

# Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 141: Benzolderivate XVIII. (Analyse der Spektren von 1, 3- und 1, 3, 5-substituierten Benzolen)

Von

E. HERZ und K. W. F. KOHLRAUSCH

o. M. d. Akad. d. Wiss.

241. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. 11. 1942. Vorgelegt in der Sitzung vom 19. 11. 1942)

So wie in Mitteilung XVI<sup>1</sup> dieser Reihe die Analyse der monosubstituierten, in Mitteilung XIII<sup>2</sup> jene der para-substituierten Benzole durchgeführt wurde, sollten hier die Spektren der Meta-Derivate einer eingehenden Analyse unterzogen werden. Doch stellte sich bald heraus, daß im Hinblick auf die niedere Symmetrie —  $C_{2v}$  für  $m\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{X}$  und nur  $C_s$  für  $m\text{-X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Y}$  — der dort eingeschlagene Weg, nämlich die Rückführung auf bereits bekannte Verhältnisse durch Ausführung des spektralen Überganges zum Radikal, hier nicht eindeutig zum Ziel führt. Denn der sonst so aufschlußreiche Übergang  $\text{Y}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{X} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{X}$ -Radikal (Abschnitt B) wird hier in seiner Schlüssigkeit durch den Umstand sehr beeinträchtigt, daß das als Radikal-Ersatz verwendete Monoderivat von anderer Symmetrie ( $C'_{2v}$ ) ist als das Meta-Derivat ( $C_{2v}$  bzw.  $C_s$ ). Es mußten daher noch andere Vergleichsmöglichkeiten herangezogen bzw. geschaffen werden. Hierzu wurde das 1, 3, 5-Derivat verwendet; Ergänzungsmessungen an Mesitylen und 1, 3-Dimethyl-5-Jodbenzol, den einzigen uns derzeit in hinreichender Menge zur Verfügung stehenden Vertretern dieser Substanzgruppe, lieferten vorläufig die für diesen Zweck notwendigsten Grundlagen (vgl. den Anhang); unter günstigeren äußeren Verhältnissen hoffen wir die systematische Untersuchung der 1, 3, 5-Derivate nachholen zu können.

<sup>1</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK, Mh. Chem. **74** (1941) **1**; S.-B. Akad. Wiss. Wien **150** (1941) 75.

<sup>2</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und O. PAULSEN, Mh. Chem. **72** (1939) 268; S.-B. Akad. Wiss. Wien **147** (1939) 344.

A) Die symmetrisch substituierten Meta-Derivate  
 $X \cdot C_6H_4 \cdot X$ .

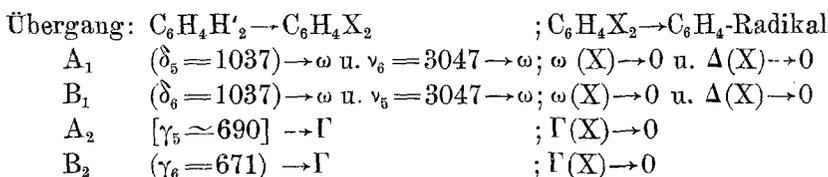
Es ist der spektrale Übergang  $C_6H_4H'_2 \rightarrow C_6H_4X_2 \rightarrow C_6H_4$ -Radikal durchzuführen. Unter  $C_6H_4 \cdot H'_2$  ist ein in Metastellung gestörtes Benzol verstanden, unter  $C_6H_4$ -Radikal ein Benzol, aus dessen Spektrum die den fehlenden zwei Methingruppen entsprechenden CH-Frequenzen entfernt sind. Ausgangs- und Endpunkt ist also das Benzolspektrum, dessen Analyse als gesichert vorausgesetzt werden muß. Wie in Mitteilung XVI gehen wir von den in Tabelle 1, Spalte 1 angegebenen Benzolfrequenzen und ihrer angeschriebenen Deutung aus; nicht geklammerte Frequenzen sind aus dem Raman-, rund geklammerte aus dem Ultrarot-Spektrum entnommen, eckig geklammerte nur indirekt,

Tabelle 1. *Symmetrie-Übergang Benzol  $\rightarrow$  Meta-Derivat  $\rightarrow C_6H_4 \cdot X$ -Radikal*

| $\nu$                                      | $D_{6h} : C_6H_6$   | $C_{2v} : C_6H_4H'_2$ | $C_{2v} : C_6H_4 \cdot X_2$                         | $C_s : C_6H_4 \cdot X$  |
|--|---|-----------------------|---|---|
| $A_{1g}$<br>$B_{1u}$<br>$E_g^+$<br>$E_u^-$ | $\omega_4 = 992; \nu_3 = 3063$<br>[ $\omega_3 = 1009; \nu_4 = 3060$ ]<br>$\omega_1 = 606; \omega_7 = 1595;$<br>$\delta_3 = 1176, \nu_6 = 3047$<br>( $\omega_6 = 1485, \delta_5 = 1037,$<br>$\nu_1 = 3080$ )           | } $A_1, p, a$         | $5\omega + 2\omega(X)$<br>$\delta = 1176$<br>$3\nu$ | } $9\omega$<br>$2\omega(X)$<br>$A' \begin{matrix} 4\delta \\ 4\nu \end{matrix}$ |
| $A_{2g}$<br>$B_{2u}$<br>$E_g^+$<br>$E_u^-$ | [ $\delta_1 \simeq 1400$ ]<br>[ $\delta_2 \simeq 1320; \omega_8 \simeq 1680?$ ]<br>$\omega_2 = 606, \omega_8 = 1595,$<br>$\delta_4 = 1176, \nu_5 = 3047$<br>( $\omega_5 = 1485, \delta_6 = 1037,$<br>$\nu_2 = 3080$ ) |                       |   |   |
| $A_{1u}$<br>$B_{1g}$<br>$E_u^+$<br>$E_g^-$ | —<br>—<br>[ $\Gamma_2 = 406; \gamma_5 \simeq 690$ ]<br>$\gamma_6 = 850$   | } $A_2, dp, ia$       | $\Gamma + \Gamma(X)$<br>$\gamma = 850$              | } $3\Gamma$<br>$A'' \begin{matrix} \Gamma(X) \\ 4\gamma \end{matrix}$           |
| $A_{2u}$<br>$B_{2g}$<br>$E_u^+$<br>$E_g^-$ | ( $\gamma_6 = 671$ )<br>[ $\Gamma_3 \simeq 500, \gamma_1 \simeq 780$ ]<br>[ $\Gamma_1 = 406, \gamma_4 \simeq 690$ ]<br>$\gamma_2 = 850$   |                       |   |   |
|  | 1   | 2                     | 3   | 4   |

