

Studien zum Ramaneffekt

XLVIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Kernsubstituierte Benzoesäureäthylester)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

W. STOCKMAIR

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen
Hochschule Graz-Leoben

(Mit 2 Textfiguren)

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

Im folgenden werden die Ramanspektren von kernsubstituierten Benzoesäureäthylestern $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ mitgeteilt, und zwar für $X = NH_2$ (*o*, *m*, *p*), $X = OH$ (*o*, *m*, *p*), $X = Cl$ (*o*, *m*, *p*), $X = Br$ (*o*, *m*, *p*), $X = NO_2$ (*o*, *m*, *p*). Zusammen mit den in Mitteilung XXXI¹ veröffentlichten Toluylsäureäthylestern mit $X = CH_3$ sind nun die Spektren aller erreichbaren kernsubstituierten Benzoesäureäthylester für die Diskussion bereitgestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

1. In Fig. 1 sind die gefundenen Spektren graphisch zusammengestellt. Die Orientierung ist jetzt, wo einer der beiden Substituenten die linienreiche $CO \cdot OC_2H_5$ -Gruppe ist, merklich schwieriger; darum wurden auch im Spektrum der Nitrobenzoesäureester die beiden zur Nitrogruppe gehörigen Linien:

in ortho:	$\omega_1 = 1348$ (20 b)	$\omega_2 = 1529$ (5)
meta:	$\omega_1 = 1345$ (15)	$\omega_2 = 1528$ (4)
para:	$\omega_1 = 1340$ (15 b)	$\omega_2 = 1528$ (4)

nicht eingezeichnet.

Zunächst kann man die von anderen disubstituierten Benzolen (Mitteilung XLV) her bekannten Kernfrequenzen, die vom Substituenten fast unabhängig sind, aussondern und durch Ringe bezeichnen. Es sind dies die Linien mit $\omega = 1037$, 1155 und 1590 für Ortho-, $\omega = 994$, 1161

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. **63** (1933) 427; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **142** (1933) 637.

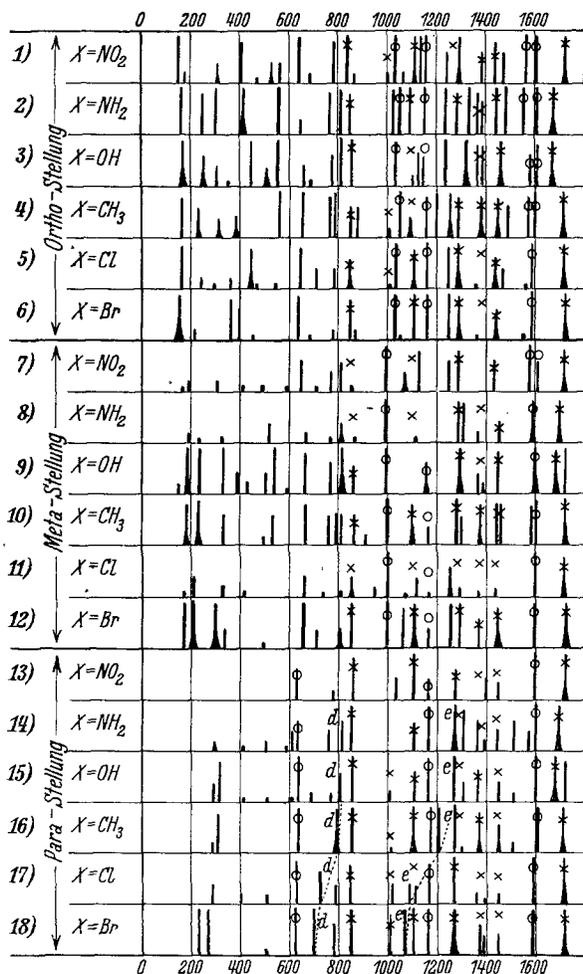


Fig. 1. Die Ramanspektren kernsubstituierter Benzoesäureäthylester.

und 1590 für Meta-, $\omega = 634, 1169$ und 1590 für Paraderivate. In Übereinstimmung mit dem in Mitteilung XLV abgeleiteten Erfahrungen zeigt sich auch hier:

a) Daß 1037 im Ortho- und 634 im Paraspektrum ein wenig vom Substituenten X abhängen.

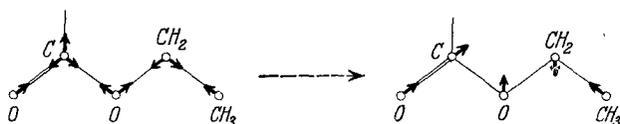
b) Daß 1600 im Ortho- und Metaspektrum die Tendenz zur Aufspaltung hat, im Paraspektrum (mit einer Ausnahme) nicht.

c) Daß die Frequenz um 1160 von Ortho nach Para zunimmt und die Mittelwerte 1159, 1163 und 1168 aufweist; ihre Intensität scheint für die Metasubstitution am geringsten zu sein.

