

# Studien zum Ramaneffekt

## XLVI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Mehrfach substituierte Benzole VIII)

Von

A. W. REITZ 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)

Wir berichten über die Ramanspektren einer Anzahl kern-substituierter Anisole  $X.C_6H_4.OCH_3$ ; im Anhang sind die Zahlen-ergebnisse zusammengestellt für folgenden Derivate: Anisidin mit  $X=NH_2$  (*o, m, p*); Methoxyphenol mit  $X=OH$  (*o, m, p*); Methoxytoluol mit  $X=CH_3$  (*o, m, p*); Fluoranisol mit  $X=F$  (*p*); Chloranisol mit  $X=Cl$  (*o, p*), Bromanisol mit  $X=Br$  (*o, p*), Jodanisol mit  $X=J$  (*o, m, p*), Methoxybenzonnitril mit  $X=CN$  (*p*). Das sind insgesamt die Spektren von 18 Substanzen, von denen nur drei (die der Methoxytoluole) bereits von anderer Seite<sup>1</sup> mitgeteilt wurden; mit den Ergebnissen HIGH<sup>8</sup> stimmen unsere Beobachtungen in den Hauptlinien überein, gehen aber in den Einzelheiten über sie hinaus.

### Diskussion der Ergebnisse.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse für para- und metasubstituierte Anisole graphisch für den Frequenzbereich unter  $1700\text{ cm}^{-1}$  zusammengestellt; die Metareihe wurde, weil zu unvollständig, nicht gezeichnet. Mit Hilfe der in der vorangehenden Mitteilung XLV entwickelten Systematik läßt sich nun zum mindesten für die Valenzfrequenzen der Paraspektren die Zuordnung durchführen.

Die Paraspektren sollen aufweisen: Erstens (vgl. Tabelle 6 von Mitteilung XLV) die vom Substituenten ganz oder nahe unabhängigen Frequenzen 634, 1169, zirka 1590. Diese Linien sind in Fig. 1 (obere Hälfte) geringelt; als zugehörige Frequenzwerte wurden beobachtet:

<sup>1</sup> M. E. HIGH, Physik. Rev. **38** (1931) 1837.

X=NH <sub>2</sub>	OH	F	CH <sub>3</sub>	CN	Cl	Br	J	Mittel	erwartet
w= 650	640	635	637	639	627	625	625	635	634
1147	1166	1178	1162	1166	1171	1165	1177	1164	1169
1614	1613	1597	1612	1601	1598	1582	1584	1600	~ 1590

In Übereinstimmung mit den früheren Erfahrungen erwiesen sich 635 und 1600 als schwach X-empfindlich.

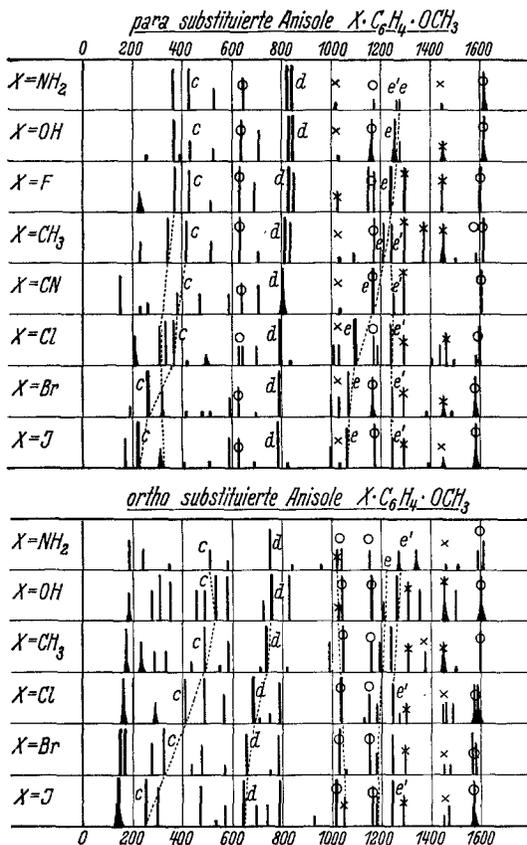


Fig. 1. Spektren der *p*- und *o*-substituierten Anisole.

