

Studien zum Ramaneffekt

XLV¹. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Mehrfach substituierte Benzole VII)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

GR. PRINZ YPSILANTI

Aus dem Physikalischen Institut der Technisch-montanistischen
Hochschule Graz-Leoben

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingegangen am 3. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Die Untersuchungen an zweifach substituierten Benzolen $X.C_6H_4.Y$ wurden fortgesetzt und die Ramanspektren der folgenden Substanzen aufgenommen: Br. $C_6H_4.NH_2$ (in Ortho-, Meta-, Parastellung); Bromphenol Br. $C_6H_4.OH$ (*o*, *p*); Brombenzonnitril Br. $C_6H_4.CN$ (*o*, *m*, *p*); Bromfluorbenzol Br. $C_6H_4.F$ (*p*); Dibrombenzol Br. $C_6H_4.Br$ (*o*, *m*, *p*); Bromjodbenzol Br. $C_6H_4.J$ (*p*); Fluoranilin F. $C_6H_4.NH_2$ (*p*); Fluorjodbenzol F. $C_6H_4.J$ (*p*); Fluoroxybenzol F. $C_6H_4.OH$ (*p*). Dies sind 16 unseres Wissens bisher noch unbekannte Schwingungsspektren, für die die Zahlenwerte im Anhang zusammengestellt sind. Von den disubstituierten Benzolen mit relativ einfachen Substituenten X ($X = NH_2, OH, CH_3, F, CN, Cl, Br, J$) wurden somit bisher 62 Vertreter untersucht, die im Schema der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Tabelle 1.

Verzeichnis der untersuchten, in *o*-, *m*-, *p*-Stellung disubstituierten Benzole.

$J \backslash X$	OH	NH_2	CH_3	CN	F	Cl	Br	J
OH	<i>o m p</i>	---	<i>o m p</i>	---	--- <i>p</i>	<i>o m p</i>	<i>o - p</i>	---
NH_2		---	<i>o m p</i>	---	--- <i>p</i>	<i>o m p</i>	<i>o m p</i>	---
CH_3			<i>o m p</i>					
CN				---	---	<i>o m p</i>	<i>o - p</i>	---
F					---	<i>o m -</i>	--- <i>p</i>	--- <i>p</i>
Cl						<i>o m p</i>	<i>o m p</i>	<i>o m p</i>
Br							<i>o m p</i>	--- <i>p</i>
J								---

¹ Mitteilung XLIV: K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 292.

Die meisten der fehlenden Substanzen sind entweder zersetzlich oder zu lichtempfindlich, zu hochschmelzend oder endlich bisher noch nicht zugänglich gewesen; von den letzteren dürften die Spektren von ein paar Nachzüglern noch später mitgeteilt werden. Die bisherigen Ergebnisse findet man in der auf mehrfach substituierte Benzole bezüglichen Versuchsreihe²⁻⁷ und in der vorliegenden Mitteilung. In Arbeit bzw. nahezu vollendet ist noch die Untersuchung der substituierten Anisole, Benzoessäureester, Benzoessäurechloride und der 1-X-2,4-Dichlorbenzole, über deren Ergebnisse demnächst berichtet werden wird.

Diskussion.

Das große experimentelle Zahlenmaterial konnte noch nicht zur Gänze verarbeitet werden. Der Zweck dieser systematischen Untersuchung ist ja, empirische Regelmäßigkeiten abzuleiten und daraus Anhaltspunkte über die Schwingungsformen und den Aufbau des Benzolkernes zu gewinnen. Einen Teil des bisher aus den Spektren disubstituierter Benzole Abgelesenen stellen wir im folgenden zusammen. Die mit Sicherheit den Valenzschwingungen der aromatischen CH-Bindung zuzuordnenden Frequenzen um 3070 bleiben außer Diskussion; ebenso die allfälligen inneren Schwingungen von nicht einatomigen Substituenten, wie die der CH₃-, NH₂-, OH-, CN-Gruppe. Und endlich beschränken wir uns vorläufig auf das Verhalten der als *Valenzschwingungen der Kette* anzusehenden Frequenzen, die im Bereich von etwa 400 bis 1700 zu erwarten sind.

1. Wir benötigen im folgenden die Vergleichsmöglichkeit mit den Spektren einfach substituierter Benzole C₆H₅.X und stellen aus den früheren Arbeiten (vgl. insbesondere Mitteilung XXXI) die Frequenzen der Hauptlinien in Tabelle 2 zusammen. Für jene Frequenzen, deren Wert von X unabhängig ist, ist am Fuße der Tabelle der Mittelwert angegeben. Drei von ihnen, nämlich 615, 999, 1156,

² A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XVIII, Mh. Chem. **60** (1932) 253, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **141** (1932) 113.

³ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XXIII, Mh. Chem. **61** (1932) 426, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **141** (1932) 747.

⁴ K. W. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XXXI, Mh. Chem. **63** (1933) 427, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **142** (1933) 637.

⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XXXIII, Mh. Chem. **64** (1934) 361, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1934) 275.

⁶ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XXXVI, **65** (1934) 6, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1934) 358.

⁷ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mitteilung XXXIX, Mh. Chem. **65** (1935) 199, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1935) 551.

treten auch im nichtsubstituierten Benzol mit den ganz ähnlichen Werten (erste Zeile der Tabelle) 605, 991, 1178, und ganz ähnlichen Depolarisationsgraden, nämlich $\rho = 0.86, 0.07, 0.86$, auf (bezüglich der in Tabelle 2 in der untersten Zeile angegebenen ρ -Werte vergleiche man Mitteilung XXXI). Ferner kommt auch bekanntlich die X-abhängige Frequenz um 1600 bereits im Benzol, ebenfalls mit $\rho = 0.86$, vor. Der Umstand, daß Frequenzen existieren, die trotz Substitution sowohl ihrem Wert als ihrem Depolarisationsgrad nach mehr oder weniger unverändert bleiben, ist ein starker Hinweis darauf, daß es sich um Schwingungsformen des *Kerngerüsts* handeln muß, an denen der Substituent fast unbeteiligt ist.

