

# Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 145: Benzolderivate XXI. (Kernsubstituierte  
Benzoessäure-methylester)

Von

L. KAHOVEC und J. WAGNER

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)

Von den kernsubstituierten Benzoessäure-methylestern  $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$  wurden bisher nur spektroskopiert die Fälle:  $X=OH$  (ortho),  $X=OCH_3$  (ortho),  $X=CH_3$  (o, m, p). Während die Systematik der Aethylester ziemlich vollständig ist, sind die einfacher gebauten Methylester noch fast gar nicht bearbeitet. Wir schließen diese Beobachtungslücke indem wir hier die Raman-spektren der folgenden substituierten Methylester mitteilen:  $X=NH_2$  (o, m, p);  $X=OH$  (o, m, p);  $X=OCH_3$  (m, p);  $X=Cl$  (o, m, p);  $X=Br$  (o, m, p);  $X=J$  (o, m, p);  $X=CO \cdot OH$  (o). Mit Ausnahme des o-Phthalsäuremonomethylesters sind alle ortho-Derivate flüssig, alle para-Derivate (außer  $X=CH_3$ ) kristallisiert, die meta-Derivate zum Teil flüssig ( $X=OCH_3, CH_3, Cl$ ), teils kristallisiert. Die Beobachtungsergebnisse findet man zahlenmäßig angegeben im Anhang, zeichnerisch dargestellt in den 3 Textfiguren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die materielle Unterstützung unserer Arbeiten, der eine von uns (L. K.) für ein Forschungsstipendium den Dank auszusprechen.

## Diskussion der Ergebnisse.

### 1. Para-substituierte Benzoessäure-methylester.

In Fig. 1 ist der spektrale Übergang von den para-Spektren zum Radikal  $C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$  dargestellt; für letzteres ist das in Mitteilung 143 analysierte Spektrum des benzoesauren Methyls verwendet, wobei aber  $\delta_5 \sim 1030$  als nicht zum Radikal gehörig wegzudenken ist. Die eingetragenen Ziffern 1—8 entsprechen der für die ebenen Kettenschwingungen der Phenylgruppe üblichen Bezeichnung  $\omega_1—\omega_8$ . Hier und in den anderen Figuren ist beim

Methoxyderivat zu beachten, daß der am Kern sitzenden Methoxygruppe innere Frequenzen bei 1035 und 1295 zugeschrieben

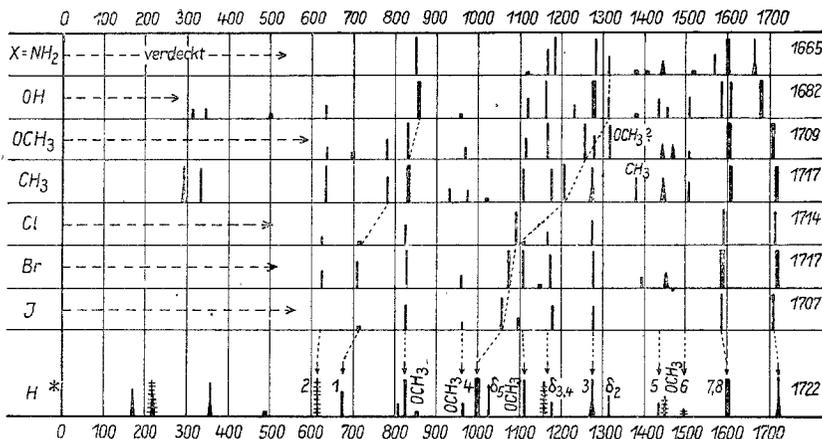


Fig. 1. Para-substituierte Benzoesäure-methylester  $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$ ; Kristallpulver-Spektren mit Ausnahme von  $X = CH_3$  und  $X = H$ . Der tiefe Frequenzbereich ist meist durch ein Hg $\alpha$ -Kontinuum verdeckt.

werden, während zur Carboxalkylgruppe  $CO \cdot O \cdot CH_3$  entsprechend den Ergebnissen von Mitteilung 143 die inneren Frequenzen  $\sim 830$ , 960, 1110, 1450 und 1720 zuzuordnen sind.