Zweitens sind für die Paraspektren die mit *c*, *d*, *e* bezeichneten Linien zu erwarten. Für *c* und *d* sind die Gesetzmäßigkeiten noch nicht ausgearbeitet; jedoch zeigt die Erfahrung, daß die Spektren der substituierten Anisole  $X \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$  sich in Bezug auf die zu den Ringschwingungen gehörigen Frequenzen außerordentlich ähnlich verhalten, wie die substituierten Phenole  $X \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . In den parasubstituierten Phenolen nehmen die starken *d*-Linien von  $X=OH$  bis  $X=J$  von

860 bis 800, die starken  $c =$  Linien von 460 bis 240 ab. Daraus ergibt sich ohne weiters auch die Zuordnung für die  $p$ -substituierten Anisole so, wie sie in Fig. 1 eingetragen ist. Bezüglich der  $e$ -Linien wird gefordert: Es soll zunächst eine Linie vorkommen, die sich mit  $X$  so ändert, wie dies in den  $X$ -Benzolen für die  $e$ -Linie der Fall ist; ihre Lage in  $X$ - $Y$ -Benzolen ist unabhängig von Substituenten  $Y$ ; für diese Linie gilt:

	NH <sub>2</sub>	OH	F	CH <sub>3</sub>	CN	Cl	Br	J
erwartet . .	1270	1253	1218	1209	1178	1079	1068	1055
	(nach Tabelle 2, Mitteilung XLV.)							
beobachtet .	1264	1257	1244?	1209	1166	1092	1069	1060
	(Nach Fig. 1.)							

Weiters sollten die Paraderivate eine von  $X$  unabhängige und für  $Y$  charakteristische  $e$ -Linie aufweisen, sie sei mit  $e'$  bezeichnet, die entsprechend dem Befund an Anisol bei 1244 (also wieder nahe dem  $e$ -Wert in Phenol) liegen sollte. In der Tat zeigen fast alle  $p$ -Anisole der Fig. 1 eine kräftige Linie an dieser Stelle, die somit als  $e'$  gedeutet wurde.

Noch um einen Schritt weiter kommt man, wenn man versucht, die *inneren* Schwingungen des zusammengesetzten Substituenten  $Y = \text{OCH}_3$  aus Spektren von substituierten Benzolen zu ermitteln, in denen *nur* diese Gruppe als Substituent vorkommt. Zu diesem Zwecke dient Fig. 2 mit den Spektren von Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxybenzolen (vgl. Mitteilung XXXVI). In der Figur werden, soweit dies derzeit möglich ist, zunächst die als sicher zu Ringschwingungen gehörigen Linien im Bereiche der Valenzfrequenzen durch Ringe bzw. durch die Buchstaben  $d$  und  $e'$  gekennzeichnet. Aus den überbleibenden Linien sucht man die lagenkonstanten heraus, in der naheliegenden Annahme, daß sie zu der allen Molekülen gemeinsamen Gruppe  $Y = \text{OCH}_3$  gehören. Mit Sicherheit gewinnt man so die Substituentenlinien<sup>2</sup> 3006 (4), 2940 (4) ( $\rho = 0.80$ ), 2836 (5) ( $\rho = 0.11$ ), 1453 (4b) ( $\rho = 0.78$ ), die schon in Mitteilung XXXVI als Valenz- bzw. Deformationsfrequenz der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in  $\text{OCH}_3$  diskutiert wurden; darüber hinaus möchten wir noch erstens die polarisierte Linie 1020 der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe zu ordnen und sie als Schwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe gegen das O-Atom auffassen, entsprechend der analogen Frequenz 1034 in Methylalkohol  $\text{HO} \cdot \text{CH}_3$ . Zweitens eine Linie, die in den Derivaten des Fig. 2 allerdings nicht ganz lagenkonstant ist

<sup>2</sup> Die Depolarisationsgrade  $\rho$  wurden von L. SIMONS für Anisol bestimmt.

und zwischen 1300 und 1330 liegt. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe sollte zwei Deformationsfrequenzen, eine entartete depolarisierte und eine nicht entartete, polarisierte aufweisen; ersterer ordnen wir 1453 ( $\rho = 0.78$ ), letzter 1320 ( $\rho = 0.31$ ) zu.