Weiters läßt sich, mindestens für die Paraderivate, für deren Spektren die Diskussion der einschlägigen Verhältnisse weit genug fortgeschritten ist, eine Erwartung bezüglich der vom zweiten Substituenten (hier die Karboxalkylgruppe) unabhängigen Lage der Linie „e“ aussprechen; sie sollte liegen bei: 1270 (für $X = \text{NH}_2$), 1253 (OH), 1209 (CH_3), 1079 (Cl), 1068 (Br). In der Tat findet man in den Spektren Nr. 14—18 Linien bei 1270 (12 *b*), 1273 (12, überdeckt?), 1208 (6), 1091 (2), 1068 (10).

Und endlich läßt sich die in allen Paraderivaten zwischen 700 und 850 auftretende und X -empfindliche „Linie *d*“ mit einiger Sicherheit erkennen.

2. Wurden im vorhergehenden Abschnitt die Kenntnisse über die charakteristischen Eigentümlichkeiten der Spektren dissubstituierter Benzole zur Agnosierung von Linien in den Spektren der Fig. 1 verwendet, so sollen nun noch die inneren Frequenzen der aromatisch gebundenen Gruppe $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ermittelt werden. Zu diesem Zwecke sind in Fig. 2 unter Nr. 1—4 die Spektren der Benzoe- und Phthalsäureester (vgl. Mitteilung XLVI) eingezeichnet. Zuerst werden die zum Ring gehörigen Frequenzen aufgesucht und durch Ringelung gekennzeichnet. Von den überbleibenden Linien werden die lagenkonstanten, die mit großer Wahrscheinlichkeit der allen vier Molekülen gemeinsamen Karboxalkylgruppe zuzuordnen sind, herausgesucht, und in Zeile Nr. 5 zusammengestellt. Nicht einbezogen wurde dabei die Frequenz um 780, die wahrscheinlich zum Typus der „*d*-Linie“ des Ringes gehört. Dem inneren Spektrum Nr. 5 der aromatisch gebundenen $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe ist unter Nr. 6 das von CHENG² auf analogem Weg abgeleitete Spektrum der aliphatisch gebundenen Karboxalkylgruppe und unter Nr. 7 das Spektrum von Äthylalkohol gegenübergestellt. Für letzteren sind die mit ω_1 , ω_2 , ω_3 bezeichneten Frequenzen den in der Figur angegebenen Schwingungstypen des unsymmetrischen, gewinkelten Dreimassensystems $(\text{HO}) \cdot (\text{CH}_2) \cdot (\text{CH}_3)$ zuzuordnen. Die zu ω_2 analoge Schwingungsform der fünfgliedrigen Kette in der Karboxalkylgruppe ist jene, bei der alle Bindungen im *Gleichtakt* auf Dehnung bzw. Pressung beansprucht werden.



² H. C. CHENG, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 288.

Im wesentlichen schwingt also auch hier nur das Dreimassensystem $O \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Dagegen handelt es sich bei der um 1700 gelegenen „C : O-Frequenz“ um eine Anregung, derzufolge die C : O-Bindung in *Gegenphase* zu ihren Nachbarbindungen schwingt³.

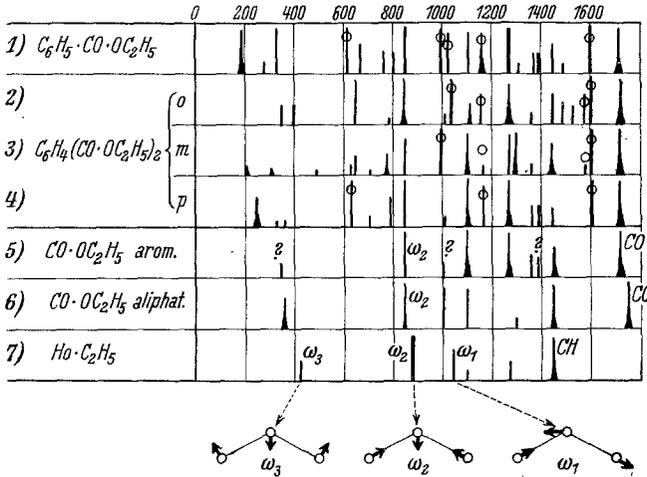


Fig. 2.

Werden nun die in Fig. 2 als zu inneren Schwingungen der Gruppe $CO \cdot OC_2H_5$ gehörig erkannten Linien mit den Frequenzen 850, 1000 (?), 1100, 1270, 1360, 1450, 1700 in Fig. 1 aufgesucht und durch Kreuze gekennzeichnet, dann sieht man, daß mindestens für die Paraderivate nahezu sämtliche Linien im Bereich von 600—1700 ihre Zuordnung gefunden haben. Für die analog vollständige Behandlung der Ortho- und Metaderivate fehlt noch die genaue Kenntnis des Verhaltens der Benzolringschwingungen.

