

# Studien zum Raman-Effekt

## Mitteilung 102: Benzolderivate XIV

Von

E. PENDL und G. RADINGER

192. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 27. 4. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 27. 4. 1939)

Von befreundeter Seite, der wir auch hier unseren herzlichen Dank aussprechen, wurde uns eine Anzahl sonst nicht erhältlicher aromatischer Fluorderivate zur Verfügung gestellt. Die an diesen und einigen andern Substanzen verwandter Struktur gewonnenen Ergebnisse stellen wir im Anhang zusammen; es handelt sich um die Ramanspektren von: Benzotrifluorid, normal-, sekundär- und tertiär-Butylbenzol, para-Fluorbenzoylchlorid, meta-Difluorbenzol, meta-Diaminobenzol, 1 Chlor-4 Methoxy-5 Fluorbenzol und 1 Methyl-2 Chlor-4 Fluorbenzol. Keine dieser neun Substanzen ist, soweit wir wissen, bisher bearbeitet worden. Abgesehen von Phenylendiamin sind es durchwegs stark streuende Körper, deren meist mit verkürzter Expositionszeit aufgenommene Streuspektren sehr reich an Linien (63 bis 102) sind.

Auch die aus den Streuspektren abgeleiteten Ramanspektren sind in der Mehrzahl der Fälle linienreich und zunächst unübersichtlich. Doch läßt sich ihr Verständnis dann, wenn die Substitution am Benzolkern selbst erfolgt, nach der KOHLRAUSCHSchen<sup>1</sup> „Methode der variierten Substituenten“ zurückführen auf das Verständnis einfach gebauter Derivate verwandter Symmetrie. Dies sei für einige Beispiele an Hand zweier Figuren dargetan.

Es handle sich etwa um eine Analyse des Schwingungsspektrums von 1 Methyl-2 Chlor-4 Fluorbenzol. Man variiert den Substituenten in 4-Stellung derart, daß die Bindungscharakteristik ( $f/\mu$ ) allmählich gegen Null geht; in Feld I wären also die Spektren von 1  $\text{CH}_3$ -2 Cl-4 X-Derivaten einzutragen mit  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ , von denen die letzteren beiden leider noch nicht gemessen wurden. Für  $f/\mu=0$  gelangt man dann zum Radical 1  $\text{CH}_3$ -2 Cl- $\text{C}_6\text{H}_3$ ; nun wird in diesem der Substituent in 2-Stellung variiert (Feld II) bis man zum Radical 1  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$ , und von diesem durch

<sup>1</sup> Vgl. z. B. O. PAULSEN u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Mitteilung XIII in diesen Berichten (im Druck).

Variation des Substituenten in 1-Stellung (Feld III) zum Radical 1, 2, 4- $C_6H_3$  kommt. In den Feldern II und III sind statt der unbekanntenen Spektren der *Radicale* jene der entsprechenden *Moleküle* eingetragen in der Annahme, daß sich diese im wesentlichen nur durch zusätzliche CH-Frequenzen unterscheiden. In der untersten Zeile sind aus dem gut analysierten Schwingungsspektrum des Benzols nur die Frequenzen der ebenen Kettenschwingungen eingezeichnet. Da bei dem skizzierten Übergang von oben nach

