

## Studien zum Ramaneffekt

XXXIII.<sup>1</sup> Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Mehrfach substituierte Benzole IV)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

A. PONGRATZ

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1934)

Wir setzen unsere Studien über das Schwingungsspektrum mehrfach substituierter Benzole fort<sup>2,3,4</sup> und berichten im folgenden über die Versuchsergebnisse an substituierten Xylolen  $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{X}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{CN}$ . Die Versuchsreihen sind insoferne nicht ganz vollständig, als von den 1,2-Dimethyl-3-X-Benzolen nur das Jodderivat dargestellt werden konnte, die anderen Derivate jedoch fehlen. Daß wir alle übrigen Isomere, nämlich 1,3-Dimethyl-5-X-, 1,3-Dimethyl-2-X-, 1,3-Dimethyl-4-X-, 1,4-Dimethyl-2-X- und 1,2-Dimethyl-4-X-Benzol untersuchen konnten, wurde uns in erster Linie durch die großzügige Unterstützung der I.G.-Farben ermöglicht, die uns durch die liebenswürdige Vermittlung von Herrn Direktor Dr. OTTO SCHMIDT ansehnliche Mengen von Xylidinen höchster Reinheit zur Verfügung stellte. Wir wollen es nicht unterlassen, auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

Unseres Wissens ist bisher an keiner der hier bearbeiteten Substanzen beobachtet worden, so daß alle 21 im Anhang zusammengestellten Spektren Neumessungen darstellen. Leider zeigt

<sup>1</sup> Mitteilung XXXII. K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL (Paraffinspektren), Z. physikal. Chem., Abt. B. 1934, im Druck.

<sup>2</sup> A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 141, 1932, S. 113.

<sup>3</sup> 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.

<sup>4</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 427, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 637.

ten fast alle diese Benzolderivate Fluoreszenz, so daß nur in ganz wenigen Fällen Aufnahmen ohne Filterung des Erregerlichtes durchführbar waren. Dadurch leidet, wie bereits mehrfach erwähnt, insbesondere die Sicherheit der Angaben über die im Gebiet um  $3000\text{ cm}^{-1}$  gelegenen CH-Valenzfrequenzen.

### Diskussion der Ergebnisse.

Wir müssen uns vorläufig damit begnügen, die aus den Beobachtungen ablesbaren Regelmäßigkeiten herauszuarbeiten; den Grund dieser Regelmäßigkeiten zu erkennen und die inneren Zusammenhänge aufzudecken, sind wir leider noch nicht imstande. Wir geben aber die Hoffnung nicht auf, durch systematische Erweiterung der Erfahrungsgrundlagen den Schlüssel zum Verständnis finden zu können.

In den Figuren 1, 2 und 3 sind die Beobachtungsergebnisse graphisch zusammengestellt. Die Daten für die Xylydine und Xylenole sind unserer Mitteilung XVIII<sup>2</sup> entnommen; über die mehrfach methylierten Benzole werden wir demnächst berichten; die übrigen Daten stammen aus dem Anhang der vorliegenden Mitteilung. Die Frequenzgebiete  $1700\text{--}2800$  und größer als  $3100\text{ cm}^{-1}$  sind in den Figuren weggelassen, daher fehlen die inneren Schwingungen der C:N-, OH-, und NH<sub>2</sub>-Gruppe. Bei jenen Substanzen, bei denen die Angabe für den Substituenten X am Anfang der Zeile in eckige Klammer gesetzt ist, also [X], konnte *nur* mit gefiltertem Erregerlicht beobachtet werden.

Aus diesen Figuren wurde für die beobachteten fünf Arten der Trisubstitution der „spektrale Typus“ ebenso abgeleitet wie in Mitteilung XXXI<sup>4</sup> für die Monoderivate und die substituierten Toluole. In manchen Fällen, wie insbesondere bei den symmetrisch substituierten Benzolen der Fig. 1, sind die Spektren so einfach und regelmäßig gebaut, daß die Zusammengehörigkeit der Linien, die in den einzelnen Derivaten offenbar zur selben Schwingungsform des Moleküls gehören, sofort erkannt werden kann. Das Erkennen dieser Zusammengehörigkeit in linienreicheren Spektren wird aber wesentlich erleichtert, wenn man von einer Darstellung Gebrauch macht, die in der unteren Hälfte von Fig. 3 für das Beispiel der 1,4-Dimethyl-2-X-Benzole wiedergegeben ist. Es werden dabei die Quadrate der beobachteten Frequenzen (in passendem Maßstab) als Beobachtungspunkte eingetragen; die einzelnen bei Variation von X entstehenden Spektren werden nicht in voneinander gleich weit abstehenden Zeilen, son-

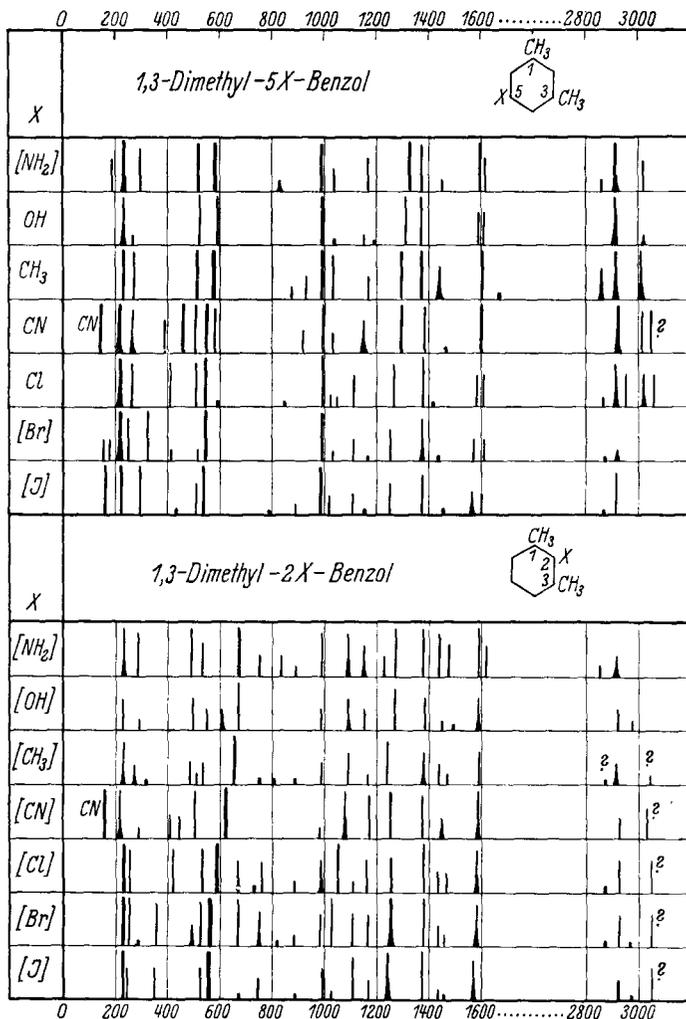


Fig. 1. Die Schwingungsspektren von 1,3-Dimethyl-5-X-Benzol und 1,3-Dimethyl-2-X-Benzol.