3. Die „inneren“ Frequenzen der Substituenten. In diesem Abschnitt soll noch an Hand des derzeit vorliegenden Beobachtungsmaterials die wichtige Frage behandelt werden, ob und wie die *Art* des Substituenten und der *Ort* der Substitution auf die Höhe der inneren Frequenz bzw. auf die Festigkeit einer Gruppe des zweiten Substituenten von Einfluß sein kann. Eine gesicherte Beantwortung dieser Frage wäre in zweierlei Hinsicht von großem Wert: Erstens sind gewisse Rückschlüsse auf die Art der Bindung im Benzolkern möglich; denn die Erfahrung hat gezeigt, daß solche wechselseitige, konstitutive Einflüsse zweier Gruppen, die durch eine C-C-Kette voneinander ge-

³ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 176, sowie die Modellversuche von F. TRENKLER, Physik. Z. **36** (1935) 162 und 423.

trennt sind, durch C:C-Doppelbindungen anders, und zwar besser, weitergeleitet werden als durch C.C-Einfachbindungen⁴. Zweitens wäre es denkbar, daß quantitative Analogien zur bekannten und in der Benzolchemie viel verwendeten „Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten“ auftreten.

Die folgenden, zur Beantwortung der Frage herangezogenen Zahlentabellen sind alle nach dem gleichen Schema angelegt. Sie enthalten in der ersten Spalte den Substituenten X , dessen Einfluß auf die Gruppe Gr in der Konfiguration $X.C_6H_4.Gr$ untersucht wird; die Reihenfolge für X ist in allen Tabellen von oben nach unten dieselbe. In den folgenden Spalten ist die beobachtete „innere“ Frequenz der in Diskussion stehenden Gruppe Gr für Ortho-, Meta- und Parastellung von X und Gr eingetragen; dazu in Klammern die geschätzte relative Intensität und unter Δ die Differenz des Frequenzwertes gegenüber demjenigen, der im nicht substituierten Derivat $C_6H_5.Gr$ für die Gruppenschwingung beobachtet wurde. In der untersten Zeile jeder Tabelle sind die Mittel aus den Einzelwerten angegeben.

a) *Die Frequenz der C:N-Gruppe* in substituierten Benzonitrilen ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Differenzen Δ sind gegen den „Vergleichswert“ 2224 im Benzonitril selbst gebildet. Die Zahlen der Tabelle lassen weder einen die Versuchsfehler übersteigenden Gang der Mittelwerte noch einen solchen der Einzelwerte erkennen. Die Festigkeit der C:N-Gruppe ist praktisch konstant, die beobachteten Extreme der Frequenzen unterscheiden sich nur um 8 cm^{-1} , d. i. um rund 4 Promille. Sämtliche Werte liegen jedoch etwas höher als im Benzonitril, d. h. alle Δ sind positiv.

Tabelle 1. Die C:N-Frequenz in $X.C_6H_4.CN$

X	ortho	Δ	meta	Δ	para	Δ
CH ₃	2225 (12)	+ 1	2232 (10)	+ 8	2228 (10)	+ 4
Cl	2232 (7)	+ 8	2233 (8)	+ 9	2231 (7)	+ 7
Br	2229 (8)	+ 5	2230 (10)	+ 6	2229 (5)	+ 5
Mittel	2229	+ 5	2232	+ 8	2229	+ 5

b) *Die Frequenzen der NO₂-Gruppe* sind im Nitrobenzol $\omega_1 = 1522$ (2) und $\omega_2 = 1341$ (7). ω_2 gehört zur symmetrischen, ω_1 zur antisymmetrischen Valenzschwingung (vgl. Fig. 2) der symmetrischen gewinkelten O:N:O-Gruppe. Die in substituierten Nitrobenzolen beobachteten Werte (bezüglich Nitrotoluol, Nitrobenzaldehyd, Nitrobenzoesäure, vgl. S. R. E. p. 334/336) sind in Tabelle 2 und 3 ein-

⁴ Vgl. z. B. K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. **22** (1934) 187.

getragen. Die Mittelwerte zeigen nur für ω_2 einen schwachen Gang in dem Sinn, daß Δ für Orthostellung am größten ist. Die Einzelwerte dagegen zeigen einen für ω_1 und ω_2 in Orthostellung gemeinsamen und deutlichen Gang im Sinne einer Zunahme von Δ von oben nach unten. Für Metastellung und Parastellung ist diese Zunahme nur für ω_1 erhalten geblieben, für ω_2 jedoch verwischt. Wieder sind die Δ aller Mittelwerte positiv.

