

# Die Schwingungsspektren von Tetrachloräthylenoxid, *cis*- und *trans*-1,2-Dichloräthylenoxid\*

Von

J. Derkosh, E. Ernstbrunner, E. G. Hoffmann,  
F. Österreicher und E. Ziegler\*\*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. März 1967)

Die Schwingungsspektren des Tetrachloräthylenoxids sowie des *cis*- und des *trans*-1,2-Dichloräthylenoxids wurden untersucht. Eine Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den Normalschwingungen wird vorgeschlagen.

The vibrational spectra of tetrachloroethylene oxide and of *cis*- and *trans*-1,2-dichloroethylene oxide have been investigated. An assignment of the observed frequencies is proposed.

Im Verlauf einer Untersuchung der Oxydation halogener Äthylene sowie deren Reaktionsprodukte<sup>1</sup> stellte sich heraus, daß die dabei entstehenden Halogenäthylenoxide molekülspektroskopisch noch kaum untersucht worden waren. Nur über das IR-Spektrum des Tetrachloräthylenoxids (zwischen 4000 und 625 cm<sup>-1</sup>)<sup>2</sup> und einige IR-Banden der beiden stereoisomeren 1,2-Dichloräthylenoxide<sup>3</sup> finden sich in der Literatur Angaben, eine Deutung der Spektren haben die Autoren jedoch nicht angeführt.

\* Herrn Prof. Dr. F. Wessely in aufrichtiger Verehrung zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.

\*\* Der eine von uns (E. Ernstbrunner) hat für die Gewährung eines Stipendiums am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie (Dir. Prof. G. O. Schenck) bestens zu danken.

<sup>1</sup> Dissertation F. Österreicher, Univ. Wien 1967.

<sup>2</sup> D. M. Frankel, C. E. Jonson und H. M. Pitt, J. Org. Chem. **22**, 1119 (1957).

<sup>3</sup> J. H. Futrell und A. S. Newton, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4424 (1958).

Da das Äthylenoxid und das  $d_4$ -Äthylenoxid<sup>4</sup> sowie einige homologe bzw. substituierte Epoxide<sup>5</sup> bereits der Gegenstand ausführlicher schwingungsspektroskopischer Untersuchungen gewesen waren, erwies es sich als interessant, diese Beobachtungen auch auf die dieser Arbeit zugrundeliegenden halogenierten Äthylenoxide auszudehnen. Es soll im folgenden versucht werden, die Spektren des Tetrachloräthylenoxids und der beiden 1,2-Dichloräthylenoxide zu diskutieren und möglichst weitgehend zuzuordnen. Außerdem war zu erwarten, daß mit Hilfe der Schwingungsspektren eine Identifizierung der Stereoisomeren des 1,2-Dichloräthylenoxids möglich sein würde, die bisher nicht gesichert gewesen war.

### A. Tetrachloräthylenoxid

Das IR-Spektrum des Tetrachloräthylenoxids wurde im Bereich von 4000—1300  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CCl}_4$ , zwischen 1300 und 400  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CS}_2$  als Lösungsmittel gemessen. Von 2800 bis 1400  $\text{cm}^{-1}$  wurde auch das Spektrum der reinen Substanz bei 0,1 mm Schichtdicke, von 400 bis 200  $\text{cm}^{-1}$  bei 2 mm Schichtdicke ermittelt. Das Gasspektrum wurde zwischen 2000 und 400  $\text{cm}^{-1}$  gemessen, wobei eine 10 cm-Küvette mit KBr-Fenstern zur Verwendung kam. Das Ramanspektrum wurde ebenfalls an der Reinsubstanz beobachtet, wobei auch Polarisationsmessungen vorgenommen wurden.

Das Tetrachloräthylenoxid besitzt die Symmetrie der Punktgruppe  $C_{2v}$ . Die folgende Tabelle beschreibt die angenäherten Schwingungsformen und die Aufteilung der Normalschwingungen auf die einzelnen Rassen der Punktgruppe  $C_{2v}$ , deren IR-Aktivität und deren Polarisation im Ramanstreulicht.

Tabelle 1. Die Normalschwingungen des Tetrachloräthylenoxids

Rasse	IR-Aktivität	Raman Polarisation	Ring- CCl-Valenz- Def.- Schwingungen			Summe
$A_1$	a	p	2	1	2	5
$A_2$	ia	dp	—	1	2	3
$B_1^*$	a	dp	—	1	2	3
$B_2^*$	a	dp	1	1	2	4

\* Die  $y$ -Achse wurde in Richtung der C—C-Bindung angenommen.

