

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 155. Verschiedene Säure-Ester.

Von

R. Högler und L. Kahovec.

261. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

(Eingelangt am 21. Januar 1944. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1944.)

Zur Ergänzung der im hiesigen Institut angestrebten Raman-spektroskopischen Systematik der Substanzen mit Carbonylgruppe erwies es sich u. a. als notwendig, eine Anzahl von Messungen, die bereits von anderen Autoren durchgeführt wurden, mit der eigenen Apparatur zwecks Erhöhung der Vergleichbarkeit zu wiederholen. So wurden der n- und i-Propyl-, der n- und sekundär-Butylester der Essigsäure, der n-Propyl- und i-Butylester der Propionsäure, ferner Phenylacetat und Diphenylcarbonat und endlich o-, m-, p-jodbenzoesaures Äthyl spektroskopiert; neu beobachtet wurde an trimethylessigsäurem n-Propyl und an N-Dimethylbenzamid. Die Versuchsergebnisse und Literaturhinweise sind im Anhang zusammengestellt.

Entsprechend der Zweckbestimmung dieser Beobachtungen sollen sie im Rahmen einer zusammenfassenden Besprechung der Carbonylfrequenzen ihre Verwendung finden. Hier sei nur vorgreifend ein Teil der an Fettsäureestern erhaltenen Messungsergebnisse betreffend die CO-Frequenz tabellarisch mitgeteilt; die angegebenen Zahlenwerte, die durchwegs mit derselben Apparatur gewonnen wurden, stimmen mit den Angaben im Anhang dieser und anderer Arbeiten nicht ganz überein, da sie, wie a. a. O. mitgeteilt werden wird, durch ein verbessertes Meßverfahren aus dem vorhandenen Plattenmaterial abgeleitet wurden.

Wenn die Zahlenwerte der Ester-CO-Frequenz auch nur maximal um 8% variieren, so ist doch der bekannte Einfluß der Verzweigung, sei es in der Säurekette R, sei es in der Esterkette R' deutlich daran erkennbar, daß die Werte der Tabelle von links oben nach rechts unten abnehmen. — Während in dieser Hinsicht der Eingriff in R und R' zum gleichen Ergebnis führt, ist dies beim Übergang von Alkyl zu Phenyl nicht der Fall. Ersetzt man nämlich R durch C₆H₅, dann ergibt sich, wie ja ebenfalls

lange bekannt, eine Frequenzerniedrigung; z. B. 1715 im benzoesauren Äthyl. Ersetzt man aber R' durch C₆H₅, dann bewirkt dies¹ über-raschenderweise eine Frequenzerhöhung; z. B. 1755 in Phenylacetat. Auch auf diese Verhältnisse soll an anderer Seite näher eingegangen werden.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten den Dank auszusprechen.

CO-Frequenzen in Fettsäureestern. R·CO·OR'.

	Essigsäure	Propionsäure	n-Buttersäure	n-Valeriansäure	i-Valeriansäure	i-Buttersäure	Trimethyl-essigsäure
Methylester	1736	1735	1734	1733	1734	1734	1731
Äthylester	1735	1733	1732	1732	1731	1728	1727
n-Propylester	1734	1732	1734	1733	1732	1730	1725
n-Butylester	1735	1733	1732	1733	1731	1730	1726
i-Butylester	1733	1733	1733	1733	1733	1734	n. b.
i-Propylester	1730	1728	1725	1730	1725	1726	1722
sek.-Butylester	1729	1730	1725	1728	1727	1727	n. b.
tert.-Butylester	1728	1729	1727	1730	1726	1722	n. b.

n. b. . . . nicht bearbeitet.

Anhang.

Die nachfolgenden Fettsäureester wurden, soweit nicht käufliche Präparate zur Verfügung standen, in der üblichen Weise durch Veresterung der Säure mit dem entsprechenden Alkohol dargestellt.

1. *Essigsäures n-Propyl*. H₃C·CO·OC₃H₇ (*Kahlbaum*). Dreimalige Destillation. Sdp.₇₆₀ 100 bis 101,8° (Lit. Sdp. 101,6°). n_D²⁰ = 1,3818 (Lit. n_D²⁰ = 1,3844). Aufnahmen: N 3401, m. F., t = 12; 3402, m. F. C., t = 7½; Ugd. m., Sp. m. st.; n = 36.

