

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXX\*).

## Der Ramaneffekt und seine Anwendungen in der organischen Chemie. II.

Von Prof. Dr. A. DADIEU, Graz.

(Eingeg. 11. Mai 1936.)

## I. Einführung.

Vor etwa sechs Jahren erstattete ich einen Bericht über den Ramaneffekt und die damals gerade laufenden ersten Versuche, diese Erscheinung zur Lösung chemischer Probleme heranzuziehen. Die grundlegenden Voraussetzungen für die Brauchbarkeit der Methode, besonders auf dem Gebiete der organischen Chemie, wurden damals dargelegt, und auf die ersten positiven Ergebnisse konnte hingewiesen werden. Seither hat die Ramanforschung gewaltige Fortschritte gemacht und ist — wenigstens was die Voraussetzungen für ihre Anwendung auf chemischem Gebiete anlangt — zu einem vorläufigen Abschluß gelangt. Sowohl in theoretischer Hinsicht — bezüglich der grundsätzlichen Deutung der Ramanspektren — wie auch in der experimentellen Technik dürften die großen Probleme heute so weit gelöst sein, daß die Methode nun als brauchbares Werkzeug in die Hände des Chemikers gelegt werden kann. In der vorliegenden Übersicht soll über die in den letzten Jahren erzielten Fortschritte kurz berichtet werden, insoweit sie den Ramaneffekt als Hilfsmittel des Chemikers betreffen.

## II. Experimentelle Technik.

Die experimentellen Hauptschwierigkeiten bei der Ramanuntersuchung sind begründet 1. in der außerordentlich geringen Lichtintensität des Effektes (der Tyndall-

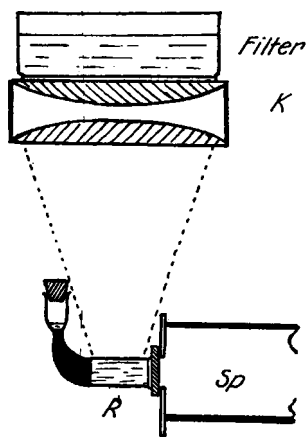
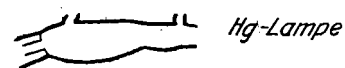


Abb. 1.

Methode (Abb. 1): durch ein Linsensystem K wird ein intensives verkleinertes Bild der Hg-Lampe im Ramanrohr R erzeugt, das parallel zur Lampe liegt und mit der Versuchssubstanz gefüllt ist. Das Streulicht wird durch den Spektrographen Sp zerlegt und photographiert. Ein Vorteil dieser Anordnung ist, daß man auf sehr einfache Weise Filtergläser oder Lösungen zur Filterung des Hg-Lichtes (man verwendet zur Erregung womöglich nur eine starke Hg-Linie, alle anderen Wellenlängen sollen herausgefiltert werden) anbringen kann.

\*) Vgl. dazu besonders den Beitrag XIV dieser Reihe: Dadiou, „Der Ramaneffekt und seine Anwendungen in der organischen Chemie, I.“, diese Ztschr. 43, 800 [1930]. Aufsatz XXIX dieser Reihe: G. Hesse, „Die chromatograph. Analyse u. ihre Anwendung“, diese Ztschr. 49, 315 [1936].

In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle aber arbeitet man nach einer im Prinzip von R. W. Wood (3) angegebenen Methode, bei der die Hg-Lampe möglichst nahe an das parallel liegende zylindrische und mit einem Wassermantel umgebene Ramanrohr herangebracht und das ganze System mit einer spiegelnden Hülle umgeben wird. Eine solche Anordnung ist im ersten Bericht (1) (Abb. 3) dargestellt und ermöglicht eine weitgehende Herabsetzung der Belichtungszeit gegenüber der klassischen Methode.

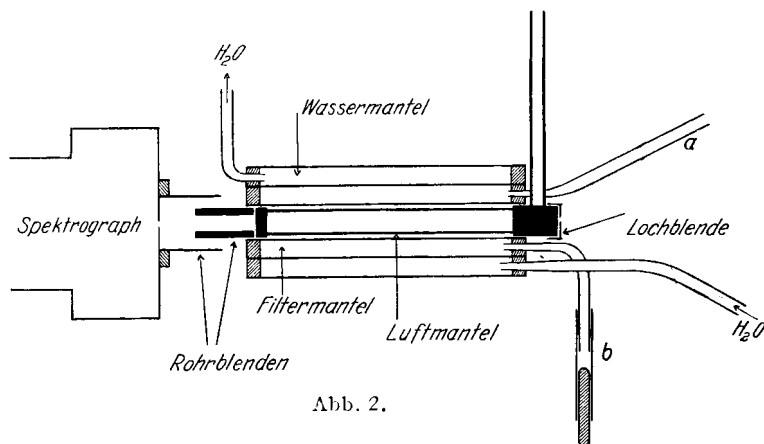


Abb. 2.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Untersuchungstechnik bedeutet die „Kleinanordnung“ des Verfassers (4) (Abb. 2), die vor allem eine beträchtliche Verminderung der Substanzmengen ermöglicht. Die ursprüngliche Wood'sche Anordnung arbeitete mit etwa 100 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit, und durch Herabsetzung des Rohrquerschnittes gelangte man schließlich bis auf etwa 20 cm<sup>3</sup>. Eine weitere Verkleinerung des Rohrquerschnittes erwies sich als nicht möglich, weil dann ein Teil der Strahlen, die von der Hg-Lampe kommen

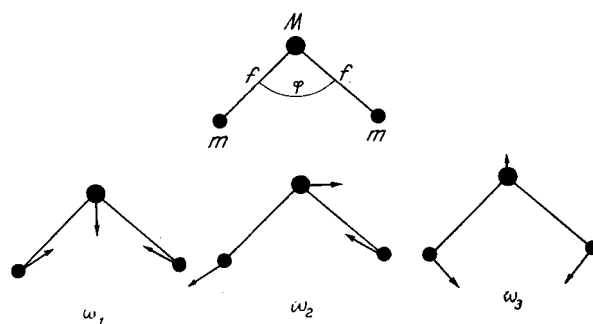


Abb. 3.

und die sehr schräg einfallen, dadurch an der Rohrrinnenwand reflektiert und (besonders bei großem Öffnungswinkel des Spektrographen) in den Spektrographen gelangen würden. Diese Schwierigkeit ist jetzt dadurch vermieden, daß zwischen Ramanrohr und „Filter“ bzw. „Wassermantel“ ein „Luftmantel“ eingeschaltet ist. Die schrägen Strahlen werden nach Durchtritt durch Wasser- und Filtermantel, bei ihrem Austritt in das optisch dünnere Medium des Luftmantels total reflektiert und können daher nicht in den Spektrographen gelangen. Diese Maßnahme ermöglichte ohne weiteres eine Verkleinerung des Versuchsrohres auf etwa 1–2 cm<sup>3</sup> Inhalt.

