

286. K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz: Raman-Effekt und Konstitutionsprobleme, 4. Mitteil.: Carbonyl-Frequenz und Molekül-Konstitution.

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.
(Eingegangen am 17. August 1933.)

I. Einleitung. Wir haben in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ über das im Raman-Effekt abnormale Verhalten der Gruppe —CO.O.CO— berichtet, die selbst in einem völlig symmetrischen Säure-anhydrid R.CO.O.CO.R zwei verschiedene und stark erhöhte Frequenzen für die innere Schwingung der Carbonylgruppen aufweist; aus diesem abnormalen Verhalten haben wir vorläufige Schlüsse (Unsymmetrie des Brücken-Sauerstoffatoms) gezogen und eine nähere Untersuchung des Problems angekündigt. Um alles zur Sicherung der Feststellung zu tun, daß der oben geschilderte Befund über die CO-Frequenz ein abnormaler sei, haben wir mittlerweile das Verhalten der CO-Frequenz in Molekülen mit nur einer Carbonylgruppe revidiert und über die Raman-Spektren der Fettsäuren²⁾, ihrer Methyl- und Äthylester³⁾, der Ameisensäure- und Chlorameisensäure-ester, sowie der Säure-chloride⁴⁾ bereits an anderer Stelle berichtet; die Schwingungsspektren der Ketone und Aldehyde, sowie der Halogen-essigsäure-ester werden ebendort demnächst mitgeteilt werden. In Abschnitt II der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse zusammenfassend kurz besprochen.

Wir haben weiter das Verhalten der CO-Frequenz in Molekülen mit 2 Carbonylgruppen in α -, β -, oder γ -Stellung untersucht und veröffentlichen diese, sowie einige Ergänzungs-Beobachtungen in den „Berichten“, da man bei der Diskussion der Ergebnisse das rein chemische Gebiet der Keto-Enol-Tautomerie betritt. Die vorliegende Mitteilung hätte sich allerdings ursprünglich nur mit nicht tautomerisierenden Molekül-Formen befassen und die Grundlagen für die in der nächsten Mitteilung zu besprechenden Schwingungsspektren tautomerer Gleichgewichts-Formen schaffen sollen, doch sind wir durch eine kürzlich erschienene Arbeit von Hayashi gezwungen worden, schon jetzt die Ergebnisse an Acetyl-aceton, Acetonyl-aceton und Resorcin mitzuteilen; denn diese Arbeit von Hayashi mit ihren zum Teil richtigen, zum großen Teil aber falschen Resultaten ist geeignet, die ganze Untersuchungsmethode zu diskreditieren, und darf daher nicht lange unwidersprochen bleiben.

Im Anhange sind die Darstellungsweise und Vorbehandlung, sowie die erhaltenen Messungs-Ergebnisse zusammengestellt für die folgenden 21 untersuchten Substanzen: A (Wiederholungen mit verbesserten Mitteln): Kohlensäure-dimethyl- und -diäthylester; Oxalsäure-diäthylester; Bernsteinsäure-diäthylester; Brenztraubensäure; B (Neubeobachtungen): Methan-tricarbonsäure-trimethyl- und -triäthylester; Methan-tetracarbonsäure-tetraäthylester; Mesityloxyd;

¹⁾ K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz, R. Seka, B. **66**, 1 [1933].

²⁾ K. W. F. Kohlrausch, F. Köppel, A. Pongratz, Ztschr. physikal. Chem. (B) **21**, 242 [1933].

³⁾ K. W. F. Kohlrausch, F. Köppel, A. Pongratz, Ztschr. physikal. Chem. (B) **22** (im Druck) [1933].

⁴⁾ K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz, Ztschr. physikal. Chem. (B) **22** (im Druck) [1933].

Tabelle I: Höhe und Breite der Carbonyl-

	R	Aldehyde R.CO.H	Methyl- ketone R.CO.CH ₃
1	H	—	1715±7
2	H ₃ C	1715±7	1710±6
3	H ₃ C.H ₂ C	1722±8	1711+8
4	n-H ₅ C ₂ .H ₂ C	1718±7	1710±9
5	n-H ₇ C ₃ .H ₂ C	1715±7 ^{1/2}	1709±8 ^{1/2}
6	i-H ₇ C ₃ .H ₂ C	1717±10	1709±10 ^{1/2}
7	n-H ₉ C ₄ .H ₂ C	1720±5 ^{1/2}	1709±6 ^{1/2}
8	i-H ₉ C ₄ .H ₂ C	—	—
9	n-H ₁₁ C ₅ .H ₂ C	1721±8	—
10	n-H ₁₃ C ₆ .H ₂ C	1723±8	—
11	sek.-H ₆ C ₂ .HC	1721±10 ^{1/2}	1709±10
12	sek.-H ₈ C ₃ .HC	1718±6	—
13	tert.-H ₉ C ₃ .C	1721±6 ^{1/2}	1702±4
14	tert.-H ₁₁ C ₄ .C	1725±8	—
		a	b

Dimethyl-acrylsäure-methylester; Oxalsäure- und Bernstein-säure-dimethylester; Lävulinsäure, sowie deren Methyl- und Äthyl-ester; Dimethyl-acetessigsäure - methylester; Aconitsäure-tri-äthyl- und Tricarballylsäure-trimethylester; Acetyl-aceton; Acetonyl-aceton; Resorcin, geschmolzen und in alkohol. Lösung.

II. Moleküle mit nur einer Carbonylgruppe. Das Verhalten der CO-Frequenz in Molekülen mit nur einer Carbonylgruppe lässt sich, wie unsere ausgedehnten Meßreihen zeigen, in einfacher Weise beschreiben; es bildet als „normales Verhalten“ die Grundlage für die Besprechung der etwas komplizierteren Fälle von Molekülen mit zwei Carbonylgruppen und sei daher der weiteren Diskussion vorangestellt.

Tabelle I enthält eine passend gekürzte Zusammenstellung von Höhe und Breite der zur inneren Schwingung der Carbonylgruppe gehörigen Frequenzen. Von oben nach unten ist in den 14 horizontalen Zeilen die Länge und Konfiguration der Seitenkette R systematisch variiert: in Zeile 1 ist R = H, in Zeile 2 R = CH₃, in den Zeilen 3–10 ist R = R'.H₂C (primäres C-Atom), in den Zeilen 11 und 12 ist R = R'₂HC (sekundäres C-Atom) und endlich in den Zeilen 13 und 14 R = R'₃C (tertiäres C-Atom). Abgesehen von der ersten Zeile und von geringen, an der Grenze unserer Meßgenauigkeit gelegenen Veränderungen bei Verzweigung der Kette in α -Stellung (vergl. weiter unten), zeigt die Tabelle, daß in den Vertikalkolumnen a–h die Frequenz-Werte konstant und unabhängig von der Länge der Seitenkette sind, demnach als charakteristisch für den Substituenten X in der Konfiguration R.CO.X angesehen werden können.

Die Frequenz-Höhe zeigt keinerlei gesetzmäßigen Zusammenhang mit dem Gewicht des Substituenten X, das in den Vertikalkolumnen a–f von links nach rechts zunimmt. In erster Linie ist nur die Natur des

Frequenz in Molekülen mit nur einer C:O-Gruppe.

Säuren R.CO.OH	Säure- methylester R.CO.OCH ₃	Säure- äthylester R.CO.OC ₂ H ₅	Säure-chloride R.CO.Cl	Ameisen- säure- ester H.CO.OR	Chlor- ameisen- säure-ester Cl.CO.OR
1657 ± 6 1666 ± 7 ^{1/2}	1717 ± 6 1736 ± 10	1715 ± 11 1736 ± 9	— 1798 ± 8	— 1717 ± 6	— 1780 ± 10
1651 ± 12 1654 ± 16 1652 ± 15 1652 1653 ± 8 1652 1654 ± 10 1652 ± 11	1735 ± 5 1734 ± 8 1732 ± 7 ^{1/2} 1732 ± 7 1738 ± 6 ^{1/2} 1738 ± 5 1737 ± 6 ^{1/2} 1734 ± 7	1731 ± 9 1731 ± 10 1731 ± 9 1731 ± 7 ^{1/2} 1734 ± 5 1734 ± 8 1732 ± 7 ^{1/2} 1737 ± 9	1786, 1816 191 ± 7 ^{1/2} 1792 ± 9 ^{1/2} 1799 1794 ± 8 1792 ± 8 — —	1715 ± 11 1719 ± 10 1718 ± 11 1717 ± 6 ^{1/2} 1718 ± 8 1720 ± 8 — —	1772 ± 5 ^{1/2} 1775 ± 8 — 1773 ± 10 — 1774 ± 6 ^{1/2} — —
1649 ± 10 ^{1/2} 1646 ± 8 ^{1/2}	1733 ± 6 1732 ± 8 ^{1/2}	1729 ± 7 1728 ± 6 ^{1/2}	1775, 1803 1788 ± 6	1715 ± 9 ^{1/2} 1715 ± 8 ^{1/2}	— —
1645 1643 ± 9 ^{1/2}	1729 ± 7 ^{1/2} 1728 ± 5 ^{1/2}	1728 ± 8 1721 ± 5	1774, 1816 1790 ± 10	— —	— —
c	d	e	f	g	h

