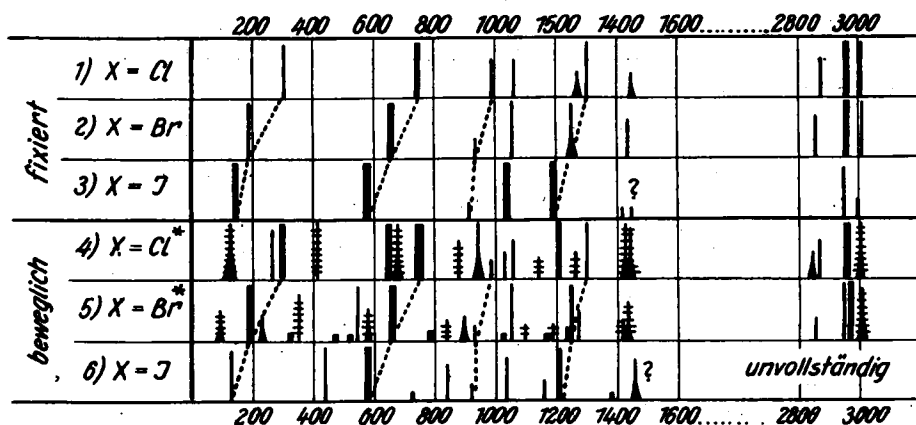


29. L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XV. Mitteilung: Rotations-Isomerie beim gelösten 1.2-Dijod-äthan.

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

(Eingegangen am 15. Januar 1940.)

Der seinerzeit unternommene Versuch¹⁾, das Raman-Spektrum des Äthylenjodids an einer alkohol. Lösung zu gewinnen, scheiterte an deren übergroßen Lichtempfindlichkeit; es trat trotz schonender Belichtung fast augenblickliche Verfärbung ein. Dank den Verbesserungen, die mittlerweile die optische Ausrüstung des Institutes durch die Hilfe der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft erfahren hat, und dank der Verwendung von selbst hergestellten frischen Präparaten ist es uns nun gelungen, sowohl ein vollständiges Raman-Spektrum des Krystallpulvers von $\text{J.H}_2\text{C.CH}_2.\text{J}$, als auch ein, allerdings nicht ganz vollständiges, Raman-Spektrum einer äther. Lösung zu erhalten. Der Vergleich beider Spektren liefert ein neues Glied in der Kette der Beweise für das Auftreten von Rotations-Isomeren im flüssigen Zustand bzw. in Lösung. Die Ergebnisse sind zahlenmäßig im Versuchsteil zusammengestellt. Einen Überblick über die Spektren der bisher bearbeiteten symmetrisch halogensubstituierten Äthane gibt die Abbildung.



Raman-Spektren von 1.2-Dihalogen-äthan $\text{X.H}_2\text{C.CH}_2.\text{X}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; in der oberen Hälfte für den festen, in der unteren Hälfte für den flüssigen bzw. gelösten Zustand.

* bedeutet Vorliegen von Polarisationsmessungen.

Die Spektren Nr. 1 und Nr. 2 wurden von Mizushima-Morino²⁾ an den bei tiefen Temperaturen festen Substanzen gewonnen, Spektrum 3 am Krystallpulver (Versuchsteil), die Spektren Nr. 4 und 5 an den homogenen Flüssigkeiten, Spektrum 6 an ätherischer Lösung (Versuchsteil). Im letztgenannten Fall sind die Linien 1450 und die nicht eingetragenen CH -Valenzfrequenzen im Gebiet um 3000 cm^{-1} wegen Überdeckung mit Linien des Lösungsmittels

¹⁾ K. W. F. Kohlrausch u. Gr. Prinz Ypsilanti, Ztschr. physik. Chem. (B) **29**, 274 [1935].

²⁾ S. Mizushima u. Y. Morino, letzte Messungen: Proceed. Indian Acad. Sci. **8**, 315 [1938].

unsicher. Für Nr. 4 und 5 liegen Messungen des Polarisationszustandes^{3) 4) 5)} vor, die — worüber an anderer Stelle berichtet werden soll — wegen ihrer Wichtigkeit in unserem Institut sorgfältig wiederholt wurden; bei dieser Gelegenheit wurde auch die Vollständigkeit der Raman-Spektren durch Neuaufnahmen mit großer Dispersion überprüft.

