

⁹ GRUNZE, H., u. E. THILO: Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate. Berlin: Akademie-Verlag 1955. — ¹⁰ MÜNZE, R., L. BARANIAK, G. REINHARD u. W. LEUSCHKE: Kernenergie 6, 489 (1963). — ¹¹ Pro Pharmacopoea: Ann. pharmac. franç. 19, 697 (1961). — ¹² RÖSSEL, T.: diese Z. 197, 333 (1963). — ¹³ SEILER, H.: Helv. chim. Acta 44, 1753 (1961).

Dipl.-Ing. J. BURIÁNEK,
Staatliches Institut für Arzneimittelkontrolle, Praha 10, Šrobárova 48

Molekülspektroskopische Strukturbestimmung von C_6Cl_8 -Isomeren*

ENGELBERT ZIEGLER

I. Physikalisches Institut der Universität München,
Abteilung Prof. BRANDMÜLLER

Eingegangen am 3. April 1965

Summary. For the determination of the constitution of six C_6Cl_8 isomers the Raman spectra measured for the single substances have been discussed and compared with the spectra expected according to symmetry considerations. The structures of γ -, δ - and ζ - C_6Cl_8 could be definitely ascertained. In part, the molecular structures found could also be confirmed by comparison of the Raman spectra with the spectra of suitable reference substances. Open-chain structures could be assigned to α -, β - and ε - C_6Cl_8 .

Es sind bisher sechs Verbindungen der Bruttoformel C_6Cl_8 dargestellt worden. Da die Angaben über die Konstitution dieser Stoffe unsicher und größtenteils widerspruchsvoll waren, unterschied sie ROEDIG²⁰ als

α - C_6Cl_8 , KP_{0,02}: 88—90°C

β - C_6Cl_8 , F 72°C

γ - C_6Cl_8 , F 183°C

δ - C_6Cl_8 , F 93°C

ε - C_6Cl_8 , F 45°C

ζ - C_6Cl_8 , F 94°C

α - und β - C_6Cl_8 wurden erstmals von ROEDIG¹⁹ dargestellt. Die übrigen Isomeren waren zum Teil schon früher von PRINS aufgefunden und chemisch bearbeitet worden, und zwar γ - C_6Cl_8 ^{12,13}, δ - C_6Cl_8 ^{11,12}, ε - C_6Cl_8 ¹⁴ und ζ - C_6Cl_8 ¹⁵. Nachdem die chemischen Befunde für einige dieser Verbindungen eine Fünfringstruktur wahrscheinlich gemacht hatten, versuchten VAN BREDERODE, GERDING u. PRINS⁷ mit Hilfe von Raman-Spektren dem γ -, δ - und ε - C_6Cl_8 je eine der Strukturen I—V zuzuordnen (siehe Tab. 1). Sie gaben für ε - C_6Cl_8 Struktur I, für δ - C_6Cl_8 V und für γ - C_6Cl_8 II, III oder IV an. Die späteren chemischen Befunde von ROEDIG

* Frühere Mitteilung: ZIEGLER, E., u. J. BRANDMÜLLER: diese Z. 210, 193 (1965).

Tabelle 1. Denkbare Strukturen der C_6Cl_8 -Isomere und Angabe über die Raman-Spektren, soweit sie aus Symmetriebetrachtungen folgen

Struktur*	Fünfringe					Ketten		
	I	II	III	IV	V	XII	XIII	XIV
pol. Lin.	20	23	23	23	12	18	19	18
dep. Lin.	16	13	13	13	24	0	17	18
$\nu(C=C)_p$	1	2	2	2	2	2	2	2
dp	1	0	0	0	0	0	1	1
$\nu(C-C)_p$	4	6	6	6	3	1	1	1
dp	2	0	0	0	3	0	1	1

Struktur*	Vierringe						$\alpha-C_6Cl_6$	
	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XV	XVI
pol. Lin.	12	18	12	36	22	7	11	9
dep. Lin.	24	18	24	0	14	11	19	21
$\nu(C=C)_p$	1	1	2	2	2	1	2	1
dp	1	0	0	0	0	0	1	1
$\nu(C-C)_p$	3	4	2	5	5	2	2	2
dp	1-2	2-4	3	0	0	1	2	3-5

* Die Chloratome sind nicht eingezeichnet.

u. Mitarb. waren jedoch mit dieser Zuordnung nicht vereinbar. Nach ihren Ergebnissen war für das γ -Isomere V am wahrscheinlichsten¹⁹. Die Fünfringstruktur dieser Verbindung konnten sie durch Abbaureaktionen sichern. Für das δ -Isomere wurde durch Abbau mit rauchender Salpetersäure ein Vierring nachgewiesen²⁰. Von den in Tab. 1 aufgeführten Vierringen VI—XI enthält VIII einen Cyclobutadienring, der aufgrund chemischer Erfahrung instabil ist. Eine trans-Stellung der exocyclischen Gruppen wie in XI ist nach den chemischen Befunden ausgeschlossen³. Diese beiden Strukturen werden trotzdem in der vorliegenden Arbeit als denkbare Molekülstrukturen diskutiert. Für $\epsilon-C_6Cl_8$ wurde von ROEDIG u. Mitarb.³ wiederum im Gegensatz zu VAN BREDERODE, GERDING u. PRINS⁷ eine offenkettige Struktur vermutet. Auch eine Vierringstruktur

konnte nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. α - und β - C_6Cl_8 schließlich erkannten die gleichen Autoren^{18,22} als stereoisomere Perchlorhexatriene (XII, XIII), jedoch blieb ungeklärt, welchem die cis- und welchem die trans-Form zukommt. Dem ζ - C_6Cl_8 hatte PRENS¹⁵ Struktur II zugeordnet, während BISCHOFF³ zwar auch eine Fünfringstruktur fand, jedoch I für wahrscheinlicher hielt. Aufgrund der nicht eindeutigen bzw. sich widersprechenden Ergebnisse erschien es angebracht, die Raman-Spektren von γ -, δ - und ε - C_6Cl_8 nochmals mit einer photoelektrisch registrierenden Apparatur der Fa. Steinheil, München, aufzunehmen (VAN BREDERODE, GERDING u. PRINS haben die Spektren photographiert) und außerdem α -, β - und ζ - C_6Cl_8 zu untersuchen und zur Ergänzung der Ramanspektren auch die IR- und UV-Absorptionsspektren der untersuchten Substanzen heranzuziehen. Die ermittelten Strukturen dieser Verbindungen wurden früher⁶ mitgeteilt.

In den Tab. 2—7 sind die Raman-Spektren (Tetrachlorkohlenstofflösung) und IR-Daten (KBr-Preßlinge) der untersuchten Substanzen angegeben. Als Intensitätsangabe ist der Streukoeffizient S aufgeführt, der unter Durchführung aller von BERNSTEIN u. ALLEN² vorgeschlagenen Korrekturen aus der integrierten Intensität der Raman-Linie gewonnen wurde. ρ_n ist der Depolarisationsgrad für natürliches Erregerlicht. „ p “ bedeutet eine polarisierte, „ dp “ eine depolarisierte Raman-Linie.

