

347. K. W. F. Kohlrausch: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XIV. Mitteil.: Vinylmethyl-keton.

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1939.)

Das Raman-Spektrum des Vinylmethyl-ketons ist m. W. bisher noch nicht aufgenommen worden. Die Überlassung einer entsprechenden Menge dieser Substanz seitens der I.-G. Farbenindustrie-Leverkusen — ich spreche Hrn. Dr. O. Bayer für seine freundliche Vermittlung auch hier meinen herzlichen Dank aus — ermöglichte es, die diesbezüglichen Beobachtungen durchzuführen. Nach Entfernung des Stabilisators durch mehrmalige Destillation ergab sich eine schwach gelbstichige Flüssigkeit mit Sdp.₇₆₀ 78.0—80° (Lit. 80°) und $n_{D,15}$: 1.4117. Da die Substanz schon bei Belichtung mit gefiltertem Licht mehr oder weniger dickflüssig wurde, wurde zunächst die Kreislaufapparatur¹⁾ verwendet und dann, als auch dies keine Abhilfe brachte, der Inhalt des Raman-Rohres während der Belichtung mehrfach gewechselt. Obwohl die Qualität der erzielten Spektren — meist etwas diffuse Linien auf mittelstarkem kontinuierlichen Untergrund — nicht gerade erstklassig war, ist das im folgenden mitgeteilte Ergebnis, das aus 6 Aufnahmen (4 mit gefiltertem, 2 mit ungefiltertem Licht) und $n = 55$ Streulinien abgeleitet wurde, doch hinreichend gesichert; neben der Frequenz in cm^{-1} ist in der ersten Klammer die subjektiv geschätzte relative Intensität, in der zweiten Klammer die Erregerlinie angegeben, wobei der Index sich auf die Zahl der Aufnahmen bezieht, auf denen die betreffende Linie gemessen werden konnte:

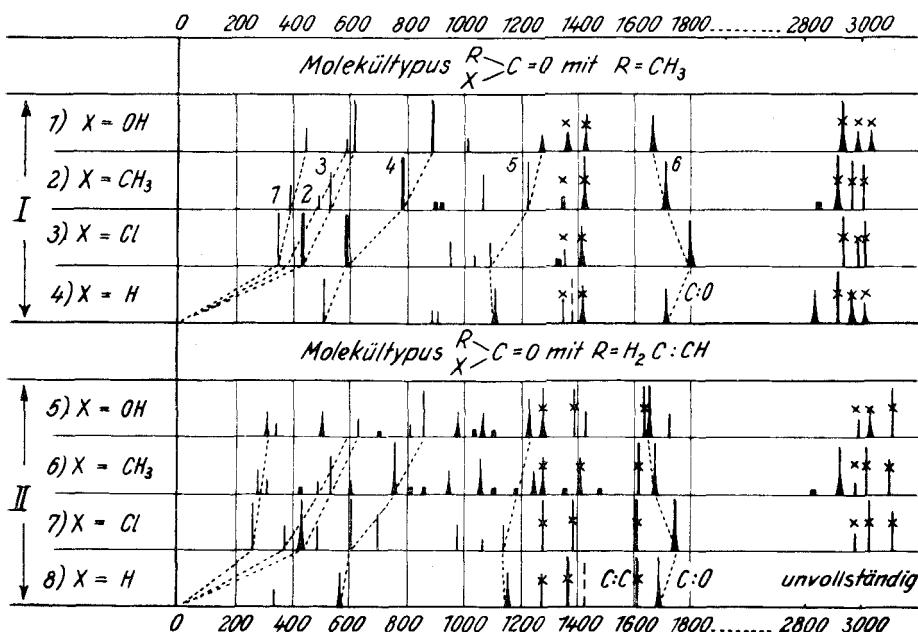
$\Delta\nu = 279(2)$ (e₆); 306(1) (e₆); 427(1/2) (e₅, c₅); 490(1) (k₂, e₆); 535(3) (k₁, e₆, c₅); 606(1b) (e₆, c₅); 762(5b) (k₂, + e₁, g₄, f₅, e₆, c₅); 821(1/2) (e₅); 865(1/2) (k₂, e₃); 951(2b) (k₂, i₂, e₆); 1057(3b) (k₂, e₆); 1106(1/2) (k₂, e₆); 1184(0) (k₂, e₃); 1250(2b) (k₂, e₆); 1286(3b) (k₂, e₆); 1351(0) (k₂, e₃); 1408(3b) (k₂, i₂, e₆); 1478(1/2) (k₂, e₄); 1619(6) (k₂, e₆); 1675(6b) (k₂, e₆); 2828(1/2) (k₂, e₅); 2924(4b) (k₂, e₆); 2978(1/2b) (k₂, e₆); 3019(4) (k₂, i₂, e₆); 3099(3) (k₂, i₂, e₆).