Die Linien *c*, *d*, 1020 und *e* treten im Spektrum des monosubstituierten Benzoles *neu* auf; ob *c* noch eine Valenzfrequenz ist, bleibe zunächst dahingestellt. *c*, *d*, *e* sind X-empfindlich, 1020 dagegen fast unabhängig; alle sind polarisiert.

Tabelle 2. Die Hauptlinien des monosubstituierten Benzoles.

	<i>c</i>	605 (3)	<i>d</i>	991 (10)		1178 (3)	<i>e</i>	1584(3b) 1606 (1)
X=NH ₂	530 (3)	615 (3)	813(5 <i>b</i>)	993(10)	1028 (5)	1153(2)	1270(4)	1600(10)
OH	530 (6)	615 (5)	810(10 <i>b</i>)	998(12)	1025 (7)	1162(5 <i>b</i>)	1253(4 <i>b</i>)	1599(7 <i>b</i>)
F	518 (5)	610 (4)	806 (8)	1007 (15)		1154(6)	1218(5)	1602(4 <i>b</i>)
CH ₃	521 (7)	622 (4)	785 (12)	1002(12)	1032 (6)	1153(3)	1209(8)	1603(5 <i>b</i>)
CN	460 (6)	624 (5)	765 (5)	998(15)	1023 (3)	[1178(8)]	1178(8)	1597(10)
SH	415 (3)	618 (3)	695 (3)	1000(10)	1024 (4)	1157(2)	1192(3)	1584(5)
Cl	417 (8)	611 (5)	700 (8)	999(12)	1020 (7)	1155(4 <i>b</i>)	1079(6)	1580(7 <i>b</i>)
Br	315 (8)	613 (2)	672 (5)	998(12)	1019 (5)	1156(2 <i>b</i>)	1068(4)	1575(5 <i>b</i>)
<i>J</i>	267 (7)	610 (3)	655 (4)	998(7)	1012 (4)	1158(2)	1055(2)	1568(5)
Mittel	—	615 (4)	—	999(12)	1020 (5)	1156(3)	—	—
$\rho \sim$	0.3	0.86	0.1	0.05	0.2	0.86	0.2	0.86

2. Von den in Tabelle 2 zusammengestellten Frequenzen bleibt nur die Linie 1156 bei *Disubstitution* in allen drei Stellungen, Ortho-, Meta- und Para-, erhalten. In Tabelle 3 sind die beobachteten Werte für jene Substanzen zusammengestellt, für die die Spektren in allen drei Stellungen erhalten werden konnten. Die Substanzen sind so geordnet, daß die Summe der Substituentengewichte von oben nach unten zunimmt (30 bis 160). Anzumerken ist, daß in *p*-Tolunitril (Tabelle 3) ebenso wie in Benzonitril (Tabelle 2) die in Diskussion stehende Frequenzstelle durch eine für den Substituenten CN charakteristische Linie besetzt ist (vergleiche 6.); daher die abnorm hohe Intensität.

Tabelle 3. Die Frequenz 1156 in disubstituierten Benzolen.

Substituenten	ortho	meta	para
30 CH ₃ CH ₃	1156 (2)	1166 (1/2)	1182 (2)
31 CH ₃ NH ₂	1151 (1/2)	1165 (1/2)	1172 (1/2)
32 CH ₃ OH	1156 (3)	1160 (2)	1170 (2)
34 CH ₃ F	1149 (2)	1153 (1b)	1158 (3)
41 CH ₃ CN	1159 (5)	1169 (0)	1172 (10) ^s
51 CH ₃ Cl	1156 (2)	1165 (1)	1177 (1)
52 NH ₂ Cl	1154 (2)	1157 (0)	1160 (0)
53 OH Cl	1154 (3)	1157 (0)	1165 (2)
73 Cl Cl	1150 (3)	1155 (2)	1150 (2)
95 CH ₃ Br	1156 (4)	1162 (1)	1170 (2)
96 NH ₂ Br	1154 (2b)	1163 (00)	1172 (3)
116 Cl Br	1157 (3)	1158 (1)	1166 (2)
142 CH ₃ J	1157 (2)	1162 (1)	1177 (2)
153 Cl J	1156 (4)	1162 (1)	1172 (3)
160 Br Br	1157 (3)	1163 (1/2)	1170 (5)
Mittel	1155 (3)	1161 (1)	1169 (2)

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Linie 1156 völlig unabhängig von der *Art* der Substituenten, aber deutlich wenn auch schwach abhängig von der *Stellung* der Substituenten ist. Nicht nur der Mittelwert (Fuß der Tabelle) nimmt von ortho nach meta nach para zu, sondern (mit der einzigen Ausnahme im Falle des Dichlorbenzoles^s) auch sämtliche Einzelwerte.

$\omega = 1156$ ist, wie gesagt, die einzige Linie, die sowohl im Benzol, als im X-Benzol, als im X-Y-Benzol, und zwar in *o*, *m*, *p*, auftritt. Die Möglichkeit, daß es sich nicht um eine zum Kerngerüst gehörige, vielmehr um eine CH-Deformationsschwingung handelt, ist nicht von der Hand zu weisen und muß an Hand der Spektren höher substituierter Benzole noch eingehender studiert werden⁹.