Diskussion der Spektren und Strukturzuordnung

Wegen der Vielzahl der in Frage kommenden Strukturen kann eine Konstitutionsbestimmung nicht allein aufgrund der gemessenen charakteristischen Wellenzahlen durchgeführt werden. Es ist notwendig, die Symmetrieeigenschaften der Strukturen I—XIV entscheidend heranzuziehen. Man geht dabei nach der in⁴ geschilderten und in²³ im einzelnen ausgeführten Methode vor. Die Ergebnisse dieser Überlegungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

1. Struktur von δ - C_6Cl_8

Das Ramanspektrum dieser Substanz (Tab. 5) zeigt die weitaus intensivste Linie ($S = 65$) bei 1617 cm^{-1} ; sie ist mit $\rho = 0,48$ polarisiert. An ihrem Fuß liegt die depolarisierte Linie 1587 cm^{-1} , die zwar mit $S = 2$ sehr viel schwächer, aber doch die zweitstärkste Linie des gesamten Spektrums ist. Von den drei stärksten Linien im Wellenzahlbereich der Kohlenstoff-einfachbindung sind zwei Linien polarisiert (910 und 1020 cm^{-1}) und eine ist depolarisiert (1145 cm^{-1}). Es sind in diesem Bereich noch schwächere polarisierte und zwei sehr schwache, wahrscheinlich depolarisierte Linien (dp) vorhanden, deren Depolarisationsgrade wegen der geringen Intensität nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit ausgemessen werden konnten. Eine intensive und stark polarisierte Linie tritt bei 400 cm^{-1}

Tabelle 2. Raman- und IR-Spektrum von $\alpha\text{-C}_6\text{Cl}_8$

Raman cm^{-1}	s	ϵ_n	IR cm^{-1}	Zuordnung
30				
58	0,003			
112	0,0014			
129	0,003			
182	0,04	(dp)		
204	0,01	(dp)		
(221)				
230	0,02	(dp)		
262	0,055	0,05	p	
273	0,055			
285				
306	0,055	(dp)		
312				
337	0,02			
360	0,025	(dp)		
388	0,39	(dp)		
396				
414	0,98	0,1	p	
458	0,04		(p)	
560	0,16	0,7		
570		0,6	p	
605	0,07	(dp)		
685	0,15	0,75		687 s
(736)				734 w
811				811 s
834	0,17	0,7	p	833 s
				847 m
864	0,07	0,88	dp	869 w
896	0,07	0,65	p	897 s
952	0,12	0,35	p	955
970	0,05	0,85	dp	970
(1085)				
1113	1,01	0,2	p	1114 w
1137	0,86	0,2	p	1135 m
1159	0,34	0,4	p	
1169	0,63	0,2	p	1168 w
1201	1,15	0,87	dp	1201 s
1553	1,7		dp?	1550 s
1561	4,3	0,72	p	1560 w
1582	6,6	0,84	dp	1583 m
1604	5,3	0,3	p	
1624	19,7	0,25	p	(1620)
(1660)	0,004			(2×834)?
1684	0,006			(1113+570)?
(1896)	0,01			(1582+312)?
(1896)	0,01			
(1941)	phgr.			(2×970)?
(1791)	0,01			(2×896)?

Tabelle 3. Raman- und IR-Spektrum von $\beta-C_6Cl_6$

Raman cm ⁻¹	s	e_n	IR cm ⁻¹	Zuordnung
82	0,03	(dp)		
132	0,04	0,66 p		
177		(dp)		
(256)				
292	0,05	0,82 dp		
338	0,13	0,55 p		
355	0,18	0,56 p		
371	0,08	0,88 dp		
391	0,35	0,74		
413	1,115	0,11 p		
522	0,015	0,79		
570	0,075	0,66 p		
600 } 609 } 630 }	0,14	0,77		
	0,005			
			734 w	
			790 s	
			798	
			814	
846	0,05	(dp)	849 s	
868	0,28	0,65 p	864 w	
			(907)	
			934 w	
958	0,02		957 s	
975	0,1	(dp)		
(1061)	0,006			
1109	0,007			
			(1150)	
1167	4,11	0,43 p	1168 m	
			(1190)	
1202	0,007	(dp)		
(1227)	0,005			
1465	0,01			
1516	0,02			
1566	3,55	0,86 dp		
1592	1,3	0,85 dp	1592 s	
1607	0,15			
1628	4,8	p		
1639	19,3	0,32 p	1630 w	
1698	0,025			(1566+132)?
1736	0,015			(2×868)?
1808	0,02			(1628+177)?
1913	0,09			(2×958)?
1953	0,08			(1566+391)?
2033	0,03			(1639+391)?
2209				(1639+570)?
(2316)				

Tabelle 4. Raman- und IR-Spektren von $\gamma\text{-C}_6\text{Cl}_8$

Raman cm^{-1}		S		g_n		IR cm^{-1}
8	Verf.		8	Verf.		
(44)	46	0,001				
68						
91	90	0,004				
113	114	0,002				
141	140	0,035	(dp?)	0,87	dp	
167	169	0,02				
188	186	0,038	(p)	0,61	p	
213	213	0,1				
258	255	0,062		0,63	p	
287	285	0,014			(dp)	
(323)						
	371	0,15		0,55	p	
387	388	1,33	0,08	0,03	p	
469			(p)			
494						
591	587	0,15	dp		dp	
	594	0,065		0,84	dp	
633	633	0,27	(p)	0,70		660 m
700						
770	762	0,21			(dp)	800 s
	(813)					
836	828	0,28	p!	0,1	p	828 w 843 w
878						
	913	0,05				913 w
939	931	0,17	p	0,81	dp	935 m
	943	0,1			(dp)	945 w
	996	0,7		0,07	p	993 w
1013	1012	1,05	p!	0,07	p	
	(1148)					
1169	1166	1,2	0,14	0,12	p	1170 s
1207	1206	0,62	0,59	0,89	dp	1206 m
1553						
1603	1602	8,55	0,25	0,21	p	1602 m
1640	1640	2,15	0,73	0,73	p	1640 s
1683						
	1724	0,05				

Das Raman-Spektrum zeigt noch schwache Linien bei 2005, 2027, 2113, 2205 und 2320 cm^{-1} , die als Ober- bzw. Kombinationstöne gedeutet werden können.