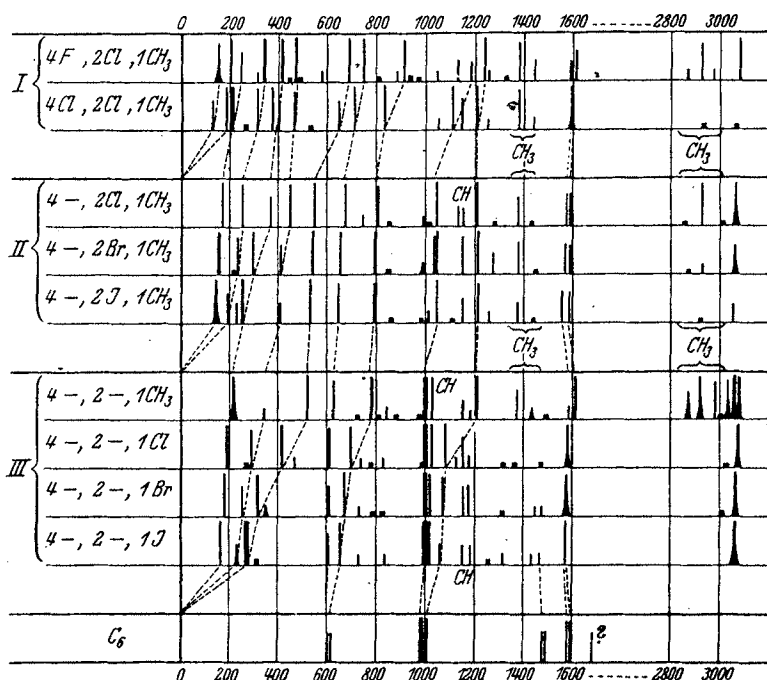


Fig. 1. Spektraler Übergang: 1, 2, 4-Derivat (Feld I)  $\rightarrow$  1, 2-Derivat (Feld II)  $\rightarrow$  1 Derivat (Feld III)  $\rightarrow$  Benzol.

unten die Massen nur zu-, die Federkräfte nur abnehmen, so müssen, wenn sich am Gefüge des Kernes dabei nichts oder nichts Wesentliches ändert, die Frequenzen in diesen Spektren von Molekülen gleicher Struktur („gleich“ in bezug auf die Radicale) von oben nach unten durchwegs abnehmen. Im Besondern müssen beim Übergang von einem Feld zum andern immer je 3 Frequenzen gegen Null gehen; davon gehört eine allerdings zu einer nicht-ebenen Schwingung, die im Ramaneffekt erfahrungsgemäß gewöhnlich wenig aktiv ist.

Es läßt sich, wie ein Blick auf Fig. 1 zeigt, in der Tat

für den Großteil der Linien der erwartete Übergang herstellen. Ob er in allen Einzelheiten richtig durchgeführt ist, müßte allerdings erst durch Beobachtungen an weiteren zu Feld I gehörigen Beispielen und durch systematische Polarisations-Messungen an den Molekülen des Feldes II und III nachgeprüft werden.

In ähnlicher Art kann man das Spektrum des para-Fluorbenzoylchlorids — hier liegen die Verhältnisse verwickelter, weil der eine Substituent (die Säurechloridgruppe  $\text{CO}\cdot\text{Cl}$ ) komplex ist — auf das des gleichsymmetrischen Benzoylchlorides, bzw.

