

Studien zum Ramaneffekt

XXXIX.¹ Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Mehrfach substituierte Benzole V)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

A. PONGRATZ

Aus dem physikalischen Institut der technisch-montanistischen Hochschule
Graz-Leoben

(Mit 3 Textfiguren)

(Eingelangt am 7. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1934)

In der III. Mitteilung² dieser, die substituierten Benzole betreffenden Beobachtungsreihe haben wir über die Schwingungsspektren der kernsubstituierten Toluole $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ berichtet; wir ergänzen die Systematik durch den Bericht über die Spektren der kernsubstituierten Chlorbenzole $Cl \cdot C_6H_4 \cdot X$. Beobachtet wurde an Körpern mit $X = NH_2, OH, F, CN, Br, J$ in Ortho-, Meta- und Parastellung; es fehlt nur $p-F \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, dessen Beschaffung zu kostspielig war; die Spektren der Substanzen mit $X = CH_3$ und $X = Cl$ sind schon aus früheren Mitteilungen bekannt^{2, 3}. Von den 17 mitgeteilten Spektren sind 16 Neubearbeitungen.

In den folgenden drei Figuren sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Ganz analog den in den Fig. 1 und 2 von Mitteilung XXXI wiedergegebenen Spektren der substituierten Toluole zeigen auch die Spektren der substituierten Chlorbenzole augenfällige Regelmäßigkeiten. Wieder sind die Orthoderivate durch das Auftreten der „beständigen“ Linie 1030, die Metaderivate durch 1000, die Paraderivate durch 630 charakterisiert, während die Linie um 1600 allen gemeinsam ist. Wieder erkennt man sofort die

¹ Mitteilung XXXVIII: K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, *Monatsh. Chem.* **65**, 1935, S. 185, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **143**, 1935, S. 537.

² Mitteilung XXXI: K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, *Monatsh. Chem.* **63**, 1933, S. 427, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **142**, 1933, S. 637.

³ Mitteilung XXIII: A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, *Monatsh. Chem.* **61**, 1932, S. 426, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **141**, 1932, S. 747.

in der früheren Arbeit mit dem Buchstaben *d* bezeichneten Linien, während die Linienzüge *c* und *e* nicht ohne nähere Analyse mit Sicherheit angebbar sind, außer vielleicht im Paraderivat.

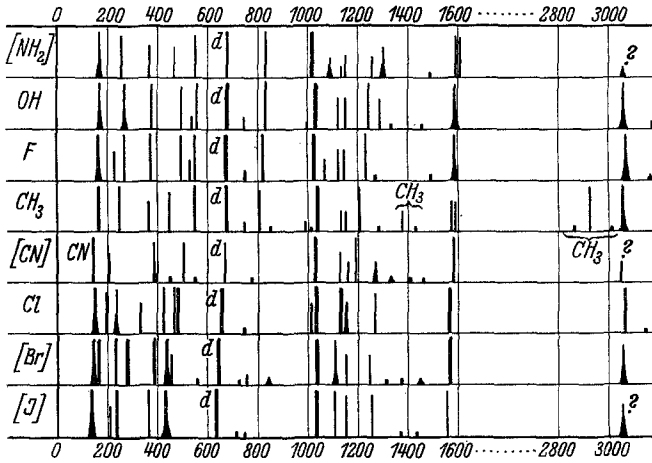


Fig. 1. Orthosubstituierte Chlorbenzole.

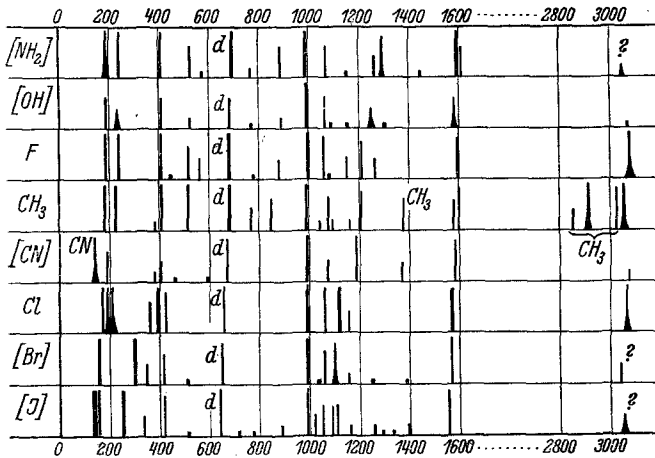


Fig. 2. Metasubstituierte Chlorbenzole.

