

## Studien zum Ramaneffekt

XXXIV<sup>1</sup>. Das Ramanspektrum organischer Substanzen(Benzoyl-,  $\alpha$ -Toluy-, Cinnamoylverbindungen)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korr. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

A. PONGRATZ

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1934)

Die vorliegende Mitteilung soll in erster Linie einen Beitrag zum systematischen Studium der Carbonylfrequenz  $\omega$  (CO) liefern; über ihr Verhalten in den Säureanhydriden<sup>2</sup>, Säuren<sup>3</sup>, Säureestern<sup>3</sup>, Chlorameisensäureestern und Säurechloriden<sup>4</sup>, Aldehyden und Ketonen<sup>5</sup> haben wir, über ihr Verhalten in den Halogenessigsäureestern<sup>6</sup> sowie chlorierten Aldehyden und Ketonen<sup>7</sup> hat Herr CHENG an anderer Stelle berichtet. Im folgenden teilen wir die an Molekülen der Form  $C_6H_5 \cdot CO \cdot X$ ,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot X$  und  $C_6H_5 \cdot HC : CH \cdot CO \cdot X$  gewonnenen Ergebnisse mit, wobei der Substituent X möglichst weitgehend variiert wurde ( $X = NH_2, OH, C_6H_5, SH, CH_3, C_2H_5, H, OCH_3, OC_2H_5, Cl, Br$ ). Leider ist die Systematik nicht vollständig, indem insbesondere die Amine ( $X = NH_2$ ), Hydrosulfide ( $X = SH$ ), Bromide ( $X = Br$ ) nicht in jeder der drei Reihen dargestellt werden konnten. Ferner werden die Ramanspektren angegeben von  $\omega$ -Chlorazetophenon, Phenylpropionsäureäthylester, Phenylpropionsäure und ihrem Äthylester. Von den im Anhang zusammengestellten 28 Ramanspektren sind

<sup>1</sup> Mitteilung XXXIII: K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 64, 1934, S. 361, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1934, S. 275.

<sup>2</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ und R. SEKA, Ber. D. ch. G. 66, 1933, S. 1.

<sup>3</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL und A. PONGRATZ, Z. phys. Chem. B. 21, 1933, S. 242; 22, 1933, S. 359.

<sup>4</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. phys. Chem. B. 22, 1933, S. 373.

<sup>5</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. phys., Chem. B. 24, 1934, S. 370.

<sup>6</sup> H. C. CHENG, Z. phys. Chem. B. 24, 1934, S. 293.

<sup>7</sup> H. C. CHENG, Z. phys. Chem. B. 26, 1934, im Druck.

22 Neubeobachtungen und 6 Wiederholungen mit verbesserten Mitteln.

In bezug auf die Diskussion beschränken wir uns vorläufig auf die Besprechung des Verhaltens der Carbonylfrequenz  $\omega$  (CO)  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ . Unter den untersuchten Substanzen nehmen dabei die Säurechloride eine Ausnahmstellung insofern ein, als bei ihnen häufig eine Verdopplung der CO-Frequenz eintritt. Dies wurde z. B. an Propionyl-, Isobuttersäure- und Trimethyllessigsäurechlorid beobachtet (KOHLEBAUM-PONGRATZ<sup>4</sup>), ferner an Trichlorazetylchlorid (CHENG<sup>7</sup>), an Krotonsäurechlorid (noch nicht veröffentlicht) und endlich hier an Benzoylchlorid und Zimtsäurechlorid. Die Verdopplung im Benzoylchlorid wurde bereits von THATTE-GANESAN (Literatur siehe Anhang) vermerkt, jedoch *nicht* gefunden von MATSUNO-HAN. Eine Revision unserer eigenen Beobachtungen vom Jahre 1929 ergab, daß auch dort schon die zweite CO-Linie im Streuspektrum vorhanden war, aber unrichtigerweise als eine von Hg $\gamma$  erregte Linie gedeutet wurde. Eine solche Auslegung ist, wie wir heute auf Grund unserer größeren Erfahrung und auf Grund von Versuchen mit verschiedenen Expositionszeiten mit Sicherheit sagen können, mit Rücksicht auf die auftretenden Intensitätsverhältnisse unzulässig.

Eine Erklärung für diese Verdopplung der CO-Frequenz wissen wir nicht; wir halten sie für um so erstaunlicher, als im analog gebauten Benzoylbromid nicht das geringste Anzeichen einer solchen Unregelmäßigkeit zu bemerken ist. Um sicher zu sein, daß nicht etwa trotz des richtigen Siedepunktes die Beimischung einer zweiten Substanz die Ursache für die rätselhafte Verdopplung ist, haben wir Benzoylchlorid ein zweites Mal selbst hergestellt. Aus Benzoesäure (reinst) und Phosphortrichlorid erhielten wir ein Präparat, das sich sowohl hinsichtlich des Siedepunktes als auch hinsichtlich von Zahl, Lage und Intensitätsverhältnis der Ramanlinien als mit dem ersten Präparat völlig identisch erwies; auch die nachträgliche Verseifung ergab, wie nicht anders zu erwarten, halogenfreie Benzoesäure.

Das Verhalten der CO-Frequenz in den  $\alpha$ -Toluy-, Benzoyl- und Cinnamoylverbindungen wird durch die in den Spalten II, III, IV der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerte einerseits in Abhängigkeit vom Substituenten X beschrieben, andererseits mit der CO-Frequenz in den Propionylverbindungen (Spalte I, nach noch unveröffentlichten Messungen) verglichen.

Beim Substituenten X ist das Dipolmoment  $\mu$  in  $10^{-18}$  abs. Einh. nach Größe und Vorzeichen, soweit bekannt, angegeben.

In der Zimtsäure wurde keine Karbonylfrequenz beobachtet; sie scheint mit der zur C : C-Bindung gehörigen Linie bei 1628 zusammenzufallen; daher ist die Zahlenangabe in Zeile 1, Spalte IV, unsicher. Bei jeder Frequenz ist in Klammern die subjektiv geschätzte Intensität eingetragen.

Lage und Intensität der Karbonylfrequenz  $\omega$  (CO).

