

Trimeres Acetonperoxyd (VI): 365 mg des Peroxyds V blieben in 10 ccm absol. Aceton mit 3 g wasserfreiem Kupfersulfat 14 Tage stehen. Nach dem Abfiltrieren wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt, wobei 355 mg (80% d. Th.) trimeres Acetonperoxyd auskristallisierten. Schmp. und Misch-Schmp. 98°.

Dimeres Acetonperoxyd (VII): 547 mg des Peroxyds V in 6 ccm Eisessig wurden mit 1.5 g etwa 70-proz. Bleitetraacetat versetzt. Nach Beendigung der Sauerstoffentwicklung wurde Wasser zugegeben und der durch Bleidioxyd braune Niederschlag abgesaugt. Das entstandene dimere Peroxyd wurde mit wenig Äther herausgelöst. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben 238 mg (53% d. Th.) rohes dimeres Acetonperoxyd. Nach dem Umkristallisieren Schmp. und Misch-Schmp. 132°.

246. Arthur Simon und Heinrich Kriegsmann: Schwingungsspektren von Alkylderivaten der Schwefligen Säure, I. Mitteil.: Raman- und IR-Spektren der Alkali-Methansulfonate

[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden]

(Eingegangen am 3. April 1956)

Es werden die Raman-Spektren der wäßrigen Lösungen des Li-, Na- und K-Methansulfonats, einer methanolischen Lösung von Li-Methansulfonat, der drei festen Salze und die IR-Spektren des festen Li- und K-Methansulfonats mitgeteilt. Es wird gezeigt, daß das Methansulfonat-Ion in wäßriger Lösung sehr wahrscheinlich die Symmetrie C_{3v} hat, C_3 aber nicht ganz auszuschließen ist. Die Frequenzen werden den einzelnen Schwingungsformen zugeordnet. In der methanolischen Lösung werden die Frequenzen durch Assoziationseffekte stärker erniedrigt als in wäßriger Lösung. In den Spektren der festen Salze treten z. T. mehr Frequenzen auf als für die Symmetrien C_{3v} bzw. C_3 erlaubt sind. Die Ursachen hierfür werden diskutiert.

Bei raman- und infrarotspektroskopischen Untersuchungen über die Tautomerie der Schwefligen Säure¹⁾ erwies es sich als Voraussetzung für diese Untersuchungen als notwendig, neben anorganischen auch organische Derivate der Schwefligen Säure in das Studium mit einzubeziehen. In dieser und einigen folgenden Mitteilungen werden deshalb die Raman- und Infrarotspektren einiger Alkylderivate der Schwefligen Säure mitgeteilt, die Zuordnung der Frequenzen zu den einzelnen Schwingungsformen soweit wie möglich vorgenommen und die Struktur der Verbindungen diskutiert.

Das Schwingungsspektrum des CH_3SO_3^- -Ions ist bis jetzt noch nicht bekannt. H. G. Houlton und H. V. Tartar²⁾ haben die Raman-Spektren von Na-Äthan-, -Propan-, -Butan- und -Pentansulfonat in wäßriger Lösung, V. I. Shivonen³⁾ die IR-Spektren von festem Na- und K-Äthansulfonat gemessen, während R. N. Haszeldine und J. M. Kidd⁴⁾ in ihrer Arbeit über die Trifluormethansulfonsäure lediglich die im IR gemessenen symmetrischen und entarteten SO-Valenzschwingungen des Na-Methansulfonats und

¹⁾ Vergl. hierzu auch: A. Simon u. K. Waldmann, Z. anorg. allg. Chem. 281, 113, 135 [1955]; A. Simon, R. Paetzold u. H. Kriegsmann, Chem. Ber. 89, 883 [1956]; H. Kriegsmann, Angew. Chem. 67, 530 [1955], Vortragsreferat; Chem. Techn. 7, 750 [1955]. ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 544 [1938].

