

Studien zum Ramaneffekt

LXI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Benzol-Derivate XI)

Von

L. KAHOVEC und A. W. REITZ

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

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. 10. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 29. 10. 1936)

Wir teilen ergänzende Messungen zu der im hiesigen Institut durchgeführten Beobachtungsreihe¹ über die Spektren von Benzolderivaten mit. Zur Untersuchung gelangten zunächst die Körper $C_6H_5 \cdot X$ mit $X = F, SH, NH \cdot CH_3, N(CH_3)_2, N(C_2H_5)_2$, für die bereits Beobachtungen vorliegen; ferner die Derivate mit $X = S \cdot CH_3, S \cdot C_2H_5, NH \cdot C_2H_5, NH \cdot CH(CH_3)_2, O \cdot C_2H_5, C_3H_7, CH \cdot (CH_3)_2$, deren Ramanspektren unseres Wissens bisher noch nicht aufgenommen wurden; endlich werden die ebenfalls bisher noch unbekanntem Spektren von Diphenyl-Disulfid und 1, 3, 5-Tribrombenzol mitgeteilt, die mit der CONRAD-BILLROTH'schen „Aufstrahlungs-Methode“ am Kristallpulver gewonnen wurden. Es handelte sich bei diesen Messungen teils um Vervollständigung des systematisch gesammelten Beobachtungsmateriales, teils um Beseitigung einiger Unstimmigkeiten.

A. Die Anomalien im Spektrum von Fluorbenzol und Thiophenol.

Um die Regelmäßigkeiten in den Spektren der monosubstituierten Benzole besser als bisher (vgl. etwa KOHLRAUSCH¹ und KOHLRAUSCH-PONGRATZ²) erkennen und dadurch die Anomalien in den Spektren von Fluorbenzol und Thiophenol deutlicher hervortreten zu lassen, wurden (vgl. den zweiten Teil des Anhanges) durch Zusammenfassung der besten zugänglichen Messungen an

¹ Sammelbericht: K. W. F. KOHLRAUSCH, Physik. Z. **37** (1936) 58.

² K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. **61** (1933) 427 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **142** (1933) 637.

Anilin, Phenol, Toluol, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodbenzol zuerst „gemittelte“ Streuspektren gerechnet und aus diesen dann die Ramanspektren abgeleitet. Das Ergebnis wird im folgenden besprochen.

Tabelle 1.

Korrespondierende Linien in den Spektren von $C_6H_5 \cdot X$.

X	γ	ω_{10}	ω_1	ω_2	ω_4	ω_3	ω_{11}	ω_6	$\omega_{7,8,9}$
NH ₂	234 (3)	386 (3)	534 (3)	615 (3)	817 (8 <i>b</i>)	994 (10)	1030 (5)	1275 (3)	1601 (10 <i>b</i>)
OH	242 (6 <i>b</i>)	—	532 (5)	617 (5)	812 (8 <i>b</i>)	1000 (12)	1025 (8)	1253 (4 <i>b</i>)	1598 (5 <i>d</i>)
F	241 (9)	—	518 (4)	612 (3)	806 (8)	1009 (12)	1022 (1)	1220 (4)	1599 (4 <i>b</i>)
CH ₃	217 (5 <i>b</i>)	342 (1)	522 (5)	623 (4)	784 (8)	1004 (10)	1029 (6)	1210 (5)	1605 (5)
Cl	192 (5)	297 (4)	417 (4)	615 (4)	701 (5)	1002 (10)	1023 (6)	1083 (5)	1583 (6 <i>b</i>)
SH	188 (8)	278 (5)	411 (7)	615 (6)	697 (7)	1000 (15)	1024 (9)	1092 (9)	1581 (10)
Br	181 (6)	255 (3)	315 (10)	611 (3)	673 (6)	1001 (12)	1020 (5)	1072 (4)	1580 (5 <i>b</i>)
J	166 (5)	223 (2)	266 (10)	613 (3)	654 (5)	998 (10)	1016 (6)	1061 (2)	1572 (5)
	$\gamma(\text{CH})?$	$\gamma(\text{CH})$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH})$	$\omega_5?$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH})$
NH ₂	755 (2)	(<i>v</i>)	1155 (5)	—	—	1500 ($1/2$)	—	3053 (5)	—
OH	751 (3)	826 (3)	1154 (5 <i>b</i>)	1170 (4)	1429 (0 <i>b</i>)	1498 (0)	2991 (0)	3062 (10 <i>b</i>)	3200 (0 <i>b</i>)
F	756 (1)	830 (1)	1157 (5)	—	—	1497 (1)	3027 (1)	3076 (12 <i>b</i>)	3185 (1)
CH ₃	730 (0)	842 (1)	1154 (2)	1182 (1)	1436 (1 <i>b</i>)	1500 (0)	3003 ($1/2$)	3056 (10 <i>b</i>)	—
Cl	740 (1)	832 (1)	1157 (3)	1176 (1)	1442 (0)	1475 (0)	3003 (0)	3068 (10 <i>b</i>)	3163 (1)
SH	734 (2)	835 (1)	1159 (6)	1180 (4)	1442 (1)	1482 (1)	—	3058 (12 <i>b</i>)	3151 (2)
Br	734 (1)	827 (0)	1159 (3)	1176 (3)	1447 (1)	1477 (0)	3004 (0)	3063 (10 <i>b</i>)	3152 (3)
J	733 (1)	838 (1)	1158 (3)	1184 (2)	1438 (1)	1470 (1)	2999 (0)	3058 (10 <i>b</i>)	3141 (1)

Diejenigen Frequenzen, die mehr oder weniger zweifelsfrei zu gleichen Schwingungsformen des Moleküles $C_6H_5 \cdot X$ gehören, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Im oberen Feld zunächst jene Frequenzen, die KOHLRAUSCH¹ den Schwingungen des Benzolkernes zugeordnet hat; von ihnen gehören $\omega_1, \omega_4, \omega_3, \omega_{11}, \omega_6, \omega_7$ zu symmetrischen Formen, die polarisiert und mit hoher Intensität zu erwarten sind, $\gamma, \omega_{10}, \omega_2, \omega_5, \omega_8, \omega_9$ zu antisymmetrischen Formen. ω_6 wurde von KOHLRAUSCH nicht identifiziert; dem Ergebnis seiner Überschlagsrechnung nach sollte diese Frequenz, die von einer $\nu(\text{C} \cdot \text{C})$ -Schwingung stammt, um 1500 cm^{-1} liegen. In der Tat findet sich (vgl. das untere Feld der Tab. 1) in diesem Gebiet mit großer Regelmäßigkeit eine schwache Linie mit etwa dem gleichen Gang des Frequenzwertes in Abhängigkeit von X,

wie er bei $\omega_7, 8, 9$ zu bemerken ist. Wir glauben daher $\Delta\nu=1500$ bis 1470 mit ω_5 identifizieren zu dürfen.

Im unteren Feld der Tabelle („ ν “ heißt: verdeckt durch eine Frequenz anderer Herkunft) sind regelmäßig wiederkehrende Frequenzwerte zusammengestellt, die vermutlich durchwegs (mit Ausnahme von ω_5) zu CH-Deformations- bzw. Valenzfrequenzen gehören. Ein Linienverbot wie im nichtsubstituierten Benzol existiert ja für die hier vorhandene Symmetrie C_{2v} nicht mehr. Außer den schon im „Normal“-Spektrum des Benzoles selbst auftretenden CH-Linien 849, 1178, 3060, 3187 sind daher noch $3\nu(\text{CH})$, $4\delta(\text{CH})$, $4\gamma(\text{CH})$ -Frequenzen zu erwarten, von denen allerdings einige durch zufällige Entartung untereinander frequenzgleich sein können.