Der Substituent X	I				II				III				IV			
	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$				$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$				$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$				$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$			
Säure . . . . X=OH	1651	(3)	1662	(1)	1647	(3)	[1628?]	(12)	1649	(9)*	1668	(1)	1666	(10)	1670	(15)
Amid . . . . X=NH <sub>2</sub> $\mu = +1.5$	1664	(4)	1682	(12)	1675	(4)	1652	(3)	1653	(10)	1668	(1)	1666	(10)	1670	(15)
Phenylketon . X=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1682	(12)	1675	(4)	1653	(10)	1668	(1)	1666	(10)	1670	(15)	1670	(15)	1670	(15)
Thiosäure . . X=SH $\mu = +0.65$	1707	(2)	1711	(3)	1697	(3)	1678	(12)	1666	(10)	1670	(15)	1670	(15)	1670	(15)
Methylketon . X=CH <sub>3</sub>	1711	(3)	1710	(4)	1705	(2)	1682	(13)	1666	(10)	1670	(15)	1670	(15)	1670	(15)
Aethylketon . X=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> } $\mu = +0.4$	1710	(4)	1722	(3)	1718	(4)	1696	(15)	1670	(15)	1670	(15)	1670	(15)	1670	(15)
Aldehyd . . . X=H	1722	(3)	1731	(3)	1729	(2)	1715	(8)	1706	(6)	1712	(9)	1712	(9)	1712	(9)
Äthylester . . X=OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> } $\mu = -1.2$	1731	(3)	1734	(3)	1732	(3)	1718	(10)	1712	(9)	1712	(9)	1712	(9)	1712	(9)
Methylester . X=OCH <sub>3</sub> } $\mu = -1.5$	1734	(3)	1786	(3)	1797	(3)	1769	(11)	1746	(6)	1746	(6)	1746	(6)	1746	(6)
Chlorid . . . X=Cl	1786	(3)	1818	(1)	1769	(11)	1769	(11)	1746	(6)	1746	(6)	1746	(6)	1746	(6)
Bromid . . . X=Br	1818	(1)			1769	(10)			1769	(10)			1769	(10)		
Mittlere Frequenzerniedrigung . .					$\Delta\omega = -2$				$\Delta\omega = -24$				$\Delta\omega = -32$			

\* N-Dimethyl-Amid! Anhang Nr. 28.

Aus den Zahlen dieser Tabelle läßt sich nun folgendes ablesen:

1. Ist die CO-Gruppe mit einer C : C-Doppelbindung konjugiert wie in den Molekülen der Spalte IV, dann steigt, wie schon mehrfach in der Literatur erwähnt, die *Intensität* der Karbonylfrequenz beträchtlich. Man vergleiche z. B. die geklammerten Zahlenangaben von Spalte I und IV; da die Expositionsverhältnisse möglichst ähnlich gehalten wurden (Ausnahme bei Benzalazetophenon, Zeile 3, Spalte IV), gibt der direkte Vergleich dieser Intensitäten ein zwar grobes, aber brauchbares Urteil über die einschlägigen Verhältnisse.

2. Da der Vergleich der Intensitäten von Spalte III mit Spalte I oder II dieselbe beträchtliche Intensitätszunahme auch in Molekülen der Form  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$  zeigt, so ist daraus zu schließen, daß der Benzolkern C : C-Doppelbindungen enthält (Kekulé-Formel!). Hier ließe sich der Intensitätsvergleich schärfer fassen, indem in Spalte II und III die Intensität der Karbonyl-

frequenz in jedem Molekül auf die Intensität der im selben Spektrum auftretenden Benzollinie um 1600 relationiert und so die Variabilität der Belichtung ausgeschaltet werden kann. Das so erhältliche Zahlenmaterial bestätigt es, daß beim Übergang von Molekülen der Spalte II nach solchen der Spalte III im Mittel eine Intensitätssteigerung der Karbonylfrequenz auf rund das Doppelte eintritt.

3. Der Vergleich der *Frequenzhöhe* von Molekülen der Spalten I und IV zeigt, daß die Konjugation mit einer C : C-Doppelbindung außer der Intensitätssteigerung eine Frequenzerniedrigung bewirkt, die im Mittel, mindestens in den Cinnamoylverbindungen,  $\Delta\omega = -32 \text{ cm}^{-1}$  (letzte Zeile der Tabelle) beträgt.

4. Eine ganz ähnliche, wenn auch etwas geringere Erniedrigung tritt in den Benzoylverbindungen der Spalte III ein; wieder ist daraus zu schließen, daß der Benzolkern, entsprechend der Kekulé-Formel, Doppelbindungen enthält. Zwischenschaltung einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe zwischen Kern und Carbonylgruppe hebt sowohl die Intensitätssteigerung als auch die Frequenzverschiebung nahezu auf. Ob die Zwischenschaltung einer C : C-Doppelbindung (Spalte IV) gleichfalls eine völlige Abschirmung der konstitutiven Beeinflussung bedeutet und ob nicht, wofür manche Erfahrungen sprechen, infolge einer Art „Leitfähigkeit“ der Doppelbindung die stärkere Frequenzerniedrigung in Spalte IV durch eine zusätzliche Fernwirkung des Kernes zustande kommt, bleibe vorläufig dahingestellt.

5. In allen vier Spalten der Tabelle ordnen sich die Frequenzhöhen in eine gleichartige Abhängigkeit vom Substituenten ein; fast ausnahmslos nehmen die Frequenzen von oben nach unten zu, wenn auch nicht um dieselben Beträge. Die so erzielte Reihung der Substituenten nach ihrer die C : O-Bindung verfestigenden Wirkung fällt im wesentlichen zusammen mit ihrer Reihung nach dem Dipolmoment  $\mu$  : Ein bezüglich des Dipolmomentes positiver Substituent lockert, ein negativer verfestigt die Bindung der selbst negativen C : O-Gruppe.

6. Wie die am Phenylpropionsäureester [Anhang:  $\omega(\text{CO}) = 1700$ ] und am Methyloktinoat [BOURGUEL-DAURE<sup>8</sup>  $\omega(\text{CO}) = 1713$ ] gewonnenen Erfahrungen zeigen, hält sich der bindungslockernde Einfluß der ungesättigten C : C-Bindung in derselben Größenordnung wie der der C : C-Bindung.

<sup>8</sup> M. BOURGUEL und P. DAURE, Bull. soc. chim. 47/48, 1930, S. 1349.

7. Ebenso wie die Frequenz der Carbonylgruppe wird auch die Frequenz der Zyangruppe  $C:N$  bei Konjugation mit einer  $C:C$ -Bindung oder als Substituent am Benzolkern *in gleicher Art* erniedrigt. In aliphatischen gesättigten Nitrilen (S. R. E. p. 319 u. 320) hat diese Frequenz den Mittelwert 2250; der Wert wird im Krotonsäurenitril (Hemptinnes 9) auf 2230, im Benzonitril und seinen Homologen (Mitteilung XXXI und XXXIII) im Mittel auf 2225 erniedrigt. Besonders charakteristisch ist folgender Zahlenvergleich:

$H_2C:CH.CH_2.CN$	$\omega = 2259$	$C_6H_5.CH_2.CN$	$\omega = 2252$
$H_2C:CH.CN$	$\omega = 2230$	$C_6H_5.CN$	$\omega = 2224$
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	$-\Delta\omega = 29$		$-\Delta\omega = 28$

Wieder wird man schließen, daß der Benzolkern Doppelbindungen enthält.