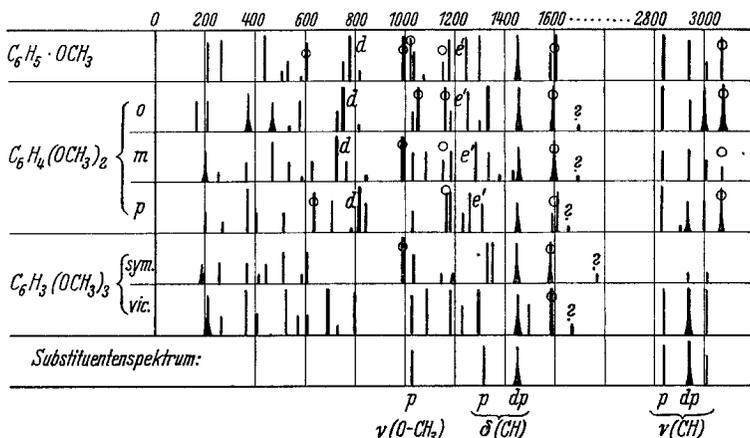


Fig. 2 Spektren von Methoxybenzolen.

Somit sind in Fig. 1 noch die Linien 1020, um 1300, 1450 als bekannt anzusehen und werden, als zu inneren Schwingungen des Substituenten  $\text{Y} = \text{OCH}_3$  gehörig, mit einem Kreuz bezeichnet. Überdies kommt speziell in den Methylanisolen noch die zum Substituenten  $\text{X} = \text{CH}_3$  gehörige  $\text{CH}$ -Deformationsfrequenz 1370 als bekannt hinzu.

In den Paraspektren haben dadurch fast alle kräftigen Linien (bis auf  $\omega = 700$ ) im Bereich 600—1600 ihre Zuordnung gefunden. Aber auch in den Orthospektren kann, obwohl dieser Fall noch nicht erschöpfend analysiert wurde, die Zuordnung weitgehend durchgeführt werden, wenn einerseits (siehe oben) die Substituentenlinien 1020, 1300, 1450, andererseits die von  $\text{X}$  unabhängigen Linien, das sind die „Ortho“-Linie um 1020, die Deformationsfrequenz  $\delta(\text{CH}) = 1155$  der aromatischen  $\text{CH}$ -Bindung, die  $e'$ -Linie 1244 und endlich die von  $\text{X}$  abhängigen Linien  $c, d, e$  aus der Analogie mit den substituierten Phenolen (Fig. 1, Mitteilung XLIII) der Lage nach bekannt sind.

#### Anhang.

*Aminoanisol (Anisidin)*  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ .

1. In *Orthostellung* (Fraenkel-Landau, abgekürzt F.-L.). Dreimalige Destillation bei verminderten Druck. Kp.<sub>11</sub> 101.5—102.2°; Kp. 223.2—223.5° (Lit. Kp. 225°). Die Substanz ist gelb bis hellbraun und verfärbt sich rasch im

Lichte. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1648: m. F.,  $t = 13\frac{1}{2}$  bei zweimaligem Substanzwechsel; Ugd. s. s., Sp. s.;  $n = 22$ .

$\Delta v = 183$  (3) (e, c); 239 (2) (e, c); 338 ( $\frac{1}{2}$ ) (e, c); 512 (2) (e, c); 583 (1) (e, c); 755 (4) (e, c); 838 (0) (e); 955 (00) (e); 1022 (2) (e); 1038 (2) (e); 1150 (2) (e); 1272 (2b) (e); 1339 (2b) (e); 1455 (0) (e); 1501 (00) (e); 1593 (2) (e); 1609 (3) (e).

2. In *Metastellung* (F.-L.). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>21</sub> 135·2—136·3°; Kp.<sub>758</sub> 243·5° (Lit. Kp.<sub>758</sub> 242·7°). Die Substanz ist gelbstichig und verfärbt sich im Lichte nach Gelbbraun. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1640: m. F.,  $t = 13$ ; Pl.-Nr. 1642: m. F.,  $t = 12$  bei zweimaligem Substanzwechsel. Ugd. s. s., Sp. m.;  $n = 26$ .

