

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 143: Benzolderivate XIX. (Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$)

Von

E. HERZ, L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH

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

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

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. 4. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 5. 1943)

Die Analyse der Ramanspektren monosubstituierter Benzole $C_6H_5 \cdot X$ mit „einfachem“ Substituenten X

(X = NH_2 , OH, F, CH_3 , Cl, SH, Br, J)

wurde in der 16. Mitteilung dieser Reihe von KOHLRAUSCH-WITTEK¹ durchgeführt. Für komplexe Substituenten findet man eine eingehende Analyse für den Fall des Nitrobenzols mit X = NO_2 in der Arbeit von WITTEK² und Ansätze zur Analyse der Spektren von benzoesaurem Äthyl mit X = $CO \cdot OC_2H_5$ bzw. Benzoylchlorid mit X = $CO \cdot Cl$ bzw. Acetophenon mit X = $CO \cdot CH_3$ in den gleichfalls aus unserem Institut stammenden Arbeiten von KOHLRAUSCH-STOCKMAIR³ bzw. KOHLRAUSCH-PONGRATZ-STOCKMAIR⁴ und PENDL-RADINGER⁵ bzw. KAHOVEC-WAGNER⁶.

Um die Grundlagen für das Verständnis der demnächst zu behandelnden Spektren der kernsubstituierten Benzoesäuren und der Methylester zu schaffen, wird in der vorliegenden Mitteilung der Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ eingehend untersucht. Das zugehörige experimentelle Material wurde zu diesem Zweck durch Neuaufnahmen an Benzoylfluorid und Benzoyljodid, durch Aufnahmen mit großer Dispersion und durch Polarisationsmessungen an $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$, mit $Y = H, CH_3, OCH_3, F, Cl, Br$ und durch Kristall-

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH u. H. WITTEK, S.-B. Akad. Wiss. Wien II b, **150** (1941) 75; Mh. Chem. **74** (1941) 1.

² H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) **52** (1942) 315.

³ K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, S.-B. Akad. Wiss. Wien II b, **144** (1935) 448; Mh. Chem. **66** (1935) 316.

⁴ K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ u. W. STOCKMAIR, S.-B. Akad. Wiss. Wien II b, **144** (1935) 678; Mh. Chem. **67** (1935) 104.

⁵ E. PENDL u. G. RADINGER, S.-B. Akad. Wiss. Wien II b, **148** (1939) 76; Mh. Chem. **72** (1939) 378.

⁶ L. KAHOVEC u. J. WAGNER, Proc. Indian Acad. Sci. **8** (1938) 323.

pulveraufnahmen an Benzoesäure und Benzamid wesentlich erweitert. Die Ergebnisse sind zahlenmäßig im Anhang, zeichnerisch in Fig. 1 zusammengestellt.

Wir haben der I. G. Farbenindustrie, die uns dank der Vermittlung des Herrn Direktor Dr. O. BAYER Flußsäureätherat überließ, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die unsere Arbeiten weitgehend unterstützt, den Dank auszusprechen.

Diskussion der Ergebnisse.

1) Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot H$.

Die Analyse der Spektren der Stoffe $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ erfolgt in der üblichen Art durch Ausführung des bei zunehmendem Gewicht und abnehmender Festigkeit der Bindung $C \cdot Y$ sich einstellenden spektralen Überganges zum Radikal $C_6H_5 \cdot CO$, für dessen Spektrum das des Benzaldehyds (mit $Y=H$) nach Eliminierung der CH -Frequenzen seiner Methingruppe verwendet wird. Da die Analyse in einer Zurückführung der komplizierteren Spektren von $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ auf das einfachere Spektrum von $C_6H_5 \cdot CO$ besteht, muß die Deutung des letzteren allem andern vorangehen. Später dienen dann die Spektren der Stoffe $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ ihrerseits als Radikalspektren bei der Analyse der komplizierteren Fälle $Z \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Y$.

Benzaldehyd hat bestenfalls nur mehr die Molekülebene σ_y als Symmetrieebene, gehört somit zur Punktgruppe C_s . Die Abzählung ergibt die folgende Verteilung der Schwingungsformen auf die zwei Symmetrieklassen:

	C_6H_5		$C \cdot CO \cdot H$	
	Kette	CH	Kette	CH
A' s p a	ω_1 bis ω_9	$5\delta, 5\nu$	$\omega', \omega'', \Delta', \Delta'$	δ, ν
A'' as dp a	Γ_1 bis Γ_3	5γ	Γ', Γ''	γ

Drei der zu den Kettenschwingungen $\omega', \omega'', \Delta', \Delta'', \Gamma', \Gamma''$ der Seitenkette $C \cdot CO$ gehörigen Frequenzen treten als $\Gamma'(CX)$, $\omega_{10}(CX)$, $\omega_{11}(CX)$ auch in $C_6H_5 \cdot X$ mit einheitlichem Substituenten X (z. B. $X=Cl$) auf. Ferner sind ω'' als $C:O$ -Frequenz 1698, $\delta(CH)=1389$ und $\nu(CH)=2735$ als bekannte Methinfrequenzen der Aldehydgruppe sofort zu agnoszieren. Die überwiegende Zahl der restlichen Frequenzen läßt sich durch Vergleich mit einem passenden Beispiel der bereits analysierten Monobenzole mit Sicherheit den Ketten- und CH -Schwingungen des Phenylrestes zuordnen. Tabelle 1 zeigt diesen Vergleich zwischen Chlorbenzol

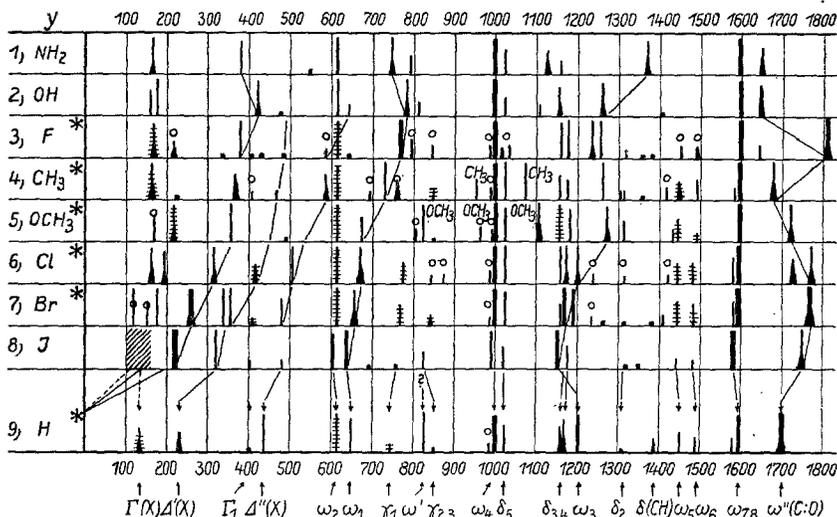
und Benzaldehyd. Im wesentlichen ist es nur die Zuordnung von ω_1 und ω' , die Schwierigkeiten bereitet; das liegt wahrscheinlich daran, daß es sich um benachbarte gleichrassige Schwingungen handelt, die beide ungefähr gleichviel vom Charakter ω_1 und ω' besitzen und die daher schwer unterscheidbar sind. Möglicherweise wäre die Vertauschung der Zuordnung, wenn eine solche in diesem Fall überhaupt Sinn hat, am Platz. Man beachte, daß trotz der Symmetrie-Erniedrigung, die beim Übergang vom Chlorbenzol (C_{2v}) zum Benzaldehyd (C_s) eintritt, die Kettenschwingung ω_2 (Nr. 7) des Ringes depolarisiert bleibt; nicht aber ω_5 (Nr. 22) und $\omega_{7,8}$ (Nr. 24/25). Bei ω_5 mag Fehlmessung vorliegen (vergl.

Tabelle 1. Deutung und Vergleich der Schwingungsspektren von Chlorbenzol und Benzaldehyd.