Δν = 141 (5) (e ?); 242 (2 b) (e); 346 (7) (e); 407 (4) (k, e); 485 (1) (e); 628 (8) (k, e); 754 (½) (e); 834 (6) (k, e); 874 (6 b) (k, e) + 899 (6 b) (k, e); 963 (5) (k, e); 1040 (5) (k, i, e); 1104 (½) (e); 1203 (0) (e); 1281 (3 b) (k, e); 1357 (½) (e); 1448 (10 sb) (k, e); 1730 (8) (e); 2727 (2) (k ?); 2874 (9) (k, e); 2935 (12) (k, i, e); 2972 (9) (k, i, e).

Neu gegenüber den bisherigen Beobachtungen (*Davre*,² *Cheng*³) ist die Aufspaltung der Frequenz 874 + 899; im übrigen gute Übereinstimmung in den Hauptwerten; nur sind hier wie auch später *Chengs* Frequenzwerte etwas (5 bis 10 cm⁻¹) zu hoch.

2. *Essigsäures i-Propyl*. H₃C·CO·OCH(CH₃)₂. Sdp.₇₃₄ 88 bis 91° (Lit.

¹ Vgl. z. B. G. V. L. N. Murty und T. R. Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci. 10, 307 (1939). — L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 152, 145 (1943); Mh. Chem. 74, 333 (1943).

Sdp.₇₃₂ 91 bis 93,4°; $n_D^{20} = 1,3759$ (Lit. $n_D^{25} = 1,3740$). Aufnahmen: N 3405, m. F., $t = 12$; N 3406, m. F. C., $t = 8$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 38$.

$\Delta\nu = 215$ (4 b) (e); 317 (8) (k, \pm e); 404 (3) (e); 430 (6) (k, e); 478 (1) (e); 625 (10) (k, e); 816 (10) (k, i , e); 885 (7) (k, e); 957 (9) (k, e); 1010 ($1/2$) (k, e); 1109 (6) (k, e); 1147 (5) (k, e); 1178 (4) (k, e); 1340 (8 b) (k, e); 1448 (10 b) (k, e); 1729 (7) (e); 2878 (4) (k, e); 2918 (8) (k, e); 2942 (4) (k, e); 2984 (12) (k, i , e).

Gute Übereinstimmung mit *Chengs* Angaben.

3. *Essigsäures n-Butyl*. $H_3C \cdot CO \cdot OC_4H_9$ (*Kahlbaum*). Dreimalige Destillation. Sdp.₇₄₀ 125,2 bis 127,2° (Lit. Sdp.₇₄₀ 125,1°); $n_D^{20} = 1,3935$. Aufnahmen: N 3403, m. F., $t = 12$; 3404, m. F. C., $t = 8$; $n = 44$.

$\Delta\nu = 218$ (5) (e); 251 (2) (e); 303 (4 b) (e); 326 (3 b) (e); 384 (0) (e); 422 (1) (e); 500 (1) (e); 631 (9) (k, e); 731 (0) (e); 798 (2) (e); 833 (6) (k, e); 874 (1) (e); 915 (4) (k, e); 1028 (3) (k, e); 1063 (4) (k, e); 1115 (4) (k, e); 1138 ($1/2$) (e); 1161 ($1/2$) (e); 1222 (1 b) (k, e); 1298 (7) (k, e); 1362 (1 b) (e); 1448 (10 b) (k, e); 1734 (8) (e); 2718 (2) (k); 2876 (7) (k, e); 2908 (10) (k, e); 2934 (12) (k, i , e); 2962 (9) (k, i); 2990 (5) (k).

Von den bisherigen Messungen sind jene von *Morris*⁴ ganz unzulänglich, während die Angaben von *Trumpy*⁵ und *Cheng*³ im tiefen Frequenzbereich unvollständig sind, im höheren mit den vorliegenden Beobachtungen im allgemeinen gut übereinstimmen.

4. *Essigsäures sekundär-Butyl*. $H_3C \cdot CO \cdot OCH(CH_3)C_2H_5$ (*Heyl*). Dreimalige Destillation. Sdp.₇₄₄ 111,3 bis 113,8° (Lit. Sdp.₇₄₄ 111,5 bis 112,0°); $n_D^{20} = 1,3888$ (Lit. $n_D^{25} = 1,3866$). Aufnahmen: N 3407, m. F., $t = 12$; 3408, m. F. C., $t = 8$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 46$.