unmittelbar an der R.CO-Gruppe sitzenden Atoms bzw. der Atomgruppe maßgebend für die Höhe der CO-Frequenz; es handelt sich somit um einen typischen konstitutiven Einfluß, den das Nachbaratom auf die Festigkeit der C:O-Bindung ausübt. Die Frequenz-Breite ist mit einer Ausnahme (Kolonne c) in allen Kolonnen nahe gleich; sie variiert im Mittel zwischen ± 6.6 (Kolonne d) und ± 8.7 (Kolonne g) und kann im Durchschnitt als konstant mit ± 7.7 cm⁻¹ angesetzt werden. Die Säuren jedoch bilden eine Ausnahme nicht nur bezügl. der Frequenz-Höhe, die bei ihnen einen ungewöhnlich niederen Wert hat, sondern auch bzgl. der Frequenz-Breite, die mit ± 10.4 ungewöhnlich groß ist (vergl. die Diskussion dieser Ausnahme-Stellung der Carboxylgruppe in Lit. 3).

Tabelle 2: Konstitutive Einflüsse zweiter Ordnung auf die C:O-Frequenz.

Substanz	H ₃ C.CO.X	R.H ₂ C.CO.X	R ₂ HC.CO.X	R ₃ C.CO.X
Säure X = OH	1666	1652.5	1648.5	1644.0
Methylester X = OCH ₃	1736	1735.0	1732.5	1728.5
Äthylester X = OC ₂ H ₅	1736	1732.6	1728.5	1724.5
Ketone X = CH ₃	1710	1709.6	1709.0	1702.0
Säure-chloride .. X = Cl	1798	1793.6	1788.0	1790.0
Aldehyde X = H	1715	1719.4	1719.5	1723.0

[Die angegebenen Dezimalstellen entstanden durch die Mittelbildung.]

Aus Tabelle 2 folgt, daß bei gleichbleibendem Substituenten X die CO-Frequenz im Molekül R.CO.X noch einen eben erkennbaren systematischen Gang aufweist je nach der Verzweigung der Seitenkette R in α-Stellung. Die Frequenz nimmt im allgemeinen ab bei zunehmender Verzweigung; nur bei den Aldehyden erfolgt eine schwache Frequenz-Zunahme. Dieser

Einfluß der Verzweigung in α -Stellung auf die Festigkeit der CO-Bindung ist jedoch klein und von zweiter Ordnung gegenüber den Einflüssen, die ein Austausch des Nachbaratoms zur Folge hat, und stört daher die Möglichkeit im allgemeinen nicht, aus der Höhe der CO-Frequenz auf die Natur des Substituenten X im Molekül R.CO.X zu schließen.

Anders aber liegt die Sache in Molekülen mit ungesättigter Seitenkette R; wenn sich an das C-Atom in α -Stellung eine C:C-Doppelbindung ansetzt, wenn also die C:O-Bindung mit der C:C-Bindung konjugiert ist, ist die Rückwirkung auf die CO-Frequenz wesentlich stärker. Dies ist im vorliegenden Zusammenhang deshalb von besonderem Interesse, weil z. B. bei Molekülen mit zwei CO-Gruppen in β -Stellung durch Tautomerisation die Keto- und Enol-Konfigurationen: $R.CO.CH_2.CO.R \rightleftharpoons R.C(OH):CH.CO.R$ nebeneinander im Gleichgewicht bestehen. Um die Rückwirkung der Konjugation auf die CO-Frequenz kennen zu lernen, sind in Tabelle 3 die CO-Frequenzen zusammengestellt für die Molekülformen:



Tabelle 3: Die Erniedrigung der CO-Frequenz bei Konjugation mit einer C:C-Doppelbindung.

Substanz	R.H ₂ C.CO.X	>C:CH.CO.X	C ₆ H ₅ .CO.X	Erniedrigung
Säure..... X = OH	1653 \pm 10	—	1647 \pm 7	—
Äthylester.. X = OC ₂ H ₅	1733 \pm 8	1725 \pm 8	1720 \pm 8	10
Methylester X = OCH ₃	1735 \pm 7	1721 \pm 8	1721 \pm 9	14
Ketone X = CH ₃	1710 \pm 8	1685 \pm 10	1677 \pm 5	29
Aldehyde .. X = H	1719 \pm 8	1683	1689 \pm 8	33
	A	B	C	

Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind Mittelwerte mit folgender Herkunft: für die Gruppe A: vergl. die Einzelwerte der Tabelle 1; für die Gruppe B: Die Crotonsäuren (*cis*- und *trans*-) weisen zwei Frequenzen im Gebiet der Doppelbindung auf⁵⁾: eine gesicherte Linie bei 1649 und eine fragliche bei 1684; erstere ist wegen ihrer Intensität fraglos als C:C-Frequenz anzusehen; letztere ist zu unsicher, als daß wir aus ihrem Vorhandensein Schlüsse zu ziehen wagten. Daher fehlt in Tabelle 3 eine Angabe über die ungesättigten Säuren. Für die ungesättigten Methylester liegen Messungen vor an: Fumar- und Malein-, Croton- und Isocrotonsäure-ester³⁾, sowie an Dimethylacrylsäure-ester (Anhang Nr. 2); die gefundenen Einzelwerte⁶⁾ für die CO-Frequenz sind der Reihe nach: 1728 \pm 7, 1727 \pm 9, 1720 \pm 7, 1715 \pm 8, 1715 \pm 9. Für die Äthylester wurden die Zahlen 1724 \pm 9 (Fumarsäure-) und 1727 \pm 8 (Maleinsäure-ester³⁾) verwendet. Für die Ketone: Mesitoxyd 1685 \pm 10^{1/2} (Anhang Nr. 1); die Messungen an β -Jonon⁷⁾, die zwar eine Frequenz bei 1674, aber noch drei andere Linien im Bereich

⁵⁾ A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz, Monatsh. Chem. **60**, 205 [1932].

⁶⁾ Es hat den Anschein, als ob in den Molekülen der Formen RO.OC.HC:CH.CO.OR und R.HC:CH.CO.OR noch insoweit ein Unterschied besteht, als die Erniedrigung δ im zweiten Fall größer wäre als im ersten. Würden weitere Beobachtungen dies als allgemein zutreffend erweisen, dann wäre in Tabelle 3 der Wert für δ_1 auf etwa $\delta_1 = 18 \text{ cm}^{-1}$ zu vergrößern.

⁷⁾ H. v. Euler, H. Hellström, Ztschr. physikal. Chem. (B) **15**, 342 [1931].

der Doppelbindung ergaben, schienen uns für ihre Verwendung an dieser Stelle zu un-durchsichtig. Für die Aldehyde liegen Beobachtungen vor an: Zimtaldehyd⁸⁾ [1603 (8), 1676 (7)]; Citral⁹⁾ [1640 (4), 1681 (5)]; Crotonaldehyd¹⁰⁾ [1640, 1690]; Furfurol¹¹⁾ [1665 (15), 1683 (10)]; alle Substanzen zeigen eine Linie bei im Mittel 1683; doch scheint uns die Zuordnung zur CO-Frequenz nur bei den beiden letztgenannten Molekülen gesichert, bei den ersten beiden ließen sich Einwendungen machen.

Bezgl. der Gruppe C verweisen wir auf die Messungen: Benzoësäure²⁾ (1647±7); ihr Methylester¹¹⁾ (1716±7 $\frac{1}{2}$), ihr Äthylester¹¹⁾ (1724±9); α -Phthalsäure-methylester¹⁾ (1725±7), ihr Äthylester¹⁾ (1722±9); γ -Phthalsäure-methyl-ester¹²⁾ (1725±10), ihr Äthylester¹²⁾ (1718±7); Benzaldehyd¹³⁾ (1696); *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd¹⁴⁾ (1700±5, 1697±10); Anisaldehyd⁸⁾ (1687); Salicyl-aldehyd⁸⁾ (1663?); Acetophenon¹⁵⁾ (1677±5). Dabei wurden die aus unsern eigenen früheren Arbeiten stammenden Daten durch nochmalige Ausmessung von Lage und Breite der CO-Frequenz und (was seinerzeit nicht geschehen ist) durch Korrektion der vorkommenden geringen Dispersions-Schwankungen für diese Zwecke neu bestimmt.