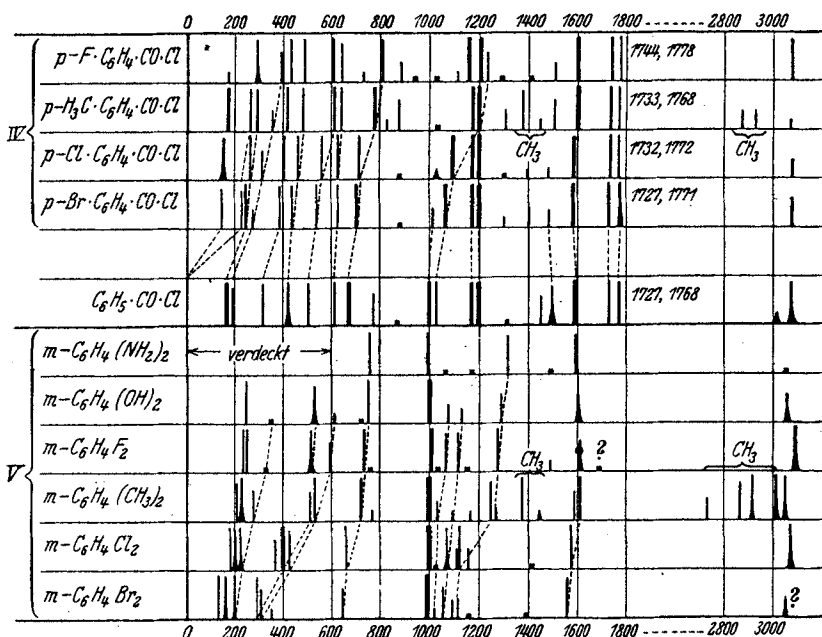


Fig. 2. Die Schwingungs-Spektren der para-substituierten Benzoylchloride und der meta-di-X-Benzole.

auf dessen p-Radical, zurückführen; dies zeigt der spektrale Übergang<sup>2</sup> in Feld IV der Fig. 2. — Im Zusammenhang mit der

<sup>2</sup> Die ausgeprägten Regelmäßigkeiten in Feld IV der Fig. 2 führten zur Aufdeckung eines Fehlers. In Mitteilung 53 [Mh. Chem. 67 (1935) 104 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (Ib) 144 (1935) 678] wurde für das Spektrum der p-Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·Cl eine Linie  $\Delta\nu=1526$  (8) angegeben, die garnicht in den obigen Frequenzgang paßt. Eine Revision ergab, daß beim Übertragen der Messungsergebnisse in das Rechenheft ein Schreibfehler unterlaufen ist, in dem die beobachtete Intensität 3 als Intensität 8 übernommen wurde. Daher konnte bei der nachfolgenden Zuordnung eine so starke Linie nur als von Hge (1527) erregt angenommen werden, während es sich in Wirklichkeit um die von Hg erregte Linie  $\Delta\nu\sim 1580$  handelt.

versuchsweisen Deutung, die von KAHOVEC-KOHLRAUSCH<sup>3</sup> der Verdopplung der CO-Frequenz um 1750 gegeben wurde, erscheint folgende Feststellung von Interesse: Nach den genannten Autoren gehört die tiefere der beiden CO-Frequenzen zu dimeren Molekülen, deren CO-Gruppen mit Hilfe von zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken an der Assoziation beteiligt sind; dabei sollen es die zur CO-Cl-Gruppe meta-ständigen H-Atome des Benzols sein, die durch die induktive Wirkung des stark positiven Sub-

stituenten  $\overset{+}{\text{C}} \begin{array}{l} \diagup \bar{\text{O}} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$  „sauer“ genug werden, um zur Brückenbildung

befähigt zu sein. In der genannten Arbeit wird die Wirkung eines zweiten Substituenten am Kern in Abhängigkeit von seiner Stellung und Natur (positiv oder negativ) diskutiert. Hier möchten wir nun darauf verweisen, daß selbst bei gleicher Stellung und gleicher Natur der Substituenten noch Wirkungsunterschiede bestehen. Denn das hier erstmalig spektroskopierte para-Fluorbenzoylchlorid verhält sich zwar nur wenig aber deutlich anders als die andern p-halogenierten Benzoylchloride. Man vergleiche die folgenden Frequenzwerte und Intensitätsverhältnisse für die beiden CO-Linien:

p-F · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CO · Cl	1744 (8)	1778 (6)	Δ = 34	J <sub>1</sub> /J <sub>2</sub> = 1·3
p-Cl · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CO · Cl <sup>4</sup>	1732 (8)	1772 (9)	Δ = 40	= 0·9
p-Br · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CO · Cl	1727 (8)	1771 (10)	Δ = 44	= 0·8

Die Absolutwerte der Frequenzen nehmen ab, die Frequenzdifferenz Δ nimmt zu, das Intensitätsverhältnis J<sub>1</sub>/J<sub>2</sub> nimmt ab. Alles dies wird wohl mit der schon mehrfach hervorgehobenen Sonderstellung des Fluors als Substituent am Benzol zusammenhängen, die sich anscheinend in einer Beeinflussung des ganzen substituierten Gebildes äußert. Insbesondere bedeutet die Abnahme des Intensitätsverhältnisses J<sub>1</sub>/J<sub>2</sub>, daß beim Fluorderivat die Dimerisation stärker ausgebildet ist, die beteiligten Methin-gruppen also vermutlich stärker „sauer“ wurden als bei den andern Halogenderivaten.