$\Delta\nu = 137$ (1) (e ?); 203 (1 b) (e); 330 (4) (e); 414 (1) (e); 449 ($1/2$) (e); 496 (5) (k, e); 623 (8) (k, i , e); 771 (3) (k, e); 832 (5) (k, e); 859 (5) (k, e); 941 (6) (k, e); 987 (3) (k, e); 1022 (2) (k, e); 1097 (1) (k, e) + 1128 (2) (k, e); 1170 (2) (k, e); 1239 ($1/2$) (e); 1266 (3) (k, e); 1302 (2) (k, e); 1346 (5) (k, e); 1388 (1) (k, e); 1448 (9) (k, e); 1728 (7) (e); 2876 (6) (k, e); 2930 (10) (k, i , e); 2976 (10) (k, e).

5. *Propionsäures n-Propyl*. $H_3C_2 \cdot CO \cdot OC_3H_7$. Sdp.₇₆₀ 121 bis 122° (Lit. Sdp.₇₆₀ 122,2°); $n_D^{20} = 1,3928$. Aufnahmen: N 3384, m. F., $t = 9$; 3385, o. F., $t = 8$; Ugd. m., Sp. mst., $n = 38$.

$\Delta\nu = 215$ (2 b) (e); 324 (3 b) (e); 410 (6) (\pm e); 488 ($1/2$) (e); 596 (3 b) (k, e); 663 (1 b) (k, e); 832 (6) (k, e); 861 (6) (k, e); 896 (7) (k, e); 943 (2) (k, e); 970 (2) (k, e); 1034 (5) (k, e); 1073 (6) (k, e); 1275 (3 b) (k, e); 1452 (10 b) (k, e); 1732 (9) (e); 2876 (10) (k, i , e); 2936 (14) (q, k, i , e); 2975 (10) (q, k, i).

Die bisher vorliegenden Beobachtungen von *Morris*⁴ und *High*⁶ sind ganz unzureichend.

6. *Propionsäures i-Butyl*. $H_3C_2 \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Sdp.₇₆₀ 136,7 bis 137,3° (Lit. Sdp.₇₆₀ 136,8°); $n_D^{20} = 1,3958$. Aufnahmen: N 3389, m. F., $t = 12$; 3390, m. F. C., $t = 7$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 42$.

$\Delta\nu = 210$ (3 b) (e); 276 (3) (e); 397 (7) (k, e); 501 (3) (k, e); 604 (3) (k, e); 712 (0) (e); 820 (8) (k, e); 887 (5) (k, e); 964 (8) (k, e); 1017 (6) (k, e);

² P. Daure, Ann. Physique 12, 58 (1930).

³ H. C. Cheng, Z. physik. Chem., Abt. B 24, 293 (1934).

⁴ C. S. Morris, Physic. Rev. 38, 141 (1931).

1078 (7) (*k, e*); 1128 (6) (*k, e*); 1250 (4) (*k, e*); 1276 (6) (*k, e*); 1296 (3) (*k, e*); 1334 (7) (*k, e*); 1454 (11 *b*) (*k, e*); 1731 (8 *b*) (*e*); 2879 (12) (*k, e*); 2909 (12) (*g, k*); 2943 (12) (*g, k, i, e*); 2972 (12) (*g, k*).

High gibt im Bereich unter 1800 nur die Linien 282 (5), 821 (3), 889 (2), 1456 (7), 1734 (4) an.

7. *Trimethylsigsäures n-Propyl*. $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_3\text{H}_7$. Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck. Sdp. wegen zu geringer Substanzmenge inkonstant; vermutlich noch zusätzlicher Propylalkohol in geringer Menge vorhanden. Sdp. 105 bis 125°; $n_D^{20} = 1,3972$. Aufnahmen: N 3398 und 3399, m. F., $t = 12$ und 14; 3400 m. F. C., $t = 9$; Ugd. m., Sp. mst.; $n = 39$.

$\Delta\nu = 178$ (1) (*e*); 208 (2) (*e*); 237 (1) (*e*); 292 (1) (*e*); 340 (1) (*e*); 449 ($1/2$) (*e*); 582 (6) (*k, f, e*); 788 (7) (*k, f, e*); 865 (5) (*k, i, e*); 887 ($1/2$) (*e*); 940 (5) (*k, i, e*); 1034 (4) (*k, e*); 1106 ($1/2$) (*e*); 1212 (3) (*k, e*); 1280 (3) (*k, e*); 1446 (10 *b*) (*k, g, f, e*); 1723 (5) (*f, e*); 2874 (9) (*k, e*); 2926 (10) (*k, i, e*); 2974 (6) (*k, i, e*).

