

## Studien zum Ramaneffekt

### XXXVI.<sup>1</sup> 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 Technischen Hochschule in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1934)

In Fortsetzung unserer Untersuchung der Schwingungsspektren mehrfach substituierter Benzole<sup>2, 3, 4, 5</sup> berichten wir im folgenden über die Ramanaufnahmen an: Trimethylbenzol (Stellung 1, 2, 3; 1, 2, 4; 1, 3, 5); Tetramethylbenzol (Stellung 1, 2, 4, 5 und 1, 2, 3, 5); Penta- und Hexamethylbenzol; ferner an Dioxybenzol (Stellung 1, 2; 1, 3; 1, 4); Trioxybenzol (Stellung 1, 2, 3; 1, 3, 5); Methoxybenzol (Anisol), Dimethoxybenzol (Stellung 1, 2; 1, 3; 1, 4) und Trimethoxybenzol (Stellung 1, 2, 3; 1, 3, 5). Von den mitgeteilten 18 Spektren sind unseres Wissens nur drei schon früher aufgenommen worden. Für die leihweise Überlassung von Hemellithol sind wir Herrn Geheimrat v. AUWERS, für Phlorogluzin-Trimethyläther Herrn Prof. Dr. PÖLLAK (Wien) zu großem Danke verpflichtet, dem wir auch an dieser Stelle Ausdruck geben möchten. Die übrigen untersuchten Substanzen stammen größtenteils von der Berliner Firma Dr. Fraenkel-Dr. Landau. Die

<sup>1</sup> Mitteilung XXXV: H. C. CHENG, Z. phys. Chem. B 26, 1934, S. 288.

<sup>2</sup> Mitteilung XVIII: A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Wien, Ber. 141, 1932, S. 113, bzw. Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 253.

<sup>3</sup> Mitteilung XXIII: A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 426, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 747.

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

<sup>5</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.

Messungsergebnisse und die Angaben über die Vorbereitung der Substanzen sind wie üblich im Anhang zusammengestellt. Die Ergebnisse an den Trioxybenzolen sind unvollständig und wenig sicher.

**Diskussion der Ergebnisse.**

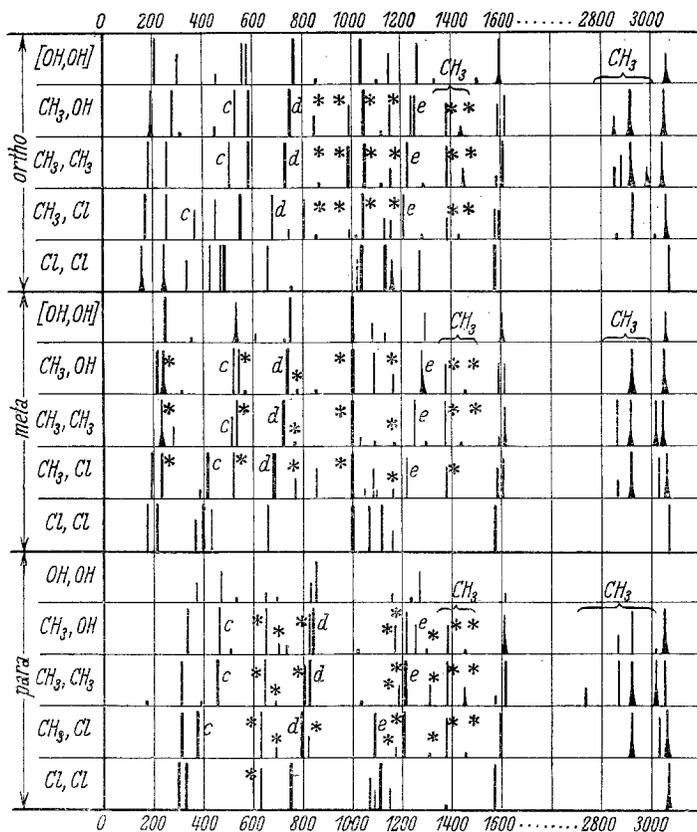
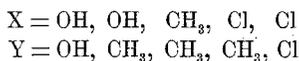


Fig. 1. Disubstitution.

In den drei Feldern der Fig. 1 sind die disubstituierten Benzole X . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . Y mit den Substituenten



in ortho-, meta- und para-Stellung eingezeichnet. Die Übergänge zwischen den Spektren jedes der drei Felder sind von ersichtlicher Regelmäßigkeit. In den substituierten Toluolen ist ebenso wie in Mitteilung XXXI die Zusammengehörigkeit gewisser X-empfindlicher Linien durch die Buchstabenangabe c, d, e gekennzeichnet;

mit \* bezeichnet sind solche Linien, die sich in diesen Körpern als nahezu unempfindlich gegen den Substituenten X erwiesen.

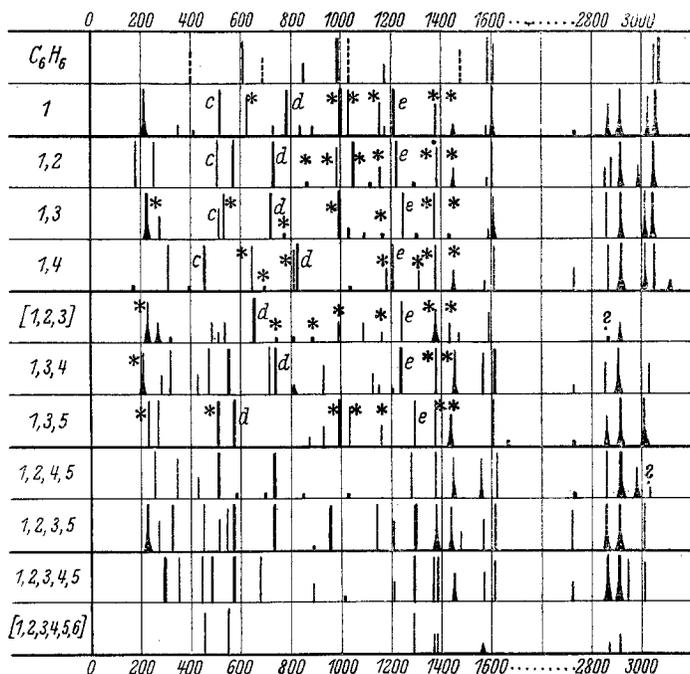


Fig. 2. Methylierte Benzole.