$\Delta v = 237$  (3b) (e, c); 361 (1) (e, c); 465 (2) (e, c); 530 (2) (e, c); 564 (0) (e<sup>?</sup>); 615 ( $\frac{1}{2}$ ) (e, c); 731 (6) (f, e, c); 760 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 838 (00) (e); 987 (10) (f, e); 1028 (0) (e); 1063 (0) (e); 1153 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 1289 (3) (e); 1324 (3) (e); 1448 ( $\frac{1}{2}$  b) (f, e); 1599 (4) (e); 1615 (2) (e).

3. In *Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>14</sub> 123·2—123·5°; Fp. 57·8° (Lit. 57·2°). Die Substanz ist kräftig gelb, absorbiert noch im Blau und wird schon nach kurzer Belichtung m. F. dunkelrot. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1784; m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1787; m. F.,  $t = 26$ , beide Male  $\vartheta = 70^\circ$ ; Spaltbreite 0·08 und 13 bzw. 25maliger Wechsel der inzwischen neuerlich destillierten und entfärbten Substanz. Ugd. s., Sp. m.;  $n = 20$ .

$\Delta v = 366$  (4) (e, c); 426 (4) (e, c); 526 (2) (e, c); 643 (2) (e, c); 827 (7) (e); 842 (7) (e); 1017 (0) (e); 1169 (1) (e); 1263 (1) (e); 1272 (1) (e); 1445 (0) (e); 1614 (4b) (e); 2833 (0) (e); 3281 (00) (e); 3343 (1) (e).

*Oxy-Anisol* HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>.

4. In *Orthostellung* (*Guajakol*) (F. L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp. 204·9—205·1° (Lit. Kp. 205°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1728: m. F.,  $t = 13$ ,  $\vartheta = 43^\circ$ ; Pl.-Nr. 1735: o. F.,  $t = 11$ ,  $\vartheta = 45^\circ$ . Ugd. st., Sp. s. st.:  $n = 69$ .

$\Delta v = 184$  (7b) ( $\pm e, c$ ); 237 (3) (e); 308 (5) ( $\pm e$ ); 349 (4) ( $\pm e, c$ ); 458 (3) ( $\pm e, c$ ); 492 (3) (k, e); 536 (6) (k,  $\pm e, c$ ); 583 (5) (k,  $\pm e, c$ ); 726 (2) (k, e); 759 (14) (k, i, f,  $\pm e, c$ ); 832 (5) (k, e); 1028 (3) (k, f, e); 1041 (6) (k, e); 1159 (8) (k, f, e); 1204 (2) (k, e); 1260 (9) (k, e); 1302 (4) (k, e); 1354 (3b) (k, e); 1456 (5b) (k, e); 1499 (3) (k, e); 1600 (9b) (k, e); 2842 (4) (q, k, e); 2932 (2b) (q, k, e); 3023 (2) (k, i, e); 3071 (9b) (q, p, k, i, e); 3544 (0) (k).

5. In *Metastellung* (*Resorzinmonomethyläther*) (F.-L.). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>14-15</sub> 125·1—127°; Kp. 242·2—243·5° (Lit. Kp. 243·3—244·3°).  $n_D^{20} = 1·545$ . Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist bräunlich und liefert nur ein minderwertiges Spektrum. Pl.-Nr. 1679: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s. s., Sp. s.;  $n = 12$ .

$\Delta v = 237$  (2) (e); 472 (00) (e); 520 (0) (e); 615 (00) (e); 727 (3) (e); 989 (5) (e); 1079 (0) (e); 1156 (00) (e); 1283 (1) (e); 1445 (0) (e); 1601 (2b) (e); 3092 (00?) (e).

6. In *Parastellung* (*Hydrochinonmonomethyläther*) (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>11</sub> 126·1—127°; Fp. 54·1° (Lit. Fp. 53°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1742: m. F.,  $t = 15$ ,  $\vartheta = 64^\circ$ ; Pl.-Nr. 1747: o. F.,  $t = 8$ ,  $\vartheta = 64^\circ$ ; Ugd. m., bei Aufnahme o. F. im blauen Teil s. s. st., Sp. st.;  $n = 36$ .

$\Delta\nu = 252 (1/2) (e)$ ; 371 (4) ( $e, c$ ); 391 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 439 (2) ( $e, c$ ); 522 (1) ( $e, c$ ); 640 (4) ( $f, e, c$ ); 703 (3) ( $k, e$ ); 830 (8) ( $k, f, e$ ); 847 (8) ( $k, e, c$ ); 1026 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1166 (4*b*) ( $k, f, e$ ); 1257 (5*b*) ( $k, e$ ); 1274 (2) ( $e$ ); 1452 (2*b*) ( $k, e$ ); 1613 (5*b*) ( $k, e$ ); 2835 (2) ( $k, e$ ); 2951 (0) ( $e$ ); 3007 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 3069 (5*b*) ( $k, e$ ).