### Anhang.

1. *Benzaldehyd*,  $C_6H_5.CO.H$  (Kahlbaum). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kochpunkt bei 760 mm: Kp. 179° (Lit. 178·9—179·2°). Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH, PETRIKALN-HOCHBERG, VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM, PAL-SEN GUPTA (S. R. E. p. 331); LU<sup>10</sup>, ALMASI<sup>11</sup>, SIMONS<sup>12</sup> (Polarisations-Verhältnisse). Pl.-Nr. 1232, mit Filter (m. F.), Expositionszeit  $t = 12$  Stunden; Untergrund (Ugd.) schwach (s.), Streuspektrum (Sp.) stark (st.); Pl.-Nr. 1236: o. F.,  $t = 4\frac{1}{2}$ , Ugd. s. s. st. trotz zweimaligem Wechsel der sich gelb färbenden Substanz. Zahl der verschobenen Streulinien  $n = 43$  (2), davon 2 nicht zugeordnet. Ergebnis der Zuordnung: 520 (5) ( $k, e$ ) bedeutet, daß die um  $520\text{ cm}^{-1}$  verschobene Ramanlinie die relative Intensität 5 besitzt und im Streuspektrum zweimal, nämlich von Hgk und Hge erregt, beobachtet wurde.

$\Delta\nu = 136$  (10  $b$ ) ( $\pm e$ ); 232 (5  $b$ ) ( $e, c$ ); 439 (8) ( $\pm e, c$ ); 613 (8) ( $k, e, c$ ); 646 (4) ( $\pm e, c$ ); 745 (1) ( $e$ ); 828 (6) ( $k, e, c$ ); 999 (15) ( $k, g, f, e$ ); 1022 (4) ( $k, e$ ); 1164 (12) ( $k, i, f, e$ ); 1201 (12) ( $k, i$ ); 1390 (3) ( $k, e$ ); 1456 (3) ( $k, e$ ); 1492 (3) ( $k, e$ ); 1595 (15) ( $k, f, e$ );  $1696 \pm 13$  (15  $b$ ) ( $f, e$ ); 3049 (4?) ( $e$ ).

2. *Azetophenon*,  $C_6H_5.CO.CH_3$ . Ein Kahlbaum'sches Präparat, das nach zweimaliger Destillation den Kp.  $201\cdot5-201\cdot9^\circ$  (Lit. 202°) zeigte, verfärbte sich bei der Aufnahme o. F. sofort gelb; ein ebenso gereinigtes Merck'sches Präparat war wesentlich unempfindlicher und lieferte ein gutes Spektrum. Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH, GANESAN-VENKATESWARAN (S. R. E. p. 322); SIMONS (l. c.) (Polarisation). Pl.-Nr. 1230: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1233: o. F.,  $t = 5\frac{3}{4}$ , zweimaliger Substanzwechsel; Ugd. st., Sp. s. st.;  $n = 60$  (1).

$\Delta\nu = 166$  (10  $b$ ) ( $k, \pm e, c, + b$ ); 365 (3) ( $e, c$ ); 468 (1) ( $f, e, c$ ); 590 (2)

<sup>9</sup> M. DE HEMPTINNES und W. H. MARTIN, Ann. de Bruxelles, 53, 1933, S. 215.

<sup>10</sup> S. S. LU, Science Rep. Nat. Tsing Hua Univ. (A), 1, 1931, S. 25.

<sup>11</sup> F. ALMASI, J. chim. phys. 30, 1933, S. 713.

<sup>12</sup> L. SIMONS, Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math. VI, Nr. 13, 1932.

( $k, e, c$ ); 617 (5) ( $k, i, e, c$ ); 730 (6) ( $k, i, f, e, c$ ); 760 (1) ( $k, e$ ); 850 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 950 (3b) ( $k, e$ ); 998 (15) ( $k, g, e$ ); 1024 (5) ( $k, i, e$ ); 1073 (6) ( $k, e$ ); 1158 (4) ( $k, e$ ); 1182 (2) ( $k, e$ ); 1265 (7) ( $k, e$ ); 1309 (0) ( $k, e$ ); 1360 (00) ( $k, e$ ); 1428 (1) ( $e$ ); 1450 (1) ( $k, e$ ); 1594 (15b) ( $k, g, f, e$ ); 1678  $\pm$  10 (12b) ( $e$ ); 2922 (3b) ( $k, e$ ); 2970 (00) ( $e$ ); 3068 (8b) ( $k, i, e$ ); 3195 (2) ( $k$ ).

Gegenüber den bisherigen Aufnahmen ergaben sich viel mehr Einzelheiten (25 Ramanlinien gegenüber 10 bzw. 15).

3. *Athylphenylketon*,  $C_6H_5.CO.C_2H_5$  (Fraenkel-Landau); zweimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>15,5</sub> 96·4—96·6°, Kp. 215·6° (Lit. 215·0°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1256: m. F.,  $t=12$ ; Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 1257: o. F.,  $t=7$ , leichte Gelbfärbung, Spektrum im Blau wegen Fluoreszenz fast unbrauchbar, im Violett gut und sehr stark;  $n=62$ .

$\Delta\nu=160$  (10) ( $+k, \pm e, c, +b$ ); 338 (5) ( $k, i, \pm e, g, c$ ); 477 (1) ( $k, f, e$ ); 616 (7) ( $k, i, f, e, c$ ); 700 (1) ( $k, e$ ); 749 (7) ( $k, e, c$ ); 847 (1) ( $k, e, c$ ); 950 (3) ( $k, e$ ); 1002 (15) ( $k, e$ ); 1028 (7) ( $k, e$ ); 1082 (7) ( $k, i, e$ ); 1156 (6) ( $k, e$ ); 1181 (3) ( $k, i, e$ ); 1216 (12) ( $k, e$ ); 1414 (1) ( $k, e$ ); 1450 (2) ( $k, e$ ); 1486 (1) ( $k, e$ ); 1594 (20b) ( $k, f, e$ ); 1682  $\pm$  13 $1/2$  (13b) ( $f, e$ ); 2886 (3) ( $k, e$ ); 2929 (3) ( $k, e$ ); 2982 (0) ( $k?, e$ ); 3060 (5) ( $p, k, e$ ).

4.  *$\omega$ -Chlorazetophenon*,  $C_6H_5.CO.CH_2.Cl$  (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>10</sub> 120·0—120·2°, Fp. 56·5 bis 56·8° (Lit. Kp.<sub>14</sub> 139—141°, Fp. 58—59°). In dicker Schichte schwach gelb; bei Belichtung o. F. schon visuell fluoreszent, daher entfällt die Aufnahme o. F. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1347: m. F.,  $t=8$ , Aufnahmetemperatur  $\vartheta=70^\circ$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n=24$ .