also mit merklich verringerter Sicherheit (vgl. XVI) bestimmt. Es ist ja einer der Zwecke unserer Benzol-Untersuchungen, Material zur Kenntnis dieser unbeobachtbaren Benzolschwingungen zusammenzutragen; Fehler in deren Ansatz müssen zu Schwierigkeiten bei den spektralen Übergängen führen. Zur diesbezüglichen endgültigen Stellungnahme müssen allerdings noch die Ergebnisse an weiteren Derivaten (z. B. an den Ortho-Derivaten) abgewartet werden.

Wenn das Benzol in Meta-Stellung gestört wird, gehen alle Symmetrie-Elemente verloren bis auf die Molekülebene  $\sigma_z$  und eine zu ihr senkrechte Ebene  $\sigma_x$ , die den Winkel zwischen den Richtungen CX halbiert. In der so entstehenden Punktgruppe  $C_{2v}$  gibt es nur mehr 4 verschiedene Schwingungsklassen, wobei (Spalte 2) zum Beispiel die Klasse  $A_1$  alle Schwingungen der früheren Klassen  $A_{1g}$ ,  $B_{1u}$  sowie die symmetrischen Formen der nun aufgespaltenen entarteten Klassen  $E_g^+$  und  $E_u^-$  in sich vereinigt. Werden die zwei gestörten H'-Atome durch X substituiert (Spalte 3), dann bleibt zwar die Symmetrie aufrecht, aber es müssen je zwei  $\nu(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{CH})$ ,  $\gamma(\text{CH})$ -Schwingungen in Ketten-schwingungen übergehen. Da zur Vermeidung von Überkreuzung gleichrassiger Frequenzen die in jeder Klasse jeweils tiefsten CH-Frequenzen verschwinden, läßt sich angeben, welche CH-Frequenzen im Meta-Derivat zu erwarten sind. Beim weiteren Übergang zum Radikal  $\text{C}_6\text{H}_4$  (nicht in der Tabelle enthalten) bleibt die Symmetrie aufrecht, jedoch müssen nun je 2  $\Gamma(\text{X})$ ,  $\Delta(\text{X})$ ,  $\omega(\text{X})$ -Frequenzen Null werden. Diesbezüglich ergibt sich also:



Im Radikalspektrum fehlen also (gegenüber Benzol) die Frequenzen  $\gamma_5$ ,  $\gamma_6$ ,  $\delta_5$ ,  $\delta_6$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ . Ob man bei den tiefen Ketten-schwingungen, bei denen der Substituent durch seine Mitbewegung maßgeblichen Einfluß auf den Frequenzgang nimmt, noch zwischen Dehnungs- $(\omega)$  und Biegungs- $(\Delta)$ -Schwingungen unterscheiden darf und soll, bleibe dahingestellt.

In Fig. 1 ist der spektrale Übergang für symmetrisch substituierte Meta-Derivate zeichnerisch dargestellt; bezüglich

der hierfür maßgeblichen Grundsätze vergleiche man die Mitteilungen XIII und XVI. Das Verständnis für diese Abbildung wird wesentlich erleichtert, wenn man sich die Übergänge für jede Klasse gesondert, etwa nach folgendem für die Klassen  $A_1$  und  $B_1$  (ebene Schwingungen) angelegten Schema überlegt.

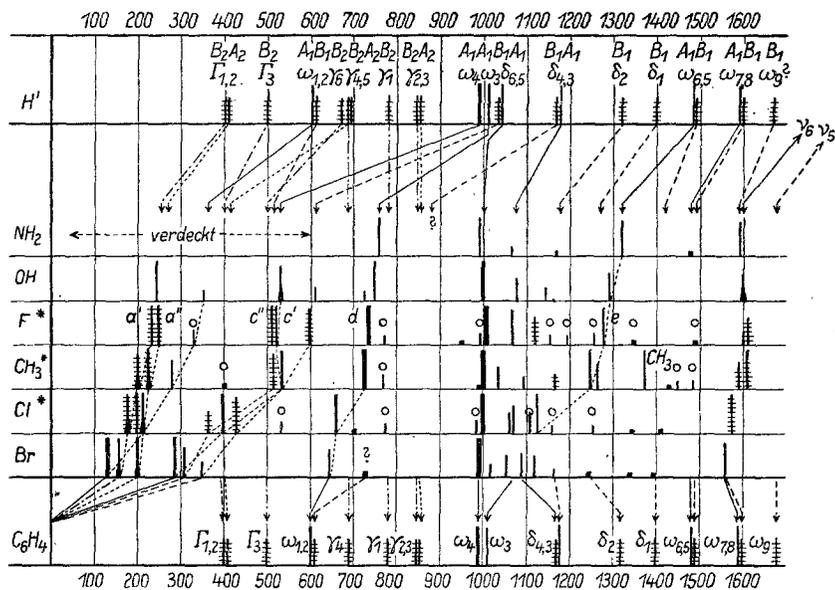


Fig. 1. Der spektrale Übergang Benzol  $C_6H_4H_2 \rightarrow$  Metaderivat  $C_6H_4X'' \rightarrow$  Benzolradikal  $C_6H_4$ . Für mit \* bezeichnete Substanzen liegen  $q$ -Messungen vor. Quergestrichelte Ramanlinien wurden depolarisiert beobachtet, bei mit  $\circ$  bezeichneten Linien fehlt die  $q$ -Angabe. Übergänge, die zu Linien der Klasse  $A_1, B_1, A_2, B_2$  gehören, sind ausgezogen, strichliert, punktiert, strichpunktliert.