Wie man sieht ist der spektrale Übergang zwanglos und in guter Übereinstimmung mit sonstigen Erfahrungen (vgl. z. B. Mitteilung 144) durchführbar; er erfaßt und deutet fast alle in den para-Derivaten gefundenen Linien. Nur auf eine Unstimmigkeit muß verwiesen werden: Die Erfahrung an andern para-Spektren lehrt, daß der in  $\omega_1$  des Radikals mündende Frequenzverlauf fast stets zu kräftigen Linien gehört, während hier für  $X = J$  und  $Cl$  nur ganz schwache, für  $X = OH$  und  $NH_2$  überhaupt keine Linien gefunden wurden. Man ist fast versucht an eine Fehlzuordnung zu denken und den bei 830 endigenden und  $OCH_3$  zugeschriebenen Linienzug als  $\omega_1$  auszulegen. Das scheint aber (vgl. z. B. Fig. 1 in Mitteilung 143), wenn man nicht eine ganze Anzahl anderer Schwierigkeiten dafür in Kauf nehmen will, nicht zugänglich zu sein.

## 2. Meta-substituierte Benzoesäure-methylester.

Hier wird die Deutung der Spektren schon merklich schwieriger und ihr Ergebnis weniger befriedigend. Der tiefe Frequenzbereich (unter  $600 \text{ cm}^{-1}$ ) ist zu unvollständig, als daß Aussage

gewonnen werden könnten. Zweifelsfrei ist der Übergang zu  $\omega_3$ ,  $\omega_4$ ,  $\omega_{7,8}$  und zur CO-Frequenz. Bezüglich  $\omega_1$  wurde auch in einfachen meta-Derivaten<sup>1</sup> die Erfahrung gemacht, daß der zugehörige

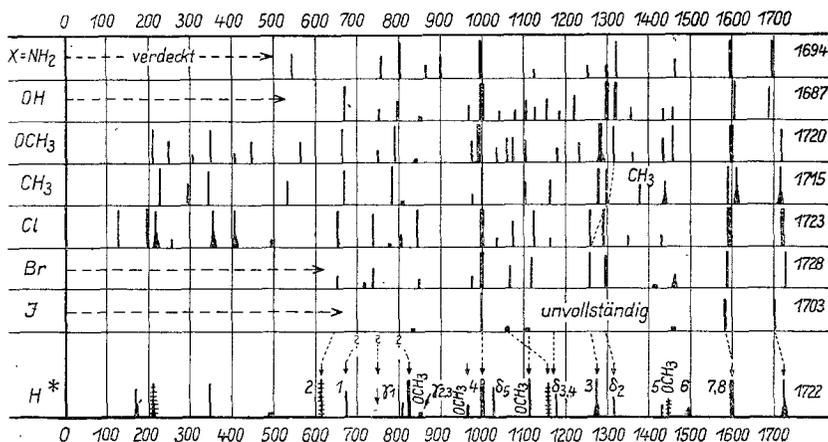


Fig. 2. Meta-substituierte Benzoesäure-methylester  $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$ .  
Für  $X = NH_2, OH, Br, J$  Aufnahmen am Kristallpulver, sonst an der Flüssigkeit.

Linienzug ganz oder teilweise fehlt; die zwischen  $700$  und  $800\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Linien können also entweder zu  $\omega_1$  oder zu  $\gamma_1$  oder  $OCH_3$  gehören. Eine Entscheidung scheint nicht möglich. Auch im Intervall  $1050\text{--}1350$  liegen die Verhältnisse ähnlich unklar wie bei einfachen Substituenten; es scheint erstens  $\delta_3$  stark erniedrigt und zweitens  $\delta_2$  erniedrigt und in der Intensität verstärkt zu werden. Im symmetrisch substituierten para-Derivat ist  $\delta_2$  Ramaninaktiv; es ist also nicht verwunderlich, wenn es in den Derivaten der Fig. 1 fehlt, dagegen in Fig. 2 und 3 vorhanden ist. Auch die Komplikation, die sich aus der Überkreuzung der gleichrassigen Linienzüge  $\omega_3$  und  $\delta_2$  ergibt, ist verständlich. Die hohe Intensität aber ist unerwartet.