3. Von X unabhängige Frequenzen wurden in monosubstituiertem Benzol laut Tabelle 2 noch gefunden: $\omega = 615(4)(0.86)$, $\omega = 999(12)(0.05)$, $\omega = 1020(5)(0.2)$. Ähnliches findet man auch bei Disubsti-

^s Die Durchsicht der Originaltabelle Nr. 181 in Mitteilung XXIII ergibt, daß der „Para-Wert“ 1150 als Mittel aus *k*—1143 und *e*—1157 entstanden ist; *k*—1143 fällt jedoch zusammen mit der blauverschobenen Linie *e* + 624 und ist dadurch verfälscht. Läßt man *k*—1143 bei der Mittelbildung weg, dann verschwindet obige Ausnahmstellung.

⁹ Diese Möglichkeit wird nahezu zur Gewißheit durch die soeben von KLIT-LANGSETH [Nature, 135 (1935) 956] mitgeteilten Ergebnisse an „schwerem“ Benzol C₆D₆.

tution: Jedoch kommt die erste Linie mit dem erhöhten Wert 634 (4) (?) *nur* bei Para-, die zweite mit dem Wert 994 (11) (0·03) *nur* bei Meta-, die dritte mit dem erhöhten Wert 1037 (9) (0·3) *nur* bei Orthosubstitution vor. Dies zeigt Tabelle 4, in der die Substituenten wieder nach ihrer Gewichtssumme angeordnet sind. Sowohl 1037 als 634 zeigen eine allerdings sehr schwache Abhängigkeit vom Substituentengewicht, die sich in ähnlichen engen Grenzen hält wie bei $\omega = 1020$ in Tabelle 2. Die am Fuße der Tabelle 4 zu den Mittelwerten angegebenen ρ -Werte stammen von der einzigen uns bekannten Messung an disubstituierten Benzolen, nämlich von der Beobachtung L. SIMONS' an *m*-Xylol bzw. an einem Xylolgemisch.

Tabelle 4. Von den Substituenten X und Y unabhängige Frequenzen.

Substituenten	ortho	meta	para
30 CH ₃ CH ₃	1051 (7)	997 (10)	644 (6)
31 CH ₃ NH ₂	1032 (3)	991 (8)	642 (2)
32 CH ₃ OH	1044 (8)	1000 (10)	646 (5)
34 CH ₃ F	1037 (7)	1003 (12)	642 (4)
41 CH ₃ CN	1045 (8)	995 (8)	648 (4)
51 CH ₃ Cl	1043 (8)	996 (10)	634 (5)
52 NH ₂ Cl	1020 (8)	990 (10)	631 (1/2)
53 OH Cl	1030 (10)	995 (6)	635 (4)
72 Cl Cl	1037 (12)	995 (12)	629 (4)
95 CH ₃ Br	1043 (6)	990 (10)	631 (4)
96 NH ₂ Br	1027 (4d)	992 (6)	629 (2)
116 Cl Br	1034 (12)	994 (10)	620 (3)
142 CH ₃ J	1043 (5)	990 (5)	628 (2)
153 Cl J	1033 (10)	995 (12)	623 (3)
160 Br Br	1032 (12)	990 (9)	625 (4)
Mittel	1037 (9)	994 (11)	634 (4)
$\rho \sim$	0·3	0·03	?

4. Die von uns der C:C-Bindung zugeschriebene Frequenz um 1600 zeigt schon bei Monosubstitution (Tabelle 2) deutliche Abhängigkeit vom Substituenten, die dort noch als eine Abhängigkeit vom Gewicht aufgefaßt werden kann. Daß aber neben dem Gewicht noch andere Umstände, vermutlich konstitutive Einflüsse einerseits, Stellungseinflüsse andererseits, maßgebend sind, zeigen die Erfahrungen an zweifach substituierten Benzolen. Ein Teil der Ergebnisse, nämlich wieder jener, wo in allen drei Stellungen beobachtet werden konnte, ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Die Frequenz um 1600 cm^{-1} .

Substituenten	ortho	meta	para
30 CH ₃ . . . CH ₃	1584 (1) 1606 (5)	1588 (1) 1610 (4b)	1616 (6)
31 CH ₃ . . . NH ₂	1600 (2b)	1595 (3b) 1610 (3b)	1615 (4b)
32 CH ₃ . . . OH	1594 (5b)	1592 (3) 1610 (3)	1608 (4b)
34 CH ₃ . . . F	1583 (2) 1618 (6)	1590 (1/2) 1618 (4)	1605 (4b)
41 CH ₃ . . . CN	1571 (3) 1599 (9)	1583 (3) 1597 (4)	1604 (10b)
51 CH ₃ . . . Cl	1574 (3) 1591 (3)	1582 (3) 1600 (4)	1595 (8)
52 NH ₂ . . . Cl	1590 (4) 1611 (4)	1597 (6) 1616 (3)	1596 (2b)
53 OH . . . Cl	1588 (7b)	1583 (3b)	1590 (5b)
72 Cl . . . Cl	1572 (8)	1572 (8)	1572 (7)
95 CH ₃ . . . Br	1567 (3) 1593 (3)	1567 (4) 1596 (4)	1588 (5)
96 NH ₂ . . . Br	1579 (3b) 1611 (3b)	1592 (4sb)	1587 (6)
116 Cl . . . Cl	1569 (7)	1570 (5)	1564 (4b)
142 CH ₃ . . . J	1560 (3) 1586 (3)	1565 (2) 1580 (2)	1587 (3)
153 Cl . . . J	1561 (6)	1559 (5)	1564 (5b)
160 Br . . . Br	1564 (7)	1560 (4)	1565 (8b)
Mittel	1585	1587	1590

Dieser Tabelle entnimmt man folgende Aussagen:

a) Die Linie um 1600 kann bei Ortho- und Metasubstitution häufig als Doppellinie erkannt werden mit einem mittleren Abstand von 26 bei Ortho- und 20 cm^{-1} bei Metastellung; während sie bei Parasubstitution nur mehr einfach und „breit“ gefunden wird.