dem auf Linien eingezeichnet, deren Abstand von der Abszisse durch  $\omega_0^2$ , d. i. das Quadrat der Frequenz im Molekül ( $\text{H}_3\text{C}$ ) . X, bestimmt ist. Die Spektren für die Derivate mit X =  $\text{NH}_2$  und OH kommen dabei auf dieselbe Linie zu liegen, weil sowohl für  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{OH}$  als für  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NH}_2$  der gleiche Wert  $\omega_0^2 = 107 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  gilt. Dreht man die Zeichnung um  $90^\circ$  entgegen dem Uhrzeiger, so sieht man, daß diese Darstellung nichts anderes bedeutet als  $\omega^2 = f(\omega_0^2)$ . Die Erfahrung zeigt, daß sich bei einer solchen Dar-

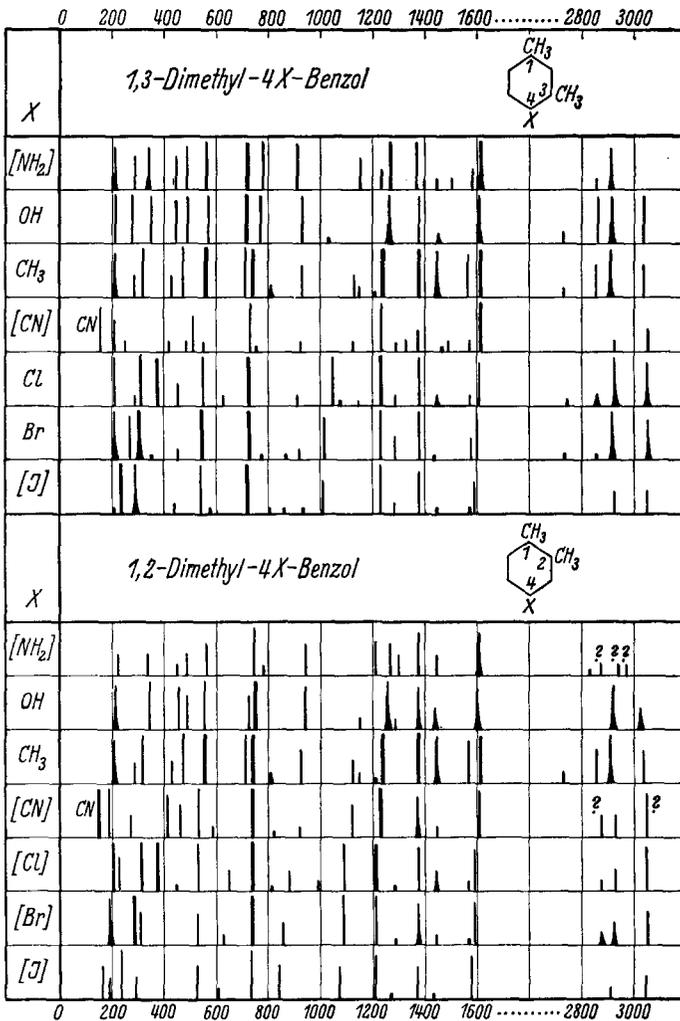


Fig. 2. Die Schwingungsspektren von 1, 3-Dimethyl-4-X-Benzol und 1, 2-Dimethyl-4-X-Benzol.

stellung die überwiegende Mehrzahl der Beobachtungspunkte in mehr oder weniger geneigte, angenähert gerade Linien einordnet. Wo noch Zweifel bestehen über die Zusammengehörigkeit — z. B. in Fig. 3 bei der Kreuzung der Linie *d* mit einer benachbarten Linie —, führt gewöhnlich die Berücksichtigung der Intensitäten zu einer Entscheidung. Die mittlere Intensität ist in Fig. 3 den einzelnen Linien in Ziffern beigefügt.

Ganz willkür- und einwandfrei ist das Verfahren natür-

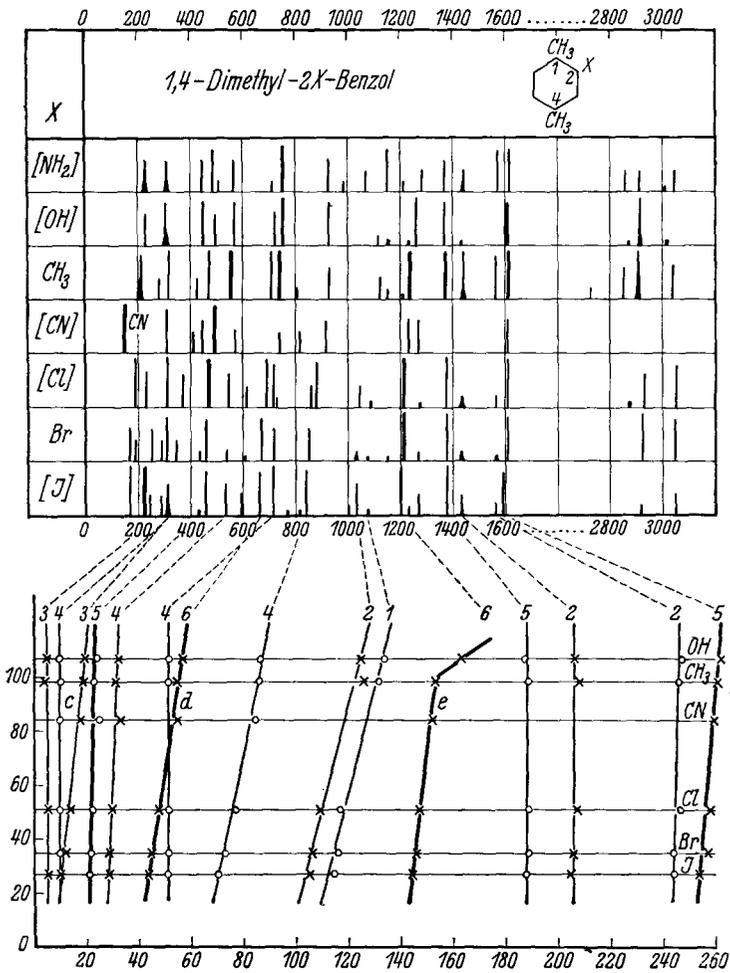


Fig. 3. Die Schwingungsspektren von 1, 4-Dimethyl-2-X-Benzol in zwei verschiedenen Darstellungen.