Eine qualitative Analyse dieses Spektrums wird durch den Vergleich der Felder I und II der Abbildung ermöglicht; dabei wird das Verständnis der komplizierteren Systeme H₂C:CH.CO.X zurückgeführt auf das der einfacheren Systeme H₃C.CO.X. Die Spektren der letzteren werden in erster Näherung aufgefaßt als eine einfache Superposition der Spektren des freien Radikals CH₃ und der Kette C.CO.X. Die inneren Schwingungen der Methylgruppe geben Anlaß zu CH-Valenz- und CH-Deformationsfrequenzen; erstere liegen erfahrungsgemäß im Intervall 2900—3000, letztere um 1360 und 1430. Beide werden wenig oder gar nicht von Veränderungen in der Kette (variables X!) abhängen und somit im Feld I lagenkonstant sein; an Frequenzhöhe und Lagenkonstanz sind sie leicht erkennbar und durch × gekennzeichnet.

Andererseits sind die zum Spektrum der Kette C.CO.X gehörigen 6 Frequenzen (5 ebene Schwingungsformen, 1 nicht ebene) an ihrer Abhängigkeit vom Substituenten X erkennbar, und zwar weiß man, daß sie sich erstens nach niedrigeren Werten verschieben müssen, wenn die Masse X immer schwerer bzw. die Bindekraft f(C.X) immer geringer wird, und daß zweitens für $m(X) = \infty$ und $f(C.X) = 0$ drei gegen Null, die übrigen drei in die Frequenzen des Systems C.CO übergehen müssen, die sich ihrerseits — ab-

¹⁾ L. Kahovec u. J. Wagner, Ztschr. physik. Chem. (B) **42**, 123 [1939].

gesehen von einer leicht erkennbaren und in der Abbildung gestrichelt eingeziechneten $\delta(\text{CH})$ -Frequenz — nur unwesentlich von denen des bekannten Systems C.CO.H (Nr. 4) unterscheiden. Die Kettenfrequenzen von C.CO.X müssen also so liegen, daß durch Frequenzabnahme ein Übergang von Nr. 1 nach Nr. 4 ermöglicht wird. Es sind dies die mit den Ziffern 1 bis 6 beschriebenen und durch punktierte Übergänge verbundenen Linien, von denen nur



Vergleich der Raman-Spektren der Systeme $\text{H}_3\text{C.CO.X}$ (Feld I) und $\text{H}_2\text{C.CH.CO.X}$ (Feld II) mit $\text{X} = \text{OH}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{H}$.

der zur CO-Frequenz um 1700 cm^{-1} gehörige Übergang sich der Forderung nach Frequenzabnahme nicht fügt; ein sicheres Anzeichen dafür, daß bei der Variation von X auch die CO-Bindung Veränderungen erleidet (konstitutive Beeinflussung oder Resonanz im speziellen Fall $\text{X} = \text{OH}$), die ihrerseits ebenfalls ein charakteristisches Merkmal für die Natur des Substituenten darstellen²⁾.