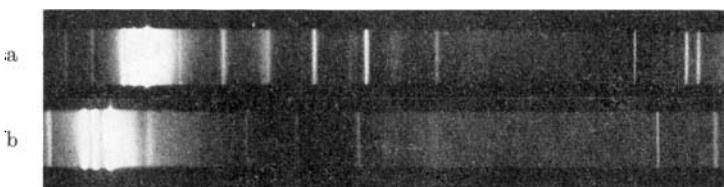
³⁾ Z. Physik 20, 272 [1923]. ⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1954, 4228.

der allem Anschein nach verdünnten freien Methansulfonsäure mitteilen. Bei den zuletzt genannten Autoren fehlen Angaben über Aggregatzustand, Konzentration usw. Eine vollständige Frequenzzuordnung wird in keiner der hier angeführten Arbeiten gegeben.

Spektren und Ausdeutung

a) Raman-Spektren der wäßrigen Lösungen

Tafel 1 zeigt, daß die Kationen in wäßriger Lösung das Spektrum des Anions CH_3SO_3^- praktisch nicht beeinflussen. Für ein Molekül Z_3XYU_3 , wie



Abbild. 1. Raman-Spektren. a) einer wäßr. $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ -Lösung, b) des festen $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$

Tafel 1. Spektren der Alkali-Methansulfonate in wäßriger Lösung

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$	Zuordnung
348 (3)	348 (4)	348 (5b)	δ_e Gerüst ($\delta_e\text{CS}^*$)
535 (1)	531 (0)	533 (2)	δ SO
562 (3)	562 (3)	560 (4)	δ SO
790 (5)	790 (6)	789 (8)	$\nu_g\text{CS}$
973 (1)	971 (0)	970 (1)	$\varphi_e\text{CH}_3$
1057 (7)	1055 (8)	1054 (10)	$\nu_g\text{SO}$
1200 (1 ssb)	1200 (0 ssb)	1200 (2 ssb)***	$\nu_e\text{SO}$
1428 (3)	1426 (2)	1429 (4)	$\delta_e\text{CH}_3$
2944 (5)	2943 (5)	2944 (6)	$\nu_g\text{CH}_3$
3024 (4)	3022 (4)	3024 (5)	$\nu_e\text{CH}_3$

Die hier und in den folgenden Tafeln angegebenen Intensitäten sind geschätzt. b = breit, sb = sehr breit, = ssb bandenförmig, d = diffus.

es das CH_3SO_3^- -Ion darstellt, sind nach den allgemeinen Gesichtspunkten der Molekülspektroskopie^{5, 6)} räumliche Strukturen der Symmetrien C_{3v} oder C_3 sehr wahrscheinlich. Für C_{3v} sind 11, für C_3 12 aktive Raman-Frequenzen zu erwarten. Alle niederen Symmetrien erfordern 18 aktive Grundschatz-

*) Die Bezeichnung der Schwingungsformen, insbesondere der CH_3 -Frequenzen, erfolgte entsprechend den beim Kolloquium über Raman-Spektroskopie in Stuttgart (März 1955) gemachten Vorschlägen:

ν = Valenzschwingung (stretching, pulsation), δ = Spreiz-(Deformations-)schwingung (bending, deformation), φ = Pendelschwingung (rocking), γ = Kippschwingung (wagging), τ = Drillingschwingung (twisting).

**) In unserer Arbeit über die SO-Bindung⁹⁾ haben wir in diesem Gebiet 2 Frequenzen (1184 (2b) und 1225 (2b)) angegeben. Nach nochmaliger Überprüfung der Spektren sind wir der Ansicht, daß eine Aufspaltung der Bande in 2 getrennte Maxima wahrscheinlich nicht vorliegt.

5) K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren, Akad. Verl.-Ges. Becker & Erler, Kom.-Ges. Leipzig 1943.

6) G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Sixth Printing, D. van Nostrand Company, Inc. New York, Toronto, London 1954.

gungen, höhere Symmetrien sind nicht möglich. Das Auftreten von 10 Raman-Linien läßt sowohl die Raumgruppe C_{3v} als auch C_3 zu. Beide Gruppen unterscheiden sich lediglich durch die Stellung der H- und O-Atome zueinander. Bei C_{3v} , einer Struktur, die eine 3zählige Achse C_3 sowie 3 Symmetrieebenen aufweist, müssen die H- und O-Atome entweder in gleichen, durch die C-S-Achse gehenden Ebenen liegen oder aber so angeordnet sein, daß die Symmetrieebenen durch die C-S-Achse durch eine Atomgruppe (H oder O) hindurchgehen, während sie gleichzeitig den Winkel zwischen zwei Atomen der anderen Gruppe (H oder O) gerade halbieren. Die H- und O-Atome müssen also übereinander oder genau auf Lücke stehen. Bei der Symmetrie C_3 , die nur eine 3-zählige Drehachse voraussetzt, ist die Stellung der H- und C-Atome zueinander willkürlich.