Der „Filtermantel“ dient zur Aufnahme einer geeigneten, gefärbten Filterflüssigkeit zur Filterung des Hg-Lichtes. Die Hg-Lampe liegt parallel und möglichst nahe dem Wassermantel, und das ganze System wird derart von einem innen verchromten elliptischen Spiegel umschlossen, daß die Achse der Hg-Lampe mit der einen, die Achse des Ramanrohres mit der anderen Brennnlinie des Spiegels zusammenfällt.

Für sehr kostbare oder sehr gefährliche (explosive) Substanzen ist auch die Menge von 2 cm<sup>3</sup> noch zu groß, und zur Konstitutionsaufklärung neuer organischer Körper werden ebenfalls solche Mengen oft nicht zur Verfügung stehen. In diesen Fällen kann die von *Dadiou-Engler* angegebene „Mikroramananordnung“<sup>(1)</sup> Anwendung finden. Sie unterscheidet sich von der oben angegebenen Kleinanordnung lediglich durch die Art des Versuchsrohres. Dieses ist eine mit planem Fenster verschlossene dickwandige Capillare mit einer lichten Weite von etwa 1,1–1,5 mm; ein Ansatzrohr zum Füllen ist nicht nötig, da die Flüssigkeit infolge der Capillarität auch bei horizontaler Lage den ganzen Querschnitt ausfüllt. Das Röhrchen kann zugeschmolzen oder mit einer Schliffkappe verschlossen werden. Mit Hilfe dieser Capillaranordnung konnten mit Mengen von nur 0,05 cm<sup>3</sup> noch saubere Ramanaufnahmen erzielt werden. Da die verwendeten Capillaren ziemlich hohe Drucke aushalten, kann man auf diese Weise auch alle Gase, deren kritische Temperaturen über Zimmertemperatur liegen, in verflüssigtem Zustande aufnehmen (die Ramanspektren von HCl, DCl, H<sub>2</sub>S, D<sub>2</sub>S u. v. a. wurden so vom Verfasser mit seinen Mitarbeitern aufgenommen), ja sogar gasförmiges Methan konnte bei Drucken bis etwa 200 at untersucht werden. Schließlich können die Ramanrohre mit Hilfe eines dünnen Konstantandrahtes auch elektrisch geheizt und feste Substanzen in geschmolzenem Zustand zur Aufnahme gebracht werden.

Wenn nur irgend möglich, wird man trachten, die Versuchssubstanzen im flüssigen Zustand aufzunehmen — also Gase verflüssigt, feste Stoffe geschmolzen oder gelöst —, da Aufnahmen in den beiden anderen Aggregatzuständen mit wesentlich größeren Schwierigkeiten verbunden sind. Manchmal sind aber solche Aufnahmen nicht zu umgehen, und für diesen Fall wurden Anordnungen entwickelt, auf die kurz hingewiesen sei.

Für Gasaufnahmen bei Normaldruck hat *R. W. Wood* (5) eine Apparatur angegeben, in der die Vermehrung der streuenden Gasmoleküle durch Verlängerung des Ramanrohres auf etwa 150 cm erreicht wird. Zur Erregung dient eine *Cooper-Hewitt*-Hg-Lampe aus Glas mit entsprechender Länge des Leuchtrohres. *Rasetti* (6) arbeitet mit komprimierten Gasen (bis 15 at) und verwendet zur Erregung die ultraviolette Resonanzlinie des Hg-Bogens bei 2536 Å. Da die Intensität des Ramanlichtes mit der 4. Potenz der erregenden Frequenz zunimmt, erreicht man durch eine solche Erregung im tiefen Ultraviolett eine beträchtliche Steigerung der Lichtstärke und kommt mit verhältnismäßig geringen Belichtungszeiten (etwa 50 h) aus.

Die Untersuchung von großen klaren Kristallen hat keine Schwierigkeiten, sie kann im Prinzip genau so durchgeführt werden wie bei Flüssigkeiten. Dagegen wird die Ramanaufnahme von Kristallpulvern dadurch sehr erschwert, daß das an den Kristallflächen direkt reflektierte Erregerlicht, das vielmals stärker ist als das Ramanlicht, ebenfalls in den Spektrographen gelangt, wobei die Ramanlinien in dem starken kontinuierlichen Untergrund des Hg-Spektrums untergehen. Methoden, welche diese Störung mehr oder minder vollkommen vermeiden, wurden angegeben von *Krishnan* (7) und *Gerlach* (8), welche das Kristallpulver in ein ungefähr gleichbrechendes, flüssiges Medium

einbetten und so die störenden Reflexionen ausschalten, sowie von *Krishnamurti* (9), welcher den kontinuierlichen Hg-Untergrund im Spektrum durch entsprechende Filterung des Erregerlichtes und Kühlung des Hg-Bogens weitgehend herabsetzt.

### III. Mechanismus des Ramaneffekts und Aufbau der Moleküle.

Die Erscheinung des Ramaneffektes besteht bekanntlich darin, daß monochromatisches Licht bei der Streuung an optisch leeren Medien eine Wellenlängenänderung erfährt, und daß  $h\nu_0 - h\nu_1 = h\nu$ , d. h., daß die Differenz ( $h\nu$ ) zwischen der eingestrahlten Energie ( $h\nu_0$ ) und der verschoben gestreuten Energie ( $h\nu_1$ ), im Molekül verbleibt. Diese Energie wird zur Anregung von Schwingungen der Atome und Gruppen im Molekül verwendet.

Wie diese Anregung erfolgt, darüber kann man sich etwa folgende grobe Vorstellung machen: wir denken uns ein zweiatomiges Molekül (z. B. HCl), bestehend aus den Massen  $m_1$  und  $m_2$ , die irgendwie durch die Bindungselektronen zusammengehalten werden, so daß die beiden Atome also durch eine elastische Kraft ( $f$ ) verknüpft erscheinen. Ein solches System schwingt, wenn es mechanisch (etwa durch Stöße von anderen Molekülen) angeregt wird, mit einer Frequenz  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$ , wobei  $\mu$ , die sog. „reduzierte“ Masse, gegeben ist durch die Beziehung  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ .

Tritt das System mit Strahlung in energetische Wechselwirkung, dann kann diese Schwingung auch durch Strahlungsenergie angeregt werden, und zwar entweder, nach einem einfachen Absorptionsmechanismus, durch Absorption der dieser Eigenschwingung entsprechenden ultraroten Frequenz  $\nu$ , oder nach dem Anregungsmechanismus des Ramaneffektes, d. i. auf folgende Weise: eine auf das molekulare System auftreffende Lichtwelle (z. B.  $\nu_0$ ) versetzt als elektromagnetische Schwingung die Bindungselektronen in eine erzwungene Schwingung. Diese Elektronen schwingen dann im Rhythmus der erregenden Welle (Tyndalleffekt!); da sie aber daneben noch an die Atomrümpfe gebunden sind, wird nach irgendeinem Koppelungsmechanismus Energie auch auf die Atomschwingung übertragen. Die so angeregte Atomschwingung (mit der Frequenz  $\nu$ ) wirkt nun ihrerseits zurück auf die erzwungene Elektronenschwingung, und es kommt — wie bei zwei verschieden schwingenden Stimmgabeln — zum Auftreten eines „Schwebungstones“, d. h. zur Aussendung der verschobenen Streulinie mit der Frequenz  $\nu_1$ .

Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen diesen im Ramaneffekt beobachteten Frequenzdifferenzen und den Eigenfrequenzen des schwingenden Moleküles; und zwar ist für den Fall des „harmonischen Oszillators“, den wir unserer Betrachtung in erster Näherung zugrunde legen dürfen, die Frequenzdifferenz  $\nu_0 - \nu_1 = \nu$  gleich der

Frequenz  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$  der Eigenschwingung des Moleküles. Als wesentliches Ergebnis folgt daraus, daß man bei zweiatomigen Molekülen, da die Massen der schwingenden Atome bekannt sind, aus der beobachteten einzigen Ramanfrequenz die chemische Bindungskraft  $f$  berechnen kann.

Bei Molekülen mit mehr als 2 Atomen liegen die Verhältnisse komplizierter. Betrachten wir z. B. ein symmetrisches Dreimassenmolekül (z. B. SO<sub>2</sub>) mit der Zentralmasse  $M$ , den beiden durch die Federkraft  $f$  daran gebundenen Massen  $m$ , dem Valenzwinkel  $\varphi$ , der durch eine Winkelkraft  $\delta$  (Deformationskonstante) aufrechterhalten werden möge. Jede mögliche Schwingung eines solchen

<sup>1)</sup> Bisher unveröffentlicht.

Moleküls muß so erfolgen, daß der Schwerpunkt des Systems dabei unverändert bleibt. Die komplizierten Schwingungsbewegungen, die das Molekül mechanisch oder optisch angeregt ausführen kann, lassen sich auf die drei in Abb. 3 dargestellten Grundswingungsformen zurückführen (ähnlich wie man etwa die Bewegung eines Punktes im Raum auf Bewegungen in den Richtungen der 3 Koordinatenachsen zurückführen kann). Bei den Schwingungsformen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  werden besonders die Valenzkräfte  $f$  beansprucht (Valenzschwingungen), bei der Schwingungsform  $\omega_3$  dagegen die Winkelkraft  $\delta$ , wobei das Molekül beträchtlich deformiert wird (Deformationsschwingung). Ein solches Molekül liefert daher im Ramanspektrum nicht etwa eine Linie, wie der Chemiker vielleicht wegen der 2 vollständig gleichartigen Bindungen erwarten würde, sondern entsprechend den 3 Schwingungsformen drei Ramanfrequenzen. Wie diese Frequenzen mit den Massen  $M$  und  $m$ , mit der Bindekraft  $f$ , der Deformationskraft  $\delta$  und dem Valenzwinkel  $\varphi$  zusammenhängen, das ist nicht mehr durch eine so einfache Beziehung anzugeben wie beim Zweimassenmodell. Die entsprechenden Ausdrücke sind komplizierter, gestatten aber grundsätzlich ebenfalls eine Berechnung der genannten Molekülgrößen aus den beobachteten Ramanfrequenzen. (Auf diese Weise wurden z. B. die Molekülkonstanten des  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  u. a. ermittelt.)

Bei Molekülen mit mehr als 3 (etwa  $n$ ) Atomen wird die Theorie, welche den Zusammenhang zwischen beobachteten Frequenzen und den Molekülkonstanten darstellt, immer komplizierter, und bei vielatomigen Molekülen wird das Problem überhaupt nur mehr unter Annahme besonderer Symmetrieverhältnisse praktisch lösbar. Als allgemeine Regel gilt, daß die Zahl der Schwingungsformen gleich ist  $3n-6$ . Ein 5 atomiges Molekül z. B. hat dann 9 Schwingungsmöglichkeiten. Diese Schwingungsformen müssen nicht unbedingt alle verschiedene Frequenzen haben; ist das Molekül sehr symmetrisch, dann fallen einige dieser Frequenzen zusammen. So z. B. hat  $\text{CCl}_4$  wegen seiner Tetraedersymmetrie nicht 9, sondern nur 4 verschiedene Frequenzen. Ein Teil fällt zusammen, spaltet aber bei Störung der Symmetrie wieder auf (entartete Schwingungen).

Außerdem gilt: nicht alle mechanisch möglichen Schwingungsformen eines Moleküles müssen im Raman-effekt auftreten, gewisse sind „verboten“ oder „raman-inaktiv“; welche, das geben „Auswahlregeln“ an, die aus der „Polarisierbarkeitstheorie“ des Ramaneffektes von *Placzek* (10) und *Manneback* abgeleitet werden können, worauf aber hier nicht eingegangen werden soll.