Die Zahlen der Tabelle 3 besagen, wenn sie sich auch in Bezug auf die Gruppen B und C nicht auf so einheitliches Beobachtungsmaterial stützen wie in Gruppe A, doch mit hinreichender Sicherheit, daß sowohl in Konfiguration B als C eine gleichartige Erniedrigung der CO-Frequenz eintritt; in der Gleichartigkeit dieser Beeinflussung scheint uns ein neuerlicher¹⁶⁾ Hinweis dafür zu liegen, daß der Benzolring Doppelbindungen enthält. Die Erniedrigung — vergl. die letzte Kolonne von Tabelle 3 — kann recht beträchtliche Werte annehmen und verschiebt z. B. die Ester-Frequenzen der Gruppe B und C in den Bereich der Aldehyd-Frequenzen der Gruppe A, die Keton-Frequenz der Gruppen B und C fast in den Bereich der Säure-Frequenz von Gruppe A. Umstände, die bei der Diskussion der Keto-Enol-Tautomerie zu berücksichtigen sein werden. Die Erniedrigung („Depression“ δ) beträgt im Mittel in den Säure-estern $\delta_1 = 12$, in den Ketonen und Aldehyden $\delta_2 = 31$ (vergl. jedoch bezgl. δ_1 die Anmerkung⁶⁾).

III. Nicht tautomerisierende Moleküle mit mehreren Carbonylgruppen. In Tabelle 4 sind zunächst die Angaben für die CO-Frequenz in Molekülen vereinigt, die bezgl. der Carbonylgruppen symmetrisch gebaut sind; d. h. jede im Molekül vorkommende CO-Gruppe hat die gleichen Substituenten. Da die Natur derselben die Höhe der CO-Frequenz bestimmt und alle CO-Gruppen des Moleküls gleichartig beeinflußt sind, liegt kein Anlaß für eine Frequenz-Verdoppelung vor.

⁸⁾ S. Venkateswaran, S. Bhagavantam, Proceed. Roy. Soc. London **128**, 252 [1930].

⁹⁾ G. B. Bonino, P. Cella, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [6] **13**, 784 [1931].

¹⁰⁾ J. H. Hibben, Proceed. Nat. Acad. Sciences Washington **18**, 532 [1932].

¹¹⁾ A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. Chem. **55**, 201 [1930].

¹²⁾ noch nicht veröffentlicht.

¹³⁾ A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. Chem. **52**, 379 [1929].

¹⁴⁾ A. Dadieu, F. Jele, K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. Chem. **58**, 428 [1931].

¹⁵⁾ A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. Chem. **53**, 282 [1929].

¹⁶⁾ vergl. über die Diskussion der Benzol-Konfiguration einerseits: A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz, Monatsh. Chem. **60**, 253, **61**, 426 [1932]; J. Cabannes, A. Rousset, Ann. Phys. **19**, 229 [1933]; andererseits: G. B. Bonino, Memor. Acad. Science Bologna, VIII/10 [1932—1933].

Tabelle 4. Erhöhung ϵ der CO-Frequenz durch benachbarte Carbonylgruppen.

1	Oxalsäure-methylester	$(CO.OCH_3)_2$	$1763 \pm 4^{1/2}$	$\epsilon_1 = 28 \text{ cm}^{-1}$
2	Oxalsäure-äthylester	$(CO.OC_2H_5)_2$	1761 ± 7	
3	Malonsäure-methylester	$H_2C(CO.OCH_3)_2$	1741 ± 14	
4	Malonsäure-äthylester	$H_2C(CO.OC_2H_5)_2$	1742 ± 14	
5	Methan-tricarbonsäure-trimethylester ..	$HC(CO.OCH_3)_3$	1752 ± 14	
6	Methan-tricarbonsäure-triäthylester ..	$HC(CO.OC_2H_5)_3$	1752 ± 17	
7	Methan-tetracarbonsäure-tetraäthylester	$C(CO.OC_2H_5)_4$	1754 ± 22	
8	Bernsteinsäure-methylester	$(H_2C.CO.OCH_3)_2$	1734 ± 9	$\epsilon_1 = 0$
9	Bernsteinsäure-äthylester	$(H_2C.CO.OC_2H_5)_2$	1731 ± 6	
10	Tricarballylsäure-trimethylester	$\left\{ \begin{array}{l} H_2C.CO.OCH_3 \\ H_2C.CO.OCH_3 \end{array} \right\}$	1734 ± 12	

Aus dieser Tabelle ergibt sich dreierlei: 1) daß die Konjugation zweier CO-Gruppen (Nr. 1 und 2 der Tabelle 4) eine beträchtliche Erhöhung („Elevation“ ϵ) zur Folge hat, die für die CO-Frequenz der Carboxalkylgruppe $\epsilon_1 = 28$ gegenüber dem Normalwert 1734 der Tabelle 3 beträgt. Sind die beiden CO-Gruppen durch eine CH_2 -Gruppe getrennt (Nr. 3, 4), dann sinkt die Erhöhung auf den Wert $\epsilon_1 = 8 \text{ cm}^{-1}$; schieben sich zwei CH_2 -Gruppen ein (Nr. 8, 9), dann verschwindet die gegenseitige Beeinflussung. 2) scheint die Häufung von Carbonylgruppen am selben C-Atom (vergl. Nr. 5, 6, 7 mit 3, 4 und 10) eine weitere schwache Erhöhung zu bewirken. 3) ist es vielleicht gestattet, an die starke Zunahme der Frequenz-Breite in den Molekülen Nr. 3–7 die Vermutung zu knüpfen, daß in diesen Fällen die vorausgesetzte Symmetrie vielleicht doch keine ganz vollkommene ist; der Gedanke an die Ungleichheit der 4 Valenz-Elektronen des zentralen C-Atoms liegt dabei nahe. Jedoch sind Schlüsse, die auf der Linienbreite basieren, wenig sicher, da die Linienbreite auch von verschiedenen Versuchs-Umständen (Spaltbreite, Belichtungs-Zeit, Linien-Intensität, Untergrund) abhängt, deren Vergleichbarkeit kaum exakt zu realisieren ist.

Im vorliegenden Zusammenhang von besonderem Interesse ist die Erhöhung ϵ für Carbonylgruppen in α - oder β -Stellung. Da die CO-Frequenz in der Keto- und Aldehydgruppe gegen konstitutive Einflüsse nach den Angaben von Tabelle 3 und nach anderen Erfahrungen (vergl. z. B. Tabelle 6 in unserer vorangegangenen Mitteilung¹⁾) etwa 2–2,5-mal empfindlicher ist als in der Carboxalkylgruppe, so wird man für sie Erhöhungen ϵ_2 erwarten, die der Größenordnung nach ungefähr $\epsilon_2 = 60$ für α -Stellung und $\epsilon_2 = 20$ für β -Stellung der Carbonylgruppen betragen dürften.

Mit diesen Zahlenwerten für die Erniedrigung δ bzw. Erhöhung ϵ der CO-Frequenz bei Koppelung der Carbonylgruppe mit einer C:C- bzw. C:O-Doppelbindung stehen zunächst die in einigen Molekülen mit ungleich beeinflußten Carbonylgruppen gefundenen Frequenz-Werte der Tabelle 5 in erträglicher Übereinstimmung.

In der Brenztraubensäure ist eine Carboxyl- und eine Keton-CO-Frequenz zu erwarten. Wegen Konjugation der Carbonylgruppen sollten beide Frequenzen erhöht sein, erstere um einen aus den bisherigen Erfahrungen noch nicht vorausbestimmbaren Betrag, letztere um rund $\epsilon_2 = 60 \text{ cm}^{-1}$,

Tabelle 5. Moleküle mit ungleichen Carbonylgruppen.