In Fig. 2 sind die Spektren von Benzol und seinen durch Kernsubstitution entstandenen Methylderivaten zusammengestellt; es fehlt nur 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol. Die im Benzolspektrum gestrichelt eingezeichneten Frequenzstellen treten (WEILER<sup>6</sup>) vorwiegend in ultraroter Absorption auf. Die Buchstaben *c*, *d*, *e* sowie die Bezeichnung \* haben die gleiche Bedeutung wie in Fig. 1.

Aus diesen Figuren und aus den Zahlenangaben des Anhanges lassen sich eine Reihe von qualitativen Aussagen ablesen, durch welche die bisher an den Schwingungsspektren mehrfach substituierter Benzole gesammelten Erfahrungen zum Teil bestätigt, zum Teil erweitert werden.

1. Von den sogenannten „beständigen“ Kernfrequenzen des Benzoles, nämlich:

$$\Delta\nu = 610, 1000, 1030, 1170, 1600 \text{ (Doppelt),}$$

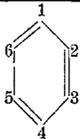
<sup>6</sup> J. WEILER, Ztschr. Physik 89, 1934, S. 58; vgl. auch P. GRASSMANN und J. WEILER, Ztschr. Physik 86, 1933, S. 321.

bleiben nur die von uns der C : C-Doppelbindung zugeschriebenen Linien um 1600 in *allen* bisher beobachteten Derivaten erhalten. Die Linie um 1170, die in allen bekannten Diderivaten (Mitteilung XXXI und Fig. 1), in Triderivaten (Mitteilung XXXIII sowie die Trimethoxybenzole des Anhanges) und in den Polychlorbenzolen (Mitteilung XXIII) gefunden wurde, konnte in den 4-, 5- und 6fach substituierten Methylbenzolen nicht beobachtet werden; dabei handelte es sich zum Teil um sehr klare und lichtstarke Spektren. Die Linie um 1030 ist nur für die mono- und ortho-disubstituierten Benzole charakteristisch und bisher in *allen* Derivaten beobachtet worden (Mitteilung XXXI und Fig. 1). Bezüglich der „Benzollinie“ 1000 bestätigen auch die neuen Ergebnisse, daß sie nur in Benzol selbst und bei Mono-, meta-Di-, symmetrisch-Trisubstitution auftritt (Fig. 1 und 2). Ebenso wird bestätigt, daß die Linie 610 nur bei Mono- und para-Disubstitution (Fig. 1 und 2) als „beständig“ und in allen Derivaten vorkommend angesprochen werden kann.

2. Bezüglich der *Doppellinie um 1600* ist zu bemerken: Nach Fig. 2 ist auch in den Polymethylbenzolen diese Linie im allgemeinen verdoppelt; in 1, 2, 3- und 1, 3, 5-Trimethylbenzol und wahrscheinlich auch im Hexaderivat *nicht* verdoppelt. Tritt Ver-

Tabelle 1.

 $\Delta\nu(\text{C}:\text{C})$  in substituierten Benzolen.

		$\Delta\nu(\text{C}:\text{C})$	
		X = Cl	X = CH <sub>3</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		1585 (12), 1606 (8)	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · X	1	1580 (7b)	1580 (1) 1603 (5b)
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · X <sub>2</sub>	1, 2	1572 (8)	1584 (1) 1606 (5)
	1, 3	1572 (8)	1590 (1) 1612 (4b)
	1, 4	1572 (7)	1575 (1) 1616 (6)
	1, 2, 4	1564 (8)	1567 (4) 1617 (7)
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> · X <sub>3</sub>	1, 3, 5	1563 (6)	1604 (6)
	1, 2, 3	1554 (2)	1589 (3)
	1, 2, 4, 5	1563 (5)	1560 (4b) 1620 (5)
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> · X <sub>4</sub>	1, 2, 3, 5	1558 (6b)	1572 (3) 1614 (7)
	1, 2, 3, 4	1552 (8)	—
	1, 2, 3, 4, 5	1553 (5b)	1572 (3) 1607 (4)
C <sub>6</sub> · X <sub>6</sub>	1, 2, 3, 4, 5, 6	1503 (2b)	1565 (1b)

dopplung auf, dann ist zum Unterschied von Benzol selbst die höherfrequente Linie die intensivere; überdies ist ihre Lage fast konstant, während die niederfrequente Linie von der Art der Methylierung abhängt. In den Polychlorbenzolen (Mitteilung XXIII) wurde dagegen nur eine einzige Linie beobachtet, deren Lage mit der Art der Chlorierung variierte. Die in diesen beiden Fällen beobachteten Zahlenwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus Mitteilung XXXI und XXXIII ergibt sich ferner: Wird in *o*- oder *m*-Xylol eine der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen durch X ersetzt ( $\text{X} = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}, \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ), dann verschieben sich *beide* Frequenzen in der angegebenen Reihenfolge der Substituenten nach tieferen Werten; bei *p*-Xylol bewirkt dieselbe Substitution ein Zusammenfließen beider Frequenzen zu einer einzigen, die sich ebenfalls als X-abhängig erweist. Dagegen bewirkt der Ersatz einer Methylgruppe durch X im Trimethylbenzol: Bei symmetrischer Stellung die Aufspaltung in zwei X-empfindliche Linien; bei vizinaler Stellung und symmetrischer Substitution (1, 3-Dimethyl-2 X-Benzol) Nichtaufspaltung und Verschiebung; bei vizinaler Stellung und unsymmetrischer Substitution (1, 2-Dimethyl-3 X-Benzol, unvollständige Meßreihe) Aufspaltung und Verschiebung; endlich bei unsymmetrischer Stellung und beliebiger Substitution die Verschiebung der höherfrequenten und die Nichtverschiebung der tieferfrequenten der beiden Linien des 1, 2, 4-Trimethylbenzoles. Es sind also sehr charakteristische, aber auch sehr verwickelte Verhältnisse, die hier obwalten; eine Erklärung haben wir nicht gefunden.