Tabelle 5. Raman- und IR-Spektrum von δ - C_6Cl_6

Raman cm^{-1}		s	e_n		IR cm^{-1}	Zuordnung
8	Verf.		8	Verf.		
(53)						
96	93			0,89 dp		
133	133	0,003		0,86 dp		
	(147)					
(169)	171	0,01				
199	200	0,02		0,3 p		
222						
247	245	0,012				
280	280	0,03		0,83 dp		
338	336	0,035		0,64 p		
	(387)					
402	400	0,65	0,11	0,15 p		
(459)						
490						
534	527	0,03		0,86 dp		
594	590	0,2	0,28	0,35 p		
	599	0,04		0,87 dp		
643	641	0,04	0,23	0,32 p		
	672	0,01			672 m	
					757 w	
781	784	0,05		(dp)	780 s	
					788 w	
	877	0,2		0,75	(873)	
882	882	0,2		0,03 p		
	889	0,025		0,28 p	898 w	
911	910	0,4	0,37	0,40 p	910 m	
944	936	0,2		0,63 p	940 mx	
	944	0,015			946 mx	
988	(985)					
1021	1020	0,5	0,10	0,03 p		
	1037	0,004				
1109	1113	0,06		(dp)	1111 m	
	1128	0,05		(dp)	1133 s	
1146	1145	0,7	0,84	0,85 dp	1140 s x	
	(1214)					
1247						
1303	1281					
1397	1396	0,2		0,5 p		
	1415	0,12		0,5 p		(1020+400)?
	1430	0,05				(1145+280)?
1586	1587	2,0		0,89 dp	1575 s x	
1617	1617	65	0,40	0,48 p	1607 mx	
1695						
	(1718)			(p)		

Schwache Linien bei 1767, 1818, 1874, 1893, 2028, 2173 und 2204 cm^{-1} können als Ober- bzw. Kombinationstöne gedeutet werden. Mit „x“ sind solche IR-Banden bezeichnet, deren Wellenzahlen in CCl_4 -Lösung gegenüber der festen Phase verschoben sind.

Tabelle 6. Raman- und IR-Spektrum von $\varepsilon\text{-C}_6\text{Cl}_8$

Raman cm^{-1}		S	ρ_n		IR cm^{-1}	Zuordnung
8	Verf.		8	Verf.		
46						
94	96					
(124)	121	0,007		(dp)		
146	142	0,01		0,1 p		
165						
183	182	0,0075		0,3 p		
206	204	0,002				
261	260	0,048		0,79		
283	290	0,025		0,68 p		
364						
397	395	0,25		0,58 p		
413	416	0,58		0,01 p		
459						
(478)						
512	521	0,1	dp	0,89 dp		
555	556	0,1		0,78 p		
597	601	0,02		0,90 dp		
	629	0,05		0,63 p		
	645	0,01		0,90 dp		
	672	0,085		0,88 dp	688 s	
					704 m	
	714	0,15		0,07 p	713 s	
					791 w	
					816 m	
849	845	0,04		(dp)	844 s	
885	(882)	0,008			(877)	
928	927	0,04	p	(p)	922 s x	
	940	0,04		(dp)	932 m x	
984	981	0,04		(dp)	977 s	
1020	1021	0,04				
1040	(1057)	0,01				
1072	1073	0,97	0,28	0,28 p	1070 w	
1115	(1125)	0,08				
1188	(1195)	0,03				
1230	1231	1,3	(dp)	0,78	1223 w	
1285						
1391						
1538	(1538)					
1565	1568	6,2	0,87	0,91 dp	1565 m	
	1588	2		0,5 p		
1583	1600	3,7		0,70 p	1590 m	
1607	1607	16	0,21	0,15 p	1610 w	
1646						
	(1696)					(2 × 845)?
	1852	phgr.				(2 × 927)?

Tabelle 7. Raman- und IR-Spektren von ζ - C_6Cl_6

Raman cm^{-1}	S	e_n	IR cm^{-1}	Zuordnung
57				
124	0,0045	(dp)		
146	0,016	(dp)		
155	0,016	0,2 p		
169	0,05	p		
248	0,05			
352	0,03	(dp)		
365	0,03			
385	0,05			
411	1,25	0,07 p		
530	0,05	0,2 p		
641	0,14	0,27 p	642 s	
(700)			707 s	
			749 s	
811			812 s	
828	0,09	0,66 p	837 s	
			907 w	
928	0,18	0,78 (dp)	933 w	
936	0,9	(p)?		
999	0,32	0,65 p	996 w	
1005			1005 m	
			1020 w	
1122	0,58	0,6 p	1121 m	
			1158 m	
1166	0,06		1166 m	
1240	0,02		1230 w	
1252	4,2	0,65 p	1252 s	
1267			1265 w	
1281	0,05	(dp)	1280 w	
(1292)				
1325	0,05	(dp)		
1543	0,6	p		
1562	15	0,28 p	1560 w	
1594	1,4	0,85 dp	1594 s	
			(1630)	
1649	0,05	(p)		(2 × 828)?
1937	0,02	(dp)		(928 + 1005)?

auf. Es ist bemerkenswert, daß eine Linie von annähernd dieser Wellenzahl mit ähnlich niedrigem Depolarisationsgrad und vergleichbarem Streukoeffizienten in sämtlichen gemessenen Spektren zu finden ist. Da die Intensität der Linie 1587 cm^{-1} im Vergleich zu der der Linie 1617 cm^{-1} recht klein ist, könnte man versucht sein, sie als deren ^{13}C -Isotopenlinie zu deuten. Die Kohlenstoffisotope ^{13}C und ^{12}C kommen ungefähr im Verhältnis 1:100 vor. Die Intensitäten der entsprechenden Linien müßten sich dann etwa wie 1:50 bzw. 1:25 bzw. 1:15 verhalten,

je nachdem, ob bei der betreffenden Schwingung eine, zwei oder drei Kohlenstoffdoppelbindungen beteiligt sind. Das gemessene Intensitätsverhältnis stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem zweiten Wert überein. Dieser Deutung widerspricht jedoch die Depolarisation dieser Linie. Außerdem müßte im Falle einer isotopenverschobenen Linie im IR-Spektrum das Intensitätsverhältnis ungefähr das gleiche sein wie im Raman-Spektrum. Jedoch ist im IR-Spektrum die Bande bei 1575 cm^{-1} (in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 1583) stärker als die bei 1607 (in CCl_4 bei 1617 cm^{-1}). Dieser Umstand und die Depolarisation dieser Linie widerspricht auch einer Deutung als Oberton, was schon aufgrund des gemessenen Streukoeffizienten $S = 2$ unwahrscheinlich ist. Damit ist als eindeutig gesichert zu betrachten, daß (mindestens) zwei Normalschwingungen des Moleküls im (C=C)-Bereich liegen, wodurch zunächst Struktur VII ausscheidet. Die Tatsache, daß im IR-Spektrum die Linie 1575 cm^{-1} stärker erscheint als die Linie 1607 cm^{-1} , und die relativ geringe Raman-Intensität der Linie bei 1587 cm^{-1} legen die Vermutung nahe, daß im Molekül ein Symmetriezentrum vorhanden ist und daß die antisymmetrische (C=C)-Schwingung nur deshalb im Raman-Spektrum erscheint, weil in der Lösung durch eine leichte Molekülverzerrung das Alternativverbot durchbrochen wird. Dem widerspricht jedoch die große Zahl der im Raman-Spektrum insgesamt gefundenen Linien sowie die Tatsache, daß mit Ausnahme von zwei schwachen IR-Banden bei 757 und 788 cm^{-1} (die entsprechenden Raman-Linien sind möglicherweise nur vom CCl_4 -Fermi-Resonanz-Dublett überdeckt) alle IR-Banden ihre Entsprechungen im Raman-Spektrum besitzen. Als Ergebnis dieser Überlegungen muß die Linie 1587 cm^{-1} einer raman-aktiven antisymmetrischen Normalschwingung des Moleküls zugeordnet werden. Eine solche Schwingung kann nur bei den Ringstrukturen I und VI und bei den Kettenmolekülen XIII und XIV auftreten. Wegen der hohen Intensität der Linie 1617 cm^{-1} und ihrer relativ großen Breite könnte man versucht sein, sie als ein zufälliges Zusammentreffen zweier (C=C)-Schwingungen zu deuten. Mit größtmöglicher Auflösung registriert, läßt diese Linie tatsächlich eine leichte Schulter erkennen. Da jedoch in keiner der zur Auswahl stehenden Molekülstrukturen zwei gleichartige Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden sind, die ungekoppelt schwingen können, ist es recht unwahrscheinlich, daß die Wellenzahlen zweier (C=C)-Schwingungen so nahe zusammentreffen. (Am ehesten möglich wäre dies für die verzweigte Kette XIV.) Die benachbarte Schulter kann als isotopenverschobene Linie gedeutet werden. Die gemessene Wellenzahldifferenz ist unter der Annahme starrer CCl - oder CCl_2 -Gruppen von der erwarteten Größe. Die Kettenstrukturen XIII und XIV scheiden damit als mögliche Molekülstrukturen für $\delta\text{-C}_6\text{Cl}_8$ aus, weil bei ihnen eine zweite intensive, polarisierte

