

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 144: Benzolderivate XX (Kernsubstituierte Benzoesäuren)

Von

E. HERZ und H. WITTEK

250. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

(Mit 3 Figuren im Text)

(Eingegangen am 3. 4. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 5. 1943)

Kernsubstituierte Benzoesäuren $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$ wurden u. W. ramanspektroskopisch überhaupt noch nicht bearbeitet. Die Schwierigkeit liegt darin, daß es sich fast durchwegs um hochschmelzende feste Körper handelt, die überdies im kristallinen Zustand mit wenig Ausnahmen nur geringes Streuvermögen besitzen. Der Vollständigkeit der Systematik wegen mußte aber doch einmal, auch wenn mit Enttäuschungen zu rechnen war, die Bearbeitung versucht werden. Wir berichten im folgenden über die erzielten Ergebnisse, das ist über die, leider oft unvollständigen, Spektren von o, p-Amino-, o, m, p-Oxy-, o, m, p-Methoxy- o, m, p-Chlor-, o, m, p-Brom-, o-Jod-Benzoesäure, o, m, p-Toluylsäure und o, p-Phthalsäure. Dies sind 20 Substanzen, die, wie wir glauben, hier erstmalig spektroskopiert wurden.

Die Ergebnisse sind, wie üblich, zahlenmäßig im Anhang, zeichnerisch in den Figuren 1, 2, 3 zusammengestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die materielle Unterstützung, die uns diese Untersuchung ermöglichte, den Dank auszusprechen.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Para-substituierte Benzoesäuren.

Wie in anderen Fällen, so ist auch hier der Aufbau der „para-Spektren“ am durchsichtigsten. In Fig. 1 ist das Intervall von 600 bis 1700 cm^{-1} dargestellt; im Frequenzbereich unter 600 cm^{-1} sind die mit der F_1 -Apparatur (Hge-Erregung) gewonnenen Aufnahmen meist unvollständig wegen des an Hge rotseitig anschließenden Kontinuums; der Bereich ober 1700 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$ -Frequenzen) interessiert hier nicht.

In Fig. 1 ist der spektrale Übergang zum Radikal $C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$, an dessen Stelle das Spektrum der kristallisierten

Benzoessäure verwendet wird, wobei aber δ_5 wegzudenken ist, ohne weiters zu erkennen. Die Analyse des Radikalspektrums ist der vorangehenden Mitteilung 143 entnommen; ω_1 bis $\omega_{7,8}$ sind die

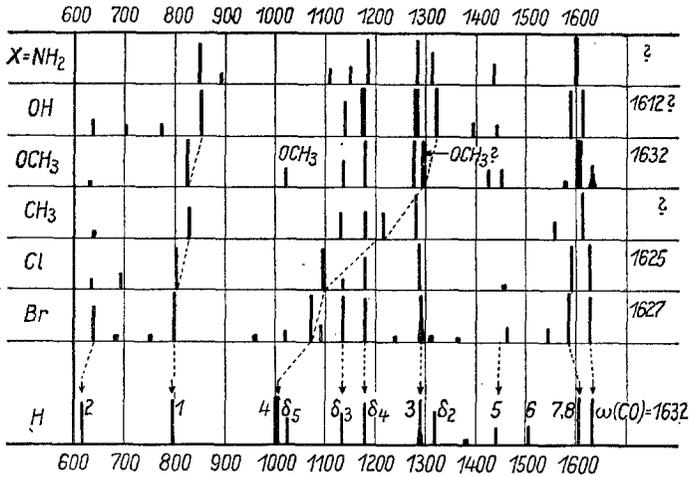


Fig. 1. Para-substituierte Benzoessäuren $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Kettenfrequenzen der Phenylgruppe. Die einzige Komplikation scheint durch den in ω_4 mündenden Linienzug hereingebracht zu werden; doch handelt es sich dabei um eine für die para-Spektren charakteristische Erscheinung, die von KOHLRAUSCH¹ als „e, e'-Regel“ ausgesprochen wurde: In jedem Spektrum eines para-Derivates $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ treten zwei (damals mit e und e' bezeichnete)