3. *Die aromatische CH-Bindung.* Während es bei den Chlorbenzolen (Mitteilung XXXIII) möglich war, das Auftreten der zur aromatischen CH-Bindung gehörigen, um 3060 gelegenen Frequenz bis zu den vierfach chlorierten Benzolen (einschließlich) zu verfolgen, ist dies bei den Methylbenzolen nur bis einschließlich der zweifach methylierten gelungen. Leider konnten aber auch die mehr als zweifach substituierten Chlorbenzole nur im gefilterten Licht untersucht werden, so daß den angegebenen Frequenzwerten, die nur der H $\gamma$ -Erregung entsprechen, eine geringere Verlässlichkeit zukommt. Die weitere Diskussion beschränkt sich daher auf die Ergebnisse an ein- und zweifach substituierten Benzolen; in Tabelle 2 sind einige Zahlenwerte für die CH-Frequenz in Molekülen der Form  $\text{C}_6\text{X}_5 \cdot \text{X}$  und  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X}_2$  zusammengestellt.

Tabelle 2.  
Die Frequenz der aromatischen CH-Bindung.

	X = CH <sub>3</sub>	X = OH	X = OCH <sub>3</sub>	X = Cl	X = Br	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3049 (8) und 3064 (12)					
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .X	1	3055 (10b)	3060 (13b)	3068 (9)	3067 (10b)	3063 (10b)
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .X <sub>2</sub>	1·2	3047 (7b)	3066 (3sb)	3074 (8b)	3070 (6)	
	1·3	3048 (8b)	3057 (3b)	3077 (1)	3072 (5)	
	1·4	3052 (7b)	?	3072 (8b)	3069 (5b)	3063 (4)
Mittel	3051	3061	3073	3069	3063	

Aus Tabelle 2 (oder auch aus Fig. 1) ist abzulesen: 1. Bei Substitution erleidet die CH-Bande eine zwar geringe, aber deutliche Verschiebung, deren Größe von der Art des Substituenten abhängt. 2. Innerhalb des bisherigen Erfahrungsmateriales und innerhalb der erreichten Versuchsgenauigkeit scheint es, als ob die Größe der Verschiebung bereits durch die *einfache* Substitution bestimmt und nicht wesentlich geändert würde bei mehrfacher Substituierung. Da man aber kaum annehmen kann, daß *alle* nicht substituierten H-Atome *gleichartig* beeinflusst werden von einem oder zwei Substituenten, so glauben wir, daß von einer größeren Versuchsgenauigkeit (Aufspaltung der vermutlich komplexen CH-Bande) eine wesentliche Verfeinerung dieser Aussagen zu erwarten ist. Andeutungen hierfür liefern bereits unsere Versuchsergebnisse an substituierten Toluolen H<sub>3</sub>C.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.X (Mitteilung XXXI), bei denen in besonders günstigen Fällen [gleichzeitige Wirkung eines erniedrigenden (CH<sub>3</sub>) und erhöhenden (F) Substituenten] solche Aufspaltungen beobachtet wurden.

In den monosubstituierten Benzolen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.X, für welche ein Versuchsmaterial mit hinreichend variiertem X zur Verfügung steht, ergaben sich folgende Zahlenwerte für die aromatische CH-Frequenz:

X = NH <sub>2</sub>	Δν (CH) = 3045	X = CO.Y	Δν (CH) = 3072
CH <sub>3</sub>	3055	F	3073
OH	3060	Cl	3067
OCH <sub>3</sub>	3068	Br	3063
CN	3071	J	3052

4. Die Frequenzwerte für die *aliphatische CH-Bindung* in Methyl- und Methoxybenzolen sind in Tabelle 3 zusammengestellt und gemittelt; die Werte für den Depolarisationsgrad ρ sind der

Arbeit von LENART SIMONS<sup>7</sup> entnommen, der an Anisol, Toluol und *m*-Xylol gemessen hat. Dazu ist zu bemerken, daß in Anisol seinerzeit, als nur Messungen an ungefiltertem Licht bekannt waren, falsch zugeordnet und die Linie Hgk-2836 als Hge-1065 gedeutet wurde; der für *diese* Linie von SIMONS gefundene  $\rho$ -Wert wurde in Tabelle 3 eingesetzt.

Tabelle 3.

Die Frequenzwerte der aliphatischen CH-Bindung in den Substituenten CH<sub>3</sub> und OCH<sub>3</sub>.