8. *Phenylacetat*. $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$ (*Kahlbaum*). Zweimalige Vakuumdestillation. Sdp.₁₈ 87,5°; Sdp.₇₆₀ 194 bis 195° (Lit. Sdp. 196,7°); $n_D^{19} = 1,5077$. Aufnahmen: N 3455, m. F., $t = 6$; 3456, m. F. C., $t = 4$; Ugd. ms., Sp. st.; $n = 60$.

$\Delta\nu = 214$ (2) (*e*); 266 (6) (\pm *e*); 332 (6) (\pm *e*); 408 (0) (*k, e*); 489 (2) (*e*); 526 (6) (*k, e*); 588 (1) (*e*); 613 (6) (*k, f, e*); 664 (5) (*k, e*); 688 (2) (*e*); 747 (6) (*k, e*); 812 (6) (*k, e*); 831 (2) (*e*); 890 (3) (*k, e*); 940 (1) (*k, e*); 1000 (12) (*k, f, e*); 1025 (7) (*k, i, e*); 1062 (1) (*k, e*); 1158 (8) (*k, f, e*); 1190 (8) (*k, i, e*); 1258 (1) (*k, e*); 1304 ($1/2$) (*e*); 1360 (3) (*k, e*); 1421 (3) (*k, e*); 1591 (10) (*k, g, f, e*); 1736 (2) (*e* ?); 1755 (2) (*e*); 2930 (3) (*k, e*); 3022 (1) (*k*); 3068 (10 *sb*) (*k, i, e*).

Mit Ausnahme des tiefen Bereiches (< 500) recht gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Murty-Seshadri*,¹ während jene von *Matsuno-Han*⁷ weniger vollständig sind.

9. *Diphenylcarbonat*. $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O})_2\text{CO}$ (*Kahlbaum*). Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 83° (nach vorherigem Sintern) (Lit. Schmp. 78°, 88°). Aufnahmen am Kristallpulver: F₁ 646 (Hge-Erregung), $t = 62$ (Kontinuumsgrenze 560); F₂ 374 (Hgk-Erregung), $t = 62$; Ugd. s., Sp. m.; $n = 25$.

$\Delta\nu = 618$ (2) (*e*); 649 (1) (*e*); 766 (0) (*e*); 788 (0) (*k, e*); 882 (4) (*k, e*); 914 (1) (*e*); 1000 (6) (*k, f, e*); 1020 (3) (*k, e*); 1072 ($1/2$) (*k, e*); 1166 (3) (*k, e*); 1239 (6) (*k, f, e*); 1590 (4) (*k, e*); 1765 (0) (*e*); 3070 (5) (*k, i*).

10. *N-Dimethylbenzamid*. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Dargestellt aus Benzoylchlorid und Dimethylamin in ätherischer Lösung nach *Hallmann*⁸; nach beendeter Reaktion wurde vom ausgeschiedenen Salz abfiltriert, die ätherische Lösung mit KOH getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum zweimal destilliert. Sdp.₁₄ 142° (Lit. Sdp.₁₅ 132 bis 133°). Schmp. 44° (Lit. Schmp. 41 bis 42°). Aufnahmen am Kristallpulver: F₁ 639, $t = 95$ (Grenze 450); F₂ 364, $t = 48$; Ugd. m., Sp. s.; $n = 34$. Aufnahmen an der Schmelze: N 3382, m. F., $t = 6$; 3383, m. F. C., $t = 4$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 42$.

⁵ *B. Trumphy*, Kong. norske Vidensk. Selsk., Forh. 4, 103 (1931).

⁶ *M. E. High*, Physic. Rev. 38, 1845 (1931).

⁷ *K. Matsuno* und *K. Han*, Bull. chem. Soc. Japan 8, 333 (1933).

I geschmolzen: $\Delta\nu = 337$ (8) ($k \pm e$); 433 (3) (e); 615 (8) (k, e); 637 (5) (k, e);
 II kristall. : $\Delta\nu =$ verdeckt ; 629 ($1/2$) (k, e);
 I: 717 (9b) (k, e); 787 (5) (k, e); 848 (2) (k, e); 922 (4b) (k, e); 1000 (14) (k, i, e);
 II: 727 ($1/2$) (k, e); 801 (0) (k, e); 868 ($1/2$) (k, e); 938 ($1/2$) (k, e); 1001 (5) (k, e);
 I: 1026 (7) (k, e); 1080 (6b) (k, e); 1160 (6) (k, e); 1215 (8) (k, e);
 II: 1019 ($1/2$) (e ?); 1087 (0) (k, e); 1168 (0) (e); 1216 (2) (k, e);
 I: 1392 (9) (k, i, e); 1441 (10) (e); 1498 (2) (k, e); 1601 (12) (k, e);
 II: 1398 (3) (k, e); 1445 (3) (k, e); 1503 ($1/2$) (k, e); 1601 (4) (k, e);
 I: 1628 (10) (e); 2850 (3) (k, e); 2928 (5) (k, e); — 3056 (12) (k, e);
 II: — ; 2862 (1) (k); 2928 (5) (k); 2963 ($1/2$) (k); 3057 (8b) (k, i).

