

# Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 98: Mehrfach substituierte Benzole XIII (Analyse der »Para«-Spektren)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH und O. PAULSEN

korresp. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaften

188. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. 1. 1939. — Vorgelegt in der Sitzung am 19. 1. 1939)

## I. Einleitung.

§ 1. Die vorliegende Mitteilung war bereits abgeschlossen und zur Veröffentlichung bereitgestellt, als uns eine Arbeit von LANGSETH-LORD mit ganz ähnlicher Zielsetzung zu Gesicht kam, deren Ergebnisse nicht unberücksichtigt bleiben durften und uns zu einer Umarbeitung unserer Mitteilung veranlaßten.

In dem im Jahre 1936 herausgegebenen Bericht<sup>1</sup> über die Ramanspektren des Benzols und seiner Abkömmlinge wurde zum Schlusse bemerkt, daß durch die zusammenfassende Bearbeitung zwar ein gewisses, auf Symmetriebetrachtungen und auf Versuche am mechanischen Modell gestütztes Verständnis für die Haupteigenschaften der Derivatspektren gewonnen, dasselbe aber nur als Grundlage für die noch ausstehende eingehendere Bearbeitung des Gegenstandes zu werten sei. Eine solche versuchen wir im folgenden zunächst für die Spektren der parasubstituierten Benzole durchzuführen, zu deren Diskussion wir außer den TRENKLERschen Modellbeobachtungen<sup>2</sup> nun auch Ultrarotmessungen (LECOMTE<sup>3</sup>), Polarisationsmessungen (PAULSEN<sup>4</sup>) und, dank der hohen Symmetrie der Substanzen, auch das modellmäßig errechnete Verhalten der Kettenfrequenzen heranziehen können.

Der die Diskussion leitende Gedanke ist die Forderung, daß sich die beobachteten Spektren unter gewissen Voraussetzungen

<sup>1</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, *Physik. Z.* **37** (1936) 58.

<sup>2</sup> F. TRENKLER, *Physik. Z.* **37** (1936) 338; dazu viele Einzelheiten in der nicht veröffentlichten Dissertation.

<sup>3</sup> J. LECOMTE, *J. Physique Radium* **8** (1937) 489; **9** (1938) 13.

<sup>4</sup> O. PAULSEN, Vgl. die vorangehende Mitteilung 97.

in jenen spektralen Übergang einfügen müssen, den man durch einparametrische adiabatische Variation der die Substituentenbindung charakterisierenden Größe  $f/\mu$  (bzw.  $d/\mu$ ,  $g/\mu$ ) zwischen dem Spektrum des nicht substituierten Stammkörpers (hier Benzol  $C_6H_6$ ) und dem des entsprechenden Radicals (hier  $p-C_6H_5$ ) herstellen kann. Diese „Methode der variierten Substituenten“ (KOHLRAUSCH<sup>5</sup>) ersetzt in gewisser Hinsicht und in gewissem Grade das TELLERSche „Produkttheorem“ (vgl. REDLICH<sup>6</sup>), das für den speziellen Fall der Deuteriumderivate, bei denen *nur* die Masse  $H$  gegen  $D$  ausgetauscht und nichts an den Feder-Kräften  $f$ ,  $d$ ,  $g$  geändert wird, der spektralen Analyse wertvolle Dienste leistet.

Da diese Methode aber die Kenntnis des Spektrums des Stammkörpers voraussetzt, ist sie nur insoweit mit Sicherheit anwendbar, als diese Voraussetzung zutrifft. Nun sind von den 30 Schwingungen des Benzols nicht weniger als 11 (entsprechend 9 Frequenzen) unbeobachtbar, das heißt „verboten“ im Raman- und inaktiv im Ultrarotspektrum. Sie können, so wie dies von KOHLRAUSCH<sup>7</sup> und später mit nahe gleichem Ergebnis von LORD-ANDREWS<sup>8</sup> durchgeführt wurde, auf rechnerischem Wege ermittelt werden, soweit die dazu benötigten Kraftkonstanten auch für andere beobachtbare Schwingungen maßgebend sind und aus diesen erschlossen werden können; doch sind die so erhaltenen Aussagen recht unsicher, da sie die Beschreibbarkeit des molekularen Kraftsystems durch das den WILSONSchen Frequenzformeln<sup>9</sup> zugrunde liegende einfache Valenzkraftsystem voraussetzen und die Anharmonizität, die bei den CH-Schwingungen nicht mehr vernachlässigt werden darf, nicht berücksichtigen. Diese errechneten Frequenzwerte waren es, die wir trotz ihrer Unsicherheit neben den sicher bekannten unseren Überlegungen zugrunde legten in der Absicht, die sich dabei ergebenden Widersprüche zunächst für die Spektren der Para-, später für die der ortho-, meta-, mono- und trisubstituierten Benzole festzustellen und so hinreichende Anhaltspunkte für die wahre Lage jener unbeobachtbaren Benzolfrequenzen zu sammeln.

<sup>5</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. 25 (1937) 635; S. R. E. II S. 10 u. 163.

<sup>6</sup> O. REDLICH, Z. physik. Chem. (B) 41 (1937) 149.

<sup>7</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 305; dort ein Schreibfehler bei der Wiedergabe der WILSONSchen Formeln. Der erste Summand von Gl. 19 hat als Zahlenfaktor nicht  $\frac{3}{2}$ , sondern  $\frac{3}{4}$ .

<sup>8</sup> R. C. LORD u. D. H. ANDREWS, J. physic. Chem. 41 (1937) 149.

<sup>9</sup> E. B. WILSON, Physic. Rev. 45 (1934) 706.

Und nun erschien, wie eingangs erwähnt, gerade vor der Einreichung unserer Mitteilung die Arbeit von LANGSETH-LORD<sup>10</sup>, in der die Spektren aller 12 Deuteriumderivate des Benzols untersucht und unter Heranziehung des Produkttheorems ebenfalls zur Ermittlung der unbeobachtbaren Frequenzen des Benzols — sieben derselben werden angegeben — verwendet wurden. Ihre Ergebnisse sind fraglos besser fundiert als die nur durch Rechnung erhältlichen. Wir sind aber der Meinung, daß auch durch diesen wertvollen Beitrag die Aufgabe noch nicht restlos gelöst und ihre weitere Bearbeitung von einem anderen Standpunkt aus keineswegs überflüssig ist. Denn einerseits scheinen uns die dort gezogenen Schlüsse nicht immer zwangsläufig und völlig zweifellos zu sein, andererseits ist es wieder die Anharmonizität, die Fehler in die errechneten Zahlenwerte hereinträgt. Um für letzteres ein ganz einfaches Beispiel zu bringen: Wäre aus irgend einem Grunde z. B. für die zur Klasse  $A_{2u}$  gehörige ultrarote Frequenz nur der Wert 503 in  $C_6D_6$  bekannt, so würde nach der in diesem Falle trivialen Produktregel der entsprechende Frequenzwert in  $C_6H_6$  zu 710 berechnet werden, während er in Wirklichkeit zu 671 beobachtet wurde; dies ist, wenn auch die Größenanordnung gewahrt bleibt, immerhin ein Fehler von 19%.

Wir halten demnach unser Arbeitsziel aufrecht und wollen an den Spektren der Benzolderivate unter anderem auch die Frage systematisch untersuchen, inwieweit mit ihren Aussagen die nun durch LANGSETH-LORD verbesserten Annahmen über die Höhe der unbeobachtbaren Benzolfrequenzen verträglich ist.

## II. Modellmäßige Behandlung des Kettenspektrums.

### § 2. Die ebenen Schwingungsformen der Kette.

Wir benützen die durch die hohe Symmetrie der symmetrischen Paraderivate  $p-X \cdot C_6H_4 \cdot X$  gebotene Möglichkeit, modellmäßige Rechnungen durchzuführen, dazu, um zunächst für das Verhalten der schwingenden *Kette* — die noch vorhandenen H-Atome werden als mit den C-Atomen unendlich fest gebunden [Masse (C+H)=13] angesehen — eine halbquantitative Erwartung abzuleiten und dieser die Beobachtung gegenüberzustellen. Zur besseren Verständigung seien zunächst in Fig. 1 die von TRENKLER<sup>2</sup> am mechanischen Modell beobachteten Schwingungs-

<sup>10</sup> A. LANGSETH u. R. C. LORD, Medd. Danske Vidensk. Selsk. 16 (1938) Nr. 16, S. 1—85.

formen der Ketten von Benzol und jenem Paraderivat einge-  
tragen, bei welchem die Substituentenmassen  $m$  ungefähr gleich