Die Diskussion der gegenüber den substituierten Toluolen auftretenden Unterschiede sowie überhaupt die Verwendung des ganzen Zahlenmaterials soll jedoch zurückgestellt werden; bis auch die Ergebnisse an den in Arbeit befindlichen substituierten Brombenzolen und Phenolen vorliegen.

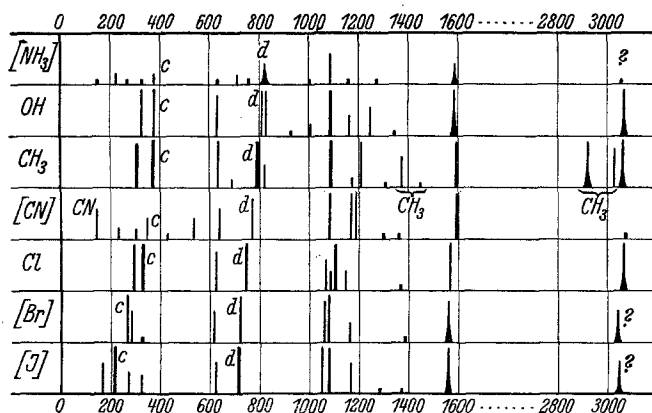


Fig. 3. Parasubstituierte Chlorbenzole.

Anhang.

Chloranilin $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

1. *In Orthostellung* (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation, davon zweimal im Vakuum. Kp. $207 \cdot 2 - 208 \cdot 8^\circ$ (Lit. 207°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz verfärbt sich bei Belichtung; daher nur Aufnahme mit gefiltertem Licht; und auch da war dreimaliger Substanzwechsel nötig. Pl.-Nr. 1476: m. F., $t = 11$ Stunden; Ugd. s. s., Sp. st.; $n = 36$.

$\Delta\nu = 168(6b)(\pm e, c)$; $257(4)(f, \pm e, c)$; $369(3)(\pm e, c, + b)$; $467(3)(e, c)$; $555(4)(e, c)$; $678(5)(f, e)$; $833(5)(e, c)$; $1020(8)(g, f, e)$; $1090(2b)(f, e)$; $1138(1)(e)$; $1154(2)(e)$; $1259(2)(e)$; $1304(3b)(e)$; $1488(1/2)(e)$; $1590(4)(f, e)$; $1611(4)(e)$; $3058(1b)(e?)$; $3347(00)(e)$; $3384(00)(e)$.

2. *Metastellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation, davon einmal bei vermindertem Druck. Kp. $228 \cdot 8 - 229 \cdot 6^\circ$ (Lit. 230°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1477: m. F., $t = 14$; Pl.-Nr. 1478: o. F., $t = 2$; beide Male zweimaliger Substanzwechsel; Ugd. s. s., Sp. s. st. bzw. s.; $n = 39$.

$\Delta\nu = 193(6b)(\pm e, c, + b)$; $244(5)(\pm e, c)$; $408(5)(f, \pm e, c, + b)$; $530(3)(g, e, c)$; $571(0)(e)$; $694(6)(g, f, e)$; $771(1)(e)$; $893(3)(f, e)$; $990(10)(k, f, e)$; $1072(3)(e)$; $1157(0)(e)$; $1266(2)(k, f, e)$; $1300(4b)(e)$; $1446(0)(e)$; $1597(6)(k, f, e)$; $1616(3)(e)$; $3054(1/2, b)(e?)$; $3350(00)(e)$; $3375(00)(e)$.

3. *Parastellung* (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp. $106 \cdot 8 - 107 \cdot 3^\circ$. Fp. $70 \cdot 2^\circ$ (Lit. $70 \cdot 7^\circ$). Bisherige Beobachtungen: keine. Wegen Verfärbung keine Aufnahme o. F.; Pl.-Nr. 1526: m. F., $t = 5 \frac{1}{4}$, vergrößerte Spaltbreite (0.09 statt 0.06), einmaliger Wechsel. Aufnahmestemperatur $\vartheta = 70^\circ$. Ugd. s. s., Sp. s. s.; $n = 22$. Unterexponiert.

$\Delta\nu = 148(0)(e, c)$; $223(1)(e, c)$; $277(1/2)(e)$; $325(1/2)(e, c)$; $380(1)(e, c)$; $631(1/2)(e, c)$; $717(1)(e)$; $760(0)(e, c)$; $826(2sb)(e, c)$; $1000(0)(e)$; $1090(3)(e)$; $1160(0)(e)$; $1275(1/2)(e)$; $1596(2b)(f, e)$; $3056(0)(e?)$.

Chlorphenol $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$.