lich nicht: Einerseits werden dabei nicht *alle* Spektrallinien erfaßt, andererseits treten nicht immer alle auf, die zu erwarten wären (z. B. fehlen in Fig. 3 im Derivat mit X = CN einige Beobachtungspunkte, was hier allerdings auf die Mangelhaftigkeit der betreffenden Aufnahme zurückgeführt werden kann). Wenn wir nun auch nicht glauben, daß sich wesentliche Irrtümer eingeschlichen haben, so darf das in Fig. 4 zusammengestellte Ergebnis dieses Verfahrens doch nicht als eine gesicherte Erkenntnis aufgefaßt werden; es soll nur ein Versuch sein, einen ungefähren

Überblick über einen größeren Erfahrungskomplex zu gewinnen. Linienzüge, die bei der gewählten Darstellung (Fig. 3) vertikal verlaufen, gehören offenbar zu Schwingungsformen, an denen der Substituent *nicht teilnimmt*. Schwingungen von Bindungen, die von X *konstitutiv beeinflusst* werden, werden X-abhängige Frequenzen haben. Solange der Einfluß gering ist, besagt die Einordnung der Beobachtungspunkte in einen mehr oder weniger geraden Linienzug nicht viel, da sich dies auch bei anderen Darstellungsweisen einstellen würde; ist der Einfluß aber groß, dann

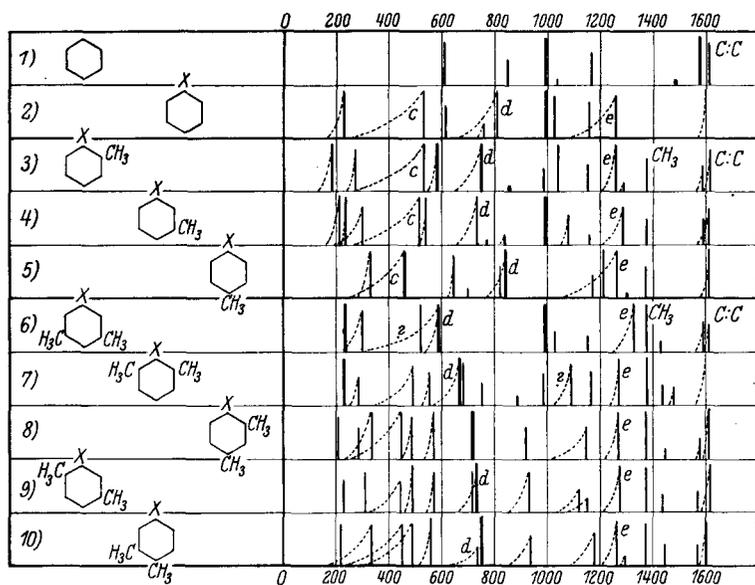


Fig. 4. Übersicht über den Spektraltypus bei Substitution des Benzols.

ist kein Grund vorhanden, die Einordnung in eine gerade Linie, also eine lineare Form von  $f(\omega_0^2)$  zu erwarten. Dies scheint bei dem mit *e* bezeichneten Linienzug der Fall zu sein, der sich in fast gleicher Art bei allen bisher beobachteten Homologen von  $C_6H_5 \cdot X$  (Fig. 4) wiederfindet; für diese Linien *e* ist die Sinnwidrigkeit der gewählten Darstellung geradezu typisch. Ordnen sich aber Frequenzen, die stark von X abhängen, in eine Gerade ein, so wie etwa die Linie *d* in Fig. 3, dann kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß an den zugehörigen Schwingungsformen der Substituent selbst teilnimmt, ähnlich wie dies im System  $H_3C \cdot X$  der Fall ist.

Fig. 4 ist so angelegt wie die analoge Fig. 3 in Mitteilung

XXXI<sup>4</sup>, nur erweitert durch die neuen Beobachtungsergebnisse an substituierten Xylole. Höhe und Dicke der Linie deutet die beobachtete mittlere Intensität an. Ihre Lage in der Frequenzskala entspricht der Lage im Derivat mit  $X = \text{OH}$  bzw.  $\text{NH}_2$ ; die links angesetzte punktierte Linie gibt durch ihren Fußpunkt an, wie weit nach tieferen Frequenzen die Linie im Jodderivat [ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{J}$  in Zeile 2,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}$  in Zeile 3—5,  $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{J}$  in Zeile 6—10] verschoben wird.

Diese Figur gibt nun einen Überblick über die Ergebnisse an insgesamt 68, durch Variation von X erhaltenen Spektren. An allgemeinen Aussagen folgt aus ihr:

1. Die Benzolfrequenz 1000 tritt auch hier nur in mono-, metadi-, symmetrisch (1, 3, 5) trisubstituierten Derivaten auf; zwar zeigen die Ortho-Derivate der dritten und die Triderivate der siebenten Zeile (1, 3-Dimethyl-2-X) eine Linie an dieser Stelle, doch ist ihre Intensität von anderer Größenordnung.

2. Die Benzolfrequenz um 1600 bleibt erhalten, ist aber in manchen Fällen (Zeile 2, 5, 7) *nicht* verdoppelt, überdies ist bei Verdopplung das Intensitätsverhältnis in den Derivaten gewöhnlich umgekehrt wie im Benzol selbst, in welchem die tiefere C : C-Linie die intensivere ist.