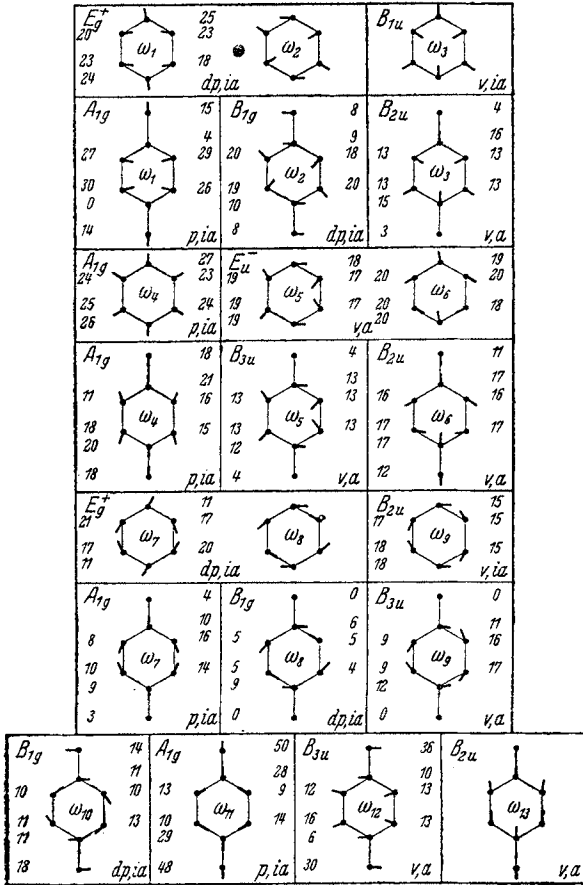


Fig. 1. Die am mechanischen Modell beobachteten Schwingungsformen der Ketten von Benzol und p-Xylol. Zu jeder Form ist angegeben: Links oben die PLACZEKSche Bezeichnung der Schwingungsklasse (vgl. S. R. E. II, S. 43 und 49), rechts unten die Auswahlregel für Streu- und Absorptionsspektrum; seitlich links und rechts die relativen Amplituden der einzelnen Massen, soweit hierfür Angaben (TRENKLERS Dissertation) vorliegen.

groß waren wie jede Ringmasse  $M$  (entsprechend etwa dem Fall des p-Xylols).

Bei dieser Gelegenheit sei auch die leidige Frage der Frequenzbezeichnung angeschnitten. *Eindeutig* angebbar ist nur die Symmetrie der Schwingungsform; zur totalsymmetrischen

Klasse  $A_{1g}$  der para-Derivate gehören aber z. B. schon 6 Schwingungsformen (4 Ketten, 2 CH-Schwingungen), die bei der Diskussion irgendwie auseinander gehalten werden müssen, so daß sich zur Vereinfachung der Ausdrucksweise eine nähere Bezeichnung kaum vermeiden läßt. Vergleicht man die Spektren von Benzol mit denen seiner D-Derivate, dann hat die für beide Substanzen *gleichartige* Verwendung irgend welcher einmal gewählter Bezeichnungen einen physikalischen Sinn, weil sich die Schwingungsformen mindestens insofern nicht ändern, als eine Kettenschwingung in  $C_6H_6$  auch eine solche in  $C_6D_6$  bleibt. Wird aber die Substituentenmasse  $X$  gleich oder größer als die Ringmasse, dann gehen CH-Schwingungen in CX-Schwingungen über und die Kettenschwingungen selbst verändern ihre Form so stark, daß die Beibehaltung gleicher Bezeichnungen nur mehr formalen Sinn hätte, physikalisch jedoch irreführend wäre. Wir bezeichnen daher zunächst Kettenschwingungen anders als CH-Schwingungen, was sich für das später beschriebene Verfahren als nahezu unerlässlich erweist. Ebene Kettenschwingungen werden mit  $\omega_i$ , nichtebene mit  $\Gamma_i$  bezeichnet; für die CH-Schwingungen verwenden wir die Symbole  $\gamma_i$ ,  $\delta_i$ ,  $\nu_i$ , je nachdem ob es sich um nichtebene oder ebene Deformations- bzw. um ebene Valenzschwingungen handelt. Aus Tabelle 4 ist der Zusammenhang mit der ursprünglichen auch von LANGSETH-LORD verwendeten WILSONSchen Bezeichnungweise ersichtlich. Weiters erfolgte die Bezifferung der Kettenschwingungen  $\omega_i$  der Derivate bei TRENKLER nach ihrer Ähnlichkeit mit den Schwingungsformen des Benzols; nun ist, wie wir heute wissen, diese Ähnlichkeit insofern eine zufällige, als manche Schwingungen bei Variation der Substituentenmasse ihre Form *weitgehend* ändern können. Mit Rücksicht darauf haben wir die TRENKLERSche Bezeichnungweise zwar im wesentlichen beibehalten, aber in der Klasse  $A_{1g}$  folgende Veränderung vorgenommen: Was früher (vgl. auch Figg. 6 und 13 des Berichtes<sup>1</sup>)  $\omega_1$  war, wird jetzt  $\omega_{11}$ , was  $\omega_{11}$  war, wird  $\omega_4$ , was  $\omega_4$  war, wird jetzt  $\omega_1$  genannt. Man kann diese Vertauschung vornehmen, ohne gegen das „Prinzip der Ähnlichkeit“ zu verstoßen — es ist im Gegenteil eher besser gewahrt — und man gewinnt eine gewisse Einheitlichkeit dadurch, daß für Substituenten mit  $f/\nu = d/\nu = 0$  die Frequenzen  $\omega_{10}$ ,  $\omega_{11}$ ,  $\omega_{12}$ ,  $\omega_{13}$  gegen Null gehen, alle anderen sich den Werten der gleichbezeichneten Benzolfrequenzen nähern, deren Schwingungsformen daher immer mehr und mehr approximiert werden müssen.

### § 3. Die modellmäßig berechneten Frequenzen der Kette.

Setzt man für die Valenzfederkräfte  $F(C \cdot C)$ ,  $f(C \cdot X)$ , für die Deformationskonstante  $D(C \cdot C)$ ,  $d(C \cdot X)$  und die Massen  $M(C+H)$ ,  $M'(C)$ ,  $m(X)$  passende Zahlenwerte ein, dann kann man mit Hilfe der von TRENKLER angegebenen Valenzkraftformeln<sup>11</sup> Frequenzwerte für die ebenen Schwingungen  $\omega_1$  bis  $\omega_{13}$  der para-Kette ausrechnen. Es handelt sich um die Auflösung einer Gleichung vierten Grades (Symm. Klasse  $A_{1g}$ ) und dreier Gleichungen dritten Grades (Klasse  $B_{1g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$ ). Herr Dr. J. WAGNER hat, wofür wir ihm aufrichtigen Dank sagen, die Rechnung durchgeführt, und zwar mit Zahlenwerten für  $F$ ,  $D$ ,  $f$ ,  $d$ , die auf gewisse Überlegungen<sup>12</sup> des einen von uns zurückgehen; nach ihnen ist die aromatische CX-Bindung um rund 20% fester anzusetzen als die aliphatische. Nach Fertigstellung der etwas mühsamen Rechnung — die Gleichung 4. Grades wurde mit dem GRAEFFE-schen Näherungsverfahren ausgewertet — stellte es sich übrigens heraus, daß eine noch bessere Übereinstimmung mit den Molekülspektren erzielt worden wäre, wenn wir die Kräfte  $F$  und  $D$  um etwa 10% höher angesetzt hätten.

In Tabelle 1 sind die verwendeten Modellkonstanten (die Federkräfte  $F$ ,  $f$ ,  $D$ ,  $d$  in  $10^5$  Dyn/cm) und die Ergebnisse der Auswertung zusammengestellt. Die Fälle Nr. 2, 3, 4 entsprechen dem Dimethyl-, Dichlor-, Dibrom-Benzol. Bei Nr. 5 ist der Sechsering mit zwei unendlich schwachen Federn in p-Stellung an zwei feste Wände gebunden; dieser Fall unterscheidet sich von dem des Benzols nur dadurch, daß die paragestellten Ringmassen etwas leichter sind als die restlichen; dies entspricht dem Modell des Radicals para- $C_6H_4$ . Entartung tritt erst beim Benzol (letzte Spalte) ein, wo die Schwingungen  $\omega_1$  mit  $\omega_2$ ,  $\omega_7$  mit  $\omega_8$ ,  $\omega_5$  mit  $\omega_6$  frequenzgleich werden. Endlich ist bei Fall Nr. 1, dessen Frequenzwerte extrapoliert wurden, angenommen, daß zwei Nullmassen mit endlichen Federstärken in Parastellung gebunden sind; hier müssen wegen  $f/m = d/m = \infty$  vier Frequenzen unendlich hoch werden, im übrigen müssen die endlichen Frequenzen der Systeme Nr. 1 und Nr. 5 gleich sein, denn in beiden Fällen

<sup>11</sup> In TRENKLER'S<sup>2</sup> Veröffentlichung zwei Schreibfehler: In den Formeln Nr. 2 soll es im letzten Glied der zweiten und im ersten Glied der dritten Gleichung statt  $3(F+D)/M$  heißen  $3(F+3D)/M$ .

<sup>12</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 527.

Tabelle 1. Modellmäßig berechnete Frequenzen.