Nr.	Zuordnung	$C_6H_5 \cdot Cl$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot H$
1	$\Gamma'(X)$	196 (8b, 0'66)	133 (3sb, 0'71)
2	$\omega_{10}; \Delta'(X)$	297 (3b, 0'72)	231 (2sb, dp?)
3	Γ_2	verdeckt	400 (0, dp?)
4	$\omega_{11}; \Delta''(X)$	418 (8b, 0'28)	437 (5, 0'40)
5	Γ_1	467 [0]	verdeckt
6	Γ_3	[~ 500]	?
7	ω_2	616 (6, 0'74)	614 (6s, 0'80)
8	$\gamma_{4,5}$	(690)	?
9	ω_1	702 (10, 0'21)	649 (4, 0'54)
10	γ_1	741 (1b)	744 ($1/2$, dp?)
11	$\omega'(X)$	—	828 (5, 0'14)
12	$\gamma_{2,3}$	832 (2)	852 (00)
13	?	987 (1)	989 ($1/2$)
14	ω_4	1002 (15, 0'05)	1000 (14s, 0'08)
15	δ_5	1024 (12, p)	1022 (3, p)
16	ω_3	1083 (7b, 0'10)	1204 (8, 0'25)
17	$\delta_4(dp)$	1153 (3)	1160 (3b)
18	$\delta_3(p)$	1174 (1) 0'50	1166 (4b) 0'36
19	$\delta_2(dp)$	1322 ($1/2$)	1311 (00)
20	$\delta_1(dp)$	1372 (0)	verdeckt
21	$\delta(CH)$	—	1389 (1b, 0'32)
22	$\omega_5(dp)$	1443 (1)	1453 (2, 0'33?)
23	$\omega_6(p)$	1479 (1)	1489 (1, 0'49)
24	} $\omega_{7,8}$	1563 (1)	1583 (1)
25		1583 (7) 0'68	1595 (12) 0'44
26	($\omega'' C:O$)	—	1698 (10b, 0'26)
27	$\nu(CH)$	—	2735 (1a)
28	ν	3059 (10, 0'31)	3065 (4b, 0'57)

den Anhang); über $\omega_{7,8}$ wird weiter unten (Abschnitt 4b) noch gesprochen werden⁷.

2) Der spektrale Übergang $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y \rightarrow C_6H_5 \cdot CO$ -Radikal.



Figur 1. Der spektrale Übergang $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y \rightarrow C_6H_5 \cdot CO$ -Radikal. Für mit * bezeichnete Substanzen liegen Polarisationsmessungen vor; quergestrichelte Linien wurden depolarisiert gemessen, für sehr schwache oder mit \circ gekennzeichnete schwache Linien konnte ρ nicht bestimmt werden. Im Radikalspektrum ist die $\delta(CH)$ -Linie bei 1390 wegzudenken, da im Radikal die CH -Bindung der $CO \cdot H$ -Gruppe fehlt.

Wenn im allgemeinen der in Fig. 1 dargestellte spektrale Übergang zwanglos durchgeführt und so die Zusammengehörigkeit der Frequenzen in den einzelnen Spektren ziemlich zweifelsfrei festgestellt werden kann, so muß doch auf gewisse Einzelheiten, die Schwierigkeiten bereiten, verwiesen werden:

a) Bei *Benzamid* Nr. 1 besteht die Unklarheit, ob man so wie in Fig. 1 das Spektrum des geschmolzenen Stoffes oder jenes des kristallisierten Stoffes zu verwenden hat: beide unterscheiden sich überraschend stark voneinander (vgl. Anhang).

b) In den drei obersten Spektren fügen sich die Linien um 800 cm^{-1} nicht dem allgemeinen Gang.

⁷ In der analogen Tabelle 1 in H. WITTEKS² Arbeit ist ein sinnstörender Schreibfehler unterlaufen: Die drittniederste polarisierte Linie in den Spektren von $C_6H_5 \cdot Cl$ und $C_6H_5 \cdot NO_2$ gehört natürlich nicht zu einer Γ_2 -Schwingung der Klasse A_2 sondern zu ω_{11} der Klasse A_1 ; die ein wenig tiefer zu erwartende Γ_2 -Frequenz blieb unbeobachtet.

c) In Benzoylfluorid Nr. 3 ist die Verdopplung der zu ω_3 gehörigen Linie (1239+1257) nicht verständlich, ebensowenig wie das Linienpaar 1016+1035.

d) In Acetophenon Nr. 4 gehören die Linien 954 und 1074 offenbar zur Methylgruppe in $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; sie treten, wie die folgenden Zahlen dartun, auch in para-substituierten (andere wurden noch nicht untersucht) Acetophenonen $^6\text{Z}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ unter Wahrung der Frequenzhöhe auf:

Z=H	NH ₂	OH	CH ₃	OCH ₃	Cl	Br
954 (2)	961 (4)	960 (4)	956 (2)	957 (8)	956 (5)	958 (2)
1074 (6b)	1069 (8)	1074 (7b)	1071 (6)	1078 (10)	1071 (8)	1068 (8)

e) Im benzoesauren Methyl Nr. 5 passen die Linien 825 (8, p), 966 (1), 1112 (3, p) gleichfalls nicht zum Frequenzgang und sind offenbar als innere Schwingungen der $\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ Gruppe zu deuten. Im kernsubstituierten benzoesauren Methyl sind bei o- und p-Stellung in der Tat die stärkeren dieser Linien bei 830 und 1100 fast stets vorhanden, während bei m-Stellung die Verhältnisse weniger klar sind.

f) Im Benzoylbromid kann das Linienpaar 340(6)+355(5) als eine durch *Fermi*-Resonanz von 347 mit $2\cdot 173$ entstandene Aufspaltung gedeutet werden. Im Frequenzgebiet um 1170 werden die Verhältnisse unübersichtlich wegen der Resonanzabstoßung der beiden nahe gleichfrequenten und gleichrassigen Schwingungen ω_3 und δ_3 . (In der Reihe $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{X}$ tritt dasselbe für $\text{X}=\text{F}$ ein; vgl. KOHLBAUSCH-WITTEK¹.)

g) Im Benzoyljodid konnte die breite, im Frequenzgebiet 100—160 cm^{-1} auftretende Plattenschwärzung (Überlagerung von 3 Ramanlinien und 2 Hg-Trabanten) nicht aufgelöst werden, zumal nur mit normaler Dispersion und vergrößerter Spaltbreite gearbeitet werden konnte. Im hohen Frequenzgebiet wird δ_3 von ω_3 überdeckt; δ_3 gehört im Falle der Symmetrie C_{2v} (z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{X}$) zur Klasse B_1 , ω_3 zur Klasse A_1 , weshalb zufällige Entartung zulässig wäre.

h) In allen Stoffen, die mit großer Dispersion spektroskopiert werden konnten, wurden ebenso wie in den Monoderivaten $^2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{X}$ mit $\text{X}=\text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{SH}, \text{Br}, \text{J}$ neben $\omega_4 \sim 1000$ Trabanten bei ~ 990 gefunden. Im Durchschnitt beträgt der Abstand beider Linien voneinander in den „einfachen“ Monobenzolen 2 11, bei den hier untersuchten Stoffen 12, bei Benzol selbst 8.4 cm^{-1} , während im letzteren Fall der Abstand

$6\cdot3\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten wäre, wenn der Trabant als zum isotopen Molekül $\text{C}_6^{12}\text{C}^{13}\text{H}_6$ gehörig angesehen wird (vgl. die Diskussion bei KOHLRAUSCH-WITTEK)¹. Koppelung dieser Schwingung ω_4 des isotopen Moleküles mit einer gleichrassigen anderen (z. B. mit ω_3 in Benzol) kann durch Resonanzabstoßung den erwarteten Abstand verändern; im Falle der Monoderivate, bei denen ω_3 wesentlich höher liegt als in Benzol, ist keine Möglichkeit für einen solchen zusätzlichen Einfluß ersichtlich. Daher dürfte obiger Trabant nicht ohneweiters als Isotopenfrequenz erklärbar sein.

i) Die im Benzaldehyd Nr. 9 bei 828 gelegene und in Tab. 1 als ω' (X) gedeutete Linie hat anscheinend kein Analogon in den Spektren Nr. 1 bis Nr. 8. Auch in den kernsubstituierten Benzaldehyden $\text{Z}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{H}$ findet sie sich mit vergleichbarer Intensität nur bei p-Substitution, während sie bei o-Substitution nur schwach auftritt und bei den meta-Derivaten fehlt. Es scheint schwierig zu sein, ein Verständnis für dieses Verhalten zu gewinnen.