|              |   |            |            |            |            |            |            |            |         |
|--------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------|
|              |   | $\omega_1$ | $\omega_4$ | $\omega_3$ | $\delta_5$ | $\delta_3$ | $\omega_6$ | $\omega_7$ | $\nu_6$ |
| $C_6H_4H_2'$ | 0 | 606        | 992        | 1009       | 1037       | 1176       | [1485]     | 1595       | 3047    |
| $C_6H_4X_2$  |   | c'         | d          |            | e          |            |            |            |         |
| $C_6H_4$     | 0 | 606        | 992        | 1009       | -          | 1176       | [1485]     | 1595       |         |

Klasse  $A_1$

Grundsätzliche Schwierigkeiten bei der Übertragung dieses Schemas auf die tatsächlichen Verhältnisse der meta-Spektren bestehen nicht; doch sind immerhin einige Besonderheiten anzumerken:

1. Daß es sich bei dem in Fig. 1 von links aus gerechnet dritten Linienzug (zwischen den Paaren  $a' + a''$  und  $c' + c''$ ) bzw.

bei den Linien in Kästchen 3 von Tabelle 3 der vorangehenden Abhandlung um polarisierte Linien handeln muß, ergibt sich zwar nicht aus den hier gestörten  $\rho$ -Messungen, jedoch mit einiger Wahrscheinlichkeit aus dem Vergleich mit dem 1, 3, 5-Derivat (vgl. w. u.)

2. Die Rückläufigkeit des Linienzuges  $c'$  beim Übergang vom Fluor- zum Methylderivat, die sich ähnlich auch beim Übergang von Fluortoluol zum Xylol (Fig. 2) wiederfindet, läßt sich vielleicht mit dem Umstand in Zusammenhang bringen, daß im Xylol an dieser Stelle offenbar eine zufällige Entartung eintritt und eine der beiden Linien,  $c$  oder  $c'$ , doppelt zu zählen ist: In Xylol ist  $c''$  wohl sicher depolarisiert, wie zwar nicht aus dem für  $c' + c''$  gemeinsam gemessenen  $\rho$ -Wert, wohl aber aus den subjektiv geschätzten Intensitätsverhältnissen hervorgeht. Da gleichrassige Schwingungen nicht frequenzgleich werden, kann es nur  $c'$  sein, mit dem die dritte, zur Klasse B, gehörige Schwingung entarten kann, was eine Schwerpunkts-Verlagerung von  $c'$  zur Folge haben könnte. — Auch in  $C_6H_4F_2$  und  $F \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  wurde  $\rho$  nur für die Summe  $c' + c''$  bestimmt; wenn man aber vom geschätzten Intensitätsverhältnis der beiden Linien sowie von der Forderung ausgeht, daß  $\rho(c')$  so wie in Dichlorbenzol und Chlortoluol ungefähr den Wert 0,25 haben sollte, kann man leicht ausrechnen, daß es sich bei  $\rho(c' + c'')$  der Fluorderivate um die Überlagerung einer polarisierten Linie mit  $\rho(c') \sim 0,25$  und einer depolarisierten mit  $\rho(c'') \sim 6/7$  handelt.

3. Die Frequenzwerte  $\omega \sim 1000$  für Fluor- und Amino-Derivate fügen sich nicht dem erwarteten Frequenzgang und zeigen systematische Abweichungen; wie der folgende Vergleich mit den Methylderivaten zahlenmäßig erkennen läßt.

|   | X = NH <sub>2</sub> | X = F     | X = CH <sub>3</sub> |
|---|---------------------|-----------|---------------------|
| In C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · X                                      | 999 (12)            | 1010 (15) | 1004 (12)           |
| m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · X <sub>2</sub>                          | 993 (6)             | 1003 (12) | 999 (12)            |
| m-X · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub>                     | 991 (8)             | 1003 (15) | 999 (12)            |
| m-X · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · Cl                                  | 990 (10)            | 1002 (10) | 999 (12)            |
| 1, 3, 5 X · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 992 (12)            | fehlt     | 997 (15)            |
| Mittel  | 993,0               | 1004,5    | 999,6               |

Stets, im Einzel- sowie im Mittelwert, ist für  $X = \text{NH}_2$  der Frequenzwert zu tief, für  $X = \text{F}$  dagegen zu hoch; die Erklärung dieser offenbar konstitutiven Wirkung des Substituenten auf die Pulsations-Schwingung steht noch aus.

4. Im Frequenzgebiet zwischen 1000 und 1200, das ist jenes Gebiet, in welchem nach obigem Schema eine  $\delta_3$ - und eine  $\omega$ -Schwingung einander in der Schwingungsform ablösen sollten, ergeben sich Unklarheiten bezüglich der Zuordnung, die noch durch die Anwesenheit anscheinend überzähliger Linien verstärkt werden. Hierzu gehört die Verdopplung der Linien  $e$ , die für  $X = \text{CH}_3$  und  $\text{F}$  in Fig. 1 sowohl als in Fig. 2 zu bemerken ist. Vielleicht kommt dies daher, daß die in Benzol und Toluol bei 1320 angesetzte  $\text{CH}$ -Frequenz  $\delta_1$  in den  $m$ -Derivaten nach tieferen Werten, etwa 1270, rückt, so wie ein Tieferrücken auch für  $\delta_3$  einzutreten scheint.

5. Wie in allen bisher behandelten Derivatspektren ist auch hier die als „C:C“-Frequenz bezeichnete Doppellinie  $\omega_{7,8}$  sowie die stets fehlende „Doppelbindungslinie“  $\omega_9$  ein Gegenstand des Anstoßes. Verdopplung und  $\rho$ -Wert können wohl erst an Hand des ganzen erfaßbaren Zahlenmaterials erschöpfend besprochen werden.