Klasse	$\omega$	Para-Benzol					Benzol
		Nr. 1 $m=0$	Nr. 2 $f=5\cdot60$ $m=15$	Nr. 3 $f=4\cdot06$ $m=35\cdot5$	Nr. 4 $f=3\cdot39$ $m=79\cdot9$	Nr. 5 $f=0$ $m=\infty$	p-C <sub>6</sub>
$A_{1g}$ $p, ia$	$\omega_{11}$	567	401	280	187	0	—
	$\omega_1$	929	795	735	706	567	555
	$\omega_4$	1533	1248	1102	1054	929	719
	$\omega_7$	$\infty$	1618	1573	1562	1533	1525
$B_{1g}$ $dp, ia$	$\omega_{10}$	558	357	286	245	0	—
	$\omega_2$	1559	609	589	582	558	555
	$\omega_8$	$\infty$	1620	1602	1594	1559	1525
$B_{2u}$ $v, a$	$\omega_{13}$	935	682	506	407	0	—
	$\omega_3$	1186	1042	1010	997	935	923
	$\omega_6$	$\infty$	1471	1333	1294	1186	1169
$B_{3u}$ $v, a$	$\omega_{12}$	1184	382	291	252	0	—
	$\omega_5$	1610	1225	1214	1209	1184	1169
	$\omega_9$	$\infty$	1652	1639	1634	1610	1587
$M'=12, M=13; F=6\cdot40, D=0\cdot541, d=f/10$						$M'=M=13$	

„weiß“ der Sechsering nichts von der Substitution; das eine Mal weil die Massen unendlich leicht, das andere Mal weil die Federkräfte unendlich schwach sind.

#### § 4. Vergleich von erwarteten Ketten- und beobachteten Molekülspektren.

Die Ergebnisse von Tabelle 1 veranschaulichen erstens die weiter unten angeführten Grundsätze der „Methode der variierten Substituenten;  $f/\mu$ ,  $d/\mu$ ,  $g/\mu$  variieren von dem für den Stammkörper gültigen Wert — hier  $\infty$ , sonst die CH-Bindungswerte — bis zu dem im Radical gültigen Wert Null. Zweitens erläutern sie unsere Bezeichnungsweise der Frequenzen; Die Indices 1—9 erhalten jene Frequenzen, die in die gleichbezeichneten des Radicals, das sich seinerseits spektral nur geringfügig vom Stammkörper unterscheidet, übergehen. Drittens ermöglicht der in

Fig. 2 zeichnerisch durchgeführte Vergleich mit den Molekülspektren eine beinahe zwangsläufige Zuordnung einiger Linien im Frequenzbereich unter 1800.

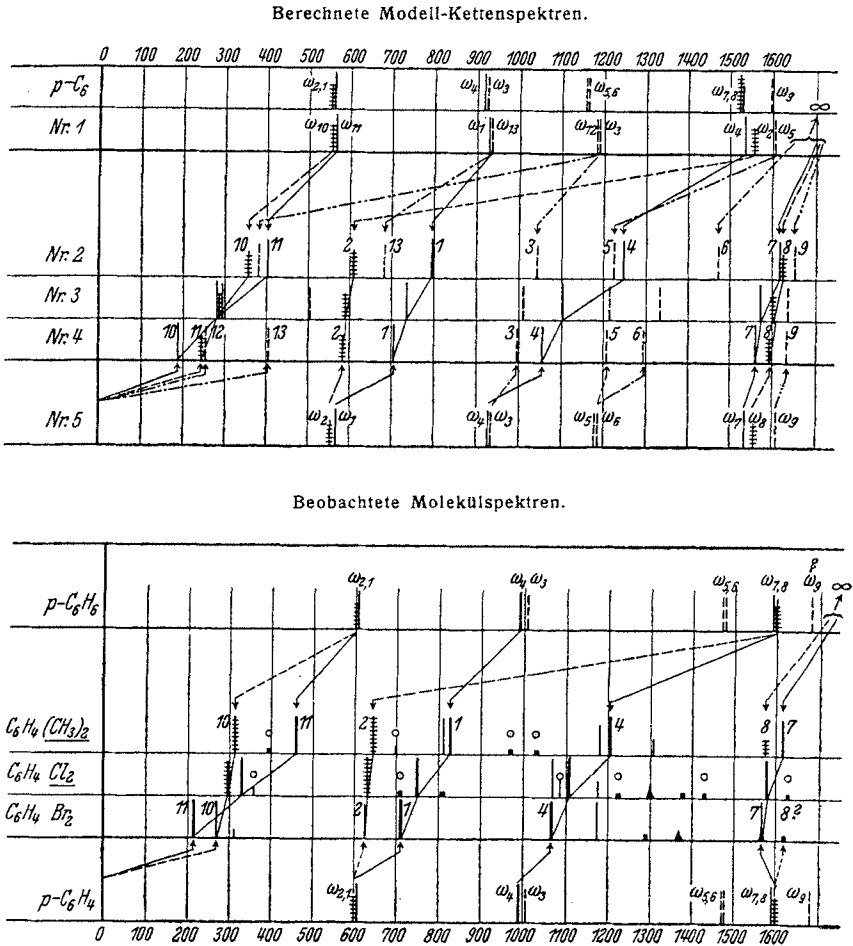


Fig. 2. In der oberen Hälfte (Modell-Kettenspektren) sind die Frequenzen von total-symmetrischen Schwingungen ( $A_{1g}$ ) durch ausgezogene Linien, alle anderen durch quer- oder längsgestrichelte dargestellt, je nachdem sie im Ramanspektrum erlaubt ( $B_{1g}$ ) oder verboten ( $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$ ) sind; nur ebene Schwingungen sind eingetragen. In der obersten Zeile das Kettenspektrum des Benzols (vgl. Tabelle 1). In der unteren Hälfte (beobachtete Molekülspektren) wurden depolarisierte Linien (soweit Beobachtungen vorliegen, sind die Substituenten unterstrichen) quergestrichelt, solche, deren  $\rho$  nicht gemessen werden konnte, mit  $\circ$  bezeichnet.

Beim Vergleich mit den Molekülspektren ist zu beachten: An Stelle der jetzt nicht mehr berechenbaren Systeme Nr. 1 und Nr. 5 sind die Spektren von Benzol selbst unter Weglassung der



CH-Frequenzen (vgl. dazu w. u. Tabelle 4) eingetragen, wobei statt der Auswahlregeln für  $D_{6h}$  jene von  $D_{2h}$  verwendet wurden; so als ob der Sechsering einer schwachen, die Frequenzhöhen noch nicht beeinflussenden Störung in p-Stellung unterworfen wäre (Symbol p-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Dabei setzt man bezüglich des untersten „Radical“-Spektrums voraus, daß der Verlust zweier p-H-Atome an den übrigen Frequenzen nichts wesentliches ändert. Welchen Fehler man dabei begeht, kann man aus dem Vergleich der Spalten 5 und 6 der Tabelle 1 abschätzen: Die Kettenfrequenzen von p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> werden in Wirklichkeit ein wenig höher sein als die von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; doch spielt dies für die vorliegenden Zwecke keine maßgebliche Rolle. Ferner ist zu beachten, daß im Molekülspektrum auch die erlaubten  $\Gamma$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -Frequenzen zusätzlich vorhanden sein können; die zur Methylgruppe gehörigen  $\delta$ (CH)-Frequenzen 1370 und 1440 wurden nicht eingetragen. Trotz dieser verringerten Vergleichbarkeit zwischen Modell- und Molekülspektrum wird man wohl kaum bezweifeln, daß die durch Eintragung der Ziffern 1, 2, 4, 7, 8, 10, 11 getroffene Zuordnung der betreffenden Molekülfrequenzen das Richtige trifft.

### III. Die Analyse des Molekülspektrums.

#### § 5. Die Symmetrieverhältnisse.

Auch für den merklich verwickelteren und rechnerisch nicht mehr verfolgbaren Fall des ganzen Moleküles para-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·X<sub>2</sub> lassen sich Erwartungen über die Frequenzhöhe der dreißig Schwingungsformen aussprechen, wenn man den zu Tabelle 1 bzw. Fig. 2 analogen Übergang: para-gestörtes Benzol (p-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) → Paraderivat (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·X<sub>2</sub>) → Benzol-Radical p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> durchführt und bedenkt, daß für ihn Folgendes gelten muß: *Erstens* gehen je zwei  $\gamma$ (CH)-,  $\delta$ (CH)-,  $\nu$ (CH)-Schwingungen über in Kettenschwingungen. *Zweites* müssen es sechs mit diesen CH-Schwingungen gleichrassige Kettenschwingungen sein, die für  $f/\mu = d/\mu = g/\mu = 0$ , also im Spektrum von p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Null werden. *Drittens* dürfen während des ganzen Überganges (einparametrische Variation, nämlich nur die von  $f/\mu$  vorausgesetzt; die Größen  $d/\mu$ ,  $g/\mu$  sollen sich mit ihr proportional ändern) die Frequenzen nie zunehmen. *Viertens* dürfen (adiabatische Variation vorausgesetzt) Frequenzen gleicher Rasse nicht entarten, d. h. die zugehörigen Frequenzkurven dürfen sich nicht überschneiden.