Infolge des großen Massenunterschiedes der Komponenten können wir die Schwingungen der CH_3 -Gruppe von denen der SO_3 -Gruppe trennen. Man kann näherungsweise das Molekül einmal als H_3CX mit $X = \text{SO}_3$ und zum anderen als YSO_3 mit $Y = \text{CH}_3$ auffassen, dabei zeigen beide Teilgruppen die Symmetrie C_{3v} . Die schematisierten Schwingungsformen eines Modells XYZ_3 gibt Abbild. 2 wieder⁶⁾. Von den entarteten Schwingungen ist jeweils nur eine Komponente dargestellt.

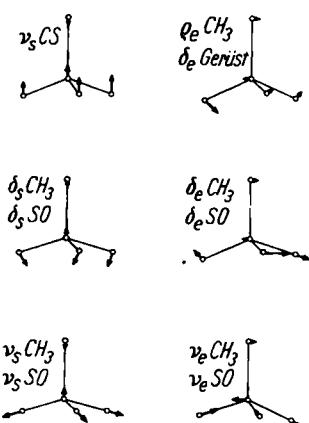


Abbildung 2. Schematische Schwingungsform für XYZ_3

Vom Typus CH_3X sind eine ganze Reihe Spektren bekannt. Tafel 2 gibt die Raman-Frequenz des $\text{CH}_3\text{Cl}^5)$ und $\text{CH}_3\text{Br}^5)$ und die Raman- und Infrarot-Frequenzen der CH_3 -Gruppe im CH_3SiF_3 , das R. L. Collins und J. R. Nielsen⁷⁾ kürzlich untersucht haben, wieder.

Tafel 2. CH_3 -Fundamentalschwingungen

CH_3Cl	CH_3Br	Raman CH_3SiF_3	IR	Zuordnung
710 (10, 0.15)	595 (16, 0.20)			$\nu_s \text{C-Hal.}$
1016 (0)	942 (00)	991 (s. schw.)	982 (s. st.)	$\eta_e \text{CH}_3$
1370 (00, p)	1297 (2, p)	—	1285 (st.)	$\delta_s \text{CH}_3$
1446 ($\frac{1}{2}$, dp)	1428 (0, dp)	1412 (s. schw.)	1412 (schw.)	$\delta_e \text{CH}_3$
2955 (11, 0.05)	2955 (12, 0.10)	2927 (st. p)	—	$\nu_s \text{CH}_3$
3036 (2b, dp)	3046 (2, dp)	2994 (schw. dp)	2994 (schw.)	$\nu_e \text{CH}_3$

Nach der Intensität ist hier bei den Raman-Linien der Depolarisationsgrad angegeben, entweder in Zahlenwerten oder Abkürzungen. p = polarisiert, dp = depolarisiert.

⁷⁾ J. chem. Physics 23, 351 [1955].