Endlich sind im Feld V der Fig. 2 die Spektren der symmetrisch meta-substituierten Benzole zusammengestellt; sie wären im Gebiet der hohen Frequenzen noch zu ergänzen durch die

<sup>3</sup> L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH. Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 119.

<sup>4</sup> Hier ein Druckfehler in Zeile 19, Tab. 1 der unter 3 zitierten Veröffentlichung; die Intensität von Δ<sub>v</sub>=1732 ist dort irrtümlich mit 16 statt mit 8 angegeben.

NH-Schwingungen  $\Delta\nu=3331$  ( $1/2$ ),  $3397$  ( $1/2$ ) im Phenylendiamin und der OH-Schwingung  $\Delta\nu=3419$  ( $3b$ ) im Dioxybenzol. Man beachte im Zusammenhang mit der eben besprochenen Ausnahmstellung der Fluorderivate den abnorm hohen Wert  $\Delta\nu=3088$  der CH-Valenzfrequenz im Difluorbenzol. Nach Messung der Polarisationsverhältnisse dieser Spektren sollen sie Gegenstand einer ausführlichen Diskussion werden.

Der eine von uns (G. R.) hat der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungs-Stipendiums seinen Dank auszusprechen.

### Anhang.

1. *Benzotrifluorid*  $C_6H_5 \cdot CF_3$ . Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck.  $Sdp_{-760}=102^{\circ}5-104^{\circ}0$  (Lit.  $Sdp. 103^{\circ}$ ). Pl. 2897, m. F.,  $t=8$ ;  $n_D, 19^{\circ}4=1^{\circ}4153$  (Lit.  $n_D, 18^{\circ}6=1^{\circ}4154$ ). Pl. 2898, o. F.,  $t=4$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n=66$ .

$\Delta\nu=139$  ( $7b$ ) ( $\pm k, +f, \pm e, c, +b, +a$ );  $339$  ( $5$ ) ( $k, i, f, \pm e, c$ );  $396$  ( $1/2$ ) ( $e$ );  $618$  ( $3$ ) ( $k, i, e, c$ );  $656$  ( $1/2$ ) ( $k, e$ );  $771$  ( $8$ ) ( $k, i, f, e, c$ );  $839$  ( $0$ ) ( $k, e$ );  $1005$  ( $9$ ) ( $k, i, g, f, e$ );  $1027$  ( $4$ ) ( $k, f, e$ );  $1068$  ( $1$ ) ( $k, e$ );  $1116$  ( $0$ ) ( $k, e$ );  $1160$  ( $1$ ) ( $k, e$ );  $1189$  ( $1$ ) ( $k, i, e$ );  $1222$  ( $1/2$ ) ( $k, e$ );  $1254$  ( $1/2$ ) ( $k, e$ );  $1324$  ( $3$ ) ( $k, i, f, e$ );  $1585$  ( $1/2$ ) ( $e$ );  $1611$  ( $3$ ) ( $k, g, f, e$ );  $3076$  ( $6sb$ ) ( $q, p, o, k, i, f, e$ ).