Tabelle 1: Die e, e'-Regel in para- $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$

X	ω_3 (e') in $X \cdot C_6H_5$	Y = CO · OH		Y = CO · OCH ₃	
		e'	e	e'	e
NH ₂	1275 (3)	1310 (3)	1283 (6)	1315 (2)	1286 (6)
OH	1253 (4)	1320 (6)	1282 (14)	1312 (2)	1280 (14)
OCH ₃	1248 (8)	1274 (7)	1293 (7)	1258 (6)	1282 (3)
CH ₃	1210 (5)	1216 (2)	1280 (4)	1208 (5)	1278 (8b)
Cl	1083 (5)	1095 (4)	1288 (5)	1092 (4)	1274 (3)
Br	1072 (4)	1072 (5)	1290 (5)	1074 (8)	1278 (7)
ω_3 (e) in $C_6H_5 \cdot Y$:			1291 (5b)		1276 (6b)

Linien auf, von denen die eine als e-Linie (heute zu ω_3 zugeordnet) in $C_6H_5 \cdot Y$, die andere als e'-Linie in $C_6H_5 \cdot X$ zu finden ist.

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH, Physikal. Z. **37** (1936) 58.

Inwieweit diese Regel auch für komplexe Substituenten Y erfüllt ist, soll die Zahlenzusammenstellung in Tabelle 1 zeigen. Natürlich kann das Frequenzgebiet, in dem e bzw. e' zu erwarten sind, bereits besetzt sein; dazu treten Resonanzabstoßung bei gleichrassigen, Überdeckungen bei ungleichrassigen Linien auf und bewirken Abweichungen von der Regel. Vergleiche auch die einschlägige Diskussion bei KOHLRAUSCH-PAULSEN².

Im übrigen ist zum Übergang der Fig. 1 nichts weiter zu bemerken als höchstens der Hinweis auf die zu großen Werte für e' im Falle der Amino-, Oxy-, Methoxy-benzoesäure und ihrer Methylester sowie auf das absonderliche Verhalten der CO-Frequenz. Doch soll letzteres einer gesonderten zusammenfassenden Diskussion vorbehalten bleiben.

2. Meta-substituierte Benzoesäuren.

Auch hier finden sich die an andern meta-Derivaten gemachten Erfahrungen³ soweit bestätigt, daß der Übergang zum Radikal (wieder die bereits analysierte Benzoesäure) durchgeführt und damit das Verständnis für den spektralen Typus gewonnen werden kann. Wie sonst sind auch hier die meta-Spektren ausgezeichnet durch das Auftreten der starken Linie $\omega_4 \sim 1000$, durch die Frequenzerniedrigung für δ_3 und δ_4 sowie durch das Fehlen des in ω_1 des Radikals mündenden Linienzuges. Ungeklärt bleiben einige Linien um 1260 cm^{-1} , sowie wiederum die Ausnahmsstellung der CO-Frequenz im Methoxy-Derivat. Bezüglich

mit komplexem Substituenten Y.

Y = CO · Cl		Y = CO · CH ₃		Y = CO · H	
e'	e	e'	e	e'	e
n. b.		1275 (6)	1275 (6)	n. b.	
n. b.		1272 (7)	1272 (7)	1279 (3)	1208 (4b)
1262 (5)	1211 (8)	1252 (8)	1268 (8)	1258 (3)	1211 (5)
1201 (12)	1201 (12)	1210 (4)	1266 (5)	1203 (8)	1203 (8)
1090 (10)	1201 (9)	1093 (5)	1261 (7)	1088 (4)	1200 (3)
1064 (12)	1201 (10)	1068 (8)	1262 (4)		n. b.
	1203 (6b)		1264 (7d)		1204 (8)

² K. W. F. KOHLRAUSCH u. O. PAULSEN, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 147 (1939) 344; Mh. Chem. 72 (1939) 268.