Vergleicht man die Werte der Tafel 2 mit denen von Tafel 1, so bedarf die dort getroffene Zuordnung der CH_3 -Frequenzen wohl kaum noch einer Erläuterung. Es sei lediglich darauf hingewiesen, daß die symmetrische CH_3 -Deformationsschwingung im Spektrum des CH_3SO_3^- ebenso fehlt wie im Raman-Spektrum des CH_3SiF_3 . Wir konnten trotz extrem langer Belichtungszeiten keinen Anhalt für diese Frequenz finden. Wir mußten dabei mit Hg k anregen, da bei Anregung mit Hg e die durch Hgf und g erzeugte Frequenz $\Delta\nu = 1429 \text{ cm}^{-1}$ Linien (Tripletanregungen) im für $\delta_3\text{CH}_3$ in Frage kommenden Bereich erscheinen läßt. Es ist möglich, aber nicht sehr wahrscheinlich, daß die symmetrische CH_3 -Deformationsschwingung durch die Bande bei 1200 cm^{-1} überdeckt wird. Nach den Untersuchungen von N. Sheppard⁸⁾ ist die Schwingung bei etwa 1325 cm^{-1} zu erwarten. Wenn auch der andere Valenzzustand des Schwefels im CH_3SO_3^- gegenüber dem der Sheppard-schen Betrachtung zugrunde gelegten Verbindungen CH_3SH und $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ einen geringen Einfluß auf die Lage der Frequenz haben sollte, so dürfte diese Abweichung doch nicht sehr groß sein. Tatsächlich finden wir in den IR-Spektren der festen Salze schwache Banden bei 1328 bzw. 1333 cm^{-1} , die sich zwangslos der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung zuordnen lassen. Im $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (vergl. folgende Mitteilung) liegen die entsprechenden Frequenzen bei 1324 bzw. 1333 cm^{-1} .

Für das Gerüst CSO_3 sind, wie aus Abbild. 2 hervorgeht, zu erwarten: je eine totalsymmetrische und eine entartete SO-Valenz- bzw. Deformationsschwingung, eine totalsymmetrische CS-Valenzschwingung und eine entartete Deformationsschwingung des Gerüstes, bei der wahrscheinlich hauptsächlich der Winkel CSO beansprucht wird. Im flüssigen SO_2 ^{5,6)} liegt die symmetrische SO-Valenzschwingung bei 1150 cm^{-1} , die antisymmetrische bei 1334 cm^{-1} . Ähnliche Frequenzen wurden für andere Moleküle mit SO_2 -Gruppierung gefunden⁹⁾. Im CH_3SO_3^- ist die SO-Bindung durch den mesomeren Bindungsausgleich etwas geschwächt. Im SO_4^{2-} -Ion⁵⁾, bei dem eine zweite in der freien Säure einfache SO-Bindung am mesomeren Bindungsausgleich teilnimmt, liegen die entsprechenden Frequenzen bei 981 cm^{-1} und bei 1104 cm^{-1} . Im CH_3SO_3^- sollten die Werte zwischen denen des SO_2 und des SO_4^{2-} liegen. Wir ordnen deshalb die starke Raman-Linie bei 1054 cm^{-1} der symmetrischen, die schwächere bandenartige Frequenz bei 1200 cm^{-1} der entarteten SO-Valenzschwingung zu.

Sheppard¹⁰⁾ fand, daß in den IR-Spektren der Mercaptane, Sulfide und Disulfide eine für die CS-Valenzschwingung charakteristische Frequenz zwischen 600 und 700 cm^{-1} auftritt. R. Vogel-Högler¹¹⁾ findet für ähnliche Verbindungen die entsprechenden Raman-Frequenzen im gleichen Gebiet. Für die Sulfoxide werden ca. 700 cm^{-1} , für die Sulfone 700 – 770 cm^{-1} als charakteristisch für die CS-Valenzschwingung angegeben. Da im CH_3SO_3^- -Spektrum im entsprechenden Frequenzbereich nur die starke Raman-Linie

⁸⁾ Trans. Faraday Soc. **51**, 1465 [1955].

⁹⁾ A. Simon u. H. Kriegsmann, Z. physik. Chem. **204**, 369 [1955].

¹⁰⁾ Trans. Faraday Soc. **46**, 429 [1950]. ¹¹⁾ Acta physica austriaca **1**, 323 [1947].

bei 789 cm^{-1} auftritt, ordnen wir sie der CS-Valenzschwingung in diesem Ion zu.

Im $\text{SO}_2^{5,6)}$ liegt die SO-Deformationsschwingung bei 525 cm^{-1} . In anderen Verbindungen mit SO_2 -Gruppe (vergl. z. B. I.c.¹⁾) besitzen die entsprechenden Deformationsfrequenzen eine ähnliche Lage. Die Frequenzen bei 533 cm^{-1} und bei 560 cm^{-1} sind deshalb als SO-Deformationsfrequenzen anzusprechen. Eine Entscheidung, welche Linie der totalsymmetrischen und welche der entarteten Schwingung entspricht, ist ohne Polarisationsmessungen nicht möglich. Da 560 cm^{-1} intensiver auftritt, gehört sie wahrscheinlich zur symmetrischen Schwingung.