$\Delta\nu=170$  (3) ( $\pm e$ ); 246 (2) ( $\pm e$ ); 308 (1) ( $e$ ); 396 (0) ( $e$ ); 468 (0) ( $e$ ); 613 (4) ( $f, e, c$ ); 643 (2) ( $e$ ); 787 (4b) ( $f, e, c$ ); 995 (8) ( $f, e$ ); 1023 (1) ( $e$ ); 1133 (3) ( $e$ ); 1155 (3) ( $e$ ); 1202 (4) ( $e$ ); 1239 (0) ( $e$ ); 1591 (9) ( $e$ ); 1689  $\pm$  10 (6b) ( $e$ ); 3065 (1) ( $e?$ ).

5. *Benzoylchlorid*,  $C_6H_5.CO.Cl$  (Kahlbaum); einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>9,5</sub> 74·0—74·2°, Kp. 197·1—197·6° (Lit. 198°). Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH (S.R.E. p. 329); THATTE-GANESAN<sup>13</sup>, MATSUNO-HAN<sup>14</sup>, SIMMONS (l. c.) (Polarisation). Pl.-Nr. 1321: m. F.,  $t=12$ ; Pl.-Nr. 1328: m. F.,  $t=2$ ; Pl.-Nr. 1322: o. F.,  $t=6$ ; Ugd. m., Sp. s. s. st.;  $n=77$  (2).

$\Delta\nu=164$  (10b) ( $+k, i, \pm e, c, +b$ ); 190 (4) ( $e$ ); 316 (9) ( $\pm k, f, \pm e, c$ ); 421 (6b) ( $k, f, \pm e, c$ ); 506 (9) ( $k, i, \pm f, \pm e, c$ ); 613 (9) ( $k, i, f, \pm e, c$ ); 668 (10) ( $k, -i, \pm e, c$ ); 776 (3) ( $k, f, e$ ); 868 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 999 (15) ( $k, f, e$ ); 1027 (5) ( $k, e$ ); 1170 (11b) ( $k, i, g, f, e$ ); 1204 (10b) ( $k, i, e$ ); 1317 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1448 (3) ( $k, f, e$ ); 1488 (4b) ( $k, e$ ); 1593 (20b) ( $k, f, e$ ); 1727  $\pm$  9 $1/2$  (7b) ( $f, e$ ); 1768  $\pm$  8 (11b) ( $e$ ); 2610 (3b) ( $k$ ); 2649 (2b) ( $k$ ); 3012 (1b) ( $k, e$ ); 3074 (11b) ( $q, p, o, k, i, e$ ).

Gegenüber den bisherigen Beobachtungen enthält unser (überexponiertes) Spektrum um 8 Ramanlinien mehr. In Tabelle 40 unserer IV. Mitteilung<sup>15</sup>

<sup>13</sup> V. N. THATTE und A. S. GANESAN, Phil. Mag. 12, 1931, S. 823.

<sup>14</sup> KICHIMATSU MATSUNO und KWAN HAN, Bull. Chem. Soc. Japan 9, 1934, S. 88.

<sup>15</sup> A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Monatsh. Chem. 54, 1929, S. 282, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 607.

ist ein Irrtum unterlaufen; an Stelle des richtigen Wertes  $\omega$  (CO) = 1770 ist 1744 angegeben. Derselbe Schreibfehler wurde in das Buch S. R. E. übernommen. Vergleiche bezüglich dieser Substanz den Text.

6. *Benzoylbromid*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot Br$ . Herstellung aus Benzoesäure (Merck), rotem Phosphor und Brom in molaren Mengen. Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>13</sub> 90—92°, Kp. 215·6 bis 216·6° (Lit. 217—220°, 218—219°). Bisherige Beobachtungen; keine. Pl.-Nr. 1189: m. F.,  $t = 12$ ; Pl.-Nr. 1190: o. F.,  $t = 5$ ; Ugd. st., Sp. s. st.;  $n = 79$  (2).

$\Delta\nu = 120$  (10) ( $\pm k, i, e, c$ ); 148 (5) ( $+k, e$ ); 171 (10) ( $k, \pm e, c$ ); 262 (15b) ( $\pm k, i, \pm f, \pm e, c, + a$ ); 345 (6) ( $k, i, \pm e, c$ ); 482 (6b) ( $k, \pm e, c$ ); 614 (7) ( $k, i, f, \pm e, c$ ); 656 (9) ( $k, \pm e, c$ ); 770 (2) ( $k, f, e$ ); 844 (3) ( $k, e$ ); 998 (12) ( $k, g, f, e$ ); 1026 (4) ( $k, e$ ); 1167 (12) ( $k, i, g, f, \pm e$ ); 1193 (8) ( $k, i, e$ ); 1271 (2) ( $k, e$ ); 1316 (0) ( $k, e$ ); 1449 (2) ( $k, f, e$ ); 1598 (15b) ( $k, g, f, e$ ); 1769  $\pm 12\frac{1}{2}$  (10b) ( $g, f, e$ ); 3069 (6b) ( $g, p, k, i, e$ ).

7. *Benzamid*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$  (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei 12 mm (Bad 215°), einmal aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Fp. 126·6—126·8° (Lit. 127°, 130°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1209: m. F.,  $t = 13$ ,  $\vartheta = 142^\circ$ ; Ugd. s. st., Sp. st.;  $n = 16$ .

$\Delta\nu = 166$  (7b) ( $\pm e$ ); 380 (4) ( $\pm e$ ); 548 (0) ( $e$ ); 616 (6) ( $\pm e$ ); 757 (5b) ( $e$ ); 796 (2) ( $e$ ); 998 (9) ( $e$ ); 1025 (3) ( $e$ ); 1128 (3b) ( $e$ ); 1160 (1) ( $e$ ); 1373 (4b) ( $e$ ); 1600 (9b) ( $e$ ); 1652  $\pm 8$  (3b) ( $e$ ).

8. *Benzophenon*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Kahlbaum). Einmalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck. Kp. 305·0—305·2° (Lit. 306°). Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH, KRISHNAMURTI (S. R. E. p. 332). Pl.-Nr. 1323: m. F.,  $t = 10$ ,  $\vartheta = 76^\circ$ ; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1324: o. F.,  $t = 4$ ,  $\vartheta = 76^\circ$ ; Ugd. s. s. st., Sp. s. st.;  $n = 55$ .