Linie um 1600 cm^{-1} vorhanden sein müßte. Auch die Wellenzahlen der symmetrischen (C—C)-Valenzschwingungen müßten im Falle einer Kettenstruktur höher liegen, da wegen ihrer Lage zwischen je zwei Doppelbindungen die Einfachbindungen stärker werden. Die intensivste polarisierte Linie im (C—C)-Bereich liegt bei 1020 cm^{-1} . Im IR-Spektrum erscheint keine ihr entsprechende Bande. Diese Tatsache und ihr sehr niedriger Depolarisationsgrad deuten darauf hin, daß es sich dabei um die Pulsationsschwingung eines gesättigten Vierrings handelt, wie er lediglich in den Strukturen VI und XI vorhanden ist. GOUBEAU⁹ hat genau obige Wellenzahl als charakteristisch für die Pulsation eines solchen Vierrings angegeben. Eine weitere extrem polarisierte Linie liegt bei 882 cm^{-1} . Auch hier fehlt eine entsprechende Bande im IR-Spektrum. Diese Schwingung ließe sich durch eine „Stauchungspulsation“ des Rings erklären. Neben dem Auftreten dieser Pulsationsschwingungen spricht vor allem die Höhe der symmetrischen (C=C)-Schwingung (1617 cm^{-1}) für die Zuordnung der Struktur VI und gegen Struktur I; denn sie ist für eine symmetrische Schwingung des Cyclo-pentadienringgerüsts, wie es in I vorliegt, zu hoch. Beim Perchlorcyclopentadien (siehe z. B.^{8,23}) liegt die entsprechende Linie bei 1572 cm^{-1} . (Siehe auch Diskussion von $\zeta\text{-C}_6\text{Cl}_8$.)

Damit kann für $\delta\text{-C}_6\text{Cl}_8$, für das eine Vierringstruktur auch chemisch nachgewiesen ist^{3,21}, Struktur VI als eindeutig gesichert betrachtet werden.

Daß VAN BREDERODE u. GERDING⁷ dieser Substanz Struktur V zuordnen, ist darauf zurückzuführen, daß sie zwar die Linie bei 1145 cm^{-1} als depolarisiert feststellten, jedoch den Depolarisationsgrad der Linie 1587 cm^{-1} , die im Fuß der sehr breiten Linie bei 1617 cm^{-1} liegt, photographisch nicht bestimmen konnten. Zwangsläufig mußten sie deshalb dem δ -Isomeren Struktur V zuschreiben, weil diese am besten unter den allein diskutierten Fünfringen dem von ihnen gefundenen Spektrum entsprach.

2. Struktur von $\gamma\text{-C}_6\text{Cl}_8$

Im Raman-Spektrum dieses Isomeren (Tab.4) treten zwei starke Linien im Wellenzahlbereich der Kohlenstoffdoppelbindung auf. Beide (1640 und 1602 cm^{-1}) sind polarisiert. Drei weitere intensive, polarisierte Linien finden sich bei 996 , 1012 und 1166 cm^{-1} . Ferner ist noch eine starke Linie bei 1206 cm^{-1} vorhanden, die als eindeutig depolarisiert betrachtet werden muß. Außerdem wurde für die Doppellinie $931/943\text{ cm}^{-1}$ für e_n der Wert $0,81 \pm 0,08$ gemessen. Wegen ihrer geringen Intensität konnten diese Linien nicht einzeln und genauer ausgemessen werden. Man kann annehmen, daß mindestens eine der beiden Linien, wahrscheinlich sogar beide, depolarisiert sind. Die Tatsache, daß im (C=C)-Bereich

neben zwei polarisierten keine depolarisierte Linie vorhanden ist, im (C—C)-Bereich dagegen depolarisierte Linien auftreten, läßt sich nur mit den Strukturen V und VIII vereinbaren (siehe Tab. 1). Abgesehen davon, daß die Struktur VIII wegen des bei ihr vorhandenen Cyclobutadienrings aus chemischen Gründen abgelehnt wird, ist sie auch aufgrund der gemessenen (C=C)-Wellenzahlen eindeutig auszuschließen: Im Cyclobutenring des Perchlor-1,2-dimethylen-cyclobuten (α -C₆Cl₆)⁵ liegt die für die Doppelbindung charakteristische Wellenzahl bei 1536 cm⁻¹. Die entsprechende Linie müßte für VIII noch tiefer liegen, analog der Beobachtung, daß die entsprechende Linie des Cyclopentadiens bei kleineren Wellenzahlen liegt als die des Cyclopentens. Die gemessenen Linien 1602 und 1640 cm⁻¹ liegen also entschieden zu hoch, als daß sie als Schwingungen eines Moleküls der Struktur VIII erklärt werden könnten. Da in der Regel der Depolarisationsgrad symmetrischer Ring-Valenzschwingungen kleiner ist als derjenige von Valenzschwingungen einer Kette, ist die Linie 1602 cm⁻¹ als Schwingung zu deuten, die im wesentlichen gegen die Doppelbindung im Ring erfolgt, die Linie 1640 cm⁻¹ ist der exocyclischen Doppelbindung zuzuordnen. Zur gleichen Zuordnung kommt man durch Vergleich der Linien über 900 cm⁻¹ mit den beim Perchlorcyclopenten C₅Cl₈ erhaltenen Linien. Die Gegenüberstellung in Tab. 8 zeigt befriedigende Übereinstimmung. Bei den Linien 1142 und 1032 cm⁻¹ von C₅Cl₈, die keine entsprechenden Linien im γ -Isomeren haben, handelt es sich möglicherweise um Schwingungsformen, bei denen das der Ringdoppelbindung gegenüberliegende C-Atom stark mitschwingt und die deshalb substituentsabhängiger sind. Damit ist die Zuordnung des Fünfrings V für das γ -Isomere als gesichert zu betrachten. Wie bereits anfangs bemerkt, ist die Fünfringstruktur auch chemisch gesichert und V nach ROEDIG² auch die weitaus wahrscheinlichste Struktur.