Für die Raman-Linie bei 348 cm^{-1} bleibt dann die Zuordnung als entartete Deformationsschwingung des Gerüstes, für die dieser Frequenzbereich auch etwa zu erwarten ist.

Zum eingangs erwähnten Strukturproblem ist zu sagen: Das Spektrum macht die Symmetrie C_{3v} sehr wahrscheinlich. Die bis jetzt auch in anderen Fällen nur seltener beobachtete Raumgruppe C_3 ist aber allein durch das Fehlen der bei ihr aktiven Torsionsschwingung nicht auszuschließen, da diese nur zur Anregung kommt, wenn keine freie Drehbarkeit um die CS-Achse auftritt. Allerdings kann wiederum in Analogie zum Äthan und anderen Molekülen¹²⁾ mit Wahrscheinlichkeit behinderte Rotation um die CS-Achse angenommen werden.

b) Raman-Spektrum der methanolischen Li-Methansulfonatlösung

Tafel 3. Raman-Spektrum des $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ in Methanol

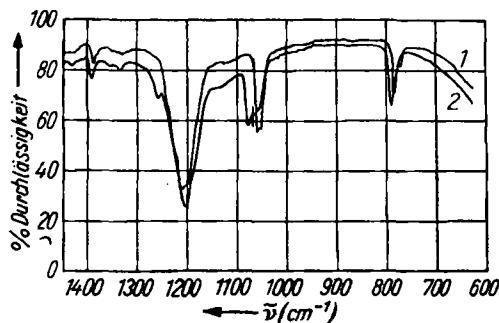
Frequenz	Zuordnung	Frequenz	Zuordnung
343 (2)	δ_e Gerüst	1426 (0)	$\delta_e\text{CH}_3$
523 (0)	δ SO	1468 (8b)	Methanol
554 (3)	δ SO	2838 (8)	Methanol
780 (4)	ν_s CS	2944 (8)	Methanol
965 (0)	$\rho_e\text{CH}_3$	2986 (0)	Methanol
1039 (10b)	Methanol	3022 (1)	$\nu_e\text{CH}_3$
1113 (0)	Methanol	3400 (2ssb)	Methanol

Die Methanolfrequenzen wurden hier nach dem bekannten Spektrum⁵⁾ ausgesondert. Sie überdecken die $\text{CH}_3\text{SO}_3^{\ominus}$ -Frequenzen bei 1054 cm^{-1} und 2944 cm^{-1} . Die Bande bei 1200 cm^{-1} kommt infolge des stärkeren Untergrundes nicht mehr zur Beobachtung. Die Frequenzen des Gerüstes CSO_3 sind merklich nach tieferen Werten verschoben. Dies läßt sich mit Assoziationseffekten erklären, die in methanolischer wie in wäßriger Lösung auftreten. Da aber das Methanolmolekül schwerer ist als das Wassermolekül, erniedrigt es die Schwingungsfrequenzen stärker. Für die nicht zu beobachtende symmetrische sehr intensive SO-Valenzschwingung bei 1054 cm^{-1} kann man ebenfalls eine Erniedrigung um $5-10 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem Wert in wäßriger Lösung erwarten. Es ist also durchaus verständlich, daß diese Frequenz von der stark überexponierten CO-Valenzschwingung des Methanols bei 1039 cm^{-1} überdeckt wird.

¹²⁾ N. W. Luft, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 46 [1955].

c) Raman- und IR-Spektren der festen Salze (IR-Spektren gemessen von H. Dutz*))

Tafel 4 enthält die Raman- und IR-Frequenzen der festen Alkali-Alkan-sulfonate. Das Na-Salz haben wir nur im Raman-Effekt gemessen. Die IR-Messungen wurden im Bereich von $700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Infolge des Überganges in den festen Zustand sind die Linien z. T. nach etwas anderen Werten verschoben. Bei dieser Frequenzverschiebung macht sich ein Einfluß des Kations bemerkbar. Die Spektren der einzelnen Salze unterscheiden sich deshalb, wenn auch in geringem Umfang. Teilweise erscheinen in den Kristall-pulverspektren mehr Linien als im Lösungsspektrum. Diese Vermehrung der Frequenzen ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen.