11. *o*-Jodbenzoesaures Äthyl. $J \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC_2H_5$. *o*-Jodbenzoesäure (Heyl) wurde mittels Thionylchlorid in das Säurechlorid umgewandelt und dieses mit abs. Alkohol umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde der Ester fünfmal im Vakuum destilliert, wobei er jedesmal zur Entfernung der Jodfärbung vorher mit Hg geschüttelt wurde. Sdp.₁₂ 151° (Lit. Sdp.₂₃ 163 bis 165°); $n_D^{17} = 1,5843$. Aufnahme: N 3373, m. F., t = 6; Ugd. m., Sp. st, n = 29.

$\Delta\nu = 140$ (8) ($\pm e$); 163 (4) (e); 230 (7d) (e); 296 (4) (e ?); 348 (7) ($\pm e$); 389 (2) ($\pm e$); 632 (8) (e); 682 (1) (e); 768 (5) (e ?); 787 (4) (e ?); 849 (6) (g, f, e); 1010 (7) (e); 1038 (8) (e); 1101 (5) (e); 1158 (7) (e); 1242 (7) (e); 1285 (8) (e); 1354 (1) (e); 1451 (6) (f, e); 1561 (3) (e); 1580 (10) (e); 1719 (8) (f, e).

Im Intervall 850 bis 1800 ist die Übereinstimmung mit dem von *Bonino-Manzoni*⁹ angegebenen, viel schwächer exponierten Raman-Spektrum gut; diese Autoren finden zusätzlich: 2933 (1), 2978 (1), 3071 (2d).

12. *m*-Jodbenzoesaures Äthyl. Darstellung durch Veresterung von *m*-Jodbenzoesäure (Heyl) mit abs. Alkohol und HCl-Gas. Dreimal im Vakuum destilliert. Sdp.₁₆ 160 bis 161° (Lit. Sdp.₂₄ 164 bis 165°). Aufnahmen: N 3355, m. F., t = 7; Ugd. m., Sp. m., n = 25.

$\Delta\nu = 190$ (1) (e ?); 207 (1) (e); 251 (6) (e); 318 (0) (e); 402 (0) (e); 463 (0) (e); 562 (1) (e); 641 (5) (e); 701 (1) (e); 796 (1) (e); 857 (2) (e); 993 (8) (f, e); 1058 (2) (e); 1105 (2) (e); 1251 (1) (e); 1290 ($1/2$) (e); 1442 (0) (e); 1585 (7) (f, e); 1716 (6d) (f, e); 2838 (2) (e); 2887 (2) (e ?), 2937 (2) (e).

Wieder ist erst ab 641 die Übereinstimmung mit den Angaben von *Bonino-Manzoni* erträglich.

13. *p*-Jodbenzoesaures Äthyl. Darstellung aus *p*-Jodbenzoesäure (Heyl) analog zu Nr. 12. Destillation im Hochvakuum; Sdp.₇₆₀ 281 bis 282° (Lit. Sdp. ?). Aufnahme: N 3365, m. F., t = 9; Ugd. st., Sp. st. n = 27.

$\Delta\nu = 188$ (4) ($\pm e$); 249 (4) (e); 350 (1) (e); 403 (1) (e); 458 ($1/2$) (e); 622 (5) (e); 691 (5) (e); 774 (2) (e); 845 (6) (e); 877 (1) (e); 1052 (7) (g, f, e); 1105 (4) (e); 1171 (7) (e); 1270 (7b) (f, e); 1308 (1) (e); 1358 (2) (e); 1385 (2) (e); 1442 (2) (e); 1482 (2) (e ?); 1583 (16b) (f, e); 1713 (8b) (f, e).

Bonino-Manzoni teilen ein unvollständiges Spektrum mit, das nur die stärksten Linien mit Frequenzen über 1000 cm^{-1} enthält.

⁸ F. Hallmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 846 (1876).

⁹ G. B. Bonino und R. Manzoni-Ansidei, Mem. Accad. Bologna IX/1, 1933/34.