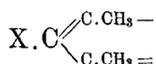
3. Die Benzolfrequenz 610 findet sich nur in den Monoderivaten und verschwindet (oder verschiebt sich stark) bei mehrfacher Substitution.

4. Die Benzolfrequenz 1160 bleibt in den ersten sieben Zeilen erhalten; in den drei letzten verschwindet sie entweder, oder sie wird X-empfindlich, also „unbeständig“.

5. Die Linie bei 1377 hängt offenbar mit der Methylgruppe zusammen; sie tritt zum erstenmal im Toluol auf (ist aber, weil nicht *allen* Monoderivaten gemeinsam, in Zeile 2 nicht eingezeichnet) und verstärkt ihre Intensität bei Vermehrung der Methylgruppen.

6. Ebenso gehören die Linien bei 1440 zu den inneren Schwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Bemerkenswert dabei ist der Fall von Zeile 7 (vgl. auch Fig. 1), in der diese Frequenz verdoppelt ist. Die höhere, bei dieser Konfiguration neu auftretende dieser beiden Linien ist zum Unterschied von der tieferen, auch in allen anderen Konfigurationen vorkommenden Linie bei 1440 X-empfindlich; dabei kann es sich nach der ganzen Sachlage nur um einen *konstitutiven* Einfluß handeln, der von X auf die CH-

Bindung ausgeübt wird. Von den beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen, die im 1, 3-Dimethyl-2-X-Benzol gleich weit entfernt vom Substituenten X sind, wird also die eine Gruppe konstitutiv beeinflusst, die andere nicht. Da nun anderweitige Erfahrungen gezeigt haben, daß ein solcher Einfluß durch eine C : C-Doppelbindung besser weitergeleitet wird als durch ein C . C-Einfachbindung, liegt es nahe, auf die Konfiguration:



das ist also auf die Kekulé-Formel, zu schließen. Daß sich diese verschiedenartige Beeinflussung der CH-Bindung nur in Zeile 7 bemerkbar macht, ist dann wohl darauf zurückzuführen, daß *nur* im 1, 3-Dimethyl-2-X-Benzol der Substituent X *gezwungen* ist, zusammen mit einer der beiden Methylgruppen eine C : C-Doppelbindung zu flankieren.

7. Schließlich sei noch auf die Ähnlichkeit des spektralen Typus von Zeile 8, 9 und 10 der Fig. 4 verwiesen; sie ist nicht überraschend. Denn wenn die einzelnen Spektren der Figuren 2 und 3 überhaupt solche Gemeinsamkeiten haben, daß sich, wie in Fig. 4 geschehen, ein spektraler Typus ableiten läßt, dann müssen diese drei Typen ihrerseits untereinander ähnlich sein, da ja alle ein Spektrum *gemeinsam* haben: das des 1, 2, 4-Tri-methylbenzoles mit  $\text{X} = \text{CH}_3$ .

## Anhang.

### Über die Darstellung der Halogenxylole

ist zu bemerken: Sie wurden aus den entsprechenden Xylidinen mittels der bequem erhältlichen Diazoniumverbindungen als Zwischenstoffe gewonnen. Für die Gewinnung der Chlor- und Jodxylole wurde in salzsaurer Lösung diazotiert; um die Bromxylole zu erhalten, wurde zweckmäßig gleich in wässriger Bromwasserstoffsäure gearbeitet.

Die Chlor- und Bromxylole wurden also aus den entsprechenden Diazoniumlösungen mit Cuprochlorid bzw. Cuprobromid gewonnen. Bezüglich der Jodxylole ist zu erwähnen, daß insbesondere die Darstellung des 1, 3-Dimethyl-2-Jodbenzols zunächst Schwierigkeiten bereitete, wenn nach der üblichen Methode gearbeitet wurde, d. i. Eintragen von Kaliumjodid in die eisgekühlte Diazoniumlösung, wobei ein goldbrauner Niederschlag ausfiel. Wenn der Ansatz sich selbst überlassen blieb, so trat bald Erwärmung ein, und unter Feuererscheinung und starker Rauchentwicklung ging der Prozeß zu Ende; die Ausbeuten ließen natürlich unter diesen Umständen zu wünschen über. Sorgte man jedoch für ausreichende Kühlung, so war die Zersetzung zwar nach 24 Stunden auch beendet, jedoch hatte sich fast nur

Xylenol gebildet. Gute Resultate gab nun die folgende Modifikation: In die *heiße* wässrige Kaliumjodidlösung wurde die eiskalte Diazoniumlösung in Anteilen zugegeben und mit weiterem Zusatz gewartet, bis die Stickstoffentwicklung beendet und die Flüssigkeit wieder genügend heiß geworden war. Auf diese Weise ließen sich mühelos Ausbeuten bis 50% vom Gewicht des Ausgangsstoffes erzielen.

Der eigentlichen Reinigung durch Destillation bei herrschendem bzw. bei vermindertem Druck gingen ein bis zwei Wasserdampfdestillationen voraus, die, wenn alkalisch gemachter Flüssigkeit durchgeführt, außer zur Abtrennung von Spuren Xylenol auch im Hinblick auf die geforderte „optische Reinheit“ (völlige Abwesenheit fluoreszenter Beimengungen) sehr günstig wirksam sind.

1. *1,4-Dimethyl-2-Chlorbenzol*. Zweimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 183·6—185·6° (Lit.<sub>767</sub> 186°). Pl.-Nr. 1156: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. m., Sp. s. st.; Aufnahme o. F. unbrauchbar wegen Gelbfärbung der Substanz und überstarkem Ugd. auf der Platte;  $n = 43$ .

188 (5) ( $\pm e, c$ ); 234 (2) ( $e, c$ ); 314 (6) ( $\pm e, c, + a$ ); 374 (3) ( $\pm e, c$ ); 400 (2) ( $e, c$ ); 471 (8) ( $\pm e, c$ ); 549 (3) ( $g, e, c$ ); 619 (2) ( $e, c$ ); 689 (6) ( $g, e$ ); 721 (4) ( $e$ ); 737 (1) ( $e$ ); 865 (2) ( $f, e$ ); 881 (4) ( $e$ ); 1046 (2) ( $f, e$ ); 1084 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1214 (8) ( $f, e$ ); 1278 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1377 (6) ( $f, e$ ); 1439 (1*b*) ( $e$ ); 1567 (1) ( $e$ ); 1608 (6) ( $e$ ); 2927 (3) ( $e$ ); 3050 (4) ( $e$ ).