*Methylanisol* (Methylkresyläther)  $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ .

7. In *Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 170·8—171° (Lit. Kp. 170·1—171·2°). Pl.-Nr. 1707: m. F.,  $t = 12$ ; Pl.-Nr. 1708: o. F.,  $t = 8 1/2$ , Ugd. bei m. F. s. s., bei o. F., st., Sp. st.;  $n = 65$ .

$\Delta\nu = 174 (5b) (\pm e, c)$ ; 233 (3*b*) ( $e, c$ ); 286 (2) ( $e$ ); 332 (2) ( $e, c$ ); 436 (1) ( $e, c$ ); 492 (6) ( $k, e, c$ ); 546 (0) ( $e$ ); 585 (3) ( $k, i, e, c$ ); 712 (00) ( $k, e$ ); 743 (10) ( $k, i, f, \pm e, c$ ); 815 (0) ( $k, e$ ); 990 (3) ( $k, e$ ); 1049 (6) ( $k, e$ ); 1156 (3) ( $k, i, f, e$ ); 1194 (3) ( $k, e$ ); 1240 (5) ( $k, e$ ); 1306 (3) ( $k, e$ ); 1376 (2) ( $k, e$ ); 1445 (3*b*) ( $k, e$ ); 1496 (0) ( $k, e$ ); 1601 (4) ( $k, f, e$ ); 2834 ( $1/2$ ) ( $g, e$ ); 2918 (5*b*) ( $g, k, e$ ); 2951 (2) ( $q, k, e$ ); 3005 (3) ( $q, k, e$ ); 3071 (6) ( $q, p, k, i, e$ ).

8. In *Metastellung*. Die ersten Aufnahmen Pl.-Nr. 1709: m. F.,  $t = 12$  und Pl.-Nr. 1710: o. F.,  $t = 8$  ergaben ein Spektrum, aus dem deutlich zu entnehmen war, daß das verwendete, von F.-L. stammende und in der üblichen Weise gereinigte Präparat auch Paramethylanisol enthielt. Hierauf wurde die Substanz aus *m*-Kresol durch Kochen mit Methyljodid und Kalilauge selbst hergestellt. Nach dreimaliger Destillation war der Kp. 177·9 bis 179·5° (Lit. Kp. 176, 5—177°). Im Ramanspektrum waren nun die Paralinien verschwunden, dafür war die Substanz stärker fluoreszent. Pl.-Nr. 1752: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. m.; Sp. st.; Pl.-Nr. 1753: o. F.,  $t = 18$ ; Ugd. im Blau s. s. st., Sp. st.;  $n = 52$ .

$\Delta\nu = 221 (8b) (\pm e, c)$ ; 336 (2) ( $\pm e, c$ ); 457 (4) ( $k, i, \pm e$ ); 520 (5) ( $k, \pm e, c$ ), 565 (3) ( $e, c$ ); 723 (9) ( $k, f, e, c$ ); 772 (1) ( $e$ ); 816 (0) ( $e$ ); 844 (0) ( $e$ ); 996 (12) ( $k, i, g, f, e$ ); 1045 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 1083 (2) ( $e$ ); 1162 (2) ( $e$ ); 1191 (1) ( $e$ ); 1260 (5) ( $k, e$ ); 1286 (3) ( $e$ ); 1326 (1) ( $e$ ); 1378 (4) ( $k, e$ ); 1449 (3) ( $e$ ); 1597 (6*b*) ( $e$ ); 2833 (2) ( $g, e$ ); 2921 (4) ( $q, p, e$ ); 3014 (2) ( $g, e$ ); 3072 (3) ( $g, p, e$ ).

9. In *Parastellung* (F.-L.). Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 176·8° (Lit. Kp. 176·5°). Pl.-Nr. 1697: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1698: o. F.,  $t = 8$ ; Ugd. st., Sp. s. st.;  $n = 63$ .