Der Tab. 1 ist zu entnehmen, daß für die Punktgruppe  $C_{2v}$  die Rasse  $A_2$  im Infrarot inaktiv und im Ramaneffekt erlaubt sein sollte. Diese Auswahlregel gilt im Infrarot streng nur für den Gaszustand, im Lösungsspektrum hingegen sind die Banden der Rasse  $A_2$ , wenn auch mit sehr geringer Intensität, so doch zu erwarten. Die fünf Schwingungen der Rasse  $A_1$  konnten durch die Messung des Depolarisationsgrades der entsprechenden

<sup>4</sup> R. C. Lord und B. Nolin, J. Chem. Physics **24**, 656 (1956).

<sup>5</sup> W. A. Patterson, Anal. Chem. **26**, 823 (1954).

Ramanlinien erkannt werden, weil alle anderen Grundschnvingungen depolarisiert sein müssen. Im IR-Gasspektrum sollte jeder der drei aktiven Schwingungsrassen eine bestimmte Bandenkotnr entsprechen, welche also auch die Unterscheidung der Rassen  $B_1$  und  $B_2$  ermöglichen sollte. Dies war aber nur beschränkt möglich, weil Überlappungen die Konturen mancher Banden verwischten.

Zum Vergleich wurden die Spektren des normalen und des perdeuterierten Äthylenoxids herangezogen, Verbindungen, deren Normalschwingungen, wie schon eingangs erwähnt, vollständig vermessen und zugeordnet sind<sup>4</sup>. Schließlich konnte auch das Spektrum des Tetrachloräthylens<sup>6, 7</sup> zu Hilfe genommen werden; außer der Zuordnung sind auch die Schwingungsformen dieses Moleküls bekannt<sup>8</sup>. Einige Aussagen haben sich von dort auf das Tetrachloräthylenoxid übertragen lassen.

### 1. Die totalsymmetrischen Grundschnvingungen der Rasse $A_1$

Die höchstfrequente Grundschnvingung des Tetrachloräthylenoxids liegt bei  $1335\text{ cm}^{-1}$  und tritt im IR in mittlerer und im Raman mit hoher Intensität auf. Das Ramanstreulicht ist polarisiert, daher ist die Zugehörigkeit dieser Schwingung zur Rasse  $A_1$  zweifelsfrei.

Es handelt sich bei dieser Bande um die von *Lord* und *Nolin*<sup>4</sup> bei der Schwingungszuordnung des Äthylenoxids als  $\nu_3$  (Ringpulsation) bezeichnete, bei  $1266\text{ cm}^{-1}$  liegende Bande. Diese für Epoxide typische Bande wurde schon von *Patterson*<sup>5</sup> bei zahlreichen Verbindungen untersucht und als sehr lagekonstant befunden. Wie auch andere Halogenäthylenoxide<sup>1</sup> (Tab. 2) zeigen, erhöht die Substitution des Wasserstoffs durch Halogen an einem Ringkohlenstoffatom die Frequenz stark. Dies ist wegen des

Tabelle 2. Charakteristische Banden der Halogenäthylenoxide<sup>1</sup>

Äthylenoxid	sym. Ringpulsation	sym. Ringdef.	C—H-Deformation	
Tetrachlor-	1335	978		
Trichlorbrom-	1318	971		
Trichlor-	1352	962	1258	1094
1,1-Dichlorbrom-	1339	958	1240	1087
1,2-Dichlorbrom-	1337	955	1240	1090
1,2-Dibromchlor-	1325	957	1240	1083
Tribrom-	1319	944	1240	1080
Dichlor-I	1356	921	1265, 1246	1103, 1073
Dichlor-II	1344	926	1290, 1252	1096, 1086

<sup>6</sup> *P. Torkington*, Trans. Faraday Soc. **45**, 455 (1949).

<sup>7</sup> *D. E. Mann*, *J. H. Meal* und *E. K. Plyler*, J. Chem. Physics **24**, 1019 (1956).

<sup>8</sup> *G. Herzberg*; Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules (1945).