$\Delta\nu = 148$  (9b) ( $\pm e$ ); 219 (10) ( $\pm e, c$ ); 286 (4) ( $\pm e, c$ ); 403 (4) ( $\pm e, c$ ); 564 (6) ( $f, \pm e, c$ ); 615 (7) ( $k, \pm e, c$ ); 716 (6) ( $k, f, e, c$ ); 761 (5) ( $k, e, c$ ); 805 (1) ( $k, e$ ); 848 (3b) ( $k, e$ ); 999 (15) ( $k, i, g, f, e$ ); 1026 (6) ( $k, e$ ); 1149 (10b) ( $k, i, f, e$ ); 1276 (5) ( $k, e$ ); 1313 (2) ( $e$ ); 1377 (1) ( $e$ ); 1448 (3) ( $k, e$ ); 1488 (3b) ( $k, e$ ); 1593 (12b) ( $k, f, e$ ); 1653  $\pm 11$  (10b) ( $e$ ); 3063 (6b) ( $e?$ ). Um 9 Ramanlinien mehr als in den früheren Beobachtungen.

9. *Thiobenzoesäure*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot SH$ . Herstellung aus Benzoylchlorid und alkoholischer Schwefelwasserstofflösung (Кум, B. 32, 3533, Anm.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck, davon einmal im Hochvakuum. Kp.<sub>11—12</sub> 98·0—98·6°, Kp.<sub>0·05</sub> 61·0—61·3°. Die Substanz ist tief gelb gefärbt. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1223: m. F.,  $t = 10$ . Die Substanz absorbiert bis zur Hgd-Linie, nur Hge wirkt erregend. Daher Pl.-Nr. 1297: mit Rapid-Filter-Grün-Lösung zur Abfiltration der Hg-Linien jenseits der Hgc-Linie, rotempfindliche Agfa-Superpan-Platte,  $t = 21$ . Die Benzolkernfrequenz  $\omega = 1000$  wird von den nicht ganz unterdrückten Hga, Hgb-Linien verdeckt. Beide Aufnahmen ergaben:

$\Delta\nu = 169$  (7), 354 (0), 420 (3), 453 (2), 497 (8), 608 (5), 777 ( $\frac{1}{2}$ ), 880 (0), ... verdecktes Bereich ... 1172 (1), 1213 (4), 1397 (0), 1607 (6), 1676 (3b), 2591 (3), 3076 (00).

10. *Phenylzetaldehyd*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot H$  (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem Druck, zweimalige Fraktionierung bei vermindertem Druck. Kp.<sub>12</sub> 80·0—80·4°, Kp. 193·8—194·4° (Lit. Kp.<sub>12</sub> 81—82°,

Kp. 193—194°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1316: m. F.,  $t=12$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n=39$ .

$\Delta\nu=156$  (8b) ( $\pm e, c$ ); 251 (3) ( $\pm e, c$ ); 282 (1) ( $\pm e$ ); 427 (1b) ( $g, e, c$ ); 489 (2b) ( $e, c, +a$ ); 615 (6) ( $f, e, c$ ); 751 (6) ( $g, f, e, c$ ); 838 (3b) ( $e, c$ ); 996 (15) ( $g, f, e$ ); 1026 (6) ( $e$ ); 1153 (4) ( $e$ ); 1189 (7b) ( $e$ ); 1269 (3b) ( $e$ ); 1310 (3b) ( $e$ ); 1384 (4b) ( $e$ ); 1584 (4) ( $e$ ); 1591 (7) ( $e$ );  $1718 \pm 6\frac{1}{2}$  (4b) ( $e$ ); 2911 (0?) ( $e$ ); 2983 (0?) ( $e$ ); 3051 (4?) ( $e$ ).

11. *Methylbenzylketon*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (Fraenkel-Landau). Zweimalige Vakuumdestillation. Kp.<sub>-2</sub> 103·0—103·2°, Kp. 214·7—215·3° (Lit. 214—215°, 210—212°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1281: m. F.,  $t=8$ ; Ugd. s., Sp. m.; wegen Fluoreszenz keine Aufnahme o. F.;  $n=23$ .

$\Delta\nu=242$  (1b) ( $e$ ); 319 (0) ( $e$ ); 459 (0) ( $e$ ); 531 (1b) ( $e$ ); 616 (4) ( $e, c$ ); 734 (3) ( $e, c$ ); 783 (2) ( $e, c$ ); 816 (2) ( $e$ ); 896 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 997 (8) ( $f, e$ ); 1024 (3) ( $e$ ); 1154 (3) ( $e$ ); 1192 (3b) ( $e$ ); 1319 (1) ( $e$ ); 1417 (3b) ( $e$ ); 1597 (6) ( $e$ );  $1697 \pm 10$  (3b) ( $e$ ); 2921 (2) ( $e$ ); 3055 (4) ( $e?$ ).

12. *Äthylbenzylketon*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$  (Fraenkel-Landau); dreimalige Destillation, davon zweimal im Vakuum. Kp. 225—226° (Lit. 230·4—231·4°); Schwach gelbe Färbung; bei Bestrahlung mit violetterem Licht starke Fluoreszenz. Daher nur Pl.-Nr. 1353: m. F.,  $t=12$ ; Ugd. s., Sp. m.;  $n=34$ .

$\Delta\nu=222$  (3b) ( $\pm e, c$ ); 257 (1) ( $e$ ); 328 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 448 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 469 (1) ( $e, c$ ); 616 (3) ( $g, e, c$ ); 738 (3) ( $e, c$ ); 801 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 835 (3) ( $e$ ); 1001 (8) ( $e$ ); 1029 (3) ( $e$ ); 1106 (1) ( $e$ ); 1152 (2) ( $e$ ); 1189 (3b) ( $e$ ); 1299 (1b) ( $f, e$ ); 1412 (2) ( $e$ ); 1449 (2) ( $e$ ); 1491 (0) ( $e$ ); 1580 (1) ( $e$ ); 1599 (5) ( $e$ );  $1705 \pm 6\frac{1}{2}$  (2) ( $e$ ); 2909 (1) ( $e$ ); 2943 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 2981 (0) ( $e$ ); 3055 (3) ( $e?$ ).

13. *Phenyllessigsäure*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$  (Kahlbaum). Zweimalige Vakuumdestillation. Fp. 76·6—76·7° (Lit. 76·71°) Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1317: m. F.,  $t=12$ ; Pl.-Nr. 1318: m. F.,  $t=6\frac{3}{4}$ ; einmaliger Substanzwechsel,  $\vartheta=84^\circ$ ; Ugd. st., Sp. st.;  $n=23$ .