1	Brenztraubensäure .	H ₃ C.CO.CO.OH	1730 (6b)	1767 (3b)	—
2	Lävulinsäure	H ₃ C.CO.(CH ₂) ₂ .CO.OH	1643 (o?)	1708 (3)	—
3	Lävulinsäure-methyl-ester	H ₃ C.CO.(CH ₂) ₂ .CO.OCH ₃	—	1719 ± 17 (6b)	
4	Lävulinsäure-äthyl-ester	H ₃ C.CO.(CH ₂) ₂ .CO.OC ₂ H ₅	—	1718 ± 9 (3b)	
5	Aconitsäure-triäthylester	$\left\{ \begin{array}{l} H_2C.CO.OC_2H_5 \\ C.CO.OC_2H_5 \\ HC.CO.OC_2H_5 \end{array} \right\}$	—	—	1720 ± 9 (10b)
6	Dimethyl-acetessigsäure-methylester	H ₃ C.CO.C(CH ₃) ₂ .CO.OCH ₃	—	1709 (3b)	1738 (3b)
			CO.OH	H ₃ C.CO	CO.OR

also vom Normalwert 1710 (Tabelle 3) auf 1770; gefunden wurden (Tabelle 5, Nr. 1) die Werte 1730 und 1767. In der Lävulinsäure und ihren Estern sind Normalwerte zu erwarten ($\epsilon = 0$ nach Tabelle 4), also 1653 bzw. 1734 für die CO-Frequenz der Carboxyl- bzw. Carboxalkylgruppe und 1710 für die der Ketongruppe; gefunden wurden (Tabelle 5, Nr. 2, 3, 4) die Werte 1643 und 1708 in der Säure, und eine Linie 1719 übernormaler Breite in den Estern, deren Lage dem Mittel aus den beiden Erwartungs-Werten 1710 und 1734 entspricht. Im Äthylester der Aconitsäure sollten eine normale Ester-Frequenz bei 1734 und eine wegen der Konjugation mit der C:C-Bindung um $\delta_1 = 12 \text{ cm}^{-1}$ erniedrigte Ester-Frequenz bei 1722 cm^{-1} auftreten; da der letzteren doppeltes Gewicht zukommt, ist im Falle der Nicht-aufspaltbarkeit eine breite Linie bei etwa 1726 zu erwarten; gefunden wurde 1720 ± 9 .

Nicht in Übereinstimmung mit der Vorausberechnung sind die Beobachtungen am Methylester der Dimethyl-acetessigsäure (Nr. 6, Tabelle 5). Zu erwarten wäre eine Keto- und eine Ester-Frequenz, die wegen der β -Stellung der Carbonylgruppen um $\epsilon_2 = 20$ bzw. $\epsilon_1 = 8$ erhöht sein und die Frequenz-Werte 1730 und 1742 haben sollten, die kaum getrennt werden könnten. Statt einer mittleren Linie bei 1736 beobachtet man aber zwei Linien mit den fast normalen Werten 1709 und 1738. Es hat den Anschein, als ob die beiden „beweglichen“ Wasserstoffatome der verbindenden Methylengruppe nicht nur für die Fähigkeit des Moleküls, zu tautomerisieren, sondern auch für die wechselseitige Beeinflußbarkeit der Carbonylgruppen in β -Stellung nötig wären; wir sind im Begriff, dieser Erscheinung nachzugehen.

Ferner hat sich herausgestellt, daß die in den Estern der Brenztraubensäure beobachteten CO-Frequenzen Werte aufweisen, deren Erklärung auf Schwierigkeiten stößt; auch diesbezüglich soll das Erfahrungsmaterial nach Tunlichkeit erweitert werden.

IV. Die Beobachtungen von Hayashi¹⁷⁾. Im Juni-Heft der zitierten Zeitschrift erschien eine Arbeit von T. Hayashi, der aus den Raman-Spektren von Diacetyl, Acetyl-aceton, Acetonyl-aceton und Resorcin Schlüsse auf die Konstitution dieser Moleküle zog. Wir zeigen im folgenden, daß die experimentelle Grundlage dieser Schlüsse teils unzu-

¹⁷⁾ T. Hayashi, Scient. Papers Inst. phys. chem. Res. Tokyo **21**, 69 [1933].

reichend, teils falsch ist, und daß daher die auf solchen Befund gestützten Aussagen über die Konstitution hinfällig sind.

In Bezug auf Diacetyl, in welchem Hayashi die drei recht unwahrscheinlichen Verschiebungen k-2937, e-1677, e-2056 gefunden haben will, können wir allerdings keine Angaben machen; denn unsere, im Oktober 1932 auf Pl. 756 (rot-empfindliche Super-Panplatte) versuchte Aufnahme zeigte wegen der goldgelben Farbe der Substanz im violetten und blauen Teil nichts, im roten Teil einige Linien, deren Identifizierung wegen der zahlreichen Quecksilberlinien in diesem Bereich ganz unsicher ist.

Acetyl-aceton. Um die Unzulänglichkeit der Beobachtungen Hayashis darzutun, seien die Ergebnisse seiner besten Messung, nämlich der an Acetyl-aceton, unseren Ablesungen in der folgenden Tabelle 6 gegenübergestellt. Aus dieser Gegenüberstellung folgt: 1) Hayashis Frequenz-

Tabelle 6: Das Streuspektrum des Acetyl-acetons.

Nr.	Kohlrausch-Pongratz			Hayashi		
	i	v	Zuordnung	i	v	Zuordnung
1	6b	24465	q—2923	—	—	—
2	4b	24430	p—2923	—	—	—
3	3b	24370	o—2923	1	24397	q—2991
4	—	—	—	1	24307	k—398
5	1/2 b	24196	k—509	1	24221	k—484
6	—	—	—	1	24169	k—536
7	4	24068	k—637	2	24078	k—627
8	—	—	—	1	23955	k—750
9	1/2	23878	i—638	—	—	—
10	1b	23783	k—922	2	23816	k—889
11	1/2	23708	k—997	—	—	—
12	1	23669	k—1036	—	—	—
13	1/2 *	23578	e+640	—	—	—
14	2	23533	k—1172	2	23547	k—1159
15	1/2 b	23457	k—1248	2	23482	k—1223
16	9b	23405	k—1300	2	23431	k—1274
17	5	23335	k—1370	3	23350	k—1355
18	2	23267	k—1438	—	—	—
19	4b *	22712	e—226	3	22725	e—213
20	—	—	—	3	22646	e—292
21	2 *	22535	e—403	2	22544	e—394
22	2 *	22433	e—505	2	22436	e—502
23	5 *	22386	e—552	2	22397	e—541
24	1/2 b *	22300	e—638	3	22315	e—623
25	1 *	22155	e—783	2	22169	e—769
26	1/2 *	22075	f—920	—	—	—
27	2b *	22024	e—914	2	22033	e—905
28	2 *	21943	e—995	2	21966	e—972
29	2 *	21905	e—1033	2	21929	e—1009
30	1/2 b	21786	k—2919	2	21815	e—1123
31	2 *	21768	e—1170	—	—	—
32	3	21738	k—2967	—	—	—
33	1/2 *	21695	e—1243	3	21711	e—1227
34	10b *	21642	e—1296	3	21667	e—1271

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Kohlrausch-Pongratz				Hayashi		
Nr.	i	v	Zuordnung	i	v	Zuordnung
35	6	21599	i—2917	—	—	—
36	6 *	21572	e—1366	2	21589	e—1349
37	1 b *	21510	e—1428	2	21528	e—1410
38	8 b *	21342	e—1596	2	21338	e—1600
39	2 b *	21283	e—1655	—	—	—
40	2 b *	21215	e—1723	—	—	—
41	—	—	—	1	21079	e—1859
42	5 *	20015	e—2923	—	—	—
43	1/2 *	19971	e—2967	—	—	—
44	—	—	—	1	19868	e—3070
45	—	—	—	1/2	19471	e—3467
46	—	—	—	1/2	19375	e—3563
47	—	—	—	1	18795	d—1541
48	—	—	—	1	18654	d—1682
49	2 *	18084	c—224	—	—	—
50	1 *	17911	c—397	—	—	—
51	1 *	17799	c—509	—	—	—
52	2 *	17753	c—555	—	—	—
53	6 b *	17670	c—638	—	—	—

Linien, die trotz Filterung erhalten bleiben und daher nicht von Hgk oder Hgi erregt sein können, sind mit * bezeichnet.

Werte v in cm^{-1} sind fast durchwegs zu groß, daher die Frequenz-Werte ω der Raman-Linien zu klein; die Abweichungen betragen bis zu 30 cm^{-1} , während für die von ihm und uns verwendete Dispersion Abweichungen von etwa $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ tolerierbar wären. 2) Hayashis Angaben über die relative Intensität i liefern ein vollkommen entstelltes Bild; während, um ein Beispiel zu bringen, die Intensitäten der Linien Nr. 14—17 bei uns im ungefähren Verhältnis 1:6:4:2 stehen, findet Hayashi 2:2:2:3. 3) Da Hayashi anscheinend keine Kontroll-aufnahme „mit Filter“ gemacht hat, kommen Fehler in der Zuordnung vor; hier z. B. ist die Linie Nr. 30 von Hgk erregt und nicht von Hge. 4) Die Linie Nr. 41, auf die Hayashi seine Schlüsse betreffend die Konstitution der Substanz basiert, finden wir auf keiner unserer 4 Aufnahmen; dafür fehlen in seinem Spektrum die für die Konstitutions-Bestimmung wesentlichen Linien Nr. 39 und 40. 5) An die Realität der Linien Nr. 44—48 als verschobene Linien glauben wir nicht: 1) fallen fast alle innerhalb der Fehlergrenzen von Hayashis Messungen mit Quecksilberlinien zusammen; 2) sind die Frequenzen für die innere Schwingung der OH-Gruppe, als welche 2 unter ihnen von Hayashi interpretiert wurden, bekanntlich bei etwa 3380 cm^{-1} und nicht bei 3467 und 3563 cm^{-1} zu erwarten; und 3) ist die Erregung von Raman-Linien durch die schwache Hgd-Linie schon im allgemeinen ganz unwahrscheinlich, im besonderen hier aber noch deshalb, weil die betreffenden Linien 1541 und 1682 nicht einmal von der starken Hge-Linie erregt gefunden wurden.