3) Die Polarisationsverhältnisse.

Macht man die übliche Annahme, daß ähnlichen Schwingungsformen auch ähnliche Depolarisationsfaktoren zukommen, dann kann man die in Fig. 1 getroffene Zuordnung auch an den ρ -Werten einer ungefähren Kontrolle unterwerfen. Dies geschieht unter Fortlassung des in bezug auf ρ ungesicherten tiefen Frequenzbereiches ($\omega < 200$) in Tabelle 2.

Die Numerierung bzw. die Bezeichnung der einzelnen Kästchen in Tab. 2 entspricht jener von Tab. 1; neben der Frequenz ist in Klammern die subjektiv geschätzte Intensität, hierauf die auf der Polarisationsaufnahme gemessene Intensität $i_\pi + i_\sigma = J$ und dann $\rho = i_\sigma/i_\pi$ angegeben. Das Ringzeichen o bedeutet, daß ρ nicht bestimmt werden konnte; p und dp sind subjektive Schätzwerte für ρ . Im allgemeinen kann man mit Rücksicht auf die geringe Genauigkeit der ρ -Bestimmung mit der Übereinstimmung der Werte innerhalb eines Kästchens zufrieden sein. Stärkere Abweichungen treten auf in Nr. 17, 18 für $\text{Y}=\text{OCH}_3$ und Nr. 22 für $\text{Y}=\text{H}$; bei den schwachen Linien von Nr. 22 und 23 ist die Meßgenauigkeit noch geringer. — Die starke Intensitätszunahme und Frequenzabnahme bei den Linien im ersten unbezeichneten Kästchen in der Richtung $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ beweist, daß es sich dabei um C-Y-Schwingungen handelt.

Tabelle 2. *Polarisationsverhältnisse in den Spektren von C₆H₅·CO·Y.*

Y	2, Δ' (X)		4, Δ'' (X)		7, ω ₂		9, ω ₁			
F	378 (7)	22 0'40	487 (0)	○	587 (1/2)	○	616 (7)	24 1'03	769 (10)	36 0'21
CH ₃	368 (3)	14 p	464 (1/2)	dp?	587 (3)	dp?	617 (6)	31 0'78	731 (7)	39 0'21
OCH ₃	359 (3)	50 0'21	?		?		616 (5)	52 0'83	676 (3)	19 0'43
Cl	313 (6)	48 0'28	415 (2)	dp	507 (6)	61 0'24	616 (7)	40 0'78	671 (6)	59 0'17
Br	260 (12)	157 0'26	347 (6)	p	481 (3)	29 0'32	615 (6)	41 0'78	658 (6)	64 0'21
H			231 (2)	dp?	437 (5)	45 0'40	614 (6)	45 0'80	649 (4)	24 0'54

Y	14, ω ₄		15, δ ₅		17, 18, δ ₄ +δ ₃		16, ω ₃	
F	1002 (16)	80 0'12	1025 (1)	○	1163 (6)+1183 (6)	35 0'48	1248 (10, dopp)	34 0'32
CH ₃	999 (15)	132 0'10	1024 (8)	p	1158 (3)+1178 (2)	25 0'52	1264 (7)	56 0'28
OCH ₃	1003 (12)	172 0'08	1027 (3)	p	1159 (3)+1177 (1)	32 0'74	1276 (6)	82 0'31
Cl	1000 (12)	120 0'08	1026 (5)	p	1162 (5)+1173 (6)	90 0'24	1203 (6)	79 0'27
Br	1000 (13)	96 0'13	1025 (4)	p	1162 (2)+1194 (8)	38 0'25	1170 (10)	65 0'25
H	1000 (14)	193 0'08	1022 (3)	p	1160 (3)+1166 (4)	73 0'36	1204 (8)	103 0'25

Y	22, ω ₅		23, ω ₆		24, 25, ω _{7, 8}		26, ω'' (C:O)		28, ν (CH)	
F	1452 (1/2)	○	1496 (1)	○	1602 (16)	78 0'59	1812 (15)	99 0'34	3071 (10)	30 0'68
CH ₃	1450 (2)	11 0'85	1490 (2)	13 0'69	1597 (14)	150 0'56	1682 (9)	112 0'38	3066 (7)	82 0'80
OCH ₃	1449 (2)	○	1493 (1/2)	15 0'86	1600 (14)	162 0'64	1722 (7)	119 0'28	3074 (8)	○
Cl	1448 (2)	12 0'93	1484 (2)	11 0'81	1594 (15)	204 0'52	1774 (6)	100 0'33	3073 (6)	p
Br	1446 (3)	9 0'82	1486 (2)	11 0'69	1592 (18)	147 0'56	1772 (8)	86 0'43	3070 (7)	52 0'63
H	1453 (2)	8 0'33?	1489 (1)	11 0'49	1595 (12)	271 0'44	1698 (10)	289 0'26	3065 (4)	75 0'57

4) Das Verhalten der Doppelbindungslinien
ω_{7, 8} und ω'' (C:O).

a) Die Intensitätssteigerung der „C:C-Linie“ ω_{7, 8} bei Konjugation des Phenyls mit einer C:O-Bindung ist eine altbekannte und häufig hervorgehobene Erscheinung. Die nun vorliegenden photometrischen Intensitätsmessungen gestatten eine diesbezügliche ungefähre quantitative Aussage. Und zwar durch Vergleich des Intensitätsverhältnisses $r_1 \equiv J(\omega_{7, 8})/J(\omega_2)$ in Stoffen C₆H₅·Y (ohne Konjugation) mit dem Verhältnis $r'_1 \equiv J'(\omega_{7, 8})/J'(\omega_2)$ in Stoffen C₆H₅·CO·Y (mit Konjugation); dabei wird vorausgesetzt, daß $J(\omega_2)$ [ω₂ ~ 615 cm⁻¹] durch die Konjugation nicht verändert wird und als Bezugslinie verwendet werden darf. Es ergibt sich:

	für Y = F; Y = CH ₃ ; Y = OCH ₃ ; Y = Cl; Y = Br				
In C ₆ H ₅ ·Y, r ₁ =	1'09	1'09	2'38	1'61	1'66
In C ₆ H ₅ ·CO·Y, r' ₁ =	3'22	4'75	3'12	5'00	3'56
Somit r' ₁ /r ₁ = J'(ω _{7, 8})/J(ω _{7, 8}) =	2'95	4'35	1'31	3'10	2'14

Die stark streuenden Einzelwerte ergeben eine auf Konjugation zurückzuführende mittlere Intensitätszunahme der

Linie $\omega_{7,8} \sim 1600$ auf das 2'8-fache. Ob aber die Voraussetzung betreffend die Nichtbeeinflussung von ω_2 durch die Konjugation zutrifft ist deshalb etwas zweifelhaft, weil man, wenn man statt $\omega_2 \sim 615$ die Frequenz $\omega_4 \sim 1000$ als Bezugslinie verwendet, in der gleichen Art wie oben eine mittlere Intensitätssteigerung von $\omega_{7,8}$ um das 5'3-fache errechnet.

b) Der Konjugationseinfluß auf den ρ -Wert von $\omega_{7,8}$ ist beim Vergleich von $C_6H_5 \cdot Y$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ deutlich zu erkennen; es gilt die folgende Zahlen-Gegenüberstellung:

	für Y = F	Y = CH ₃	Y = OCH ₃	Y = Cl	Y = Br	Mittel
In $C_6H_5 \cdot Y$	$\rho = 0'77$	0'81	0'72	0'68	0'82	0'76
In $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$	$\rho' = 0'59$	0'56	0'64	0'52	0'56	0'57

