

STUDIEN ZUM RAMAN-EFFEKT.

Mitteilung XCIV: Tetrolsäure und Ester.

VON O. BALLAUS.

(181. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 1 Figur im Text.)

DIE im hiesigen Institut begonnene spektroskopische Untersuchung der Acetylen-carbonsäuren wurde fortgesetzt. *Sabathy*¹ berichtete über die Propiolsäure $\text{HC} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ und ihre Ester; die Raman-Spektren der nächsten homologen Säure, der Tetrolsäure $\text{H}_3\text{C} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, und ihrer Ester sind der Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

1. Die Darstellung der Substanzen.

Die Tetrolsäure wurde nach der Vorschrift *Kahlbaum's*² aus den Chlorcrotonsäuren und deren Aethylestern, die ihrerseits als gemisch aus Acetesigester und PCl_5 gewonnen wurden, durch Entzug von HCl mittels KOH in stark verdünntem Alkohol dargestellt. Zur Reinigung wurde die Säure bei vermindertem Druck destilliert und zweimal im Hochvakuum sublimiert (0,02 mm. Druck, 80–90° Temperatur des Luftbades). Der Aethylester wurde nach der Vorschrift von *Feist*³ durch direkte Veresterung mit Alkohol und Schwefelsäure gewonnen; Reinigung durch zweimalige Fraktionierung bei vermindertem Druck. Nach derselben Methode wurde der in der Literatur anscheinend noch nicht beschriebene Methylester dargestellt. Für die 3 Substanzen gelten die folgenden Konstanten:

	Säure	Methylester	Aethylester
Literatur ..	$\text{K}_{\text{P}18} 100^\circ$; $\text{Fp } 76^\circ$..	$\text{K}_{\text{P}752} 163-164^\circ$
Ich fand ..	$\text{K}_{\text{P}11} 97^\circ$; $\text{Fp } 76^\circ$	$\text{K}_{\text{P}13} 54, 9-55, 1$; $\text{K}_{\text{P}730} 148-148, 5^\circ$	$\text{K}_{\text{P}730} 160-161^\circ$

Von den von *Sabathy* angeführten unangenehmen Reitzwirkungen der Propiolsäure auf Haut und Augen ist bei der Tetrolsäure fast nichts zu bemerken.

¹ R. Sabathy, *Ztschr. physikal. Chem.*, 1938, im Druck.

² G. W. A. Kahlbaum, *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, 1879, 12, 2338.

³ F. Feist, *Liebig's Annal. d. Chemie*, 1906, 345, 105.

2. Die Raman-Spektren.

Auch die bei der Propiolsäure und ihren niederen Estern bemerkte Lichtempfindlichkeit (rasche Verfärbung bei Belichtung ohne Filter) verschwindet in der Tetrolsäure und ihren Estern.

Die *Tetrolsäure* wurde sowohl als Krystallpulver wie in wässriger Lösung spektroskopiert. Krystallpulver: F_1 355, $t = 27$; F_1 356, $t = 96$; F_1 370, $t = 103$ Stunden; F_2 97, $t =$; in der Festkörper-Apparatur F_1 kommen die Hg-Linien g, f, e, in F_2 die Linien Hgk und Hgi als erregend zur Wirkung. Die wässrige Lösung (ebenso wie die flüssigen Ester) wurde in der "Normal-Apparatur" aufgenommen; Pl. 2730, m.F., Spalt 0,06, $t = 8$; Pl. 2731, m.F., Spalt 0,04, $t = 9$; Pl. 2732, m.F.C. (Abfiltration des Lichtes mit $\lambda < 4047$), Spalt 0,03, $t = 5$; Untergrund mittelstark, Spektrum gleichfalls. Ergebnis:

