:\text{N}$ . Darstellung: Isobuttersaures Ammonium wurde 4 Stunden in der Bombe auf 180° erhitzt, das gebildete Amid wurde aus Chloroform umkristallisiert (Schmp. 129–130°) und mit der doppelten Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliert. Vor der Aufnahme zweimalige Fraktionierung. Sdp.<sub>730</sub> 101°6–104°6°; Sdp.<sub>760</sub> 102°8–103°8° (Lit. 103–105°; 107–108°).  $n_{\text{d}}^{18.3}=1.3739$ . Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2249, m. F.,  $t=14$ ; Pl. 2250, o. F.,  $t=9$ . Ugd. m. bis st., Sp. st.,  $n=69$ .

$\Delta\nu=195$  (6 *b*) ( $+k, \pm e, c$ ); 218 (1) ( $e$ ); 278 (2) ( $\pm e$ ); 362 (1) ( $e, c$ ); 546 (3) ( $k, f, e, c$ ); 609 (1) ( $e, c$ ); 753 (2) ( $k, e, c$ ); 767 (4) ( $k, f, e, c$ ); 913 (3) ( $k, e$ ); 967 (1) ( $k, e$ ); 1106 (3 *b*) ( $k, e$ ); 1175 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 1292 (1) ( $k, e$ ); 1320 (1?) ( $e$ ); 1356 (0) ( $k, e$ ); 1457 (4 *b*) ( $k, f, e$ ); 2241 (6 *b*) ( $g, o, k, i, f, e$ ); 2732 (1) ( $k$ ); 2778 (1) ( $g, k$ ); 2874 (3) ( $k, e$ ); 2915 (9) ( $g, p, k, e$ ); 2938 (7) ( $g, k, i, e$ ); 2989 (8 *b*) ( $g, p, o, k, e$ ).

5) *Cyclopropylycyanid*  $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{N}$ . Darstellung aus  $\gamma$ -Chlorbutyronitril mit Natriumamid in absolutem Äther bei Siedetemperatur. (J. B. CLOKE, Am. Soc. 53, 2795, 1931.) Herrn Dr. CLOKE möchten wir auch an dieser Stelle für die liebenswürdige briefliche Beratung danken. Zweimalige Vakuumdestillation. Sdp.<sub>11</sub> 25°6–26°0°; Sdp.<sub>15</sub> 32°5; (Lit. Sdp.<sub>16–19</sub> 35–38°);  $n_{\text{d}}^{19.2}=1.4212$ . Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2221, m. F.,  $t=14$ ; Pl. 2222, o. F.,  $t=9$ ; Ugd. s. bis m., Sp. st.,  $n=56$ .

$\Delta\nu=221$  (7) ( $k, f, \pm e, c$ ); 519 (3) ( $k, e, c$ ); 738 (3) ( $k, e, c$ ); 751 (3) ( $k, e, c$ ); 817 (3) ( $k, e, c$ ); 875 (4) ( $k, e, c$ ); 933 (4) ( $k, e$ ); 1041 (2) ( $k, i, f, e$ ); 1123 (1) ( $k, e$ ); 1190 (7) ( $k, i, e$ ); 1342 (2) ( $k, e$ ); 1432 (1) ( $k, e$ ); 1454 (3) ( $k, e$ ); 2232 (6) ( $g, p, o, k, i, f, e$ ); 2850 (1) ( $k$ ); 2891 (1?) ( $o, e$ ); 3022 (8) ( $g, k, e$ ); 3049 (4) ( $k$ ); 3090 (3) ( $g, p, o, k$ ); 3106 (2) ( $p, k, e$ ).

6) *n-Valeronitril*  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{C}:\text{N}$  (FRÄNKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation. Sdp.<sub>780</sub> 139°9–140°3° (Lit. Sdp. 140°4°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 1592, o. F.,  $t=9$ ; Pl. 1611, m. F.,  $t=9$ ; Pl. 1663, o. F.,  $t=9$ ; Pl. 2282, m. F.,  $t=18$ ; Ugd. s. bis m., Sp. st.,  $n=57$ .

<sup>9</sup> B. TIMM und R. MECKE, Z. Physik, 94 (1935) 1 und 97 (1935) 221.

$\Delta v = 202$  (2) ( $\pm e, c, +b$ ); 372 (4) und 388 (3) ( $k, g, f, \pm e, c, +b$ ); 520 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e, c$ ); 805 (4b) ( $k, f, e, c$ ); 877 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 919 (2) ( $k, e$ ); 968 (2) ( $k, e$ ); 1052 (4) ( $k, e$ ); 1103 (3) ( $k, e$ ); 1205 ( $\frac{1}{2}$ ?) ( $k$ ); 1294 (3b) ( $k, f, e$ ); 1324 (1) ( $k, e$ ); 1372 (1) ( $k, e$ ); 1424 (3) ( $k, e$ ); 1446 (6b) ( $k, e$ ); 2240 (5) ( $q, k, i, e$ ); 2870 (6b) ( $k, e$ ); 2923 (12b, dopp.) ( $q, o, k, i, e$ ); 2964 (8b) ( $q, p, o, k, i, e$ ).