Richtigkeit der obigen Zuordnung vorausgesetzt, sind dann bezüglich ihrer Frequenz von 15 Schwingungsformen der C·C-Kette 12, von 15 CH-Schwingungen 8 bekannt. Unbekannt sind noch die zu 3 vermutlich *sehr* langsamen $\gamma(\text{C}\cdot\text{C})$ -Schwingungen und die zu 7 CH-Schwingungen gehörigen Frequenzen; möglicherweise sind erstere wegen der Kleinheit des $\Delta\nu$ -Wertes, letztere wegen gegenseitiger Überdeckung überhaupt nicht beobachtbar.

Außer den in Tabelle 1 untergebrachten Frequenzen wurden nun laut Anhang noch weitere Frequenzen beobachtet, die wir in drei Gruppen teilen:

Zur *ersten Gruppe* gehören „innere Schwingungen“ des Substituenten, wenn dieser komplex ist. Zu dieser Gruppe rechnen wir: $\nu(\text{NH}_2)=3360(3b)$ in Anilin; $\nu(\text{OH})=3526(0b)$ in Phenol, $\nu(\text{SH})=2565(10b)$ in Thiophenol; $\delta(\text{CH})=1379(3)$ und $1452(0)$; $\nu(\text{CH})=2731(1/2)$, $2869(3b)$, $2919(8b)$, $3035(4b)$ und vielleicht auch $2980(4)$ in Toluol³.

Zur *zweiten Gruppe* rechnen wir weniger gesicherte Frequenzen, die vielleicht noch den oben erwähnten fehlenden Ring- und CH-Schwingungen zugeordnet werden könnten:

X	$\gamma(\text{C}\cdot\text{C})?$	$\gamma(\text{CH})?$	$\delta(\text{CH})?$	$\nu(\text{CH})?$
NH ₂ :	—	—	—	—
OH :	505 (1/2)	786 (0)	—	3051 (5) 3085 (1/2)
F :	497 (0)	—	1292 (00)	—
CH ₃ :	—	811 (1/2)	—	3070 (6b)

³ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. **65** (1934) 6 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1934) 358.

X	$\gamma(\text{C}\cdot\text{C})?$	$\gamma(\text{CH})?$	$\delta(\text{CH})?$	$\nu(\text{CH})?$
Cl :	465 (1)	785 (00)	1322 (0)	3027 (0) 3141 (0)
SH :	460 (0)	—	1326 (1)	—
Br :	353 (1b)	795 (0)	1322 (0)	—
J :	315 (0)	—	1319 (1)	3131 (1)

Daß diese Linien nicht in allen Fällen gefunden wurden, könnte man mit Rücksicht auf ihre geringe Intensität und auf die Möglichkeit von Überdeckungen verstehen. Vielleicht sind auch noch einige der restlichen Linien in diese zweite Gruppe zu übernehmen, doch ist die Unsicherheit dann schon recht groß.

In die *dritte Gruppe* ordnen wir die überbleibenden Frequenzen ein, es sind dies:

In Anilin: —

- „ Phenol: 590 (00), 990 (00), 1014 (00), 1070 (0)
- „ Fluorbenzol: **997 (3)**, 1068 (0), 1625 (0), 2917 (1), 2986 (1)
- „ Toluol: 895 ($1/2$), 980 ($1/2$), 991 ($1/2$)
- „ Chlorbenzol: 273 (0), 931 (0), 990 (0), 1013 (00), 1122 (1), 1368 (0), 1395 (0), 2329 (0)
- „ Brombenzol: 1614 (0), 1667 (0), 2293 (0), 2333 (0)
- „ Jodbenzol: 1257 (0), 1615 (0), 1660 (0), 2326 (0)
- „ Thiophenol: **896 (5)**, **919 (5)**, **1118 (7)**, **1265 (2)**, 1377 ($1/2$).

Diese restlichen Linien bilden wieder zwei Kategorien. Die eine umfaßt schwache Linien, die nur bei Überexposition auftreten; dies sind, worauf KOHLRAUSCH mehrmals hingewiesen hat, Versuchsbedingungen, die das Auftreten von Ober- und Kombinationstönen sowie das Hervortreten der stärksten Linien, die zu spurenweis vorhandenen Verunreinigungen gehören, begünstigen. Wenn bei beabsichtigter Überexposition nicht vorher die chemische Reinigung der Substanz auf eine Stufe getrieben wird, die mit den üblichen Mitteln kaum erreichbar ist, kann dem Einwand, daß z. B. die Linie 991 ($1/2$) in Toluol auf das Vorhandensein minimaler Mengen von Benzol zurückzuführen sei, nicht begegnet werden. Wir wollen von der Diskussion dieser Linien daher absehen.

Zur zweiten Kategorie gehören die Linien 997 (3) in Fluorbenzol und 896 (5), 919 (5), 1118 (7), 1265 (2) in Thiophenol. Diese stellen deutliche Anomalien dar; Fluorbenzol zeigt eine weitere Anomalie insoferne, als die Linie mit der Frequenz 1022 (vgl. Tab. 1) so wenig intensiv ist, daß die Zuordnung zu ω_{11} in Frage gestellt wird. In Bezug auf Thiophenol sind wir der Meinung,

daß eine Umwandlung des Moleküles bei Belichtung eintritt und die anomalen Linien nicht zu $C_6H_5 \cdot SH$ gehören. Dafür spricht, daß bei Verätherung des Thiophenols mindestens die Linien 896 und 919 verschwinden, während die Alkylierung der OH-, NH_2 - oder CH_3 -Gruppe in Phenol, Anilin, Toluol (vgl. Fig. 2 des nächsten Abschnittes) keine so durchgreifende Veränderung der Spektren bewirkt. Da in der Literatur angegeben wird, daß sich Thiophenol schon beim Stehen zum Teil in Diphenyl-Disulfid $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$ umwandelt, war es naheliegend, zu untersuchen, ob die fraglichen Linien vielleicht der letzteren Substanz angehören. Dies ist nicht der Fall (vgl. Anhang Nr. 13), so daß wir derzeit keine Erklärung für die Sonderstellung des Thiophenolspektrums geben können*.

B. Benzol-Monoderivate mit verlängerter Seitenkette.

Nach unserer Untersuchung⁴ der Benzylverbindungen $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$ hat F. TRENKLER⁵ Versuche an mechanischen Modellen durchgeführt, bei denen am ebenen ausgeglichenen Sechser-Ring eine gewinkelte Zwei-Massenkette angesetzt war; im Modell von der Form $m_6 \cdot m \cdot m_x$ wurde dabei die Masse m_x von $m_x = m$, über $m_x = 2m$ bis $m_x = 3'9m$ variiert, was ungefähr der Massenverteilung in Äthylbenzol, Benzyl-Chlorid und Benzylbromid entspricht. Wir verwendeten TRENKLEERS Modellbeobachtungen (vgl. Tab. III der zitierten Arbeit) zu einer versuchsweisen Deutung der Schwingungsspektren zunächst der Benzylverbindungen und im weiteren der Verbindungen $C_6H_5 \cdot X \cdot Y$.