$\Delta\nu = 334 (2) (k, e, c)$ ; 343 (6) ( $k, \pm e, c$ ); 418 (6) ( $k, i, e, c$ ); 516 (2) ( $k, e, c$ ); 637 (5) ( $k, e, c$ ); 703 (1) ( $k, e$ ); 816 (12) ( $k, i, f, e, c$ ); 834 (4) ( $k, e$ ); 1034 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1098 (1) ( $e$ ); 1177 (5) ( $k, e$ ); 1209 (4) ( $k, e$ ); 1240 (4) ( $k, e$ ); 1294 (4) ( $k, e$ ); 1377 (4) ( $k, e$ ); 1450 (4*b*) ( $k, e$ ); 1498 (00) ( $e$ ); 1584 (1) ( $k, e$ ); 1612 (6) ( $k, e$ ); 2834 (3) ( $g, k, e$ ); 2912 (7) ( $g, p, k, e$ ); 2941 (4) ( $g, k$ ); 3006 (2) ( $g, k, e$ ); 3066 (7*b*) ( $q, p, o, k, e$ ).

10. *Parafluoranisol*  $F \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$  (F.-L.). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 157·7° (Lit. Kp. 157·1°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1754: m. F.,  $t = 17$ , Spalt 0·05; Ugd. sst., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1756: m. F.,  $t = 17$ , Spalt 0·03; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 30$ .

$\Delta\nu = 235 (2b) (\pm e)$ ; 375 (7) ( $f, \pm e, c$ ); 426 (4) ( $\pm e, c$ ); 518 (1) ( $e$ ); 633 (5) ( $\pm e, c$ ); 695 (3) ( $e$ ); 828 (10) ( $f, \pm e, c$ ); 851 (4) ( $e$ ); 1027 (2) ( $e$ ); 1148 (5) ( $e$ ); 1178 (4) ( $e$ ); 1244 (8) ( $e$ ); 1295 (8) ( $e$ ); 1443 (4) ( $e$ ); 1597 (8) ( $e$ ); 2834 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 2950 (00?) ( $e$ ); 3008 (00) ( $e$ ); 3078 (4) ( $e$ ).

*Cloranisol*  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ .

11. In *Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>10</sub> 80·5—81·4° Kp. 198, 5—199, 5° (Lit. Kp. 195—196°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1619: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1621: o. F.,  $t = 9$ . Die

Filteraufnahme hat schwachen, die filterlose Aufnahme überstarken Untergrund (Fluoreszenz);  $n = 76$ .

$\Delta\nu = 161 (7b) (\pm e, c)$ ;  $200 (4) (\pm e, c)$ ;  $290 (2b) (\pm e)$ ;  $408 (5) (f, \pm e, c)$ ;  $491 (5) (k, f, e, c)$ ;  $572 (3) (k, e, c)$ ;  $684 (6) (k, i, f, \pm e)$ ;  $710 (0) (k, e)$ ;  $751 (1) (k, e, c)$ ;  $796 (4) (k, i, e, c)$ ;  $1039 (8) (k, i, g, f, e)$ ;  $1129 (1/2) (k, e)$ ;  $1150 (3) (k, f, e)$ ;  $1182 (2) (k, e)$ ;  $1247 (4) (k, e)$ ;  $1273 (1) (k, e)$ ;  $1299 (2) (k, e)$ ;  $1442 (2) (k, e)$ ;  $1462 (2) (k, e)$ ;  $1488 (2) (k, e)$ ;  $1576 (4b) (k, e)$ ;  $1590 (4b) (k, e)$ ;  $2838 (3b) (q, k, e)$ ;  $2936 (1b) (q, p, k, e)$ ;  $3011 (1) (q, k, e)$ ;  $3072 (10b) (q, p, o, k, i, e)$ .

12. *In Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck.  $Kp_{.10} 74.8-75.4^\circ$ ;  $Kp_{.759} 196.6-197.0^\circ$  (Lit.  $Kp_{.759} 197.7^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1627: m. F.,  $t = 13$ ; Pl.-Nr. 1622: o. F.,  $t = 8$ ; Ugd. s. bis m, Sp. st.;  $n = 70 (1)$ .