b) In den Mittelwerten (Fuß der Tabelle), denen wegen der Aufspaltung nur bedingter Sinn zukommt, ist ein merklicher Unterschied bezüglich der Stellung der Substituenten nicht zu erkennen.

c) Die Frequenzwerte sind abhängig von der Art des Substituenten; sie nehmen zwar im allgemeinen noch mit der Gewichtssumme ab, doch sind noch weitere Einflüsse überlagert, die es bewirken, daß eine für alle drei Substituentenstellungen gemeinsame Anordnung der Substituenten nicht mehr möglich ist. Diese Verhältnisse bedürfen noch eines eingehenden Studiums.

d) SIMONS hat sowohl am *m*-Xylol wie am Xylolgemisch für diese Linien den Depolarisationsfaktor zu 0.84 gemessen; dies beweist, daß die Linie nicht nur in Meta-, sondern auch in Ortho- und Parastellung depolarisiert ist. Es dürfte keinem Anstand unterliegen, diesen Befund auf beliebige Substituenten zu übertragen.

5. Das bisher Erreichte ist in Tabelle 6 zusammengefaßt. In ihr sind für Benzol, X-Benzol, X-Y-Benzol die Erfahrungen zusam-

Tabelle 6. Zusammenfassung.

Benzol	605 (3) $\rho=0.86$	991 (10) $\rho=0.05$	fehlt	1178 (3) $\rho=0.86$	um 1600 (3 b) doppelt $\rho=0.86$	
X-Benzol	615 (4) $\rho=0.86$	999 (12) $\rho=0.06$	1020 (5) $\rho=0.2$	1156 (3) $\rho=0.86$	um 1590 (7 b), einfach $\rho=0.86$	
X-Y-Benzol	$\left\{ \begin{array}{l} o \\ m \\ p \end{array} \right.$	fehlt	fehlt	1037 (9) $\rho=0.3$	1155 (3) $\rho?$	um 1590 (5), doppelt $\rho=0.86$
		fehlt	994 (11) $\rho=0.03$	fehlt	1161 (1) $\rho?$	um 1590 (5), doppelt $\rho=0.86$
		634 (4) $\rho?$	fehlt	fehlt	1169 (2) $\rho?$	um 1590 (5 b), einfach $\rho=0.86$

mengestellt, die bezüglich der vom Substituenten unabhängigen Linien — soweit die Frequenz $\omega=1600$ noch zu ihnen gerechnet werden kann — im vorigen abgeleitet wurden.

Das folgende gilt speziell für die Spektren der in Parastellung disubstituierten Benzole, die am durchsichtigsten sind und daher das erste Objekt der näheren Untersuchung waren.

6. Die Spektren der parasubstituierten Benzole weisen folgende höchst charakteristische und merkwürdige Besonderheit auf: Jedes X-Y-Benzol hat in seinem Spektrum zwei im allgemeinen kräftige Linien, deren Lage durch die Frequenzen der „e-Linie“ in X-Benzol und Y-Benzol der Tabelle 2 bestimmt ist. Dies wird an einigen Beispielen in Tabelle 7 zahlenmäßig nachgewiesen. In Spalte 1 sind die „e-Frequenzen“ der einfach substituierten ($Y=H$) X-Benzole noch-

Tabelle 7.

Die „e-Frequenzen“ des X-Benzoles im Spektrum der Para-X-Y-Benzole.

X	Y=H	Y=CH ₃		Y=Cl		Y=Br	
NH ₂	1270 (4)	1268 (1)	1212 (2b)	1275 (1/2)	1090 (3)	1273 (2)	1068 (6)
OH	1253 (4b)	1251 (3)	1213 (4)	1251 (3)	1092 (8)	1276 (3b)	1064 (8)
F	1218 (5)	1213 (6b)	1213 (6b)	—	—	1226 (5)	1064 (6)
CH ₃	1209 (8)	1204 (8)		1208 (7)	1090 (12)	1209 (5)	1069 (7)
CN	1178 (8)	1172 (4)	1194 (4)	1175 (5)	1086 (4)	1179 (3b)	1064 (2)
Cl	1079 (6)	1090 (12)	1208 (7)	1088 (2)		1083 (6)	1064 (4)
Br	1068 (4)	1069 (7)	1209 (5)	1064 (4)	1083 (6)	1064 (12)	
J	1055 (2)	1054 (4)	1204 (2)	1052 (5)	1086 (7)	1045 (4)	1059 (2)
Mittel			1207 (5)		1088 (6)		1064 (6)
	1	2	3	4	5	6	7

mals zusammengestellt; die Spalten 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7 enthalten die in Diskussion stehenden Frequenzen in parasubstituiertem Toluol ($Y = \text{CH}_3$), Chlorbenzol ($Y = \text{Cl}$), Brombenzol ($Y = \text{Br}$). Die Toluole besitzen (Spalte 3) eine lagenkonstante Linie bei im Mittel 1207, die Chlorbenzole (Spalte 5) bei 1088, die Brombenzole (Spalte 7) bei 1064; also an eben jener Stelle, wo (Spalte 1) die nicht substituierten X-Benzole die „*e*-Linie“ aufweisen. Ferner zeigen die Spektren der X-Y-Benzole noch (in Spalte 2, 4, 6) je eine Linie, deren Lage mit Variation von X sich ebenso ändert wie in Spalte 1; in $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}_2$ verschmelzen die Linien zu einer einzigen.