### 3. Ortho-substituierte Benzoesäure-methylester.

Wie stets sind auch hier die para-Derivate bezüglich ihrer Spektren am leichtesten, die ortho-Derivate am schwersten zu verstehen. Der Typus des spektralen Überganges ist zwar wieder ganz ähnlich wie bei einfachen ortho-Derivaten, etwa bei  $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  oder  $X \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ , jedoch ist er mit seinem Linien-

<sup>1</sup> E. HERZ u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Mitteilung XVIII dieser Reihe, S. B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 151 (1942) 109; Mh. Chem. 74 (1942) 175.

reichtum an sich weniger durchsichtig und leichter Fehldeutungen unterworfen. Hier kommt als erschwerend die Nichteinheitlichkeit des Substituenten  $\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$  mit dem zusätzlichen Auftreten von inneren Schwingungen hinzu. — Die sich, wie gesagt,

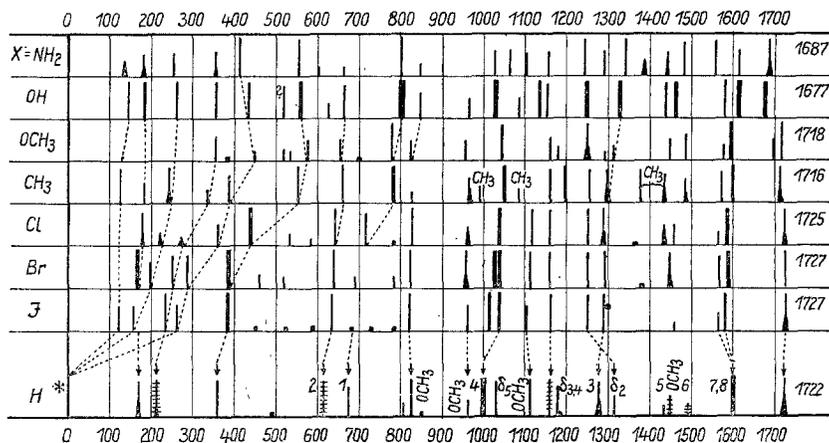


Fig. 3. Ortho-substituierte Benzoesäure-methylester  $\text{X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ .  
Alle Substanzen flüssig.

an sonstige Erfahrungen eng anlehrende Zuordnung des Frequenzganges in Fig. 3 ist nicht unplausibel und erfaßt die überwiegende Mehrzahl der beobachteten Ramanlinien. Aber nicht alle — z. B. nicht die Linienverdopplung um 1030 bei  $\text{X}=\text{Br}$  und  $\text{X}=\text{J}$ . Auch fügt sich der Ester der Aminobenzoesäure nicht recht in den spektralen Typus ein und bei jenem der Oxybenzoesäure bleiben die eigenartigen Intensitätsverhältnisse unverstanden.

Im tiefen Frequenzbereich, der nur bei den ortho-Derivaten der Beobachtung hinlänglich zugänglich war, müssen beim Übergang zum Radikal drei Frequenzen nach Null gehen. Große Fehler können in dieser Hinsicht bei der in Fig. 3 gegebenen Zuordnung kaum gemacht werden.

## Anhang.

### 1. Aminobenzoesäures Methyl $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ .

*Ortho*: Anthranilsäure wurde in der fünffachen Menge Methylalkohol gelöst,  $\text{HCl}$ -Gas bis zur Sättigung eingeleitet, 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, der überschüssige Alkohol abdestilliert und aus dem Esterhydrochlorid der Ester mit Sodalösung ausgefällt. Dreimalige Destillation im Stickstoffstrom.  $\text{Sdp}_{15}$   $126^{\circ}2$  bis  $126^{\circ}8$  (Lit.  $126^{\circ}2$ — $126^{\circ}8$ ). Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 2967, 2968, 2970—2972, alle m. F.,  $t=4$  bis 12, Ugd. m., Sp. st.,  $n=49$ .