Im oberen Feld der Fig. 1 sind die am Modell, im unteren Feld die im Ramanspektrum des Moleküles beobachteten Frequenzen in der üblichen Art graphisch dargestellt. Leider sind die Modellversuche erstens nicht ganz vollständig und zweitens nicht ganz regulär; ω_{13} — bezügl. der Frequenzbenennung und der zugehörigen Schwingungsformen sei auf die Arbeiten von KOHLRAUSCH¹ und TRENKLER⁵ verwiesen — konnte nicht beobachtet werden und beim Übergang von einem zum andern Modell treten manchmal Frequenzsprünge auf, die nur als Unvollkommenheiten des Versuches gedeutet werden können.

* Anmerkung bei der Korrektur: Auch im Ramanspektrum einer ungefähr 20%igen benzolischen Lösung von Diphenyl-disulfid fehlen die Linien 896 und 919.

⁴ A. W. REITZ u. W. STOCKMAIER, Mh. Chem. 67 (1935) 92 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 144 (1935) 666.

⁵ F. TRENKLER, Physik. Z. 37 (1936) 338.

In den Molekülspektren wurden die laut Tabelle 1 nicht zu Kettenschwingungen gehörigen Frequenzen mit einer Ausnahme nicht eingezeichnet: diese betrifft die zu $\delta(\text{CH})$ der Methylgruppe in Toluol gehörige Linie 1379, von der wir glauben, daß sie sich bei Substitution in der in der Figur angedeuteten Art nach tie-

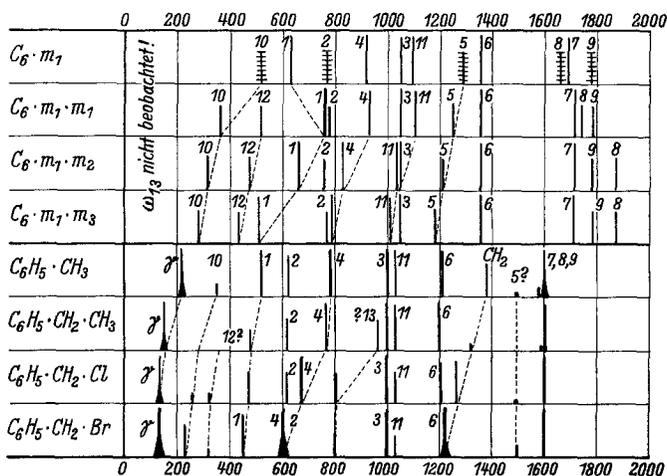


Fig. 1. Modell- und Ramanspektren von Benzylverbindungen.

feren Werten verschiebt und in Benzylbromid mit ω_6 zusammenfällt; dabei wird die Intensität durch das substituierte Halogenatom sehr verstärkt.

Nicht eingetragen wurden daher (außer den $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen):

In Äthylbenzol 547 ($1/2$), 900 ($1/2$), 1063 ($1/2$) und $\delta(\text{CH})=833$ ($1/2$),
1154 (1), 1446 (3 b)

in Benzylchlorid 556 (1), 897 (00) und $\delta(\text{CH})=764$ (3), 1160 (1 b),
1442 (0)

in Benzylbromid 548 (2), 690 (0), 1114 (1) und $\delta(\text{CH})=755$ (2),
1163 (2 b), 1438 (1).

Man sieht, daß sich die meisten der gefundenen Frequenzen in dieser Art zwanglos deuten lassen. Gestützt auf diese Zuordnung kann man nun auch die im methylierten Anilin, Phenol, Thiophenol beobachteten Linien auf bestimmte Schwingungsformen zurückführen; dies ist in Figur 2 durchgeführt, die die spektralen Übergänge $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{XH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{X} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{X} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ mit $\text{X}=\text{NH}$, O, CH_2 , S wiedergibt.

In dieser Figur sind durch Kreuze bezeichnet jene Linien, die zu δ (CH)-Frequenzen der substituierenden aliphatischen Kette gehören; durch Ringe jene Linien, die laut Tabelle 1, untere Hälfte, der aromatischen CH-Bindung zuzuordnen sind; durch Ziffern jene Linien, die nach Tabelle 1, obere Hälfte, bzw. nach Fig. 1 als zu Kettenschwingungen gehörig anzusehen sind. Wir haben seinerzeit⁴ aus den Spektren der Methoxy-Benzole abge-

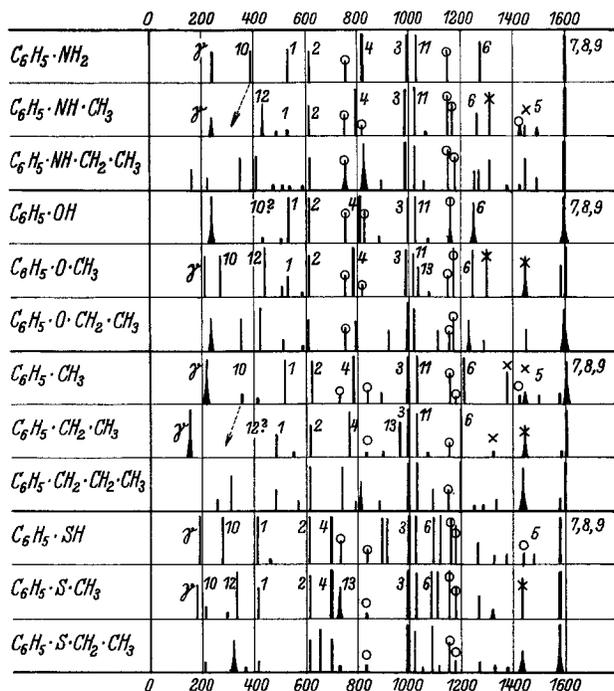


Fig. 2. Der spektrale Übergang $C_6H_5 \cdot XH \rightarrow C_6H_5 \cdot X \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot X \cdot C_2H_5$.

leitet, daß im Frequenzgebiet unter 1700 cm^{-1} die Linien 1040, 1300, 1450 für den Substituenten $O \cdot CH_3$ charakteristisch sind, haben 1300 und 1450 als δ (CH) und 1040 als ν ($O \cdot CH_3$)-Schwingung interpretiert. Mit letzterer Deutung wesensgleich ist die hier getroffene Zuordnung zu ω_{13} : Benzol selbst hat 9 Kettenschwingungen $\omega_1 \dots \omega_9$; wird $O \cdot CH_3$ substituiert, so kommen unter anderem zwei Valenzschwingungen ω_{11} und ω_{13} zu den „Kettenschwingungen“ hinzu, von denen letztere wesentlich für die Bindung $O \cdot CH_3$ charakteristisch ist. Dementsprechend nimmt ω_{13} beim Übergang $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot S \cdot CH_3$ ($\omega_{13} = 1033 \rightarrow 965 \rightarrow 728$) ungefähr gleichartig ab wie beim Über-

gang $\text{HO}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{HS}\cdot\text{C}\text{H}_3$ ($\omega = 1034 \rightarrow 990 \rightarrow 704$). Daher sollte ω_{13} in Methylanilin ebenfalls bei etwa 1030 cm^{-1} liegen, wurde jedoch nicht gefunden; vielleicht findet eine Überdeckung durch ω_{11} statt.