Für jedes beliebige Para-X-Y-Benzol lassen sich also außer den in den vorhergehenden Abschnitten 1—6 besprochenen Linien zwei weitere dann voraussagen, wenn die Spektren von X-Benzol und Y-Benzol bekannt sind. In keinem der bisher untersuchten Fälle hat diese Regel versagt, wenn auch manchmal Störungen vorkommen: Sei es durch Zusammenfallen mit andern für Paraspektren charakteristischen Linien, sei es, wie im Falle des Dichlorbenzols, durch Aufspaltungen, die vielleicht auf Resonanz mit Kombinationstönen zurückzuführen sind [1080 (erwartete *e*-Linie) = 330 (*c*-Linie) + 750 (*d*-Linie), beide von hoher Intensität].

7. Die Diskussion der auch in den Spektren der Paraderivate vorkommenden „*c*“- und „*d*“-Linie der Monoderivate (Tabelle 2) möchten wir verschieben, bis die Analyse der Ortho- und Metapektren beendet ist. Sie sind an ihrer Substituentenabhängigkeit und an ihrer hohen Intensität leicht zu erkennen. Ihre Bekanntheit vorausgesetzt, baut sich also das Spektrum von parasubstituierten Benzolen in folgender Art (man vergleiche dazu Fig. 1 und 2) auf:

- a) Aus den lagenkonstanten Frequenzen 634 und 1169 (in der Figur geringelt),
- b) aus der schwach substituentenempfindlichen C:C-Frequenz 1600 (in der Figur geringelt),
- c) aus den substituentenempfindlichen Linien *c*, *d*, *e*,
- d) aus der zweiten Linie, die nach 6. ebenso wie die *e*-Linie aus dem Spektrum der monosubstituierten Benzole entnommen werden kann (in Fig. 1, 2, mit OH, F, Cl usw. bezeichnet, gleichlautend mit dem Substituenten Y).

Damit ist der erste Schritt zur Zuordnung der allerdings besonders einfach gebauten Paraspektren, die in Fig. 1 und 2 dargestellt sind, gemacht; mit nur ganz wenigen Ausnahmen ist der

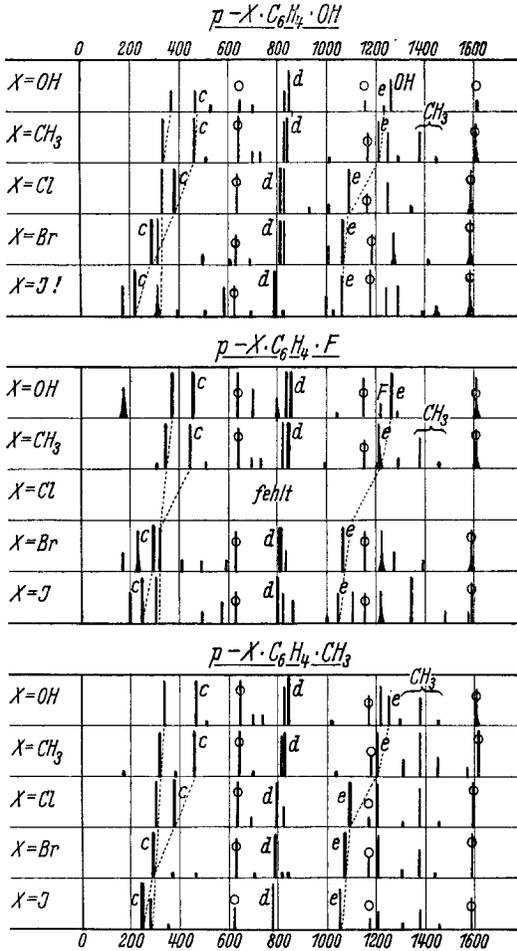


Fig. 1. Spektrum parasubstituierter X-Y-Benzole.

Zusammenhang für alle stärkeren Linien hergestellt. Zu den Figuren ist noch zu bemerken, daß an Stelle des unbekanntes Spektrums von $p-HO \cdot C_6H_4 \cdot J$ das des Jodanisols eingesetzt wurde; dadurch ergeben sich kleine Abweichungen.

Anhang.

Bromanilin $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

1. *Orthostellung* (Fraenkel-Landau, abgekürzt F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. $Kp_{.30}$ 112.2—112.9°; $Kp_{.760}$ 228—229° (Lit. Kp. 229°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die farblose Substanz wird schon nach kurzer Belichtung im gefilterten Licht gelb; daher nur Aufnahme mit

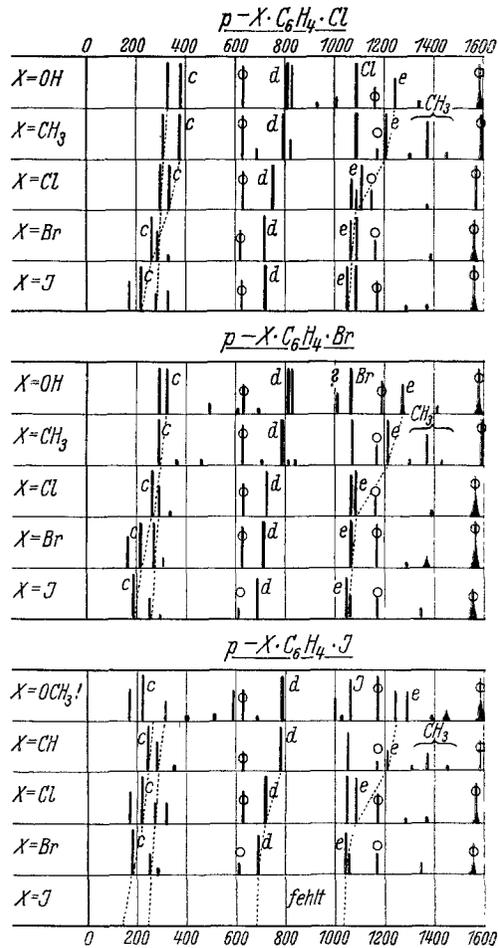


Fig. 2. Spektrum parasubstituierter X-Y-Benzole.