2. *Tertiär-Butylbenzol*  $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_3$  (FRAENKEL-LANDAU). Viermalige Fraktionierung im Vakuum.  $Sdp_{-18} 58-58^{\circ}2^{\circ}$ ;  $Sdp_{-760} 169^{\circ}3-169^{\circ}5^{\circ}$  (Lit.  $Sdp_{-760} 169^{\circ}3^{\circ}$ ).  $n_D, 20^{\circ}8=1^{\circ}4920$ . (Lit.  $n_D, 18^{\circ}5=1^{\circ}4972$ ). Pl. 2904, m. F.,  $t=8$ ; Pl. 2905, o. F.,  $t=4$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n=95$ .

$\Delta\nu=137$  ( $8$ ) ( $\pm k, i, +f, \pm e, c, +b$ );  $239$  ( $0$ ) ( $e?$ );  $321$  ( $1$ ) ( $k, i, e$ );  $349$  ( $1$ ) ( $e$ );  $460$  ( $0$ ) ( $e, c$ );  $535$  ( $4$ ) ( $k, i, e, c$ );  $621$  ( $4$ ) ( $k, i, f, e, c, +b, +a$ );  $707$  ( $8$ ) ( $k, i, f, \pm e$ );  $763$  ( $1/2$ ) ( $k, e, c$ );  $838$  ( $2$ ) ( $k, e$ );  $900$  ( $1$ ) ( $k, e$ );  $931$  ( $3$ ) ( $k, f, e$ );  $1004$  ( $10$ ) ( $k, i, e$ );  $1031$  ( $8$ ) ( $k, i, f, e$ );  $1115$  ( $4$ ) ( $k, i, f, e$ );  $1156$  ( $2$ ) ( $k, i, e$ );  $1192$  ( $5$ ) ( $k, i, e$ );  $1267$  ( $2$ ) ( $k, e$ );  $1396$  ( $0$ ) ( $k, e$ );  $1444$  ( $3$ ) ( $k, e$ );  $1472$  ( $3$ ) ( $k, e$ );  $1575$  ( $1$ ) ( $k, e$ );  $1600$  ( $6$ ) ( $k, f, e$ );  $(2161)$  ( $1/2$ ) ( $k?$ );  $2175$  ( $1/2$ ) ( $k?$ );  $2862$  ( $4$ ) ( $k, e$ );  $2900$  ( $4$ ) ( $q, p, k, e$ );  $2924$  ( $1$ ) ( $k, e$ );  $2965$  ( $4$ ) ( $q, p, k, i, e$ );  $3064$  ( $4$ ) ( $q, p, o, k, f, e$ ).

3. *Sekundär-Butylbenzol*  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)C_2H_5$  (FRAENKEL-LANDAU). Dreimalige Fraktionierung im Vakuum.  $Sdp_{-18} 60^{\circ}2-60^{\circ}4^{\circ}$ ;  $Sdp_{-760} 174^{\circ}$  (Lit.  $174^{\circ}$ ).  $n_D, 20^{\circ}8=1^{\circ}4895$ . (Lit.  $n_D, 21=1^{\circ}4894$ ). Pl. 2906, m. F.,  $t=8$ ; Pl. 2907, o. F.  $t=5$ ; Pl. 2908, m. F. C.,  $t=5$ . Bei Aufnahme o. F. sehr starker Ugd.; sonst Ugd. m., Sp. st.;  $n=97$ .