³ E. HERZ u. K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 151 (1942) 109; Mh. Chem. 74 (1942) 175.

des letzteren ist auch zu bemerken, daß nach REITZ-YPSILANTI⁴ bzw. PAULSEN⁵ die zur OCH₃-Gruppe gehörigen „inneren“ Fre-

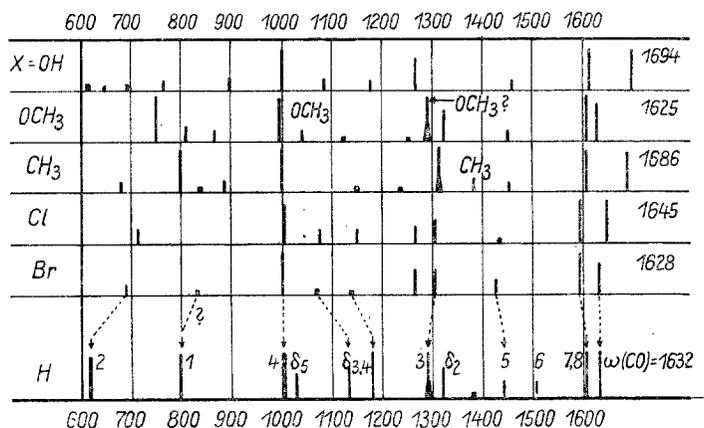


Fig. 2. Meta-substituierte Benzoesäuren $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

quenzen bei 1035, 1295, 2855, 2945 zu suchen sind; die beiden ersteren finden sich sowohl in Fig. 1 als in Fig. 2, nicht aber im ortho-Spektrum der Fig. 3.

3. Ortho-substituierte Benzoesäuren.

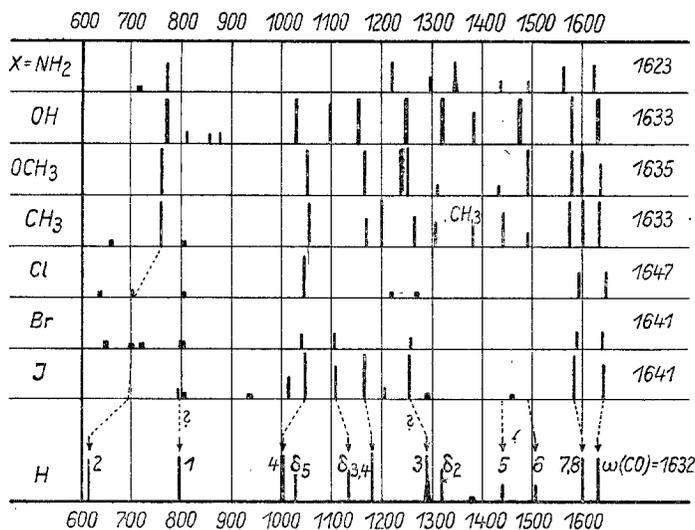


Fig. 3. Ortho-substituierte Benzoesäuren $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

⁴ A. W. REITZ u. GR. PRINZ YPSILANTI, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 144 (1935) 431; Mh. Chem. 66 (1935) 299.

⁵ O. PAULSEN, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 147 (1939) 320; Mh. Chem. 72 (1939) 244.

Hier liegen die Verhältnisse einerseits günstiger, weil die Systematik etwas vollständiger ist, andererseits ungünstiger, weil das Ergebnis der eingehenden Analyse der ortho-Spektren von Benzolen mit nicht-komplexen Substituenten sonst nicht zur Verfügung steht. Immerhin wurde bereits soviel Material gesammelt (wenn auch noch nicht veröffentlicht), daß folgende Aussagen gemacht werden können: Der nach ω_2 des Radikals zielende Linienzug verhält sich in bezug auf den Frequenzgang ebenso normal wie der nach ω_4 zielende. Auch die nicht verständliche Tatsache, daß die zu ω_1 gehörigen Frequenzen, so wie in den meta-Spektren, auch in den ortho-Spektren fehlt oder nur unvollständig vertreten ist, entspricht den an andern ortho-Derivaten gemachten Erfahrungen. Während aber sonst, z. B. in den Reihen $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und $X \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, kräftige Linien vorhanden sind, die zweifelsfrei und mit regulärem Frequenzgang in ω_3 des Radikals einmünden, ist dies hier nicht oder, wenn man die in Fig. 3 angedeutete Zuordnung als richtig annimmt, nur irregulär der Fall. Außerdem gewinnt man den Eindruck, daß die Spektren der Amino- und Oxy-, aber auch der Methoxy-benzoesäure durch Anomalien gestört sind. Im Hinblick auf die Chelat-Bildung wäre dies bei den beiden erstgenannten nicht verwunderlich.