Anhang.

A. Beobachtete Spektren.

1. *Thiophenol (Phenyl-mercaptan)*. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SH}$ (KAHLBAUM). Zweimalige Destillation bei gewöhnlichem Druck. Sp. $168^{\circ}\text{9} - 169^{\circ}\text{3}^{\circ}$ (Lit. 169°). Bisherige Beobachtungen: VENKATESWARAN⁶. Pl.-Nr. 1889, m. F., Sp. 0°04 , $t=21$; Pl.-Nr. 1890, o. F., Sp. 0°03 , $t=28$; Ugd. s. bis m., Spektrum stark; $n=68$.

$\Delta\nu=188$ (8*b*) (+*k*, ±*e*, *c*, +*b*); 278 (5) (*k*, ±*e*); 411 (7) (*f*, ±*e*, *c*); 460 (0) (*e*); 615 (6) (*k*, *i*, *g*, *e*, *e*); 697 (7) (*k*, *f*, ±*e*); 734 (2) (*k*, *e*); 835 (1) (*k*, *e*); 896 (5) (*k*, *e*); 919 (5) (*k*, *e*); 1000 (15) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1024 (9) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1092 (9) (*k*, *i*, *e*); 1118 (7) (*k*, *i*, *e*); 1159 (6) (*k*, *i*, *e*); 1180 (4) (*k*, *e*); 1265 (2) (*e*); 1326 (1) (*k*, *e*); 1377 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1442 (1) (*k*, *e*); 1482 (1) (*k*, *e*); 1581 (10) (*k*, *f*, *e*); 2565 (10*b*) (*k*, *e*); 3058 (12*b*) (*p*, *k*, *i*, *e*); 3151 (2) (*q*, *e*).¹

Gegenüber den Beobachtungen VENKATESWARANS fanden wir zusätzlich die Linien: $\Delta\nu=835$ (1), 896 (5), 1180 (4), 1265 (2), 1326 (1), 3151 (2); dagegen fanden wir *nicht* die von ihm angegebenen Linien 596 (0), 1071 (0), 2945 (1*b*). Ein Teil des Unterschiedes erklärt sich daraus, daß V. nur im ungefilterten Licht beobachtete, seine Zuordnung daher manchmal unrichtig ist. So ist die Linie 21758 nicht als *k*-2947, sondern als *e*-1180 zu deuten, da sie sowohl bei gefiltertem als bei ungefiltertem Licht gleich stark auftritt; die Linie 21557, die im ersteren Falle schwach, im zweiten stark auftritt, ist sowohl als *e*-1381 wie als *k*-3148 zu erklären; die Linie *e*-1265, die im gefilterten Licht mit der Intensität 2 beobachtet wird, verschwimmt bei ungefilterter Erregung mit *k*-3054, ist also in diesem Fall nicht zu erkennen.

2. *Phenyl-methyl-thioäther* (Phenyl-methyl-sulfid) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$. Aus Phenylmagnesiumbromid und Schwefel wurde die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{MgBr}$ hergestellt und diese mit der entsprechenden Menge CH_3J erhitzt. Nach dem Zersetzen mit verd. $\text{H}\cdot\text{Cl}$ wurde die ätherische Lösung mit H_2O und Lauge gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Der Ätherrückstand wurde zweimal im Vakuum destilliert, zur Entfernung der Gelbfärbung mit Hg geschüttelt und nochmals destilliert. Sdp_{12} $74^{\circ}\text{2}^{\circ}$; Sdp_{760} $191 - 192^{\circ}\text{4}$ (Lit.: $187 - 188$; $187 - 190^{\circ}$). Wegen starker Fluoreszenz konnte nur im gefilterten Licht exponiert werden. Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 1882, m. F., Sp. 0°04 , $t=27$; Ugd. m., Sp. st.; $n=34$.

$\Delta\nu=181$ (3) (*e*); 210 (1) (*e*); 293 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 328 (6) (±*e*, *c*); 415 (3) (*e*, *c*); 615(4) (*e*, *c*); 689 (6) (*e*); 728 (3*b*) (*e*, *c*); 830 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 996 (15) (*g*, *f*, *e*); 1023 (8) (*f*, *e*); 1086 (10) (*e*); 1106 (5) (*e*); 1154 (6) (*e*); 1182 (3) (*e*); 1267 (2) (*e*); 1321 (1*b*) (*e*); 1435 (4) (*f*, *e*); 1578 (12) (*g*, *f*, *e*); 2919 (3) (*e*); 2992 (2) (*e*); 3055 (4) (*e*).

Es ist, da das von Hgk erregte Streuspektrum nicht erhalten werden konnte, unsicher, ob die Streulinie 22044 (2) so wie oben als *g*-995 oder so wie

⁶ S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics 5 (1930) 219.

in $C_6H_5 \cdot SH$ als *e*-894 zu deuten ist; die Intensitätsverhältnisse sprechen so wie im folgenden Fall Nr. 3 für die erstere Zuordnung.

3. *Phenyl-äthyl-thioäther* $C_6H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$. Darstellung analog zu Nr. 2; viermalige Vakuumdestillation. Sdp_{12} 85°; Sdp_{760} 201°6'—204°6' (Lit. 200—206°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2076, m. F., Sp. 0°06, $t=12$; Ugd. m., Sp. st.; $n=33$.

$\Delta\nu=204$ (1) (*e, c*); 320 (3*b*) (*e*); 365 ($1/2$) (*e*); 416 (1) (*e, c*); 614 (3) (*e, c*); 653 (4) (*e, c*); 695 (3) (*e*); 729 ($1/2$) (*e*); 831 (0) (*e*); 995 (12) (*g, f, e*); 1023 (4) (*e*); 1049 (0) (*e*); 1089 (8) (*e*); 1116 (0) (*e*); 1154 (3) (*e*); 1178 (1) (*e*); 1273 (1) (*e*); 1331 (0) (*e*); 1378 ($1/2$) (*e*); 1437 (2*b*) (*e*); 1582 (8*b*) (*g, f, e*); 2873 (1) (*e*?) ; 2927 (1) (*e*); 3052 (4*b*) (*e*).

4. *N-Methyl-anilin* $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ (KAHLBAUM). Zweimalige Vakuumdestillation. Sdp_{12} 81°0'—81°2°; Sdp_{760} 194—194°8° (Lit. 194°). Die anfangs schwach gelbliche Substanz verfärbt sich bei Belichtung nach Gelbbraun; daher nur Aufnahme im gefilterten Licht und 3maliger Substanzwechsel. Bisherige Beobachtung: GANESAN-THATTE⁷. Pl.-Nr. 1884, m. F., Sp. 0°06, $t=12$; Ugd. keiner, Sp. st.; $n=30$.

$\Delta\nu=237$ (2*b*) (*e, c*); 427 (3*b*) (*e, c*); 484 (0) (*e*); 522 (0) (*e, c*); 610 (2) (*e, c*); 746 (2) (*e, c*); 795 (5) (*e, c*); 821 (1) (*e, c*); 985 (10) (*g, f, e*); 1021 (5) (*e*); 1065 (0) (*e*); 1150 (4) (*e*); 1176 (3) (*e*); 1260 (2) (*e*); 1316 (4) (*e*); 1424 (1*b*) (*e*); 1443 (1) (*e*); 1497 (1*b*) (*e*); 1600 (8) (*f, e*); 3047 (2) (*e*?).