Tabelle 3. Das Spektrum des Tetrachloräthylenoxids  
(unter  $1450\text{ cm}^{-1}$ )

IR- Intensität	Frequenz in $\text{cm}^{-1}$	Intensität	Raman- * Polarisation	Zuordnung:
vvw	1429	1,5	p	$v_8 + v_{10} = 1427$
m	1335	23	p (0,62)	$v_1, A_1$ Ringpulsation
w	1325	12 (sh)	dp	$v_7 + v_{11} = 1330$
vw	1289	3 (sh)	p	$v_8 + v_{10} = 1292$
w	1275	3,5	dp	$v_2 + v_4 = 1275? 812 + v_3 = 1283$
vvw	1106			$v_3 + v_9 = 1113, v_6 + v_5 = 1116$
vvw	1087			$v_9 + v_{11} = 1087, v_7 + v_5 = 1085$
vvw	1018			$2 v_{10} = 1022$
s	979	14	p (0,56)	$v_2, A_1, \text{Ringdeformation}$
w	969			$v_3 + v_{10} = 982, v_5 + v_8 = 981$
	937 (Ra)	0,3 (sh)		$2 v_3 = 942$
m	916	11	dp	$v_6, B$
vs	885	0,5 (sh)		$v_7, B, \text{antisym. C—Cl-Val.}$
	862 (Ra)	0,3		$v_1 - v_3 = 864$
vw (sh)	832			$v_{10} + v_{12} = 831$
m	812	0,3		$v_{10} + v_4 = 807? \text{ oder } B?$
vs	781	3,5	dp	$v_8, B, \text{sym. C—Cl-Val.}$
w (sh)	762	0,3 (sh)		$v_{11} + v_{12} = 765$
vw	710			$v_5 + v_{10} = 711, v_6 - v_5 = 716$
vw	685			$v_7 - v_5 = 685$
m	642	8,5	dp	$v_9, B, \text{C—Cl-Schaukelschw.}$
vvw	620			$v_3 + v_{13} = 621$
vvw	596	0,3		$2 v_4 = 592?$
vvw	560			$v_7 - v_{12} = 565$
vw	511	14	dp	$v_{10}, B?$
w	471	140	p (0,24)	$v_3, A_1, \text{C—Cl-Val.}$
vvw	445	18	dp	$v_{11}, A_2?$
vvw	415	0,5 (sh)		$v_1 - v_6 = 419$
vvw	335			$v_8 - v_{11} = 335, v_2 - v_9 = 337$
vvw	320	49	dp	$v_{12}$
vvw	296	39	p (0,65)	$v_4, A_1$
vvw	200	63	p (0,58)	$v_5, A_1$
	150 (Ra)	4	dp	$v_{13}$

\* Als Ramanstandardintensität (100) wurde die  $\text{CCl}_4$ -Linie bei  $314\text{ cm}^{-1}$  verwendet. p bezeichnet im Ramanstreulicht polarisierte Linien, dp depolarisierte Linien. Die eingeklammerten Zahlen geben den Depolarisationsgrad an.

induktiven Effekts der Halogenatome, der entgegen der Polarisation der C—O-Bindung wirkt, verständlich. Die außerordentliche Größe dieses Effekts erklärt sich daraus, daß bei den untersuchten Halogenäthylenoxiden beide C—O-Einfachbindungen von diesem Effekt betroffen sind.

Die zweithöchste Grundschwingung der Rasse  $A_1$  liegt bei  $979\text{ cm}^{-1}$ . Diese Ringdeformationsschwingung entspricht der mit  $v_5$  bezeichneten Normalschwingung des Äthylenoxids ( $877\text{ cm}^{-1}$ )<sup>4</sup>.

Die dritte polarisierte Normalschwingung ( $v_3$ ) liegt bei  $474\text{ cm}^{-1}$ . Sie ist im Ramaneffekt die stärkste Bande des gesamten Spektrums, während sie im IR nur geringe Intensität aufweist. Man kann sie nicht als reine C—Cl-Streckschwingung bezeichnen, obwohl sie der mit  $v_1$  bezeichneten Bande im Äthylenoxidspektrum entspricht. Ihre auffallend tiefe Lage kann durch Vergleich mit dem Tetrachloräthylenspektrum erklärt werden. Bei diesem tritt die ramanintensivste Linie bei  $447\text{ cm}^{-1}$  auf und wird als C—Cl-Streckschwingung<sup>6</sup> (Rasse  $A_g$ ) erklärt. Die Schwingungsform<sup>8</sup> des ebenen  $C_2X_4$ -Moleküls zeigt jedoch, daß die beiden C-Atome wegen des relativ hohen Atomgewichts des Chlors eine sogar bedeutende Amplitude besitzen, so daß im Tetrachloräthylen diese Schwingung auch einen starken Deformationscharakter aufweist. Ähnlich ist die Lage beim Tetrachloräthylenoxid anzunehmen, während beim Äthylenoxid diese Schwingung wegen des umgekehrten Massenverhältnisses der hauptsächlich daran beteiligten Atome als reine Valenzschwingung auftritt.