#### IV. Anwendung auf chemische Probleme.

##### 1. Grundlagen.

Das dem Physiker gestellte Problem der vollkommenen Analyse eines Ramanspektrums, d. h. die Erklärung aller Linien, ihre Zuordnung zu bestimmten Schwingungsformen und die Berechnung der Molekülkonstanten läßt sich also nur in bestimmten relativ einfachen Fällen (z. B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  usw.) vollkommen lösen. Bei den komplizierteren Fällen, besonders der organischen Chemie, muß man einen anderen, nämlich empirischen Weg gehen und durch Untersuchung großer Substanzreihen, bei systematischer Variation von Atomen und Gruppen, allgemeine Regelmäßigkeiten zu ergründen trachten. Dies war auch der Weg, auf dem die für die chemische Anwendung des Raman-effektes wichtigsten Erfahrungssätze gewonnen wurden. Sie seien hier noch einmal ganz knapp zusammengefaßt: 1. Das Ramanspektrum ist eine Eigenschaft des Moleküles; Zahl und Anordnung der Linien sind für eine bestimmte Molekülart charakteristisch. 2. Einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen entsprechen bestimmte Frequenz-

bereiche (und zwar liegen Bindungen vom Typus  $\text{X}-\text{H}$  im Gebiete von  $2600-3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{X}-\text{X}$  unterhalb  $1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{X}=\text{X}$  von  $1400-1800\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{X}\equiv\text{X}$  zwischen  $1800-2600\text{ cm}^{-1}$ . 3. Bestimmten Bindungen und Gruppen entsprechen in verschiedenen Molekülen vergleichsweise sehr konstante Linien.

Nach den im Abschnitt III angestellten einfachen Modellüberlegungen muß man sich übrigens wundern, daß solche Regelmäßigkeiten (besonders Satz 3) so klar herauskommen. Da immer das Molekül als Ganzes schwingt, ist es doch verwunderlich, daß z. B. die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung in Ketonen  $\text{R}>\text{C}=\text{O}$  von den Massen  $\text{R}$  praktisch unabhängig ist (unabhängig davon, ob  $\text{R}=\text{CH}_3$  oder  $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$  usw., bleibt die  $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz gleich).  $\text{R}$  schwingt zwar mit, aber es handelt sich bei dieser Frequenz offenbar um eine Schwingungsform, bei der hauptsächlich die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung beansprucht wird und die  $\text{R}$ -Bewegung nur einen geringen Einfluß ausübt. Ändert man aber die Bindekraft zwischen  $\text{C}$  und  $\text{O}$  etwa durch Einführung eines aktiven Substituenten an Stelle von  $\text{R}$  (z. B.  $\text{Cl}$ ), dann verschiebt sich die Frequenz; dann wird der konstitutive Einfluß auf die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung sichtbar und bestimmbar. Auch die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung bei etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  zeigt eine solche konstitutive Empfindlichkeit, und benachbarte Atome, Gruppen oder Bindungen verschieben diese Frequenz innerhalb gewisser verhältnismäßig enger Grenzen auf eine sehr charakteristische Weise.

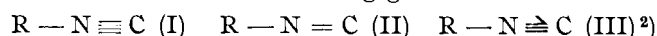
##### 2. Der Ramaneffekt als analytisches Kennzeichen.

Als charakteristische Eigenschaft des Moleküles kann der Ramaneffekt natürlich auch zum Nachweis einer bestimmten Molekülart verwendet werden. Da die Lichtstärke des Effektes aber sehr gering ist, wird die Empfindlichkeit des Nachweises nicht sehr groß sein. Systematische Versuche haben in dieser Richtung u. a. *Birkenbach* und *Goubreau* (11) angestellt. Sie zeigen, daß sich ein Bestandteil, der einigermaßen intensive Ramanlinien in seinem Spektrum aufweist, noch bis zu einem Gehalt von etwa  $1-1\frac{1}{2}\%$  nachweisen läßt. Die besondere Stärke der Methode liegt also keinesfalls in ihrer Empfindlichkeit, sondern in der Tatsache, daß analytisch sonst schwer faßbare Systeme, z. B. Isomerengemische (auch geometrische Isomere), wegen der großen Unterschiede in ihren Ramanspektren verhältnismäßig einfach untersucht werden können. *Birkenbach* und *Goubreau* zeigen am Beispiel der 3 isomeren Xylole, wie man nach einem der Methode der „letzten Linien“ nachgebildeten Vorgange ein solches Gemisch grob quantitativ analysieren kann. *Andant* (12) zeigt in einer vom französischen Luftfahrtministerium herausgegebenen Monographie, wie man den Ramaneffekt zur Analyse von Motortreibstoffen verwenden kann, und *Conrad-Billroth*, *Kohlrausch* und *Pongratz* (13) verfolgen den Übergang von trans- in cis-Dibromäthylen an Hand der mikrophotometrisch gemessenen Intensitäten gewisser Ramanlinien quantitativ. *G. Dupont* und *R. Dulou* (14) gelang es in gewissen Gärungspropylalkoholen größere Mengen (etwa 19%) des optisch aktiven sek. Butylalkohols qualitativ und quantitativ nachzuweisen. Auch in diesem Falle wurden die Ramanspektren mikrophotometrisch ausgewertet und aus dem Vergleich der Linienintensitäten auf die vorhandenen Mengen geschlossen.

Eine grundlegende Voraussetzung für alle obengenannten analytischen Anwendungen ist natürlich die von verschiedenen Autoren nachgewiesene Tatsache, daß bei Gemischen verschiedener Molekülarten das Ramanspektrum des Gemisches eine einfache Superposition der Einzelspektren der beteiligten Komponenten ist, eine Tatsache, die immer dann zutrifft, wenn die beteiligten Moleküle nicht chemisch miteinander reagieren

### 3. Konstitutionsaufklärungen.

Durch den Nachweis bestimmter Bindungen mit Hilfe entsprechender Ramanlinien ist man in vielen Fällen in der Lage, über die Konstitution eines Moleküles Aussagen zu machen. Nur einige Beispiele seien erwähnt: *Dadiou* (4) untersucht die Ramanspektren der Isonitrile und versucht zwischen den 3 bisher angegebenen Formeln



zu entscheiden. Die der NC-Bindung entsprechende Frequenz liegt eindeutig im Gebiet der 3fachen Bindung, womit das von der Oktett-Theorie geforderte Strukturbild III als erwiesen gelten darf.

Ganz analog liegt der Fall des Kohlenoxyds; auch bei diesem findet man eine Linie im Gebiet der Dreifachbindung; es hat nach dem Ramanbefund die Struktur  $C \equiv O$  und ist „isoster“ mit dem  $N_2$ -Molekül. Bei Salpetersäure [*Dadiou-Kohlrausch* (15)] führt, ebenso wie die Absorptionsuntersuchung, auch das Ramanspektrum zu dem Schluß, daß die wasserfreie Verbindung der Formel  $NO_2 \cdot OH$  entspricht (die  $NO_2$ -Frequenzen und eine OH-Bande treten auf, die  $NO_3$ -Linien fehlen); in verdünnter Säure fehlt die „Pseudosäureform“, während bei mittleren und höheren Konzentrationen  $NO_2 \cdot OH$  und Nitrat-Ionen nebeneinander bestehen. Durch die mikrophotometrischen Intensitätsmessungen an den entsprechenden Ramanlinien gelang es *Rao* (16) und *Woodward* (17), die Dissoziationsgrade der  $HNO_3$  bei verschiedenen Konzentrationen auch quantitativ zu bestimmen.