Die Frage, zu welcher Rasse die oben unter „erstens“ und „zweitens“ genannten sechs Schwingungen gehören, läßt sich durch Abzählen der in  $p\text{-C}_6\text{H}_6$  einerseits, in  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$  andererseits auf die einzelnen Rassen entfallenden Ketten- und CH-Schwingungen leicht entscheiden. Diese Abzählung ist in Tabelle 2 für die Symmetrien  $D_{6h}$  bzw.  $D_{2h}$ , bzw.  $C_{2v}$  entsprechend  $\text{C}_6\text{H}_6$ , bzw.  $p\text{-C}_6\text{H}_6$  und  $p\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{X}_2$ , bzw.  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{XY}$  enthalten.<sup>13</sup> Beim Übergang  $D_{6h} \rightarrow D_{2h}$  verschwindet die Achse  $C_z^6$ , daher Aufspaltung aller Entartungen; beim Übergang  $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$  verschwindet  $\sigma_y$ , daher Ununterscheidbarkeit aller in  $D_{2h}$  nur bezüglich  $\sigma_y$  verschiedener Formen. Die  $\sigma_x$ -Ebene ist die Figurenebene; in der  $\sigma_x$ -Ebene liegen die paraständigen Bindungen.

Tabelle 2. Symmetrie-Eigenschaften der Schwingungen in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_6$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{XY}$ .

	$D_{6h}$					$D_{2h}$					$C_{2v}$									
	$C_z^6$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_z$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_z$	$p\text{-C}_6\text{H}_6$	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$	$\sigma_x$	$\sigma_z$								
$A_{1g}$	s	s	s	s	1 $\omega$	1 $\nu$	} $A_{1g}$	s	s	s	3 $\omega$	1 $\delta$	2 $\nu$	4 $\omega$	1 $\delta$	1 $\nu$	$A_1$	s	s	
$E_g^+$	e	e	e	s	2 $\omega$	1 $\delta$		1 $\nu$	} $B_{1g}$	as	as	s	2 $\omega$	2 $\delta$	1 $\nu$	3 $\omega$	1 $\delta$	1 $\nu$	$B_1$	as
$A_{2g}$	s	as	as	s		1 $\delta$														
$A_{1u}$	s	as	as	as			} $A_{1u}$	as	as	as	1 $\Gamma$	2 $\gamma$		1 $\Gamma$	1 $\gamma$		$A_2$	as	as	
$E_u^+$	e	e	e	as	1 $\Gamma$	1 $\gamma$		} $B_{1u}$	s	s	as	1 $\Gamma$	2 $\gamma$		2 $\Gamma$	1 $\gamma$		$B_2$	s	as
$A_{2u}$	s	s	s	as		1 $\gamma$														
$B_{1g}$	as	as	s	as			} $B_{2g}$	as	s	as		1 $\gamma$			1 $\gamma$		$A_2$	as	as	
$E_g^-$	e	e	e	as		1 $\gamma$		} $B_{3g}$	s	as	as	1 $\Gamma$	2 $\gamma$		2 $\Gamma$	1 $\gamma$		$B_2$	s	as
$B_{2g}$	as	s	as	as	1 $\Gamma$	1 $\gamma$														
$B_{1u}$	as	s	as	s	1 $\omega$	1 $\nu$	} $B_{2u}$	s	as	s	2 $\omega$	1 $\delta$	2 $\nu$	3 $\omega$	1 $\delta$	1 $\nu$	$A_1$	s	s	
$E_u^-$	e	e	e	s	1 $\omega$	1 $\delta$		1 $\nu$	} $B_{3u}$	as	s	s	2 $\omega$	2 $\delta$	1 $\nu$	3 $\omega$	1 $\delta$	1 $\nu$	$B_1$	as
$B_{2u}$	as	as	s	s	1 $\omega$	1 $\delta$														
		1			2			3			4		5				6			

Aus dem Vergleich der Spalten 4 und 5 in Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß es die Rassen  $A_{1g}(\nu)$ ,  $B_{2u}(\nu)$ ,  $B_{1g}(\delta)$ ,  $B_{3u}(\delta)$ ,  $B_{1u}(\gamma)$ ,

<sup>13</sup> Vgl. die Tabellen I und II des Berichtes. In Tabelle II eine fehlerhafte Angabe bei den CH-Schwingungen der Klassen  $B_2(B_{2u})$  und  $B_3(B_{3u})$  in  $D_{2h}$ : Statt  $1\nu + 2\delta$  bzw.  $1\nu$  muß es heißen  $1\nu + 1\delta$  bzw.  $1\nu + 1\delta$ .

$B_{3g}(\gamma)$  sind, zu denen die gesuchten Schwingungen gehören; auf diese Kenntnis stützt sich der in § 7 durchgeführte Übergang. Vorher sollen jedoch kurz die CH-Schwingungen der Paraderivate besprochen werden.

### § 6. Die CH-Schwingungen der Paraderivate.

Kennt man die Symmetrieeigenschaften (Tabelle 2), dann sind die schematisierten (vernachlässigte Koppelung mit den Kettenschwingungen, reines Valenzkraftsystem) CH-Schwingungsformen sofort angebbar. Denn wegen der hohen Symmetrie der ebenen Systeme  $D_{2h}$  ist die Bewegung für alle vier CH-Bindungen bestimmt, wenn die Bewegung einer derselben vorgegeben ist. Daher kann in jeder Klasse nur je eine  $\gamma$ -,  $\delta$ - oder  $\nu$ -Schwingung auftreten.

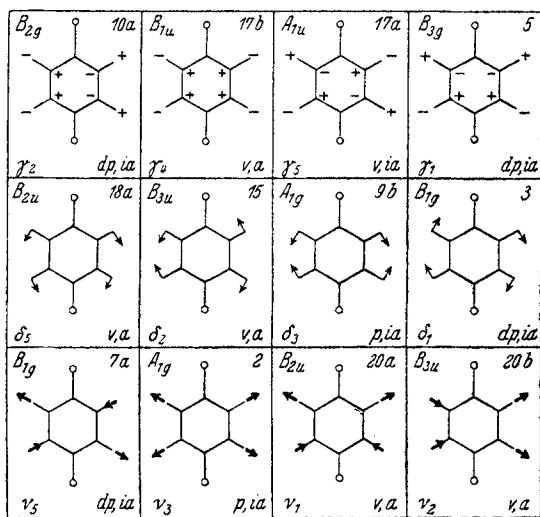


Fig. 3. Schematisierte Formen der CH-Schwingungen in den Paraderivaten. In jedem Feld links oben die Symmetrieklasse (vgl. Tab. 2), rechts oben die für die analoge Schwingungsform des Benzols gültige Wilsonsche Bezeichnungweise, links unten die hier gewählte Bezeichnung, rechts unten die Auswahlregel für  $D_{2h}$ .

Die analogen Bewegungsformen in Benzol haben (vgl. Tabelle 4) folgende Frequenzen:

	$D_{2h}$	$C_{2v}$		$D_{2h}$	$C_{2v}$		$D_{2h}$	$C_{2v}$			
$\gamma_5 =$	[845]	( $\nu, ia$ )	( $dp, ia$ )	$\delta_5 =$	(1035)	( $\nu, a$ )	( $p, a$ )	$\nu_5 =$	3048	( $dp, ia$ )	( $dp, a$ )
$\gamma_4 =$	[845]	( $\nu, a$ )	( $dp, a$ )	$\delta_3 =$	1178	( $p, ia$ )	( $p, a$ )	$\nu_3 =$	3062	( $p, ia$ )	( $p, a$ )
$\gamma_2 =$	850	( $dp, ia$ )	( $dp, ia$ )	$\delta_2 =$	[1180] (?)	( $\nu, a$ )	( $dp, a$ )	$\nu_2 =$	(3075)	( $\nu, a$ )	( $dp, a$ )
$\gamma_1 =$	[1048]	( $dp, ia$ )	( $dp, a$ )	$\delta_1 =$	[1195]	( $dp, ia$ )	( $dp, a$ )	$\nu_1 =$	(3075)	( $\nu, a$ )	( $p, a$ )

Nicht geklammerte Werte sind aus dem Raman-, rund geklammerte aus dem Ultrarotspektrum bekannt, eckig geklammerte entsprechen unbeobachtbaren Benzolfrequenzen (vgl. w. u.). Die angegebenen Auswahlregeln gelten für  $p\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{X}$  ( $D_{2h}$ ) bzw.  $p\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Y}$  ( $C_{2v}$ ).

Man wird erwarten, daß, soferne nicht konstitutive Beeinflussung durch den Substituenten eintritt, die im Paraderivat erhalten gebliebenen CH-Schwingungen ihre Frequenzwerte im ungefähr gleichen Frequenzgebiet wie im nicht substituierten Benzol aufweisen werden. Durchmustert man daraufhin die Ramanspektren der Paraderivate, so kommt man zu dem Ergebnis, daß mit Sicherheit nur  $\delta_3$  und  $\nu_3$  nachweisbar sind. Von der Diskussion der  $\nu(\text{CH})$ -Werte sei zunächst abgesehen, da sie erstens ohnedies eindeutig zugeordnet werden können und da zweitens die beobachteten Zahlenwerte häufig (wenn nur mit Hg- $\epsilon$ -Erregung gearbeitet werden kann) durch Überdeckung mit Quecksilberlinien gestört sind. Über die  $\delta_3$ -Frequenzwerte unterrichtet die Tabelle 3; bezüglich der zugehörigen  $\rho$ -Werte, die zwischen 0'18 und 0'38 liegen, vgl. die vorangehende Mitteilung 97.