7) *i-Valeronitril* ( $H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot C \equiv N$ ; (FRÄNKEL-LANDAU). Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck.  $Sdp_{760}$  128—130° (Lit. 129°). Pl. Nr. 2277, m. F.,  $t=14$ ; Pl. 2278, o. F., Sp. 0'04,  $t=20$ . Ugd. s. bis m., Sp. st.;  $n=54$ .

$\Delta v = 162$  (5b) ( $\pm e, c$ ); 348 (2) ( $e$ ); 378 (3) ( $e, c$ ); 419 (1) ( $e, c$ ); 535 (3) ( $k, e, c$ ); 780 (3) ( $k, e$ ); 811 (4) ( $k, e, c$ ); 964 (3) ( $k, e$ ); 1092 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1121 (3b) ( $k, f, e$ ); 1175 (1) ( $k, e$ ); 1230 (1) ( $k, e$ ); 1280 (2) ( $k, e$ ); 1336 (3) ( $k, e$ ); 1423 (2) ( $k, e$ ); 1455 (4b) ( $k, e$ ); 2240 (8) ( $q, k, i, e$ ); 2768 (0) ( $k$ ); 2836 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k$ ); 2874 (9) ( $p, k, e$ ); 2898 (8) ( $k$ ); 2927 (10b) ( $q, p, k, i, e$ ); 2967 (9b) ( $q, p, o, k, i, e$ ).

8) *Cyclobutylecyanid*  $C_4H_7 \cdot C \equiv N$ . Darstellung aus der Cyclobutancarbonsäure (KOHLEAUSCH-SKRABAL<sup>7</sup>) auf dem Wege Ammoniumsalz  $\rightarrow$  Amid  $\rightarrow$  Nitril wie im Falle Nr. 4. Hierauf mehrmalige Vakuum-Destillation.  $Sdp_{11}$  38'0—38'2°;  $Sdp_{727}$  147'8—148'2°;  $Sdp_{760}$  149'3—149'7° (Lit. 148—149°; 150°).  $n_d^{160} = 1'4331$ . Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2259, m. F.,  $t=14$ ; Pl. Nr. 2260, o. F.,  $t=9$ ; Ugd. s. bis m., Sp. st.,  $n=47$ .

$\Delta v = 190$  (6b) ( $\pm e, c$ ); 262 (1) ( $e$ ); 517 (3) ( $k, e, c$ ); 587 (0) ( $e$ ); 745 (1) ( $k, e$ ); 938 (8b) ( $k, i, f, e$ ); 1026 (4) ( $k, e$ ); 1041 (5) ( $k, e$ ); 1062 (2) ( $e$ ); 1104 (2) ( $k, e$ ); 1209 (3) ( $k, e$ ); 1246 (1) ( $k, e$ ); 1325 (3) ( $k, e$ ); 1442 (4) ( $k, f, e$ ); 2232 (8) ( $q, p, o, k, i, f, e$ ); 2869 (2) ( $k, e$ ); 2921 (4) ( $k$ ); 2952 (10b) ( $q, p, k, i, e$ ); 2989 (8b) ( $q, o, k, e$ ).

9) *Cyclopentylecyanid*  $C_5H_9 \cdot C \equiv N$ . Darstellung aus der zugehörigen Carbonsäure wie im vorhergehenden Fall.  $Sdp_{10}$  54'2°;  $Sdp_{760}$  171'3—172'1° (Lit. 170—171°)  $n_d^{185} = 1,4428$ . Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2267, m. F.,  $t=18$ ; Pl. 2268, m. F.,  $t=19\frac{1}{2}$ ; Pl. 2269, o. F., Sp. 0'04,  $t=20$ . Ugd. st., Sp. st.  $n=55$ .

$\Delta v = 177$  (7b) ( $\pm e, c$ ); 298 (2) ( $\pm e$ ); 490 (2) ( $k, e, c$ ); 525 (1) ( $k, e, c$ ); 608 (1?) ( $e, c$ ); 792 (0) ( $k, e$ ); 849 (1) ( $k, e$ ); 890 (4) ( $k, e$ ); 999 (2) ( $k, e$ ); 1037 (3) ( $k, e$ ); 1070 (2) ( $k, e$ ); 1170 (2b) ( $k, e$ ); 1255 (2b) ( $k, e$ ); 1296 (2b) ( $k, e$ ); 1347 (1) ( $k, e$ ); 1449 (6) ( $k, f, e$ ); 2233 (10) ( $q, p, o, k, i, f, e$ ); 2873 (8) ( $k, e$ ); 2917 (10) ( $q, o, k, i, e$ ); 2967 (12sb) ( $q, o, k, i, e$ ).