Das Übergangs-Schema für die depolarisierten ebenen Schwingungen der Klasse  $B_1$  ist:

|                                   |   |            |            |            |            |            |            |            |            |              |
|-----------------------------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
|                                   |   | $\omega_2$ | $\delta_6$ | $\delta_4$ | $\delta_2$ | $\delta_1$ | $\omega_5$ | $\omega_8$ | $\omega_9$ | $\nu_5$      |
| $\text{C}_6\text{H}_4\text{H}'_2$ | 0 | 606        | 1037       | 1176       | [1320]     | [1400]     | [1485]     | 1595       | [1680]     | 3047         |
| $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$  |   |            |            |            |            |            |            |            |            |              |
| $\text{C}_6\text{H}_4$            | 0 | 606        | -          | 1176       | [1320]     | [1400]     | [1485]     | 1595       | [1680]     |              |
|                                   |   |            |            |            |            |            |            |            |            | Klasse $B_1$ |

Hier ist vor allem anzumerken, daß der Linienzug  $\delta_4 \rightarrow \omega_2$  im Ramanspektrum der symmetrisch oder „fast-symmetrisch“ (z. B.  $X = \text{CH}_3$  und  $Y = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}$ , vgl. Fig. 2) substituierten Meta-Derivate *fehlt*. Ein Grund für diese unbestreitbare Tatsache ist nicht aufzufinden. Auch in den 1, 3, 5-Derivaten fehlt jene Frequenz, die im Radikal zur entarteten Schwingung  $\omega_{1,2}$  führt, obwohl sie auch hier nicht verboten ist. Bei hinreichender Verschiedenheit von  $X$  und  $Y$  (z. B. in Chlortoluol, Chlorxylyl) scheint die Frequenz schwach Raman-aktiv zu werden.

Abschließend ist zu Fig. 1 zu sagen: Während die ebenen

Ketten- und CH-Deformationsschwingungen fast alle mehr oder weniger sicher zugeordnet werden können, fehlen wie üblich auch bei den Meta-Derivaten viele Frequenzen, die zu nichtebenen Schwingungen gehören: und zwar  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \gamma_4, \gamma_2, \gamma_3$ . Ultrarot-Messungen liefern zwar zusätzliche Frequenzen, doch ist die Deutung dieser Messungen bekanntlich so wenig sicher, daß eine wesentliche Hilfe von Seite dieser Beobachtung nicht erhalten werden kann.

B) Die meta-substituierten Toluole  $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  und die 5 substituierten Meta-Xylole  $X \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$ .

Zur Erweiterung der Zuordnungsgrundlagen wird in Fig. 2 der folgende spektrale Übergang ausgeführt. In Benzol ersetzt man zwei metaständige H-Atome durch immer schwerere Substituenten bis man zum Metaxylol gelangt. In diesem wird ein in Stellung 5 befindliches H-Atom durch im Gewicht zu-, in der Bindungsstärke abnehmende Substituenten ersetzt, bis man über die 1, 3, 5-X-Xylole zum Radikal  $C_6H_3(CH_3)_2$  kommt. In diesem wird eine  $CH_3$ -Gruppe durch schwerere und lockerer gebundene Atome ersetzt, bis über das Jodtoluol das Radikal  $C_6H_3 \cdot X$  erreicht wird, für dessen Spektrum jenes des Toluols abzüglich je zweier  $\gamma, \delta, \nu$ -Frequenzen als Ersatz dient. Bei diesem Übergang behalten die Systeme vom meta-gestörten Benzol angefangen die gleiche Symmetrie bis auf einerseits Mesitylen, das eine höhere, und andererseits Toluol, das wegen der Verlegung der Symmetrie-Elemente eine geänderte Symmetrie hat<sup>3</sup>.

In Tabelle 2 sind jene Symmetrie-Verhältnisse zusammengestellt, deren Kenntnis zusätzlich zu den Angaben von Tabelle 1 für die Durchführung dieses Überganges nötig ist. Im 1,3,5-gestörten Benzol  $C_6H_3H'_3$  (Spalte 2) gehen gegenüber Benzol selbst (Spalte 1) die sechszählige Drehachse  $C_6^z$ , ferner  $C_2^z$  und  $\sigma_v$  verloren, so daß die in Bezug auf nur diese Symmetrie-Elemente unterscheidbaren Klassen der Punktgruppe  $D_{6h}$  in der Punktgruppe  $D_{3h}$  ununterscheidbar werden. Ersetzt man weiter  $H'$  durch  $X$  (Spalte 3), dann gehen bei Erhaltung der Symmetrie je drei  $\gamma, \delta, \nu$ -CH-Schwingungen in Kettenschwingungen über. Macht

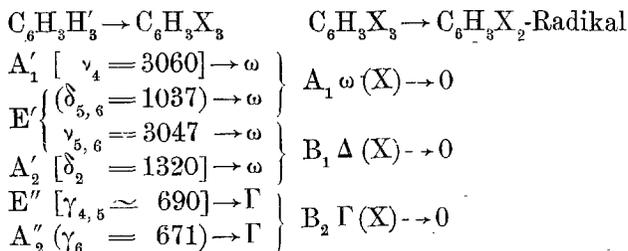
<sup>3</sup> In den 1,3- und 1,3,5-Derivaten liegt die zur Molekülebene senkrechte Symmetrie-Ebene um  $30^\circ$  verdreht gegen die entsprechende Symmetrieebene in Toluol, letztere enthält die Bindung CX, erstere nicht. Beim Übergang vom Jodtoluol zum Toluol bleibt als gemeinsames Symmetrieelement nur die Molekülebene erhalten.

man nun einen der Substituenten X immer schwerer und lockerer gebunden, dann gelangt man, unter Erniedrigung der Symmetrie von  $D_{3h}$  auf  $C_{2v}$  (Verlust der  $C_3^z$ -Achse) zum Radikal 1, 3- $C_6H_3X_2$ ,