2. *1,4-Dimethyl-2-Brombenzol*. Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>13</sub> 88—89°, Kp. 203·2—205·2° (Lit. 205·5°). Pl.-Nr. 1160: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1160a, o. F.,  $t = 2$ ; wegen überstarken Ugd. wenig brauchbar;  $n = 50$ .

$\Delta v = 173$  (3) ( $\pm e, c, + b$ ); 192 (2) ( $\pm e, c, + b$ ); 257 (3) ( $\pm e, c, + b$ ); 296 (2) ( $\pm e, c$ ); 313 (4) ( $\pm e$ ); 346 (2) ( $\pm e, c$ ); 439 (1) ( $e$ ); 462 (4) ( $f, e, c$ ); 539 (2) ( $e, c$ ); 602 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e, c$ ); 671 (4) ( $k, g, e$ ); 720 (3) ( $k, e$ ); 855 (3) ( $f, e, c$ ); 1030 (1*b*) ( $e$ ); 1076 (0) ( $e$ ); 1150 (0) ( $e$ ); 1210 (6) ( $k, e$ ); 1273 (1) ( $e$ ); 1376 (5) ( $k, e$ ); 1436 (1*b*) ( $e$ ); 1564 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1604 ( $e$ ) ( $k, e$ ); 2920 (5) ( $k, e$ ); 3045 (4) ( $k, e$ ).

3. *1,4-Dimethyl-2-Jodbenzol*. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>725</sub> 228·8—230·8° (Lit. Kp.<sub>722</sub> 230°). Pl.-Nr. 1175: m. F.,  $t = 11$ ; einmaliger Wechsel wegen schwacher Braunfärbung; Ugd. s. s., Sp. s. st.;  $n = 40$ .

$\Delta v = 136$  (4) ( $e, c, ?$ ); 169 (5) ( $\pm e, c, + b$ ); 224 (8) ( $e, c$ ); 245 (2) ( $e$ ); 292 (2) ( $e$ ); 317 (3*b*) ( $e, c$ ); 428 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e, c$ ); 458 (4) ( $e, c$ ); 537 (3) ( $e, c$ ); 594 (2) ( $e, c$ ); 663 (4) ( $e$ ); 718 (5) ( $e, c$ ); 763 (0) ( $e$ ); 807 (0) ( $e$ ); 842 (4) ( $e$ ); 1003 (1) ( $e$ ); 1027 (3) ( $e$ ); 1072 (0) ( $e$ ); 1203 (6) ( $f, e$ ); 1228 (1) ( $e$ ); 1267 (2) ( $e$ ); 1374 (5) ( $e$ ); 1434 (2*b*) ( $e$ ); 1563 (1) ( $e$ ); 1593 (4) ( $e$ ); 2916 (1) ( $e$ ); 3044 (2) ( $e?$ ).

4. *1,3-Dimethyl-2-Chlorbenzol*. Zweimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 183·5—185·5° (Lit. 185—187°). Pl.-Nr. 116: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s. s., Sp. s. st.; Aufnahme o. F. wegen Fluoreszenz und Gelbfärbung unbrauchbar;  $n = 36$ .

$\Delta v = 230$  (7) ( $e, c$ ); 256 (4) ( $\pm e, c$ ); 420 (4) ( $\pm e, c$ ); 533 (5) ( $\pm e, c$ ); 591 (10) ( $g, \pm e, c$ ); 671 (3) ( $e$ ); 724 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 762 (3) ( $e, c$ ); 886 (1) ( $e$ ); 988 (3*b*) ( $f, e$ ); 1048 (7) ( $e$ ); 1108 (1) ( $e$ ); 1160 (3) ( $e$ ); 1257 (3) ( $f, e$ ); 1379 (5) ( $g, e$ ); 1435 (2) ( $e$ ); 1462 (2) ( $e$ ); 1582 (4*b*) ( $f, e$ ); 2923 (3) ( $e$ ); 3049 (3) ( $e?$ ).

5. *1,3-Dimethyl-2-Brombenzol*. Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 203·3—204·3° (Lit. 206°). Pl.-Nr. 119: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s., Sp. s. st.; Aufnahme o. F. wegen Fluoreszenz unbrauchbar;  $n = 39$ .

$\Delta v = 230$  (7b) ( $f, e, c$ ); 255 (6) ( $\pm e$ ); 287 (0) ( $e$ ); 361 (4) ( $\pm e, c$ ); 498 (2b) ( $e$ ); 527 (4) ( $f, e, c$ ); 565 (10) ( $\pm e, c$ ); 671 (5) ( $f, e, c$ ); 755 (3b) ( $e, c$ ); 819 (0) ( $e$ ); 884 (1) ( $e$ ); 986 (3) ( $e$ ); 1028 (5) ( $e$ ); 1106 (3) ( $e$ ); 1164 (3) ( $e$ ); 1255 (7b) ( $f, e$ ); 1380 (5) ( $g, f, e$ ); 1437 (2) ( $e$ ); 1460 (1) ( $e$ ); 1583 (4b) ( $e$ ); 2923 (3) ( $e$ ); 2964 (00) ( $e$ ); 3053 (3) ( $e?$ ).

6. *1,3-Dimethyl-2-Jodbenzol*. Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>14</sub> 102·0—103·0°, Kp. 229·8—230·8° (Lit. 228—230°). Pl.-Nr. 1131; m. F.,  $t = 11$ ; Ugd. s., Sp. s. st.; leichte Verfärbung nach Gelb;  $n = 38$ .

$\Delta v = 228$  (8) ( $f, \pm e, c, + a$ ); 245 (3) ( $f, e$ ); 353 (3) ( $\pm e, c, + b$ ); 526 (3) ( $\pm e, c$ ); 554 (9) ( $g, f, \pm e, c$ ); 668 (00) ( $e$ ); 747 (2) ( $e, c$ ); 882 (0) ( $e$ ); 999 (3) ( $e$ ); 1022 (1) ( $e$ ); 1104 (4) ( $e$ ); 1163 (2) ( $e$ ); 1245 (7b) ( $f, e$ ); 1377 (5) ( $f, e$ ); 1434 (1) ( $e$ ); 1456 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1573 (4b) ( $f, e$ ); 2919 (2b) ( $e$ ); 2970 (00) ( $e$ ); 3050 (3) ( $e?$ ).