Qualitativ ergibt sich zunächst, daß sich die neuen Beobachtungen Nr. 3 und 6 (abgesehen von der im Anhang besprochenen schwachen Frequenz 670 in Nr. 3 und der Unvollständigkeit von Nr. 6) an die bereits vorliegenden gut anschließen und so wie diese eine beträchtliche Steigerung der Linienzahl beim Übergang vom fixierten Zustand im Krystall zum beweglichen Zustand in der Lösung aufweisen. Dies kann nicht daher kommen, daß die bewegliche Form eine niedrigere Symmetrie hat und dabei Linienverbote aufgehoben werden (ursprüngliche Ansicht von Mizushima und Mitarbeitern); denn diese Moleküle könnten im Frequenzgebiet unter 1600 bestenfalls 14 Linien aufweisen, während im Äthylenchlorid 18, im Äthylenbromid noch mehr gefunden wurden. Dies kann auch nicht daher kommen (neuere Ansicht von Mizushima und Mitarbeitern), daß neben der *Trans*-Form eine zweite Form ohne Symmetrie-Element vorhanden ist; denn dies würde im Frequenzgebiet unter 1600 cm^{-1} nur das Auftreten von zwei zur *Trans*-Form gehörigen depolarisierten Linien gestatten, während ihrer 8 (die quergestrichelten Linien der Abbild.) beobachtet wurden. Vielmehr muß neben der *trans*-Form auch die mit Symmetrie behaftete *cis*-Form realisiert sein, wie von Kohlrausch-Ypsilanti¹⁾ seinerzeit auch unter Heranziehung der Ultrarot-Beobachtungen ausführlich dargetan wurde.

Tafel.

Die Symmetrie-Eigenschaften der Schwingungen für *trans*- und *cis*-X.H₃C.CH₃.X

trans-Form: C _{2h}						cis-Form: C _{2v}					
C _x	σ _z		Kette δ(CH) ν(CH)			σ _x	σ _y		Kette δ(CH) ν(CH)		
A _g	s	s	p	ia	3 2 1	A ₁	s	s	p	M _z	3 2 1
A _u	s	as	v	M _z	1 2 1	A ₂	as	as	dp	ia	1 2 1
B _g	as	as	dp	ia	0 2 1	B ₁	as	s	dp	M _x	2 2 1
B _u	as	s	v	M ₁	2 2 1	B ₂	s	as	dp	M _y	0 2 1
Klasse		Auswahl	Abzählung			Klasse		Auswahl	Abzählung		

In der Tafel ist nochmals die für die beiden symmetrischen Formen gültige Aufteilung der Schwingungsformen auf die Symmetrieklassen zusammengestellt⁶⁾. Daraus ergibt sich für die Zahl der im Raman-Spektrum zu erwartenden Linien:

	Unterhalb 1600 cm^{-1}		Um 3000 cm^{-1}	
	polar.	depolar.	polar.	depolar.
Für die <i>trans</i> -Form	5	2	1	1
Für die <i>cis</i> -Form	5	9	1	3

³⁾ B. Trumpy, Ztschr. Physik **93**, 624 [1935].

⁴⁾ H. C. Cheng, Journ. Chim. physique **32**, 715 [1935].

⁵⁾ R. Ananthakrishnan, Proceed. Indian Acad. Sci. **5**, 285 [1937].

⁶⁾ Es bedeutet: s, as.. symmetrisch, antisymmetrisch zum betreffenden Symmetrie-Element (C.. zweizählige Drehachse, σ .. Spiegelebene); p, dp, v.. polarisiert ($\rho < 6/7$), depolarisiert ($\rho = 6/7$), verboten im Ramaneffekt; ia, M_x.. inaktiv, aktiv mit Moment in der x-Richtung bei ultraroter Absorption; $\delta(\text{CH})$, $\nu(\text{CH})$... Verbiegungs- und Knick- bzw. Valenz-Schwingungen der CH-Bindungen.