$\Delta\nu=234$  ( $1/2$ ) ( $e, e$ );  $265$  ( $0$ ) ( $e$ );  $329$  ( $2$ ) ( $i, \pm e, c$ );  $404$  ( $1$ ) ( $e, c$ );  $465$  ( $3$ ) ( $k, i, \pm e, c$ );  $535$  ( $1/2$ ) ( $e, c$ );  $591$  ( $0$ ) ( $k, e$ );  $617$  ( $4$ ) ( $k, f, e, c$ );  $728$  ( $4$ ) ( $k, i, f, e$ );  $749$  ( $1$ ) ( $k, e, c$ );  $808$  ( $3$ ) ( $k, e, c$ );  $846$  ( $3$ ) ( $k, f, e$ );  $893$  ( $2$ ) ( $k, e$ );  $960$  ( $2$ ) ( $k, e$ );  $999$  ( $8$ ) ( $k, i, f, e$ );  $1031$  ( $5$ ) ( $k, e$ );  $1054$  ( $1/2$ ) ( $k, e$ );  $1094$  ( $2b$ ) ( $k, i, e$ );  $1154$  ( $3$ ) ( $k, i, e$ );  $1183$  ( $2$ ) ( $k, i, e$ );  $1207$  ( $4$ ) ( $k, i, e$ );  $1243$  ( $0$ ) ( $k, e$ );  $1455$  ( $5b$ ) ( $k, i, e$ );  $1498$  ( $1/2$ ) ( $k, e$ );  $1581$  ( $2$ ) ( $k, f, e$ );  $1606$  ( $6$ ) ( $k, f, e$ );  $2867$  ( $3b$ ) ( $k, e$ );  $2908$  ( $1$ ) ( $q, i, e$ );  $2932$  ( $4b$ ) ( $q, k, i, e$ );  $2967$  ( $5b$ ) ( $q, p, k, i, e$ );  $3031$  ( $2b$ ) ( $q, k, i, e$ );  $3060$  ( $5b$ ) ( $q, p, o, k, i, f, e$ ).

4. *n-Butylbenzol*  $C_6H_5 \cdot C_4H_9$  (FRAENKEL-LANDAU). Siebenmalige Destillation. Sdp<sub>13</sub> 91'5—93'0°; Sdp<sub>735</sub> 178—179° (Lit. Sdp<sub>760</sub> 180°).  $n_{D, 21'8} = 1'4895$ . (Lit.  $n_{D, 20} = 1'4936$ ). Pl. 2916, m. F.,  $t=5$ ; Pl. 2917, o. F.,  $t=3$  (Ugd. st.); Pl. 2927, m. F.,  $t=4$ ; Pl. 2928, m. F. C.,  $t=2\frac{1}{4}$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n=102$ .

$\Delta\nu = 170$  (1) ( $\pm e, c$ ); 221 (2b) ( $e, c$ ); 285 (3b) ( $\pm e, c$ ); 400 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e, c$ ); 438 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e, c$ ); 494 (1) ( $k, i, e, c$ ); 588 (0) ( $k, e$ ); 623 (4) ( $k, f, e, c, +b$ ); 743 (3) ( $k, i, e, c$ ); 779 (3) ( $k, e$ ); 814 (3b) ( $k, e, c$ ); 843 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 873 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 892 (1b) ( $k, e$ ); 966 (1) ( $k, e$ ); 1003 (10) ( $k, f, e$ ); 1033 (5) ( $k, i, e$ ); 1052 (1) ( $k, e$ ); 1102 (3b) ( $k, e$ ); 1153 (2) ( $k, e$ ); 1179 (1) ( $k, e$ ); 1201 (5) ( $k, i, e$ ); 1246 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 1295 (1) ( $k, e$ ); 1338 (1) ( $k, e$ ); 1444 (4b) ( $k, f, e$ ); 1455 (2b) ( $k, e$ ); 1491 (0) ( $k, e$ ); 1583 (1) ( $k, e$ ); 1602 (6) ( $k, f, e$ ); 1650 (0) ( $e?$ ); 2863 (3b) ( $p, k, e$ ); 2900 (2) ( $i, e$ ); 2924 (3b) ( $q, k, i, e$ ); 2964 (2b) ( $q, p, k, e$ ); 3030 (3) ( $q, o, k$ ); 3058 (6b) ( $p, o, k, i, f, e$ ).