Anhang.

1. Aminobenzoesäure $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Ortho: (KAHLBAUM). Dreimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 148° [Lit. 145°]. F_1 526, $t=24$, Ugd. st., Sp. s.; Grenze 480.

$\Delta\nu=716$ (0), 770 (3), 1237 (3), 1297 (1), 1347 (3*b*), 1436 ($1/2$), 1490 ($1/2$), 1561 (2), 1623 (2).

Meta: (KAHLBAUM). Viermal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 178° [Lit. 174°]. Die an dem schwach gefärbten Kristallpulver mit F_1 und F_2 erhaltenen Aufnahmen waren wegen Ugd. unbrauchbar.

Para: (KAHLBAUM). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert; schwach gelblich. Schmp. 188° [Lit. 187°]. F_1 534, $t=54$; F_1 554, $t=62$, Ugd. m., Sp. m.; Grenze 500.

$\Delta\nu=847$ (4), 892 ($1/2$), 1109 (1), 1140 (1), 1180 (5), 1283 (6), 1310 (3), 1435 (2), 1601 (8), 3086 ($1/2$).

2. Oxybenzoesäure $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Ortho: (KAHLBAUM) (DAB 6); Schmp. 155° [Lit. 155°]; keine Vorbehandlung; F_1 480, $t=24$; F_2 481 (enger Vorzerlegungsspalt). $t=48$, Ugd. s., Sp. sst.; F_2 208, $t=26$; F_2 209, $t=14$, Ugd. st., Sp. st.; Grenze 260.

$\Delta\nu=288$ (3) (*k, e*); 453 (5) (*k, f, e*); 538 ($1/2$) (*e*); 570 (7) (*k, f, e*); 773 (11) (*k, i, g, f, e*); 810 (1) (*k, e*); 854 (1) (*e*); 875 (1) (*e*); 1031 (8) (*k, g, f, e*); 1097 (4) (*k, f, e*); 1154 (9) (*k, g, f, e*); 1247 (14) (*k, i, f, e*); 1324 (12) (*k, e*); 1383 (3) (*k, e*); 1474 (9) (*k, f, e*); 1581 (8) (*k, f, e*); 1633 (12) (*k, e*); 1745 ($1/2$) (*e*); 3076 (3*b*) (*k, e*); 3236 ($1/2$ *b*) (*k, e*).

Meta: (HEYL). Dreimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert; Schmp. 203° (Lit. 200°). $F_1=574$, $t=48$, Ugd. m., Sp. s.; $F_2=283$, $t=18$; $F_3=284$, $t=62$, Ugd. m., Sp. m.; Grenze 480 .

$\Delta v=608$ (0) (e); 644 (0) (e); 693 (00) (e); 762 ($1/2$) (k, e); 896 ($1/2$) (e); 1002 (4) (k, e); 1085 ($1/2$) (e); 1175 ($1/2$) (e); 1264 (3) (k, e); 1456 ($1/2$) (k, e); 1612 (4) (k, e); 1694 (4) (k, e); 3071 (2) (k).

Para: (HEYL). Zweimalige Sublimation im Hochvakuum (0,02 mm, 160° Luftbad), zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. (nach vorherigem Sintern bei 213°) 215° (Lit. 210°). F_1 519, $t=50$; F_1 520, $t=48$, Ugd. m., Sp. st.; F_2 251, $t=23$, Ugd. st., Sp. st.; Grenze 240 .