Die beiden tiefstfrequenten in die Rasse  $A_1$  fallenden Schwingungen liegen im Ramanspektrum bei  $296\text{ cm}^{-1}$  ( $v_4$ ) und  $200\text{ cm}^{-1}$  ( $v_5$ ); sie wurden im IR-Spektrum als allerdings nur sehr schwache Banden gefunden.

## 2. Die Grundschnwingungen der Rassen $A_2$ , $B_1$ und $B_2$

Im Ramanspektrum sind die depolarisierten Linien dieser Schwingungen im allgemeinen schwächer als die Schwingungen der Rasse  $A_1$ . Obwohl durch die Nachbarschaft zu sehr intensiven, polarisierten Linien der Rasse  $A_1$  der Depolarisationsgrad nicht immer genau zu bestimmen war, konnten von diesen 10 Banden 7 aus dem Ramanspektrum eindeutig erkannt werden. Daneben wurden noch etwa 10 schwache Ramanlinien gefunden, die zum Teil Grundschnwingungen, zum Teil Kombinations- oder Oberschnwingungen zugeschrieben werden können.

Die dritte noch zu ermittelnde Normalschwingung mit überwiegendem Ringschnwingungscharakter gehört zur Rasse  $B_2$ . Ihre Frequenz ist analog den anderen Ringschnwingungen höher als beim Äthylenoxid zu erwarten, wo sie bei  $892\text{ cm}^{-1}$  liegt<sup>4</sup>. Als entsprechende Banden kommen vor allem jene bei  $916$  und  $1275\text{ cm}^{-1}$  in Frage. Die sowohl im Ramaneffekt als auch im Infrarot als Schulter von  $v_1$  auftretende Bande bei  $1325\text{ cm}^{-1}$  kommt hierfür nämlich kaum in Betracht, weil sie bei anderen halogenierten Epoxiden nicht aufzufinden ist. Sie ist demnach eher als Kombinationschnwingung von  $v_7 + v_{11}$  zu erklären. Die Bande bei  $1275\text{ cm}^{-1}$  ist sowohl im IR als auch im Ramanspektrum schwach. Da sie im Ramaneffekt depolarisiert, die Linie bei  $1289\text{ cm}^{-1}$  jedoch polarisiert ist, ist auch eine Aufspaltung durch Fermiresonanz auszuschließen. Die Bande bei  $1289\text{ cm}^{-1}$  ist wahrscheinlich als Kombinationschnwingung aus  $v_8 + v_{10}$  zu erklären. Da für die Bande bei  $1275\text{ cm}^{-1}$  keine analoge Absorption bei den anderen

Epoxiden, mit Ausnahme des Trichlorbromäthylenoxids, gefunden werden konnte, ist nicht anzunehmen, daß es sich bei ihr um die antisymmetrische Ringdeformationsschwingung der Rasse  $B_2$  handelt.

Auch ihr Fehlen als Summand von Ober- und Kombinationschwingungen spricht gegen die Annahme, daß sie eine Grundschwingung darstellt.

Plausibler ist es, die Bande bei  $916\text{ cm}^{-1}$  als antisymmetrische Ringdeformationsschwingung anzunehmen. Ihre Lage und ihre mittlere

Tabelle 4. IR-Spektrum des Tetrachloräthylenoxids im Obertongebiet

Rel. Intens. der Obertöne	Frequenz (in $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
w	2650	$2 v_1 = 2670$
vw	2380	?
w	2300	$v_1 + v_2 = 2314$
w	2215	$v_1 + v_7 = 2220$
m	2110	$v_1 + v_8 = 2116$
vw	2040	?
m	1972	$v_1 + v_9 = 1977$
m	1960	$2 v_2 = 1958?$
m	1802	$\omega\text{-C=O-Bande des CCl}_3\text{COCl}$ bzw. $v_1 + v_3 = 1806$
w	1750	$v_2 + v_8 = 1760$
w	1739	?
w	1612	$v_2 + v_9 = 1621$
m (sehr breit)	1555	$2 v_8 = 1562$ und/oder $v_6 + v_9 = 1559$ und/oder $v_7 + v_9 = 1527$
w	1486	$v_2 + v_{10} = 1490$
m	1455	$v_2 + v_3 = 1451$
s	1429	$v_6 + v_{10} = 1427$ oder $v_8 + v_9 = 1423?$

Intensität im Raman- und IR-Spektrum sowie die Depolarisation des Ramanstreulichtes sprechen dafür.