$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{X} = \text{OCH}_3 \\ \downarrow \end{array}$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·X	1		1452 (4b)		2836 (5)	2942 (4)	3007 (2)	
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·X <sub>2</sub>	{	1, 2	1456 (5b)		2835 (7)	2947 (3)	3006 (7b)	
			1, 3	1456 (3b)		2836 (3)	2940 (3)	3009 (2)	
			1, 4	1452 (3b)		2832 (5)	2936 (3b)	3001 (3)	
	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·X <sub>3</sub>	{	1, 3, 5	1447 (4)		—	2936 (1)	3008 (1)	
1, 2, 3			1455 (3b)		2839 (5)	2938 (10)	3005 (7)		
Mittel für X' = OCH <sub>3</sub>				1453 (4b)		2836 (5)	2940 (4)	3006 (4)	
Depolarisationsgrad $\rho$				0·78		0·11	0·80	?	
$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{X} = \text{CH}_3 \\ \downarrow \end{array}$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·X	1	1377 (3)	1444 (1b)	2731 (1/2)	2867 (3b)	2917 (10b)	3026 (4b)	
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·X <sub>2</sub>	{	1, 2	1383 (4)	1448 (2)		2855 (2)	2920 (7b)	[2984 (2b)]
			1, 3	1375 (5)	1433 (0)		2862 (5)	2917 (9b)	3016 (8b)
			1, 4	1377 (6)	1451 (2)	2736 (2)	2867 (5)	2920 (9b)	3017 (5b)
	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·X <sub>3</sub>	{	[1, 2, 3]	1377 (3b)	1453 (2,d)		2866 (0)	2914 (2b)	
			1, 3, 4	1377 (10)	1444 (5b)	2731 (1)	2857 (3)	2912 (6b)	3038 (3)
			1, 3, 5	1376 (7)	1438 (3sb)	2724 (0)	2861 (3b)	2915 (8b)	3008 (5sb)
	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ·X <sub>4</sub>	{	1, 2, 4, 5	1380 (7)	1449 (4b)	2727 (00)	2861 (5)	2918 (10sb)	3033 (1)
			1, 2, 3, 5	1380 (9b)	1442 (5b)	2722 (4)	2862 (8b)	2913 (10b)	3008 (6)
	C <sub>6</sub> H·X <sub>5</sub>			1383 (7)	1450 (3b)	2722 (2)	2866 (7b)	2912 (10b)	3005 (4)
Mittel für X = CH <sub>3</sub>			1379 (6)	1445 (3b)	2728 (1)	2862 (4)	2916 (8b)	3019 (4)	
Depolarisationsgrad $\rho$			0·37	0·87	?	0·07	0·27	?	

Wie man sieht, unterscheiden sich die zur CH<sub>3</sub>-Gruppe gehörigen Mittelwerte für die beiden Bindungstypen sehr stark voneinander; dabei mag es dahingestellt bleiben, ob 1379 als *innere* Schwingung der CH<sub>3</sub>-Gruppe anzusehen ist. Selbst wenn das nicht der Fall sein sollte, so bleiben immer noch 4 bzw. 5 Frequenzen, die der CH<sub>3</sub>-Gruppe zuzuordnen sind. Ein symmetrisches Pyramidenmodell hätte aber nur 2 Valenz- und 2 Deformationsfrequenzen; bei Störung der Symmetrie können 3 Valenz- und 3 Deformationsfrequenzen auftreten. Wie man die beobachteten 4 Valenzfrequenzen der unteren Hälfte von Tabelle 3 erklären soll,

<sup>7</sup> LENART SIMONS, Soc. Sc. Fenn., Comm. Phys. Math. VI, Nr. 13, 1932.

ist derzeit nicht zu sagen. Auch die Verschiedenheit in der Polarisation der beiden ähnlich gelegenen Linien 2940 und 2916 ist unerwartet.

In diesem Zusammenhang sei noch darauf verwiesen, daß sich für die CH-Frequenzen der Methylgruppe von Säure-Methylestern  $Y \cdot CO \cdot OCH_3$  die den Angaben von Tabelle 3, obere Hälfte, analogen Mittelwerte ableiten lassen:

1448 (3 b), 2848 (3), 2959 (9), 3035 (2 b).

Dagegen sind die Mittelwerte der CH-Frequenzen in Molekülen der Form  $Y \cdot CO \cdot CH_3$  wieder merklich verschieden:

1355 (1), 1422 (2 b), 2924 (9 b), 2981 (2 b), 3014 (3 b).

5. Schließlich sei bemerkt, daß wir in keinem der Oxybenzole, auch nicht im Phlorogluzin, Anzeichen vom Vorhandensein einer zweiten Molekülform ( $\beta$ -Diketon oder Triketon) bemerken konnten. Dagegen zeigten fast sämtliche untersuchte Methoxybenzole im Gebiete der Doppelbindung außer der C:C-Linie um 1600 ganz schwache und manchmal unsichere Linien, die gewöhnlich zwischen 1600 und 1700, beim Phlorogluzin-Trimethyläther bei 1768 lagen.

### Anhang.

1. *Mesitylen (1, 3, 5-Trimethylbenzol)*  $C_6H_3 \cdot (CH_3)_3$ . (Fraenkel-Landau): dreimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 164.1—164.9° (Lit. 165°). Bisherige Beobachtungen: VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM (S. R. E. p. 337), VENKATESWARAN<sup>8</sup> (Polarisationsverhältnisse). Pl.-Nr. 544: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 545: o. F.,  $t = 8$ ; Ugd. s., Sp. s. st.:  $n = 57$ .

$\Delta\nu = 229$  (10) ( $f, e, c, + b, + a$ ); 276 (6) ( $\pm e, c$ ); 514 (8) ( $k, i, f, \pm e, c, + b$ ); 575 (10) ( $k, i, \pm e, c, + b$ ); 874 (1) ( $e$ ); 930 (2) ( $k, e$ ); 996 (10) ( $k, i, e$ ); 1033 (4) ( $k, e$ ); 1162 (2) ( $k, e$ ); 1297 (6) ( $k, f, e$ ); 1376 (7) ( $k, i, f, e$ ); 1438 (3 sb) ( $k, e$ ); 1604 (6) ( $k, f, e$ ); 1665 ( $1/4$ ) ( $e$ ); 2724 (0)  $k$ ; 2861 (3 b) ( $k, e$ ); 2915 (8b) ( $q, p, k, i, e$ ); 3008 (5 sb) ( $q, o, k, e$ ).

Wir erhielten 57 Streulinien gegen 38 der früheren Autoren; unser Ramanspektrum ist um fünf Linien reicher.

2. *Hemellithol (1, 2, 3-Trimethylbenzol)*  $C_6H_3 \cdot (CH_3)_3$ . (Ein von Geheimrat v. AUWERS überlassenes Präparat, das seiner Angabe nach von der I. G. Farben stammt.) Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 175.0—175.3° (Lit. 175.1°); für ungefiltertes Licht stark fluoreszent, daher nur Aufnahme m. F. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1397: m. F.,  $t = 13$ ; Ugd. s., Sp. s. st.:  $n = 34$ .