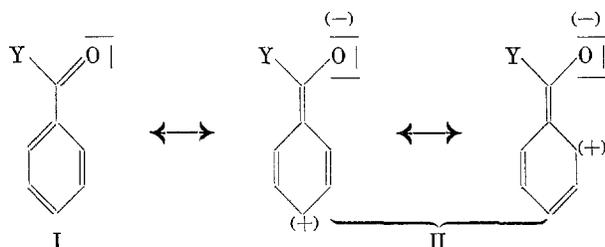
Man könnte geneigt sein, diese ρ -Erniedrigung auf die Symmetrierniedrigung infolge Ansetzens des in sich unsymmetri-

schen Substituenten $C \begin{matrix} \diagup Y \\ \diagdown O \end{matrix}$ zurückzuführen. Dies dürfte aus ver-

schiedenen Gründen nicht das Richtige treffen. *Erstens* erniedrigt sich schon beim Übergang $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot Y$ die Symmetrie von D_{6h} auf C_{2v} , wobei die entartete Schwingung $\omega_{7,8}$ aufspalten und ein aus polarisierter und depolarisierter Linie bestehendes Doublett liefern sollte; der ρ -Wert beider Linien zusammen sollte somit schon hier merklich kleiner als 0'86 sein. Als Mittelwert findet man für 9 Monoderivate¹ mit gesättigtem Y den Wert $\rho = 0'74$, von dem sich jedoch der für Anisol mit dem gleichfalls in sich unsymmetrischen Substituenten $Y = O \cdot CH_3$ gefundene Wert 0'72 nicht merklich unterscheidet. *Zweitens* ergibt sich für die Monoderivate mit den ungesättigten und unsymmetrischen Substituenten $CO \cdot Y$ nach obigem der tiefere Mittelwert $\rho = 0'57$, der sich aber nun seinerseits nicht merklich unterscheidet von dem für Nitrobenzol² gefundenen Wert $\rho = 0'53$, obwohl es sich

jetzt um einen symmetrischen Substituenten $N \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ handelt. —

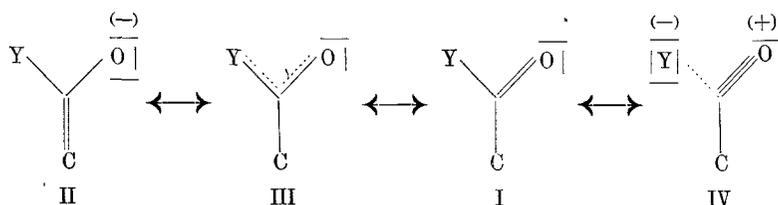
Daraus muß man schließen, daß nicht Symmetrie und Unsymmetrie, sondern vielmehr Gesättigtheit und Ungesättigtheit der Substituenten für den ρ -Wert der C:C-Schwingung maßgeblich sind. Somit wird man die Erniedrigung von ρ wohl in Zusammenhang zu bringen haben mit jenen Veränderungen im Doppelbindungssystem des aromatischen Ringes, die sich bei der üblicherweise angenommenen Mesomerie einstellen:



c) Der Konjugations-Einfluß auf die C:O-Frequenz ω'' wirkt sich bekanntlich durch eine Frequenzerniedrigung $-\Delta\omega''$ aus; für den speziellen Fall der Konjugation von CO·Y mit C₆H₅ liegt nun folgendes Zahlenmaterial vor, bei dem A zu CH₃·CO·Y, B zu C₆H₅·CO·Y gehört:

Y =	OH	SH	CH ₃	H	OCH ₃	J	Br	Cl	F
A: $\omega''_A =$	1666	1694	1707	1715	1738	1793	1812	1810	1842
B: $\omega''_B =$	1647	1676	1682	1698	1712	1752	1772	1774	1812
$\Delta\omega =$	-19	-18	-25	-17	-16	-41	-40	-36	-30

Die Säureamide mit Y = NH₂ wurden wegen der weniger gesicherten Verhältnisse nicht zum Vergleich herangezogen*. In beiden Reihen lassen sich die Substituenten Y im wesentlichen gleichartig so anordnen, daß sowohl ω''_A als ω''_B von links nach rechts zunimmt. Was diese Zunahme in der Reihe A anbelangt, so kann man sie dadurch entstanden denken, daß in der Mesomerie zwischen den Grenzstrukturen III ↔ I ↔ IV anfänglich der Einfluß der Struktur III, später der von



Struktur IV überwiegt und sich dem Einfluß der Gewichtsveränderung von Y überlagert. Insbesondere geht in den Säurehalogeniden die Stärke des Einflusses von IV mit der Zunahme der Elektronenaffinität (Zunahme der Tendenz zur Ionenbildung Y⁻) parallel. In der Reihe B tritt überdies die Möglichkeit, die Doppelbindung durch Entleihung von π -Elektronen des aromatischen Ringes aufzurichten, hinzu; das heißt, es macht

* Anmerkung bei der Korrektur: Für CH₃·CO·N(CH₃)₂ mit $\omega''_A = 1640$ und C₆H₅·CO·N(CH₃)₂ mit $\omega''_B = 1628$ beträgt die Erniedrigung $\Delta\omega = -12$.

sich die Beteiligung der Grenzstrukturen II bemerkbar und bewirkt die Frequenzerniedrigung — $\Delta\omega$. Ist diese Beschreibung der maßgeblichen Faktoren richtig und zureichend, dann müßte man aus den Zahlenangaben für $\Delta\omega$ schließen: Bei Stoffen, bei denen hinsichtlich der „inneren“ Mesomerie in der Gruppe CO·Y die Grenzstruktur III überwiegt, wirkt sich die Beteiligung von II weniger aus, als bei Stoffen, bei denen hinsichtlich der inneren Mesomerie Struktur IV den stärkeren Einfluß hat; in letzterem Fall nimmt dabei offenbar die Tendenz zur Aufrichtung der Doppelbindung in der Richtung $J \rightarrow F$ ab.

d) *Die Assoziation der Benzoessäurehalogenide.* In Benzoylchlorid selbst, ferner in p-substituiertem Benzoylchlorid mit negativem Substituenten (z. B. Z = Halogen) sowie in o-substituiertem Benzoylchlorid mit positivem Substituenten (z. B. Z = NO₂) tritt Verdopplung der CO-Frequenz ω'' ein; KAHOVEC-KOHLRAUSCH⁸ haben dieses Verhalten auf die Assoziation durch zwischenmolekulare H-Brücken zurückgeführt und den Großteil der beobachteten Anomalien unter der Annahme erklären können, daß bei positiven Substituenten (z. B. CO·Cl) das meta-ständige H-Atom durch induktive Wirkung hinlänglich „sauer“ wird, um mit dem O-Atom der Carbonylgruppe eines Nachbarmoleküles eine H-Brücke zu bilden.

Die Erweiterung der Beobachtungsgrundlagen hat nun gezeigt, daß von den Benzoessäurehalogeniden C₆·H₅·CO·Y *nur* die Säurechloride die anormale C:O-Frequenz-Verdopplung aufweisen, daß diese Anomalie aber fehlt für Y = F, Br, J. Die Ursache hierfür könnte in folgendem gesucht werden: Zur Ausbildung der zwischenmolekularen H-Brücke sind *zwei* Bedingungen zu erfüllen. Erstens muß das meta-H-Atom hinreichend „sauer“, der Substituent CO·Y also hinreichend positiv sein; diese Positivität nimmt *zu* mit zunehmender Elektronenaffinität von Y, also in der Richtung $J \rightarrow F$. Zweitens muß der Carbonylsauerstoff hinreichend bereit sein, ein nicht-anteiliges Elektronenpaar für eine koordinative Bindung mit H zur Verfügung zu stellen; die Bereitschaft hiezu nimmt aber *ab* in der Richtung $J \rightarrow F$, gleichfalls wegen der zunehmenden Elektronenaffinität. Anscheinend liegen nur beim Chlorid die Verhältnisse so, daß beide für die H-Brückenbildung notwendigen Bedingungen *gleichzeitig* erfüllt sind.

⁸ L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 119.

Anhang.

1) *Benzaldehyd* C₆H₅·CO·H. Käuflisches Präparat; dreimal im Vakuum destilliert. Sdp.₁₂ 64°0—64°5' [Lit. Sdp.₁₂ 64°2—65°]. Zuletzt in das Ramanrohr destilliert und dieses evakuiert abgeschmolzen. Aufnahmen mit großer Dispersion A 158, m. F., t=59; A 160, m. F. C., t=34; im letzteren Fall trat schwache Verfärbung und Ugd. im blauen Spektralteil auf. n=53.