Tabelle 2. *Symmetrie-Übergang Benzol  $\rightarrow$  1, 3, 5-Derivat  $\rightarrow$   $C_6H_3X_2$ -Radikal*

| $D_{6h}$ : $C_6H_6$  |   | $D_{3h}$ :<br>1, 3, 5- $C_6H_3H'_3$ | $D_{3h}$ :<br>1, 3, 5- $C_6H_3X_3$           | $C_{2v}$ :<br>1, 3- $C_6H_3X_2$                        |
|----------------------|---|-------------------------------------|--|--|
| $A_{1g}$<br>$B_{1u}$ | $\omega_4=992$ ; $\nu_5=3063$<br>[ $\omega_3=1009$ ; $\nu_4=3060$ ]   | $A'_1$ p, ia                        | $2\omega + \omega(X)$<br>$\nu=3063$          | $A_1$<br>$5\omega + 2\omega(X)$<br>$2\delta$<br>$2\nu$ |
| $E_g^+$<br>$E_u^-$   | $\omega_{1,2}=606$ ; $\omega_{7,8}=1595$ ;<br>$\delta_{3,4}=1176$ ; $\nu_{5,6}=3047$<br>( $\omega_{5,6}=1485$ , $\delta_{5,6}=1037$ ;<br>$\nu_{1,2}=3080$ ) |                                     |  |  |
| $A_{2g}$<br>$B_{2u}$ | $[\delta_1 \simeq 1400]$<br>[ $\omega_3 \simeq 1680?$ ; $\delta_2 \simeq 1320$ ]  | $A'_2$ , v, ia                      | $\omega + \omega(X)$<br>$\delta \simeq 1400$ |  |
| $A_{1u}$<br>$B_{1g}$ | —   | $A''_1$ , v, ia                     | —  | $A_2$ $\Gamma + \Gamma(X)$<br>$\Upsilon$               |
| $E_u^+$<br>$E_g^-$   | $[\Gamma_{1,2}=406$ ; $\gamma_{4,5} \simeq 690]$<br>$\gamma_{2,3}=850$  | $E''$ , dp, ia                      | $\Gamma + \Gamma(X)$<br>$\gamma=850$         | $B_3$ $2\Gamma + \Gamma(X)$<br>$2\gamma$               |
| $A_{2u}$<br>$B_{2g}$ | ( $\gamma_6=671$ )<br>[ $\Gamma_3 \simeq 500$ ; $\gamma_1 \simeq 780$ ]   |                                     |  |  |
|                      | 1   | 2                                   | 3  | 4  |

für das als Ersatz das Metaderivat verwendet wird. Wie sich aus der Abzählung der Schwingungen bzw. aus den Angaben von Tabelle 1 und 2 ergibt, sind damit folgende Veränderungen verbunden:



Von den vielen Einzelheiten, die bei der Betrachtung jedes der von oben nach unten verlaufenden Linienzuges der Fig. 2 zu entnehmen sind, können nur die hauptsächlichsten gesondert

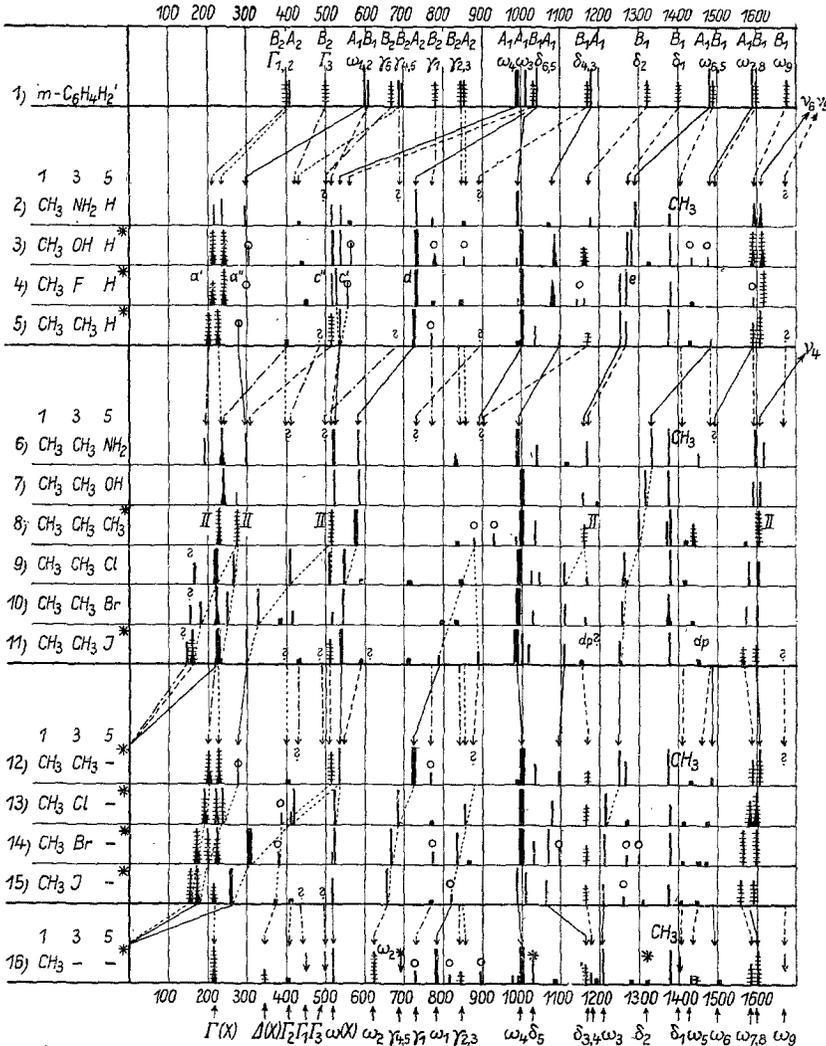


Fig. 2. Einschaltung der 1,3-Dimethyl-5-X-Derivate in den spektralen Übergang Benzol → meta-X-Toluol → Toluol-Radikal. Aus dem letzteren Spektrum sind die mit \* bezeichneten Linien  $\gamma_{4,5}$ ,  $\delta_5$  und  $\delta_3$ , die dem Radikal fehlen sollten, wegzudenken.

erörtert werden. Vor allem ist darauf zu achten, daß erstens im hochsymmetrischen Mesitylen Nr. 8, aber auch im quasi-symmetrischen Xylidin Nr. 6 und Xylenol Nr. 7 Linienverbot und Entartung eintritt (nach Tabelle 2 gehören alle depolarisierten

Linien zu zweifach (II) entarteten Schwingungen) und daß zweitens beim Übergang von 15 nach 16 nur zwischen ebenen und nicht-ebenen Schwingungen (*nicht* zwischen  $A_1$  und  $B_1$  bzw.  $A_2$  und  $B_2$ ) unterschieden werden kann. Die Folge für die ebenen Schwingungen ist, daß bei Störung der Symmetrie ( $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$ ) abgesehen von der Aufhebung des Linienverbotes die mit II bezeichneten Linien in polarisierte und depolarisierte aufspalten und daß beim Übergang  $15 \rightarrow 16$  polarisierte Linien in depolarisierte (und umgekehrt) übergehen können.