Daß VAN BREDERODE u. GERDING⁷ Struktur II, III oder IV zuordneten, lag daran, daß von ihnen über 900 cm⁻¹ keine Linie der Substanz als depolarisiert gemessen wurde. Für die Linie 1206 cm⁻¹ bestimmten sie einen Depolarisationsgrad von 0,59. Diese Linie ist aber einwandfrei depolarisiert. Für die Doppellinie 931/943 cm⁻¹ fanden sie eine einzige (als unscharf bezeichnete) Linie bei 939 cm⁻¹, die sie als polarisiert abschätzten. Aber die Autoren betonen selbst in ihrer Arbeit, daß ihre Messungen zu unvollständig sind, als daß man sichere Schlüsse aus ihnen ziehen könnte. KOHLRAUSCH u. WITTEK¹⁰ und insbesondere REITZ^{16,17} haben Fünfringe bereits eingehend untersucht und u. a. die Ringschwingungen von C₅Cl₈ modellmäßig ermittelten Schwingungsbildern zugeordnet. Es wird hier auf eine solche Zuordnung und einen Vergleich mit diesen Autoren verzichtet, da die Nachmessung der C₅Cl₈-Verbindung ergab, daß von ihnen angegebene, photographisch bestimmte Polarisationszustände der zugeordneten Linien 905 und 1013 cm⁻¹ falsch sind;

außerdem wurden die Schwingungsbilder mit einem recht groben mechanischen Modell ermittelt, das Ringspannung, Konjugationseffekte und Wechselwirkungskraftkonstanten nicht berücksichtigte. Tab. 8 zeigt, daß der Gang der Intensitäten bei den polarisierten Linien für die beiden Substanzen der gleiche ist; bei den depolarisierten Linien zeigt sich eine kleine Abweichung.

Tabelle 8. Vergleich der Gerüstschwingungen von γ - C_6Cl_8 und Perchlorcyclopenten

γ - C_6Cl_8			C_6Cl_8		
ν (cm ⁻¹)	S		ν (cm ⁻¹)	S	
1602	8,55	p	1609	3,7	p
1166	1,2	p	1153	0,54	p
1012	1,05	p	1013	0,32	p
996	0,7	p	1142	0,16	p
1640	2,15	p (C=CCl ₂)			
1206	0,62	dp	1189	0,36	(dp)
943	0,1	dp	1032	0,33	dp
931	0,17	dp	905	0,40	dp
			888	0,20	

3. Struktur von ζ - C_6Cl_8

Mit $S = 15$ ist die polarisierte Linie bei 1562 cm⁻¹ die weitaus intensivste Linie des Raman-Spektrums (Tab.7). Eine weitere Linie im (C=C)-Bereich bei 1594 cm⁻¹ ist depolarisiert. Im Fuß der polarisierten Linie befindet sich noch eine weitere schwache polarisierte Linie bei 1543 cm⁻¹. Im Bereich der (C—C)-Valenzschwingungen befindet sich mit $S = 4,2$ die stärkste Linie bei 1252 cm⁻¹. Sie ist polarisiert. Polarisiert sind außerdem die Linien 1122 cm⁻¹ und die Doppellinie 999/1005 cm⁻¹. Eine intensive Linie wurde noch bei 936 cm⁻¹ gefunden. Sie konnte jedoch nicht hinreichend von einer schwächeren bei 928 cm⁻¹ getrennt werden. Der gemeinsame Depolarisationsgrad beträgt 0,78, so daß mindestens eine der beiden Linien als depolarisiert zu betrachten ist. Das Auftreten der depolarisierten Linie bei 1594 cm⁻¹ (im Infraroten sehr intensiv) läßt sich nur durch die Strukturen I, VI, XIII und XIV deuten. Bei den Kettenstrukturen XIII und XIV müßten jedoch die (C=C)-Wellenzahlen höher liegen. Beispielsweise liegt im Perchlorbutadien die symmetrische (C=C)-Schwingung bei 1607 cm⁻¹. (Siehe auch die Spektren von α -, β - und ϵ - C_6Cl_8 .) Außerdem sollten bei den Kettenmolekülen die Intensitäten der beiden zu erwartenden symmetrischen (C=C)-Schwingungen in der gleichen Größenordnung liegen. Bei ζ - C_6Cl_8 jedoch ist das Intensitätsverhältnis der beiden Linien 1:25. Gegen den bereits für das δ -Isomere vergebenen Vierring VI spricht die Lage der symmetrischen (C=C)-Schwingung. Diese liegt beim Tetrachloräthylen bei 1576 cm⁻¹. Da in VI

ein gespannter Vierring vorliegt, ist ein Wellenzahlanstieg des exocyclischen Valenzschwingungen zu erwarten. Das bedeutet, daß bei VI die entsprechende Wellenzahl sicher über 1576 cm^{-1} liegen müßte. Beim δ -Isomeren wurde sie bei 1617 cm^{-1} gemessen. Somit verbleibt allein I als mögliche Molekülstruktur. Ein Vergleich mit dem Spektrum des Perchlorcyclopentadiens $\zeta\text{-C}_6\text{Cl}_8$ zeigt befriedigende Übereinstimmung für die

Tabelle 9. Vergleich der Ringschwingungen von $\zeta\text{-C}_6\text{Cl}_8$ und Hexachlorcyclopentadien

$\zeta\text{-C}_6\text{Cl}_8$			C_5Cl_6		
ν (cm^{-1})	s		ν (cm^{-1})	s	
1562	15	p	1572	47	p
1252	4,2	p	1232	12,3	p
1122	0,6	p	1141	2,6	p
1005	0,32	p	(1331)	0,25	(p)
999					
1594	1,4	dp	1606	7,0	dp
928	0,2	dp	962	1,15	dp
936	0,9	(dp)			

intensivsten Linien über 900 cm^{-1} (Tab. 9). Insbesondere liegt die symmetrische (C=C)-Schwingung bei der Vergleichssubstanz bei 1572 cm^{-1} , so daß die Diskrepanz mit dem von BELLAMY¹ angegebenen Wert von 1500 cm^{-1} für das Cyclopentadienringgerüst auf die Chlorsubstitution zurückzuführen ist.

Die Zuordnung von Struktur I für das ζ -Isomere widerspricht einer Deutung der schwachen Linie 1543 cm^{-1} als Grundschiwingung des Moleküls, da in I nur zwei Normalschwingungen im (C=C)-Bereich vorhanden sein dürfen. (Auch für die Vergleichssubstanz wurden nur zwei Linien in diesem Bereich gefunden.) Die fragliche Linie muß demnach als Kombinations-ton gedeutet werden; möglicherweise aber handelt es sich um die ¹³C-Isotopenlinie der symmetrischen (C=C)-Schwingung bei 1562 cm^{-1} . Sowohl Intensitätsverhältnis als auch Wellenzahldifferenz sind damit vereinbar. (Im Extremfall des starren Mitschwingens der Chloratome errechnet man eine Wellenzahldifferenz von 9 cm^{-1} , im anderen Extremfall der Schwingung „loser“ C-Atome 30 cm^{-1} . Der gemessene Wert von 19 cm^{-1} liegt dazwischen.)