Tabelle 2. Die NO_2 -Frequenz ω_2 in $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$

X	ortho	Δ	meta	Δ	para	Δ
CH_3	1342 (10)	+ 1	1343 (20)	+ 2	1340 (20)	- 1
Cl	1346 (1)	+ 5	1346 (6)	+ 5	1346 (5)	+ 5
CO.OR	1348 (20)	+ 7	1345 (15)	+ 4	1340 (15)	- 1
CO.OH	1355 (10)	+ 14	1344 (10)	+ 3	1344 (3)	+ 3
CO.H	fehlt	fehlt	1345 (8)	+ 4	1343 (5)	+ 2
Mittel	1348 (10)	+ 7	1345 (12)	+ 4	1343 (10)	+ 2

Tabelle 3. Die NO_2 -Frequenz ω_1 in $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$

X	ortho	Δ	meta	Δ	para	Δ
CH_3	1519 (3)	- 3	1523 (4)	+ 4	1519 ($\frac{1}{2}$)	- 3
Cl	—	—	—	—	—	—
CO.OR	1529 (5)	+ 7	1528 (4)	+ 6	1528 (4)	+ 6
CO.OH	1536 (2)	+ 14	1530 (4)	+ 8	—	—
CO.H	fehlt	fehlt	1534 (4)	+ 12	1538 ($\frac{1}{2}$)	+ 16
Mittel	1528 (2)	+ 6	1529 (3)	+ 7	1528 (2)	+ 6

c) Die inneren Frequenzen der Karboxalkylgruppe. In Tabelle 4 und 5 sind die Zahlenwerte für die Frequenz ω_2 der Esterkette (vgl. Fig. 2) und für die C:O-Gruppe in substituierten Benzoesäureestern zusammengestellt. Im Benzoesäureäthylester sind die Bezugswerte $\omega_2 = 848$ und $\nu(\text{CO}) = 1715$.

Tabelle 4. Die Frequenz ω_2 in $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$

X	ortho	Δ	meta	Δ	para	Δ
OH	860 (5)	+ 12	862 (3)	+ 14	855 (10)	+ 7
NH_2	854 (4)	+ 6	861 (0)	+ 13	853 (10)	+ 5
CH_3	854 (3)	+ 6	859 (3)	+ 11	855 (8)	+ 7
Cl	852 (3b)	+ 4	850 (2b)	+ 2	850 (4)	+ 2
Br	852 (4)	+ 4	857 (5)	+ 9	850 (8)	+ 2
CO.OR	847 (4)	- 1	855 (3)	+ 7	853 (7)	+ 5
NO_2	842 (10)	- 6	855 ($\frac{1}{2}$)	+ 7	859 (4)	+ 11
Mittel	851	+ 3	857	+ 9	853	+ 5

Tabelle 5. Die C:O-Frequenz in $X.C_6H_4.CO.OC_2H_5$

X	ortho	Δ	meta	Δ	para	Δ
OH	—	—	1719 (6)		1715 (4)	
	1670 (10)	— 45	1686 (9)	— 27	1680 (7)	— 35
NH ₂	1681 (5)	— 34	1701 (4)	— 14	1690 (9)	— 25
CH ₃	1715 (8)	0	1718 (8)	+ 3	1712 (9)	— 3
Cl	1719 (5)	+ 4	1712 (4)	— 3	1715 (8)	0
Br	1722 (6)	+ 7	1718 (11)	+ 3	1714 (12)	— 1
CO. OR	1722 (6)	+ 7	1718 (11)	+ 3	1718 (10)	+ 3
NO ₂	1726 (8)	+ 11	1719 (4)	+ 4	1719 (7)	+ 4
Mittel	1708	— 7	1710	— 5	1707	— 8

ω_2 zeigt für Orthostellung einen deutlichen Gang im Sinn einer Abnahme der Einzelwerte bzw. der Zahlen für Δ von oben nach unten. Für Meta- und Parastellung verschwindet der regelmäßige Gang der Zahlen. Die mittleren Δ -Werte sind wieder durchwegs positiv.

Die stärkste Beeinflussbarkeit zeigt die CO-Bindung. In allen drei Stellungen nimmt Δ von oben nach unten zu; am stärksten in Orthostellung. Dazu ist jedoch anzumerken, daß Meta- und Paraoxybenzoesäureester *zwei* CO-Frequenzen aufweisen, von denen die weniger intensiven keine abnormen Erniedrigungen zeigen. Der Fall ist ungeklärt, und wir sind im Begriff, der Ursache für die Linienverdoppelung nachzugehen; jedenfalls ist es derzeit noch nicht berechtigt, die intensivere und tiefere dieser beiden Frequenzen als die für die untersuchten Zusammenhänge maßgebende anzusehen. Infolge der starken Erniedrigung der CO-Frequenz in den Oxy- und Aminobenzoessäureestern sind die mittleren Δ nun negativ. Der Frequenzgang für das Ortho- und das Paraderivat bleibt jedoch auch bestehen, wenn man von den beiden ersten Substanzen ganz absieht. In diesem Falle würden die mittleren Δ positiv werden, so wie bei allen anderen Beispielen.