GANESAN-THATTE finden: $\Delta\nu=448$ (0), 586 (1)?, 605 (1), 945 (0), 995 (5), 1180 (2), 1592 (1), 3060 (3), 3120 (2), 3289 (0), 3432 (2). Die Übereinstimmung, wenn man von einer solchen überhaupt reden darf, ist mehr als schlecht; ähnlich liegen die Verhältnisse bei den folgenden Spektren Nr. 6 und 7. An anderer Stelle^{8, 9} wurde gezeigt, daß auch die von G.-Th. in der gleichen Arbeit angegebenen Spektren für Toluidin und Xylidin völlig falsch sind. Wir könnten noch eine ganze Reihe Beispiele aus anderen Arbeiten von THATTE-GANESAN oder THATTE-JOGLEKAR über organische Nitrate, Amide, Borate etc. anführen, bei denen ähnliche schwere Unstimmigkeiten festzustellen sind.

5. *N-Äthyl-anilin* $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Vakuumdestillation, beim zweiten Male direkt in das Ramanrohr, das evakuiert abgeschmolzen wurde. Sdp_{12} 89°0'—89°5°, Sdp_{760} 203°6'—205°6' (Lit. 206°). Bisherige Beobachtungen: keine. Bei Belichtung o. F. überstarker Ugd.; Pl.-Nr. 2082, m. F. Sp. 0°06, $t=12$; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n=40$.

$\Delta\nu=161$ (2) (*e*); 219 (1) (*e*); 344 (3) ($\pm e, c$); 410 (3) ($\pm e, c$); 470 ($1/2$) (*e*); 505 (0) (*e*); 534 (00) (*e*); 590 (0) (*e*); 615 (3) (*e, c*); 753 (3*b*) (*f, e, c*); 830 (5*b*) (*e, c*); 895 (1) (*e*); 987 (12) (*f, e*); 1024 (6) (*e*); 1057 (1) (*e*); 1152 (4) (*f, e*); 1177 (3) (*e*); 1252 (2) (*e*); 1269 (2) (*e*); 1314 (3) (*e*); 1377 (00) (*e*); 1428 ($1/2$) (*e*); 1450 (2) (*e*); 1492 (1) (*e*); 1600 (10) (*f, e*); 2871 (1) (*e*); 2926 (1) (*e*); 2976 ($1/2$) (*e*); 3051 (3) (*e*).

⁷ A. S. GANESAN u. V. N. THATTE, Z. Physik **70** (1931) 131.

⁸ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. **60** (1932) 253 bzw. S.-B. Akad. Wien (II*a*) **141** (1932) 113.

⁹ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. **63** (1933) 427 bzw. S.-B. Akad. Wien (II*b*) **142** (1933) 637.

6. *N-Dimethyl-anilin* $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ (FRAENKEL-LANDAU). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck. Sdp.₁₈ 82'4—82'8°; Sdp.₇₆₀ 193'2—193'4° (Lit. 194°). Aufnahme o. F. wegen überstarken Untergrundes zwecklos. Bisherige Beobachtungen: DADIET-KOHLRAUSCH, BONINO-BRÜLL (S. R. E. p. 330), GANESAN-THATTE⁷. Gegenüber diesen Ergebnissen bedeutet die folgende Aufnahme eine merkliche Verbesserung. Pl.-Nr. 2039, m. F., Sp. 0'06, t=12; Ugd. m., Sp. s. st.; n=39.

$\Delta v = 152$ (7b) ($\pm e$); 305 (1) (e); 398 (4b) ($\pm e, c$); 462 (4) ($\pm e, c$); 509 (1) (e, c); 612 (1) (e, c); 738 (10) (f, $\pm e, c$); 803 (3) (e, c); 946 (6) (g, e); 988 (12) (g, e); 1030 (9) (e); 1126 (1) (e); 1158 (6) (e); 1189 (4) (e); 1226 ($\frac{1}{2}$) (e); 1344 (5) (e); 1412 (1) (e); 1444 (4) (e); 1477 (1) (e); 1599 (10b) (g, f, e); 2993 (0) (e); 3069 (3) (e).

7. *N-Diäthyl-anilin* $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation im Vakuum; Sdp.₁₅ 100'8°; Sdp.₇₆₀ 214'5 (Lit. 215'5°). Bisherige Beobachtungen: GANESAN-THATTE⁷. Pl.-Nr. 2041. m. F., Sp. 0'06, t=14; Ugd. st., Sp. s. st.; n=41.

$\Delta v = 142$ (6b) ($\pm e$); 216 (3) (e, c); 324 (2) ($\pm e$); 396(5) ($\pm e, c$); 426 (0)(e); 498 ($\frac{1}{2}$) (e); 530 (3) (e, c); 614 (3) (e, c); 713 (10) (f, $\pm e, c$); 741 (6) (e); 801 (5) (e, c); 894 (8) (e); 983 (15) (f, $\pm e$); 1032 (9) (e); 1072 (7) (e); 1152 (9) (e); 1192 (8) (e); 1260 (7) (e); 1348 (0) (5b) (e); 1392 (6) (e); 1449 (8) (e); 1479 (3) (e); 1599 (12) (f, e); 2872 (3) (e); 2929 (4) (e); 2996 (3) (e); 3066 (4) (e).

8. *N-Isopropyl-anilin* $C_6H_5 \cdot NHCH(CH_3)_2$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₁ 37'0—38'0°; Sdp.₇₆₀ 209'5—212'5° (Lit. 212—213°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2084, m. F., Sp. 0'06, t=12; Ugd. s. bis m., Sp. m.; n=38.

$\Delta v = 159$ (3) (e); 220 (2b) (e, c); 310 (3) ($\pm e, c$); 361 (0) (e); 410 (0) (e); 430 (2) (e, e); 469 (0) (e); 526 (0) (e, c); 614 (2) (e, c); 686 (2) (e); 742 (2) (e, c); 814 (3) (e, c); 851 (2) (e); 937 (3) (e); 970 (4) (e); 991 (6) (e); 1027 (4) (e); 1149 (4) (e); 1177 (2) (e); 1253 (1) (e); 1316 (3) (e); 1376 (1) (e); 1453 (2) (e); 1496 ($\frac{1}{2}$) (e); 1594 (7b) (f, e); 2877 ($\frac{1}{2}$) (e?); 2931 ($\frac{1}{2}$) (e); 2970 (1) (e).

9. *Phenetol* (Phenyl-äthyl-äther) $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Sdp.₇₆₀ 169'9—170'3° (Lit. 172°). Bisherige Beobachtung: keine. Bei Belichtung o. F. stellt sich Rotverfärbung und Trübung ein. Pl.-Nr. 2032, m. F., Sp. 0'06, t=12, Ugd. s. bis m., Sp. st.; n=33.

$\Delta v = 236$ (3b) (f, e, c); 347 (3) ($\pm e, c$); 424 (4) (e, c); 510 (1) (e, c); 592 ($\frac{1}{2}$) (e); 613 (3) (e, c); 755 (2) (f, e, c); 796 (3) (e, c); 918 (2) (e); 995 (7) (e); 1023 (4) (e); 1111 (2) (e); 1154 (2) (e); 1166 (3) (e); 1235 (3b) (e); 1290 (1) (e); 1447 (2) (f, e); 1597 (4b) (e); 2874 (2) (e?); 2937 ($\frac{1}{2}$) (e); 2981 (0) (e); 3068 (1) (e?).