Ein Vergleich des UV-Spektrums von $\zeta\text{-C}_6\text{Cl}_8$ mit dem von Perchlorcyclopentadien zeigt eine weitgehende Übereinstimmung. Als einziger Unterschied ist bei der C_6Cl_8 -Verbindung eine Verschiebung von etwa 6 nm ins Langwellige feststellbar, die auf die Substitution der CCl_3 -Gruppe zurückzuführen ist.

4. Strukturen von α -, β - und $\varepsilon\text{-C}_6\text{Cl}_8$

Das Raman-Spektrum des α -Isomeren (Tab. 2) zeigt bei 1624 cm^{-1} seine intensivste, polarisierte Linie. Weitere polarisierte Linien liegen bei

1604 und 1561 cm^{-1} . Die Linien bei 1553 (sehr intensiv im IR) und bei 1582 cm^{-1} scheinen depolarisiert zu sein. Im Bereich der (C—C)-Schwingungen ist die stärkste Linie bei 1201 cm^{-1} depolarisiert. Mehrere etwa gleich intensive Linien zwischen 1113 und 1169 cm^{-1} sind polarisiert. Insgesamt ist das Spektrum sehr linienreich.

Die intensivste Linie des β -Isomeren (Tab.3) liegt bei 1639 cm^{-1} und ist polarisiert. Eine sehr starke polarisierte Linie liegt ferner bei 1628 cm^{-1} , während die Linien bei 1566 und 1592 cm^{-1} als depolarisiert zu betrachten sind. Wenig Linien liegen im (C—C)-Bereich. Eine sehr intensive polarisierte Linie befindet sich bei 1167, eine bereits sehr viel schwächere bei 868 cm^{-1} . Eine depolarisierte Linie konnte in diesem Bereich nicht ausgemessen werden; lediglich die äußerst schwache bei 975 cm^{-1} besitzt einen sehr hohen Depolarisationsgrad und ist eventuell depolarisiert.

Die intensivste Linie des ε - C_6Cl_8 (Tab.6) liegt bei 1607 cm^{-1} und ist ebenso wie die Linien 1588 und 1600 cm^{-1} polarisiert. Die starke Linie 1568 cm^{-1} ist dagegen depolarisiert. Im Wellenzahlbereich der (C—C)-Schwingungen befinden sich eine polarisierte Linie bei 1073 und eine Linie mit $\rho_n = 0,78 (\pm 0,02)$ bei 1231 cm^{-1} , die in⁷ als depolarisiert angegeben wird. Sicher depolarisiert scheinen jedoch lediglich einige schwächere Linien zwischen 900 und 1000 cm^{-1} zu sein.

Bei allen drei Isomeren sind also im Wellenzahlbereich der (C=C)-Valenzschwingungen mindestens drei intensive ($S > 3$) Linien vorhanden, deren Wellenzahlen teilweise über 1600 cm^{-1} liegen. Damit ist für jede dieser Substanzen eine Kettenstruktur als gesichert zu betrachten, weil nur diese unter den zur Auswahl stehenden Strukturen mehr als zwei Normalschwingungen um 1600 cm^{-1} zulassen.

a) *Zuordnung von α - und β - C_6Cl_8 .* Da für α - und β - C_6Cl_8 aus chemischen Befunden^{18,22} eine offenkettige Perchlorhexatrienstruktur anzunehmen ist, soll sich die Diskussion für diese beiden Isomeren im folgenden auf die Zuordnung einer der Konfigurationen XII oder XIII beschränken. Es sei jedoch an dieser Stelle bemerkt, daß weder für α - noch für β - C_6Cl_8 die verzweigte Kette XIV spektroskopisch mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann (siehe 4 b).

Zunächst fällt auf, daß das Raman- und das IR-Spektrum des β -Isomeren beide linienärmer sind als die entsprechenden Spektren des α -Isomeren. Insbesondere zeigt das IR-Spektrum des α -Isomeren keine Linien, die nicht auch im Raman-Spektrum auftreten. Dagegen sind im IR-Spektrum des β -Isomeren mehrere Linien zu finden, die im Raman-Spektrum nicht auftreten und umgekehrt. Da bei der trans-Kette XII im Gegensatz zur cis-Kette XIII das Alternativverbot anzuwenden ist, ist dies als Hinweis dafür zu betrachten, daß dem β -Isomeren die trans- und dem α -Isomeren die cis-Struktur zukommt. Beim α -Isomeren ist die starke Raman-Linie

1604 im IR-Spektrum nicht zu finden, die bei 1624 cm^{-1} zeigt eine äußerst schwache (fragliche) entsprechende IR-Bande bei 1620 cm^{-1} . Beim α -Isomeren ist zur Linie 1639 cm^{-1} keine, zu 1628 nur eine sehr schwache entsprechende IR-Bande zu finden. Nach BELLAMY¹ nimmt im Infraroten die (C=C)-Intensität mit dem Vorrücken der Doppelbindung in die Kettenmitte ab. Die Linien 1628 (β - C_6Cl_8) und 1604 cm^{-1} (α - C_6Cl_8) sind demnach durch die totalsymmetrischen Schwingungen der endständigen

Tabelle 10. Gegenüberstellung der (C=)-Linien von β -, α - und ε - C_6Cl_8

β - C_6Cl_8		α - C_6Cl_8		ε - C_6Cl_8	
ν (cm^{-1})	S	ν (cm^{-1})	S	ν (cm^{-1})	S
1639	19,3 p	1624	19,7 p	1607	16 p
1628	4,8 p	1604	5,3 p	1588	3,7 p
1566	3,6 dp	1582	6,6 dp	1568	6,1 dp
(1607)	(0,15)	1561	4,3 p?	1600	2 p
1592	1,3 dp	1553	1,7 dp?		

Kohlenstoffdoppelbindungen zu deuten, die Linien 1639 (β) und 1624 (α) als die der mittleren Doppelbindung in der Kette. Tab. 10 zeigt, daß auch die gemessenen Streukoeffizienten mit obigen Entsprechungen übereinstimmen.

Die oben getroffene Zuordnung wird weiterhin dadurch gestützt, daß beim β -Isomeren keine antisymmetrische Valenzschwingung der Kohlenstoffeinfachbindung im Raman-Spektrum zu finden ist, während beim α -Isomeren die stärkste Linie in diesem Bereich depolarisiert erscheint. Bei einem Molekül der Konfiguration XII dürften jedoch wegen des Alternativverbots keine antisymmetrischen Schwingungen im Raman-Spektrum auftreten. Somit dürften die Linien 1566 und 1592 (sehr intensiv im Infraroten) im Raman-Spektrum des β -Isomeren nicht erscheinen. Diesen Sachverhalt könnte man durch eine Molekülverzerrung in der Lösung deuten, wodurch die strenge trans-Anordnung gestört wird. Dies könnte durch eine Drehung der endständigen Doppelbindungen aus der trans-Stellung geschehen, so daß ihre Gegentaktschwingungen im Raman-Spektrum auftreten können. Diese Deutung ist jedoch sehr unbefriedigend, weil beim β -Isomeren verhältnismäßig viele bei XII „verbotene“ Linien auftreten, deren Intensität durchaus nicht immer gering ist. Deshalb muß man annehmen, daß das β - C_6Cl_8 -Molekül auch im unverzerrten Zustand keine reine trans-Anordnung mit einem Symmetriezentrum besitzt. Es bietet sich folgender Ausweg: Das aus Stuart-Briegleb-Kalotten aufgebaute Modell des Moleküls XII zeigt, daß eine ebene Atomanordnung wegen der sterischen Hinderung der Chloratome nicht möglich ist. Dadurch ist auch die freie Drehbarkeit um die Kohlenstoffeinfachbindung verhindert, so daß theoretisch zwei atropisomere