7. *1,3-Dimethyl-4-Chlorbenzol*. Dreimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 192·2—193·9° (Lit. 191·5°). Pl.-Nr. 1122: m. F.,  $t = 12$ ; Pl.-Nr. 1127: o. F.,  $t = 4\frac{1}{2}$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 61$  (1).

$\Delta v = 208$  (5) ( $\pm e, c, + b$ ); 284 (1) ( $\pm e$ ); 312 (6) ( $k, f, \pm e, c$ ); 372 (7) ( $\pm e, c, + b$ ); 452 (2) ( $k, e, c$ ); 549 (6) ( $f, \pm e, c$ ); 626 (1) ( $k, e$ ); 722 (8) ( $k, f, e, c$ ); 917 (1) ( $k, e$ ); 1049 (5) ( $k, f, e$ ); 1075 (0) ( $k, e$ ); 1142 (0) ( $e$ ); 1230 (6) ( $k, f, e$ ); 1283 (1) ( $k, e$ ); 1380 (5) ( $k, e$ ); 1444 (1b) ( $e$ ); 1577 (1b) ( $k, e$ ); 1604 (4) ( $k, e$ ); 2741 (0) ( $k$ ); 2857 (1b) ( $k$ ); 2922 (6sb) ( $g, p, o, k, i, e$ ); 2947 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k$ ); 3051 (4b) ( $k, i, e$ ).

8. *1,3-Dimethyl-4-Brombenzol*. Zweimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 203·3—205·1° (Lit. 205°). Pl.-Nr. 1125: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1126: o. F.,  $t = 4$ ; Ugd. m., Sp. m.;  $n = 50$ .

$\Delta v = 207$  (5b) ( $\pm e, c, + b$ ); 265 (4) ( $k, \pm e, c$ ); 305 (7b) ( $k, \pm e, c$ ); 346 (0) ( $e$ ); 450 (1) ( $e, c$ ); 547 (6) ( $k, f, e, c$ ); 723 (8) ( $k, f, e, c$ ); 772 (0) ( $e$ ); 868 (0) ( $e$ ); 918 (1) ( $k, e$ ); 1025 (4) ( $k, e$ ); 1235 (5) ( $k, e$ ); 1282 (2) ( $k, e$ ); 1379 (5) ( $k, e$ ); 1437 (0) ( $k, e$ ); 1575 (2) ( $k, e$ ); 1600 (4) ( $k, e$ ); 2731 (0) ( $k$ ); 2853 (0) ( $k$ ); 2919 (7b) ( $g, o, k, i, e$ ); 3050 (4sb) ( $k, e$ ).

9. *1,3-Dimethyl-4-Jodbenzol*. Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>125</sub> 102·0—102·8°, Kp. 230·7—231·7°, unter teilweiser Zersetzung (Lit. 232°). Pl.-Nr. 1133: m. F.,  $t = 11$ ; Ugd. s., Sp. s. st.; einmaliger Substanzwechsel wegen leichter Verfärbung;  $n = 33$  (1).

$\Delta v = 212$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $\pm e$ ); 231 (8) ( $f, \pm e, c$ ); 290 (5b) ( $\pm e$ ); 441 (1) ( $\pm e, + a$ ); 542 (6) ( $f, \pm e, c$ ); 569 (0) ( $e$ ); 719 (8) ( $\pm e, f, c$ ); 800 (0) ( $e$ ); 857 (9) ( $e$ ); 924 (1) ( $e$ ); 1007 (3) ( $e$ ); 1229 (5) ( $e$ ); 1278 (1) ( $e$ ); 1376 (4) ( $e$ ); 1441 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1573 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1592 (3) ( $e$ ); 2920 (2) ( $e$ ); 3047 (2) ( $e?$ ).

10. *1,3-Dimethyl-5-Chlorbenzol*. Zweimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>12</sub> 66°, Kp. 187·4—188·4° (Lit. 186·5°). Pl.-Nr. 942: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 948: o. F.,  $t = 6$ ; Sp. nur im Violett gut, sonst überstarker Ugd.;  $n = 61$ .

$\Delta\nu = 223 (10b) (f, \pm e, c, + b, + a)$ ; 266 (4) ( $f, \pm e, c$ ); 410 (6) ( $i, f, \pm e, c$ ); 510 (4) ( $k, f, e, c$ ); 547 (8) ( $i, f, e, c$ ); 588 (0) ( $e$ ); 846 (0) ( $k, e$ ); 994 (12) ( $k, i, g, f, e$ ); 1026 (1) ( $e$ ); 1046 (1) ( $e$ ); 1108 (3) ( $k, e$ ); 1262 (4b) ( $k, g, f, e$ ); 1378 (5) ( $k, e$ ); 1415 (0) ( $k, e$ ); 1582 (3) ( $k, f, e$ ); 1605 (3) ( $k, e$ ); 2868 (1) ( $e$ ); 2916 (4b) ( $q, k, e$ ); 2955 (3) ( $q, e$ ); 3020 (3b) ( $q, o, k$ ); 3059 (3) ( $p, o, k$ ).

11. 1,3-Dimethyl-5-Brombenzol. Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 202·1—204·1° (Lit. 204°). Pl.-Nr. 992: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. m., Sp. s. st.;  $n = 37$  (3).

$\Delta\nu = 154 (2) (\pm e)$ ; 181 (2) ( $\pm e, c$ ); 222 (7b) ( $\pm e, c, + a$ ); 248 (4) ( $\pm e, c$ ); 326 (5) ( $\pm e$ ); 413 (1) ( $e, c$ ); 515 (3) ( $e, c$ ); 546 (6) ( $e, c, \pm a$ ); 993 (10) ( $f, e$ ); 1028 (1) ( $e$ ); 1108 (2) ( $e$ ); 1159 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1253 (3) ( $e$ ); 1376 (4b) ( $f, e$ ); 1436 (0) ( $e$ ); 1573 (2) ( $e$ ); 1605 (2) ( $e$ ); 2919 (1b) ( $e$ ).