Die Normalschwingung  $v_7$  bei  $885\text{ cm}^{-1}$  ist die intensivste Bande im IR-Spektrum, während sie im Ramanspektrum nur als sehr schwache Linie auftritt. Da auch die Kombinationsschwingung mit  $v_1$  ( $A_1$ ) im IR deutlich zu erkennen war, ist diese Schwingung einer der beiden B-Rassen zuzuordnen. Die hohe Intensität im Infrarotspektrum und die Lage der Bande sprechen dafür, daß es sich um die antisymmetrische C—Cl-Valenzschwingung (Rasse  $B_1$ ) handelt. Im Tetrachloräthylen findet sich die entsprechende Schwingung der Rasse  $B_{2u}$  bei  $908\text{ cm}^{-1}$ .

Die Absorption bei  $781\text{ cm}^{-1}$  ( $v_8$ ) ist im IR ebenfalls sehr intensiv, während die depolarisierte Ramanlinie mittlere bis geringe Intensität aufweist. Daher muß auch diese Schwingung einer der B-Rassen angehören. Da es sich vermutlich um die C—Cl-Valenzschwingung (symm.) handelt,

wäre diese Normalschwingung der Rasse  $B_2$  zuzuordnen. Vergleichsweise tritt im Tetrachloräthylen die symmetrische C—Cl-Schwingung bei  $777\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{3u}$ ) auf.

Die Bande bei  $642\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_9$ ) ist im Raman und IR mittelstark und die Kombinationsschwingung mit  $\nu_1$  zeigt, daß  $\nu_9$  ebenfalls einer der B-Rassen angehört. Wegen der Zuordnung der beiden C—Cl-Valenzschwingungen zu den Rassen  $B_1$  und  $B_2$  entspricht diese Normalschwingung wohl der im Spektrum des Tetrachloräthylens<sup>7, 8</sup> als  $\nu_8$  ( $512\text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{2g}$ ) bezeichneten Schaukelschwingung.

Die nächste tieferliegende Normalschwingung ( $\nu_{10}$ ) bei  $511\text{ cm}^{-1}$  wurde im Ramanspektrum als mittelintensive Linie, im IR aber nur als sehr schwache Bande gefunden. Da auch der Kombinationston mit  $\nu_1$  nicht gefunden wurde, ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob diese Bande einer der beiden B-Rassen oder der Rasse  $A_2$  angehört.

Ähnlich ist die Lage bei  $\nu_{11}$  ( $445\text{ cm}^{-1}$ ); hier wurde die IR-Absorption schwächer, die Ramanlinie dagegen intensitätsstärker als bei  $\nu_{10}$  gefunden, so daß für diese Schwingung eher die Rasse  $A_2$  als eine der B-Rassen anzunehmen ist. Vergleichsweise sei darauf hingewiesen, daß auch beim Tetrachloräthylen die bei  $347\text{ cm}^{-1}$  liegende, aus Symmetriegründen im IR inaktive Bande ( $B_{1g}$ ), als schwache Bande in Absorption auftritt.

Eine weitere Bande wurde bei  $320\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{12}$ ) gefunden. Sie ist im IR sehr schwach, im Ramaneffekt jedoch sehr stark zu beobachten. Da aber die in der Frequenz benachbarten Schwingungen der Rasse  $A_1$  ( $\nu_4$  und  $\nu_5$ ) ähnlich schwache IR-Banden zeigen, kann der starke Intensitätsunterschied zwischen Ramanspektrum und IR nicht als Argument für die Rasse  $A_2$  der Schwingung  $\nu_{12}$  angeführt werden. Wie das IR-Spektrum des Tetrachloräthylens<sup>9</sup> lehrt, ist bei der Bandenzuordnung in diesem Gebiet besondere Vorsicht angebracht, weil einerseits die Intensität der im IR aktiven Grundschiwingung  $\nu_{12}$  bei  $310\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{3u}$ ) wesentlich geringer als die der Differenzschwingung bei  $224\text{ cm}^{-1}$  ist, während andererseits auch in der IR-Absorption inaktive Schwingungen eine merkliche Intensität zeigen ( $\nu_6$ ,  $B_{1g}$ ).

Die tiefstfrequente im Raman gefundene Schwingung ( $\nu_{13}$  bei  $150\text{ cm}^{-1}$ ) hat mittlere Intensität. Da dieses Gebiet im IR nicht mehr zugänglich war, können keine Angaben über die Rasse der Schwingung gemacht werden.