1. Im tiefen Frequenzbereich (unter  $500\text{ cm}^{-1}$ ) können im Mesitylen Nr. 8 die beiden depolarisierten Linien laut Tabelle 2, Spalte 3 nur zu den Klassen  $E'$  und  $E''$  gehören; da die  $\Gamma$ -Schwingung des Ringes nicht unter  $400\text{ cm}^{-1}$  (wegen des Überganges zum  $C_6H_3$ -Radikal) liegen darf, kann es sich nur um  $\Gamma(X)$ ,  $E''$  und  $\Delta(X)$ ,  $E'$  handeln. Aufspaltung und Aufhebung des Linienverbotes sollten somit z. B. in Nr. 9, 10, 11 zu 5 Linien unterhalb 300 führen. Überdeckung der Linien läßt jedoch maximal nur 4 verschiedene Frequenzen (Nr. 10) erkennen. Der Übergang von 1—16 läßt sich aber zwanglos herstellen, nur daß an der Stelle  $5 \rightarrow 6$  einmal eine schwache Rückläufigkeit in Kauf genommen werden muß; allerdings handelt es sich dabei um einen Aminokörper (Nr. 6), der ebenso wie an der gleichen Frequenzstelle in Nr. 2 und, wie weiter oben erwähnt, auch an anderen Frequenzstellen sich etwas abnormal verhält. Die Übergangslinien (punktirt und strichpunktirt für nicht-ebene, strichliert und voll ausgezogen für ebene Schwingungen) lassen die Zuordnung zu  $\Gamma$ - bzw.  $\Delta$ -Frequenzen erkennen.

2. In den meta-Derivaten war der Polarisationszustand der Xylol-Linien 277 (Kästchen 3 in Tabelle 3 der vorangehenden Abhandlung) und  $c'' = 515$  (Kästchen 4) nicht einwandfrei zu ermitteln und daher auch die Zuordnung unsicher. In Mesitylen ist die Linie 516 sicher depolarisiert und somit zweifach entartet. Sie spaltet in Jodxylol Nr. 11 in zwei Linien 298(6) und 510(3) auf, von denen erstere als p, letztere als dp bestimmt wurde. Wegen des Überganges  $11 \rightarrow 12$  folgt dann, daß in Xylol 277 polarisiert, 515 depolarisiert sein muß, erstere Linie also zur Klasse  $A_1$ , letztere zu  $B_1$  gehört, wodurch die in Fig. 1 und 2 gegebene Zuordnung nahegelegt wird.<sup>4</sup>

<sup>4</sup> Doch darf nicht unerwähnt bleiben, daß hier noch eine gewisse Unsicherheit herrscht; die der Xylol-Linie 277 entsprechenden Linien in den Spektren von 2,4- und 2,6-Dimethylpyridin wurden nämlich als depolarisiert gemessen!

3. Die in Mesitylen entartete  $\delta(\text{CH})$ -Frequenz 1160 spaltet in Nr. 9 bis 16 auf in zwei verschiedene  $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen, deren Übergang nach Nr. 12 bis 15 die dort (und in Fig. 1) vorgeschlagene Deutung der Linien um 1070 und 1150 zum mindesten sehr wahrscheinlich macht.

4. Auch in den substituierten Xylole mit der Symmetrie  $C_{2v}$  (kein Linienverbot) fehlt eine ganze Anzahl von Linien, darunter auch solche, die polarisiert und intensiv zu erwarten wären. Sieht man von den  $\Gamma$ -Ring- und  $\gamma(\text{CH})$ -Schwingungen, die erfahrungsgemäß nur sehr wenig Raman-aktiv sind, ab, so bleiben doch noch die folgenden Anomalien: Es fehlen zwei depolarisierte Kettenschwingungen die in Nr. 12 nach  $\sim 530$  bzw.  $\sim 860$  führen sollten; es fehlt (oder ist nur sehr schwach inaktiv) eine polarisierte Kettenschwingung, die in Nr. 12 in die starke Linie 724 einmünden sollte; und es fehlen, wie üblich, die Ringschwingungen  $\omega_{5,6}$  und  $\omega_9$ . Eine Erklärung für all dies kann derzeit nicht gegeben werden.

5. Wenn einerseits nach diesen Feststellungen erwartete Linien nicht gefunden werden, so sind andererseits Linien beobachtet worden, die keinen Platz und somit keine Deutung in dem hier verwendeten Übergangs-Schematismus finden. Da dieser letztere auf der richtigen Auslegung des Benzolspektrums beruht, könnte man vermuten, daß in dieser Hinsicht noch Fehler vorhanden sind. In Bezug auf die beobachtbaren Benzolschwingungen sind nun Deutungsfehler sehr unwahrscheinlich; dazu ist ihre Zuordnung zu vielseitig gestützt. Wohl aber könnte die Lage der „unbeobachtbaren“ Schwingungen unrichtig angesetzt sein, obwohl dabei gleichfalls (vgl. Mitteilung XVI) verschiedene Erfahrungen herangezogen wurden. Sieht man zunächst von den  $\Gamma$ -Ring- und den  $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen ab, so handelt es sich, wie aus den eckig geklammerten Angaben in Tabelle 1 und 2 hervorgeht, nur um die Lage von  $\gamma_1, \gamma_{4,5}, \omega_3, \omega_9, \delta_1, \delta_2$ , wobei aber aus verschiedenen Gründen auch  $\omega_3 = 1009$  als hinreichend gesichert angesehen werden kann. Wohl könnte eine geänderte Annahme für  $\delta_1$  oder  $\delta_2$  Aufklärung für die im Frequenzgebiet 1000 bis 1100 beobachteten *überzähligen* Linien bringen. Das *Fehlen* der oben erwähnten Linienzüge scheint aber nicht auf diese Fehlerquelle zurückführbar zu sein.