Filter (m. F.) und dreimaliger Substanzwechsel. Pl.-Nr. 1537: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. st.; $n = 35$.

$\Delta\nu = 158$ (6b) ($\pm e, c$); 215 (3) ($\pm e, c$); 254 ($1/2$) ($\pm e$); 294 (5) ($\pm e$); 443 (2) (f, e, c); 547 (3) (f, e, c); 653 (3) (f, e, c); 742 ($1/2$) (e, c); 828 (4) (f, e, c); 1014 (4) (e); 1040 (2) (e); 1072 ($1/2$) (e); 1154 (2b) (e); 1258 (2) (e); 1303 (3) (e); 1483 (1b) (e); 1579 (3b) (f, e); 1611 (3b) (e); 3054 (1?) (e?).

2. Metastellung (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₂ 123.3—124.0° (Lit. Kp.₁₂ 130°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist an sich in dicker Schichte schwach ockergelb und verfärbt sich rasch auch im gefilterten Licht. Daher nur Aufnahme mit Filter. Pl.-Nr. 1521; m. F., $t = 10$; Ugd. s. s., Sp. m.; $n = 31$. Spektrum vielleicht nicht ganz vollständig.

$\Delta\nu = 179 (3b) (\pm e, c, + b)$; 207 (2) ($e, c, + b$); 300 (3) (f, e); 421 (0) (e, c); 487 (0) (e, c); 535 (1) (e, c); 611 (0) (e, c); 670 (2) (e, c); 870 (1b) (e, c); 992 (6) (f, e); 1062 (2) (e); 1123 (00) (e); 1163 (00) (e); 1258 (2) (e); 1475 (00) (e); 1592 (4sb) (f, e); 3053 (1b?) ($e?$).

3. *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₄ 123·9—124·3°; Fp. 64·2° (Lit. Fp. 63—64°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist gelbstichig und verfärbt sich rasch nach Braunrot. Pl.-Nr. 1565: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 68^\circ$; viermaliger Wechsel; Ugd. s., Sp. st.; $n = 28$.

$\Delta\nu = 135 (3) (e)$; 289 (6) ($\pm e, f, + a$); 398 (1) ($\pm e, c$); 595 (2) (e, c); 629 (2) (f, e, c); 813 (5) (e, c); 827 (5) (e, c); 1004 (1) ($e?$); 1068 (6) (e); 1172 (3) (f, e); 1273 (2) (e); 1488 ($1/2$) (e); 1587 (6) (f, e); 1614 (1) (e); 3049 (3?) ($e?$); 3389 (0) (e).

Bromphenol Br. C₆H₄.OH.

4. *Orthostellung* (F.-L.). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.₁₃ 87·2—87·4°; Kp. 194·9—195·7° (Lit. Kp. 195°). Nach der Bestrahlung ohne Filter in dicker Schichte rötlichbraun. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1446: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1447: m. F., $t = 6$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 59 (1)$.

$\Delta\nu = 159 (10b) (k, i, \pm f, \pm e, c)$; 214 (1) (k, e, c); 259 (4) ($k, \pm e, c$); 296 (8) ($k, + f, \pm e, c$); 474 (2) (k, e, c); 550 (5) (e, c); 650 (5) (k, f, e, c); 743 (0) (k, e, c); 825 (5) (k, e, c); 933 (0) (k, e); 1023 (8) (k, i, f, e); 1065 (00) (k, e); 1114 (1) (k, e); 1153 (2) (k, e); 1247 (3) (k, f, e); 1289 (3) (k, e); 1328 ($1/2$) (k, e); 1584 (4b) (k, e); 3065 (10b) (q, p, k, i, e).

5. *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ 118·2—118·6°; Fp. 62·8° (Lit. Fp. 63°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1524: m. F., $t = 8$, Aufnahmtemperatur $\vartheta = 63^\circ$; Ugd. m., Sp. s. st.; $n = 29$.

$\Delta\nu = 290 (9) (\pm e, f, + a)$; 319 (5) ($\pm e, + f, c$); 497 (1) (e); 602 ($1/2$) (e); 632 (3) ($\pm e, f, e$); 687 (0b) (e); 810 (10) ($f, \pm e$); 825 (5) (e, c); 1007 (2?) ($e?$); 1064 (8) (f, e); 1186 (3) (e); 1276 (3b) (e); 1415 (00) (e); 1585 (5b) (e); 3055 (3b?) ($e?$).

Brombenzonitril Br. C₆H₄.CN.

6. *Orthostellung*. Darstellung durch Diazotieren von *o*-Bromanilin in salzsaurem Lösung und Eingießen des Diazoniumsalzes in eine frisch bereitete Kupferzyanurlösung. Nach dem üblichen Reinigungsverfahren wurde das Reaktionsprodukt dreimal bei vermindertem Druck destilliert. Kp.₁₃₋₁₇ 119·2—129·3°; Fp. 55·8 (Lit. Fp. 51°). Die Substanz ist gelb. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1661: m. F., $t = 15^{1/2}$, $\vartheta = 65^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 36 (2)$.

$\Delta\nu = 134 (9b) (\pm e, c, + b)$; 193 (4) ($\pm e, c$); 304 (5) ($\pm f, \pm e, c$); 383 (1) (e, c); 489 (4) ($f, \pm e, c$); 557 (3) (e, c); 658 (4) (e, c); 768 (1) (e); 1025 (6) (e); 1118 (2) (e); 1159 (2) (e); 1194 (5) (e); 1263 (2b) (e); 1566 (0?) (e); 1580 (6) (g, f, e); 2229 (8) (e); 3068 (1?) ($e?$).