Alles zusammengenommen, kommen wir zu den Ergebnis: Wenn wir auch glauben, daß Hayashi an Acetyl-aceton gemessen hat, so müssen seine Beobachtungen doch als unzulänglich und als ungeeignet für weitere Schlußfolgerungen bezeichnet werden. Eine vorläufige Diskussion unserer eigenen Messungs-Ergebnisse in Bezug auf die Konstitution der tautomeren Konfigurationen von Acetyl-aceton hat der eine von uns¹⁸⁾ bereits im April d. J. an anderer Stelle gegeben. Wir kommen in der nächsten Mitteilung eingehender auf diese Frage zu sprechen.

Acetonyl-aceton. Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, begnügen wir uns mit der folgenden kurzen Feststellung: Wir finden im Streuspektrum $n = 52$ verschobene Linien, Hayashi nur 19; seine Zuordnung ist z. Tl. unrichtig, z. B. existiert die starke Linie bei 1269 (4) im Raman-Spektrum nicht; seine Intensitäts-Angaben sind uns unverständlich, seine Absolutwerte der Frequenzen im allgemeinen fehlerhaft. Bezgl. der für den Schluß auf die Konstitution wichtigsten Linien $\omega = 1619$ und $\omega = 1707$ besteht aber leidliche Übereinstimmung zwischen ihm und uns. Die Diskussion dieses Ergebnisses verschieben wir auf die nächste Mitteilung.

Resorcin. Wir hatten ursprünglich nur an der geschmolzenen Substanz gemessen und das typische Spektrum eines *meta*-substituierten Benzol-Derivates gefunden. Hayashi beobachtete an einer methylalkohol. Lösung von Resorcin und fand das von unserem Ergebnis (vergl. Anhang Nr. 21) völlig verschiedene Raman-Spektrum $\omega = 758 (0), 1226 (0), 1370 (0), 1504 (0), 1697 (0), 1746 (0), 1816 (0), 1874 (0), 2945 (1/2)$. Von diesen Linien konnten 758 als zum Resorcin, 2945 als zum Methylalkohol gehörig angesehen werden, alle anderen Linien fehlten in unserer Aufnahme an der homogenen Substanz. Daraufhin wiederholten wir die Aufnahme diesmal an einer gleich konzentrierten methylalkohol. Lösung und fanden, wie sich aus den Zahlen des Anhanges ergibt, eine reine Superposition der Spektren von Resorcin und Methylalkohol, also keine chemische Beeinflussung, und, abgesehen von 740 und 2942, keine der von Hayashi angegebenen Linien; da dieser die für ein Mono-, *meta*-di- oder symmetrisch trisubstituiertes Benzol-Derivat überaus charakteristischen Benzolkern-Linien $\omega = 1000, 1600, 3050$ nicht findet, sind wir im Zweifel, ob die von ihm beobachtete Substanz überhaupt Resorcin war. Seine auf das Auftreten der Linien 1697 bis 1874 basierte Folgerung, daß Resorcin eine Mono-Enol- bzw. eine cyclische β -Diketon-Form bilde, ist somit falsch; Resorcin ist vielmehr ein gewöhnliches *meta*-Derivat des Benzols und besitzt keine tautomeren Formen in Mengen, die mit der Empfindlichkeit unserer spektralen Methode nachweisbar sind.

Anhang.

Wie in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ ist der Sdp., wenn nichts Näheres dazu bemerkt, für 760 mm Druck verstanden. Die Spaltbreite des Spektrographen war fast ausnahmslos 0.06 mm; die Expositionszeit ist in Stunden angegeben. $n = x (y)$ bedeutet, daß die Frequenzen ω aus einem Streuspektrum mit x verschobenen Linien, von denen y wegen Zuordnungsschwierigkeiten nicht verwendet wurden, abgeleitet sind. Neben dem in cm^{-1} gemessenen Frequenz-Wert für ω ist in Klammern durch die arabische

¹⁸⁾ K. W. F. Kohlrausch, Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **31**, 315 [1933].

Ziffer die subjektiv geschätzte relative Intensität, durch b eine Verbreiterung der Linie und durch die römische Ziffer die Häufigkeit des Vorkommens dieser Frequenz im Streuspektrum angegeben; bei nur einmaligem Vorkommen fehlt diese Angabe. Geklammerte Frequenz-Werte erschienen uns aus irgend einem Grunde (z. B. unbegründbares Fehlen der Linie in der zweiten Aufnahme) unsicher. Speziell bei der CO-Frequenz ist die Linienbreite ausgemessen und zahlenmäßig (\pm) angegeben.

1) Mesityloxyd, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}:\text{CH.CO.CH}_3$, (Kahlbaum). Zweimal bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck destilliert. Sdp. 128.2–128.4° (Lit.: 130°).

Auf Platte Nr. 1053 eine Aufnahme mit Filter (m. F.) und t = 14 Stdn. Exposition, auf Pl. Nr. 1054 die Aufnahme ohne Filterung (o. F.) des Erreger-Lichtes bei 9 $\frac{1}{2}$ Stdn. Exposition. Sehr starkes Streuspektrum (Sp) mit n = 52 (1) Linien auf starkem Untergrund (Ugd.). Ergebnis: $\omega = 188 (1\frac{1}{2}, \text{II})$; 352 (5, II); 376 (5, III); 457 (6, IV); 622 (8, III); 821 (6b, IV); 904 (2, II); 962 (6, III); 1071 (6, III); 1164 (1, II); 1215 (o); 1356 (3, II); 1380 (7, II); 1428 (3, II); 1446 (10b, II); 1619 (15sb, IV); $1685 \pm 10^{1/2} (5)$; (1750) (o?); (1789) (1 $\frac{1}{2}$?); 2918 (15sb, III); 2985 (3, II); 3010 (2).

2) β, β' -Dimethyl-acrylsäure-methylester, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}:\text{CH.CO.OCH}_3$. Darstellung: α -Brom-isovaleriansäure (Kahlbaum) wurde verestert und der rektifizierte Methylester mit dem Sdp. 176.4–177.8° (Lit.: 174°) in analoger Weise wie der Äthylester, dessen Herstellung M. Weinig¹⁹⁾ beschrieben hat, durch Kochen mit Diäthyl-anilin gewonnen; die Ausbeute ließ sehr viel zu wünschen übrig. Trotz 3-maliger Destillation ergab die Beilstein-Probe noch nicht die völlige Freiheit von Halogen²⁰⁾; im Raman-Spektrum ist jedoch von der Anwesenheit von Brom nichts zu bemerken. Sdp. 134.1–136.3° (Lit.: 135–138°).

Drei Aufnahmen, zwei m. F. auf Pl. Nr. 1065 und 1076 mit 12 bzw. 14 Stdn., eine o. F. auf Pl. Nr. 1077 mit 9 $\frac{1}{2}$ Stdn. Exposition ergaben auf mäßigem Untergrund ein starkes Streuspektrum mit n = 58 (2) Linien. $\omega = 232 (1, \text{II})$; 323 (o); 351 (3, III); 381 (1); 465 (3b, III); 740 (3, III); 828 (4, III); 850 (1 $\frac{1}{2}$, II); 920 (4, II); 960 (2, II); 1012 (1, II); 1080 (3b, II); 1150 (4, II); 1230 (3, II); 1275 (1 $\frac{1}{2}$, II); 1347 (2, II); 1379 (6, III); 1449 (8sb, II); 1653 (12sb, III); $1715 \pm 10 (5b)$; 2846 (2b, II); 2873 (1 $\frac{1}{2}$, II); 2916 (8b, IV); 2949 (8b, IV); 3050 (2).

Die Darstellung der nachfolgenden Ester erfolgte durch Behandeln der Säure mit dem entsprechenden Alkohol bei Gegenwart geringer Mengen konz. Schwefelsäure und Entstäuern der Rohprodukte mit Bicarbonat.