$\Delta\nu = 210 (3b) (\pm e, c)$ ;  $309 (4) (k, \pm e)$ ;  $336 (5) (k, \pm e, c)$ ;  $364 (5) (\pm e, c)$ ;  $418 (0) (e, c)$ ;  $498 (1b) (k, e, c)$ ;  $627 (2) (k, f, e)$ ;  $638 (2) (k, i, e)$ ;  $697 (2) (k, e)$ ;  $795 (10) (k, i, f, \pm e, c)$ ;  $828 (0) (k, e)$ ;  $1004 (2) (k, e)$ ;  $1032 (2) (k, e)$ ;  $1092 (7) (k, e)$ ;  $1171 (3) (k, e)$ ;  $1183 (2) (k, i, e)$ ;  $1241 (4) (k, e)$ ;  $1290 (3) (k, e)$ ;  $1402 (00) (k, e)$ ;  $1437 (2) (k, e)$ ;  $1461 (3) (k, e)$ ;  $1491 (00) (k, e)$ ;  $1582 (2) (k, e)$ ;  $1598 (4) (k, e)$ ;  $2832 (3) (q, k, e)$ ;  $2937 (2b) (q, k, e)$ ;  $3070 (8sb) (q, p, o, k, i, e)$ .

*Bromanisol* Br. $C_6H_4.OCH_3$ .

13. *In Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck.  $Kp_{.12} 99.5-99.8^\circ$ ;  $K. 216.1-217.3^\circ$  (Lit.  $Kp. 217.5-218^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz färbt sich im gefiltertem Licht schwach gelb und wird im ungefilterten Licht schon nach einer Stunde intensiv gelb. Pl.-Nr. 1651: m. F.,  $t = 16$ ; Pl.-Nr. 1653: o. F.,  $t = 2$ ; der violette Spektralteil fehlt; im übrigen: Ugd. s. bis m., Sp. st.;  $n = 46$ .

$\Delta\nu = 147 (8) (\pm e, c, + b)$ ;  $164 (8) (\pm e, c)$ ;  $278 (3) (f, \pm e)$ ;  $323 (5) (\pm e, c)$ ;  $439 (1) (e, c)$ ;  $481 (3) (e, c)$ ;  $569 (1) (e, c)$ ;  $656 (4) (e, c)$ ;  $748 (1/2) (e)$ ;  $788 (4) (e, c)$ ;  $1029 (10) (k, f, e)$ ;  $1049 (0) (e)$ ;  $1158 (4) (k, e)$ ;  $1179 (2) (e)$ ;  $1247 (4) (k, e)$ ;  $1296 (3) (k, e)$ ;  $1450 (1) (e)$ ;  $1478 (1) (e)$ ;  $1567 (4) (e)$ ;  $1581 (3) (e)$ ;  $2835 (0?) (k)$ ;  $2927 (1) (k)$ ;  $3014 (1) (k, e)$ ;  $3061 (1?) (k)$ .

14. *In Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck.  $Kp_{.12} 95.6-95.9^\circ$ ;  $Kp. 216.7-218.1^\circ$  (Lit.  $Kp. 223^\circ$ ;  $213-216^\circ$ );  $n_D^{23} = 1.5762$ . Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1666: m. F.,  $t = 16$ ; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1669: o. F.,  $t = 9$  bei einmaligem Wechsel wegen Verfärbung nach Rot; Ugd. s. st., Sp. st.;  $n = 48$ .

$\Delta\nu = 192 (1) (e)$ ;  $263 (8) (k, \pm e, c)$ ;  $321 (3b) (k, \pm e, c)$ ;  $413 (0) (k, e)$ ;  $478 (1/2) (k, e)$ ;  $503 (0) (e, c)$ ;  $598 (2) (e, c)$ ;  $625 (3) (e, c)$ ;  $688 (1/2) (e)$ ;  $789 (10) (k, g, f, e, c)$ ;  $995 (2) (k, e)$ ;  $1030 (2) (e)$ ;  $1069 (5) (k, e)$ ;  $1165 (4b) (k, f, e)$ ;  $1240 (3) (k, e)$ ;  $1292 (3) (k, e)$ ;  $1383 (00) (e)$ ;  $1448 (2b) (k, e)$ ;  $1482 (00) (e)$ ;  $1582 (4b) (k, e)$ ;  $2833 (1) (k)$ ;  $2933 (0?) (k, e)$ ;  $3063 (3b) (k, e)$ .