$\Delta\nu = 228$  (4b) ( $e, c$ ); 269 (2b) ( $\pm e$ ); 318 ( $1/2$ ) ( $e, c$ ); 484 (2) ( $f, e, c$ ); 509 (1) ( $e$ ); 536 (2) ( $e, c$ ); 654 (12) ( $g, f, e, c$ ); 744 ( $1/2$ ) ( $e, c$ ); 810 ( $1/2$ ) ( $e, c$ ); 888 (0)

<sup>8</sup> S. VENKATESWARAN, Phil. Mag. 15, 1933, S. 263.

(e); 990 (2) (g, e); 1090 (3) (f, e); 1163 (1) (e); 1240 (4) (f, e); 1377 (3b) (e); 1438 (2) (e); 1468 (1) (e); 1589 (3) (e); 2866 (0?) (e); 2914 (2b) (e); 3045 (1) (e?).

3. *Pseudokumol* (1, 2, 4-*Trimethylbenzol*)  $C_6H_2 \cdot (CH_3)_3$ . Die aus technischem Pseudokumol (Fraenkel-Landau) zwischen  $166 \cdot 8 - 170 \cdot 6^\circ$  übergehende Fraktion, die noch Mesitylen enthält, wurde zur Isolierung von reinem Pseudokumol verwendet. Die Trennung gründet sich auf die verschiedene Leichtigkeit, mit der die Sulfosäuren beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure in die Kohlenwasserstoffe zurückverwandelt werden, wobei Mesitylen leicht abgeschieden werden kann. Einmalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>15</sub>  $59^\circ$ ; Kp.  $169 \cdot 0 - 169 \cdot 3^\circ$  (Lit.  $169^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 610: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 611: o. F.,  $t = 8$ ; Ugd. m. bis st., Sp. s. st.;  $n = 64$ .

$\Delta v = 210$  (4b) ( $\pm e, c$ ); 285 (2) (e); 321 (6) ( $k, \pm e, c$ ); 432 (2) ( $k, e, + a$ ); 474 (5) ( $k, \pm e, c$ ); 557 (8) ( $k, f, \pm e, c$ ); 715 (5) ( $k, f, e$ ); 744 (8) ( $k, f, e, c$ ); 807 (1b) (e); 928 (3) ( $k, f, e$ ); 1125 (2) ( $k, e$ ); 1150 (1) ( $k, e$ ); 1205 ( $1/2$ ) (e); 1239 (10) ( $k, f, e$ ); 1377 (10) ( $k, g, f, e$ ); 1444 (5b) ( $k, e$ ); 1571 (4) ( $k, f, e$ ); 1615 (7) ( $k, f, e$ ); 2731 (1) ( $k$ ); 2857 (3) ( $k, e$ ); 2912 (6b) ( $g, p, k, i, e$ ); 3038 (3) ( $k, e$ ).

4. 1, 2, 4, 5-*Tetramethylbenzol*  $C_6H_2 \cdot (CH_3)_4$  (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem Druck; einmalige Sublimation (Badtemperatur  $130 - 135^\circ$ ). Fp.  $78 \cdot 7^\circ$ ; Kp.  $196 \cdot 2 - 196 \cdot 4^\circ$  (Lit. Fp.  $79^\circ, 80^\circ$ ; Kp.  $195^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1177: m. F.,  $t = 10 \frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1178: o. F.,  $t = 7$ ; Ugd. st., Sp. s. st., Aufnahmetemperatur  $\vartheta = 90$ ;  $n = 52$ .

$\Delta v = 260$  (6) ( $i, f, \pm e, c$ ); 346 (4) ( $k, \pm e, c$ ); 430 (2) ( $\pm e, c, + a$ ); 508 (9) ( $k, \pm e, c$ ); 582 (0) (e); 696 (0) ( $k, e$ ); 735 (10) ( $k, i, f, \pm e, c$ ); 844 (0) (e); 1024 (0) ( $k, e$ ); 1262 (8) ( $k, e$ ); 1380 (7) ( $k, e$ ); 1449 (4b) ( $k, e$ ); 1560 (4b) ( $k, e$ ); 1620 (5) ( $k, e$ ); 2727 (00) ( $k$ ); 2861 (5) ( $k, e$ ); 2918 (10 sb) ( $g, p, k, e$ ); 2983 (3b) ( $g, k, e$ ); 3033 (1) ( $p, o, k, e$ ).

5. 1, 2, 3, 5-*Tetramethylbenzol*  $C_6H_2 \cdot (CH_3)_4$  (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>11</sub>  $78 \cdot 8 - 79 \cdot 2^\circ$ ; Kp.  $198 \cdot 0 - 198 \cdot 6^\circ$  (Lit.  $195 \cdot 0 - 197 \cdot 0^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1289: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1290: o. F.; Ugd. st., Sp. s. st.;  $n = 68$ .

$\Delta v = 232$  (7b) ( $k, i, e, c, + a$ ); 275 (3) ( $k, \pm e$ ); 330 (6) ( $k, \pm e, c$ ); 456 (6) ( $k, i, f, \pm e, c$ ); 512 (3) ( $k, e, c$ ); 546 (4) ( $k, e$ ); 573 (12) ( $k, i, \pm e, c, + b$ ); 736 (8) ( $k, i, f, \pm e, c$ ); 883 (0) ( $k, e$ ); 959 (9) ( $k, e$ ); 1142 (5) ( $k, e$ ); 1212 (3) ( $k, e$ ); 1293 (8) ( $k, e$ ); 1380 (9b) ( $k, e$ ); 1442 (5b) ( $k, e$ ); 1482 (2) ( $k, e$ ); 1572 (3) ( $k, e$ ); 1614 (7) ( $k, e$ ); 2574 (1) ( $k$ ); 2647 (1) ( $k$ ); 2670 (1) ( $k$ ); 2722 (4) ( $k$ ); 2862 (8b) ( $k, e$ ); 2913 (10b) ( $g, k, i, e$ ); 3008 (6) ( $g, k, e$ ).