Tabelle 3. Die CH-Deformationsfrequenz  $\delta_3 \sim 1176$  ( $\rho \sim 0'24$ ) in  $\text{X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Y}$ .

X \ Y	NH <sub>2</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	F	CH <sub>3</sub>	Cl	Br	J
NH <sub>2</sub>	1175 (3)	1169 (1/2)	1171 (4)	1150 (0)	1179 (3)	1160 (0)	1172 (3)	1184 (3)
OH	1169 (1/2)	1158 (1)	1168 (4)	1150 (4)	1170 (3)	1165 (2)	1186 (3)	n. b.
OCH <sub>3</sub>	1171 (4)	1168 (4)	1177 (5)	1150 (3)	1178 (5)	1176 (2)	1169 (4)	1177 (6)
F	1150 (0)	1150 (4)	1150 (3)	n. b.	1157 (3)	n. b.	1154 (4)	1155 (3)
CH <sub>3</sub>	1179 (3)	1170 (3)	1178 (4)	1157 (3)	1182 (2)	1177 (1)	1175 (2)	1178 (1)
Cl	1160 (0)	1165 (1)	1173 (3)	n. b.	1177 (1)	1173 (1)	1166 (2)	1172 (3)
Br	1172 (3)	1168 (3)	1169 (4)	1154 (4)	1175 (2)	1166 (2)	1170 (5)	1170 (2)
J	1184 (3)	n. b.	1177 (0)	1155 (3)	1178 (1)	1172 (3)	1170 (2)	1178 (3)

n. b. . . . nicht bearbeitet

Sieht man von den Fluorderivaten ab, so beträgt das Gesamtmittel  $\bar{\delta}_3 = 1173$ , wobei die Oxyderivate etwas unternormale Werte aufweisen. Auffallend unternormal mit einem Mittel-

wert 1153 verhalten sich die Fluorderivate; dies gehört zu jenen Anomalien, die man auch im Monofluor- und im ortho- und meta-Fluor-X-Benzol feststellen kann. Man kann derzeit wohl nichts anderes tun, als solche Anomalien zu sammeln in der Hoffnung, daß ihre Gesamtheit einmal eine Erklärung für die spektrale Sonderstellung der Fluorsubstitution nahelegen wird.

Für die Nachweisbarkeit der Frequenzen  $\gamma_2$ ,  $\gamma_4$ ,  $\gamma_3$ , die in unsymmetrischen Paraderivaten alle erlaubt sind, liegen die Verhältnisse insofern ungünstig, als das Frequenzgebiet um 850 häufig von starken polarisierten Linien anderer Herkunft besetzt ist; ist dies nicht der Fall, dann treten manchmal schwache Linien hervor, deren Durchschnittswert aber um  $815\text{ cm}^{-1}$  liegt, also nahe dort, wo auch in den Ultrarotspektren<sup>14</sup> kräftige und ziemlich lagenkonstante Absorptionsstellen auftreten, die von LECOMTE<sup>3</sup> der Schwingung  $\gamma_4$  zugeordnet werden.

Im Frequenzgebiet um 1040 ( $\gamma_1$  und  $\delta_5$ ) findet man sowohl für  $X \cdot C_6H_4 \cdot X$  als für  $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$  sehr häufig Raman-Linien, die aber stets sehr schwach sind, obwohl  $\delta_5$  im unsymmetrischen Paraderivat polarisiert sein sollte. Im Ultrarot wird eine insgesamt zwischen 980 und 1090 variierende intensive Absorptionsstelle von LECOMTE der Schwingung  $\delta_5$  zugeordnet. Im Hinblick auf die ausgeprägte Lagenkonstanz von  $\delta_5$  (Tabelle 3) ist diese X-Empfindlichkeit von  $\delta_5$  unerwartet.

Die Frequenz  $\delta_1 = [1195]$  fehlt im Ramanspektrum der Paraderivate. Die Ultrarotspektren zeigen hier zwar häufig Absorption; doch ist deren Deutung vermutlich eine andere, da die Absorptionsfrequenz auch in symmetrischen Paraderivaten auftritt.

§ 7. Der erwartete vollständige Frequenzübergang Benzol  $C_6H_6 \rightarrow$  Paraderivat  $C_6H_4X_2 \rightarrow$  Benzol-Radical  $C_6H_4$ .

Die Anwendung der den Frequenzübergang betreffenden Grundsätze des § 5 bedingt, um ein Beispiel herauszugreifen, für die Rasse  $B_{1u}$ , in der ein  $\gamma \rightarrow \Gamma$ , ein  $\Gamma \rightarrow 0$  gehen muß, folgende Frequenzverschiebung:

<sup>14</sup> Wir sind Herrn LECOMTE, der uns freundlicherweise die nicht veröffentlichten Zahlenergebnisse seiner systematischen Beobachtungen zur Verfügung stellte, hierfür zu großem Dank verpflichtet.

paragestörtes Benzol $p\text{-C}_6\text{H}_6$ :	$\Gamma_1 = [406]$	$\gamma_6 = (671)$	$\gamma_4 = [845]$
	$\swarrow \Gamma_3$	$\swarrow \Gamma_1$	$\downarrow$
para-Benzol-Radical $p\text{-C}_6\text{H}_4$ :	0	$\Gamma_1 = [406]$	fehlt
			$\gamma_4 = [845]$

In dem irgendwo zwischen den beiden Grenzspektren liegenden Spektrum von  $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$  sind somit zu erwarten: Eine  $\Gamma$ -Frequenz zwischen 0 und 406, eine  $\Gamma$ -Frequenz zwischen 406 und 670, eine  $\gamma$ -Frequenz um 845; alle Frequenzen sollten in Absorption beobachtbar sein. Führt man in dieser Art den Übergang für alle Klassen des Systems  $D_{2h}$  aus, dann gelangt man zu den Angaben der Tabelle 4.

In Feld I derselben stehen an erster Stelle die WILSONSchen<sup>9</sup> Bezeichnungen, hierauf die hier gewählten, dann die Klassenbezeichnung<sup>15</sup> und Auswahlregeln, alles gültig für  $\text{C}_6\text{H}_6$ . In Feld II ist zuerst die beim Übergang  $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow p\text{-C}_6\text{H}_6$  eintretende Aufspaltung der entarteten Schwingungen ersichtlich gemacht und der von LANGSETH-LORD für Benzol angegebene Frequenzwert eingetragen. Dann ist die für  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$  gewählte Bezeichnungsweise zugleich mit dem Übergang der CH- in die Kettenschwingungen angegeben und weiters der Frequenzgrenzwert, der in  $p\text{-C}_6\text{H}_4$  erreicht wird. Endlich sind Klassenbezeichnung und Auswahlregel für  $D_{2h}$  und daneben in Feld III dasselbe für  $C_{2v}$  angeführt.

Zu den Benzolfrequenzen ist noch zu erwähnen: Für  $\delta_2$  und  $\omega_9$  werden bei LANGSETH-LORD keine Werte angegeben. Die hier eingetragenen sind reine Schätzung, wobei es allerdings gewisse Überlegungen wahrscheinlich machten, daß  $\delta_2 > \delta_{3,4}$  und  $\omega_9 > \omega_{7,8}$  sein sollte. Weiters haben wir zwar die unbeobachtbare Benzolfrequenz  $\omega_3$  eckig geklammert, sind aber der Meinung, daß ihr Wert gesichert ist. Denn in 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{X}_3$  beobachtet man eine hochpolarisierte, fast völlig lagenkonstante Frequenz um 1000, die eine Kettenschwingung sein muß, weil es für dieses Derivat keine totalsymmetrische  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Schwingung geben kann. Allgemeine Überlegungen (KOHLRAUSCH<sup>9</sup>) einerseits, die Durchrechnung des Valenzkraftmodelles (BURKARD<sup>16</sup>) andererseits haben wei-

<sup>15</sup> Bei LANGSETH-LORD<sup>10</sup> sind gegenüber den ursprünglichen PLACZEKschen (vgl. S. R. E. II, S. 43) Bezeichnungen jene der Klassen  $B_{1g}$ ,  $B_{1u}$  und  $B_{2g}$ ,  $B_{2u}$  miteinander vertauscht.

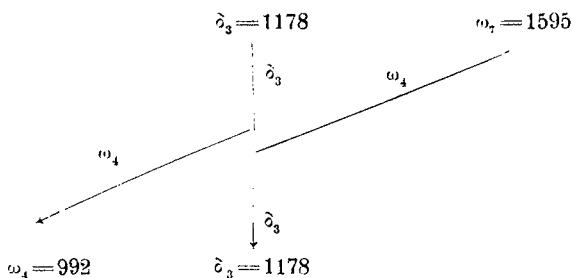
<sup>16</sup> O. BURKARD, Proceed. Indian Acad. (A) 8 (1938) 365.