*Jodanisol* J. $C_6H_4.OCH_3$ .

15. *In Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck.  $Kp_{.19} 125-125.5^\circ$ ;  $Kp_{.730} 240.2-241.2^\circ$  (Lit.  $Kp_{.730} 239-240^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1681: m. F.,  $t = 8$ ; die ursprünglich gelbliche Substanz dunkelt nach; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 32$ .

$\Delta\nu = 140 (12sb) (\pm e, c, + b)$ ;  $248 (9) (\pm e, c)$ ;  $301 (4) (\pm e)$ ;  $476 (4) (e, c)$ ;  $533 (0) (e)$ ;  $566 (2) (e, c)$ ;  $645 (7) (e, c)$ ;  $697 (2) (e)$ ;  $739 (2) (e)$ ;  $789 (6) (e, c)$ ;  $926 (1) (e)$ ;  $1018 (7) (f, e)$ ;  $1048 (3) (e)$ ;  $1159 (4) (e)$ ;  $1179 (3) (e)$ ;  $1243 (6) (e)$ ;  $1287 (3) (e)$ ;  $1449 (2) (e)$ ;  $1470 (2) (e)$ ;  $1570 (6b) (e)$ ;  $3061 (2b?) (e)$ .

16. *In Metastellung*. Herstellung durch Diazotieren von *m*-Anisidin und Eingießen der Diazoniumsalzlösung in warme Jodwasserstoffsäure. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck, Schütteln mit Bisulfitlösung. Kp.<sub>12</sub> 111·2—112·2° (Lit. Kp.<sub>11</sub> 110—110·5°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist rotstichig und verfärbt sich bei Belichtung m. F. nach Braun. Pl.-Nr. 1654: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s., Sp. s.;  $n = 22$ .

$\Delta v = 152$  (3b) (e, c); 165 (2) ( $\pm e$ ); 249 (4) ( $\pm e, c$ ); 443 (0) (e); 645 (2) (f, e, c); 937 (0) (e); 985 (5) (e); 1062 ( $1/2$ ) (e); 1113 (0) (e); 1171 (0) (e); 1233 ( $1/2$ ) (e); 1447 (0) (e); 1560 (1) (e); 1581 (1) (e); 2912 (00) (e).

17. *In Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>25</sub> 133—133·3°; Fp. 49·5° (Lit. Fp. 51—52°). Die Substanz ist rotstichig und vertieft die Farbe schon im gefilterten Licht; im ungefilterten Licht wird sie schnell dunkelrot. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1783: m. F.,  $t = 5\frac{1}{2}$ , bei vergrößerter Spaltbreite,  $\vartheta = 66^\circ$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n = 28$ .

$\Delta v = 170$  (3) ( $\pm e$ ); 221 (12) ( $+ f, \pm e, c$ ); 313 (2b) (e); 399 (0) (e); 505 (0) (e, c); 585 (3) (e, c); 625 (3) (e, c); 687 ( $1/2$ ) (e); 786 (8) (f, e); 821 (0) (e); 999 (2) (e); 1026 (0) (e); 1060 (4) (e); 1177 (6) (f, e); 1241 (3) (e); 1289 (3) (e); 1395 ( $1/2$ ) (e); 1445 (1b) (e); 1584 (6b) (e).

18. *Paracyananisol* (Methoxy-Benzonitril) p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>. (F.-L.). Zweimalige Vakuumdestillation; Kp.<sub>14</sub> 130·6—132·0°; Fp. 60·1° (Lit. Fp. 57°). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz ist gelblichgrün, fluoreszent und verfärbt nach Rotbraun. Pl.-Nr. 1782: m. F.,  $t = 12$ ,  $\vartheta = 70^\circ$ , einmaliger Wechsel; Ugd. s. st., Sp. s. st.;  $n = 21$ .

$\Delta v = 150$  (4b) ( $\pm e$ ); 231 (0) (e); 260 (1) (e); 380 (2) ( $\pm e$ ); 470 (2) (e); 588 (2) (e); 639 (3) (e); 706 (3) (e); 808 (7b) (f, e); 1039 (0) (e); 1166 (12) (f, e); 1197 (3) (e); 1255 (2) (e); 1290 (4) (e); 1601 (15) (e); 2223 (12) (e); 3073 (0) (e).