Ausgerüstet mit der Kenntnis der Lage und des Verhaltens jener Frequenzen, die zur Kette C.CO.X gehören, geht man zur Deutung der Spektren der Systeme $\text{H}_2\text{C.CH.CO.X}$ in Feld II über. Auch diese Spektren kann man in erster Näherung durch Superposition der lagenkonstanten

²⁾ Durch die Superposition der CH-Schwingungen 1360 und 1430 des freien Radikals CH_3 und der Eigen-Schwingungen der Kette C.CO.X sind noch nicht alle Frequenzen unter 1800 cm^{-1} in den Spektren in Feld I erfaßt; und zwar deshalb nicht, weil die Methylgruppe nicht frei sondern gebunden ist und daher noch Knickschwingungen ausführen kann, die beim freien Radikal zu Rotation oder Translation führen würden. Doch soll hierauf an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Frequenzen des Radikals $\text{H}_2\text{C:CH}$ und der X-empfindlichen Frequenzen der Kette C.CO.X entstanden denken. Erstere liegen erfahrungsgemäß um 1280 und 1400 (CH-Deformationsfrequenzen), 1600 (C:C-Frequenz), 3020 und 3100 (CH-Valenzfrequenzen); sie sind in Feld II wieder durch \times gekennzeichnet. Die Kettenfrequenzen andererseits müssen, ebenso wie in Feld I, den Übergang von Nr. 5 nach Nr. 8 ermöglichen und sind durch punktierte Linien miteinander verbunden.

Für die Richtigkeit der Strukturformel $\text{H}_2\text{C:CH.CO.X}$ sprechen somit folgende spektroskopische Merkmale: Erstens weisen die Spektren die für die Gruppe $\text{H}_2\text{C:CH}$ charakteristischen Frequenzen auf³⁾. Zweitens ist es möglich, in Feld II ganz ähnliche Übergänge auszuführen, wie sie in Feld I als für die C.CO.X-Gruppe charakteristisch erkannt wurden. Drittens zeigt die CO-Frequenz um 1700 zwar denselben Gang wie in Feld I, jedoch außerdem die für die Konjugation C:C.C:O typische Frequenz-Erniedrigung und Intensitäts-Verstärkung:

	$\text{H}_3\text{C.CO.X}$	$\text{H}_2\text{C:CH.CO.X}$
CO-Frequenz für X = OH	1663 (2 b)	1657 (6 b)
X = CH_3	1707 (4 b)	1676 (6 b)
X = Cl	1798 (4 b)	1752 (9)
X = H	1715 (3 b)	1692 (sehr stark)

Man könnte nun aber noch einwenden, daß bei Enolisierung des Vinylmethyl-ketons $\text{H}_2\text{C:CH}(\text{H}_3\text{C})\text{C:O}$ zum 2-Oxybutadien $\text{H}_2\text{C:CH}(\text{HO})\text{C:CH}_2$ ein in mechanischer Hinsicht so ähnliches System entstünde, daß es sich gleichartig in die Übergänge von Feld II einfügen und daher nicht unterscheidbar sein würde. Diesem Einwand wäre jedoch entgegenzuhalten, daß das 2-Oxybutadien höchstwahrscheinlich andere Doppelbindungs frequenzen aufweisen und keinesfalls die zur Methylgruppe gehörige Frequenz 2924 des Spektrums Nr. 6 zeigen dürfte. Darüber allerdings, ob nicht Enolisierung in geringfügigem, die spektroskopische Empfindlichkeit unterschreitenden Ausmaße eintritt, läßt sich naturgemäß nichts aussagen.

Abschließend sei noch folgende Beobachtung mitgeteilt: Die Füllung eines Raman-Rohres wurde am 2. 5. im frisch destillierten Zustand spektroskopiert, hierauf sich selbst überlassen und am 30. 5. und 3. 6. in einem gallertartigen Zustand neuerlich spektroskopiert. Einige Wochen später konnte wegen überstarker Fluorescenz keine brauchbare Aufnahme mehr erzielt werden; die durch Zerschlagen des Rohres frei gemachte Substanz erwies sich als ein kautschukartig dehnbares Stäbchen. Aus den zu verschiedenen Zeitpunkten gewonnenen Streuspektren seien im folgenden nur die zur Vinyl- und Ketogruppe gehörigen Frequenzen und Intensitäten einander gegenübergestellt:

CH	C H	C:C	C:O	CH_3	CH	CH
2. V. (Ugd.m.) 1286(2)	1409(2b)	1619(4)	1677(4b)	2927(3)	3026(2)	3099($\frac{1}{2}$)
30. V. (Ugd.s.st.) 1287(2b)	1405(2b)	1618(4)	1677(5b)	2921(2)	3025(0)	—
3. VI. (Ugd.s.st.) 1286(3b)	1412(2b)	1615(5)	1676(5b)	1922(2)	3018(0)	—

³⁾ Die einzige Ausnahme bildet Spektrum Nr. 6, in welchem statt der Frequenz 1380 der Wert 1408 (3b) gemessen wurde; es dürfte sich um die Überlagerung der beiden zu $\text{H}_2\text{C:CH}$ einerseits, zu CH_3 andererseits gehörigen Linien 1380 und 1420 handeln.