Tabelle 4. Der Übergang: Benzol  $C_6H_6 \rightarrow$  Benzol-Radical  $p-C_6H_5$ .

$C_6H_6$		$p-C_6H_5 \rightarrow p-C_6H_4X_2 \rightarrow p-C_6H_4$			$p-C_6H_4XY$
$D_{3h}$		$D_{2h}$			$C_{2v}$
16 ab	$\Gamma_{1,2} E_u^+$	$v ia$	$\Gamma_1 = [406] \rightarrow \Gamma_4 \rightarrow 0$	$B_{1u} v a$	$B_2 dp a$
			$\Gamma_2 = [406] \rightarrow \Gamma_2 \rightarrow [406]$	$A_{1u} v ia$	$A_2 dp ia$
6 ab	$\omega_{1,2} E_g^+$	$dp ia$	$\omega_2 = 606 \rightarrow \omega_{10} \rightarrow 0$	$B_{1g} dp ia$	$B_1 dp a$
			$\omega_1 = 606 \rightarrow \omega_{11} \rightarrow 0$	$A_{1g} p ia$	$A_1 p a$
4	$\Gamma_3 B_{2g}$	$r ia$	$\Gamma_3 = [664] \rightarrow \Gamma_5 \rightarrow 0$	$B_{3g} dp ia$	$B_3 dp a$
11	$\gamma_6 A_{2u}$	$v a$	$\gamma_6 = (671) \rightarrow \Gamma_1 \rightarrow [406]$	$B_{1u} v a$	$B_2 dp a$
			$\gamma_5 = [845] \rightarrow \gamma_5 \rightarrow [845]$	$A_{1u} v ia$	$A_2 dp ia$
17 ab	$\gamma_{4,5} E_u^+$	$v ia$	$\gamma_4 = [845] \rightarrow \gamma_4 \rightarrow [845]$	$B_{1u} r a$	$B_2 dp a$
			$\gamma_3 = 850 \rightarrow \Gamma_3 \rightarrow [664]$	$B_{2g} dp ia$	$B_3 dp a$
10 ab	$\gamma_{2,3} E_g^-$	$dp ia$	$\gamma_2 = 850 \rightarrow \gamma_2 \rightarrow 850$	$B_{2g} dp ia$	$A_2 dp ia$
1	$\omega_4 A_{1g}$	$p ia$	$\omega_4 = 992 \rightarrow \omega_1 \rightarrow 606$	$A_{1g} p ia$	$A_1 p a$
12	$\omega_3 B_{1u}$	$v ia$	$\omega_3 = [1010] \rightarrow \omega_{13} \rightarrow 0$	$B_{2u} v a$	$A_1 p a$
			$\delta_6 = (1035) \rightarrow \omega_{12} \rightarrow 0$	$B_{3u} r a$	$B_1 dp a$
18 ab	$\delta_{5,6} E_u^-$	$v a$	$\delta_5 = (1035) \rightarrow \delta_5(\omega_3) [1010]^*$	$B_{2u} v a$	$A_1 p a$
5	$\gamma_1 B_{2g}$	$r ia$	$\gamma_1 = [1048] \rightarrow \gamma_1 \rightarrow [1048]$	$B_{3g} dp ia$	$B_2 dp a$
			$\delta_4 = 1178 \rightarrow \omega_2 \rightarrow 606$	$B_{1g} dp ia$	$B_1 dp a$
9 ab	$\delta_{3,4} E_g^+$	$dp ia$	$\delta_3 = 1178 \rightarrow \delta_3(\omega_4) 992^{**}$	$A_{1g} p ia$	$A_1 p a$
15	$\delta_2 B_{2u}$	$v ia$	$\delta_2 = [1180] \rightarrow \delta_2 \rightarrow [1180]$	$B_{3u} v a$	$B_1 dp a$
3	$\delta_1 A_{2g}$	$v ia$	$\delta_1 = [1195] \rightarrow \delta_1 \rightarrow [1195]$	$B_{1g} dp ia$	$B_1 dp a$
			$\omega_8 = (1485) \rightarrow \omega_3(\delta_3) [1035]^*$	$B_{2u} v a$	$A_1 p a$
19 ab	$\omega_{5,6} E_u^-$	$v a$	$\omega_5 = (1485) \rightarrow \omega_5 \rightarrow (1485)$	$B_{3u} v a$	$B_1 dp a$
			$\omega_7 = 1595 \rightarrow \omega_4(\delta_3) 1178^{**}$	$A_{1g} p ia$	$A_1 p a$
8 ab	$\omega_{7,8} E_g^+$	$dp ia$	$\omega_8 = 1595 \rightarrow \omega_8 \rightarrow 1595$	$B_{1g} dp ia$	$B_1 dp a$
14	$\omega_9 B_{2u}$	$v ia$	$\omega_9 = [1680] \rightarrow \omega_9 \rightarrow [1680]$	$B_{3u} v a$	$B_1 dp a$
			$\nu_6 = 3048 \rightarrow \omega_7 \rightarrow 1595$	$A_{1g} p ia$	$A_1 p a$
7 ab	$\nu_{6,8} E_g^+$	$dp ia$	$\nu_5 = 3048 \rightarrow \nu_5 \rightarrow 3048$	$B_{1g} dp ia$	$B_1 dp a$
13	$\nu_4 B_{1u}$	$v ia$	$\nu_4 = [3060] \rightarrow \omega_6 \rightarrow (1485)$	$B_{2u} v a$	$A_1 p a$
2	$\nu_3 A_{1g}$	$p ia$	$\nu_3 = 3062 \rightarrow \nu_3 \rightarrow 3062$	$A_{1g} p ia$	$A_1 p a$
			$\nu_1 = (3075) \rightarrow \nu_1 \rightarrow (3075)$	$B_{3u} v a$	$A_1 p a$
20 ab	$\nu_{1,2} E_u^-$	$v a$	$\nu_2 = (3075) \rightarrow \nu_2 \rightarrow (3075)$	$B_{3u} v a$	$B_1 dp a$
I		II			III

ters gezeigt, daß von den drei zur trigonalsymmetrischen Klasse  $A_1'$  des Systemes  $D_{3h}$  gehörigen Kettenfrequenzen die eine bei Variation von  $f/\mu$  (CX) zwischen  $\infty$  und Null sich nur um wenige Promille ändert und daß die Extrapolation auf die Verhältnisse des nicht substituierten Ringes zwangsläufig zu  $\omega_4 \sim 992$ ,  $\omega_3 \sim 1010 \text{ cm}^{-1}$  führt. Das Auftreten derselben Frequenz in den Mono- (S.R.E. II. S. 163) und Metaderivaten ist eine logische Folge der Symmetrieeigenschaften und Frequenzhöhen dieser beiden Benzolschwingungen.

Der adiabatisch gedachte Übergang führt in Tabelle 4 an den mit \* und \*\* bezeichneten Stellen zu scheinbaren Widersprüchen: Von  $\delta_5$  und  $\delta_3$  wird erwartet, daß sie konstante  $\delta$ -Schwingungen bleiben sollten; und doch müßten sie laut Tabelle einerseits einen Frequenzgang zeigen, andererseits in  $p\text{-C}_6\text{H}_4$  Frequenzstellen von Kettenschwingungen besetzen. Umgekehrt sollten  $\omega_6$  und  $\omega_7$  Kettenschwingungen bleiben und gehen doch laut Tabelle nach CH-Frequenzstellen. Offenbar tritt eine Vertauschung des Schwingungscharakters ein und der adiabatische Übergang z. B. für  $\omega_7 \rightarrow \omega_4 \rightarrow 1176$  und  $\delta_3 \rightarrow \delta_3 \rightarrow 992$  (beide von der Rasse  $A_{1g}$ ) muß folgendermaßen aussehen:



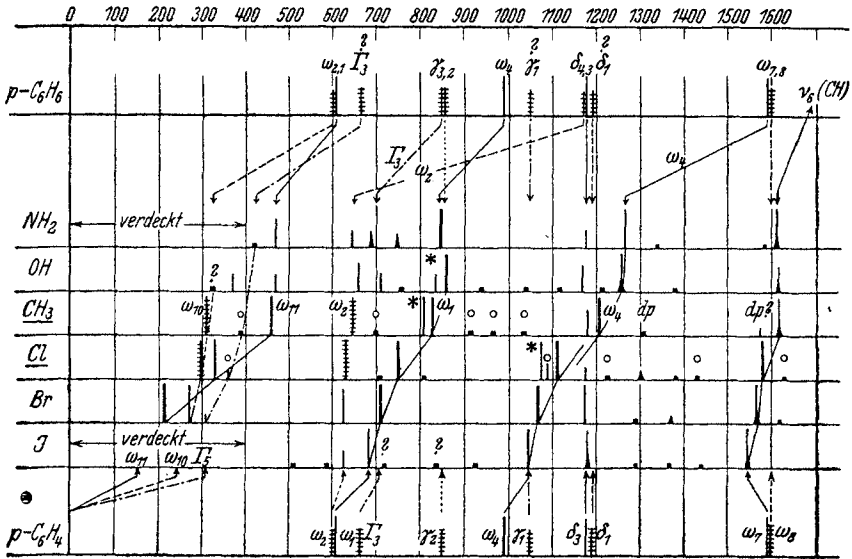
Bei nicht adiabatischer Führung des Prozesses wird ein Überspringen der Systemzustände eintreten. Jedenfalls kommen an der Überkreuzungsstelle zwei gleichrassige Schwingungen in große Frequenznähe und es ist hier, wie immer man den Übergang im Gedanken bewerkstelligen mag, mit Resonanzabstoßung, also mit anomalem Verhalten der beiden Frequenzen zu rechnen.