kryst	← nicht erfasster Bereich →				495 (1) (k, e);	594 (1) (k, e);	696 (0)
Lösung	326 (3 b) (\pm e);	365 (4 b) (\pm e);	423 (00) (e);	498 ($\frac{1}{2}$) (e);	589 ($\frac{1}{2}$ b) (e);	709 (0)	
kryst	753 (1) (e);	785 (2) (k, e);	1026 (1 b) (e);	1079 (3) (k, e);	1254 ($\frac{1}{2}$) (k, e);	1373 (i)	
Lösung:	755 ($\frac{1}{2}$) (e);	780 ($\frac{1}{2}$) (e);	1030 (0) (e);	1072 ($\frac{1}{2}$) (k, e);	1276 ($\frac{1}{2}$) (e);	1375 (3)	
kryst:	1429 (0) (e);	1640 (6 b) (e);	..	2146 (1) (k, e);	2247 (8b) (k, i, f, e);		
Lösung:	1427 (00) (e);	..	1692 (2 b) (e);	..	2242 (8 b) (k, i, e);		
kryst:	2311 (0) (k);	2804 (0) (e);	2924 (6 b) (k, i, e);	2974 ($\frac{1}{2}$) (k)			
Lösung:	2300 (0) (k);	..	2926 (5 b) (k, e);	2984 (1) (k, e)			

Tetrolsäure-methylester. Pl. 2715, m.F., Sp. 0,06, $t = 24$; Pl. 2716, m.F., Sp. 0,06, $t = 8$; Pl. 2721, m.F.C., Sp. 0,04, $t = 9$. Untergrund mittel, Spektrum stark; Zahl der Streulinien $n = 53$. Ergebnis:

$\Delta \nu = 295 (1) (e)$; $340 (3) (k, e, c)$; $374 (8b) (\pm e, c)$; $475 (3) (k, i, e, c)$; $560 (3) (k, e, c)$; $753 (3) (k, e, c)$; $816 (6) (k, i, e, c)$; $944 (8b) (k, i, g, f, e)$; $1025 (1) (k, e)$; $1194 (1) (k, e)$; $1264 (5b) (k, e)$; $1377 (6b) (k, e)$; $1447 (4b) (k, e)$; $1710 \pm 13 (8b) (f, e)$; $2243 (10b) (k, i, g, f, e)$; $2870 (2b) (k, e)$; $2925 (8b) (q, k, i, e)$; $2958 (4b) (q, p, k, e)$.

Tetrolsäure-äthylester. Pl. 2703, m.F., Sp. 0,06, $t = 14$; Pl. 2704, m.F.C., Sp. 0,06; $t = 9$; Pl. 2705, m.F.C., Sp. 0,04, $t = 9$; Untergrund mittel, Spektrum stark; $n = 42$. Ergebnis:

$\Delta \nu = 214 (\frac{1}{2}?) (e)$; $259 (\frac{1}{2}?) (e)$; $322 (3) (e)$; $370 (4) (\pm e, c)$; $572 (3) (\pm e, c)$; $752 (2) (k, e, c)$; $865 (5) (k, i, e)$; $1011 (2b) (k, f, e)$; 1114

(2b) (k, e); 1260 (3b) (k, e); 1302 (0) (k, e); 1380 (4b) (k, e); 1450 (3b) (k,e); 1705 ± 13 (7b) (f, e); 2166 (0?) (k); 2239 (8b) (k, i, e); 2927 (8) (k, i, e); 2974 (5b) (q, p, k, e).

3. Diskussion der Ergebnisse.

(a) Zuerst seien die C : O- und C : C-Frequenzen der Propiol- und Tetrol-Säuren und Ester zusammengestellt :

		ω (C : O)	ω (C : C)
Säuren	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}\cdot\text{C} : \text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH} \text{ (fl)} \\ \text{H}_3\text{C}\cdot\text{C} : \text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH} \text{ (kryst.)} \end{array} \right.$	1650 (3 sb) 1715 (3b)	2122 (10b)
		1640 (6 b) ..	2247 (8b)
Methylester	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}\cdot\text{C} : \text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3 \\ \text{H}_3\text{C}\cdot\text{C} : \text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3 \end{array} \right.$	1714 (5b)	2125 (12b)
		1710 (8b)	2243 (10b)
Aethylester	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}\cdot\text{C} : \text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_3\text{C}\cdot\text{C} : \text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$	1708 (4b)	2116 (12)
		1705 (7b)	2239 (8b)

Während in der flüssigen Propiolsäure, nach dem Auftreten *zweier* CO-Frequenzen zu schliessen, anscheinend sowohl dimere [mit ω (CO) = 1650] als monomere Moleküle [mit ω (CO) = 1715] vorhanden sind, findet man in der krystallisierten Tetrolsäure nur die, üblicher Weise den assoziierten Molekülen zugeschriebene erniedrigte Frequenz ω (CO) = 1640 deren Wert in Lösung auf 1692 ansteigt. Die CO-Frequenz in den Estern beider Säuren ist durch die Konjugation der Carboxalkylgruppe mit der C : C-dreifach Bindung vom Normalwert 1735 auf ~ 1710 erniedrigt.