4. *Orthostellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. $62 \cdot 4 - 62 \cdot 6^\circ$, Kp. $175 \cdot 4$ bis $176 \cdot 0^\circ$ (Lit. 175°). Bisherige Beobachtungen: REYNOLDS-WILLIAMS (S. R. E.

p. 336), MORRIS⁴. Pl.-Nr. 1459: m. F., $t = 13$; Pl.-Nr. 1461: o. F., $t = 5$; Ugd. s. bis m., Sp. s. st.; $n = 63$ (2).

$\Delta v = 174$ (10*b*) ($\pm e, c$); 268 (6*b*) ($k, \pm e, c$); 378 (6) ($\pm e, c$); 498 (4) (k, f, e, c); 539 (1) (e); 561 (6) (e, c); 678 (8) ($k, f, \pm e$); 750 (1) (k, e); 833 (7) ($k, \pm e, c$); 1000 (0) (k, e); 1030 (10) (k, i, f, e); 1124 (3) (k, f, e); 1154 (3) (k, e); 1246 (6) (k, f, e); 1290 (3) (k, e); 1337 (0) (k, e); 1456 (0) (k, e); 1588 (7*b*) (k, g, e); 3068 (12*b*) (q, p, o, k, i, e); 3177 ($1/2$) (k); 3516 (1*b*) (q, p, k, e).

Die Ergebnisse von MORRIS sind ganz unzureichend.

5. *Metastellung* (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation, davon zweimal im Vakuum. Kp. 215·5–217·1° (Lit. 214°). Die Substanz ist leicht gelb gefärbt und verfärbt sich bei Bestrahlung nach Rot; daher einmaliger Wechsel und keine Aufnahme o. F. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1479: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1480: m. F., $t = 9$; Ugd. s. s., Sp. m.; $n = 24$.

$\Delta v = 193$ (3) ($\pm e, c, + b$); 241 (2*b*) (e, c); 409 (3) (e, c); 527 (1) (e, c); 684 (3) (e); 769 (00) (e); 890 (1) (f, e); 995 (6) (f, e); 1066 (3) (e); 1088 ($1/2$) (e); 1157 (0) (e); 1253 (2*b*) (e); 1304 (00) (e); 1583 (3*b*) (e); 3070 (00) (e).

6. *Parastellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 218·3–218·9° (Lit. 217°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1465: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1468: o. F., $t = 1/2$; Ugd. st., Sp. m.; $n = 49$ (2).

$\Delta v = 331$ (5) ($k, i, f, \pm e, c$); 381 (6) ($k, \pm e, c, + b$); 635 (4) ($k, f, \pm e, c$); 817 (8) (k, g, f, e, c); 832 (5) (k, e); 928 (00) (k, e); 1008 (1) (k, e); 1092 (8) (k, f, e); 1165 (2) (k, e); 1251 (3) (k, e); 1342 (00) (k, e); 1590 (5*b*) (k, e); 3068 (5) (q, p, o, k, i, e); 3534 (00?) (q, k, e).

Chlorfluorbenzol Cl.₂C₆H₄F.

7. *Orthostellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. Kp. 136·3 bis 137·3° (Lit. 138·5°). Bei Aufnahme o. F. tritt nach einigen Stunden leichte Trübung ein. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1503: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1508: o. F., $t = 3$; Ugd. s., Sp. s. st.; $n = 70$ (3).

$\Delta v = 167$ (10*b*) ($\pm k, i, \pm e, c$); 228 (3) (k, e, c); 269 (6) ($k, f, \pm e$); 375 (5) ($\pm f, \pm e, c, + b$); 498 (5) ($k, f, \pm e, c$); 530 (2) (e); 552 (5) ($\pm e, c, + b$); 680 (8) ($k, i, f, \pm e, c$); 748 (1*b*) (k, e, c); 824 (6) (k, e, c); 1026 (10) (k, i, f, e); 1069 (2) (k, e); 1125 (3) (k, e); 1150 (3) (k, i, e); 1234 (6) (k, f, e); 1264 ($1/2$) (k, i, e); 1485 (0) (k, e); 1589 (6*b*) (k, e); 3072 (8*b*) (q, p, o, k, i); 3165 (0*b*) ($k?$).

8. *Metastellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 126·0–126·4° (Lit. ?). Bei Belichtung o. F. tritt bald leichte Trübung ein. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1506: m. F., $t = 12$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1507: o. F., $t = 3$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 56$ (3).