$\Delta v=389$ (0) (e); 636 (1) (k, e); 700 ($1/2$) (k, e); 773 ($1/2$) (k, e); 851 (6b) (k, f, e); 1138 (3) (k, e); 1175 (10) (k, g, f, e); 1282 (14) (k, i, f, e); 1320 (6) (k, e); 1391 ($1/2$) (k, e); 1441 ($1/2$) (e); 1588 (14) (k, g, f, e); 1612 (9) (k, e); 3073 (3) (k, i, e).

3. Methoxy-benzoessäure $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Ortho: (HEYL). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 104° (Lit. 98°). F_1 545, $t=48$, Ugd. m., Sp. st.; F_2 270, Ugd. st., Sp. m.; Grenze 530 .

$\Delta v=760$ (6) (k, e); 1053 (6) (k, e); 1165 (7) (k, f, e); 1238 (10) (k, e); 1249 (6) (k, e); 1310 ($1/2$) (k, e); 1432 ($1/2$) (k, e); 1491 (5) (k, e); 1580 (8) (k, e); 1597 (9) (k, e); 1635 (3b) (e); 2945 (0) (e); 3045 (0) (k, e); 3090 (0) (e).

Meta: Darstellung durch Verseifen des aus m-Methoxybenzoylchlorid hergestellten Methylesters. Mehrmaliges Umkristallisieren mit Aktivkohle aus Wasser. Schmp. $104-105^{\circ}8'$ (Lit. 105° ; $105-110^b$). Aufnahme am Kr.-Pulver: F_1 611 und 611 a, $t=29$ u. 48, Ugd. ms., Sp. m.; $n=19$; Grenze 570 bzw. 320 .

$\Delta v=411$ ($1/2$?); 454 ($1/2$?); 548 ($1/2$?); 749 (5); 805 (1); 862 ($1/2$); 995 (6) (g, f, e); 1040 ($1/2$); 1123 (0); 1251 (0 ?); 1288 (5b) (g, f, e); 1321 (3); 1445 ($1/2$); 1605 (5) (f, e); 1625 (4) (e).

Para: Darstellung der Säure aus dem Aethyl ester durch Verseifen mit NaOH in verdünnter alkoholischer Lösung; zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 184° (Lit. 184°). F_1 483 b, $t=51$; F_1 484, $t=62$, Ugd. mst., Sp. st.; F_2 214, $t=62$, Ugd. m., Sp. s.; Grenze 480 .

$\Delta v=630$ (0) (e); 826 (7) (k, f, e); 1024 (1) (k, e); 1135 (2) (k, e); 1180 (7) (k, e); 1274 (7) (k, f, e); 1293 (7) (f, e); 1423 (1) (e); 1451 (1) (k, e); 1578 (0) (e); 1608 (10) (k, g, f, e); 1631 ($1/2$ b) (e); 3026 (0) (k, e); 3072 ($1/2$) (k, e); 3301 (00 ?) (e).

4. Toluylsäure $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Ortho: Darstellung durch Verseifung von o-Tolunitril mit 70% H_2SO_4 . Nach Auflösen der Säure in Natronlauge wurde mit Aether ausgeschüttelt und die mit HCl ausgefällte Säure einmal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert und zweimal im Hochvakuum (0'01 mm, $120-130^\circ$ Luftbad) sublimiert. Schmp: 105° (Lit. 105°). F_1 479, $t=48$, Ugd. m., Sp. st.; F_2 207, $t=20$, Ugd. m., Sp. st.; Grenze 680 .

$\Delta v=759$ (5) (k, i, e); 806 (0) (k); 1055 (8) (k, g, f, e); 1168 (2) (k, e); 1199 (5) (k, e); 1263 (3) (k, e); 1306 (2) (k, e); 1382 (2) (k, e); 1439 (3) (k, e); 1489 (1) (k); 1575 (5) (k, e); 1602 (6) (k, e); 1633 (6) (k, i, e); 2615 (00) (k); 2739 (0) (k); 2853 (0) (k); 2927 (10) (k, e); 2975 (7) (k, e); 3047 (7) (k, e); 3084 (3) (k, e).