Für den festen Zustand wurden unter 1600 cm^{-1} 6 bis 7 Linien beobachtet, von denen, wie der Vergleich mit Nr. 4 und 5 zeigt, 5 sicher polarisiert, 1 bis 2 depolarisiert sind; dies stimmt mit der für die *trans*-Form ausgeprochenen Erwartung überein. Einen weiteren Beweis dafür, daß im festen Zustand die *trans*-Form und nur diese realisiert ist, erbrachten kürzlich Mizushima⁷⁾ und Mitarbeiter durch Beobachtungen an „schwerem“ 1.2-Dibrom-äthan im festen Zustand; die dabei eintretenden Frequenz-Verschiebungen entsprechen der nach dem Teller-Redlichschen Produkt-Theorem für die Schwingungen der *trans*-Form errechneten Erwartung.

Aber auch der Übergang zu den beweglichen Formen, deren Spektren an anderer Stelle nochmals eingehend diskutiert werden sollen, entspricht hinreichend gut jener Erwartung, die man aus obiger Tafel ablesen kann. Es treten neben den erhalten gebliebenen Linien der *trans*-Form im tiefen Frequenzgebiet (unter 800) die drei depolarisierten Kettenfrequenzen der Klassen A_2 und B_1 (Tafel) auf; im Gebiet zwischen 800 und 1600 findet man allerdings nur weitere 5 (statt 8) depolarisierte Linien; berücksichtigt man aber den Umstand, daß sehr schwache Linien der Beobachtung entgehen bzw. ihr Depolarisationsgrad, wenn überhaupt, nur sehr ungenau bestimmt werden kann, dann sind solche Abweichungen begreiflich, wahrscheinlich sogar unvermeidlich. Weitere Abweichungen von der Erwartung können durch das Auftreten von Obertönen (Überschuß an Linien) und durch Zusammenfallen von *cis*- und *trans*-Frequenzen (Mangel an Linien) bewirkt werden.

Im Gegensatz zu der von den japanischen Forschern vertretenen Meinung erscheint uns⁸⁾ die Koexistenz von *cis*- und *trans*-Form in den flüssigen (oder gelösten) 1.2-Dihalogen-äthanen bewiesen zu sein. Die Frage, welcher Mechanismus es ist, der der *cis*-Form ein potentielles Minimum und damit Stabilität verschafft — es liegt näher, ein Maximum und daher Labilität zu erwarten — ist damit allerdings noch nicht beantwortet.

Beschreibung der Versuche.

Das Äthylenjodid wurde aus Äthylen und Jod in absol. Alkohol dargestellt; nach dem Absaugen des Rohproduktes und Waschen mit Äther wurde das Äthylenjodid 2-mal aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 83° (Lit. 81°). Die Licht-Empfindlichkeit der reinen festen Substanz erwies sich als überraschend gering; bei 48-stdg. Bestrahlung mit violetterm Quecksilberlicht ($\lambda\ 4047$) trat nur eine eben merkliche Abweichung von der ursprünglich rein weißen Farbe ein; die Empfindlichkeit gegen Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda\ 4358$) war noch geringer. Das Krystallpulver wurde in den beiden hier in Betrieb befindlichen „Festkörper-Apparaturen“ F_1 und F_2 spektroskopiert; in F_1 wird mit Aufstrahlung von Hg_e in F_2 mit seitlicher Einstrahlung von Hg_k angeregt. F_1 Pl. Nr. 453 und 454, $t = 53$ und 80 Std.; F_2 Pl. Nr. 189, $t = 48$ Stunden.

Die äther. Lösung (etwa 1 g in 4 ccm Äther, durch Blaubandfilter bei abgedunkeltem Licht filtriert) war dagegen sehr lichtempfindlich. Die Aufnahme erfolgte daher mit dem Zeißschen Dreiprismen-Spektrograph und der lichtstarken (1/1.8) Kamera mit kleiner Dispersion; wegen des letzteren Umstandes sind die Frequenzwerte etwas weniger genau. Erste Aufnahme: Einmaliger Substanzwechsel, $t = 14$ Min. Zweite Aufnahme: Zweimaliger Substanzwechsel, $t = 30$ Min. In beiden Fällen wurde zur Schonung der Substanz das violette Erregerlicht weggefiltert; die Spektren sind noch unterexponiert.

⁷⁾ S. Mizushima, Y. Morino u. A. Suzuki, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **36**, 281 [1939].

⁸⁾ Vergl. auch J. Cabannes, Journ. Chim. physique **35**, 1 [1938].