Abbild. 3. IR-Spektren des festen Li- und K-Methansulfonates
1 = K-Salz, 2 = Li-Salz

Tafel 4. Raman- und IR-Spektren der festen Alkali-Alkan-sulfonate

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ Raman	IR	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ Raman	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ Raman	IR	Zuordnung
346 (0)		346 (0 ?)	346 (2)		δ Gerüst
528 (0 ?)		525 (0)	535 (1)		δ SO
559 (1)		576 (2)	560 (3)		δ SO
793 (3)	789 (m.)	794 (3)	785 (6)	770 (schw.)	ν CS
965 (0)			960 (0)	784 (m.)	ν CS
	1055 (m.?)			ρ CH_3	?
	1065 (m.?)	1051 (0)	1051 (1)	1051 (m.)	ν SO
1079 (4)	1077 (m.)	1074 (4)	1064 (8)	1069 (m.)	ν SO
1182 (1d)	1203 (st.)		1175 (1sd)	1200 (st.)	
1210 (1d)	1256 (schw.)	ca. 1200 (00bd)	1236 (1sd)	1210 (st.)	ν SO
	1333 (s. schw.)			1328 (s. schw.)	$\delta_s\text{CH}_3$
1407 (1d)		1406 (0bd)	1417 (2d)		δ CH_3
1452 (1d)			1431 (2d)		
2949 (6)		2935 (5)	2933 (8)		$\nu_s\text{CH}_3$
3030 (5)		3017 (3)	3013 (5)		$\nu_c\text{CH}_3$

*) Wir danken auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. Luther herzlich für sein freundliches Entgegenkommen, das uns ein Messen der IR-Spektren in Braunschweig ermöglichte.

Durch den Einbau in das Kristallgitter kann das Anion deformiert werden (kleine Änderungen der Winkel, Atomabstände usw.). Diese Deformation bedingt eine Symmetrieverringerung und kann so zum Aufspalten der entarteten Schwingungen in ihre Komponenten führen. Das ist bei den entarteten CH₃-Deformationsschwingungen und den entarteten SO-Valenzschwingungen des Li- und K-Salzes sicher der Fall. Zweifelhaft ist allerdings, ob sich die schwache IR-Bande im Spektrum des Li-Salzes bei 1256 cm⁻¹ auf diese Weise deuten läßt. Sie liegt im Vergleich zur entsprechenden Raman-Linie zu hoch. Man muß aber beachten, daß auch im K-Salz die Aufspaltung im IR von der im Raman-Effekt verhältnismäßig stark abweicht. Bedenkt man, daß die IR-Spektren an in KBr gepreßten Präparaten durchgeführt wurden, so erscheint es durchaus möglich, daß die Wechselwirkung zwischen der Substanz und dem „Lösungsmittel“ KBr für diese Abweichung verantwortlich ist.

Nicht durch Entartungsaufspaltung erklären lassen sich die neu auftretenden Frequenzen im Gebiet der symmetrischen C—S- und SO-Valenzschwingungen. Hier muß zunächst bemerkt werden, daß die IR-Absorptionen des Li-Salzes bei 1055 und 1065 cm⁻¹ nicht unbedingt als real zu betrachten sind, da sie nur als leichte Knicke der Kurve registriert wurden. Eindeutig dagegen ist die schwache Raman-Linie bei 1051 cm⁻¹ im Spektrum des Natriumsalzes und die Verdopplung der Frequenzen bei ca. 780 und 1050 cm⁻¹ im IR- und Raman-Spektrum des K-Salzes.