$H_3C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$				1710
$H_3C \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$				1595, 1718
$H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$				1595, 1655, 1723
dasselbe in Hexan				1602, 1641
$H_3C \cdot C \equiv C \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$				1619, 1685

Abb. 4

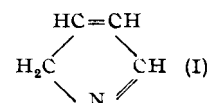
Über die Frage der Keto-Enolautomerie des Acetylacetons berichten *Kohlrausch-Pongratz* (18). Die entsprechenden Ausschnitte aus den Ramanspektren dieses Stoffes und einiger verwandter Körper sind in Abb. 4 dargestellt. Im Gebiete der Doppelbindung zeigt die dimethylierte Substanz (Zeile 1), die nicht enolisieren kann, nur eine einzige CO-Frequenz bei  $1710 \text{ cm}^{-1}$ , da beide CO-Gruppen symmetrisch eingebaut sind und gleiche Substituenten tragen. In der monomethylierten Substanz (Zeile 2) tritt die zur Enolform gehörige  $C=C$ -Frequenz bei 1595 bereits kräftig auf, doch scheint die Anzahl der enolisierten Moleküle noch nicht auszureichen, um die zu erwartende zweite CO-Frequenz im Spektrum bemerkbar zu machen (die  $C=C$ -Linie ist immer viel intensiver als die  $C=O$ -Linie). Erst im Spektrum des nicht methylierten Moleküls (Zeile 3) bemerkt man eine offenbar zur Konfiguration  $C=CH \cdot CO \cdot CH_3$  gehörige dritte Linie bei 1655, die bei Begünstigung der Enolisierung (in Hexanlösung) ebenso erhalten bleibt wie die  $C=C$ -Frequenzen, während die zur Ketoform gehörige CO-Linie verschwindet. In der 5. Zeile wird noch gezeigt, daß die CO-Frequenz in einem der Enolform ähnlichen Molekül durch die benachbarte  $C=C$ -Bindung tatsächlich zu niedrigeren Werten verschoben wird, daß also die dritte Linie bei 1655 sehr wohl der  $C=O$ -Gruppe in der Enolform zugeschrieben werden kann.

Auch in einer ganzen Reihe von anderen Fällen war es möglich, mit Hilfe des Ramaneffektes Aussagen über die Konstitution von Verbindungen zu machen, es würde aber hier zu weit führen, auf alle diese Fälle einzugehen.

<sup>2)</sup> Bezüglich dieser Schreibweise vgl. *Ephraim*: Chemische Valenz- u. Bindungslehre.

Grundsätzliches Interesse aber kommt einer Reihe von Untersuchungen zu, die *Dupont* und Mitarbeiter (19) am „Institut du Pin“ ausgeführt haben, und bei welchen das Ramanspektrum zur Analyse und Konstitutionsaufklärung komplizierterer Terpengemische verwendet wurde. Dabei sind diese Autoren in folgenden Schritten vorgegangen: 1. wurden die Ramanspektren einer Reihe von bekannten Stoffen dieser Körperklasse (Pinen-, Caren-, Camphenfamilie, Cymen, Limonen, Carvomenthen, Sylvestren,  $\Delta_1$ -Menthen,  $\alpha$ -Phellandren, Terpinen, Terpinolen usw.) aufgenommen, 2. wurde an Hand der ermittelten charakteristischen Bindungsfrequenzen, in erster Linie der  $C=C$ -Frequenz bei etwa 1600, die Konstitution dieser Körper studiert und weitgehend geklärt (grundlegend für diese Möglichkeit ist die starke konstitutive Beeinflussbarkeit der  $C=C$ -Bindung, welche besonders *L. Piaux* (20) einem gründlichen systematischen Studium unterzogen hat), 3. wurde ein kompliziertes natürliches Terpengemisch („Terebenthin“) untersucht, indem a) das Isomerisations- bzw. Polymerisationsprodukt dieser Essenz mit 50%iger Schwefelsäure hergestellt, b) dieses Produkt in etwa 60 Fraktionen zerlegt und c) von diesen Fraktionen die Ramanspektren aufgenommen wurden. Parallel lief eine Charakterisierung der erhaltenen Fraktionen nach chemischen Methoden (Herstellung charakteristischer Derivate, katalytische Hydrierung, Ozonisierung der Produkte usw.). Durch eine solche Kombination der optischen mit den chemischen Methoden konnten als Komponenten des „Therebens“ Cymen, Camphen, Limonen, Dipenten,  $\alpha$ -Terpinen,  $\gamma$ -Terpinen, Terpinolen und 1,4-Cineol nachgewiesen werden; daneben fand man aber auch noch einige unbekannte Komponenten, deren Studium entsprechend fortgesetzt wird.

In jüngster Zeit [vgl. dazu *Bonino* und Mitarbeiter (21)] haben *Stern* und *Thalmayer* (22) die Ramanspektren des Pyrrols und einiger seiner Derivate, die für die Chemie des Blut- und Blattfarbstoffes von großer Wichtigkeit sind, studiert. Die Arbeiten sollen als Grundlage für die Untersuchung komplizierterer Derivate (Carbäthoxypyrrole, Dipyrrolymethane, Dipyrrolymethene, Tetrapyrrolylathene, Leukoporphyrine usw.) dienen, lieferten aber bisher schon einen Beitrag zur Konstitution des Pyrrols. Aus dem Auftreten von  $C=C$ - und  $C=N$ -Frequenzen sowie der typischen Linien der aliphatischen  $C-H$ -Bindung kommen die Verfasser zu dem Schluß, daß auch im unsubstituierten Pyrrol (nicht nur wie bisher angenommen bei den Derivaten) ein Gleichgewicht zwischen der Pyrrolform und geringen Mengen der Pyrroleninform (I) besteht.