12. 1,3-Dimethyl-5-Jodbenzol. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>11</sub> 98·6—99·2°, Kp.<sub>26</sub> 121—123°, Kp. 230·2—231·8° (Lit. Kp.<sub>27</sub> 117°, Kp.<sub>760</sub> 228°). Pl.-Nr. 900: m. F.,  $t = 11$ ; Ugd. m., Sp. s. st.;  $n = 34$  (1).

$\Delta\nu = 158 (7) (\pm e, c)$ ; 224 (15b) ( $f, \pm e, c, + b, + a$ ); 298 (6) ( $\pm e$ ); 428 (0) ( $e, c$ ); 510 (3) ( $e, c$ ); 540 (9) ( $f, e, c$ ); 787 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 888 (1) ( $e$ ); 985 (10) ( $f, e$ ); 1000 (4) ( $e$ ); 1017 (2) ( $e$ ); 1107 (2) ( $e$ ); 1151 (00) ( $e$ ); 1249 (3) ( $e$ ); 1376 (4) ( $e$ ); 1452 (0) ( $e$ ); 1566 (2b) ( $e$ ); 1599 (2) ( $e$ ); 2916 (4) ( $e$ ).

13. 1,2-Dimethyl-4-Chlorbenzol. Dreimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>15</sub> 75·6—75·8°, Kp. 192·2—194·0° (Lit. 191·5°). Pl.-Nr. 1133: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s., Sp. s. st.; Aufnahme o. F., gibt nur Ugd.;  $n = 34$ .

$\Delta\nu = 206 (5) (\pm e, c)$ ; 232 (3) ( $e, c$ ); 314 (6) ( $\pm e, c$ ); 375 (7) ( $\pm e, c, + b$ ); 442 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e, c$ ); 536 (5) ( $e, c$ ); 650 (2) ( $f, e$ ); 741 (9) ( $f, e, c$ ); 808 (0) ( $e$ ); 880 (2) ( $e$ ); 995 (1) ( $e$ ); 1096 (6) ( $e$ ); 1219 (7) ( $e$ ); 1282 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1382 (4) ( $e$ ); 1447 (2b) ( $e$ ); 1569 (1) ( $e$ ); 1597 (4) ( $e$ ); 2878 (1) ( $e?$ ); 2924 (2) ( $e$ ); 3050 (4) ( $e?$ ).

14. 1,2-Dimethyl-4-Brombenzol. Zweimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 214·3—215·3° (Lit. 214·5°). Pl.-Nr. 1117: m. F.,  $t = 13$ ; Ugd. m., Sp. s. st.; Aufnahme o. F.: Trübung und Fluoreszenz;  $n = 33$ .

$\Delta\nu = 198 (5b) (\pm e, c)$ ; 284 (8) ( $\pm e$ ); 309 (3) ( $\pm e$ ); 531 (4) ( $g, f, \pm e, c, + b$ ); 629 (1) ( $e, c$ ); 743 (9) ( $f, \pm e, c$ ); 860 (2) ( $f, e$ ); 1088 (5) ( $g, f, e$ ); 1218 (5) ( $e$ ); 1285 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1378 (4b) ( $e$ ); 1446 (1) ( $e$ ); 1565 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1594 (4) ( $e$ ); 2879 (1b) ( $e?$ ); 2925 (2b) ( $e$ ); 3051 (3b) ( $e?$ ).

15. 1,2-Dimethyl-4-Jodbenzol. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>13</sub> 106·8—107·6°, Kp. 231·0—232·4° (Lit. 228—232°). Pl.-Nr. 694: m. F.,  $t = 10$ ; Ugd. m., Sp. s. st.;  $n = 29$ .

$\Delta\nu = 167 (3) (\pm e, c)$ ; 198 (2) ( $e, c$ ); 240 (5) ( $\pm e, \pm c$ ); 296 (2) ( $e, c$ ); 525 (3) ( $e, c$ ); 608 (1) ( $e, c$ ); 740 (5) ( $f, e, c$ ); 800 (1) ( $e, c$ ); 842 (3) ( $e$ ); 1078 (3) ( $e$ ); 1213 (4) ( $e$ ); 1269 (0) ( $e$ ); 1376 (3) ( $e$ ); 1436 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1581 (4) ( $e$ ); 2912 (1) ( $e$ ); 3042 (2) ( $e?$ ).

16. 1,2-Dimethyl-3-Jodbenzol. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp. 227·8—230·6° (Lit. 228—230°). Pl.-Nr. 666: m. F.,  $t = 10$ ; kein Ugd., mittleres Sp.;  $n = 31$ .

$\Delta\nu = 206 (5) (\pm e, c, + a)$ ; 249 (10) ( $f, \pm e, \pm c, + b, + a$ ); 510 (3) ( $\pm e$ ); 598 (6) ( $f, e, c, + b, + a$ ); 772 (3) ( $e$ ); 826 (1) ( $e$ ); 891 (0) ( $e$ ); 996 (3) ( $e$ ); 1085 (5)

(e); 1156 (0) (e); 1188 (4) (f, e); 1235 (2) (e); 1370 (2) (e); 1551 (2) (e); 1580 (2) (e); 3045 (2?) (e).

Bezüglich der *Darstellung der nun folgenden Zyanxylole* ( $\text{H}_3\text{C}$ )<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CN sei bemerkt: Sie wurden aus den in hinreichender Menge vorhandenen Jodxylolen durch Ersatz des Jodatomes durch die CN-Gruppe gewonnen.

Wie der eine von uns (P.) schon seinerzeit an Halogenperylenen zeigen konnte, wird das Verfahren des D. R. P. 275.517 (Frdl. Teerfarb.-Fabrikat., Bd. XII., 444), in welchem die Gewinnung von Zyanantrachinonen durch Einwirkung von Cuprozyanid auf Chlorantrachinone bei Gegenwart von Pyridin im Druckgefäß beschrieben ist, sehr bequem gestaltet, wenn man das Pyridin durch Chinolin ersetzt.

In der Hitze bildet das Chinolin, da in ihm Cuprozyanid reichlich löslich ist, mit dem angewandten Jodid eine vollkommen homogene Lösung; die, zwei Stunden im Sieden gehalten, das entsprechende Zyanxylole in glatter Ausbeute (90% der theoretisch möglichen) liefert. Man erhält schon durch Abblasen mit Dampf sehr reine Produkte, die gegebenenfalls noch umkristallisiert, für die Aufnahme jedoch, wie üblich, mehrmals unter vermindertem Druck destilliert werden.