Eine gesicherte Deutung dieser Linienvermehrung im Gebiet der symmetrischen Valenzschwingungen des Anionengerüsts, wie wir sie auch in den Raman-Spektren anderer Salze gefunden haben (vergl. eine der folgenden Mitteilungen!) kann an Hand des bis jetzt vorliegenden experimentellen Materials nicht gegeben werden. Man kann jedoch u. a. an folgende Erklärungen denken:

1. Nach D. F. Hornig¹³⁾ ist in den Spektren von Kristallen die Zahl der möglichen Frequenzen abhängig von der Zahl der Moleküle in der Einheitszelle. Sind mehrere Moleküle darin enthalten, so können ihre entsprechenden Frequenzen miteinander koppeln. Nimmt man bei den Alkalisulfonaten mindestens 2 Moleküle in der Einheitszelle an, so läßt sich die Linien- bzw. Bandenvermehrung im Gebiet um 780 cm⁻¹ und 1050 cm⁻¹ zwanglos deuten.

2. Nach den Untersuchungen von L. Couture-Mathieu und J. P. Mathieu u. a.¹⁴⁾ an Einkristallen hängt die Frequenzlage in den IR- und Raman-Spektren von der Orientierung des Kristalls zu den einfallenden und gestreuten Strahlen ab. So liegt im IR-Spektrum des Quarzes bei Änderung des Einfallswinkels von 0 auf 90° die bei ca. 800 cm⁻¹ auftretende Frequenz einmal bei 776.5 cm⁻¹ und im anderen Extremfall bei 796.5 cm⁻¹. Bei Winkeln zwischen 0 und 90° treten beide Frequenzen auf, wobei je nach Einfallswinkel die tiefere Bande bis ca. 785 cm⁻¹, die höhere bis ca. 805 cm⁻¹ (bei gegenläufiger Winkeländerung) ansteigt. Da in Kristallpulvern in der Regel alle

¹³⁾ Discuss. Faraday Soc. 9, 115 [1950].

¹⁴⁾ Vergl. z. B. L. Couture-Mathieu, J. A. A. Ketelaar, W. Vedder u. J. Fahrenfort, J. chem. Physics 20, 1492 [1952].

Orientierungen möglich sind, läßt sich das Auftreten zweier Linien bzw. Banden im Gebiet der symmetrischen Schwingungen auch auf dieser Basis erklären.

3. Für das Ion CH_3SO_3^- sind, zumindest formell, zwei Rotationsisomere möglich („staggered“ und „eclipsed“), die sich in ihren Spektren unterscheiden sollten. Die beiden zusätzlichen Banden bzw. Linien im Gebiet der symmetrischen C-S- und symmetrischen SO-Valenzschwingung könnten in diesem Falle als stärkste Frequenzen des in geringerer Konzentration vorliegenden Isomeren angesprochen werden. Die Rotationsisomerie dürfte im festen Zustand evtl. zur Polymorphie führen. Untersuchungen hierüber haben wir nicht durchgeführt.

Diese Betrachtungen zeigen, daß die durch die Weiterentwicklung der experimentellen Methodik jetzt häufiger gemessenen Schwingungsspektren fester Substanzen eine Reihe von Problemen aufwerfen, die einer Lösung bedürfen.

Beschreibung der Versuche

Präparatives und Analytisches

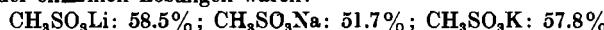
Methansulfonaures Lithium, Natrium und Kalium: Die Salze stellten wir durch Neutralisation von verdünnter Methansulfösäure¹⁵⁾ mit der entsprechenden Lauge her. Nach der Umkristallisation aus Wasser wurden die Salze bei 110° mehrere Stunden getrocknet. Ausb. fast quantitativ.

Bestimmung des Alkal Gehaltes:

	Alkali berechnet	Alkali gefunden
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$	6.80%	6.76% 6.78%
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$	19.49%	19.51% 19.50%
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$	29.13%	29.22% 29.15%

Li und Na wurden als Sulfate, K als Perchlorat bestimmt.