Im folgenden sind unter I (Lösung) und II (Krystallpulver) die aus den Streuspektren abgeleiteten Raman-Frequenzen zusammengestellt; neben der Frequenz sind in Klammern zuerst die geschätzten relativen Intensitäten, dann die Erregerlinien angegeben.

I 131 (5) ($\pm e$, c); 440 (5) (e, c); 588 (8) ($\pm e$, c) ; 726 (0) (e); 842 (3) (e, c);
II 152 (10) (k, f, e); — ; 584 (16) (k, i, g, f, e); 670 (0) (e); — ;

I 925 ($1/2$) (e); 1038 (3) (e) ; 1158 (1) (e); 1208 (4) (e) ; 1378 (00) (e);
II 909 ($1/2$) (e); 1043 (10) (k, i, g, f, e); — 1193 (12) (k, i, g, f, e); — ;

I — [1457 (3b) (e) ; 2875 (5) (e); 2935 (3) (e) ; 2984 (2) (e)];
II 1417 (0) (e); 1451? (00) (e); — ; 2953 (4) (k, i, e); 2999 ($1/2$) (k, e).

Die in eckige Klammern gesetzten CH-Frequenzen in Spektrum I sind infolge Überdeckung mit Lösungsmittel-Linien gefälscht; der Frequenzwert 152 in Spektrum II ist weniger genau, da die Linie in den starken Untergrund neben den Erregerlinien zu liegen kommt.

Außer den soeben für das Krystallpulver-Spektrum angegebenen Linien wurden noch die folgenden gefunden, die wir aber nicht als Grund-Töne sondern als Ober- bzw. Kombinations-Töne deuten: 1624 (k) (00) \sim 1627 = 1043 + 584; 2077 (k, e) (00) \sim 2086 = 2.1043; 2231 (e) (00) \sim 2235 = 1043 + 1193. Endlich wäre es denkbar, daß die Frequenz 670 (0), die im Krystallpulver-Spektrum keinem Grundton entsprechen kann, als Summations-Ton 584 + 86 zu erklären ist. Mizushima u. Morino fanden in festem Äthylenchlorid und Äthylenjodid ebenfalls Linien mit den allerdings noch tieferen Frequenzen 66 und 49, die sie als Krystallgitter-Schwingungen deuteten.

Der eine von uns (L. K.) hat der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungs-Stipendium zu danken.

30. K. W. F. Kohlrausch und R. Seka: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XVI. Mitteil.: 1- bzw. 2-methyliertes Benzotriazol und Indazol.

[Aus d. Physikal. u. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 15. Januar 1940.)

In der Schlußbemerkung unserer¹⁾ XIII. Mitteil. verwiesen wir darauf, daß das Verständnis linienreicher Schwingungs-Spektren noch nicht weit genug fortgeschritten ist, um im Falle der naphthalinartig kondensierten Hetero-bicyclen einen schlüssigen Beweis für das Vorliegen eines „benzoiden“ bzw. „naphthoiden“ Bindungszustandes aus den Spektren ableiten zu können. Wir verwiesen weiter auf das eigenartige spektrale Verhalten des methylierten Benzimidazols und Indols sowie auf die Notwendigkeit, weiteres Erfahrungsmaterial zu beschaffen.

Insbesondere schien es von Interesse, die Spektren von 1- bzw. 2-Methylbenzotriazol mit dem des Benzotriazols selbst zu vergleichen, um hieraus vielleicht einen Schluß auf den Bautypus des letzteren ziehen zu können (vergl. Krollpfeiffer und Mitarbb., Literaturangaben im Versuchsteil). Wir haben daher sowohl die beiden Isomeren des methylierten Benzotriazols als auch die analogen Derivate des Indazols dargestellt und spektroskopiert. Leider ist es uns nicht gelungen, ein für Raman-Aufnahmen hinreichend fluoreszenz-freies 1-Methyl-indol, dessen Spektrum für Vergleichszwecke

¹⁾ K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, XI. Mitteil.: „Imidazol“; XII. Mitteil.: „Naphthalinartig kondensierte bicyclische Kohlenwasserstoffe“; XIII. Mitteil.: „Naphthalinartig kondensierte Hetero-bicyclen“, B. 71, 985, 1551, 1563 [1938].