$\Delta v = 189$ (7) ($\pm e, c, + b$); 243 (9) ($\pm k, f, \pm e, c$); 409 (6) ($i, f, \pm e, c$); 445 (0) (e, c); 519 (3) ($k, \pm e, c$); 565 (2) (e, c); 683 (7) ($k, e, + a$); 779 (00) (k, e); 880 (2) (k, e); 1002 (10) (k, i, f, e); 1059 (4) (k, e); 1082 (0) (k, e); 1155 (2) (k, e); 1217 (4) (k, i, e); 1263 (2) (k, e); 1598 (4) (k, f, e); 3081 (9*b*) (q, p, o, k, i).

Chlortoluol Cl.₂C₆H₄.CH₃; vgl. Mitteilung XXXI².

Dichlorbenzol Cl.₂C₆H₄.Cl; vgl. Mitteilung XXXIII².

Chlorbrombenzol Cl.₂C₆H₄.Br.

9. *Orthostellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck. Kp.₂₆ 90·6–92·2°; Kp. 197·5

⁴ C. S. MORRIS, Physical Rev. 38, 1931, S. 141.

bis 202·8° (Lit. 199°). Bei Aufnahme o. F. Braunfärbung und Abscheidung von Kristallen. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1511: m. F., $t = 13$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1512: o. F., $t = 3$; fast unbrauchbar; $n = 45$.

$\Delta\nu = 144 (15b) (\pm e, c, + b)$; 164 (10) ($\pm e, c$); 234 (6) (e, c); 232 (7) ($\pm e$); 388 (7) ($f, \pm e, c$); 442 (7b) ($\pm e, c, + b, + a$); 460 (3) ($\pm e$); 559 ($1/2$) (e); 646 (7) ($f, \pm e, c$); 729 ($1/2$) (e); 755 (1) (e, c); 841 (0b) (e); 1034 (12) (g, f, e); 1115 (6b) (g, e); 1157 (3) (e); 1252 (3) (e); 1308 (0) (e); 1377 ($1/2$) (e); 1452 ($1/2 b$) (e); 1569 (7) (e); 3061 (4b) (k, e).

10. *Metastellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 195·5—196·3° (Lit. 195 bis 196°). Bei Bestrahlung o. F. tritt Zersetzung ein. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1529: m. F., $t = 12$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1530: o. F., $t = 1 1/2$; Ugd. s., Sp. s. st.; wenig brauchbar; $n = 43$.

$\Delta\nu = 163 (10) (\pm e, c, + b, + a)$; 202 (6) ($+ f, \pm e, c$); 303 (7) ($k, \pm f, \pm e, c, + a$); 349 (2) (e, c); 420 (3) ($k, \pm e, c$); 515 (0) (e, c); 653 (4) (k, f, e, c); 994 (10) (k, i, g, f, e); 1041 (0) (e); 1061 (3) (e); 1104 (4b) (e); 1158 (1) (e); 1250 (0) (e); 1397 ($1/2$) (e); 1570 (5) (k, f, e); 3049 (2) ($e?$).

11. *Parastellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Sublimation. Fp. 66·2° (Lit. 66—67°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1513: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 70^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 20$.

$\Delta\nu = 260 (6) (g, f, \pm e, c)$; 283 (3) ($\pm e$); 328 ($1/2$) ($\pm e$); 620 (3) (e); 724 (6) (f, e); 1064 (4) (e); 1083 (6) (g, f, e); 1166 (2) (e); 1390 (0) (e); 1564 (4b) (e); 3045 (3) ($e?$).

Chlorjodbenzol Cl₂C₆H₄J.

12. *Orthostellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₂₀ 110·0—111·2°, Kp. 230·3—232·2° (Lit. 234—235°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1515: m. F., $t = 8 1/2$; Ugd. m., Sp. s. st.; $n = 40$.

$\Delta\nu = 140 (12b) (\pm e, c, + b)$; 212 (3) ($\pm e, c$); 242 (10) ($\pm f, \pm e, c, + b, + a$); 367 (6) ($f, \pm e, c$); 434 (6b) ($\pm e, c, + b, + a$); 639 (6) ($\pm e, c, + b$); 712 ($1/2$) (e); 742 (0) (e); 1033 (10) (g, f, e); 1107 (5b) (e); 1156 (4) (e); 1261 (4) (e); 1372 ($1/2$) (e); 1436 (0) (e); 1561 (6) (f, e); 3061 (3b) ($e?$).

13. *Metastellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 227—228° (Lit. 230°). Verfärbung nach Braun bei Belichtung o. F. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1529: m. F., $t = 14$; Ugd., s., Sp. s. st.; $n = 43$.