5. *Para-Fluor-Benzoylchlorid*  $F \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$ . Dreimalige Fraktionierung. Sdp<sub>23</sub> 84'6—84'8°, Sdp<sub>760</sub> = 190'3—190'7° (Lit. Sdp<sub>38</sub> 104°; Sdp<sub>korrr.</sub> 191—192°).  $n_{D, 18'6} = 1'4755$ . Pl. 2881, 2882, m. F., Spalt 0'06,  $t=7$  bzw. 4; Pl. 2883, m. F., Spalt 0'04,  $t=8'5$ ; Pl. 2884, 2885, o. F., Spalt 0,04,  $t=4$ ; Pl. 2888, m. F. C.,  $t=4$ ; Ugd. m., Sp. st., schwache Verfärbung nach gelb;  $n=86$ .

$\Delta\nu = 172$  (1) ( $\pm e$ ); 293 (6b) ( $k, g, f, \pm e$ ); 390 (3) ( $f, \pm e, c$ ); 432 (5) ( $k, \pm e, c, +b$ ); 487 (6) ( $k, i, \pm e, c$ ); 612 (6) ( $k, g, f, \pm e, c, +b$ ); 642 (4) ( $k, i, g, f, \pm e, c$ ); 727 (1) ( $k, e$ ); 805 (6) ( $k, i, g, f, e, c, +a$ ); 883 (2) ( $k, i, f, e$ ); 940 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 963 (0) ( $k, e$ ); 1029 (0) ( $e?$ ); 1103 (1) ( $k, e$ ); 1155 (8) ( $k, i, g, f, e$ ); 1184 (00?) ( $k, e$ ); 1202 (10) ( $k, i, e$ ); 1234 (3) ( $k, i, e$ ); 1297 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 1408 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $e$ ); 1503 (2) ( $k, f, e$ ); 1597 (10) ( $k, f, e$ ); 1744 (8) ( $g, f, e$ ); 1778 (6) ( $e$ ); 3081 (8) ( $q, k, i, e$ ); 3178 (0?) ( $k, e$ ).

6. *Meta-Difluorbenzol*  $C_6H_4 \cdot F_2$ . Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Sdp<sub>760</sub> 83°. (Lit. Sdp. 82'8°).  $n_{D, 19'9} = 1'4374$ . Pl. 2891, m. F.,  $t=8$ ; Pl. 2895, o. F.,  $t=4\frac{1}{2}$ ; Pl. 2896, m. F., Spalt 0'04,  $t=14$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n=63$ .

$\Delta\nu = 230$  (6) ( $k, f, \pm e$ ); 246 (6) ( $k, \pm e, c, +a$ ); 330 (0) ( $f, e$ ); 515 (6b) ( $k, i, g, f, \pm e, c, +b$ ); 599 (3) ( $k, e, e$ ); 735 (8) ( $k, i, g, f, \pm e, c, +a$ ); 766 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 1007 (10) ( $k, i, g, f, e$ ); 1034 (0) ( $k, i, e$ ); 1116 (4) ( $k, i, e$ ); 1155 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 1279 (6) ( $k, i, f, e$ ); 1492 (1) ( $f, e$ ); 1608 (3b) ( $k, f, e$ ); 1692 (00?) ( $e$ ); 1708 (00?) ( $e$ ); 2610 (1) ( $k$ ); 3088 (8b) ( $q, p, k, e$ ).

7. *Meta-Phenylendiamin*  $C_6H_4(NH_2)_2$ . Käufliches Präparat. Zweimalige Destillation im Hochvakuum (0'02 mm, 130—140° Luftbadtemperatur). Schmp. 64° (Lit. Schmp. 63°). Aufnahme am Kristallpulver; wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz ist nur Erregung mit Hge möglich, also Festkörper-Apparatur  $F_1$  mit Aufstrahlung; und selbst in diesem Fall tritt rasch Verfärbung nach violett ein. Das Ergebnis ist daher unvollständig. Platte  $F_1$  405,  $t=96$ ; Ugd. s. s., Sp. m.