7. *Metastellung*. Darstellung aus *m*-Bromanilin wie bei 6. Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₂₀ 118·3—118·8°; Fp. 39·2° (Lit. Fp. 38°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1705: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 50^\circ$;

Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1703: o. F., $t = 24$, $\vartheta = 50^\circ$; dreimaliger Substanzwechsel, Aufnahme wegen zu starken Untergrundes nur im Violett brauchbar; $n = 37$.

$\Delta v = 132 (10b) (\pm k, \pm e, c, + b)$; 187 (8) $(+ k, \pm e, c, + b)$; 260 (2) $(k, \pm e, c)$; 305 (8) $(k, i, \pm e, c)$; 380 (2) (e, c) ; 456 (3) $(k, \pm e, c)$; 575 (2) (k, e, c) ; 666 (5) (k, e, c) ; 998 (12) (k, e, f, c) ; 1074 (2) (e) ; 1186 (10) (k, i, f, e) ; 1263 (0) (e) ; 1302 (00) (e) ; 1404 (1) (f, e) ; 1464 (0) (e) ; 1564 (0) (e) ; 1586 (9) (k, e) ; 2230 (10) (q, k, f, e) ; 3073 (3) (q, p, e) .

8. *Parastellung*. Darstellung aus *p*-Bromanilin wie bei 6. Je einmalige Destillation und Sublimation bei vermindertem Druck. Fp. 103° (Lit. Fp. 113°). Die Substanz ist gelb und etwas trüb und verfärbt sich bei Belichtung m. F. nach Rotbraun. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1590: m. F., $t = 9$, $\vartheta = 144^\circ$; Pl.-Nr. 1591: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 144^\circ$; Ugd. s., Sp. m.; $n = 14$; Ergebnis wegen der Verfärbung wahrscheinlich unvollständig für den tiefen Frequenzbereich.

$\Delta v = 262 (1b) (e)$; 421 (0) (e, c) ; 533 (0) (e) ; 636 (0) (e) ; 765 (2) (e, c) ; 1064 (0) (e) ; 1179 (3b) (e) ; 1582 (5) (f, e) ; 2229 (5) (e) ; 3075 (0) (e) .

Bromtoluol, o, m, p, und *Bromchlorbenzol*, o, m, p, vgl. Mitteilung XXXI und XXXIX.

9. *Bromfluorbenzol* Br.C₆H₄.F in *Parastellung* (F.-L.). Einmalige Destillation bei herrschendem und einmalige bei vermindertem Druck. Kp. $151\cdot3^\circ$ bis $151\cdot9^\circ$ (Lit. Kp. $152-153^\circ$). Bisherige Beobachtungen: keine. Bestrahlung ohne Filter bewirkt schon nach einer Stunde Trübung. Pl.-Nr. 1499: m. F., $t = 12$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1500: o. F., $t = 1\frac{1}{2}$; Ugd. im Blau s. s. st., Sp. st.; $n = 50 (2)$.

$\Delta v = 172 (2) (e)$; 222 (4b) $(k, \pm e, c)$; 290 (10) $(k, + f, \pm e, + a)$; 322 (7) $(k, \pm e, c)$; 408 (1) (e, c) ; 490 (1) (k, e, c) ; 594 (1) (k, e) ; 627 (4) (k, e, c) ; 809 (10) (k, i, f, e, c) ; 830 (2) (k, e) ; 1064 (6) (k, f, e) ; 1154 (4) (k, f, e) ; 1226 (4b) (k, e) ; 1275 (2) $(e?)$; 1397 (1) (e) ; 1590 (4b) (k, e) ; 3072 (8b) (q, p, o, k, i) .

Dibrombenzol Br.C₆H₄.Br.

10. *Orthostellung*. Darstellung durch Diazotieren von *o*-Bromanilin in bromwasserstoffsaurer Lösung und Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Kupferbromür. Nach der üblichen Reinigung zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₂₋₁₃ $95\cdot3-96\cdot8^\circ$; Kp. $222\cdot1-223\cdot9^\circ$ (Lit. Kp. 224°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1570: m. F., $t = 14\frac{1}{2}$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1571: o. F., $t = 2\frac{3}{4}$; abgebrochen wegen Gelbfärbung und Ausfall von Kristallen. Aufnahme wegen zu starken Untergrundes im Blau fast unbrauchbar; $n = 46$.

$\Delta v = 135 (12sb) (k, i, + f, \pm e, c, + b)$; 219 (7) $(k, \pm e, c)$; 250 (5) $(\pm e, c)$; 359 (4) $(\pm e)$; 374 (15) $(\pm f, \pm e, c, + b)$; 638 (6) (k, f, e, c) ; 997 ($\frac{1}{2}$) (e) ; 1032 (12) (k, f, e) ; 1068 (0) (k, e) ; 1103 (6) (k, e) ; 1153 (3) (k, e) ; 1262 (3) (k, e) ; 1370 ($\frac{1}{2}$) (e) ; 1441 ($\frac{1}{2}$) (e) ; 1564 (7) (k, f, e) ; 3055 (4) (p, k, e) .

11. *Metastellung*. Darstellung wie bei 10. Einmalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ $90\cdot2-92\cdot0^\circ$; Kp. $215\cdot1-217\cdot1^\circ$ (wegen zu geringer Substanzmenge ungenaue Messung) (Lit. Kp. 219°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1527: m. F., $t = 13$; Ugd. s., Sp. st.; $n = 36 (1)$.

$\Delta\nu = 132 (7) (\pm e, c, + b)$; 159 (5*b*) ($\pm e, c$); 199 (6*b*) ($\pm e, f, c$); 257 (0) (*e*); 287 (8) ($\pm e$); 308 (3) ($\pm e$); 351 (1) (*f, e, c*); 645 (3) (*e, c*); 727 (0) (*e*); 888 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 990 (9) (*f, e*); 1021 (1) (*e*); 1055 (3) (*e*); 1088 (2) (*e*); 1118 (2) (*e*); 1163 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1246 (0) (*e*); 1339 (00?) (*e*); 1394 (0) (*e*); 1560 (4) (*e*); 3056 (2*b*?) (*e*?)