$\Delta\nu=245$  (3b) ( $\pm e, c$ ); 470 (2) ( $e, c$ ); 616 (4) ( $e, c$ ); 751 (4) ( $e, c$ ); 845 (4) ( $e, c$ ); 893 (1b) ( $e$ ); 998 (10) ( $f, e$ ); 1029 (4) ( $e$ ); 1161 (1) ( $e$ ); 1188 (4) ( $e$ ); 1400 (1b) ( $e$ ); 1593 (6b) ( $e$ );  $1662 \pm 7\frac{1}{2}$  (1b) ( $e$ ); 2924 (1) ( $e$ ); 2995 (0) ( $e$ ); 3051 (4?) ( $e$ ).

14. *Phenyllessigsäuremethylester*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OCH_3$ . Darstellung aus der Säure (Kahlbaum), Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Einmalige Destillation bei herrschendem, viermalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>-10</sub> 99°, Kp. 218·4—218·5° (Lit. 220°). Bisherige Beobachtungen: MATSUNO-HAN (l. c.). Pl.-Nr. 1303: m. F.,  $t=11$ ; Ugd. s.; Pl.-Nr 1299: o. F.,  $t=8$ ; Ugd. st.;  $n=64$ .

$\Delta\nu=174$  (3) ( $\pm e, c$ ); 235 (6b) ( $k, e, c$ ); 377 (2) ( $e, c$ ); 470 (3) ( $k, f, e, c$ ); 524 (2) ( $k, e, c$ ); 616 (4) ( $k, e, c$ ); 635 (2) ( $k, f, e$ ); 764 (5) ( $k, i, f, e, c$ ); 828 (4) ( $k, e$ ); 848 (3) ( $k, e$ ); 883 (3) ( $k, e$ ); 1002 (15) ( $k, f, e$ ); 1031 (6) ( $k, i, e$ ); 1155 (4) ( $k, i, f, e$ ); 1190 (5b) ( $k, e$ ); 1304 (0) ( $k, e$ ); 1434 (3sb) ( $k, g, e$ ); 1461 (3?) ( $k$ ); 1588 (4?) ( $e$ ); 1602 (6b) ( $k, e$ );  $1732 \pm 6$  (3b) ( $e$ ); 2839 (2) ( $k$ ); 2952 (2b) ( $g, p, k, e$ ); 3069 (8b) ( $g, p, k, i, e$ ).

Zwischen unserem Befund und dem von MATSUNO-HAN bestehen nicht unerhebliche Unterschiede.

15. *Phenyllessigsäureäthylester*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$  (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck. Kp. 227·1—228·2° (Lit. 227·1—227·6°). Bisherige Beobach-

tungen: MATSUNO-HAN (l. c.). Pl.-Nr. 1348: m. F.,  $t = 12$ ; Pl.-Nr. 1349: o. F.,  $t = 8$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n = 67$ .

$\Delta\nu = 182$  (2) (e); 240 (4b) (e, c); 307 (1) (e); 333 ( $1/2$ ) (e); 470 (2) (e, c); 527 (1) (k, e, c); 618 (4) (k, e, c, +b); 633 (1) (e); 761 (3) (k, i, f, e, c); 840 (3b) (k, e); 870 (3) (k, e); 1001 (9) (k, g, f, e); 1029 (5) (k, i, e); 1117 (1b) (k, e); 1156 (2) (k, i, e); 1193 (3) (k, i, e); 1296 ( $1/2$ ) (k, e); 1450 (3) (k, e); 1586 (3) (k, e); 1604 (5) (k, e);  $1729 \pm 6$  (2b) (f, e); 2871 (2) (k, e); 2930 (8b) (g, k, e); 2974 (7b) (g, p, k, i, e); 3040 (4) (k); 3062 (9) (g, p, o, k, i, e).

Wieder stellen wir merkliche Unterschiede gegenüber den Beobachtungen von MATSUNO-HAN fest, insbesondere bei den Frequenzen unter  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

16. *Phenylpropionsäureäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ . Hergestellt aus der Säure, absol. Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Die Fraktion Kp.  $244 \cdot 4$ — $247 \cdot 1^\circ$  (Lit.  $247$ — $248^\circ$ ) wird noch zweimal bei vermindertem Druck fraktioniert. Kp.<sub>15</sub>  $122 \cdot 6$ — $123 \cdot 0^\circ$ . Bisherige Beobachtungen: MATSUNO-HAN (l. c.). Pl.-Nr. 542: m. F.,  $t = 15$ ; Pl.-Nr. 543: o. F.,  $t = 8\frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n = 44$ .

$\Delta\nu = 374$  ( $1/2$  b) (e, c); 618 (4) (k, f, e, c); 766 (3b) (k, e, c); 861 (3b) (k, e); 1002 (10) (k, g, f, e); 1030 (4) (k, e); 1102 (2b) (k, e); 1153 (3) (k, e); 1196 (5) (k, e); 1448, (4b) (k, f, e); 1583 (2) (k, e); 1602 (6) (k, f, e); 1726 (3b) (e); 2926 (6b) (g, o, k, i, e); 2972 (5) (g, k, i, e); 3056 (6b) (p, o, k, e).

17. *Phenylessigsäurechlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$  (Fraenkel-Landau). Zweimal im Vakuum fraktioniert. Kp.<sub>12</sub>  $95 \cdot 4$ — $95 \cdot 5^\circ$  (Lit. Kp.<sub>12</sub>  $95 \cdot 4$ — $95 \cdot 8^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1311: m. F.,  $t = 11$ ; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1312: o. F.,  $t = 5$ ; wegen zu starken Untergrundes nur im Violett brauchbar;  $n = 60$  (2).

$\Delta\nu = 216$  (5) ( $\pm e, c$ ); 249 (4b) (k, f,  $\pm e, c$ ); 432 (12) (k, g,  $\pm f, \pm e, c, + a$ ); 479 (5) (k, e, c); 559 (2) (k, e, c); 593 (3) (k, e, c); 625 (5) (k, e); 691 (3) (k, e); 712 (3) (k, f, e); 766 (2b) (k, e, c); 832 (7b) (k, e, c); 1002 (15) (k, g, f, e); 1027 (6) (k, f, e); 1158 (3) (k, e); 1194 (7b) (k, e); 1316 (2) (e); 1397 (2) (e); 1490 (0?) (e); 1586 (4) (e); 1600 (8) (e);  $1797 \pm 5$  (3b) (e); 2926 (0b) (e); 3052 (4b) (e).

18. *Benzylphenylketon (Desoxybenzoin)*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Fraenkel-Landau). Dreimalige Vakuumdestillation. Fp.  $59 \cdot 0$ — $59 \cdot 4^\circ$  (Lit.  $60^\circ$ ). Die Schmelze ist in dicker Schichte schwach gelb. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1351: m. F.,  $t = 8$ ,  $\vartheta = 70^\circ$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 31$ .