Formen denkbar sind¹⁸. Es liegen zwar die vier inneren C-Atome in einer Ebene, die beiden äußeren (C=C)-Bindungen (und damit die beiden äußeren C-Atome) aber liegen in einer dazu senkrechten Ebene. Für ihre gegenseitige Lage jedoch gibt es noch zwei Möglichkeiten: sie können sich entweder auf verschiedenen Seiten der durch die vier C-Atome gebildeten Ebene oder auf der gleichen Seite befinden. Nur die erste Anordnung („trans-trans“) besitzt ein Symmetriezentrum für das Gesamtmolekül (Punktgruppe C_i), für die zweite Anordnung („trans-cis“) wird das Symmetriezentrum durch eine zweizählige Drehachse ersetzt (Punktgruppe C_2). Damit lassen sich die oben erwähnten „verbotenen“ Linien ohne Zwang durch diese „trans-cis“-Form erklären: Da nur die Gruppe der vier inneren C-Atome ein Symmetriezentrum besitzt, ist mit einer ange-näherten Gültigkeit des Alternativverbots nur für die (C—C)-Valenzschwingungen und die Schwingungen der inneren Chloratome sowie für einige Deformationsschwingungen zu rechnen, auf keinen Fall aber kann ein Alternativverbot für die (C=C)-Valenzschwingungen gelten.

Ebenso wie bei XII sind auch bei Struktur XIII zwei stereoisomere Formen möglich: je nach der gegenseitigen Lage der endständigen Doppelbindungen eine „cis-cis“ und eine „cis-trans“-Form. Da die Streukoeffizienten der äußeren symmetrischen (C=C)-Schwingung für beide Isomere innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen, ist für das α -Isomere die gleiche Gruppierung der endständigen Doppelbindungen wie beim β -Isomeren am wahrscheinlichsten, also die „cis-cis“-Form der Struktur XIII. Die „cis-trans“-Form kann aber spektroskopisch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Bei einem gleichzeitigen Vorliegen beider Stereoisomere könnten die Linien 1561 und 1553 cm^{-1} der „cis-trans“-Form zugeordnet werden. Außerdem wäre damit die auffallend große Anzahl gefundener Raman-Linien erklärt. Jedoch erscheint eine Wellenzahldifferenz von 43 bzw. 29 cm^{-1} für die symmetrischen bzw. antisymmetrischen (C=C)-Schwingungen der beiden stereoisomeren Formen als sehr hoch, weshalb diese Deutung nicht zutreffen dürfte.

Auch beim β -Isomeren ist eine zusätzliche, depolarisierte Linie im (C=C)-Bereich vorhanden, jedoch keine entsprechende polarisierte. Deshalb scheidet ein dem obigen analoger Deutungsversuch für das β -Isomere aus. Würde neben der „trans-cis“-Form auch die „trans-trans“-Form vorliegen, so müßte im Raman-Spektrum mindestens eine zusätzliche polarisierte Linie im (C=C)-Bereich erscheinen, aber keine zusätzliche depolarisierte Linie (Alternativverbot!). Die beobachteten „überzähligen“ Linien sind eventuell auf Molekülassoziationen zurückzuführen.

b) *Struktur des ε - C_6Cl_8* . Die drei beobachteten intensiven Linien um 1600 cm^{-1} (die schwächere vierte Linie wurde erst aus der graphischen Entzerrung der Liniengruppe gewonnen) sprechen eindeutig für die

Zuordnung einer Kettenstruktur. VAN BREDERODE, GERDING u. PRINS⁷ diskutierten nur Fünfringstrukturen und schlossen deshalb aufgrund der Depolarisation der Linie 1568 cm^{-1} auf Struktur I, die als einzige der 5 Fünfringe mit dem Auftreten einer depolarisierten Linie in diesem Bereich vereinbar war. Innerhalb der Kettenstrukturen jedoch ist die Zuordnung schwierig. Setzt man voraus, daß die „trans-cis“-Form von XII und die „cis-cis“-Form von XIII bereits für α - und β - C_6Cl_8 vergeben sind, so kommt noch die „cis-trans“-Form von XIII als mögliche Molekül-Konfiguration in Betracht. Ebenso möglich ist die verzweigte Kette XIV, die wiederum in einer cis- (Punktgruppe C_s) und einer trans-Form (Punktgruppe C_2) vorliegen kann. Einige Hinweise für eine genauere Zuordnung sind jedoch den Raman-Spektren noch zu entnehmen. Die Wellenzahlen der symmetrischen (C=C)-Schwingungen des ε -Isomeren liegen deutlich unter denen des α - und β - C_6Cl_6 . Dies läßt vermuten, daß sich die Struktur dieses Isomeren deutlich von den Strukturen der beiden anderen unterscheidet, also keine atropisomere Form von XII oder XIII ist, was auf die verzweigte Kette XIV deutet.

Die symmetrische (C—C)-Valenzschwingung des ε -Isomeren liegt bei 1073 , die antisymmetrische bei 1231 cm^{-1} . Die entsprechenden Linien des α -Isomeren sind 1167 und 1202 cm^{-1} , die des β -Isomeren 1167 und 1202 cm^{-1} . Die Wellenzahldifferenz der beiden Schwingungen ist also beim ε -Isomeren mit Abstand am größten. Auch dies ist mit dem Vorliegen einer verzweigten Kette gut vereinbar, da bei dieser die beiden (C—C)-Bindungen des Moleküls ein gemeinsames C-Atom besitzen. Dadurch sind die symmetrische und die antisymmetrische (C—C)-Valenzschwingung stärker miteinander gekoppelt als bei den Strukturen XII und XIII, bei denen zwischen den Einfachbindungen noch eine Doppelbindung liegt. Eine stärkere Kopplung verursacht aber ein weiteres Auseinanderrücken der entsprechenden Schwingungen.