Zur Bereitung der wäßrigen Lösungen filtrierten wir die gesättigten Lösungen vom Bodenkörper über eine G4-Fritte ab und verdünnten sie dann durch Zugabe von 1–2 ccm Wasser, um auf jeden Fall ein Auskristallisieren der Salze während der Aufnahme (Temperaturschwankungen) zu verhindern. Zur Gehaltsbestimmung der Lösung wurden jeweils 5 ccm in einer Pt-Schale eingedampft und 3 Stdn. bei 110° getrocknet. Die Konzentrationen der einzelnen Lösungen waren:



Vom Lithium-Methansulfonat wurde außerdem eine Lösung in absol. Methanol hergestellt. Dabei verfuhren wir ganz entsprechend wie bei den wäßrigen Lösungen. Um ein Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern, saugten wir diesmal nicht mit der Wasserstrahlpumpe sondern drückten die Lösung mit Stickstoff durch die Fritte. Die Lösung hatte einen Gehalt von 16.5 g/100 ccm.

Raman-Spektren

Die Spektren der Lösungen wurden in der zuletzt von A. Simon und E. Steger¹⁵⁾ beschriebenen Apparatur aufgenommen. Für die festen Salze benutzten wir die von A. Simon, H. Kriegsmann und E. Steger¹⁶⁾ entwickelte Anordnung mit Metall-

¹⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 277, 209 [1954].

¹⁶⁾ Z. physik. Chem. 205, 181, 190 [1956].

interferenzfiltern. Für alle Aufnahmen wurden Raman-Platten der Agfa Wolfen verwandt.

Belichtungszeiten: Wäßrige Lösungen 30–90 Min., feste Salze 15–20 Stunden.

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Mod. 21, gemessen. Wir wandten die KBr-Preßmethode nach U. Schiedt und H. Reinwein¹⁷⁾ an und bedienten uns dabei des käuflichen Preßwerkzeuges nach U. Schiedt. Die gepreßte Mischung bestand aus 0.2 mg Li-Methansulfonat bzw. 0.7 mg K-Methansulfonat und jeweils 300 mg KBr. Die Preßdauer betrug 2 Min., der Druck 600 kg/cm².

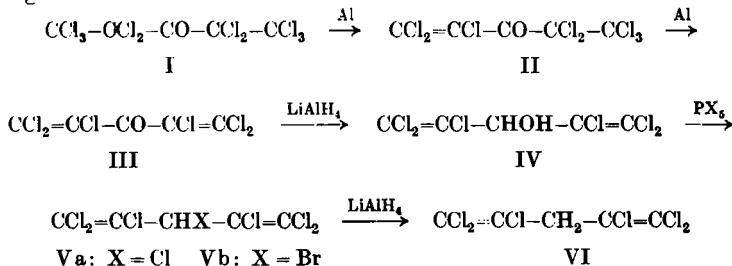
247. Alfred Roedig und Hans-Joachim Becker: Allylumlagerungen von Bis-trichlorvinyl-methylhalogeniden

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 27. April 1956)

Bis-trichlorvinyl-methylhalogenide sind, ausgehend von Perchlorpentanon-(3), durch Einwirkung von Aluminium, Reduktion der gebildeten ungesättigten Ketone mit Lithiumaluminiumhydrid und Umsetzung mit Phosphorhalogeniden zugänglich. Dieselben erfahren eine Allylumlagerung, deren Eintritt an Hand von UV-Spektren sowie teilweise durch Überführung in 2-H-Tetrachlor-butadien-(1,3)-carbonsäure-(1) belegt wird.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Aktivität der Methylengruppe im 1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3)¹⁾ ließen es reizvoll erscheinen, als offenkettiges Analogon dieser Verbindung das 3.3-Di-H-hexachlor-pentadien-(1.4) (VI) in die Hand zu bekommen. Die Reindarstellung dieser Verbindung, ausgehend von dem bekannten Perchlor-pentanon-(3) (I)²⁾, auf dem Wege



scheitert jedoch daran, daß der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor oder Brom in dem Carbinol IV mit einer Allylumlagerung verbunden ist, die sich nicht ohne weiteres vermeiden läßt.

Unter der Wirkung von Phosphorhalogeniden werden über das mesomere Kation VII A \leftrightarrow B an Stelle von V zum mindesten teilweise die Halogenide VIII gebildet.

¹⁷⁾ Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952].

¹⁾ A. Roedig u. L. Hörrig, Chem. Ber. 88, 2003 [1955].

²⁾ M. Geiger, E. Usteri u. Ch. Gränacher, Helv. chim. Acta 34, 1340 [1951].