$\Delta\nu = 126(3sb)(e)$; $140(3sb)(\pm e)$; $225(2b)(e)$; $237(2b)(e)$; $400(0)(e)$; $437(5)(k, f, \pm e)$; $614(6s)(k, g, f, e)$; $649(4)(k, e)$; $744(1/2)(e)$; $828(5)(k, f, e)$; $852(00?)(e)$; $989(1/2)(e)$; $1000(14s)(k, i, g, f, e)$; $1022(3)(k, e)$; $1160(3b)(k, i, e)$; $1166(4b)(k, f, e)$; $1204(8)(k, e)$; $1311(00)(k, e)$; $1389(1b)(k, e)$; $1453(2)(k, e)$; $1489(1)(k, e)$; $1583(1)(k, e)$; $1595(12)(k, f, e)$; $1698 \pm 8(10b)(f, e)$; $2735(1d?)(k)$; $3065(4b)(k, e)$.

Tabelle 3. *Benzaldehyd, Polarisation.*

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen				
				e	J	P 644, t=60		P 645, t=60		
						e	J	e	J	
1	126 (3 sb)	7	6 1/2	[0'71]	[38]	[0'75]	41	[0'66]	36	
2	140 (3 sb)			2 1/2	2	dp?	—	—	—	—
3	225 (2 b)					dp?	—	—	—	—
4	237 (2 b)									
5	400 (0)	1	3/4			dp?	—	—	—	—
6	437 (5)	4 1/2	1 1/2	0'40	45	0'28	37	0'52	53	
7	614 (6s)	4	4	0'80	45	0'86	41	0'75	48	
8	649 (4)	3	1	0'54	24	0'51	22	0'56	26	
9	744 (1/2)	0	0	dp?	—	—	—	—	—	
10	828 (5)	7	2	0'14	36	0'14	36	p	—	
13	1000 (14s)	14	4	0'08	193	0'07	188	0'09	198	
14	1022 (3)	3 1/2	1/2	p	—	—	—	—	—	
15	1160 (3b)	8	5	0'36	73	0'33	72	0'38	74	
16	1166 (4b)									
17	1204 (8)									
18	1311 (00)	0	0	dp?	—	—	—	—	—	
19	1389 (1b)	2	1/2	0'32	10	0'32	10	p	—	
20	1453 (2)	2 1/2	1 1/2	0'33?	8	0'33	8	p	—	
21	1489 (1)	2 1/3	1 1/2	0'49	11	0'49	11	p	—	
23	1595 (12)	13	11	0'44	271	0'42	315	0'47	227	
24	1698 (10b)	13	10	0'26	289	0'24	308	0'28	270	
26	3065 (4b)	3	0	0'57	75	0'65	78	0'49	70	

Die Aufspaltung der Linien Nr. 1, 2 und 3, 4 muß als unsicher bezeichnet werden; im ersten Fall, weil sie zwar deutlich zu erkennen ist, aber durch Überlagerung des bekannten Hg-Trabanten $\Delta\nu \sim 140$ vorgetäuscht sein könnte; im zweiten Fall, weil wegen des diffusen Charakters beider Linien die Erkennung der Verdoppelung nicht einwandfrei ist. Dagegen ist die neu gefundene Aufspaltung der Linie ~ 1160 (Nr. 15 und 16) sowie das Auftreten der Trabanten 989 (Nr. 12) und 1583 (Nr. 22) gesichert. Die sonstige Übereinstimmung mit den zahlreichen Angaben anderer Beobachter bezgl. der Frequenzen ist gut; vgl. zuletzt

KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹ und die dort angegebene Literatur. Polarisationsmessungen wurden von SIMONS¹⁰ durchgeführt, hier ist die Übereinstimmung weniger gut-

SIMONS Tab. 3			SIMONS Tab. 3		
$\Delta v = 320$	$\rho = 0\cdot87$	dp?	$\Delta v = 1204$	$\rho = 0\cdot35$	0'25
437	0'33	0'40	1389	0'36	0'32
614	0'89	0'80	1453	0'91!	0'33
828	0'07	0'14	1595	0'88!	0'44
1000	0'07	0'08	1698	0'42	0'26
1162	0'63!	0'36	3065	0'35	0'57

2. *Acetophenon* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ (KAHLBAUM). Dreimalige Vakuumdestillation. Sdp₁₂ 83'6° [Lit. Sdp₂₀ 94'5°]. Große Dispersion: A 156, m. F., t=72; A 157, m. F. C., t=65, n=80.

$\Delta v = 163$ (6sb) (k, $\pm f$, $\pm e$); 225 (0?) (e); 368 (3b) (e); 406 ($1/2$) (k, e); 464 ($1/2$) (k, e); 587 (3b) (k, e); 617 (6s) (k, i, g, f, e); 695 ($1/2$) (k, e); 731 (7d) (k, i, f, e); 762 (2b) (k, e); 849 (1) (k, e); 954 (2) (k, e); 990 (1) (k, e); 999 (15) (k, i, g, f, e); 1024 (8) (k, i, f, e); 1074 (6b) (k, e); 1158 (3d) (k, i, f, e); 1178 (2d)

Tabelle 4. *Acetophenon, Polarisation.*

Nr.	Δv	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	P 647, t=60		P 648, t=42	
						e	J	e	J
1	163 (6sb)	5d	4 $1/2$ d	[0'56]	[89]	[0'52]	[101]	[0'61]	[78]
3	368 (3b)	$3/4$ d	$1/2$ d	p?	14	(0'79)	(32)	p	14
5	464 ($1/2$)	0	0	dp?	—	—	—	—	—
6	587 (3b)	1	1	dp?	—	—	—	—	—
7	617 (6)	3 $1/2$ d	1d	0'78	31	0'80	31*	0'76	31*
8	695 ($1/2$)	$1/2$	$1/2$	—	—	—	—	—	—
9	731 (7d)	5	$1/2$	0'21	39	0'21	40	p	38
11	849 (1)	$1/4$	0	dp?	—	—	—	—	—
12	954 (2)	2	$1/2$	p	—	—	—	—	—
14	999 (15)	14	$1/2$	0'10	132	0'10	141	0'11	123
15	1024 (8)	5 $1/2$	1 $1/2$	p	—	—	—	—	—
16	1074 (6b)	5 $1/2$	1 $1/2$	0'26	42	0'22	41	0'31	44
17	1158 (3d)	3	2 $1/2$	0'52	25	(0'68)	(26)	0'52	25
18	1178 (2d)	3	2 $1/2$						
19	1264 (7d)	7 $1/2$	2	0'28	56	0'27	56	0'30	56
20	1304 ($1/2$)	$1/2$	$1/2$	dp	—	—	—	—	—
24	1450 (2b)	$3/4$	$3/4$	0'85	12	0'85	12	—	—
25	1490 (2)	1	$3/4$	0'69	13	0'68	12	0'70	15
27	1597 (14)	13	8	0'56	150	0'57	149	0'55	150
28	1682 (9b)	10	5	0'38	112	0'38	108	0'37	116
29	2923 (3b)	$1/4$	0	p	—	p	—	p	—
32	3066 (7b)	$3/2$	0	(0'60)	82	(0'54)	66	(0'65)	99

⁹ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 143 (1934) 288; Mh. Chem. 64 (1934) 374.

¹⁰ L. SIMONS, Soc. Sci. Fennica, Comm. Phys. Math. 6 (1932) Nr. 13.

(*k, i, e*); 1264 (7*d*) (*k, f, e*); 1304 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1314 ($\frac{1}{2}$?) (*k*); 1361 (0) (*k, e*); 1422 (1*d*) (*k, e*); 1450 (2*b*) (*k, e*); 1490 (2) (*k, f, e*); 1586 (1) (*k, e*); 1597 (14*s*) (*k, f, e*); 1632 ± 6 $\frac{1}{2}$ (9*b*) (*f, e*); 2923 (3*b*) (*k, i, e*); 2968 ($\frac{1}{2}$) (*k, i*); 3002 (1) (*k, i, e*); 3066 (7*sb*) (*k, i, e*).