Wegen der behinderten Drehbarkeit um die (C—C)-Einfachbindung sind bei XIV wie bei XII und XIII zwei atropisomere Formen möglich, die sich in der gegenseitigen Lage („cis“ bzw. „trans“) der Trichlorvinylgruppen unterscheiden. Zur Frage, ob nun die cis- oder die trans-Form von Struktur XIV im ε - C_6Cl_8 -Molekül vorliegt, läßt sich folgendes aussagen: Die cis-Form scheint wahrscheinlicher zu sein, da die Gleichtaktschwingung der äußeren (C=C)-Bindungen verhältnismäßig tief liegt (1588 cm^{-1}). In der Regel wird nämlich innerhalb einer Reihe ähnlich gebauter Verbindungen die Wellenzahl einer bestimmten Schwingung um so weiter absinken, je näher die dabei gleichzeitig schwingenden Bindungen im Molekül benachbart sind. (Bindungslockerung durch sterische Beeinflussung benachbarter aber nicht unmittelbar aneinander gebundener Atome.) So zeigt sich bei den drei kettenförmigen Isomeren ein Gang obiger Schwingung von 1628 cm^{-1} (β - C_6Cl_8) über 1604 (α - C_6Cl_8) bis

1588 cm^{-1} (ε - C_6Cl_8). Bei der „trans-cis“-Form von XII ist nun tatsächlich die Entfernung der beiden CCl_2 -Gruppen größer als bei der „cis-cis“-Form von XIII. Am kleinsten aber ist der Abstand für die cis-Form von XIV, während bei deren stereoisomerer trans-Form der Abstand der CCl_2 -Gruppe größer ist als bei den vorgenannten cis-Anordnungen dieser Gruppen. (Die sterischen Verhältnisse sind am besten an den Kalottenmodellen zu übersehen.) Also ist dem ε -Isomeren am ehesten die cis-Form von Struktur XIV als Molekülstruktur zuzuordnen. Da den Spektren jedoch keine weiteren diesbezüglichen Hinweise zu entnehmen sind, bleibt diese Zuordnung unsicher.

Zusammenfassung

Zur Konstitutionsbestimmung von 6 C_6Cl_8 -Isomeren wurden die für die einzelnen Substanzen gemessenen Raman-Spektren diskutiert und mit den durch Symmetriebetrachtungen ermittelten Erwartungsspektren verglichen. Die Strukturen von γ -, δ - und ζ - C_6Cl_8 konnten ohne Bezugnahme auf den speziellen chemischen Befund und ohne wesentliche Hilfe der Absorptionsspektren aus der Gesamtheit aller zur Auswahl stehenden Strukturen eindeutig zugeordnet werden. Teilweise wurden die ermittelten Molekülstrukturen auch durch Vergleich der Raman-Spektren mit den Spektren geeigneter Vergleichssubstanzen bestätigt. Für α -, β - und ε - C_6Cl_8 konnten offenkettige Strukturen gesichert werden.

Nach der Numerierung der Tab.1 ergeben sich folgende Konstitutionsbestimmungen:

Isomer	Struktur	
α	XIII cis-cis	sehr wahrscheinlich
β	XII trans-cis	gesichert
γ	V	gesichert
δ	VI	gesichert
ε	XIV	sehr wahrscheinlich
ζ	I	gesichert

Herrn Prof. Dr. J. BRANDMÜLLER danke ich für Anregungen und für die Förderung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. ROEDIG, Chemisches Institut der Universität Würzburg, möchte ich für die Herstellung und Überlassung der Substanzen danken. Ihm und seinen Mitarbeitern, Herrn Dipl.-Chem. B. HEINRICH und Herrn Dr. G. MÄRKL, danke ich auch für zahlreiche Diskussionen. Schließlich gebührt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Hilfe.

Literatur

- ¹ BELLAMY, L. J.: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution. Darmstadt 1955. — ² BERNSTEIN, H. J., and G. ALLEN: J. opt. Soc. America **45**, 237 (1955). — ³ BISCHOFF, F.: Diplomarbeit, Würzburg 1953. — ⁴ BRANDMÜLLER, J., u. E. ZIEGLER: diese Z. **200**, 299 (1964). — ⁵ BRANDMÜLLER, J., u. E. ZIEGLER: diese Z. **210**, 193 (1965). — ⁶ BRANDMÜLLER, J., E. ZIEGLER u. A. ROEDIG: Naturwissen-

schaften **49**, 466 (1962). — ⁷ BREDERODE, H. VAN, H. GERDING et H. J. PRINS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **65**, 184 (1946). — ⁸ GERDING, H., H. J. PRINS et H. VAN BREDERODE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **65**, 168 (1946). — ⁹ GOUBEAU, I.: In HOUBEN-WEYL: Methoden der organ. Chemie, III/2, S. 769. — ¹⁰ KOHLRAUSCH, K. W. F., u. H. WITTEK: Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 227 (1942). — ¹¹ VAN DER LINDEN, T.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 401 (1938). — ¹² PRINS, H. J.: J. prakt. Chem. (2) **89**, 414 (1914). — ¹³ PRINS, H. J.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **65**, 455 (1946). — ¹⁴ PRINS, H. J.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **68**, 898 (1949). — ¹⁵ PRINS, H. J.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **72**, 253 (1953). — ¹⁶ REITZ, A. W.: Z. physik. Chem. (B) **35**, 363 (1937). — ¹⁷ REITZ, A. W.: Z. physik. Chem. (B) **38**, 381 (1938). — ¹⁸ ROEDIG, A.: Experientia **4**, 305 (1948). — ¹⁹ ROEDIG, A.: Liebigs Ann. Chem. **569**, 161 (1950). — ²⁰ ROEDIG, A., u. F. BISCHOFF: Naturwissenschaften **49**, 448 (1962). — ²¹ ROEDIG, A., F. BISCHOFF, B. HEINRICH u. G. MÄRKL: Liebigs Ann. Chem. **670**, 8 (1963). — ²² ROEDIG, A., E. VOSS u. E. KUCHENKE: Liebigs Ann. Chem. **580**, 24 (1963). — ²³ ZIEGLER, E.: Diss., München 1964.

Dr. E. ZIEGLER, Max Planck-Institut für Kohlenforschung,
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser Wilhelm-Platz 1

Prof. Dr. J. BRANDMÜLLER, I. Physikalisches Institut der Universität München,
8 München 22, Geschwister Scholl-Platz

Zur colorimetrischen Bestimmung von O,O-Dimethyl-2,2-dichlorvinylphosphat (DDVP)

W. BÜCHLER, W. HEITZLER und R. FÜRER

Eingegangen am 21. April 1965

Summary. Retaining the same degree of sensitivity, the colour reaction of DDVP with resorcinol can be made more specific when pretreating with iodine, thereby eliminating the influence of by-products or degradation products.

O,O-Dimethyl-2,2-dichlorvinylphosphat (DDVP) ist ein Insecticid von verhältnismäßig hohem Dampfdruck. Eine empfindliche Bestimmungsmethode¹ beruht auf der Farbreaktion mit Resorcin in sodaalkalischer Lösung. Der Nachteil dieser Methode ist der, daß Dichloracetaldehyd, der als Abbauprodukt vorhanden sein kann, damit ebenfalls erfaßt wird. HUGHES² beschreibt die Reaktion von Dichloracetaldehyd mit Dinitrophenylhydrazin; das Kondensationsprodukt wird mit Alkali blau. DDVP reagiert mit Dinitrophenylhydrazin erst nach Hydrolyse. Diese Reaktion ist zwar spezifischer auf DDVP als die erste, ist aber bedeutend weniger empfindlich. Es zeigte sich nun, daß die Reaktion mit Resorcin sich dadurch spezifischer gestalten läßt, daß man den Dichloracetaldehyd durch vorheriges Behandeln mit Jod in alkalischer Lösung eliminiert. Durch diese oxydative Behandlung wird auch Monochloracetaldehyd vollständig und die im Rauch vorhandenen störenden Bestandteile weitgehend entfernt.