§ 8. Der beobachtete Frequenzübergang in den Molekülspektren der symmetrischen Paraderivate.

Für symmetrische Paraderivate ist der Frequenzübergang in Fig. 4 dargestellt, u. zw. getrennt für die Raman- und ultra-



Raman-Spektren.



Ultrarot-Spektren.

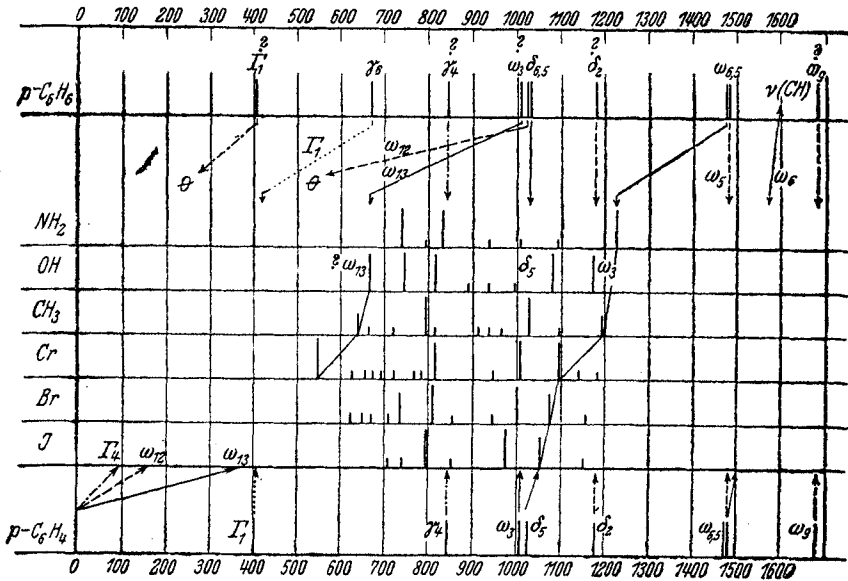


Fig. 4. Obere Hälfte: Der Übergang  $p\text{-C}_6\text{H}_6 \rightarrow p\text{-C}_6\text{H}_4$  für die im Ramanspektrum erlaubten Frequenzen. Untere Hälfte: Dasselbe für die in Absorption aktiven Frequenzen. In beiden Fällen ist die Zugehörigkeit der Übergänge zu Schwingungen verschiedener Rasse (vgl. Tab. 4) durch verschiedene Schreibweise der Übergangslinien kenntlich gemacht.

rotaktiven Schwingungen. In den Ramanspektren von  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$  lassen sich bis auf  $\delta_1$  und  $\gamma_1, \gamma_2$  alle 12 zu erwartenden Frequenzen agnoszieren und mit den Forderungen der Modellrechnung, der Auswahlregeln und der „Grenzwertaussagen“ von Tabelle 4 vereinen. Nicht in das Erwartungsschema unterzubringen sind, abgesehen von einigen schwachen Linien, insbesondere die mit \* bezeichneten kräftigen und sicher vorhandenen Linien in Hydrochinon, Xylol, Dichlorbenzol. Im letzten Falle wäre es allerdings denkbar, daß „Fermi-Resonanz“ ( $\omega_{11} + \omega_1 = 330 + 750 = 1080 \sim \omega_4$ ) im Spiele ist. Fermi-Resonanz tritt aber, obwohl sie möglich und zu erwarten wäre, in so vielen Fällen *nicht* ein, daß man mit dieser Erklärung unverständlicher Linienhäufungen vorsichtig sein soll. An einer Stelle nehmen die Frequenzen entgegen der Erwartung beim Übergang von oben nach unten zu, d. i. bei  $\omega_7$ . Es wäre dies dahin auszulegen, daß eine Voraussetzung der Erwartung (*nur* Änderung von  $f/\nu$ ) nicht zutrifft und die dynamischen Verhältnisse des Sechseringes bei Halogensubstitution anscheinend verändert werden.

Ungünstiger liegen die Verhältnisse in der unteren Hälfte von Fig. 4. Abgesehen davon, daß die Lecomteschen Messungen leider nur das Frequenzintervall  $500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  erfassen, sind von den in diesem Gebiet gefundenen Absorptionsstellen nur wenige als Grundtöne erklärbar. Dazu gehören  $\omega_{13}$ , über welche Kettenfrequenz weiter unten noch gesprochen werden wird,  $\gamma_4, \delta_5, \omega_3$ . Allerdings liegt jetzt  $\omega_3$  beträchtlich höher als jene Werte, die in der Modellrechnung (Tabelle 1) gefunden wurden. Jedoch gehören laut Tabelle 4 außer  $\omega_3, \omega_{13}, \omega_6$  auch  $\delta_5$  und  $\nu_1$  zur Rasse  $B_{2u}$ ; es ist möglich, daß die in der Modellrechnung nicht berücksichtigte Koppelung der Ketten- und CH-Schwingungen, insbesondere von  $\omega_3$  mit  $\delta_5$ , eine Erhöhung der  $\omega_3$ -Werte bewirkt. Auch über  $\omega_3$  wird im nächsten Abschnitt noch zu sprechen sein.

### § 9. Der Frequenzübergang im Molekülspektrum nicht symmetrischer Paraderivate.

Schließlich seien noch die Spektren der nichtsymmetrisch substituierten Paraderivate an einem Beispiel (an  $\text{X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , weil hier Polarisationsmessungen vorliegen) besprochen, da sich hiebei einige neue Gesichtspunkte ergeben. In Fig. 5 wird folgender Übergang graphisch behandelt: Ausgangspunkt ist  $p'\text{-C}_6\text{H}_6$ ,

d. i. in Parastellung *unsymmetrisch gestörtes* Benzol ( $C_{2v}$ ): Man läßt eine CH-Bindung übergehen nach  $C \cdot CH_3$ , also  $p'-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_3$ ; man läßt nun  $CH_3$  unverändert und variiert die zweite p-CH-Bindung, bis man sie zum Verschwinden gebracht hat, also  $C_6H_5 \cdot CH_3 \rightarrow p'-Y \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow$  Radical  $p'-C_6H_4 \cdot CH_3$ . Man verändert nun auch die noch vorhandene Substituenten-Bindung, bis sie verschwindet und gelangt so vom einwertigen Radical  $p'-C_6H_4 \cdot CH_3$  über  $p'-C_6H_4 \cdot X$  zum zweiwertigen Radical  $p-C_6H_4$ .

Fig. 5 ist in verschiedener Hinsicht lehrreich. Zunächst ergibt sich ganz allgemein, daß sich auch dieser Übergang  $C_6H_6 \rightarrow p-C_6H_4$ , mindestens was die Hauptlinien anbelangt, widerspruchsfrei durchführen läßt. Die Figur macht es z. B. unmittelbar verständlich, warum der Frequenzwert für  $\omega_2$  im Diderivat höher liegt als im Monoderivat und hier höher als in Benzol selbst. Sie läßt auch sofort erkennen, wie wenig sich der zwischen  $p-X \cdot C_6H_4 \cdot Y$  ( $C_{2v}$ ) und  $p-X \cdot C_6H_4 \cdot X$  ( $D_{2h}$ ) bestehende Symmetrieunterschied auf die Beobachtbarkeit der 13 in  $D_{2h}$  verbotenen, in  $C_{2v}$  erlaubten Schwingungen auswirkt; selbst von den dabei totalsymmetrisch werdenden Schwingungen, d. i.  $\omega_{13}, \delta_5 \sim 1035, \omega_6, \omega_3$ , ist *nur*  $\omega_3$  (vgl. w. u.) kräftig ramanaktiv. Alle anderen treten, wenn überhaupt, nur andeutungsweise hervor.

Im einzelnen lassen sich durch Übergänge von der Art  $C_6H_5 \cdot X \rightarrow p-Y \cdot C_6H_5 \cdot X \rightarrow$  Radical  $p'-C_6H_4 \cdot X$  oder  $C_6H_5 \cdot X \rightarrow p-Y \cdot C_6H_4 \cdot X \rightarrow$  Radical  $p'-Y \cdot C_6H_4$  noch wertvolle Aussagen gewinnen.