d) *Zusammenfassung* der Ergebnisse dieses Abschnittes. Bei Untersuchung des konstitutiven Einflusses, den verschiedene Substituenten X auf die innere Schwingung bzw. auf die Festigkeit der Bindung einer Gruppe in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung ausüben, ergibt sich: Die CN-Gruppe bleibt praktisch unbeeinflusst. Die NO₂- und CO. OR-Gruppe werden beeinflusst, und zwar in Orthostellung im allgemeinen am stärksten. Die charakteristischen Frequenzen der NO₂- und CO-Gruppe nehmen zu in der Reihenfolge der Substituenten OH, NH₂, CH₃, Cl, Br, CO. OR, NO₂. Dies ist, abgesehen von der Oxygruppe,

die in bezug auf das Ramanspektrum auch in anderer Hinsicht eine Sonderstellung einnimmt, im wesentlichen jene Reihung, in die sich die genannten Substituenten bezüglich ihrer Fähigkeit, die „Dissoziationskonstante“ der Benzoesäure zu erhöhen, einordnen. Wir beabsichtigen auf diese Verhältnisse noch in anderem Zusammenhang zurückzukommen.

Anhang.

Aminobenzoesäureäthylester $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

1. *In Orthostellung* (Anthranihsaures Äthyl) (Fraenkel-Landau, abgekürzt F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₉ 129·9—130·0°, Kp. 266·2—267·7 (Lit. Kp. 266—268°), $n_D^{20} = 1\cdot5647$. Bisherige Beobachtungen: keine. Wegen Fluoreszenz nur Aufnahme m. F. Pl.-Nr. 1712: m. F., $t = 27$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 38$.

$\Delta v = 164$ (6) ($\pm e, c$); 245 (4) (e); 305 (6) ($\pm e, c$); 420 (10*b*) ($\pm e, c$); 560 (15) ($f, \pm e, c$); 654 (1) (e); 774 (4) (e); 815 (15) (e, c); 854 (4) (e); 1027 (6) (e); 1056 (8) (e); 1100 (6) (e); 1156 (8) (e); 1238 (15) (e); 1290 (4) ($e?$); 1339 (12) (f, e); 1369 (4) (e); 1384 (3) ($e?$); 1446 (8) (e); 1484 (12) (e); 1557 (10) (e); 1609 (6) (e); 1681 ± 10 (15) (e); 2927 ($1/2$) (e); 2975 (1) (e); 3079 (1) (e); 3277 (00) ($e?$); 3370 (4*b*) ($e?$).

2. *In Metastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₉ 158·4—159·0°. Bei Normaldruck liegt der Kp. über 270° (Lit. Kp. 294°); beim Sieden tritt Zersetzung ein. Die Substanz ist gelblich. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1757: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. m.; $n = 23$.

$\Delta v = 188$ (1) (e, c); 234 ($1/2$) (e, c); 323 (0) (e); 516 (2) (e); 667 (1) (e); 771 ($1/2$) (e, c); 813 (2*b*) (e); 861 (0) (e); 991 (6) (f, e); 1112 ($1/2$) (e); 1293 (4) (g, f, e); 1314 (4) (e); 1364 ($1/2$) (e); 1452 (2) (e); 1594 (4*b*) (e); 1701 ± 9 (4*b*) (e); 3342 (0*b*) (e).

3. *In Parastellung* (F.-L.). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₄ 182·8—183·9°; Fp. 90·2° (Lit. Kp. 90—91°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1763: m. F., $t = 15$, $\beta = 105^\circ$, zweimaliger Substanzwechsel; Ugd. s., Sp. s. st.; $n = 33$.

$\Delta v = 298$ (1*b*) (e); 404 ($1/2$) (e); 501 (1) (e, c); 586 ($1/2$) (e); 609 (2) (e); 634 (3) (e, c); 760 (2) (f, e, c); 818 (3) (e, c); 853 (10) (e, c); 1104 (3) (e); 1164 (10) (g, e); 1270 (12*b*) (f, e); 1307 (4) (e); 1364 (3) (e); 1388 (1) (e); 1441 (2) (e); 1512 (3) (e); 1571 (2) (e); 1599 (15*b*) (f, e); 1690 ± 10 ($1/2$) (9*b*) (e); 2971 (00) (e); 3078 (0) (e); 3346 (0) (e); 3369 ($1/2$) (e).

Oxybenzoesäureäthylester $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

4. *In Orthostellung* (Salizylsaures Äthyl) (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₂₀ 118·2—119·0°, Kp.₂₅ 120·6—121·0° (Lit. Kp.₁₉ 117·8°), $n_D^{20} = 1\cdot5220$. Pl.-Nr. 1701: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. s. st.; $n = 38$.