### 4. Ramaneffekt und Stereochemie.

Daß zwischen dem räumlichen Aufbau der Moleküle und ihrem Ramanspektrum ein direkter Zusammenhang besteht, wurde in Abschnitt 3 klargestellt, und in jenen einfachen Fällen, für die eine vollständige Analyse des Spektrums und die quantitative Berechnung des Molekülmodelles möglich ist, ist damit der räumliche Aufbau des Moleküles ohnehin gegeben. Aber auch in komplizierteren Fällen können unter Umständen aus charakteristischen Regelmäßigkeiten im Ramanspektrum Schlüsse auf die räumliche Anordnung der Atome und Gruppen gezogen werden. Maßgebend dafür ist die Tatsache, daß das Ramanspektrum auf solche Unterschiede im räumlichen Aufbau besonders empfindlich reagiert. Vgl. dazu Abb. 5, in der die Spektren einiger geometrisch isomerer Äthylenderivate einander gegenübergestellt sind (23). Sind die Substituenten

nicht Einzelatome, sondern kompliziertere Gruppen wie  $\text{COO} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  usw., dann bringen sie eigene „innere“ Schwingungen in das Spektrum mit. Da diese Linien aber in der cis- und trans-Form vorhanden sind und die für die

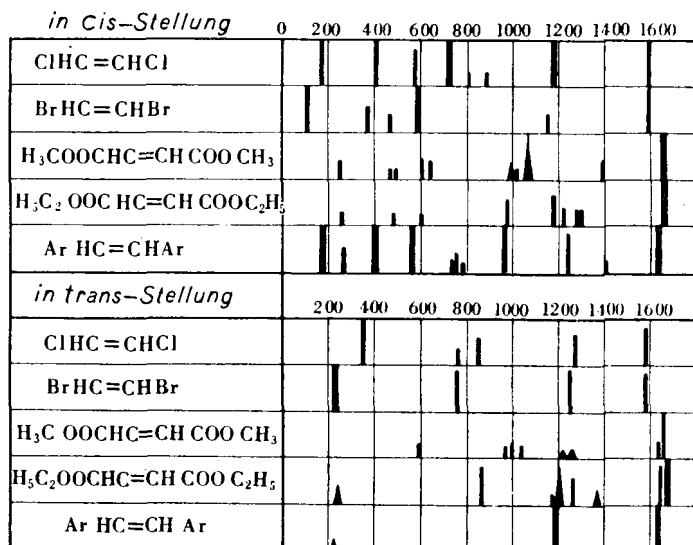
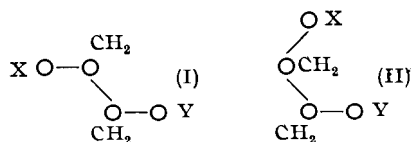


Abb. 5. Ramanspektren geometrisch isomerer Körper.

beiden Formen charakteristischen Eigentümlichkeiten nur verwischen, wurden sie in der obigen Darstellung aus dem Spektrum entfernt.

In allen dargestellten Fällen erkennt man, daß die trans-Form merklich linienärmer ist als die cis-Form. Dies ist ein sehr charakteristischer Unterschied, der sich nach Placzek durch den Symmetrieunterschied der beiden Typen auch theoretisch begründen läßt.

Auch wenn bestimmte stereoisomere Formen, etwa wegen zu großer Umlagerungsgeschwindigkeiten, nicht direkt zu isolieren sind, kann man sie in Gleichgewichten manchmal mit Hilfe ihrer Ramanspektren fassen. So z. B. konnten Kohlrausch und Mitarbeiter (24) zeigen, daß in flüssigen Äthanderivaten vom Typus  $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Y}$  zwei Formen I und II miteinander im Gleichgewicht stehen



müssen, und daß dieses Gleichgewicht (Intensitätsmessungen an  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$  bei verschiedenen Temperaturen) sich mit der Temperatur ändert. Diese Tatsache ist nur verständlich, wenn man eine gewisse Drehbarkeit um die C—C-Bindung und gleichzeitig eine etwas größere Stabilität dieser beiden Formen im Vergleich zu den unzähligen möglichen Zwischenstellungen annimmt.

In letzter Zeit haben schließlich Kohlrausch und Stockmair (25) auch einen Beitrag zur Stereochemie des Cyclohexans und Dioxans liefern können.

### 5. Nachweis von Mischmolekülen.

Trumpy (26) verwendet den Ramaneffekt mit Erfolg zum Nachweis der Bildung von Mischmolekülen in Gemischen von  $\text{SnCl}_4 + \text{SnBr}_4$ . Es zeigt sich, daß in den Spektren verschiedener Gemische Linien auftreten, die in keiner der beiden reinen Komponenten vorkommen und die bei bestimmten stöchiometrischen Mischungsverhältnissen maximale Intensitäten aufweisen. Auf diese Weise konnten die Moleküle  $\text{SnBr}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SnBr}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SnBrCl}_3$  nachgewiesen werden. Entsprechend konnte Burkard (27) in Gemischen von  $\text{PCl}_3 + \text{PBr}_3$  das Mischmolekül  $\text{PCl}_2\text{Br}$  feststellen.

### 6. Austausch von schweren Wasserstoffatomen.

Eine der wesentlichsten neuen Möglichkeiten, welche die Entdeckung des schweren Wasserstoffes eröffnet hat, ist die, daß man nun imstande ist, das Verhalten von bestimmten Wasserstoffatomen in Molekülen (z. B. bei chemischen Reaktionen) zu verfolgen. In vielen Fällen konnte man z. B. einen Austausch der H-Atome zweier verschiedener Wasserstoffverbindungen feststellen. Die Versuche wurden bisher so ausgeführt, daß man irgendeine H-Verbindung mit schwerem Wasser zusammenbrachte und dann (meist durch Dichtebestimmungen) feststellte, ob das schwere Wasser leichter geworden war, also einen Teil seines D gegen das H der Verbindung getauscht hatte. Andererseits kann man bei organischen Verbindungen einen Gehalt an D dadurch feststellen, daß man die Verbindung verbrennt und in dem dabei gebildeten Wasser durch Dichtebestimmung oder refraktometrisch den D-Gehalt ermittelt. Natürlich kann man in solchen Fällen bei komplizierten Verbindungen — da man das D ja summarisch bestimmt — nicht direkt feststellen, welche H-Atome ausgetauscht wurden.