6. *Pentamethylbenzol*  $C_6H \cdot (CH_3)_5$ . (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Fp.  $51 \cdot 5^\circ$ ; Kp.<sub>11</sub>  $104 \cdot 0 - 104 \cdot 2^\circ$ ; Kp.  $230 \cdot 0 - 230 \cdot 5^\circ$  (Lit. Fp.  $51 \cdot 5^\circ$ ; Kp.  $231^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1212: m. F.,  $t = 12$ ; Pl.-Nr. 1213: o. F.,  $t = 7$ , Aufnahmetemperatur:  $\vartheta = 70^\circ$ ; Ugd. s., Sp. s. st.;  $n = 54$ .

$\Delta v = 295$  (7) ( $k, \pm e$ ); 353 (6) ( $k, \pm e, c$ ); 446 (5) ( $k, e, c$ ); 484 (8) ( $k, f, e, c$ ); 568 (10) ( $k, i, e, f, c$ ); 682 (7) ( $k, \pm e$ ); 893 (2) ( $k, e$ ); 1012 (0) ( $k, e$ ); 1216 (2) ( $k, e$ ); 1290 (8) ( $k, f, e$ ); 1371 (6) ( $k, e$ ); 1383 (7) ( $k, e$ ); 1450 (3b) ( $k, e$ ); 1572 (3) ( $k, e$ );

1607 (4) (*k, e*); 2722 (2) (*k*); 2866 (7*b*) (*k, e*); 2912 (10*b*) (*g, k, i, e*); 2946 (4) (*g, k, e*); 3005 (4) (*k, i, e*).

7. *Hexamethylbenzol*  $C_6(CH_3)_6$ . (Fraenkel-Landau). Zweimalige Umkristallisation aus Alkohol, zweimalige Destillation im Dampfstrom. Fp. 164—165° (Lit. 166°). Die Substanz wurde zweimal (Pl.-Nr. 650*a*, 650*b*: m. F.,  $t = 24$ ; zwischen beiden Aufnahmen lag eine neuerliche energische Reinigung der Substanz) als 9% ige  $CCl_4$ -Lösung und einmal als 20% ige  $HC.Cl_3$ -Lösung (Pl.-Nr. 655: m. F.,  $t = 18$ ) aufgenommen. Nach Abzug der Linien des jeweiligen Lösungsmittels verblieb als Ramanspektrum des Hexamethylbenzoles:

in  $CCl_4$ : (verd.), 549 (3), 1294 (2), 1377 (1*b*), 1561 ( $\frac{1}{2}$ *b*), 2872 ( $\frac{1}{2}$ ), 2912 ( $\frac{1}{2}$ )  
 „ „ : ( „ ), 550 (4), 1296 (4), 1366 (3), 1385 (2), 1569 (1*b*), 2868 ( $\frac{1}{2}$ ), 2914 (2)  
 „  $HCCl_3$ : 454 (4), 549 (6), 1290 (4), 1366 (2), 1380 (2), 1564 (1*b*), 2870 ( $\frac{1}{2}$ ), 2926 (1*b*)  
 Mittel : 454 (4), 549 (6), 1293 (4), 1366 (2), 1382 (2), 1565 (1*b*), 2870 ( $\frac{1}{2}$ ), 2917 (1*b*)

Diese Aufnahmen stammen vom April 1932; mit der Veröffentlichung wurde bis zur Ergänzung der Polymethylbenzol-Reihe gewartet, die sich hauptsächlich wegen der schwierigen Beschaffung des 1, 2, 3-Trimethylbenzoles verzögerte. Mittlerweile wurden von MURRAY-ANDREWS<sup>9</sup> Messungen am geschmolzenen Hexamethylbenzol mitgeteilt. Sie finden: 313 (0), 343 (1), 378 (0?), 450 (1), 553 (2), 575 (1), 783 (1), 1153 (1), 1251 (0?), 1295 (1), 1323 (0), 1385 (1*b*), 1583 (0), 2939 (1), 3985 (0?). Da unsere Aufnahmen merklich lichtstärker sind, wundern wir uns, daß uns insbesondere die Linien 343, 575, 783, 1153, die ungefähr dieselbe Intensität haben müßten wie unsere Linie 454, entgangen sein sollten. Ob nicht vielleicht bei den amerikanischen Autoren eine Verunreinigung z. B. durch 1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzol, das kräftige Linien bei 330 (6), 573 (12), 736 (8), 1142 (5) aufweist, vorliegt?

8. *1, 2-Dioxybenzol (Brenzkatechin)*  $C_6H_4(OH)_2$ . (Merck). Dreimalige Destillation unter vermindertem Druck. Fp. 104·8—105·8° (Lit. 104·0°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 733: m. F.,  $t = 8\frac{1}{2}$ ,  $\vartheta = 120$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 27$ .

$\Delta\nu = 204$  (5) ( $\pm e, c$ ); 299 (3) ( $\pm e, c$ ); 454 (1) (*e*); 558 (4) ( $\pm e$ ); 578 (4) (*e, c*); 774 (10) (*f, \pm e, c*); 852 (0) (*e*); 1036 (8) (*g, f, e*); 1099 ( $\frac{1}{2}$ ) (*e*); 1144 (3) (*e*); 1263 (4) (*e*); 1329 (0) (*e*); 1500 ( $\frac{1}{2}$ ) (*e*); 1594 (5*b*) (*e*); 3066 (3 *sb*, dopp. ?) (*e*).

9. *1, 3-Dioxybenzol (Resorcin)* wurde bereits publiziert<sup>10</sup>. Zur Vervollständigung wird das sowohl an geschmolzener als an in Methylalkohol gelöster Substanz gewonnene Ergebnis auch hier angeführt:

$\Delta\nu = 243$  (6), 351 ( $\frac{1}{2}$ ), (531) (4*b*), 610 (1), 724 ( $\frac{1}{2}$ ), 748 (7), 1000 (10), 1078 (2), 1132 (1), 1290 (3), 1601 (3*b*), 3057 (3*b*).