17. *1, 3-Dimethyl-2-Zyanbenzol*. Einmal umkristallisiert, zweimal im Vakuum destilliert. Fp. 89·7—90·0° (Lit. 89°, 90—91°). Pl.-Nr. 1315: m. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ,  $\delta = 100$ ; Ugd. st., Sp. st.;  $n = 25$ .

$\Delta v = 160$  (8b) ( $\pm e$ ); 220 (6b) (f,  $\pm e$ ); 292 (1) (e); 406 (2) (e); 445 (2) ( $\pm e$ ); 504 (6) ( $\pm e$ ); 623 (10) (f,  $\pm e$ ); 982 (1) (e); 1080 (5b) (f, e); 1171 (4) (e); 1254 (7) (e); 1377 (4) (e); 1446 (2b) (e); 1590 (7b) (e); 2218 (10) (e); 2924 (2) (e); 3045 (3?) (e).

18. *1, 3-Dimethyl-5-Zyanbenzol*. Einmal umkristallisiert. Fp. 44·0—44·3°; Kp.<sub>10</sub> 98·3—98·4° (Lit. Angabe fehlt). Pl.-Nr. 1286: m. F.,  $t = 11$ ; Pl.-Nr. 1287: o. F.,  $t = 4$ ,  $\delta = 44$ ; Ugd. st., Sp. s. st.;  $n = 68$  (1).

$\Delta v = 147$  (10) ( $\pm k$ ,  $\pm e$ , c, + b); 220 (7b) ( $\pm k$ ,  $\pm e$ , c, + b); 272 (4b) (k,  $\pm e$ ); 397 (3) (k, f,  $\pm e$ , c); 459 (6) (k,  $\pm e$ , c); 511 (6) (k,  $\pm e$ , c); 556 (9) (k, i,  $\pm e$ , c); 585 (4) (k, e, c); 918 (2) (k, e); 998 (10) (k, e); 1030 (2) (k, e); 1152 (3b) (k, e); 1294 (10) (k, e); 1382 (5) (k, e); 1461 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 1600 (8) (k, f, e); 2230 (10) (q, p, o, k, i, g, f, e); 2922 (8b) (k, e); 3016 (4) (q, k, e); 3049 (4?) (e).

19. *1, 3-Dimethyl-4-Zyanbenzol*. Die Substanz wurde viermal im Vakuum destilliert; da sie trotzdem kräftige Fluoreszenz zeigte, wurde zunächst eine Aufnahme mit Grünfilter auf rottempfindlicher Superpanplatte Nr. 1357 mit  $t = 18$  gemacht und ein starkes Spektrum auf schwachem Ugd. erzielt. Hierauf wurde die Substanz umgefroren und noch zweimal destilliert; Kp. 229·1—230·1°, Fp. 20·3—21·2° (Lit. Kp. 222°, Fp. 23°). Die Fluoreszenz war nun etwas schwächer, so daß eine Aufnahme Nr. 1364 mit  $t = 12$  und gewöhnlichem Violettfilter versucht werden konnte; es ergab sich zwar sehr starker Ugd., doch war das Spektrum verwendbar; ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Aufnahmen trat nicht auf;  $n = 48$ .

$\Delta v = 158$  (4) ( $\pm e$ , c); 208 (3) (e, c); 250 (1) (e, c); 421 (1) (e, c); 485 (1) (e, c); 516 (3) (c, e); 550 (1) (e); 732 (6) (e, c); 751 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 922 (1) (e); 1112 (1) (e, c); 1200 (2) (e, c); 1236 (5) (e); 1289 (1) (e, c); 1327 (1) (e); 1378 (2) (e, c, b, a); 1461 (1) (e, c, b); 1495 (1) (e, c); 1573 (1) (e, c); 1608 (7) (e, c, b, a); 2221 (7) (e, c); 2923 (1) (e, c); 3048 (2?) (e).

20. *1,2-Dimethyl-4-Zyanbenzol*. Einmalige Umkristallisation aus Alkohol, viermalige Vakuumdestillation. Fp.  $67\cdot5-67\cdot8^\circ$  (Lit. 66°). Pl.-Nr. 1298: m. F.,  $t = 11$ ,  $\mathfrak{z} = 70^\circ$ ; Ugd. st., Sp. s. st.;  $n = 39$ .

$\Delta\nu = 151$  (8) ( $\pm e, c, + b$ ); 191 (5) ( $\pm e, c$ ); 276 (2) ( $f, \pm e$ ); 416 (4) ( $\pm e, c$ ); 462 (2) ( $\pm e$ ); 534 (5) ( $\pm e, c$ ); 585 (1) ( $\pm e, c$ ); 742 (10) ( $f, \pm e, c$ ); 821 (0) ( $e$ ); 921 (1) ( $e$ ); 1120 (3) ( $f, e$ ); 1232 (10) ( $e$ ); 1377 (4b) ( $e$ ); 1443 (1) ( $e$ ); 1607 (9) ( $f, e$ ); 2224 (10) ( $f, e$ ); 2878 (2?) ( $e$ ); 2930 (2) ( $e$ ); 3050 (4?) ( $e$ ).

21. *1,4-Dimethyl-2-Zyanbenzol*. Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>731</sub>  $225\cdot2-227\cdot2^\circ$  (Lit. Kp.<sub>730</sub> 223—226°); auch diese fast farblose Substanz fluoreszierte selbst bei Abfilterung des violetten Hg-Lichtes. Rotempfindliche Superpanplatte Nr. 1371, mit Grünfilter,  $t = 24$ ; Sp. schwach und unvollständig.

$\Delta\nu = 157$  (8) ( $e, c$ ); 312 (4) ( $e$ ); 419 (2) ( $e$ ); 445 (3) ( $e, c$ ); 497 (6) ( $e$ ); 575 (2) ( $e$ ); 740 (2) ( $e$ ); 820 (2) ( $c, e$ ); 918 (3) ( $e$ ); 1231 (3) ( $e$ ); 1268 (3) ( $e$ ); 1613 (3) ( $e$ ); 2224 (6) ( $e$ ).