3) Kohlensäure-dimethylester, $\text{H}_3\text{CO.CO.OCH}_3$ (Kahlbaum). 2-malige Destillation in der Kolonne; Sdp. 90.1° (Lit.: 91°).

Bisherige Beobachtungen: Dadieu-Kohlrausch, S. R. E. p. 317²¹⁾. Pl. Nr. 1004: m. F., 14 Stdn., Pl. 1005: o. F., 10 Stdn.; sehr schwacher Ugd., mittleres Streuspektrum, n = 33 (1). Ergebnis: $\omega = 253 (1\frac{1}{2}b)$; 332 (oo); 365 (oo); 519 (6, VII); 914 (6, III); 973 (1 $\frac{1}{2}$); 1113 (2, II); 1161 (1 $\frac{1}{2}$); 1212 (1 $\frac{1}{2}$, II); 1459 (3b, II); $1750 \pm 5^{1/2} (1b)$; 2850 (2, II); 2961 (8b, V); 3009 (2b); 3042 (3b, II).

4) Kohlensäure-diäthylester, $\text{H}_5\text{C}_2\text{O.CO.OC}_2\text{H}_5$ (Kahlbaum). 2-malige Destillation in der Kolonne. Sdp. 125.7° (Lit.: 126°).

¹⁹⁾ A. 280, 252 [1894].

²⁰⁾ M. Weinig erhielt ebenfalls nicht ganz halogen-freien Äthylester.

²¹⁾ „S. R. E.“ als Abkürzung für das Buch „Der Smekal-Raman-Effekt“ von Kohlrausch (Springer, 1931).

Bisherige Beobachtungen: Dadieu-Kohlrausch, Pal-Sen Gupta, S. R. E. p. 317. Pl. Nr. 1006: m. F., 14 Stdn., Pl. Nr. 1007: o. F., 10 Stdn. Mittleres Spektrum auf sehr schwachem Ugd. $n = 35$ (1). Ergebnis: $\omega = 363$ (4sb, II); 516 (2, II); 719 (oo); 785 (oo); 903 (6, III); 1020 ($1\frac{1}{2}$, II); 1092 ($1\frac{1}{2}$, II); 1163 (3, II); 1273 (o, II); 1303 (o, II); 1453 (5b, II); 1743 $\pm 8\frac{1}{2}$ ($1\frac{1}{2}$ b); 2738 (1b); 2880 (2, IV); 2936 (10, IV); 2978 (8b, V).

5) Aconitsäure-triäthylester, $C_2H_5O.CO.CH_2.C(CO.OC_2H_5):CH.CO.OC_2H_5$ (Kahlbaum). 3-malige Destillation unter vermindert. Druck. Sdp.₁₂₋₅ 163.2–163.8° (Lit.: Sdp.₁₂ 164–165°).

Die Aufnahmen Pl. Nr. 771 m. F. und 772 o. F. ergaben nach 13 bzw. 7 Stdn. Exposition ein mittelstarkes Spektrum mit $n = 43$ (4) Linien auf mittlerem bzw. starkem Ugd. Ergebnis: $\omega = 206$ ($1\frac{1}{2}$); 254 (1b); 351 (1); 735 (1); 789 (2sb); 861 (6, II); 903 (3, II); 1021 (4b, II); 1096 (4b, II); 1117 (2); 1163 (2, II); 1218 (4b, II); 1270 (2, II); 1300 (2, II); 1407 (2, II); 1446 (7b, III); 1654 (12b, II); 1720 ± 9 (8b); 2883 (5b); 2935 (4b, III); 2981 (3b, V).

6) Tricarballylsäure-trimethylester, $CH_3O.CO.CH_2.CH(CO.OCH_3).CH_2.CO.OCH_3$ (Fränkel & Landau). 3-malige Destillation unter vermindert. Druck. Sdp.₁₄ 151–153° (Lit.: Sdp.₁₃ 150°).

Pl. Nr. 776 m. F., 14 Stdn., Pl. Nr. 777 o. F., 10 $\frac{1}{2}$ Stdn. Auf mittlerem bzw. sehr starkem Ugd. ein mittleres Streuspektrum mit $n = 37$ Linien. Ergebnis: $\omega = 269$ (1); 352 (2, III); 387 (3b, III); 841 (4b, IV); 892 (6b, II); 957 (2b); 999 (2b); 1060 (1b, II); 1091 (2b); 1162 (2b, II); 1221 (1b); 1361 ($1\frac{1}{2}$); 1414 (2); 1454 (6b, II); 1734 ± 12 (6b); 2856 (1, II); 2948 (3b, V); 3001 (o).

7) Oxalsäure-dimethylester, $H_3CO.CO.CO.OCH_3$; dargestellt aus wasser-freier Oxalsäure und Methylalkohol mit nachfolgender 3-maliger Destillation. Sdp. 164.3–165.5° (Lit.: 163°).

Pl. Nr. 814 und 815 zeigen bei 12 Stdn. (m. F.) bzw. 8 $\frac{1}{2}$ Stdn. (o. F.) Exposition auf mittlerem Ugd. ein Streuspektrum mit $n = 37$ (2) verschobenen Linien. $\omega = 301$ ($1\frac{1}{2}$); 380 (2); 400 (4, IV); 857 (7, VI); 987 (3b, III); 1191 ($1\frac{1}{2}$, II); 1328 (1, II); 1382 ($1\frac{1}{2}$, II); 1446 (3b, II); 1763 $\pm 4\frac{1}{2}$ (6b); 2848 (3b, II); 2915 ($1\frac{1}{2}$, II); 2958 (rob, IV); 3055 (2b).

8) Oxalsäure-diäthylester, $H_5C_2O.CO.CO.OC_2H_5$ (Kahlbaum); 1-malige Destillation bei herrschend., 2-malige Destillation bei vermindert. Druck. Sdp. 184.5–185.6° (Lit.: 186°).

Bisherige Beobachtungen: Dadieu-Kohlrausch, S. R. E. p. 317, Thatte-Ganesan²²⁾; erstere fanden 28, letztere nur 14 Streulinien, während die vorliegenden Aufnahmen Pl. Nr. 783 (m. F.) und 785 und 786 (o. F.) nach 13 bzw. 10 Stdn. Exposition $n = 45$ Linien auf schwachem Ugd. lieferten. Ergebnis: $\omega = 205$ (3); 228 (2, II); 322 (8b, IV); 383 (4b, IV); 475 (2); 868 (rob, IV); 904 ($1\frac{1}{2}$ b); 1018 (7b, II); 1106 (7b, II); 1294 (4sb, II); 1351 ($1\frac{1}{2}$); 1393 (4, II); 1451 (rob, II); 1761 ± 7 (9b, II); 2718 ($1\frac{1}{2}$); 2877 (3, II); 2935 (rob, V); 2980 (rob, V).

Die nachfolgenden 3 Schwingungsspektren sind als Ergänzung zu den bereits mitgeteilten Ergebnissen¹⁾ für die Malonsäure-(Methan-dicarbonsäure-)ester gedacht.

9) Methan-tricarbonsäure-trimethylester, $HC(CO.OCH_3)_3$. Dargestellt aus Natrium-Malonsäure-dimethylester mit Chlor-kohlensäure-methylester in benzolischer Lösung; 3-malige Destillation der Hauptfraktion bei vermindert. Druck. Sdp. 242.4–244.4°; Schmp. 41° (Lit.: Sdp. 242.7°, Schmp. 46°).

Zwei Aufnahmen Pl. Nr. 770 und 818 m. F., bei 13 bzw. 11 $\frac{1}{2}$ Stdn. Exposition, sowie eine Aufnahme Pl. Nr. 831 o. F. bei 7 Stdn. Exposition, alle an der geschmolzenen

²²⁾ V. N. Thatte, A. S. Ganesan, Philos. Magazine 12, 823 1931.

($\delta = 64$) Substanz. Es ergaben sich auf starkem Ugd. $n = 31$ (1) Linien; wegen des Ugds. dürfte das folgende Schwingungs-Spektrum nicht vollständig sein. Ergebnis: $\omega = 357$ (3, III); 390 (2, II); 582 (1b); 647 (2b); 804 (2, II); 843 (3b, III); 915 (3, II); 945 (2, II); 976 (3, II); 1025 (1b); 1100 (0); 1444 (3b, II); 1752 ± 14 (4b); 2844 (4, II); 2956 (12b, V); 3030 (2sb).

10) Methan-tricarbonsäure-triäthylester, $\text{HC}(\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Darstellung analog der vorangehenden; 3-malige Destillation bei vermindert. Druck. Sdp.₁₁ 140.4–140.8°; Sdp. 259.4–261.4°; Schmp. 26° (Lit.: Sdp. 253°, Schmp. 27–29°).