Wir hoffen, in absehbarer Zeit weiteres systematisch gesammeltes Beobachtungsmaterial über Ortho-Derivate und vielleicht auch Ergänzungsmessungen zu den Triderivaten vorlegen zu können.

Wir haben der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten zu danken.

### Anhang.

#### 1. Mesitylen. 1, 3, 5 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Es liegen Beobachtungen vor von VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM<sup>5</sup> (V. Bh., einschließlich ungefähren Angaben über die Polarisations-Verhältnisse), KOHLRAUSCH-PONGRATZ<sup>6</sup> (K. P.) und DUPONT-DULOU<sup>7</sup> (D. D.); die letztgenannten Angaben sind durch unrichtige Zuordnung etwas entstellt; die dort angegebenen Raman-

Tabelle 3. *Mesitylen.*

| Nr. | V. Bh.           | K. P.      | D. D.     | H. K.                               |
|-----|------------------|------------|-----------|-------------------------------------|
| 1   | 233 (1, 0'9)     | 229 (10)   | 231 (6)   | 224 (7sb, 0'81), ± e                |
| 2   | 275 (0, 0'9)     | 276 (6)    | 276 (4)   | 275 (6d, 0'85), i, ± e              |
| 3   | 519 (3, 0'9)     | 514 (8)    | 517 (8)   | 517 (8d, 0'82), k, i, g, f, ± e     |
| 4   | 578 (6, 0'2)     | 575 (10)   | 577 (12)  | 579 (15s, 0'10), k, i, g, ± e       |
| 5   | 847 (0, 0'9)     | —          | —         | 836 (0) k, e                        |
| 6   | —                | 874 (1)    | 880 (1)   | 879 (1/2 b, dp?), k, e              |
| 7   | —                | 930 (2)    | 929 (1)   | 930 (1/2) k, e                      |
| 8   | 976 (0, 0'5)     | —          | —         | 988 (1/2) k, e                      |
| 9   | 998 (8, 0'1)     | 996 (10)   | 1000 (10) | 997 (15s, 0'10), k, i, g, f, e      |
| 10  | 1033 (0, 0'3)    | 1033 (4)   | 1040 (3)  | 1038 (3, 0'17), k, i, e             |
| 11  | 1155 (? 0'9)     | 1162 (2)   | 1166 (1)  | 1164 (3, 0'82), k, f, e             |
| 12  | 1301 (3, 0'3)    | 1297 (6)   | 1302 (8)  | 1299 (7s, 0'15), k, i, g, f, e      |
| 13  | } 1380 (3, 0'6)  | 1376 (7)   | 1382 (8)  | 1373 (3) k, e                       |
| 14  |                  |            |           | 1378 (7) 0'50, k, e                 |
| 15  | —                | —          | —         | 1418 (00) k, e                      |
| 16  | —                | 1438 (3sb) | —         | 1442 (2b, 0'96), k, e               |
| 17  | —                | —          | —         | 1573 (0) k, e                       |
| 18  | 1611 (1, 0'9)    | 1604 (6)   | 1611 (6)  | 1606 (6, 0'81), k, f, e             |
| 19  | —                | 1665 (1/4) | —         | 1666 (1/2) e                        |
| 20  | 2730 (0)         | 2724 (0)   | —         | 2729 (2) k                          |
| 21  | 2867 (2b, 0'3)   | 2861 (3b)  | —         | 2865 (5sb, 0'29), k, e              |
| 22  | 2917 (7b, 0'3)   | 2915 (8b)  | —         | 2916 (10sb, 0'22), p, q, o, k, i, e |
| 23  | —                | —          | —         | 2945 (2b) k, e                      |
| 24  | } 3015 (2b, 0'4) | 3008 (5sb) | —         | 3004 (6b) p, o, k, e                |
| 25  |                  |            |           | 3016 (5b) 0'58, o, k, e             |
| 26  |                  |            |           | 3069 (0) —                          |

<sup>5</sup> S. VENKATESWARAN U. S. BHAGAVANTAM Proc. Roy. Soc. London 128 (1930) 252; S. VENKATESWARAN, Philos. Mag. 15 (1933) 263.

<sup>6</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH U. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 65 (1934) 6; S.-B. Akad. Wiss. Wien 143 (1934) 6; S.-B. Akad. Wiss. Wien 143 (1934) 358.

<sup>7</sup> G. DUPONT U. R. DULOU, Bull. Soc. chim. France 3 (1936) 1639.