Die Erklärung des im ersten Augenblick überraschenden Frequenzsprunges von 2121 nach 2243, der sich für die C : C-Frequenz beim Uebergang von $\text{H}\cdot\text{C} : \text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$ nach $\text{R}'\cdot\text{C} : \text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$ einstellt, wurde schon von *Sabathy* gegeben : Im Falle des leichten Substituenten H gehört die sogenannte "C : C Frequenz" zu einer andern Schwingungsform des Moleküles, als für den schweren Substituenten R'. Eine Anzahl ähnlicher Fälle behandelt *Burkard* in seiner Mitteilung "Durchrechnung einiger ausgewählter Molekülmodelle".

(b) In Figur 1 sind die Raman-Spektren der beiden homologen Substanzreihen zeichnerisch zusammengestellt. Die Bedeutung der in den Frequenzgebieten um 2900, 2200, 1700 liegenden Linien, die zu CH-, C : C-, C : O-Valenzschwingungen gehören, steht natürlich ausser Zweifel. Darüber kann man noch mit einiger Sicherheit die im Frequenzgebiet der CH-Deformations-Schwingungen auftretende starke Linie bei 1377 (ebenso wie in den

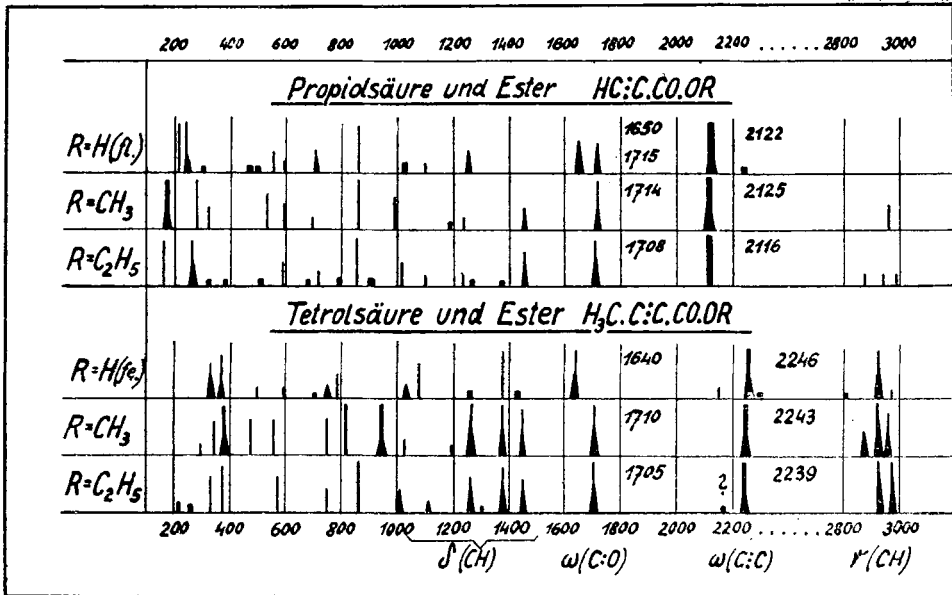


FIG. 1.

Die Ramanspektren der Propion- und Tetrol-Säure und ihrer Ester. Die Spektren der ersteren sind noch zu ergänzen durch die in der Zeichnung nicht eingetragenen CH-Valenz-Frequenzen der Methin-Gruppe bei 3280.

methylierten Benzolen) der an der Dreifachbindung sitzenden CH_3 -Gruppe zuordnen. Das Verständnis der Einzelheiten des übrigen Spektrums bereitet noch Schwierigkeiten, die vielleicht durch die Bearbeitung einiger weiterer homologer Säuren verringert werden können.