Hieraus ergibt sich, daß das erste Stadium der Polymerisation, der Übergang zur Zähflüssigkeit bzw. Gallertartigkeit, am Intensitäts-Verhältnis der C:C- und C:O-Frequenz nichts ändert, also noch nicht mit der Aufrichtung der C:C-Doppelbindung verbunden ist. Die gleiche Erfahrung wurde von japanischen Autoren⁴⁾ an alterndem Styrol gemacht: Starke Änderung der Viscosität, aber keine Änderung der C:C-Intensität, während für ein Polymeres mit dem Molekulargewicht 1150 (11 Moleküle) die Intensität der C:C-Frequenz auf etwa $\frac{1}{10}$ herabging.

Die einzige Veränderung, die sich in den obigen Zahlen für die gealterte Substanz bemerkbar macht, ist eine Abnahme der Intensität der zu Valenzfrequenzen der Vinylgruppe gehörigen CH-Schwingungen 3026 und 3099. Doch müßte dieser Befund, der gewiß von einem Interesse wäre und Auskunft über den zeitlichen Verlauf des Polymerisations-Mechanismus geben könnte, durch Beobachtungen unter günstigeren Verhältnissen bestätigt werden. Hier, wo wegen der auftretenden Neigung zur Fluorescenz nur mit gefiltertem Licht gearbeitet werden konnte, liegen die fraglichen Streulinien nahe bei klassisch gestreuten Hg-Linien; da Untergrund und klassische Streuung in der gallertartigen Substanz stark zunehmen, kann die beobachtete scheinbare Intensitätsabnahme durch äußere Umstände vorgetäuscht sein.

348. Arthur Lüttringhaus und Karl Buchholz: Valenzwinkelstudien; V. Mitteil.: Zur Stereochemie der Sulfongruppe.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 6. November 1939.)

Nachdem sich die Ringschlußmethode zur Bestimmung der Bindungswinkel an einigen zweiwertigen Atomen bzw. Pseudoatomen bei Substitution durch Phenylreste bewährt hatte, haben wir das gleiche Verfahren auch auf die Sulfongruppe ausgedehnt. Wir stellten mit Hilfe der früher¹⁾ angegebenen Kunstgriffe aus entsprechenden α , ω -Dibrom- n -paraffinen eine Reihe von ω -bromierten Halbäthern (II) des 4,4'-Dioxy-diphenylsulfons (I) her. Die Halbäther waren zwar flüssig und auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar, ließen sich aber nach Entfernung überschüssigen Ausgangsmaterials durch Extraktion mit Claisenscher Kalilauge von höhermolekularen Nebenprodukten abtrennen und in genügender Reinheit gewinnen. Die Cyclisation zu III im hochverdünnten System durch langsames Einfließenlassen in Kaliumcarbonat enthaltenden siedenden Isoamylalkohol glückte ohne Schwierigkeit beim Bromdecyl-, Bromhexyl- und sogar noch beim Brompentyläther; erst beim Brompropyläther mißlang der intramolekulare Ringschluß. Die entstandenen cyclischen Äther (III, n = 10, 6 und 5) ließen sich durch molekulare Sublimation leicht von höhermolekularen Reaktionsprodukten abtrennen. Sie krystallisierten gut und zeigten bei der Mol-Gew.-Bestimmung nach Rast die richtigen Werte für die monomere Form. Der Dekamethylenäther (III, n = 10) wurde bereits früher durch Oxydation des 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylenäthers (VI)

⁴⁾ S. Mizushima, Y. Morino und Y. Inoue, Bull. chem. Soc. Japan **12**, 136 [1937].

¹⁾ A. **528**, 181, 211 [1937]; B. **72**, 887 [1939].