Tabelle 4. *Polarisationsmessungen an Mesitylen.*

| Nr. | $\Delta\nu$ | $i_\pi$          | $i_\sigma$       | Mittelwerte |      | Einzelmessungen |     |             |     |
|-----|-------------|------------------|------------------|-------------|------|-----------------|-----|-------------|-----|
|     |             |                  |                  | e           | J    | P 601, t=64     |     | P 602, t=72 |     |
|     |             |                  |                  |             |      | e               | J   | e           | J   |
| 1   | 277 (7sb)   | 6                | 5                | 0'81        | 79*  | 0'76            | 79* | 0'90        | 79* |
| 2   | 275 (6)     | 2 <sup>1/2</sup> | 2                | 0'85        | 29   | 0'87            | 29  | 0'82        | 28  |
| 3   | 516 (8)     | 5 <sup>1/2</sup> | 5                | 0'82        | 36   | 0'83            | 37  | 0'79        | 34  |
| 4   | 577 (15)    | 12               | 0                | 0'10        | 79   | 0'11            | 72  | 0'08        | 85  |
| 5   | 879 (1/2)   | 0                | 00               | dp?         | —    | —               | —   | —           | —   |
| 9   | 997 (15)    | 13               | 3                | 0'10        | 62   | 0'11            | 60  | 0'07        | 63  |
| 10  | 1035 (3)    | 3                | 0                | 0'17        | 17   | 0'16            | 22  | 0'20        | 12  |
| 11  | 1160 (2)    | 1/2              | 0                | 0'82        | 5    | 0'76            | 6   | 0'95        | 4   |
| 12  | 1299 (7)    | 8                | 0                | 0'15        | 22   | 0'15            | 21  | 0'14        | 23  |
| 13  | 1373 (3)    | 8                | 5                | 0'50        | 31   | 0'52            | 29  | 0'45        | 33  |
| 14  | 1378 (7)    |                  |                  |             |      |                 |     |             |     |
| 16  | 1438 (2b)   | 1/2 d            | 1/2 d            | 0'96        | 12   | 0'98            | 11  | 0'89        | 12  |
| 18  | 1607 (6)    | 5                | 4 <sup>1/2</sup> | 0'81        | 15   | 0'84            | 18  | 0'74        | 12  |
| 21  | 2863 (5 b)  | 3 <sup>1/2</sup> | —                | [0'29]      | [35] | [0'24           | 35] | [0'39       | 35] |
| 22  | 2915 (10b)  | 6                | 0                | 0'22        | 73   | 0'23            | 69  | 0'21        | 77  |
| 24  | 3004 (6b)   | 1 <sup>1/2</sup> | 0                | 0'58        | 30   | 0'54            | 30  | 0'65        | 30  |
| 25  | 3016 (5b)   |                  |                  |             |      |                 |     |             |     |

Tabelle 5. *1, 3-Dimethyl-5-Jodbenzol.*

| Nr. | $\Delta\nu$ | $i_\pi$          | $i_\sigma$       | Mittelwerte |       | Einzelmessungen |     |             |     |
|-----|-------------|------------------|------------------|-------------|-------|-----------------|-----|-------------|-----|
|     |             |                  |                  | e           | J     | P 671, t=83     |     | P 672, t=76 |     |
|     |             |                  |                  |             |       | e               | J   | e           | J   |
| 1   | 158 (7)     | 4b               | 3b               | [0'65]      | [ 55] | [0'66           | 51] | [0'64       | 60] |
| 2   | 224 (15b)   | 6 <sup>1/2</sup> | 3 <sup>1/2</sup> | 0'45        | 167   | 0'48            | 148 | 0'42        | 186 |
| 3   | 289 (6)     | 3                | 0                | 0'49        | 40    | 0'45            | 36  | 0'53        | 43  |
| 4   | 428 (0)     | —                | —                | —           | —     | —               | —   | —           | —   |
| 5   | 510 (3)     | 1 <sup>1/2</sup> | 1 <sup>1/2</sup> | 0'90        | 21    | 0'98            | 21  | 0'82        | 21  |
| 6   | 540 (9)     | 4 <sup>1/2</sup> | 0                | 0'26        | 45    | 0'29            | 44  | 0'24        | 45  |
| 7   | 712 (0)     | 0                | 0                | dp?         | —     | —               | —   | —           | —   |
| 8   | 787 (1/2)   | —                | —                | —           | —     | —               | —   | —           | —   |
| 9   | 888 (1)     | 0                | 0                | dp?         | —     | —               | —   | —           | —   |
| 10  | 985 (10)    | 7                | 1                | 0'17        | 73    | 0'16            | 73  | 0'18        | 72  |
| 11  | 1000 (4)    | 4                | 0                | —           | —     | —               | —   | —           | —   |
| 12  | 1017 (2)    |                  |                  |             |       |                 |     |             |     |
| 13  | 1107 (2)    | 3/4              | 2/4              | p           | —     | p               | —   | p           | —   |
| 14  | 1151 (0)    | —                | —                | —           | —     | —               | —   | —           | —   |
| 15  | 1249 (3)    | 3 <sup>1/2</sup> | 0                | 0'42        | 18    | 0'45            | 21  | 0'39        | 15  |
| 16  | 1376 (4)    | 3 <sup>1/2</sup> | 2                | 0'64        | 21    | 0'70            | 24  | 0'58        | 19  |
| 17  | 1452 (0)    | 1/2              | 1/2              | dp?         | —     | —               | —   | —           | —   |
| 18  | 1566 (2b)   | 3d               | 2d               | 0'85        | 18    | 0'99            | 21  | 0'72        | 15  |
| 19  | 1599 (2)    | 3d               | 2d               | 0'84        | 20    | 0'84            | 20  | (1'27       | 18) |
| 20  | 2916 (4)    | 3                | 1/2              | 0'36        | 51    | p               | —   | 0'36        | 51  |
| 21  | 3050 (3)    | 3/2              | 3/4              | 0'57        | 36    | 0'61            | 40  | 0'53        | 32  |

frequenzen 145 (1) und 939(1) gehören zu einem Hg-Trabanten bzw. zu Hgf-998. Die eigenen Neummessungen wurden mit großer Dispersion vorgenommen (A 109a, m. F.,  $t=43$ ; A 110, m. F.,  $t=52$ ; A 111, o. F.,  $t=37$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n=77$ ; ihre Ergebnisse sind in Tabelle 3 denen der früheren Beobachter gegenübergestellt. Die neu gefundenen Aufspaltungen  $1380=1373+1378$ ,  $3015=3004+3016$  sind gesichert; ebenso die neuen Linien Nr. 15, 17, 23. Die Einzelergebnisse der Polarisationsmessungen sind in Tabelle 4 angeführt; die Aufnahme auf Pl. 602 ergab aus unbekanntem Grunde systematisch zu niedere  $\rho$ -Werte; sie wurden mit 1.19 multipliziert, bei der Mittelbildung aber nur mit halbem Gewicht eingesetzt. Die  $\rho$ -Angabe für Linie Nr. 3 wurde mit Rücksicht auf die Überdeckung mit der polarisierten Linie Hgf — 577 korrigiert.

2. *1, 3-Dimethyl-5-Jodbenzol.*  $(\text{H}_3\text{C})_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}$ .

Polarisationsmessungen in Tabelle 5.