### B. 1,2-Dichloräthylenoxid I

Das 1,2-Dichloräthylenoxid I ist das flüchtigere der beiden Isomeren (Sdp.  $80\text{--}81^\circ\text{ C}$ )<sup>8</sup>. Das IR-Spektrum dieser Substanz wurde im Bereich von  $4000$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CCl}_4$  und zwischen  $1300$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CS}_2$

<sup>9</sup> D. E. Mann, N. Acquista und E. K. Plyler, J. Res. Natl. Bur. Standards 52, 67 (1954).

als Lösungsmittel aufgenommen. Von 4000 bis  $625\text{ cm}^{-1}$  wurde außerdem das IR-Spektrum der reinen Substanz bei Schichtdicken von 0,1 und 0,03 mm gemessen. Das Gasspektrum wurde wieder mit einer 10-cm-Küvette ermittelt. Außerdem wurde das Ramanspektrum der Reinsubstanz gemessen, wobei auch Polarisationsmessungen vorgenommen wurden.

Das 1,2-Dichloräthylenoxid besitzt ein einziges Symmetrieelement. Liegt es als *cis*-Isomeres vor, so besitzt es eine Symmetrieebene (senkrecht zur Ebene COC), als *trans*-Verbindung eine zweizählige Drehachse (in der Ebene COC). Die Aufteilung der Normalschwingungen in die Rassen A' und A'' bei der *cis*-Form bzw. A und B bei der *trans*-Form führt demnach in jedem Falle zu 8 symmetrischen, im Ramaneffekt teilweise polarisier-

Tabelle 5. Die irreduziblen Repräsentationen und die Aufteilung der uneigentlichen Schwingungen der Punktgruppen  $C_2$  und  $C_s$  auf die einzelnen Rassen

	Punktgruppe $C_2$				Punktgruppe $C_s$		
	E	$C_2$			E	$\sigma_{xy}$	
A	1	1	$T_z, R_z$	A'	1	1	$T_x, T_y, R_z$
B	1	-1	$T_x, T_y, R_x, R_y$	A''	1	-1	$T_z, R_x, R_y$

ten, und zu 7 antisymmetrischen, depolarisierten Grundschiebungen. Durch einfaches Abzählen der Schwingungen in beiden Rassen ist daher nicht zu entscheiden, ob das *cis*- oder *trans*-Isomere des 1,2-Dichloräthylenoxids vorliegt.

Eine Entscheidungsmöglichkeit ergibt sich aus der Hinzunahme der Gasspektren. Wie der Tab. 5 zu entnehmen ist, treten beim *cis*-1,2-Dichloräthylenoxid ( $C_s$ ) zwei uneigentliche Schwingungen der Translation in der symmetrischen Rasse und eine in der antisymmetrischen auf, während es sich beim *trans*-Isomeren umgekehrt verhält. Da aber jeder Translation eine bestimmte, von den drei Hauptträgheitsmomenten abhängige, Bandenkontur entspricht, kann bei Auftreten von zwei verschiedenen Bandenkonturen bei den symmetrischen Schwingungen auf  $C_s$ -Symmetrie, bei Erscheinen zweier unterschiedlicher Rotationskonturen in der antisymmetrischen Rasse hingegen auf  $C_2$ -Symmetrie und damit auf Vorliegen der *trans*-Form geschlossen werden.

Die Abzählung der Normalschwingungen erfolgte so, daß zuerst die symmetrischen Schwingungen nach fallender Wellenzahl numeriert wurden, dann erst folgen die antisymmetrischen Schwingungen, in gleicher Weise geordnet.

Die symmetrische C—H-Valenzschwingung wurde als mittelstarke Bande im IR und als starke, polarisierte Ramanlinie bei  $3055\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) gefunden. Im Gasspektrum (Abb. 1) zeigt diese Bande neben dem R- und P-Zweig auch den Q-Zweig als zentrales, scharfes Maximum. Die anti-

symmetrische C—H-Valenzschwingung wurde bei  $3125\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_9$ ) als schwache, depolarisierte Ramanlinie gefunden, während sie sich im IR