$\Delta\nu = 162$  (3b) ( $\pm e, c$ ); 236 (3) (e, c, +b); 394 (0) (e, c); 526 ( $1/2$ ) (e); 616 (4) (e, c); 692 ( $1/2$ ) (e); 722 (1) (e); 838 (4) (f, e, c); 998 (8) (g, f, e); 1025 (3) (e); 1150 (3) (f, e); 1188 (4b) (e); 1260 (1) (e); 1326 (1) (e); 1429 (0) (e); 1484 (1) (e); 1591 (7) (e);  $1675 \pm 8$  (4b) (e); 2945 (00) (e); 3058 (3b?) (e).

19. *Zimtaldehyd*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$  (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>9,5</sub>  $118 \cdot 0$ — $118 \cdot 2^\circ$  (Lit. Kp.<sub>8</sub>  $112^\circ$ , Kp.<sub>15</sub>  $126 \cdot 5$ — $127 \cdot 0^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM (S. R. E. p. 326). Pl.-Nr. 1356: m. F.,  $t = 8$ ; Pl.-Nr. 1359: m. F.,  $t = 2$ , halbe Spaltbreite; Pl.-Nr. 1360: o. F.,  $t = 2$ ; Ugd. s. s.; Sp. s. s. st. Absorption im Violett;  $n = 40$ .

$\Delta\nu = 174$  (2) (e, c); 315 (4b) (f, e, c); 399 (1) (f, e, c); 492 (2) (e); 580 (2) (e); 602 (7) (f, e); 615 (8) (e, c); 687 ( $1/2$ ) (e); 847 (6) (g, f, e, c); 972 (3) (e); 995 (10) (g, f, e); 1026 (3) (e); 1067 (3) (e); 1121 (10b) (e); 1155 (2) (e); 1176 (8) (e); 1195 (5) (e); 1244 (12b) (e); 1301 (3) (e); 1326 (7) (e); 1387 (8) (e); 1446 (4) (e); 1490 (5) (e); 1592 (15) (f, e); 1624 (20b) (f, e);  $1670 \pm 16\frac{1}{2}$  (15b) (e).

Unser Ergebnis unterscheidet sich nicht unbeträchtlich von dem der früheren Autoren.

20. *Benzalazeton*,  $C_6H_5.HC=CH.CO.CH_3$  (Fraenkel-Landau). Zweimalige Vakuumdestillation. Kp.<sub>25</sub> 151–153°, F. P. 41–42° (Lit. Kp.<sub>10</sub> 129·6 bis 129·9°, F. P. 41°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1365: m. F.,  $t=8$ ; Pl.-Nr. 1366: m. F.,  $t=4$ , mit  $\frac{2}{3}$  Spaltbreite,  $\vartheta=50^\circ$ ; Ugd. s. s., Sp. s. st.;  $n=36$ .

$\Delta\nu=163$  (1) (e); 235 (1b) (e, c); 264 (3b) (e, c); 397 (1) (e, c); 553 (2) (g, e, c); 615 (5) (e, c); 690 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 741 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 844 (5) (f, e); 902 (4) (e); 967 (6) (e); 999 (12) (e); 1025 (3) (e); 1157 (5) (e); 1178 (10) (e); 1252 (9) (e); 1301 (6) (e); 1330 (6) (e); 1448 (6) (f, e); 1492 (6) (e); 1598 (18b) (f, e); 1624 (20) (f, e);  $1666 \pm 9$  (10b) (e); 2920 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 3049 (3?) (e).

21. *Zimtsäure*,  $C_6H_5.HC=CH.CO.OH$  (Merk). Fünfmalige Destillation bei vermindertem Druck. F. P. 132·6–132·8° (Lit. F. P. 133°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1379: m. F.,  $\vartheta=144^\circ$ . Ugd. st., Sp. s. st.;  $n=23$ .

$\Delta\nu=169$  (1) ( $\pm e$ ); 286 (0) ( $\pm e$ ); 579 (2) (e); 613 (2) (e, c); 675 (1) (e); 713 (0) (e); 747 (0) (e); 866 (1) (e); 966 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 998 (6) (e); 1108 (0) (e); 1154 (1) (e); 1178 (4) (e); 1198 (7) (e); 1259 (4) (e); 1440 (0) (e); 1495 (1) (e); 1594 (9) (f, e); 1628 (10b) (e); 3049 (4?) (e).

22. *Zimtsäuremethylester*,  $C_6H_5.HC=CH.CO.OCH_3$  (Kahlbaum). Zweimalige Vakuumdestillation. Kp.<sub>15</sub> 129·8–130·0°, F. P. 35° (Lit. Kp.<sub>10</sub> 126·8°, F. P. 33·4°, 36°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1361: m. F.,  $t=8$ ; Pl.-Nr. 1362: m. F.,  $t=2$ , halbe Spaltbreite; Pl.-Nr. 1363: o. F.,  $t=5$ ,  $\vartheta=40^\circ$ . Ugd. m., Sp. s. s. st.;  $n=82$ .

$\Delta\nu=217$  (4b) (i,  $\pm e$ , c); 274 (1) (i,  $\pm e$ ); 357 (1) (e, c); 402 (1) (e, c); 576 (3) (k, i, e, c); 616 (6) (k, e, c); 710 (6) (k, i, e, c); 771 (2) (k, f, g, e, c); 837 (4) (k, e); 862 (5) (k, e); 938 (3) (k, e); 977 (3) (k, e); 998 (10) (k, e); 1028 (1) (k, e); 1165 (4) (k, i, f, e); 1181 (8) (k, i, f, e); 1201 (5) (k, i, g, e); 1268 (3) (k, e); 1311 (4) (k, e); 1336 (3) (k, e); 1447 (5) (k, f, e); 1495 (5) (k, e); 1578 (6) (k, e); 1598 (14) (k, f, e); 1634 (20b) (k, e);  $1712 \pm 10\cdot5$  (9b) (e); 2836 (1) (k); 2880 (1) (p, k, e); 2956 (5) (q, p, k, i, e); 3037 (5b) (q, p, k, e).

23. *Zimtsäureäthylester*,  $C_6H_5.HC=CH.CO.OC_2H_5$  (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck. Kp. 270·0–270·2° (Lit. 271°). In dicker Schichte schwach gelb. Bisherige Beobachtungen: MATSUNO-HAN (l. c.). Pl.-Nr. 505: m. F.,  $t=7$ ; Pl.-Nr. 507: o. F.,  $t=5$ ; Ugd. m. st.; Sp. st.;  $n=48$ .