12. *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Umkristallisation aus 90% ig gemischtem Alkohol, einmalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck. Fp. 88·6—89·0° (Lit. Fp. 87·0—87·5°; 89·2—89·3°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1300: m. F., $t = 10$, $\vartheta = 92^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 1301: o. F., $t = 2\frac{1}{2}$, $\vartheta = 92^\circ$; wegen starker Braunfärbung abgebrochen; Ugd. st., Sp. m.; $n = 36$.

$\Delta\nu = 165 (3) (\pm e)$; 214 (12) ($\pm e, c, + b, + a$); 271 (7) ($\pm e, c$); 307 (1) ($\pm e$); 625 (4) (*e, c, + a*); 709 (10) (*k, f, \pm e*); 1064 (12) (*k, i, g, f, e*); 1170 (5) (*k, f, e*); 1289 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1368 (1*b*) (*e*); 1565 (8*b*) (*k, e*); 1618 (0?) (*e*); 3063 (4) (*k, i, e*)

13. *Bromjodbenzol* Br. C₆H₄.J in *Parastellung* (F.-L.). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₄ 120·6—121·6°; Fp. 90·4° (Lit. Fp. 90·5°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1532: m. F., $t = 8$, $\vartheta = 95^\circ$; die anfangs schwach gelbliche Substanz verfärbt sich schon nach vier Stunden Bestrahlung nach Rot; Ugd. s., Sp. m.; $n = 17$.

$\Delta\nu = 182 (6) (\pm e, c, + b, + a)$; 255 (2) (*e, c*); 291 (0) (*e*); 616 (1) (*e, c*); 691 (4) (*e*); 1045 (4) (*e*); 1059 (2) (*e*); 1170 (2) (*e*); 1350 (1) (*f, e*); 1555 (3) (*e*).

14. *Fluoranilin* F. C₆H₄.NH₂ in *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₃ 73·3—73·7°; Kp. 188·8—191·1° (Lit. Kp. 185—189°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1557: m. F., $t = 12$; Ugd. keiner, Sp. s. s.; die anfänglich gelbe Substanz ist nach der Bestrahlung tief rotbraun. Das Spektrum ist unterexponiert und unvollständig; $n = 16$.

$\Delta\nu = 164 (2) (e, c)$; 197 (0) (*e*); 362 (3) (*e, c*); 452 (4) (*e, c*); 635 (1) (*e, c*); 844 (4*b*) (*e, c*); 1150 (00) (*e*); 1218 (0) (*e*); 1265 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1610 (0) (*e*).

15. *Fluorjodbenzol* F. C₆H₄.J in *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ 66·7—69°; Kp. 182·3—183·3° (Lit. Kp. 182—184°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1674: m. F., $t = 12$; die anfänglich schwach grünliche Substanz verfärbt sich bei der Bestrahlung nach Braun. Ugd. s. s., Sp. s. st.; $n = 32$.

$\Delta\nu = 194 (3) (\pm e, c)$; 244 (10) ($\pm e, c, + b$); 307 (5) ($\pm e, c$); 490 (1) (*e, c*); 570 (2) (*e, c*); 623 (3) (*e, c*); 801 (8) (*f, e, c*); 819 (3) (*e*); 858 (2) (*e*); 1004 (0) (*e*); 1047 (3) (*e*); 1105 (3) (*e*); 1155 (3) (*e*); 1222 (3*b*) (*e*); 1349 (9) (*f, e*); 1479 (1) (*e*); 1576 (1) (*e*); 1586 (4) (*f, e*).

16. *Fluorphenol* F. C₆H₄.OH in *Parastellung*. Darstellung aus *p*-Fluor-anisol (F.-L.) durch vierstündiges Erhitzen auf 140° im Bombenrohr mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure. Hierauf Reinigung durch Wasserdampfdestillation, Verätherung des Destillates, Abdestillieren des Äthers. Der Rückstand wird einmal bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck destilliert. Kp.₃₅ 97·5—98·1°; Kp.₇₆₀ 182·5—185·5° (Lit. Kp. 186—187°); Fp. 28·4°. Es scheint sich somit um jene Modifikation zu handeln, welche SWARTS [Bull. Acad. roy. Belg. 1913, 251; Chem. Zbl. II (1913) 760] als „instabile“ Form bezeichnet und die er beim Destillieren der „stabilen Form“ mit dem Fp. 48° erhielt; für diese instabile Form gibt er Fp. 28·5° an. Die Substanz ist farblos, verfärbt sich aber im ungefilterten Licht nach Rot. Bis-

herige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1785: m. F., $t = 11$, $\vartheta = 50^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 1786: o. F., $t = 3$; abgebrochen wegen Trübung und Färbung; Ugd. m., Sp. m.; $n = 34$.

$\Delta\nu = 175$ (3b) (e, c); 371 (9) (f, \pm e, c); 465 (8) (\pm e, c, $+$ b); 637 (5) (k, f, e, c); 696 (3) (e); 795 (2b) (e); 835 (8) (k, e); 852 (12b) (k, e, c); 1039 (0) (e); 1150 (4) (k, f, e); 1219 (1) (e); 1257 (7) (k, e); 1284 ($\frac{1}{2}$) (e); 1603 (4b) (e); 3074 (2b) (q, k, i, e).

Bis auf die Linie 795 entspricht dieses Spektrum (vgl. Fig. 1) genau jenem, welches für p -F.C₆H₄.OH zu erwarten ist; diese „instabile Form“ ist somit als p -Fluorphenol anzusprechen. Wir wollen versuchen, auch die stabile Form spektral zu erfassen.