$\Delta v = 171$ (8*b*) ($\pm e, c$); 254 (3*b*) ($\pm e, c$); 308 (2) ($\pm e$); 354 (0) (e); 447 (5) (e, c); 512 (2*b*) (e, c); 560 (10) (e, c); 662 (2) (e); 697 (0) (e); 778 (3) (e); 815 (8) (e, c); 860 (5) (e, c); 1028 (8) (f, e); 1105 (1) (e). 1132 (3) (e);

1150 (3) (e); 1244 (12) (e); 1324 (11b) (e); 1370 (4) (e); 1389 (4) (e); 1460 (8b) (e); 1582 (3) (e); 1612 (4) (e); $1670 \pm 9\frac{1}{2}$ (10b) (e); 2932 (0) (e); 2974 (00) (e); 3075 ($\frac{1}{2}$) (e).

MATSUMO-HAN⁵ geben um acht Linien weniger an; in den Hauptlinien stimmen ihre Ergebnisse mit den unsrigen überein.

5. *In Metastellung*. Herstellung aus *m*-Oxybenzoesäure und absolutem Alkohol durch Einleiten von trockenem HCl-Gas; hierauf zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₉ 167·4—168·2°; Fp. 73·8° (Lit. Fp. 72—74°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1727: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 80^\circ$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 36$.

$\Delta\nu = 148$ (2) (e?); 185 (7b) ($\pm e$); 236 (7) (+f, e); 332 (5) (+f, $\pm e$); 387 (2) (e); 424 (1) ($\pm e$); 501 (2) (e); 540 (5) ($\pm e$); 590 ($\frac{1}{2}$) (e); 667 (4) (+f, $\pm e$); 771 (3) (e); 811 (8b) (e); 862 (3) (e); 998 (15) (f, $\pm e$); 1160 (3b) (e); 1290 (10b) (e); 1364 (2) (e); 1393 (1) (e?); 1445 (4) (e); 1602 (10b) (e); 1686 ± 8 (9b) (e); 1719 (6) (e); 2932 (1) (e); 2978 (1) (e); 3073 (2) (e).

6. *In Parastellung* (F.-L.). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₁ 177·1—178·1°; Fp. 116° (Lit. Fp. 117°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1751: m. F., $t = 12$, $\vartheta = 151^\circ$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 32$.

$\Delta\nu = 295$ (2) (f, e); 314 (4) ($\pm e$); 412 ($\frac{1}{2}$) (e); 512 ($\frac{1}{2}$) (e); 615 (0) (e); 636 (6) (f, $\pm e$); 698 ($\frac{1}{2}$) (e); 768 (1) (e); 811 (3) (e); 855 (10) ($\pm e$, c); 1004 (1) (e); 1112 (3b) (e); 1167 (8) (e); 1273 (12b) (f, e); 1310 (2) (e); 1367 (3) (e); 1451 (2) (e); 1509 (1) (e); 1601 (15b) (f, e); 1680 ± 13 (7b) (e); 1715 (4) (e); 2930 (0) (e); 2987 (0) (e); 3076 (1) (e).

Toluylsäureäthylester $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Vgl. Mitteilung XXXI (l. c.).

*Chlorbenzoesäureäthylester*⁶ $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

7. *In Orthostellung*. Herstellung [analog zu KEKULE, Liebigs Ann. Chem. 117 (153)] durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf *o*-Chlorbenzoylchlorid. Kp.₂₀ 124·8—125·1°, Kp. 242·8—244·0° (Lit. Kp. 238—242° bzw. 243°). Pl.-Nr. 1638: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1639: o. F., $t = 8$; Ugd. st., Sp. st.; $n = 69$.

$\Delta\nu = 163$ (5) (k, $\pm e$, c); 241 (1) (e); 288 (0) (e); 361 (1) (e, c); 442 (4b) (k, $\pm e$, c); 470 ($\frac{1}{2}$) (e); 542 ($\frac{1}{2}$) (k, e, c); 649 (4) (k, f, e, c); 714 (2) (k, e) 786 (2) (k, e); 852 (3b) (k, $\pm e$, c); 1007 (0) (k, e); 1037 (10) (k, i, f, e); 1112 (4b) (k, e); 1159 (6) (k, e); 1245 (4) (k, e); 1289 (5b) (k, e); 1359 (0) (k, e); 1440 (3b) (k, f, e); 1471 (2) (k, e); 1564 (0) (k, e?); 1586 (9) (k, f, e); 1719 ± 11 (5b) (e); 2869 (1) (p, e?); 2935 (2) (q, k, e); 2973 (4b) (q, k, e); 3070 (10b) (q, p, o, k, e); 3135 (1) (p, k, i).

8. *In Metastellung*. Herstellung [analog LIMPRECHT und v. USLAR, Liebigs Ann. Chem. 102 (262)] aus absolutem Alkohol und *m*-Chlorbenzoylchlorid; dreimalige Vakuumdestillation: Kp.₁₅ 114·6—116·2°; Kp. 239·3—241·7° (Lit. Kp. 245°). Die Substanz ist fluoreszent und wird gelbstichig schon bei Belichtung m. F. Pl.-Nr. 1641: m. F., $t = 12$; Ugd. st.; Sp. m.; $n = 26$.