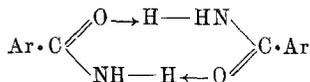
Wieder herrscht bezüglich der Frequenzwerte gute Übereinstimmung vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹), weniger gute bezüglich der ρ -Werte (SIMONS¹⁰):

	SIMONS Tab. 4			SIMONS Tab. 4	
$\Delta\nu = 163$	$\rho = 0.87$	[56]	$\Delta\nu = 1168$	(0.72)	0.52
368	0.36	p?	1264	0.17	0.28
617	0.82	0.78	1490	0.87!	0.69
731	0.22	0.21	1597	0.86!	0.56
999	0.04	0.10	1682	0.32	0.38
1024	0.24	p	2923	0.21	p
1074	0.16	0.26	3066	0.35	0.60

3. *Benzamid* $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ (HEYL). Einmal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 127° (nach vorhergehendem Sintern). [Lit. Schmp. 128°, 130°]. Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 601 (Hge-Erregung) $t = 57$, Ugd. m., Sp. st.; F_2 309 (Hge-Erregung), $t = 71$, Ugd. st., Sp. st., $n = 29$; Hge-Kontinuum bis 525 cm^{-1} . — Das Ramanspektrum des Kristallpulvers ist im Folgenden unter I dem an der Schmelze erhaltenen (II, vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹) gegenübergestellt:

I $\Delta\nu$ verdeckt ; 478 (1) (*k*?) ; — ; 619 (1) (*k*) ; 773 (3) (*k, e*) ;
 II $\Delta\nu = 166$ (7*b*) ; 380 (4) ; — ; 548 (0) ; 616 (6) ; 757 (5*b*) ; 796 (2) ;
 I 1002 (8) (*k, i, e*) ; 1028 (2) (*k, e*) ; 1146 (6) (*k, e*) ; 1174 (0) (*e*!) ; — ;
 II 998 (9) ; 1025 (3) ; 1128 (3*b*) ; 1160 (1) ; 1373 (4*b*) ;
 I 1412 (3) (*k, e*) ; 1449 (1*d*) (*k, e*) ; 1497 (1) (*k, e*) ; 1567 (2) (*k, e*) ; 1602 (8) (*k, f, e*) ;
 II — ; — ; — ; — ; 1600 (9*b*) ;
 I — ; 3060 (11) (*k, i, e*) ; 3145 (3*b*) (*k*) ; 3349 (3*b*) (*k*).
 II 1652 (3*b*) ; — ; — ; —

Zwischen den Spektren von Kristallpulver (I) und Schmelze (II) bestehen also starke und, da das volle Verständnis dafür noch fehlt, einigermaßen beunruhigende Unterschiede. Das Fehlen der CO-Frequenz in I, bzw. ihre Verschiebung nach 1567 spricht für weitgehenden Bindungsausgleich in der $CO \cdot NH_2$ -Gruppe; aus den beiden $\nu(NH_2)$ -Frequenzen könnte man folgern, daß eine normale NH-Bindung (3349 cm^{-1}) und eine vielleicht durch Brückenbildung gestörte (3145 cm^{-1}) vorhanden ist. Etwa so, wie es bei Dimerisierung:



zu erwarten wäre.

4. *Benzoesäure* $C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$. Das käufliche Präparat wurde einmal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 123° [Lit. 121.5°]. Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 606, 609, 610; $t = 65, 58, 48$; Ugd. mst., Sp. m. — Im Folgenden sind unter I die hier, unter II die von BAI¹¹ am festen, unter III die von KOHLRAUSCH-KÖPPL-PONGRATZ¹² am geschmolzenen Stoff ermittelten Spektren angegeben:

¹¹ K. S. BAI, Proc. Indian Acad. Sci **11** (1940) 212.

¹² K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL u. A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 242.

I: verdeckt ; 615 (4) ; 797 (5) ; 1004 (10) ; 1027 (2) ; 1134 (3) ;
 II: 181 (4*b*) ; 422 (2*b*) ; 628 (4*s*) ; 800 (5) ; 997 (8) ; 1026 (6) ; 1109 (1) ;
 III: 179 (4*b*) ; 415 (3*b*) ; 617 (6*b*) ; 785 (5*b*) ; 997 (8) ; 1022 (0) ; 1108 (0*b*) ;

I: 1181 (4) ; 1291 (5*b*) ; 1319 (2) ; 1383 (0) ; 1441 (1) ; 1504 (1?) ;
 II: 1177 (2*b*) ; 1286 (4*b*) ; 1308 (1) ; 1360 (0) ; — ; — ;
 III: 1156 (2) ; 1268 (2*sb*) ; — ; — ; — ; — ;

I: 1603 (6) ; 1632 (5) ; — ; —
 II: 1589 (8) ; 1642 (4) ; 1710 (0*b*) ; 3070 (2).
 III: 1599 (8*b*) ; 1647 (3*b*) ; 1732 (0*b*) ; 3073 (3).

Zusätzlich werden von BAR noch die schwachen Linien 376 (1), 482 (0), 642 (0), 816 (1), 1010 (1) angegeben.

5. *Benzoesaures Methyl* $C_6H_5 \cdot CO \cdot OCH_3$ (KAHLBAUM). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₇₆₀ 198—199° [Lit. 198°6; 199°20]. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 211, m. F., t=87; A 212, m. F. C., t=47; Ugd. s., Sp. mst.; n=58.

$\Delta v = 170$ (0) (*e*); 213 (3*b*) ($\pm e$); 359 (3) ($\pm e$); 616 (5) (*k, f, e*); 676 (3) (*k, e*); 808 (1) (*k, e*); 825 (8) (*k, f, \pm e*); 853 (0) (*e*); 966 (1) (*k, e*); 994 (1) (*k, e*); 1003 (12*s*) (*k, i, g, f, e*); 1027 (3) (*k, i, e*); 1112 (3) (*k, e*); 1159 (3) (*k, i, e*); 1177 (1) (*k, i, e*); 1276 (6*sb*) (*k, i, e*); 1314 (2) (*k, e*); 1434 (1) (*k, e*); 1449 (2) (*k, e*); 1493 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1600 (14) (*k, f, e*); 1722 (7*sb*) (*g, f, e*); 2843 (1) (*k*); 2952 (4*b*) (*k, i*); 3070 (8*sb*) (*k, i*).

Tabelle 5. *Benzoesaures Methyl, Polarisation.*

Nr.	Δv	i_{π}	i_{σ}	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ρ	J	P 699, t=77		P 700, t=96	
						ρ	J	ρ	J
2	213 (3 <i>b</i>)	4 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$	0·86	51	0·99	50	0·74	52
3	359 (3)	6 $\frac{1}{2}$	0	0·21	50	0·20	53	0·24	47
4	616 (5)	6	5 $\frac{1}{2}$	0·83	52	0·80	55	0·86	50
5	676 (3)	3	$\frac{1}{2}$	0·43	19	0·44	19	0·42	19
7	825 (8)	8	$\frac{1}{2}$	0·13	75	0·12	74	0·14	76
8	853 (0)	1	1	dp?	—	—	—	—	—
11	1003 (12)	14	3	0·08	172	0·09	173	0·08	170
12	1027 (3)	6 $\frac{1}{2}$	1	p	—	p	—	p	—
13	1112 (3)	6	2	0·25	28	0·25	29	0·25	28
14	1159 (3)	5	5	0·74	32	0·66	34	0·81	31
15	1177 (1)	5	0						
16	1276 (6 <i>b</i>)	9 <i>b</i>	6 <i>b</i>	0·31	82	0·30	81	0·33	83
17	1314 (2)	5	2	0·49	23	0·47	24	0·51	22
18	1434 (1)	4 <i>d</i>	3 <i>d</i>	0·64	23	0·60	22	0·69	24
19	1449 (2)								
20	1493 ($\frac{1}{2}$)	3	2 $\frac{1}{2}$	0·86	15	(0·55)	14	0·86	16
21	1600 (14)	12	10	0·64	162	0·64	160	0·65	165
22	1722 (7 <i>b</i>)	10	6	0·28	119	0·29	116	0·28	122

Gute Übereinstimmung mit den Messungen von KOHLRAUSCH-PONGRATZ¹³ und MATSUNO-HAN¹⁴; dagegen zahlreiche Unstimmigkeiten gegenüber den neuesten Angaben von MURTY-SESHADRI¹⁵.