Die beiden Aufnahmen Nr. 759 m. F. und Nr. 761 o. F. lieferten nach 14 bzw. 9 Stdn. Exposition ein kräftiges Streuspektrum, $n = 48$ (2), auf schwachem Ugd. Ergebnis: $\omega = 280$ (1b); 309 (2); 325 (2, II); 355 (4, II); (420) ($\frac{1}{2}$); (446) ($\frac{1}{2}$); 580 (2b); 645 (3, II); 757 (1); 792 (2); 860 (5b, IV); 931 (4, II); 973 (4, II); 1024 (4b, II); 1094 (5b, II); 1115 (5b, II); 1268 (3, II); 1300 (3b, II); 1389 (3, II); 1450 (8b, II); 1752 ± 17 (5b); 2871 (2, III); 2933 (6b, IV); 2978 (8b, IV).

11) Methan-tetracarbonsäure-tetraäthylester, $\text{C}(\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Dargestellt aus Natrium-Methan-tricarbonsäure-triäthylester und Chlor-kohlensäure-äthylester in benzolischer Lösung. 3-malige Destillation unter vermindert. Druck. Sdp.₁₅ 180.2–180.8° (Lit.: Sdp.₁₂ 173.5°, Sdp.₁₈ 185°).

Die Aufnahmen Pl. Nr. 763 m. F. und 764 o. F. ergaben nach 14 bzw. 10 Stdn. Exposition ein kräftiges Streuspektrum mit $n = 35$ (1) Linien auf mittlerem Ugd. $\omega = 274$ ($\frac{1}{2}$); 290 (1); 312 (1); 354 ($\frac{1}{2}$); 452 (1, II); 814 (1b); 864 (8, IV); 1000 (5b, II); 1114 (5b, II); 1269 (2, II); 1296 (2, II); 1352 (1); 1396 (2, II); 1450 (8, II); 1754 ± 22 (4b); 2935 (6, IV); 2980 (7b, VI).

12) Bernsteinsäure-dimethylester, $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$. Darstellung aus Bernsteinsäure und Methylalkohol + konz. Schwefelsäure; 1-malige Destillation bei herrschend., 2-malige Destillation bei vermindert. Druck. Sdp.₁₄ 81.6–82.0°; Sdp. 196–196.4° (Lit.: 195°).

Pl. Nr. 791 m. F., t = 12 Stdn.; Pl. Nr. 792 o. F., t = 8 Stdn.; Pl. Nr. 1063 m. F., t = 14 Stdn.; Pl. Nr. 1064 o. F., t = 9 Stdn. $n = 51$ auf sehr schwachem Ugd. $\omega = 226$ (1b, II); 280 (1); 301 (1); 386 (6b, III); 515 (1b, III); 578 (2b, II); 595 (2b, II); 675 (3, II); 848 (9, V); 897 (1); 920 (4, II); 956 (3, II); 996 (1, II); 1070 (1b, II); 1150 (1, II); 1176 (1, II); (1219) (0); 1415 (6b, II); 1734 ± 9 (5b); 2852 (8b, II); 2937 (10b, III); 2956 (10b, III); 2995 (3sb); 3031 (5, III).

13) Bernsteinsäure-diäthylester, $\text{H}_5\text{C}_2\text{O} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Dargestellt und vorbehandelt wie der vorangehende Methylester. Sdp.₁₁ 98.0–99.2°; Sdp. 216.3–217.3° (Lit. 216.5°).

Bisherige Messungen: Dadieu-Kohlrausch: S. R. E. p. 317. Die Aufnahmen Pl. Nr. 819 m. F. und Nr. 820 o. F. lieferten nach 14 bzw. 9 Stdn. Exposition ein mittelstarkes Streuspektrum mit $n = 39$ (1) verschobenen Linien auf schwachem Ugd. Ergebnis: $\omega = 228$ ($\frac{1}{2}$ b); 345 (2b, III); 379 ($\frac{1}{2}$); 578 ($\frac{1}{2}$); 672 ($\frac{1}{2}$ b, II); 790 (1b, III); 853 (5b, III); 954 ($\frac{1}{2}$ b, II); 1022 (2b, II); 1105 (3b, II); 1268 ($\frac{1}{2}$, II); 1302 ($\frac{1}{2}$, II); 1410 (2sb, II); 1452 (4b, II); 1731 ± 55 (3b); 2873 (2, II); 2933 (10b, IV); 2976 (8sb, IV).

14) Brenztraubensäure $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ (Kahlbaum). 4-mal unter vermindert. Druck rektifiziert. Sdp.₁₅ 67–67.3° (Lit.: Sdp.₁₂ 61°).

Wegen Gelbfärbung der Substanz erfolgte nur eine Aufnahme Pl. Nr. 836 mit Filter; nach 15 Stdn. Exposition $n = 24$ verschobene Linien auf schwachem Ugd. Ergebnis: $\omega = 362$ ($\frac{1}{2}$); 396 (2b, II); 417 (1); 537 (1b, II); 605 (3, II); 765 (3sb, III); 973 (2b); 1012 ($\frac{1}{2}$); 1141 ($\frac{1}{2}$); 1203 (0b); 1350 (1b); 1415 (2sb); 1730 (6b, II); 1767 (3b); 2868 (0?); 2926 (5b); 2971 (0); 3015 ($\frac{1}{2}$). — Gegenüber unserer früheren Aufnahme (Dadieu-Kohlrausch, S. R. E. p. 316) sind 10 schwache Linien neu hinzugekommen. Die

Intensität der C-H-Valenz-Frequenzen um 2900 cm^{-1} ist, da die Linien bei Aufnahme m. F. in die grün-Empfindlichkeits-Lücke der Platte zu liegen kommen, zu gering.

15) Dimethyl-acetessigsäure-methylester, $\text{H}_3\text{C.CO.C(CH}_3)_2.\text{CO.OCH}_3$ (Kahlbaum). 1-malige Destillation bei herrschend., 1-malige bei vermindert. Druck. Sdp. $173.3 - 174.5^\circ$ (Lit.: $172 - 173^\circ$; $175.0 - 175.5^\circ$).

Die Aufnahmen Pl. Nr. 795 m. F. und Nr. 796 o. F. ergaben nach $12\frac{1}{2}$ bzw. 9 Std. Exposition $n = 44$ Linien auf schwachem Ugd. Ergebnis: $\omega = 240$ (1); 344 (2b, II); 481 (1); 627 (2, III); 731 (1b, II); 771 (3, III); 842 (3, III); 902 (2, II); 1018 (1); 1171 (2, III); 1222 (1); 1451 (5sb, III); 1709 (3); 1738 (3); 2842 (2, II); 2923 (12b, IV); 2949 (10, III); 2987 (10b, V).

16) Lävulinsäure, $\text{H}_3\text{C.CO.[CH}_2]_2.\text{CO.OH}$ (Fraenkel & Landau). 2-malige Destillation bei vermindert. Druck. Sdp.₈ $138.8 - 140.2^\circ$ (Lit.: Sdp.₁₂ 144°). Die Substanz, deren Schmp. bei 37.2° lag, blieb nach dem Schmelzen auch bei Abkühlung auf Zimmer-Temperatur flüssig.

Wegen kräftiger Fluorescenz konnte nur eine Aufnahme Pl. Nr. 1050 mit starker Filterung gemacht werden; auch da war noch nach 16 Std. Exposition der Ugd. ziemlich stark. $n = 27$. Ergebnis: $\omega = 254$ (1b, II); 302 (1, II); 361 (1b); 489 (2b); 581 (o); 616 (2, II); 643 ($\frac{1}{2}$); 685 (o); 772 (5, II); 797 ($\frac{1}{2}$); 827 ($\frac{1}{2}$); 892 (3b); 981 (1); 1064 (o); 1167 (1); 1235 (1); 1282 (o); 1409 (6sb, II); (1643) (o?); 1708 ± 12 (4b, II); 2878 ($\frac{1}{2}$); 2927 (4b). — Die Linie 21295 (o) kann sowohl als f—1700 wie als e—1643 erklärt werden, daher ist die angeführte Zuordnung mit Fragezeichen versehen.

17) Lävulinsäure-methylester, $\text{H}_3\text{C.CO.[CH}_2]_2.\text{CO.OCH}_3$. Darstellung nach dem von I. Ruzicka²³⁾ zur Gewinnung des Äthylesters angegebenen Verfahren, nämlich aus Lävulinsäure und methylalkohol. Salzsäure. 2-malige Destillation bei herrschend., 1-malige bei vermindert. Druck. Sdp. $195.5 - 195.9^\circ$ (Lit.: $191.8 - 192.3^\circ$).