$\Delta\nu = 757$  (5), 993 (6), 1065 ( $\frac{1}{2}$ ), 1172 (00), 1319 (4), 1483 (00), 1593 (4), 3055 (0), 3331 ( $\frac{1}{2}$ ), 3397 ( $\frac{1}{2}$ ).

8. 1 *Chlor-4 Methoxy-5 Fluorbenzol*  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{FCl}$ . Dreimalige Destillation.  $\text{Sdp}_{13} = 91.5 - 93.0^\circ$ ,  $\text{Sdp}_{760} = 189 - 191^\circ$ ;  $n_{\text{D}, 19.5} = 1.4823$ . Pl. 2925, m. F.,  $t = 6$ ; Pl. 2926, m. F. C.,  $t = 2\frac{1}{2}$ ; Pl. 2925, m. F., Spalt 0'04,  $t = 9$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 84$ .

$\Delta v = 224$  (4) ( $k, \pm f, \pm e, c$ ); 249 (3) ( $k, f, \pm e$ ); 329 (4) ( $k, \pm e, c$ ); 362 (3) ( $k, \pm e, c$ ); 405 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e, c$ ); 453 (1) ( $k, e, c$ ); 499 (3) ( $k, i, \pm e, c$ ); 588 (3) ( $k, i, f, e, c$ ); 647 (4) ( $k, i, g, e, c$ ); 706 (3) ( $k, e$ ); 763 (8) ( $k, i, \pm e, c$ ); 800 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 898 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 1080 (5) ( $k, g, f, e$ ); 1120 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 1182 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 1213 (3) ( $k, e$ ); 1243 (1) ( $k, e$ ); 1269 (2) ( $k, e$ ); 1310 (4) ( $k, e$ ); 1458 (3b) ( $k, g, f, e$ ); 1509 (1) ( $k, e$ ); 1610 (6b) ( $k, f, e$ ); 2839 (1) ( $k, e$ ); 2948 (3b) ( $k, e$ ); 3012 (3) ( $k, e$ ); 3082 (4) ( $k, i, e$ ).

9. 1 *Methyl-2 Chlor-4 Fluorbenzol*  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{FCl}$ . Zweimalige Vakuumdestillation.  $\text{Sdp}_{12} = 48.3 - 48.5^\circ$ ;  $\text{Sdp}_{760} = 154 - 156^\circ$ .  $n_{\text{D}, 20.3} = 1.4987$ . Pl. 2923, m. F.,  $t = 9$ ; Pl. 2924, m. F. C.,  $t = 3\frac{1}{2}$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 95$ .

$\Delta v = 150$  (4b) ( $\pm k, \pm e, c$ ); 200 (5) ( $+k, \pm e, c$ ); 242 (3) ( $f, e, c$ ); 310 (1) ( $k, e$ ); 341 (8) ( $k, i, f, \pm e, c$ ); 418 (6) ( $k, i, \pm f, \pm e, c$ ); 445 (0) ( $k, e$ ); 468 (8) ( $k, i, g, +f, \pm e, c$ ); 487 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 579 (1) ( $k, i, e, c$ ); 690 (8) ( $k, i, f, \pm e$ ); 721 (0?) ( $k, e$ ); 745 (7) ( $k, \pm e, c$ ); 808 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, i, e$ ); 883 (1) ( $k, e$ ); 908 (7) ( $k, i, f, e$ ); 938 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 976 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 1046 (1) ( $k, e$ ); 1130 (2) ( $k, f, e$ ); 1184 (2) ( $k, e$ ); 1238 (7) ( $k, e$ ); 1256 (1) ( $k, e$ ); 1332 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $k, e$ ); 1386 (4) ( $k, e$ ); 1446 (2) ( $k, e$ ); 1588 (2) ( $e$ ); 1608 (3) ( $e$ ); 2862 (1) ( $k, e$ ); 2926 (4) ( $k, e$ ); 2977 (1) ( $k, e$ ); 3078 (5) ( $k, i, f, e$ ).