$\Delta\nu = 136$  (1*b*) ( $\pm e$ ); 183 (2*b*) ( $\pm e, c$ ); 255 (2) (*e, c, a*); 354 (3*b*) (*e, c, \pm b*); 415 (5) ( $\pm e, c, +a$ ); 558 (6) (*g, f, \pm e, c, +a*); 604 ( $1/2$ ) (*e*); 662 ( $1/2$ ) (*e*); 805 (8) (*g, f, \pm e, c*); 850 (1) (*e*); 1029 (3) (*f, e*); 1063 (3) (*e*); 1104 (3) (*e*); 1158 (3) (*e*); 1244 (5) (*f, e*); 1291 (3) (*e*); 1342 (5) (*e*); 1387 (1*b*) (*e*); 1444 (3*b*) (*e*); 1486 (4) (*e*); 1560 (4) (*e*); 1615 (3) (*e*); 1687 (5*b*) (*e*); 2956 (3) (*e*); 3001 ( $1/2$ ) (*e*); 3084 (3) (*e*); 3372 (3*b*) (*e*).

*Meta*: Darstellung durch Verestern der Säure wie vorstehend. Aus dem Esterhydrochlorid schied sich der Ester zunächst ölig ab. Nach dem Abtrennen im Scheidetrichter und Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  wurde er im Vakuum mehrmals destilliert ( $\sim 1$  mm,  $160^\circ$  Luftbad). Da noch gelb gefärbt, wurde er unter Kühlung in verdünnter HCl gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geschüttelt, filtriert, das Filtrat mit  $\text{NaHCO}_3$  alkalisch gemacht und der sich ausscheidende Ester in Aether aufgenommen. Die aetherische Lösung wurde mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, filtriert und der Aether verdunsten gelassen. Schmp.  $54^\circ$  (Lit. 36—38<sup>9)</sup>). Aufnahme am Kr. Pulver:  $F_1$  563,  $t=58$ ; Grenze 500.

$\Delta\nu = 545$  (3); 757 (2); 803 (4); 863 (1); 900 (2); 996 (8); 1124 ( $1/2$ ); 1253 (1); 1299 (1); 1322 (5); 1461 (2); 1594 (4); 1694 (6); 2953 (0); 3213 (0); 3383 (0).

*Para*: Darstellung durch Verestern der vorher gereinigten Säure, wie vorstehend. Zweimaliges Umkristallisieren aus  $\text{H}_2\text{O}$  mit Aktivkohle; schwach gelb. Schmp.  $110.6^\circ$  (Lit.  $112^\circ$ ). Aufnahme am Kr. Pulver:  $F_1$  555,  $t=62$ , Ugd. s., Sp. m.; Grenze 530.

$\Delta\nu = 806$  ( $1/2$ ); 852 (5); 1119 (0); 1168 (3); 1187 (4); 1286 (6); 1315 (2); 1382 (0)+1408 (0); 1442 (1*b*); 1473 (0<sup>?</sup>); 1519 (0<sup>?</sup>); 1568 (2); 1598 (10); 1665 (5*b*).

## 2. Oxybenzoesaures Methyl $\text{H}\ddot{\text{O}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ .

*Ortho*: (KAHLBAUM). Dreimalige Vakuumdestillation.  $\text{Sdp}_{12}$   $104^\circ$ ,  $\text{Sdp}_{760}$   $222^\circ$  (Lit.  $224^\circ$ ). Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 3276, m. F.,  $t=10$ ; Pl. 3277, m. F. C.,  $t=9$ , Ugd. m., Sp. st.,  $n=66$ .

$\Delta\nu = 147$  (8) ( $\pm e$ ); 185 (8) ( $\pm e, c$ ); 263 (7) ( $\pm e, c$ ); 358 (5) ( $\pm e, c$ ); 437 (7) ( $\pm e, c$ ); 520 (4) (*k, \pm e, c*); 562 (14) (*i, f, \pm e, c*); 630 (1) (*k, e*); 664 (4) (*k, e*); 807 (17) (*k, i, g, f, e, c*); 848 (3) (*k, e*); 968 (2) (*k, e*); 1032 (12) (*k, i, e*); 1088 (1) (*k, e*); 1134 (8) (*k, e*); 1154 (6) (*k, e*); 1250 (12) (*k, f, e*); 1332 (12) (*k, e*); 1440 (7) (*k, f, e*); 1466 (12) (*k, f, e*); 1583 (8) (*k, f, e*); 1614 (10) (*k, e*); 1677 (10) (*e*); 2958 (5) (*k, e*); 3070 (7) (*k, e*).