Die Aufnahmen Pl. Nr. 1055 m. F. und 1057 o. F. ergaben nach 14 bzw. $9\frac{1}{2}$ Std. Exposition starke Streuspektren auf so starkem Ugd. (Fluorescenz?), daß speziell bei der Aufnahme o. F. die Messungen im blauen Teil des Spektrums recht unsicher waren. Trotzdem kann das folgende Ergebnis als gesichert bezeichnet werden. $n = 47$ (1): $\omega = 246$ (1); 370 (2, II); 468 (3b, IV); 574 (1, II); 609 (2b, II); 666 ($\frac{1}{2}$, II); 761 (6, IV); 810 ($\frac{1}{2}$); 842 (1, II); 894 (6, II); 966 ($\frac{1}{2}$, II); 1070 (2, III); 1167 (3b, II); 1231 (1, II); 1259 (o); 1414 (7b, III); 1456 (2, II); (1674) (oo?); 1719 ± 17 (6b); 2847 (2); 2921 (6b, IV); 2959 (2b, III). — Die CO-Frequenz 1719 ist auf beiden Aufnahmen abnormal breit ($\pm 17 \text{ cm}^{-1}$), konnte aber, vermutlich wegen des starken Untergrundes nicht in 2 Linien getrennt werden. Aber auch eine weitere Aufnahme mit verringelter Spaltbreite und stärkerem Filter ergab (Pl. Nr. 1062) eine fast ebenso breite ($\pm 15\frac{1}{2}$) und nicht aufspaltbare Linie.

18) Lävulinsäure-äthylester, $\text{H}_3\text{C.CO.[CH}_2]_2.\text{CO.OC}_2\text{H}_5$ (Fraenkel & Landau). 1-malige Destillation bei herrschend., 2-malige bei vermindert. Druck. Sdp._{16.5} $94.6 - 95^\circ$ (Lit.: Sdp.₁₅ 95°).

Pl. Nr. 1044 m. F., Pl. Nr. 1045 o. F.; 14 bzw. $9\frac{1}{2}$ Std. Exposition, mittelstarkes Streuspektrum auf schwachem Ugd.; $n = 47$ (3). Ergebnis: $\omega = 247$ (o, II); 342 (1, III); 398 (o, II); 477 ($\frac{1}{2}$, II); 613 ($\frac{1}{2}$, II); 661 (o); 766 (4, III); 870 (4, III); 985 (o, II); 1023 (1, II); 1114 ($\frac{1}{2}$, II); 1168 (o, II); 1300 (o, II); 1360 (o, II); 1411 (3, II); 1451 (3, II); 1678 (oo?); 1718 ± 9 (3b); 2874 (2); 2925 (12b, IV); 2970 (6, III); 2995 (2).

19) Acetyl-aceton, $\text{H}_3\text{C.CO.CH}_2.\text{CO.CH}_3$ (Fraenkel & Landau). 2-malige Destillation in der Kolonne, 1-malige bei vermindert. Druck. Sdp. $136.7 - 136.9^\circ$ (Lit.: 137°).

²³⁾ B. 50, 1367 [1917].

Es wurden 4 Aufnahmen gemacht: Pl. Nr. 748 o. F., die nach 8 Stdn. Exposition ein sehr starkes Streuspektrum auf mittelstarkem Ugd. ergab; ferner 3 Aufnahmen m. F. bei varierter Expositionszeit (Pl. Nr. 747, 13 Stdn.; Nr. 747a mit 8 bzw. 4 Stdn.) um die Trennung der im Frequenz-Gebiet der Doppelbindung liegenden und ineinander fließenden Linien zu erleichtern und zu sichern; selbst bei nur 4 Stdn. Exposition ergab sich ein kräftiges Spektrum auf schwachem Ugd.; Ergebnis: $\omega = 225$ (3b, II); 400 (2, II); 508 (2, III); 554 (5, II); 639 (12, V); 783 (1); 919 (2b, III); 996 (2, II); 1034 (2, II); 1171 (2, II); 1246 (2b, II); 1298 (10b, II); 1368 (6, II); 1433 (2b, II); 1596 (8b); 1655 (2b); 1723 (2b); 2921 (20b, VI); 2967 (3, II). — Bezgl. Vergleich und Auseinandersetzung mit den Ergebnissen von Hayashi vergl. man den Text Abschnitt IV (S. 1361 ff.).

20) Acetonyl-aceton, $\text{H}_3\text{C.CO.}[\text{CH}_2]_2.\text{CO.CH}_3$. Darstellung nach L. Knorr²⁴⁾ durch Behandeln von Diacetbernsteinsäure-diäthylester (von Fraenkel & Landau) mit Pottasche-Lösung; 2-malige Destillation bei herrschend., 1-malige bei vermindert. Druck. Sdp.₂₀ 84.6–85.9°; Sdp. 186–187° (Hayashi: Sdp.₂₀ 84.5°; Lit.: Sdp. 191°). Brechungsexponent $n_D^{20} = 1.435$; Knorr gibt an 1.428, Gray²⁵⁾ gibt an 1.4232.

Pl. Nr. 1052 m. F. gibt nach $15\frac{1}{2}$ Stdn. ein starkes Streuspektrum auf schwachem Ugd. Für die Aufnahme o. F. wurde die Substanz ein zweites Mal aus einer größeren Menge sorgfältig gereinigtem Diacetbernsteinsäure-ester hergestellt, wobei die Verbindung aus der Reaktionsflüssigkeit mit Äther aufgenommen und vor der Exposition 2-mal unter vermindert. Druck destilliert wurde. Pl. Nr. 1069 o. F. gibt nach $8\frac{1}{2}$ Stdn. ein sehr kräftiges Spektrum auf mittlerem Ugd. $n = 52$ (1). Beide Aufnahmen waren in Bezug auf die von Hge erregten Linien identisch. Von einer ausgesprochenen Fluoreszenz-Bande, die nach Hayashi zwischen $\lambda 4530$ und $\lambda 4900 \text{ Å}$ liegen sollte, konnten wir nichts bemerken. Ergebnis: $\omega = 258$ (2); 339 (1b, II); 437 (o, II); 481 (1/2); 568 (4, III); 595 (2, II); 626 (1, II); 738 (7, V); 842 (1, II); 868 (1b, II); 952 (2, II); 1004 (1, II); 1070 (2, II); 1176 (3b, II); 1207 (o); 1225 (o, II); 1332 (1/2, II); 1407 (4, II); 1432 (4, II); 1619 (7, III); 1707±9½ (6b); 2918 (15sb, IV); 2959 (2b, II); 2999 (3b).

21) Resorcin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (Merck) wurde 3-mal auf die übliche Art unter vermindert. Druck destilliert. Schmp. 110.5–110.7° (Lit.: 111°).

Pl. Nr. 725 war eine Aufnahme m. F. an der bei 120° geschmolzenen Substanz und gab nach 8 Stdn. Exposition ein kräftiges Streuspektrum auf mittlerem Ugd. Pl. Nr. 1047 enthält die Aufnahme einer 45-proz. methylalkohol. Lösung, zu deren Herstellung ein 2-mal in der Kolonne destillierter Methylalkohol verwendet wurde. Die Lösung wurde während der 10 Stdn. dauernden Exposition 4-mal wegen Verfärbung gewechselt; die frische Lösung wurde unmittelbar vor dem Einfüllen in das Versuchsgefäß zubereitet und mehrmals filtriert. Es ergab sich ein mittelstarkes Spektrum auf ganz schwachem Ugd. Ergebnis:

I. geschmolzenes Resorcin	$\omega = 243$ (6, II); 351 (1/2); 531 (4b) ;
II. Resorcin in Methylalkohol.....	$\omega = 242$ (2, III); (367) (o?); 535 (3, III);
III. reiner Methylalkohol	$\omega =$ — ; — ; — ;
I. 610 (1) ; 724 (1/2); 748 (7, II); 1000 (10, II); — ; 1078 (2);	
II. 612 (1/2, II); — ; 740 (2, II); 994 (4) ; 1021 (1/2); 1072 (o);	
III. — ; — ; — ; — ; 1028 (10); — ;	
I. — ; 1132 (1); 1290 (3) — ; 1601 (3b);	
II. — ; — ; 1297 (1/2, II); 1464 (1/2); 1604 (1) ;	
III. 1107 (2) ; — ; — ; 1457 (10); — ;	
I. — ; — ; — ; 3057 (3b);	-
II. — ; — ; 2943 (o) ; 3050 (1/2);	
III. 2729 (1) ; 2831 (10); 2942 (10); — .	

Bezgl. des unter III zum Vergleich angeführten Spektrums des Methylalkohols vergl. man S. R. E. p. 309.

²⁴⁾ B. 33, 1219 [1900].

²⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 79, 681.