Hier erweist sich nun der Ramaneffekt als besonders wertvolles Hilfsmittel, denn an Hand des Ramanspektrums läßt sich meist leicht entscheiden, an welcher Stelle der Tausch erfolgt war. In Abb. 6 sind die Ramanspektren einer Reihe von Deuterium-Verbindungen jenen der entsprechenden leichten Verbindungen gegenübergestellt. Man sieht, daß die Einführung von D an Stelle von H beträchtliche Veränderungen im Spektrum verursacht. Von besonderer Bedeutung ist dabei natürlich die Erniedrigung, welche die C—D-Frequenz gegenüber der C—H-Frequenz erfährt.

Durch entsprechende Tauschversuche haben Dadiou und Mitarbeiter in letzter Zeit die Tauschverhältnisse am Acetylen zu klären versucht. Zunächst wurden dabei von Dadiou und Kermanner (28) die Ramanspektren der drei Acetylene  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{D}_2$  und  $\text{HC} \equiv \text{CD}$  aufgenommen und gleichzeitig nachgewiesen, daß der Versuch, reines  $\text{HC} \equiv \text{CD}$  nach der Reaktion  $\text{NaC} \equiv \text{CH} + \text{D}_2\text{O} = \text{HC} \equiv \text{CD}$  herzustellen, mißlingt; man erhält in diesem Falle ein offenbar statistisches Gemisch von  $\text{H}_2\text{C}_2$ ,  $\text{D}_2\text{C}_2$  und  $\text{HCCD}$ . Dadiou-Weymayr (29) konnten dann zeigen, daß ein reines, (unter Druck) flüssiges Gemisch  $\text{C}_2\text{D}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  seine Wasserstoffatome nicht austauscht (die C≡C-Frequenz  $1851 \text{ cm}^{-1}$

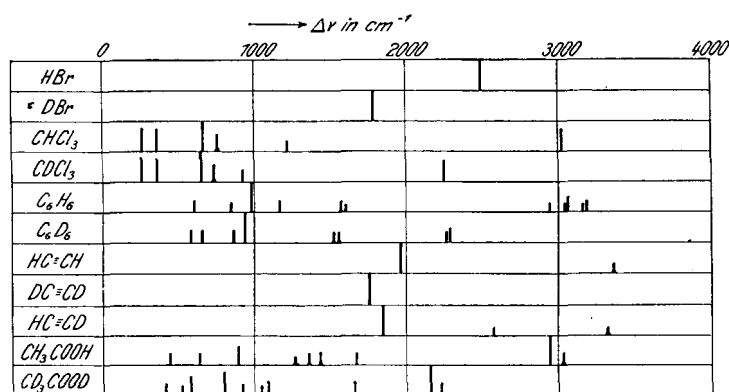


Abb. 6

des halbschweren Acetylens tritt nicht auf), wohl aber tritt Austausch ein, wenn man zu dem Gemisch eine Spur Wasser bringt.

Tauschversuche am Gemisch  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{D}_2\text{O}$  haben R. P. Bell (30) und Z. H. Reyerson (31) ausgeführt. Beide Forscher bestimmen die Dichte des Wassers nach dem Kontakt, kommen aber zu widersprechenden Ergebnissen. Bell findet, daß kein Tausch eintritt, Reyerson konstatiert einen Aus-

tausch. *Dadieu-Weymayr* (29) haben auch diesen Fall eingehend untersucht und finden — immer die starke Ramanfrequenz  $1851\text{ cm}^{-1}$  als Indicator benützend —, daß bei allen versuchten Arten des Kontaktes (Schütteln von gasförmigem  $\text{C}_2\text{D}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{D}_2 + \text{H}_2\text{O}$ -Dampf oberhalb  $100^\circ$ , flüssiges  $\text{C}_2\text{D}_2 + \text{H}_2\text{O}$  unter Druck) ein Austausch stattfindet.

Über einen besonders interessanten Fall einer Tauschreaktion berichten in jüngster Zeit *Dadieu* und *Engler* (32). Bei dem Versuch, eine Essigsäure von der Formel  $\text{CD}_3\text{COOH}$  aus schwerem Ba-Acetat durch konzentrierte Schwefelsäure frei zu machen, erhielten sie ein Produkt, in dessen Ramanspektrum — und zwar in dominierender Stärke — eine der CH-Bindung entsprechende Ramanlinie bei  $2960\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten war; ein Teil der D-Atome der schweren Methylgruppe mußte demnach durch H-Atome ersetzt worden sein. Zur Erklärung dieses überraschenden Ergebnisses könnten nach Meinung der beiden Autoren folgende zwei Annahmen gemacht werden: entweder es findet unter dem Einfluß der konz. Schwefelsäure eine Sulfurierung in der Methylgruppe statt, wobei die entsprechende Sulfosäure durch das bei der Reaktion entstehende Wasser gleich wieder zerlegt wird, oder aber der Austausch erfolgt über eine intermediär vorhandene, sehr instabile Enolform. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Annahmen dürfte durch entsprechende Tauschversuche bei gleichzeitiger systematischer Kontrolle der Ramanspektren zu treffen sein.

Der vorliegende Bericht erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, wohl aber glaubt der Verfasser durch diese Darstellung einen Überblick über den gegenwärtigen Stand des Forschungsgebietes gegeben und gezeigt zu haben, inwieweit diese optische Hilfsmethode imstande ist, den Chemiker bei der Lösung seiner besonderen Probleme zu unterstützen. [A. 47.]