6. *Benzoylfluorid* C₆H₅•CO•F. Herstellung aus Benzoylchlorid und Ätherflußsäure; vgl. dazu ALBERT-KAHOVEC¹⁶. Aufnahmen mit normaler Dispersion: N 3340 m. F., t=14; N 3348 m. F. C., t=9; Ugd. mst., Sp. st., n=42; Aufnahmen mit großer Dispersion: A 199, m. F., t=50; A 200, m. F. C, t=19; Ugd. m., Sp. st.; n=76.

$\Delta\nu=168$ (7 *sb*) (*k*, $\pm e$); 214 ($\frac{3}{2}b$) ($\pm e$); 335 (0) (*e*); 378 (7) (*g*, *f*, $\pm e$); 405 (00) (*e*); 430 (00) (*e*); 487 (0*b*) (*k*, *e*); 587 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 616 (7) (*k*, *i*, *g*, *f*, $\pm e$); 644 (0) (*k*, *e*); 769 (10) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 798 (2) (*k*, *e*); 848 (1) (*k*, *e*); 989 (1) (*k*, *e*); 1002 (16 *s*) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 1016 (1*b*) (*k*, *e*); 1035 (1) (*k*, *e*); 1163 (6) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1181 (6) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1239 (6*d*, \downarrow) (*k*, *i*, *e*); 1257 (5) (*k*, *e*); 1320 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1358 (0) (*k*, *e*); 1385 (0) (*k*, *e*); 1451 ($\frac{1}{2}b$) (*k*, *e*); 1494 (1*b*) (*k*, *e*); 1600 (16 *s*) (*k*, *f*, *e*); 1647 (1) (*e*); 1812 ± 10 (15 *sb*) (*g*, *f*, *e*); 3066 (4*b*) (*k*); 3076 (8*d*) (*k*).

Tabelle 6. *Benzoylfluorid (Polarisation).*

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ϱ	<i>J</i>	P 681, t=57 $\frac{1}{2}$		P 682, t=80	
						ϱ	<i>J</i>	ϱ	<i>J</i>
1	168 (7 <i>sb</i>)	7 <i>d</i>	6 $\frac{1}{2}$ <i>d</i>	0'72	67	0'81	66	0'63	68
4	378 (7)	4 $\frac{1}{2}$	0	0'40	22	gestört		0'40	22
9	616 (7)	5	5	1'08	24	0'99	25	1'08	22
11	769 (10)	11	$\frac{1}{4}$	0'21	36	0'22	39	0'20	33
15	1002 (16 <i>s</i>)	14	2 <i>d</i>	0'12	80	0'15	78	0'09	82
18	1163 (6)	5 <i>d</i>	3 <i>d</i>	0'56	19	0'63	20	0'50	19
19	1181 (6)	5 <i>d</i>	3 <i>d</i>	0'40	16	0'48	16	0'32	15
20	1239 (6 <i>d</i>)	} 9 <i>sb</i>	4 <i>d</i>	0'32	34	0'31	34	0'32	34
21	1257 (5)								
22	1320 ($\frac{1}{2}$)	$\frac{1}{2}$	0						
27	1600 (16 <i>s</i>)	13	8	0'59	78	0'65	74	0'54	82
29	1812 (15 <i>sb</i>)	14 <i>b</i>	7 <i>b</i>	0'34	99	0'38	89	0'30	108
30	3066 (4 <i>b</i>)	} 2 <i>d</i>	0	0'68	30	p	—	0'76	30
31	3076 (8 <i>d</i>)								

7. *Benzoylchlorid* C₆H₅•CO•Cl. Das käufliche Präparat wurde 3-mal im Vakuum destilliert, zuletzt direkt in das Ramanrohr, das evakuiert abgeschmolzen wurde. Sdp.₁₂ 82°. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 153, m. F., t=65; A 164, m. F. C., t=38; A 153*a*, o. F., t=16. Die letzte Aufnahme war wegen überstarken Ugd.'s nur im Violett verwendbar, bei den anderen Aufnahmen: Ugd. s. Sp. st.; n=81.

$\Delta\nu=161$ (5 *sb*) ($\pm e$); 192 (4*b*) ($\pm e$); 313 (*k*, *f*, $\pm e$); 415 (2 *sb*) (*k*, $\pm e$);

¹³ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 637; Mh. Chem. 63 (1933) 427.

¹⁴ K. MATSUNO u. K. HAN, Bull. Chem. Soc. Japan 8 (1933) 333.

¹⁵ G. V. L. N. MURTY u. T. R. SESHADRI, Proc. Indian Acad. Sci. 10 (1939) 307.

¹⁶ H. ALBERT u. L. KAHOVEC, Anzeiger Akad. Wiss. Wien 1943.

507 (6) ($k, i, f, \pm e$); 616 (7s) ($k, i, f, \pm e$); 671 (6b) ($k, i, \pm e$); 775 (2) (k, e); 845 ($1/2$) (k, e); 874 ($1/2$) (e); 988 (1s) (k, e); 1000 (12s) ($k, i, g, f, \pm e$); 1026 (5) (k, i, f, e); 1162 (5) (k, i, g, f, e); 1173 (6b) (k, i, g, f, e); 1203 (6b) (k, i, e); 1240 ($1/2$) (k, e); 1315 ($1/2$) (k, e); 1423 ($1/2$) (k, e); 1448 (2s) (k, e); 1482 (2) (k, e); 1581 (3s) (k, e); 1594 (15) (k, g, f, e); 1731 (3b) (f, e); 1774 (6b) (e); 3027 ($1/2$) (k); 3073 (6b) (q, o, k, e); 3162 ($1/2$) (q, k).

Die Übereinstimmung mit den bisherigen Angaben (vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹ und später THOMPSON-NORRIS¹⁷) hinsichtlich der Frequenzen ist im allgemeinen gut. Die Realität der dank der großen Dispersion beobachtbaren Aufspaltung von 1162/1173 sowie die der Trabanten 988 und 1581 ist gesichert; ebenso jene der neuen Linien 1240 ($1/2$), 1315 ($1/2$), 1423 ($1/2$). Weniger gut ist die Übereinstimmung mit den Polarisationsmessungen von SIMONS¹⁰:

SIMONS Tab. 7				SIMONS Tab. 7			
$\Delta v = 161$	$\rho = 0.84$	[0.45]		$\Delta v = 1026$	$\rho = 0.13$	p	
313	0.24	0.28		1167	0.65	! 0.24	
415	0.39	dp?		1203	0.30	0.27	
507	0.19	0.24		1594	0.84	! 0.52	
616	0.92	0.78		1731	0.34	0.36	
671	0.15	0.17		1777			
1000	0.07	0.08		3073	0.33	p	

Tabelle 7.

Benzoylchlorid, Polarisation.

Nr.	Δv	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				q	J	P 649, t = 42		P 650, t = 50	
						q	J	q	J
1	161 (5sb)	5b	$3\frac{1}{2}b$	[0.45]	[100]	[0.43]	91	[0.46]	110
2	192 (4b)								
3	313 (6)	5	1	0.28	48	0.25	48	0.30	47
4	415 (2sb)	1b	1b	dp?	—	—	—	—	—
5	507 (6)	6	$1/2$	0.24	61	(0.32)	(70)	0.15	52
6	616 (7s)	4	4	0.78	40	0.69	40	0.86	39
7	671 (6b)	7	1	0.17	59	0.18	59	0.16	59
8	775 (2)	$1/4$	$1/4$	dp?	—	—	—	—	—
12	1000 (12s)	12	2	0.08	120	0.08	121	0.08	120
13	1026 (5)	2	1	p	—	—	—	—	—
14	1162 (5)	$8\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	0.24	90	0.25	90*	0.24	90*
15	1173 (6b)								
16	1203 (6b)	$8\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	0.27	79	0.30	81	0.24	78
17	1240 ($1/2$)	$1/2$	$1/2$	dp?	—	—	—	—	—
20	1448 (2s)	$1/2$	$1/2$	0.93	12	0.95	14	0.91	11
21	1484 (2)	$3/4$	$1/2$	0.81	11	0.76	12	0.87	11
23	1594 (15)	14	10	0.52	204	0.57	197	0.46	212
24	1731 (3b)	6b	3b	0.39	51	0.39	53	0.41	48
25	1774 (6b)	9b	$5\frac{1}{2}b$	0.33	100	0.34	100	0.32	101
27	3073 (6b)	$1/2$	0	p	—	p	—	p	—
28	3162 ($1/2$)	0	0	—	—	—	—	—	—

¹⁷ D. D. THOMPSON u. J. F. NORRIS, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1953.