$\Delta\nu=582$  (1) (k, e, c); 616 (3) (k, e, c); 718 (2) (k, e); 846 (2) (k, f, e); 865 (2) (k, e); 1004 (10) (k,  $\pm e$ ); 1030 (2) (k, e); 1163 (3) (k, i, e); 1185 (10) (k, i, e); 1201 (12) (k, i, e); 1264 (4b) (k, e); 1303 (3) (k, e); 1324 (1) (e); 1446 (4) (k, f, e); 1496 (4) (k, e); 1595 (15b) (k, f, e); 1631 (20b) (k, e);  $1706 \pm 7\frac{1}{2}$  (6b) (e); 2934 (1) (q, e); 2980 (1b) (q, e); 3055 (3?) (o, e).

24. *Zimtsäurechlorid*,  $C_6H_5.HC=CH.CO.Cl$ . Herstellung aus Zimtsäure und Thionylchlorid. Dreimalige Vakuumdestillation; Kp.<sub>10</sub> 127·3–127·6°, F. P. 34° (Lit. F. P. 35°). In dicker Schichte gelb. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1372: m. F.,  $t=7$ ; Pl.-Nr. 1373: m. F.,  $t=1\frac{1}{2}$ ,  $\vartheta=40^\circ$ . Ugd. m., Sp. s. st.;  $n=42$ .

$\Delta\nu=164$  (1) ( $\pm e$ ); 238 (3) ( $\pm e$ ); 277 (3b) ( $\pm e$ ); 400 (1) (e); 434 (5b) ( $\pm e$ , c); 459 (3) (e); 562 (5) (f, e, c); 607 (8) (e, c); 747 (1) (f, e); 853 (3) (f, e, c); 875 (1) (e); 967 (3) (e); 998 (10) (f, e); 1025 (4) (e); 1112 (7b) (e); 1158 (2) (e);

1179 (9) (e); 1203 (7) (e); 1265 (12) (e); 1295 (5) (e); 1329 (6) (e); 1387 (6) (e); 1446 (5) (e); 1491 (5) (e); 1597 (20) (f, e); 1620 (20) (f, e);  $1727 \pm 8\frac{1}{2}$  (9) (e);  $1746 \pm 9$  (9b) (e).

25. *Benzalazetophenon*,  $C_6H_5.HC=CH.CO.C_6H_5$ . Herstellung (B. 29, 1492) aus Benzaldehyd, Azetophenon und Natriumhydroxyd in Alkohol. Zweimal aus Alkohol umkristallisiert, zweimal bei vermindertem Druck destilliert. F. P.  $55 \cdot 2 - 55 \cdot 4^\circ$  (Lit.  $58^\circ$ ). Gelb. Bisherige Beobachtungen: keine. Rotempfindliche Superpanplatte Nr. 1378: m. F.,  $t = 13$ ,  $\vartheta = 60^\circ$ ;  $n = 18$ .

$\Delta v = 220$  (1) (c); 403 (1) (c); 528 (2) (c); 608 (2) (c); 790 (1) (c); 1004 (6) (a, b); 1116 (5) (c); 1182 (3) (c); 1208 (4) (c); 1288 (3) (c); 1456 (2) (c); 1503 (1) (c); 1588 (6) (c); 1613 (15b) (f, e, c); 1668 (1) (c); 3053 (3?) (e).

26. *Phenylpropionsäure*,  $C_6H_5.C \equiv C.CO.OH$ . Herstellung durch Verseifen (4 g Ester, 6 g KOH,  $34 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 10 \text{ cm}^3$  Alkohol) des mehrfach destillierten Esters (vgl. Nr. 27); die Lösung des Kaliumsalzes wurde mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt. F. P. (Zersetzung)  $135 \cdot 2 - 135 \cdot 6^\circ$  (Lit. F. P.  $136^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Aufnahmen erfolgten an Chloroform-, bzw. Ätherlösungen auf Pl.-Nr. 518: m. F.,  $t = 9$  und Pl.-Nr. 534: m. F.,  $t = 17$ ; Ugd. m. bis st., Sp. st.; nach Abzug der zu den Lösungsmitteln gehörigen Linien ergibt sich:

$\Delta v = 371$  (3b), 535 (3), 586 (1b), 621 (1), 756 (1b), 1000 (7), 1136 (0?), 1165 (6b), 1190 (6b), 1484 (2), 1591 (10b), 2226 (10b, doppelt), 3046 (4?).

27. *Phenylpropionsäurediäthylester*,  $C_6H_5.C \equiv C.CO.OC_2H_5$ . Herstellung durch Verestern von Phenylpropionsäure (aus  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrompropionsäure mit alkoholischem Kali; stets mußte die nach einer Operation gebildete Säure ein zweites Mal der Behandlung mit alkoholischem Kali unterworfen werden, um sie vollkommen halogenfrei zu gewinnen). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>13</sub>  $139 \cdot 8 - 140 \cdot 1^\circ$  (Lit. Kp.<sub>13</sub>  $139 \cdot 8 - 140 \cdot 6^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 513, 516, 517, 519, alle m. F.,  $t = 7$  bis 12; Ugd. s., Sp. st.;  $n = 36$ .

$\Delta v = 367$  (2b) ( $\pm e, c$ ); 535 (3) (e, c); 555 (3) (e, c); 620 (2) (e, c); 757 (3b) (e, c); 862 (3) (f, e, c); 999 (10) (g, f, e); 1024 (2) (e); 1175 (8) (g, f, e); 1191 (6) (e); 1281 (2) (e); 1444 (2) (f, e); 1489 (3) (e); 1594 (10) (f, e); 1700 (5) (f, e); 2206 (8) (f, e); 2236 (6) (e); 2934 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 2957 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 3064 (2b?) (e).

28. *N-Dimethylzimtsäureamid*,  $C_6H_5.HC=CH.CO.N(CH_3)_2$ . Herstellung aus Zimtsäurechlorid, salzsaurem Dimethylamin, konzentrierter Kalilauge (STAUDINGER und KON, A. 384, 119). Reinigung durch dreimaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser und einmalige Destillation im Vakuum. F. P.  $98 \cdot 4^\circ$  (Lit.  $96^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1396: m. F.,  $t = 4\frac{3}{4}$ ,  $\vartheta = 105^\circ$ ; Ugd. m., Sp. s. st.;  $n = 22$ .

$\Delta v = 401$  (0) (e); 433 (0) (e); 618 (2) (e); 637 (2) (e); 850 (1) (f, e); 878 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 972 (3) (e); 998 (6) (e); 1026 (1) (e); 1133 (5b) (e); 1176 (6) (e); 1193 (6) (e); 1262 (5) (e); 1303 (4b) (e); 1390 (2b) (f, e); 1444 (4b) (e); 1488 (1) (e);  $1605$  (15b) (e, f);  $1649 \pm 7$  (9b) (e); 3048 (2) (e?).