10. *1, 4-Dioxybenzol (Hydrochinon)* (Merck). Umkristallisieren aus reinstem, in der Kolonne destilliertem Essigsäureäthylester. Die rein weißen Kristalle haben einen Fp. 173·8—174·8° unter Zersetzung. (Lit. Fp. 170° und 172°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Aufnahme erfolgte an einer 25% igen Lösung in absolutem Äthylalkohol, der durch Kolonnendestillation

<sup>9</sup> J. W. MURRAY und D. H. ANDREWS, J. chim. phys. 2, 1934, S. 119.

<sup>10</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Ber. D. ch. G. 66, 1933, S. 1355.

gereinigt war; die Lösung wurde in üblicher Weise mehrmals durch dasselbe Filter gegossen. Sie verfärbte sich bei Bestrahlung auch im gefilterten Licht schwach rosa. Daher wurde während der Aufnahme einmal gewechselt. Pl.-Nr. 1423: m. F.,  $t = 24$ ; Ugd. s. s., Sp. m.: nach Abzug der zum Alkohol gehörigen Linien verbleibt:

$\Delta\nu = 370$  (2) (e, c); 468 (2) (e, c); 531 (0) (e); 651 (1) (e, c); 829 (2) (e); 853 (4) (g, f, e, c); 1158 (1) (e); 1236 ( $1/2$ ) (e); 1264 (3) (e); 1611 (1) (e).

Die Linie 1264 (3) fällt mit einer schwachen Alkohollinie zusammen.

11. *1, 2, 3-Trioxybenzol (Pyrogallol)*  $C_6H_3(OH)_3$ . (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation unter vermindertem Druck. Fp.  $132.8-133.8^\circ$  (Lit.  $133^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 737: m. F.,  $t = 8$ ,  $\vartheta = 160^\circ$ ; Ugd. s. st., Sp. m.;  $n = 15$ . Ergebnis wenig befriedigend.

$\Delta\nu = 259$  (4) ( $\pm$  e); 314 (1) (e); 512 (4) (e); 580 (1) (e); 705 (8) (f, e); 824 (1) (e); 1061 (1) (e); 1147 (0?) (e); 1279 (0) (e); 1499 (0) (e); 1595 (0) (e).

12. *1, 3, 5-Trioxybenzol (Phlorogluzin)* (Diresorcinfrei: Fraenkel-Landau). Umkristallisieren aus Essigester. Fp.  $216.5-218.5^\circ$  (Lit.  $217-219^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Aufnahmen auf Pl.-Nr. 1408 und 1413 erfolgten an 25%igen Äthylalkohol bzw. Dioxanlösungen, die gelbstichig waren. Nach Abzug der zu den Lösungsmitteln gehörigen Linien erhielten wir als wenig befriedigendes Ergebnis das folgende Phlorogluzinspektrum:

$\Delta\nu = 249$  (2), 291 (0), 566 (0), 598 (2b), 708 (1b), 994 (4), 1229 ( $1/2$ ), 1306 ( $1/2$ ), 1354 (1), 1601 ( $1/2$ ).

13. *Methoxybenzol (Anisol)*  $C_6H_5 \cdot OCH_3$  (Kahlbaum). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp.  $153.6-153.7^\circ$  (Lit.  $154^\circ$ ). Die Substanz wurde bereits viermal (DADIEU-KOHLRAUSCH, GANESAN-VENKATESWARAN, ÖKUBO-HAMADA, FUJIOKA, vgl. S. R. E. p. 331) aufgenommen, aber immer nur ohne Filter. Die bisherigen Ergebnisse sind nicht vollständig und nicht fehlerfrei zugeordnet. Pl.-Nr. 1421: m. F.,  $t = 11$ ; Pl.-Nr. 1422: o. F.,  $t = 7$ ; Ugd. s. bis m., Sp. s. st.;  $n = 73$ .

$\Delta\nu = 210$  (4) (k,  $\pm$  e, c); 264 (4) ( $\pm$  e); 441 (5) (k, g, f,  $\pm$  e, c); 505 (1) (k, e, c); 529 (2) (k, e, c); 580 (0) (k, e); 612 (4) (k, e, c); 755 (2) (k, e); 783 (10) (k, i, g, f, e, c); 816 (1) (k, e); 991 (12) (k, g, f, e); 1020 (4) (k, e); 1033 (3) (k, e); 1072 (0) (k, e); 1150 (2) (k, f, e); 1177 (5) (k, i, e); 1244 (5) (k, e); 1299 (5) (k, e); 1452 (4b) (k, f, e); 1587 (3) (k, f, e); 1603 (6) (k, f, e); 2836 (5) (g, k, e); 2942 (4) (g, k, e); 3007 (2) (g, k, e); 3068 (9b) (g, p, o, k, i, e).

14. *1, 2-Dimethoxybenzol (Brenzkatechin-Dimethyläther)*  $C_6H_4(OCH_3)_2$ . (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.  $206.8-206.9^\circ$  (Lit.  $207^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1417: m. F.,  $t = 12$ ; Pl.-Nr. 1418: o. F.,  $t = 7$ ; Ugd. s. bis m., Sp. s. st.;  $n = 71$ .

$\Delta\nu = 166$  (3) ( $\pm$  e, c); 207 (3) (k,  $\pm$  e, c); 376 (4b) (f,  $\pm$  e, c); 471 (3b) (k, i, e, c); 534 (0) (e, c); 579 (3) (k, e, c); 731 (2) (k, i, e); 751 (12) (k, i, g, f, e, c); 810 (0) (k, e); 1027 (2) (k, e); 1051 (7) (k, e); 1162 (6) (k, e); 1183 (2) (k, i, e); 1254 (4) (k, e); 1301 (1) (k, e); 1330 (8) (k, i, e); 1456 (5b) (k, e); 1588 (8) (k, f, e); [1694 (00?) (e)]; 2835 (7) (g, o, k, e); [2930 (2?) (k, e)]; 2947 (3) (g, k, e); 3006 (7b) (g, k, e); 3074 (8b) (g, p, o, k, i, e).