In der vorstehenden Tabelle 7 ist zu beachten, daß Linie Nr. 6 überdeckt ist von der polarisierten Linie f-671; ihr ρ - und J-Wert wurden dementsprechend korrigiert.

8. *Benzoylbromid* $C_6H_5 \cdot CO \cdot Br$. Herstellung aus Benzoesäure, rotem Phosphor und Brom. Mehrmalige Vakuumdestillation, zuletzt in das Ramanrohr, das evakuiert abgeschmolzen wurde. Sdp.₁₂ 90—91°. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 169, m. F., t=50; A 170, m. F. C., t=39. Ugd. s., Sp. st.; n=88.

$\Delta\nu=119$ (5 s) (k, i, $\pm e$); 151 (3) (k, f, $\pm e$); 173 (6 s) (k, $\pm e$); 260 (12 b) (k, i, $\pm f$, $\pm e$); 340 (6 s) (k, i, f, $\pm e$); 355 (5 d) (k, i, f, $\pm e$); 410 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 481 (3 d) (k, $\pm e$); 615 (6 s) (k, i, f, $\pm e$); 658 (6 b) (k, $\pm e$); 771 (2) (k, e); 845 (1 b) (k, e); 988 ($\frac{1}{2}$ s) (k, e); 1000 (13 s) (k, i, g, f, e); 1025 (4) (k, i, f, e); 1162 (2) (k, e); 1170 (10 s) (k, g, f, e); 1194 (8) (k, g, f, e); 1235 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1267 (0) (k, e); 1314 (0) (k, e); 1384 (0) (k, e); 1411 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1446 (3 s) (k, e); 1486 (2 b) (k, e); 1580 (3 s) (k, e); 1592 (18 s) (k, f, e); 1772 \pm 11 (18 sb) (f, e); 3023 ($\frac{1}{2}$) (k); 3070 (7 b) (k, e); 3159 ($\frac{1}{2}$) (k?).

Tabelle 8. *Benzoylbromid, Polarisation.*

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ρ	J	P 660, t=71		P 661, t=55	
						ρ	J	ρ	J
2	151 (3)	8 sb	5 sb	p?	[104]	[0'43]	[104]	[p]	—
3	173 (6 s)								
4	260 (12 b)	11	5	0'26	157	0'25	152	0'26	162
5	340 (6)	7 sb	3 $\frac{1}{2}$ sb	0'35	68	0'37	67	0'32	68
6	355 (5)								
7	410 ($\frac{1}{2}$)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	dp		dp	—	dp	
8	481 (3 d)	5	$\frac{1}{2}$	0'32	29	0'34	29	0'31	28
9	615 (6 s)	4 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$	0'78	41	0'84	40	0'73	42
10	658 (6 b)	9	1	0'21	64	0'20	63	0'22	64
11	771 (2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—
12	845 (1 b)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—
14	1000 (13 s)	12	1	0'13	96	0'12	99	0'14	94
15	1025 (4)	4	0	p	—	—	—	—	—
16	1162 (2)	11	5	0'25	103	0'23	103	0'26	102
17	1170 (10 s)								
18	1194 (8)	6	3 $\frac{1}{2}$						
20	1267 (0)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—
21	1314 (0)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—
23	1411 ($\frac{1}{2}$)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—
24	1446 (3 s)	1	1	0'82	9	0'68	8	0'94	10
25	1486 (2 b)	1	1	0'69	11	0'83	10	0'54	13
26	1580 (3 s)	14	12	0'56	147	0'55	149	0'58	145
27	1592 (18 s)								
29	1772 (8 sb)	10	5 $\frac{1}{2}$	0'43	86	0'40	87	0'47	85
31	3070 (7 b)	1	$\frac{1}{2}$	0'63	52	0'61	51	0'66	52

Die Frequenzübereinstimmung mit den Angaben von KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹ ist gut. Die Linienaufspaltung 340/355, 1162/1170 sowie die Realität

des Trabanten 988 und 1580 ist gesichert. Für eine Aufspaltung der allerdings breiten CO-Frequenz 1772 (etwa ähnlich wie im Chlorid) liegt nicht das geringste Anzeichen vor.

9. Benzoyljodid $C_6H_5 \cdot CO \cdot J$. Darstellung nach STAUDINGER-ANTHES¹⁸ aus Benzoylchlorid und gasförmigem HJ im Überschuß. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert, die Fraktion zwischen 110 und 115° mit Hg geschüttelt und nochmals destilliert, worauf eine Destillation bei 0'02 mm und $\sim 90^\circ$ Luftbadtemperatur erfolgte. Wegen der großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und der raschen Verfärbung bei Belichtung wurde die Substanz in folgender Weise (Figur 2) zur Aufnahme gebracht: Der Stoff wurde in die mit Cu-Spiralen beschickte Kugel I eingefüllt und hierauf bei *a* abgeschmolzen; durch Schütteln mit den Cu-Spiralen wird entstandener Jodwasserstoff und Jod gebunden, während das Benzoyljodid selbst nicht angegriffen wird; auch nicht beim nachfolgenden Erhitzen. Hierauf wird bei *b* evakuiert (0'02 mm) und abgeschmolzen. Erwärmen von I und Kühlen von II schafft die Substanz nach II, Neigen der Apparatur bringt sie in das Ramanrohr. — Zur Regenerierung nach Belichtung läßt man das Benzoyljodid nach I zurückfließen und behandelt es neuerlich, wie oben angegeben. Das Ramanrohr wird mit dem Destillat ausgespült und erst nach nochmaliger Destillation für die Aufnahme gefüllt.

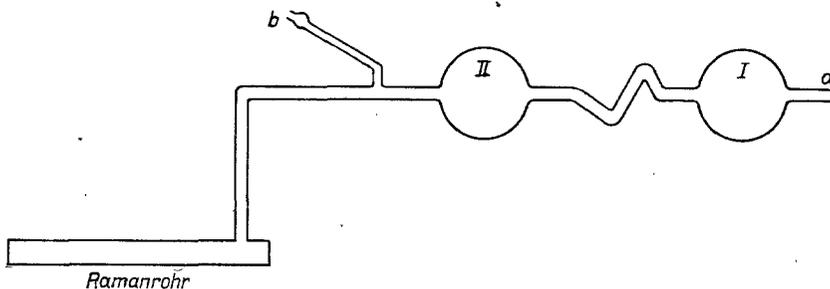


Fig. 2. Anordnung zur wiederholten Reinigung von Benzoyljodid.

Aufnahmen nur mit Normaldispersion und zur Abkürzung der Belichtung mit stärker geöffnetem (0'1 statt 0'06 mm) Spalt; Nr. 3320, m. F., $t \sim 4$, wobei die Füllung alle 15–20 Minuten in der oben angegebenen Weise erneuert werden mußte. Ugd. s., Sp. st.; $n = 28$.

$\Delta\nu$ = Schatten (unaufgelöste Linien?) von 102–160 (3); 223 (12 *b*) (*f*, $\pm e$); 322 (5) (*f*, *e*); 401 ($1/2$) (*e*); 483 ($1/2$) (*e*); 607 (4) (*e*); 642 (8) (*f*, *e*); 694 (00) (*e*); 758 (00) (*e*); 826 (2) (*e*); 992 (8) (*g*, *f*, *e*); 1020 (2) (*e*); 1156 (12) (*f*, *e*); 1178 (2) (*e*); 1318 (00) (*e*); 1351 (00?) (*e*); 1441 ($1/2$) (*e*); 1482 ($1/2$) (*e*); 1583 (12) (*f*, *e*); 1752 (7 *b*) (*e*); 3052 (1) (*e*).

¹⁸ H. STAUDINGER u. E. ANTHES, Ber. dtsch. chem. Ges. 46 (1913) 46.