Meta: (HEYL). Zweimal aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. $110^{\circ}4'$ (Lit. 110), F_1 578, $t=48$; F_1 579, $t=71$, Ugd. s., Sp. m.; F_2 291, $t=49$; F_2 293 a, $t=71$, Ugd. m., Sp. s.; Grenze 460 .

$\Delta\nu=679$ ($1/2$); 798 (4); 836 (0); 886 ($1/4$); 1000 (6); 1148 (0); 1236 (0); 1310 (5*b*); 1378 ($1/2$); 1451 ($1/4$); 1603 (4); 1639 (0[?]); 1686 (4); 2931 (1); 3063 (1).

Para: (HEYL). Dreimal aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Sintert bei 182°; Schmp. 188° (Lit. 188°). F_1 580, $t=71$, Ugd. s., Sp. s.; F_2 290, $t=57$, Ugd. m., Sp. s.; Grenze 514.

$\Delta\nu=638$ (0) (*e*); 828 (2) (*k, e*); 1131 (2) (*e*); 1179 (2) (*e*); 1216 (2) (*k, e*); 1280 (4) (*k, e*); 1564 (1[?]) (*e*); 1613 (6) (*k, e*); 2931 (0) (*e*); 3069 ($1/2$) (*k*).

5. Chlorbenzoesäure $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Ortho: (HEYL). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 141° (Lit. 140°). F_1 521, $t=48$, Ugd. st., Sp. s.; Aufnahme F_2 wegen Ugd. ergebnislos. Grenze 548.

$\Delta\nu=641$ (0[?]); 702 ($1/2$); 804 (0); 1044 (4); 1122 (0); 1172 (0); 1593 (2); 1647 (2); 3084 ($1/2$).

Meta: (HEYL). Zweimal aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 159° (Lit. 158°). F_1 530, $t=48$, Ugd. m., Sp. s.; F_2 256 *a*, Ugd. sst., Sp. s.; Grenze 400.

$\Delta\nu=711$ (1) (*e*); 1006 (4) (*k, e*); 1074 (1) (*k, e*); 1151 (1) (*k, e*); 1264 (1) (*k, e*); 1302 (2) (*k, e*); 1429 (0[?]) (*e*); 1595 (5) (*k, e*); 1645 (5) (*e*); 3088 (1) (*k*).

Para: (HEYL). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 245° (Lit. 243°). F_1 524, $t=48$, Ugd. m., Sp. m.; F_2 253 *a*, $t=48$; F_2 254, $t=24$, Ugd. st., Sp. s.; Grenze 620.

$\Delta\nu=632$ ($1/2$) (*k*); 693 (1) (*k*); 803 (4) (*k, e*); 1095 (4) (*k, e*); 1135 ($1/2$) (*e*); 1179 (3) (*k, e*); 1288 (5) (*k, e*); 1454 (0[?]) (*e*); 1591 (7) (*k, f, e*); 1625 (6) (*k, e*); 3074 (4*b*) (*k, e*).

6. Brombenzoesäure $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Ortho: (HEYL). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 147·6° (Lit. 147°). F_1 576, $t=48$, Ugd. m., Sp. s.; Grenze 470.

$\Delta\nu=597$ (0); 648 (0); 697 (0); 717 (0); 803 (0); 1041 (1); 1104 (1); 1258 ($1/2$); 1588 (1); 1641 (1); 3081 (0).

Meta: (HEYL). Reinigung durch Umkristallisieren. Aufnahmen am Kr. Pulver: F_1 477, $t=47$; F_1 478, $t=55$, Ugd. m., Sp. m.; F_2 206, $t=24$, Ugd. m., Sp. s.; Grenze 660.

$\Delta\nu=688$ ($1/2$) (*k, e*); 827 (0) (*k, e*); 1031 (7) (*k, f, e*); 1069 (0) (*k, e*); 1137 (0) (*k, e*); 1262 (2) (*k, e*); 1303 (2) (*k, e*); 1426 (1) (*k, e*); 1592 (4) (*k, f, e*); 1628 (2*b*) (*k, e*); 3072 (3) (*k, e*).