10. *Benzyl-methyl-äther* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Sdp.₇₆₀ 170'2—172'2° (Lit. 168°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 1963, m. F., Sp. 0'06, t=12; Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 1964, o. F., Sp. 0'04, t=18; Ugd. st., Sp. st.; n=58.

$\Delta v = 166$ (2) (e); 220 (2) (e); 272 ($\frac{1}{2}$) (e); 342 (3b) (k, i, e, c); 476 (2) (k, e, c); 599 ($\frac{1}{2}$) (e); 615 (5) (k, e, c); 742 (2) (k, e, c); 819 (6b) (k, e, c); 900 (3) (k, e);

956 (2) (*k, e*); 1002 (10) (*k, i, e*); 1026 (4) (*k, e*); 1098 (2) (*k, e*); 1154 (3) (*k, e*); 1172 (3) (*e*); 1209 (4) (*k, i, e*); 1376 (3) (*e*); 1448 (4*b*) (*k, e*); 1582 (3) (*e*); 1605 (6) (*k, e*); 2828 (4) (*g, k, e*); 2922 (3) (*g, p, k, e*); 2980 (2) (*g, k, e*); 3057 (10*b*) (*p, o, k, e*).

11. *N-Propyl-benzol* $C_6H_5 \cdot C_3H_7$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation; Sdp.₇₆₀ 158°3'—160°3' (Lit. 158°5'). Bisherige Beobachtung: keine. Pl.-Nr. 2048, m. F., Sp. 0'06, t=12; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 2049, o. F., Sp. 0'04, t=21; Ugd. st., Sp. s. st.; n=60.

$\Delta\nu=263$ (1) (*e*); 312 (3) ($\pm e$); 485 (2) (*e, c*); 577 (1) (*k, e*); 616 (4) (*k, f, e, c*); 739 (4) (*k, e, c*); 798 (1) (*e*); 811 (3*b*) (*k, e, c*); 884 (1) (*k, e*); 999 (10) (*k, f, e*); 1028 (5) (*k, e*); 1093 (2) (*k, e*); 1151 (2) (*k, e*); 1198 (5) (*k, e*); 1245 (0) (*e*); 1280 (0) (*k, e*); 1335 (1) (*k, e*); 1440 (4*b*) (*k, f, e*); 1581 (1) (*e*); 1602 (5) (*k, e*); 2862 (5*b*) (*g, k, e*); 2923 (6*b*) (*g, k, i, e*); 2963 (3) (*g, p, k, e*); 3033 (8*b*) (*g, k, e*); 3055 (10*b*) (*p, o, k, i*).

12. *Cumol (Isopropyl-benzol)* $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation. Sdp.₇₆₀=152°6'—153°8' (Lit. 153°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 2037, m. F., Sp. 0'06, t=12; Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 2038, o. F., Sp. 0'04, Ugd. s. s. st., Sp. s. st.; n=72.

$\Delta\nu=140$ (10*b*) ($\pm k, +f, \pm e, c$); 312 (4) ($\pm e$); 456 (3) (*k, f, \pm e, c*); 618 (4) (*k, f, e, c*); 736 (8) (*k, f, e, c*); 838 (0) (*k, e, c*); 892 (3) (*k, e*); 1002 (12) (*k, i, f, \pm e*); 1028 (6) (*k, e*); 1080 (1) (*k, e*); 1103 (2) (*k, e*); 1155 (3) (*k, e*); 1178 (3) (*e*); 1211 (5) (*k, e*); 1305 (3*b*) (*k, e*); 1442 (3) (*f, e*); 1462 (3*b*) (*k, e*); 1576 (1) (*e*); 1600 (7) (*k, f, e*); 2868 (6*b*) (*k, e*); 2903 (4) (*g, e*); 2927 (3) (*g, p, e*); 2963 (10*b*) (*g, p, k, i, e*); 3038 (4) (*g*); 3067 (10*b*) (*g, p, o, k, i, e*).

Die zwei folgenden Substanzen wurden, da sie sich bei länger dauerndem Schmelzen verfärben, in Pulverform mit der „Aufstrahlungsmethode“ (Anordnung von H. CONRAD-BILLROTH) untersucht. Wegen der dabei verwendeten geringen Dispersion ist das Auflösungsvermögen und die Genauigkeit in der Frequenzangabe vermindert. Erregend wirkt nur das blaue Triplett.

13. *Diphenyldisulfid* $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$ (FRAENKEL-LANDAU). Das rein weiße Pulver wurde ohne weitere Vorbehandlung exponiert. Bisherige Beobachtungen: keine.

$\Delta\nu=140$ (7), 233 (3), 609 (1), 690 (1), 1001 (8), 1022 (3), 1072 (6), 1163 (2), 1290 (1), 1340 (0), 1600 (7), 3070 (1).

14. *1, 3, 5-Tribrombenzol* $C_6H_3 \cdot Br_3$ (FRAENKEL-LANDAU). Aus Alkohol umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Sdp._{0.02} 120—130° (Luftbadtemperatur). Schmp. 124° (Lit. 120°). Die Substanz ist schwach gelblich, das erzielte Spektrum daher bezüglich der tieferen (und der CH-)Frequenzen unvollständig. Bisherige Beobachtung: keine.

$\Delta\nu=520$ (00), 980 (10), 1040 (4), 1065 (1), 1110 (2), 1320 (00), 1560 (5).

B. Abgeleitete Spektren.

Wir haben die besten Beobachtungen an Anilin, Phenol, Toluol, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-Benzol, soweit dabei die Ausgangswerte für das Streuspektrum angegeben und uns zugänglich waren, zusammengezogen und die Zuordnung mit Rücksicht auf den Unterschied zwischen Aufnahmen mit und ohne

Filterung des Erregerlichtes nochmals durchgeführt. Den besten Aufschluß über die Genauigkeit und Sicherheit des so abgeleiteten Ramanspektrums würde natürlich die ausführliche Wiedergabe sämtlicher verwendeter Streuspektren geben, doch würde dies zu viel Raum beanspruchen. Wir bringen das Resultat daher in der üblichen Art, nur mit dem Unterschiede, daß durch Zahlenindizes neben der erregenden Linie angegeben wird, von wievielen der herangezogenen Beobachter die betreffende Streulinie aufgefunden wurde. 1040 (1) (k_1) bedeutet also, daß die Streulinie k -1040 nur von einem einzigen Beobachter (mit der relativen Intensität 1) vermerkt, daß die analoge Linie e -1040 jedoch nicht gefunden wurde. Die Evidenz einer solchen Linie ist natürlich recht gering.

Anilin $C_6H_5 \cdot NH_2$. Herangezogen wurden die Beobachtungen von DADIEU-KOHLRAUSCH, BONINO-BRÜLL, PAL-SEN-GUPTA (Literatur: S. R. E. p. 330). Die Aufnahmen o. F. sind wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz im violetten Teil durchwegs unvollständig. Gesamtzahl der verwendeten Streulinien daher nur $n=36$. Ergebnis:

$\Delta\nu=234$ (3) (e_3, c_2); 386 (3) (e_3, c_2); 534 (3) (k_1, e_4, c_2); 615 (3) (e_4, c_1); 755 (2) (e_4, c_2); 817 (8 *b*) (k_3, e_4, c_2); 994 (10) (k_3, f_1, e_4); 1030 (5) (k_3, e_4); 1155 (5) (k_2, e_4); 1275 (3) (k_1, e_4); 1500 ($1/2$) ($e_1, ?$); 1601 (10 *b*) (k_2, f_1, e_4, c_1); 3053 (5) (g_2, k_4, i_1, e_4, c_1); 3360 (3 *b*) (g_2, k_4, i_1, e_3).