$\Delta\nu = 170$ ($\frac{1}{2}$) (e); 205 (2) (e, c); 323 (1) (e); 414 (0) (e, c); 654 (2) (e); 738 (0) (e); 804 ($\frac{1}{2}$) (e); 850 (2b) (e); 944 (1) (e); 998 (5) (e); 1072 ($\frac{1}{2}$) (e);

⁵ K. MATSUMO und K. HAN, Bull. chem. Soc. Japan 8 (1933) 333.

1117 (2) (e); 1162 (0) (e); 1248 (3b) (e); 1292 (1) (e); 1364 (0) (e); 1437 (1) (e); 1594 (6) (e); 1712 \pm 6 (4b) (e); 2874 (0) (e?); 2940 (0) (e); 2979 (00) (e); 3073 ($\frac{1}{2}$) (e).

9. *In Parastellung.* Herstellung aus absolutem Alkohol und *p*-Chlorbenzoylchlorid. Zweimalige Vakuumdestillation. $K_{p,15}$ 120·1—120·2°, K_p 237·4—238·0° (Lit. K_p 238°). Pl.-Nr. 1659: m. F., $t = 16$; Pl.-Nr. 1658; o. F., $t = 9\frac{1}{2}$; Ugd. st.; Sp. st.; $n = 58$ (1).

$\Delta\nu = 283$ (2) ($k, f, \pm e$); 402 (1) ($\pm e$); 511 (1) (e, c); 628 (4) (k, e, c); 721 (3) (k, e); 785 (2) (k, e, c); 850 (4) (k, e, c); 1016 (2) (k, e); 1091 (10) (k, i, e); 1109 (2) (k, e); 1169 (4) (k, e); 1272 (8) (k, e); 1361 (1) (k, e); 1399 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1452 (1) (k, e); 1590 (10) (k, f, e); 1715 \pm 8 (8) (f, e); 2779 (1) (g, k); 2853 (2) (g, p, k); 2934 (1) (g, o, k, e); 2978 (3) (k, e); 3075 (g, p, o, k, e).

Brombenzoesäureäthylester ⁶ $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

10. *In Orthostellung.* Herstellung aus *o*-Brombenzoylchlorid und absolutem Alkohol. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. $K_{p,11}$ 131·4—131·9°; K_p 263·6—264·6° (Lit. K_p 254—255°!) Pl.-Nr. 1771: m. F., $t = 14$; Ugd. s.; Sp. st.; Pl.-Nr. 1772: o. F., verkleinerte Spaltbreite, $t = 18$; Ugd. s. st., Sp. st.; $n = 50$.

$\Delta\nu = 153$ (8b) ($\pm e$); 218 (1) (e); 364 (4) ($f, \pm e$); 398 (3) ($\pm e$); 451 ($\frac{1}{2}$) (e); 640 (5) (k, f, e); 687 ($\frac{1}{2}$) (e); 780 (1) (e); 852 (4) (k, e); 870 (1) (e); 1030 (10b) (k, e); 1049 ($\frac{1}{2}$) (k); 1110 (5) (k, e); 1161 (5) (k, e); 1244 (5) (k, e); 1291 (6b) (k, i, e); 1363 (0) (k, e); 1443 (3b) (k, f, e); 1556 ($\frac{1}{2}$) (e); 1586 (10) (k, f, e); 1722 \pm 7 (6b) (e); 2766 (2) (k); 2870 (10b) (k, e); 2926 (4) (k, e); 2978 (3) (k, e); 3075 (4b) (g, k, i, e).

11. *In Metastellung.* Herstellung analog zu 10. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. $K_{p,12}$ 130·0—130·9°; K_p 258·0—258·6° (Lit. K_p 259°, 261·2°). Die Substanz ist gelb und etwas trüb; nach der Belichtung m. F. Stich ins Bräunliche. Pl.-Nr. 1780: m. F., $t = 12$; Ugd. st., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1781: o. F., $t = 10\frac{1}{2}$; wegen zu starkem Untergrund fast unverwendbar: $n = 42$.

$\Delta\nu = 170$ (8) ($\pm e$); 204 (10b) ($\pm e, c$); 297 (12) ($k, +g, +f, \pm e$); 332 (2) ($k, \pm e$); 493 ($\frac{1}{2}$) (e); 648 (6) ($k, f, \pm e, c$); 712 (2) (e); 802 (2b) (f, e); 857 (5) (e, c); 994 (15) (g, f, e); 1061 (4) (e); 1107 (6b) (e); 1165 (2) (e); 1252 (8) (e); 1289 (6) (e); 1365 (3) (e); 1447 (4b) (e); 1590 (12) (f, e); 1718 \pm 10 (11b) (e); 2935 (2) (e); 2977 (2) (e); 3076 (3) (g, o, e).