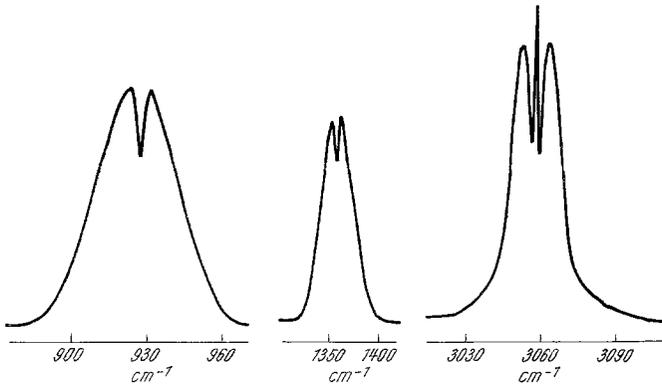


Abb. 1. IR-Spektrum des 1,2-Dichloräthylenoxids (*cis*-); gasförmig, 10 cm Schichtdicke, Sättigungsdampfdruck bei  $25^\circ\text{C}$

nur durch eine, allerdings deutliche, Verbreiterung der symmetrischen Valenzschwingung nach der kurzwelligen Seite hin bemerkbar macht.

Die symmetrische Ringpulsationsschwingung wird bei  $1357\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) gefunden und ist sowohl im IR als auch im Ramanstreulicht von mittlerer

Tabelle 6. IR- und Ramanspektren des 1,2-Dichloräthylenoxids I

Bandenlage ( $\text{cm}^{-2}$ )	IR-Intens.	Ramanintens.*	Dep. grad	Zuordnung
3120	vw (sh)	10	dp	$\nu_9$ antisym. C—H
3055	m	60	p (0,25)	$\nu_1$ sym. C—H
1356	s	11	p (0,31)	$\nu_2$ sym. Ringschw.
1265	s	2	dp	$\nu_{10}$ asym. $\delta$ CHCl
1246	m	44	p (0,36)	$\nu_3$ sym. $\delta$ CHCl
1103	w	13	p (0,24)	$\nu_4$ sym. $\delta$ CHCl
1073	vw	9	dp	$\nu_{11}$ asym. $\delta$ CHCl
1033	vw			$\nu_6 + \nu_{14} = 1035$
920	s	18	p (0,74)	$\nu_5$ sym. Ringschw.
784	vs	56	p (0,36)	$\nu_6$ sym. $\omega$ C—Cl
770	w	4	dp	$\nu_{12}$ asym. $\omega$ C—Cl?
675	vw			$2\nu_7 = 678$
652	vw			$\nu_{13} + \nu_8 = 657$
568	vw			$\nu_2 - \nu_6 = 572$
457	vw	21	dp	$\nu_{13}$
339		85	p (0,39)	$\nu_7$
251		7	dp	$\nu_{14}$
200		30	p (0,71)	$\nu_8$

\* Als Standardintensität = 100 wurde die  $\text{CCl}_4$ -Linie bei  $314\text{ cm}^{-1}$  verwendet.

Intensität. Im Gasspektrum (Abb. 1) wies diese Bande ein deutliches zentrales Minimum auf, was das Fehlen eines Q-Zweiges anzeigte. Dieser wesentliche Unterschied in der Bandenkontur zur symmetrischen C—H-Valenzschwingung beweist, daß es sich bei dem vorliegenden Molekül um das *cis*-Isomere handeln muß.

Die beiden bei 1246 ( $\nu_3$ ) und 1265  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{10}$ ) liegenden Schwingungen sind eine symmetrische und eine antisymmetrische CHCl-Deformationsschwingung. Dies wird durch den Vergleich mit anderen Halogenäthylenoxiden bewiesen, von denen jene, welche kein Wasserstoffatom enthalten, auch keine Absorption in diesem Gebiet zeigen; die ein Wasserstoffatom enthaltenden Epoxide haben, wie zu erwarten, eine, die beiden 1,2-Dichloräthylenoxide zwei mittelstarke IR-Banden in diesem Gebiet.

Ebenfalls vorwiegend CHCl-Knickschwingungen dürften die Banden bei 1102 ( $\nu_4$ ) und 1073  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{11}$ ) darstellen. Wenngleich sie sowohl im IR als auch im Ramanspektrum nur als schwache Banden auftreten, ist es dennoch wahrscheinlich, daß sie Grundschiwingungen darstellen, weil sie auch in Kombinationsschwingungen auftreten. Im 1,2-Dichloräthylenoxid II konnten die beiden letztgenannten charakteristischen Banden (bei 1096 und 1086  $\text{cm}^{-1}$ ) gefunden werden.

Die symmetrische Ringdeformationsschwingung ist im IR stark, im Ramaneffekt mittelintensiv und polarisiert und liegt bei 921  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ ), wobei die hohe Intensität und die Lage dieser Bande die Zuordnung eindeutig sichern. Im Gasspektrum (Abb. 1) zeigt diese Bande gleich der symmetrischen Ringpulsationsschwingung ein zentrales Minimum.