Nicht verwendet wurden die von BONINO-BRÜLL gefundenen Streulinien 21592, 21225 sowie die von DADIEU-KOHLRAUSCH angegebenen 19515 (Hg-Linie) und 19329.

Das oben abgeleitete Ergebnis steht in einigem Widerspruch mit dem kürzlich mitgeteilten Befund von DESREUX¹⁰; er findet: 235 (5), 387 (4), 529 (8), 617 (8), 812 (15), 828 (12), 940 (3), 871 (2), 996 (25), 1028 (20), 1053 (8), 1174 (6), 1270 bis 1286 (6), 1465 (2), 1500 (3), 1601 (5), 1622 (5). Die starken Linien 1053 (8), 1174 (6) sowie die mittleren Linien 871 (2), 1465 hat keinen der übrigen Beobachter gefunden. Die Linie 940 könnte vielleicht als f -997 erklärt werden.

Phenol $C_6H_5 \cdot OH$. Kombiniert wurden die Streuspektren von KOHLRAUSCH-PONGHATZ⁹ und ANANTHAKRISHNAN¹¹. $n=85$.

$\Delta\nu=242$ (6 *b*) ($k_2, i_1, +f_1, +e_1, e_2, c_1$); 505 ($1/2$) (k_2, e_2); 532 (5) ($k_2, i_1, +e_1, f_1, e_2, c_1$); 590 (00) (k_1, e_1); 617 (5) ($k_2, f_1, e_2, c_1, +a_1$); 751 (3) (k_3, i_1, e_2, c_1); 786 (0) (k_1, e_1); 812 (8 *b*) ($k_2, g_2, \pm e_2, c_1$); 826 (3) (k_2, i_1, e_2); 990 (00) (k_1, e_1); 1000 (12) (k_2, i_1, g_2, f_2, e_2); 1014 (0) (k_2, e_1); 1025 (8) (k_2, i_2, f_1, e_2); 1070 (0) (k_2, e_1); 1154 (5 *b*) (k_2, i_3, f_2, e_2); 1170 (4) (k_1, i_2, f_1, e_1); 1253 (4 *b*) (k_2, f_1, e_2); 1429 (0 *b*) (k_1, e_2); 1498 (0) (k_1, e_2); 1595 (5) (k_1, e_2); 1602 (5) (k_2, f_2, e_1, m_1); 2991 ($1/2$) (k_1); 3051 (5) (k_1); 3062 (10 *b*) ($q_1, p_2, o_2, k_2, i_2, e_2$); 3085 ($1/2$) (k_1); 3200 (0 *b*) (k_1); 3526 (0 *b*) (k_2, e_2).

Nicht verwendet wurden die Streulinien 23592 (0) (k_2); 22273 (00) (k_1). Bei A. sind einige störende Druck- oder Rechenfehler zu vermerken; z. B. stimmt die Angabe 21714 = k - 3017 nicht; entweder ist die Frequenz falsch oder es heißt 21714 = k - 2991, wie oben angenommen wurde. Wieder stellen wir Un-

¹⁰ Vgl. G. DUPONT u. R. DULOU, Bull. soc. chim. France 3 (1936) 1639.

¹¹ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. 3 (1936) 52.

stimmigkeiten mit den Angaben von DESREUX¹⁰ fest, der $\Delta\nu=751$ nicht, dafür aber 942 (4), 969 (2) findet. (Zuordnungsfehler? $f-1000=e-943$; $f-1025=e-968$.)

Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$. Es wurden die von GANESAN-VENKATESWARAN, NISI (S. R. E. p. 329) KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹, MESNAGE¹², ANANTHAKRISHNAN¹¹ mitgeteilten Streuspektren zusammgezogen; die diesbezügliche Originalmitteilung von HOWLETT war uns leider nicht zugänglich. $n=110$.

$\Delta\nu=217(5b)(\pm e_5, c_2)$; 342 (1) (e_5, c_1); 522 (5) ($q_1, p_1, k_5, i_1, +e_5, f_5, e_5, c_2$); 623 (4) (q_1, p_1, k_5, e_5, c_2); 730 (0) (k_2, e_5); 784 (8) ($q_1, p_1, k_5, i_5, g_1, e_5, c_2$); 811 ($^{1/2}$) (k_2, e_3); 842 (1) (k_2, e_4); 895 ($^{1/2}$) (k_2, e_4); 980 ($^{1/2}$) (k_1, e_3); 991 ($^{1/2}$) (k_2, e_2); 1004 (10) ($k_5, i_4, +e_2, g_1, f_5, e_5$); 1029 (6) ($q_1, o_1, k_5, i_1, +e_4, g_1, f_4, e_5$); 1154 (2) (q_1, k_3, i_1, f_1, e_5), 1182 (i dopp.?) (k_2, e_4); 1210 (5) (k_3, i_2, e_5); 1379 (3) (q_1, p_1, k_5, f_1, e_5); 1436 (1b) (k_2, e_5); 1452 (5) (k_2, e_3); 1500 (0) (k_2, e_1); 1586 (1) (k_3, f_1, e_4); 1605 (6) (q_1, p_1, k_5, f_1, e_5); 2731 ($^{1/2}$) (k_2); 2869 (3b) (k_4, e_5); 2919 (8b) (q_4, p_4, k_5, i_4, e_5); 2980 (4) (q_2, p_4, k_5, i_2, e_2); 3003 ($^{1/2}$) (q_1, k_3, e_1); 3035 (4b) (q_1, o_2, k_3, i_1, e_1); 3056 (10b) (p_4, o_4, k_5, i_4, e_5); 3070 (p_1, o_1, k_1, e_4).

Nicht verwendet wurden die Streulinien 23423, 23390, 19980 von ANANTHAKRISHNAN, in dessen Spektrum wieder einige Unklarheiten bemerkt wurden; ferner die von MESNAGE angegebene Streulinie 22103.

Fluorbenzol $C_6H_5 \cdot F$. Es wurden verwendet: Die Beobachtungen KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹, MURRAY-ANDREWS¹³, CRAWFORD-NIELSEN¹⁴ sowie, da noch gewisse Unstimmigkeiten bestanden, zwei neudurchgeführte Aufnahmen auf Pl.-Nr. 1839 und 1840. Auch PAI hat an Fluorbenzol gemessen, jedoch die Ausgangszahlen nicht mitgeteilt. $n=98$.