## Schrifttum.

- (1) *A. Dadieu*, diese Ztschr. **43**, 800 [1930]. — (2) *P. Daure*, Theses, Serie A, Nr. 1217, 2085. — (3) *R. W. Wood*, Philos. Mag. J. Sci. **6**, 729 [1928]. — (4) *A. Dadieu*, Mh. Chem. **57**, 437 [1931]. — (5) *R. W. Wood*, Philos. Mag. J. Sci. **7**, 744 [1929]. — (6) *F. Rasetti*, Physic. Rev. **34**, 367 [1929]. — (7) *K. S. Krishnan*, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **4**, 131 [1929]. — (8) *W. Gerlach*, Ann. Physik **5**, 196 [1930]. — (9) *P. Krishnamurti*, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **5**, 1 [1930]. — (10) *Placzek*, Handbuch d. Radiologie VI/2, 1934. — (11) *L. Birkenbach* u. *J. Goubeau*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1140 [1932]. — (12) *A. Andant*, Publ. Air. Nr. 21 [1933]. — (13) *H. Conrad-Billroth*, K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Z. physik. Chem. Abt. B. **17**, 233 [1932]. — (14) *G. Dupont* u. *R. Dulou*, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 2156 [1935]. — (15) *A. Dadieu* u. *K. W. F. Kohlrausch*, Naturwiss. **19**, 690 [1931]. — (16) *R. Rao*, Proc. Amsterdam **33**, 632 [1930]. — (17) *L. A. Woodward*, Physik. Z. **32**, 212 [1931]. — (18) *K. W. F. Kohlrausch*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 429 [1934]. — (19) *G. Dupont* u. Mitarbeiter, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 1401 [1931]; **51**, 921, 1579 [1932]; **53**, 393 [1933]. — (20) *L. Piaux*, Theses, Serie A, Nr. 1544 [1935], zusammenfassender Bericht. — (21) *G. B. Bonino*, *R. Manzoni-Ansidei* u. *P. Praesi*, Z. physik. Chem. Abt. B. **22**, 21 [1933]; **25**, 348 [1934]. — (22) *A. Stern* u. *K. Thalmayer*, Z. physik. Chem. Abt. B. **31**, 403 [1936]. — (23) *A. Dadieu*, *K. W. F. Kohlrausch* u. *A. Pongratz*, Wien. Ber. **140**, 353, 647 [1931]. — (24) *K. W. F. Kohlrausch*, Z. physik. Chem. Abt. B. **18**, 61 [1931]. — (25) *K. W. F. Kohlrausch* u. *G. Ypsilanti*, ebenda **29**, 274 [1935]. — (26) *K. W. F. Kohlrausch* u. *W. Stockmair*, ebenda **31**, 382 [1936]. — (27) *B. Trumpy*, Z. Physik. **66**, 790 [1930]. — (28) *O. Burkard*, Z. physik. Chem. Abt. B. **30**, 298 [1935]. — (29) *A. Dadieu* u. *F. Weymayr*, Wien. Anz. [1935]. — (30) *R. P. Bell*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 778 [1935]. — (31) *L. H. Reyerson*, ebenda **57**, 779 [1935]. — (32) *A. Dadieu* u. *W. Engler*, Naturwiss. **24**, 318 [1936].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

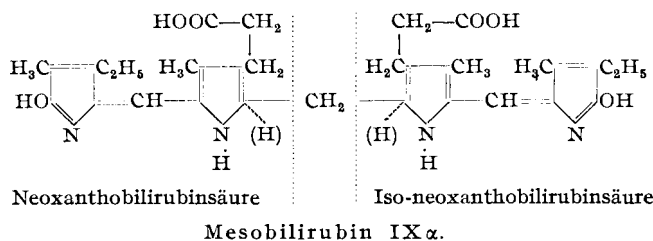
### Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 20. April 1936.

Vorsitz: R. Kuhn.

Walter Siedel, München: „Konstitution und Synthesen von Gallenfarbstoffen.“

Vortr. berichtet zunächst über die bereits veröffentlichten Synthesen der Spaltprodukte des Mesobilirubin IX $\alpha$ : Neoxanthobilirubinsäure und Iso-neoxanthobilirubinsäure<sup>1)</sup>. Erst durch die synthetische Zugänglichkeit der Iso-neoxanthobilirubinsäure wurde es möglich, die Struktur des Mesobilirubin IX $\alpha$  genau festzulegen und zwar wie folgt:



Die Gallenfarbstoffe sind bekanntlich Abbauprodukte des Blutfarbstoffs Häm. Betrachtet man das Porphyrinskelett als feststehend, die Reihenfolge der im Häm vorhandenen Substituenten ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$  bzw. in den „Meso“-Verbindungen  $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) jedoch als veränderlich, so ergeben sich im ganzen 15 Isomeriemöglichkeiten. Der in dem natürlichen Protohäm vorliegenden Reihenfolge hat man die Kennziffer IX zugeteilt. Die durch Aufspaltung von Protohäm IX entstehenden Gallenfarbstoffe erhalten

<sup>1)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **214**, 145 [1933].

ebenfalls die Ziffer IX und den Zusatz  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  oder  $\delta$ , je nachdem, an welcher der 4 Methinbrücken des Porphyrinskeletts die Aufspaltung erfolgte.

Durch Dehydrierung von Mesobilirubin IX $\alpha$  z. B. mit Ferrichlorid erhält man das blaue Glaukobilin IX $\alpha$ . Es unterscheidet sich vom Mesobilirubin nur durch Ersatz der zentralen Methylengruppe ( $-\text{CH}_2-$ ) durch eine Methingruppe ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). Aus Formyl-neoxanthobilirubinsäure und Iso-neoxanthobilirubinsäure (Kondensation in HBr oder Acetanhydrid) konnte Glaukobilin synthetisch erhalten und die Konstitution bewiesen werden. Eine Isomerie, je nachdem, ob die Doppelbindung der zentralen Methingruppe bei der obigen Schreibweise nach rechts oder links gerichtet ist, existiert übrigens nicht; das gleichfalls synthetisierte „Iso-glaukobilin“ ( $=\text{CH}-$ ) ist mit Glaukobilin identisch. — Hydriert man im Mesobilirubin die beiden Methingruppen zu Methylengruppen, so erhält man das Mesobilirubinogen oder Urobilinogen. Denkt man sich nunmehr die zentrale Methylengruppe zur Methingruppe dehydriert, so gelangt man zum Urobilin. Urobilin wurde ebenfalls synthetisch dargestellt durch Vereinigung von Formyl-neobilirubinsäure (enthält zum Unterschied von den „Xantho“-Verbindungen eine Methylengruppe) und Iso-neobilirubinsäure, womit zugleich die Konstitution bewiesen wurde. — Denkt man sich im Urobilin die links liegende Methylengruppe zur Methingruppe dehydriert, so erhält man das Mesobiliviolin, denkt man sich die rechte Methylengruppe dehydriert, so erhält man das Mesobilirhodin. Beide Farbstoffe konnten durch Vereinigung der bereits genannten Ausgangsstoffe übers Kreuz, also aus Formyl-neoxanthobilirubinsäure und Iso-neobilirubinsäure bzw. aus Formyl-neobilirubinsäure und Iso-neoxanthobilirubinsäure dargestellt und damit in der Konstitution sichergestellt werden. Das durch Dehydrierung mit Ferrichlorid aus Mesobilirubinogen früher erhaltene „Mesobiliviolin“ besteht, wie die chromatographische Adsorptionsanalyse ergab, aus einem Gemisch von Mesobiliviolin mit dem eben erwähnten isomeren Mesobilirhodin. — Die Formyl-neoxanthobilirubinsäure läßt sich katalytisch zur Oxymethyl-