Para: Herstellung durch Verseifung des Methylesters mit alkoholischer Lauge am Wasserbad. Die Säure wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 256° (Lit. 254°). F_1 575, $t=57$, Ugd. s., Sp. m.; F_2 285, $t=10$; F_2 286, $t=35$; Ugd. m., Sp. m.; Grenze 500.

$\Delta\nu=515$ (0[?]) (*k*); 628 (3) (*k, e*); 684 (0) (*e*); 755 (0) (*e*); 801 (5) (*k, e*); 961 (0[?]) (*e*); 1021 ($1/2$) (*k, e*); 1072 (5) (*k, e*); 1092 (1[?]) (*e*); 1133 (5) (*k, e*); 1178 (4) (*k, i, e*); 1238 (0[?]) (*e*); 1290 (5*b*) (*k, e*); 1309 (0[?]) (*e*); 1365 (0[?]) (*e*); 1461 ($1/2$) (*k, e*); 1543 ($1/2$) (*e*); 1586 (5) (*k, e*); 1627 (6) (*k, e*); 3071 (10) (*k, e*).

7. Jodbenzoesäure $J \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Ortho: (HEYL). Mehrmals aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 164° (Lit. 162°). F_1 547, $t=57$; F_1 557, $t=51$, Ugd. m., Sp. m.; Grenze 550.

$\Delta\nu=792$ ($1/2$); 807 (00?); 935 (00); 1015 (2); 1047 (6); 1109 (3); 1165 (5); 1202 ($1/2$); 1256 (5); 1291 (0); 1461 (00); 1583 (5); 1641 ($3 1/2$); 3064 (00?).

Für Meta- und Para-Stellung konnten trotz Reinigung der Substanzen durch Umkristallisieren und Sublimieren keine verwendbaren Aufnahmen erzielt werden.

Meta Schmp. 189° (Lit. $187-188^\circ$). Para Schmp. 272° (Lit. 267°).

8. *Phthalsäure* $C_6H_4 \cdot (CO \cdot OH)_2$.

Ortho: Herstellung nach BEILSTEIN-Vorschrift aus o-Toluylsäure durch Permanganat-Oxydation. Einmal aus H_2O umkristallisiert. Schmp. 203.5° (Lit. 203°). F_1 482, $t=58$, Ugd. m., Sp. m.; F_2 210, Ugd. m., Sp. m.; Grenze 620.

$\Delta\nu=645$ ($1/2$) (k); 771 (6) (k, e); 1050 (6) (k, g, f, e); 1146 ($1/2$) (e); 1172 ($1/2$) (k, e); 1260 (6) (k, f, e); 1303 ($1/2$) (e); 1434 (0) (k, e); 1590 (6) (k, f, e); 1636 (6b) (k, e); 3084 (3) (k, e).

Meta: (SCHUCHARDT). Einmal im Hochvakuum sublimiert (0.01 mm, $\sim 200^\circ$ Luftbadtemperatur); Schmp. nicht bestimmbar, weil bei $\sim 310^\circ$ Sublimation; (Lit. $345-347^\circ$). F_1 611b, $t=24$, Ugd. st., Sp. s.; Aufnahme ganz unzulänglich. Grenze ~ 780 cm^{-1} .

$\Delta\nu = 1005$ ($1/2$), 1282 (1), 1622 ($1/2$).

Para: (SCHUCHARDT). Einmal sublimiert im Hochvakuum (0.01 mm, $\sim 200^\circ$ Luftbadtemperatur). Schmp. nicht bestimmbar, weil bei $\sim 348-350^\circ$ Sublimation (Lit. Sublimation bei $\sim 300^\circ$). F_1 611c, $t=24$. Ugd. st., Sp. s.; Aufnahme unzulänglich; Grenze ~ 480 cm^{-1} .

$\Delta\nu=632$ (0); 692 (0); 759 (0); 830 (2); 1111 (0); 1162 (1); 1274 (1); 1612 (5b).