$\Delta\nu = 142 (10) (\pm e, c, + b)$; 156 (8) ($\pm e, c, + b$); 202 (6) ($\pm e, c, + b$); 254 (12) ($+ f, \pm e, c, + b$); 340 (2) (e, c); 420 (4) ($\pm e, c$); 508 (0) (e, c); 645 (5) (g, f, e, c); 719 (0) (e); 773 (0) (e); 894 (1) (e); 995 (12) (f, e); 1021 (2) (e); 1055 (3) (e); 1093 (3) (e); 1108 (3) (e); 1162 (1) (e); 1259 (1) (e); 1296 (0) (e); 1336 (0) (e); 1398 (1) (e); 1559 (5) (f, e); 3062 (2b) ($e?$).

14. *Parastellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Fp. 56·2° (Lit. 56—57°). Kp.₁₆ 104·2°. Verfärbung bereits bei Aufnahme m. F. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1525: m. F., $t = 8$, $\vartheta = 60^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 26$.

$\Delta\nu = 169 (3) (\pm e)$; 221 (10) ($\pm e, c, + b, + a$); 274 (2) ($\pm e$); 324 (2) ($\pm e$); 623 (3) (e, c); 720 (8) ($f, \pm e, c$); 1052 (5) (g, f, e); 1086 (7) (e); 1172 (3) (e); 1237 (0) (e); 1370 ($1/2$) (e); 1564 (5b) (e); 3052 (3b) ($e?$).

Chlorzyanbenzol Cl.C₆H₄.CN.

15. *Orthostellung*. Herstellung durch Diazotieren von *o*-Chloranilin und Versetzen der Diazoniumchloridlösung mit Kaliumzyanid und Kupfervitriol. Reinigung durch Wasserdampfdestillation und dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. [Die Substanz ist gelblich und fluoresziert schwach. Kp.₂₀ 111·8—112·5°; Fp. 44·8° (Lit. 42—43°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1539: m. F., $t = 9$, $\vartheta = 46^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 36$.

$\Delta v = 146$ (8*b*) ($\pm e, c, + b$); 207 (3) ($\pm e, c, b$); 391 (4) (*g*, $\pm f, \pm e, c, + b$); 457 (0) (*e*); 505 (4) (*f*, $\pm e, c$); 556 (0) (*e*); 673 (4) (*f, e*); 781 (0) (*e*); 1031 (6) (*f, e*); 1132 (3) (*e*); 1162 (2) (*e*); 1197 (5) (*e*); 1274 (2*b*) (*e*); 1336 (0*b*) (*e*); 1411 (0) (*e*); 1467 (0) (*e*); 1584 (6) (*e*); 2232 (7) (*e*); 3048 (2) (*e*?).

16. *Metastellung*. Herstellung aus *m*-Chloranilin wie bei Nr. 15. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₄ 93·5—94·1°; Fp. 39·7° (Lit. 39°). Die Substanz ist gelb. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1549: mit starker Filterung, $t = 20$, Superpanplatte; Ugd. s. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 1562: mit normaler Filterung, $t = 12\frac{1}{2}$, Superpanplatte; Ugd. s., Sp. m. st.; Pl.-Nr. 1564: m. F., $t = 12$, Perutz-Platte; Ugd. s. st., Sp. st., $\vartheta = 49^\circ$ $n = 32$.

$\Delta v = 143$ (7*b*) ($\pm e, c, \pm b$); 197 (3) ($\pm e, c, + b$); 382 (1) (*e*); 404 (2) (*e, c*); 459 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 588 (0) (*e*); 677 (4) (*f, e, b*); 995 (10) (*e, a*); 1076 (2) (*e, a*); 1192 (5) (*e, c, b*); 1372 (2) (*e*); 1587 (4) (*f, e, c, b, a*); 2233 (8) (*e, e*); 3079 (1) (*e*).

17. *Parastellung*. Herstellung aus *p*-Chloranilin durch Diazotieren wie in Nr. 15. Nach der Reinigung zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp. 95·8—96·4°; Fp. 90·8° (Lit. 90°). Verfärbung nach Gelb während der Belichtung. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1567: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 120^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 23$.

$\Delta v = 146$ (3) ($\pm e$); 236 (1) (*e*); 302 (1) ($\pm e$); 349 (2) ($\pm e, c$); 433 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 538 (2) (*e*); 640 (3) (*f, e*); 776 (4) (*e*); 1086 (6) (*f, e*); 1171 (5) (*e*); 1192 (5) (*e*); 1301 (0) (*e*); 1359 (0) (*e*); 1598 (7) (*e*); 2231 (7) (*e*); 3075 (0) (*e*).