$\Delta\nu=241(9)(\pm q_1, \pm p_1, \pm o_1, +k_1, -k_3, f_1, e_3, c_2)$; 497 (0) (e_2); 518 (4) ($q_1, p_1, k_3, i_2, +e_1, f_1, e_3, c_1$); 612 (3) (q_1, p_1, f_1, e_3, c_1); 756 (1) (k_2, e_3); 806 (8) ($r_1, q_1, p_1, o_1, k_3, g_2, e_3, c_2$); 830 (1) (q_1, k_3, e_1); 997 (3) (q_1, p_1, k_3, e_3); 1009 (12) ($r_1, \pm q_1, p_1, o_1, k_3, i_2, g_2, f_2, e_3, c_1$); 1022 (1) (k_2); 1068 (0) (k_2, e_2); 1157 (5) ($q_1, p_1, k_3, i_2, f_2, e_3, c_1$); 1220 (4) ($q_1, p_1, o_1, k_3, i_3, e_3$); 1292 (00) (k_2, e_2); 1497 (1) (k_2, e_1); 1599 (4b) ($q_1, p_1, o_1, k_2, f_1, e_3$); 1625 (0) (e_1); 2917 (1) (k_1); 2986 (1b) (k_1); 3027 (1) (k_2); 3076 (12b) ($q_2, p_3, o_2, k_3, i_3, e_3$); 3185 (1) (k_3).

Nicht verwendet wurden die Streulinien 23676 (1), 21377 (0) (CRAWFORD-NIELSEN und 23822 (0), 22090 (1) (MURRAY-ANDREWS).

Chlorbenzol $C_6H_5 \cdot Cl$. Von den vielen vorhandenen Messungen wurden diejenigen von BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN¹⁵, DADIEU-KOHLRAUSCH-PONGRATZ¹⁶, MURRAY-ANDREWS¹⁷, ANANTHAKRISHNAN¹¹ zur Ableitung eines „wahrscheinlichsten“ Ramanspektrums aus den gemittelten Ausgangswerten herangezogen. $n=92$.

¹² P. L. MESNAGE, J. de Physique et le Ra. 2 (1931) 403.

¹³ I. M. MURRAY u. D. H. ANDREWS, J. chem. Physics 2 (1934) 119 u. 890.

¹⁴ F. W. CRAWFORD u. J. R. NIELSEN, J. chem. Physics 2 (1934) 567.

¹⁵ S. BHAGAVANTAM u. S. VENKATESWARAN, Proc. Roy. Soc. London A 127 (1930) 360.

¹⁶ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 61 (1932) 409 bzw. S.-B. Akad. Wiss. (IIa) 141 (1932) 477.

¹⁷ J. M. MURRAY u. D. H. ANDREWS, J. chem. Physics 1 (1933) 406.

$\Delta\nu=192$ (5) $(+k_1, +e_4, -e_4, +c_2, -c_4)$; 273 (0) (k_1, e_1) ; 297 (4) $(k_2, \pm e_4, c_2)$; 417 (7) $(k_4, f_2, \pm e_4, c_3)$; 465 (1) (e_1) ; 615 (4) $(k_4, i_1, f_1, e_4, c_3)$; 701 (5) $(k_4, i_4, +e_1, f_3, e_4)$; 740 (1) (k_3, e_4) ; 785 (00) (k_1, e_2) ; 832 (1) (k_2, e_4) ; 931(0) (k_2) ; 990 (0) (k_1, e_1) ; 1002 (10) $(k_4, i_4, +e_2, g_4, f_4, e_4, c_1)$; 1013 (00) (k_1, e_1) ; 1023 (6) $(k_4, i_4, +e_1, g_1, f_4, e_4)$; 1083 (5) (k_4, i_4, e_4) ; 1122 (1) (k_4, e_4) ; 1157 (3) (k_4, e_4) ; 1176 (1) (k_2, e_4) ; 1322 (0) (k_2, e_2) ; 1368 (0) (k_2, e_1) ; 1395 (0) (e_2) ; 1442 (0) (k_4, e_1) ; 1475 (0) (k_2, e_1) ; 1583 (6 b) (k_4, f_4, e_4) ; 2329 (0) (e_1) ; 3003 (0) (q_1, k_2) ; 3027 (0) (q_1, o_1, k_2) ; 3068 (10 b) $(q_4, k_4, i_4, f_2, e_4)$; 3141 (0) (k_4, e_2) ; 3163 (1) $(\gamma_3, p_2, o_2, k_4, e_1)$.

Nicht verwendet wurde 22607 (0) (MURRAY-ANDREWS).

Brombenzol $C_6H_5 \cdot Br$. Die Beobachtungen von BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN, MURRAY-ANDREWS und von KOHLRAUSCH-PONGRATZ wurden zur Mittelbildung für das Streuspektrum verwendet. $n=70$.

$\Delta\nu=181$ (8) $(\pm e_3, c_2)$; 255 (3) $(k_1, e_3, +c_1, -c_3)$; 315 (10) $(k_3, i_3, +e_2, +f_2, g_1, e_3, c_3)$; 353 (1 b) (e_1) ; 611 (3) (k_3, e_2, c_3) ; 673 (6) $(k_3, i_2, e_2, \pm c_1)$; 734 (1) (e_2, c_1) ; 795 (0) (e_1, c_1) ; 827 (0) (k_2, e_2) ; 1001 (12) $(k_3, i_2, g_2, f_2, e_3)$; 1020 (5) $(k_3, i_2, g_1, f_3, e_3, c_1)$; 1072 (4) (k_2, i_2, e_3, c_1) ; 1159 (3) (k_2, f_1, e_2) ; 1176 (3) (k_1, e_3) ; 1322 (0) (e_1) ; 1447 (1) (k_3, e_1) ; 1477 (1) (k_1) ; 1580 (5 b) (k_2, g_1, f_3, e_3) ; 1614 (0) (e_1) ; 1667 (0) (e_1) ; 2293 (0) (e_1) ; 2333 (0) (e_1) ; 3004 (0) (k_1) ; 3063 (10 b) $(p_3, o_3, k_3, i_2, e_3)$; 3152 (3) (k_3, i_1) .

Nicht verwendet wurden die Streulinien 21664 (0), 21637 (0), 21616 (0), 21502 (0) (MURRAY-ANDREWS), 23787 (KOHLRAUSCH-PONGRATZ).

Jodbenzol C_6H_5J . Es liegen unseres Wissens nur Beobachtungen vor von DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. p. 330 m. F. und o. F.) und MURRAY-ANDREWS. Alle Messungen wurden kombiniert. $n=69$.

$\Delta\nu=166$ (5) $(\pm e_2, c_2)$; 223 (2 b) (e_2, e_1) ; 266 (10) $(k_2, i_2, +f_2, \pm e_2, c_2)$; 315 (0) (e_1) ; 613 (3) $(k_2, i_2, f_1, e_2, c_2)$; 654 (5) $(k_1, i_1, \pm e_2, c_2)$; 733 (1) (k_1, e_1) ; 838 (1) (e_1) ; 998 (10) $(k_2, g_2, f_2, e_2, c_1)$; 1016 (6) $(k_1, i_1, g_1, f_1, e_2, c_1)$; 1061 (2) (k_1, i_1, e_2) ; 1158 (2) $(k_1, i_1, f_2, e_2, c_1)$; 1184 (2) (k_2, i_1, e_2) ; 1257 (0) (e_1) ; 1319 (1) (e_1) ; 1438 (1) (e_1) ; 1470 (1) (k_1, e_2) ; 1572 (5) (k_2, f_2, e_2, c_1) ; 1615 (0) (e_1) ; 1660 (0) (e_1) ; 2326 (0) (e_1) ; 2999 (0 b) (k_1, e_2) ; 3058 (10 b) (k_2, i_1, e_3, c_1) ; 3131 (1) (k_1, c_1) ; 3141 (1) (k_1) .