So muß die Frequenz  $\omega_{13}$  z. B. in den p-substituierten Toluolen zwischen den Grenzwerten 522 und 784 liegen und dadurch die Fortsetzung des in Fig. 5 an dieser Stelle unterbrochenen Überganges zweier im Toluol benachbarter polarisierter Linien ermöglichen. Analog ermittelt man aus den anderen Monobenzolen für  $\omega_{13}$  die Grenzen 417 und 701, bzw. 315 und 673, bzw. 266 und 654 für die p-substituierten Chlor-, bzw. Brom-, bzw. Jodbenzole. Greift man bestimmte Paraderivate  $Y \cdot C_6H_4 \cdot X$  heraus, so kann man die Grenzen noch einengen: Chlortoluol kann als substituiertes Toluol (Grenzen 522—784) oder als substituiertes Chlorbenzol (Grenzen 417—701) aufgefaßt werden; daher muß  $\omega_{13}$  zwischen 522 und 701 liegen; analog muß im Chlorbrombenzol  $\omega_{13}$  zwischen 417 und 673 liegen usf. In der Tat findet LECOMTE in den so abgegrenzten Gebieten kräftige Absorptionslinien, die er — allerdings nur gestützt auf die TRENKLEERSchen Modellversuche — richtig als  $\omega_{13}$  deutet.

Eigenartige Verhältnisse herrschen bei dem Linienpaar  $e, e'$  (vgl. die vorhergehende Mitteilung), das seinerzeit (Bericht<sup>1</sup>) mit  $\omega_4$  (damals  $\omega_{11}$  genannt) und  $\omega_6$  identifiziert wurde; letzteres

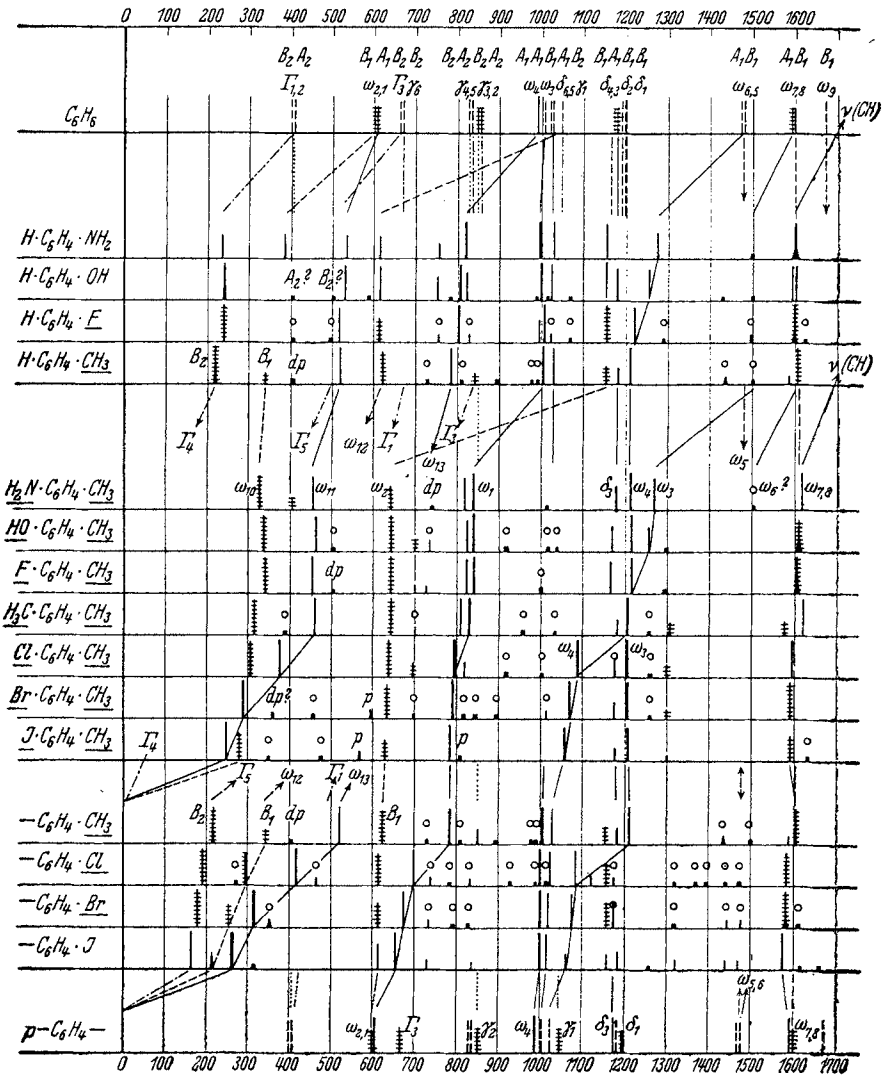


Fig. 5. Der spektrale Übergang  $p\text{-C}_6\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CH}_3 \rightarrow p\text{-Y} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \rightarrow \text{Radical } p\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{Radical } p\text{-C}_6\text{H}_4$ . In der ersten Zeile ist das Spektrum von Benzol selbst eingetragen und die Zugehörigkeit der einzelnen Schwingungen zu den Rassen der Symmetrie  $C_{2v}$  ( $p\text{-C}_6\text{H}_6$ ) oberhalb durch die Buchstaben  $A_1, A_2, B_1, B_2$  (vgl. Taf. 2 und 4) angegeben. Die inneren Frequenzen der Methylgruppe (1370, 1440) wurden weggelassen. Für Substanzen mit unterstrichenem Substituenten, liegen Polarisationsmessungen vor.

kann nicht richtig sein, denn  $\omega_6$  muß (vgl. auch Tabelle 4) stets im Frequenzgebiet ober 1485 liegen. Es kann sich somit nur mehr um  $\omega_3$  handeln, wobei dahingestellt sei, welche Linie zu  $\omega_3$ , welche Linie zu  $\omega_4$  gehört. Jedenfalls muß es sich in der Nähe der Stelle  $X=Y$  wieder um eine Ablösung in der Schwingungsform handeln derart, daß hier die Substituentenempfindlichkeit wechselt. Ein Überkreuzen wäre zwar an der Stelle  $X=Y$  selbst möglich, da hier  $\omega_3$  und  $\omega_4$  zu verschiedenen Rassen gehören; doch würde dies notwendige Entartung bedeuten, die für  $D_{2h}$  nicht eintreten kann. Daß man nicht überkreuzen lassen und die konstante Frequenz stets mit dem gleichen Zeichen versehen darf, sieht man schon daraus, daß dann z. B. in Chlortoluol die Frequenz 1208 einmal mit  $\omega_4$ , das andere Mal mit  $\omega_3$  bezeichnet werden müßte, je nachdem, ob man die Substanz als substituiertes Toluol (1208=konst.) oder als substituiertes Chlorbenzol (1080=konst.) auffaßt. Den eigentlichen Grund für die „*e, e'*-Regel“ (jedes *p*-X-Y-Benzol weist zwei Linien *e, e'* auf, von denen die eine im X-, die andere im Y-Benzol auftritt) können wir derzeit nicht angeben. Zwar kann man aus Übergangsüberlegungen der weiter oben geschilderten Art leicht ableiten, daß z. B. in der Reihe der substituierten Toluole sich die Linien *e* und *e'* innerhalb der folgenden Grenzen befinden müssen:

In Aminotoluol	zwischen 1000 und 1220 bzw. zwischen 1275 und 1477
„ Oxytoluol	„ 1000 „ 1220 „ „ 1253 „ 1477
„ Methyltoluol	„ 1000 „ 1220 „ „ 1220 „ 1477
„ Chlortoluol	„ 1000 „ 1083 „ „ 1220 „ 1477
„ Bromtoluol	„ 1000 „ 1072 „ „ 1220 „ 1477
„ Jodtoluol	„ 1000 „ 1061 „ „ 1220 „ 1477

Warum aber diese beiden Frequenzen so nahe mit der oberen Grenze des unteren bzw. mit der unteren Grenze des oberen Intervalles zusammenfallen und so die *e, e'*-Gesetzmäßigkeit bewirken, dafür finden wir keine allgemeine Begründung, obwohl wir glauben, daß eine solche vorhanden sein muß.

Bei Fig. 5 ist aber auf Unstimmigkeiten und Unklarheiten hinzuweisen, zu deren Behebung es noch weiterer Versuche bedarf. Eine Reihe von schwachen Linien, insbesondere die recht häufig auftretenden Linien um 500, 700, aber auch die kräf-

tigen, polarisierten Linien neben  $\omega_1$  fanden noch keine Erklärung. Ferner ist nicht einzusehen, warum in den Monoderivaten für die Linie  $\omega_{7,8} \sim 1600$  vollständige Depolarisation vorhanden sein soll, während in den Paraderivaten nur  $\xi \sim 0'66$  gefunden wurde.

Wir haben die Absicht, die für die Paraderivate durchgeführte vertiefte Behandlung auch auf die andern erreichbaren Benzolderivate auszudehnen. Die Diskussion der Lage der un beobachtbaren Benzolfrequenzen stellen wir bis dahin zurück.