12. *In Parastellung.* Herstellung analog wie 10. Zweimalige Vakuumdestillation. $K_{p,13}$ 136·8—136·9°; K_p 259·6—260·8° (Lit. K_p 262°). Pl.-Nr. 1779: m. F., $t = 12$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 31$.

$\Delta\nu = 229$ (5) ($+f, e, c$); 264 (5) ($\pm e$); 501 (0) (e); 623 (6) ($f, \pm e, c$); 701 (6) (e); 782 (3) (e); 850 (8) (e, c); 1008 (4) (e); 1068 (10) (g, e); 1103 (5) (e); 1167 (7) (e); 1270 (10b) (f, e); 1372 (3) (e); 1390 (2) (e); 1452 (2) (e); 1588 (15b) (f, e); 1714 \pm 11 (12b) (e); 2927 (1) (e); 2970 (1) (e); 3068 (2) (e).

⁶ Beobachtungen an Chlor-, Brom-, Jod-Benzoesäureäthylester wurden von G. B. BONINO und R. MANZONI-ANSIDEI [Accad. d. Sc. d. Institut. di Bologna IX/1 (1933/34) 27] mitgeteilt. Ihre Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit der unsrigen überein.

Nitrobenzoesäureäthylester $O_2N.C_6H_4.CO.O C_2H_5$.

13. *In Orthostellung* (F.-L.). Zweimalige Vakuumdestillation. Kp_8 153·4—153·6°. Die nach der Literatur bei 30° schmelzende Substanz wurde nach der Destillation nicht mehr fest; trotzdem wurde bei etwas erhöhter Temperatur aufgenommen. Wegen Absorption fehlt auch in der Aufnahme o. F. der violette Spektralteil. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1744: m. F., $t = 13$, $\vartheta = 34^\circ$; Pl.-Nr. 1745: o. F., $t = 12$, einmaliger Wechsel; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n = 43$.

$\Delta\nu = 155$ (6) ($\pm e$); 181 (1) (e); 314 (2b) (f, e); 409 (4) (f, e, c); 454 ($1/2$) (e); 538 (10b) (f, e); 564 (2b) (e); 645 (6) (f, e, c); 693 (1) (e); 784 (4) (e); 842 (10) (g, f, e, c); 870 (1) (e); 1004 (1) (e); 1034 (12) (f, e); 1068 (1) (e); 1114 (6b) (e); 1142 (8) (e); 1160 (7) (e); 1248 (3) (e); 1289 (6b) (e?); 1348 (20sb) (e); 1389 (3) (e); 1442 (4) (k, e); 1478 (3) (k, e); 1529 (5) (e); 1573 (12) (e); 1605 (9) (e); 1726 ± 9 (8b) (e); 2934 (2) (e); 2978 (2) (e); 3078 (4) (e).

14. *In Metastellung*. Herstellung aus *m*-Nitrobenzoesäure, absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure. Kp_{10} 146·6—146·8°: Fp. 43·5° (Lit. Fp. 43°). Die Substanz ist gelb (absorbiert noch im Blau) und hat eine Fluoreszenzbande im roten Spektralteil. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1682: m. F., $t = 20$, $\vartheta = 70^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 27$.

$\Delta\nu = 165$ ($1/2$) (e); 196 (1) (e); 307 (1) (f, e); 412 (0) (e); 485 ($1/2$) (e); 586 ($1/2$) (e); 647 (3) (e); 707 ($1/2$) (e); 772 (2b) (e); 832 (3) (e); 855 ($1/2$) (e); 995 (7) (f, e); 1072 (2b) (e); 1125 (4) (e); 1253 (3) (e); 1288 (4) (e?); 1345 (15) (e); 1436 (3) (f, e); 1528 (4) (e); 1578 (6) (e); 1611 (3) (e); 1719 ± 5 (4) (f, e); 3088 (0) (e).

15. *In Parastellung*. Herstellung aus *p*-Nitrobenzoesäure und absolutem Alkohol durch Einleiten von trockenem HCl-Gas. Dreimalige Vakuumdestillation. Kp_8 153·0—153·2°, Fp. 56·9° (Lit. Fp. 57°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1718, 1721, 1738: alle m. F., $t = 13$, 20, 48, $\vartheta = 78^\circ$; Ugd. st., Sp. st.; aber in den tiefen Frequenzen, vermutlich wegen Absorption, unvollständig; $n = 21$.

$\Delta\nu = 626$ (3) (e, c); 781 (1) (e, c); 859 (4) (e, c); 1036 (2) (f, e); 1105 (8) (e); 1166 (2) (e); 1274 (3) (e?); 1340 (15b) (e); 1394 (2) (e); 1444 (2) (e); 1528 (4) (e); 1596 (10) (e); 1719 ± 7 (7) (f, e); 2918 ($1/2$) (e); 2989 ($1/2$) (e); 3090 (0) (e).