15. *1, 3-Dimethoxybenzol (Resorcin-Dimethyläther)*. (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem

Druck. Kp. 213·6—214·3° (Lit. 215°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1415: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1416: o. F.,  $t = 7$ ; wegen Fluoreszenz im blauen Teil unbrauchbar;  $n = 69$ .

$\Delta\nu = 200$  (3b) ( $\pm e, c$ ); 255 (1) ( $e, c$ ); 364 (2) ( $f, e, c$ ); 468 (4) ( $k, i, f, e, c$ ); 535 (2) ( $k, e, c$ ); 584 (0) ( $k, e, c$ ); 622 (2) ( $k, i, e, c$ ); 721 (6) ( $k, i, f, e, c$ ); 764 (2) ( $k, i, e, c$ ); 853 (0) ( $k, e$ ); 989 (10) ( $k, g, f, e$ ); 1033 (3) ( $k, i, e$ ); 1082 (3) ( $k, e$ ); 1150 (2) ( $k, e$ ); 1182 (3) ( $k, e$ ); 1281 (4) ( $k, e$ ); 1337 (3) ( $k, e$ ); 1376 (0) ( $k, e$ ); 1436 (1) ( $e$ ); 1456 (3b) ( $e$ ); 1596 (4b) ( $e$ ); [1689 (00?) ( $e$ )]; 2936 (3) ( $g, e$ ); 2940 (3) ( $g, p, o, e$ ); 3009 (2) ( $g, o, e$ ); 3077 (1) ( $g, e$ ).

16. 1,4-Dimethoxybenzol (Hydrochinon-Dimethyläther). (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 212·4—212·8° (Lit. 213°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1419: m. F.,  $t = 12$ ; Pl.-Nr. 1420: o. F.,  $t = 6$ ,  $\vartheta = 60^\circ$ ; Ugd. s. bis m. Sp. s. st.;  $n = 72$  (1).

$\Delta\nu = 201$  (2) ( $\pm e, c$ ); 270 (1) ( $k, e$ ); 371 (5) ( $\pm e, c$ ); 403 (2) ( $e, c$ ); 516 (2) ( $e, c$ ); 635 (4) ( $k, \pm e, c$ ); 705 (3) ( $k, i, e$ ); 791 (0) ( $k, e$ ); 818 (10) ( $k, i, f, \pm e, c$ ); 844 (3) ( $k, e$ ); 1030 (2) ( $k, f, e$ ); 1165 (4) ( $k, i, f, e$ ); 1181 (4) ( $k, i, f, e$ ); 1237 (2) ( $k, i, e$ ); 1261 (4) ( $k, e$ ); 1310 (3) ( $k, i, e$ ); 1452 (3b) ( $k, e$ ); 1592 (2) ( $k, e$ ); 1613 (5) ( $k, e$ ); [1656 (00?) ( $e$ )]; 2832 (5) ( $k, q, e$ ); 2903 (0) ( $q, k, e$ ); 2936 (3b) ( $q, o, k, i, e$ ); 3001 (3) ( $q, k, e$ ); 3072 (8b) ( $q, p, o, k, i, e$ ).

17. 1, 2, 3-Trimethoxybenzol (Pyrogallol-Trimethyläther)  $C_6H_3 \cdot (OCH_3)_3$ . (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Fp. 40—42·2°; Kp. 237·8—239·2° (Lit. Fp. 45°, 47°; Kp. 235°, 241°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1282, m. F.,  $t = 12$ ,  $\vartheta = 45^\circ$ ; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1283: o. F.,  $t = 8$ ,  $\vartheta = 45^\circ$ ; Ugd. st., im blauen Teil Fluoreszenz, Sp. s. st.;  $n = 55$  (2).

$\Delta\nu = 208$  (4 sb) ( $e, c$ ); 263 (2) ( $\pm e$ ); 363 (5) ( $\pm e, c$ ); 406 (2) ( $k, e, c$ ); 525 (5) ( $k, f, e, c$ ); 573 (2) ( $e$ ); 604 (2) ( $e, c$ ); 688 (12) ( $k, f, e$ ); 729 (1) ( $e$ ); 801 (4) ( $k, e, c$ ); [1004 (5) ( $e$ ?)]; 1024 (4) ( $k, e$ ); 1087 (6) ( $k, e$ ); 1185 (5) ( $k, e$ ); 1231 (3) ( $k, e$ ); 1296 (12) ( $k, e$ ); 1455 (5b) ( $k, e$ ); 1494 (3) ( $k, e$ ); 1586 (10) ( $k, f, e$ ); [1670 (1) ( $e$ ?)]; 2839 (5) ( $k, e$ ); 2938 (10b) ( $q, k, i, e$ ); 3005 (7) ( $q, k, e$ ); [3049 (2) ( $e$ ?)].

18. 1, 3, 5-Trimethoxybenzol (Phlorogluzin-Trimethyläther). Herkunft: Prof. Dr. POLIAK, Wien. Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Fp. 52·5° (Lit. 52·5°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 698: m. F.,  $t = 13$ ,  $\vartheta = 60^\circ$ ; Ugd. m., Sp. m.;  $n = 33$  (2).

$\Delta\nu = 185$  (2b) ( $e, c$ ); 257 (2) ( $e$ ); 367 (2) ( $f, e, c$ ); 415 (1) ( $e, c$ ); 441 (2) ( $e, c$ ); 513 (3) ( $e, c$ ); 587 (1) ( $e$ ); 610 (3) ( $e, c$ ); 992 (10) ( $f, e$ ); 1035 (3) ( $e$ ); 1144 (1) ( $e$ ); 1192 (1b) ( $e$ ); 1330 (4) ( $e$ ); 1353 (4) ( $e$ ); 1447 (4) ( $e$ ); 1582 (4b) ( $f, e$ ); 1768 (1) ( $e$ ); 2936 (1) ( $e$ ); 3008 (1) ( $e$ ); [3048 (4) ( $e$ ?)].