Ebenfalls zweifelsfrei ist die Zuordnung der sowohl im Raman als auch im IR sehr intensiven Bande bei 784  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_6$ ); es handelt sich um die symmetrische C—Cl-Valenzschwingung. Weiters sind zwei depolarisierte Ramanlinien für den Bereich von 700 bis 1000  $\text{cm}^{-1}$  zu erwarten: die antisymmetrische Ringdeformationsschwingung und die antisymmetrische C—Cl-Valenzschwingung. Es wurde jedoch nur eine schwache, depolarisierte Ramanlinie gefunden (770  $\text{cm}^{-1}$ ), deren IR-Intensität nur gering war. Die zweite Normalschwingung dürfte von einer der beiden symmetrischen Grundschiwingungen überdeckt sein.

Die restlichen 4 Normalschwingungen werden im Ramanspektrum bei 457 ( $\nu_{13}$ ), 339 ( $\nu_7$ ), 251 ( $\nu_{14}$ ) und 200  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_8$ ) gefunden, wobei die erste und dritte Linie depolarisiert, die zweite und vierte polarisiert sind. Sie haben überwiegend den Charakter von C—Cl-Deformationsschwingungen. Da das IR-Spektrum nur bis 400  $\text{cm}^{-1}$  ermittelt wurde, ist die Zuordnung der obigen Linien nicht völlig gesichert.

Es kann somit die Frequenz von 14 der 15 Normalschwingungen angegeben werden, da alle 8 symmetrischen sowie 6 von den 7 antisymmetrischen Grundschiwingungen gefunden wurden. Lediglich die antisymmetrische Ringschwingung konnte nicht mit Sicherheit zugeordnet

werden (s. oben). Die Entscheidung, daß es sich bei dem untersuchten 1,2-Dichloräthylenoxid I um das *cis*-Isomere handelt, konnte aus dem Auftreten zweier verschiedener Rotationskonturen in der symmetrischen Schwingungsrasse abgeleitet werden.

### C. 1,2-Dichloräthylenoxid II

Vom Dichloräthylenoxid II (Sdp. 111—112° C)<sup>3</sup> konnte nur das IR-Spektrum im Bereich von 4000 bis 1300  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CCl}_4$  und zwischen 1300 und 400  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CS}_2$  als Lösungsmittel gemessen werden.

Tabelle 7. Das IR-Spektrum des 1,2-Dichloräthylenoxids II

Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intens.	Zuordnung
3040	vw	sym. C—H-Valenzschwingung
1344	s	sym. Ringpulsation
1290	m	CHCl-Deformation
1252	m	CHCl-Deformation
1096	m	CHCl-Deformation
1086	m	CHCl-Deformation
926	s	sym. Ringdeformation
802	w	
787	vs	C—Cl-Valenzschwingung
745	vw	
667	vs	
480	w	
427	vw	

Die Zuordnungen in Tab. 7 erfolgen durch Analogieschlüsse; ohne IR-Gasspektren und Ramanspektren erscheint eine genauere Analyse nicht möglich.

### Die Darstellung der Substanzen

Das Tetrachloräthylenoxid wurde durch Oxydation von Tetrachloräthylen in modifizierter Weise<sup>1</sup> nach *Frankel*<sup>2</sup> dargestellt. In gleicher Art wurden nach einer Oxydation eines *cis*—*trans*-Gemisches von 1,2-Dichloräthylen die beiden isomeren 1,2-Dichloräthylenoxide nach fraktionierter Destillation und Ausschütteln mit Wasser erhalten. *Futrell* und Mitarbeiter<sup>3</sup> haben diese Verbindungen auf anderem Wege dargestellt und ihre physikalischen Konstanten (Dichte, Brechungsindex, Schmelz- und Siedepunkt) bestimmt, ohne jedoch eine Zuordnung in bezug auf die *Cis*—*trans*-Isomerie vorzunehmen.

Die Infrarotspektren wurden auf den Modellen 21 (4000 bis 640  $\text{cm}^{-1}$ , Lösung), 237 (4000 bis 625  $\text{cm}^{-1}$ , Reinsubstanz), 337 (1330 bis 400  $\text{cm}^{-1}$ , Lösung), und 225 (3800 bis 200  $\text{cm}^{-1}$ , Gasspektrum, Reinsubstanz) der Firma Perkin-Elmer, die Ramanspektren mit dem Spektrometer Cary Modell 81 aufgenommen.