Recht gute Übereinstimmung mit dem allerdings schwächer exponierten Spektrum, das von MATSUNO-HAN<sup>2</sup> angegeben wurde.

*Meta*: Herstellung durch Veresterung der Säure. Zweimalige Vakuumdestillation ( $0.01$  mm,  $145^\circ$  Luftbad). Schmp.  $71^\circ$  (Lit. 69— $71^\circ$ ). Aufnahmen am Kr. Pulver:  $F_1$  582,  $t=57$ , Ugd. s., Sp. m.;  $F_2$  289,  $t=50$ , Ugd. m., Sp. m.,  $n=41$ ; Grenze 530.

$\Delta\nu = 672$  (4) (*e*); 756 (1) (*e*); 798 (8) (*k, g, e*); 863 (0) (*e*); 971 (1) (*e*); 998 (10) (*k, g, f, e*); 1043 ( $1/2$ ) (*e*); 1080 ( $1/2$ ) (*e*); 1106 (2) (*e*); 1125 (1) (*e*); 1155 (2) (*e*); 1186 ( $1/2$ ) (*e*); 1222 (3) (*k, e*); 1303 (9) (*k, e*); 1319 (9) (*k, e*); 1358 (1) (*e*); 1436 (1) (*k, e*); 1456 (1) (*e*); 1604 (7) (*k, g, f, e*); 1687 (4) (*f, e*); 2955 (2) (*k, e*); 3012 ( $1/2$ ) (*k*); 3068 (3) (*k, e*); 3349 (1*b*) (*k*).

*Para*: Herstellung durch Veresterung der Säure. Der Ester wurde zweimal ( $0.03$  mm,  $140$ — $150^\circ$  Luftbad) sublimiert. Schmp.  $131^\circ$  (Lit.  $131^\circ$ ). Aufnahmen

<sup>2</sup> K. MATSUNO u. K. HAN, Bull. Chem. Soc. Japan 9 (1934) 88.

am Kr. Pulver:  $F_1$  468,  $t=36$ ;  $F_1$  469,  $t=58$ , Ugd. ss., Sp. st.;  $F_2$  197,  $t=8$   
 $F_2$  198,  $t=14$ , Ugd. m., Sp. st.,  $n=44$ ; Grenze 250.

$\Delta v=314$  ( $1/2$ ) ( $e$ ); 346 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 503 (0) ( $k, e$ ); 636 (1) ( $k, e$ ); 857 (10) ( $k, i, f, e$ ); 960 (0) ( $k$ ); 1118 (2) ( $k, e$ ); 1162 (8) ( $k, i, e$ ); 1231 (1) ( $k, e$ ); 1280 (14) ( $k, i, e$ ); 1312 (2) ( $k, e$ ); 1380 (0) ( $e$ ); 1435 (2) ( $k, e$ ); 1453 (1) ( $k, e$ ); 1509 (2) ( $k$ ); 1586 (9) ( $k, e$ ); 1608 (8) ( $k, e$ ); 1682 (8) ( $i, e$ ); 2756 (00) ( $k$ ); 2843 (0) ( $k$ ); 2959 (9) ( $k$ ); 3027 (1) ( $k$ ); 3075 (10) ( $k, e$ ); 3191 ( $1/2$ ?) ( $k$ ); 3286  $\pm 25$  (3 sb) ( $k$ ).

### 3. Methoxybenzoesaures Methyl $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$ .

*Ortho*: Aufnahmen an der Flüssigkeit, vgl. KAHOVEC-KOHLRAUSCH<sup>3</sup>.

*Meta*: Darstellung aus *m*-Methoxybenzoylchlorid durch Erwärmen mit  $H_3C \cdot OH$  auf dem Wasserbade. Der Ester wurde mit  $H_2O$  gewaschen und mehrmals bei vermindertem Druck destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 123°8', Sdp.<sub>760</sub> 244–245° (Lit. Sdp.<sub>10</sub> 121–124°, Sdp.<sub>760</sub> 252°);  $n_D \sim 1.526$  (Lit.  $n_D \sim 1.522$ ). Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 3328, m. F.,  $t=4$ ; Pl. 3329/3330, m. F. C.,  $t=1$  bzw. 2; Ugd. m., Sp. sst.,  $n=59$ .

$\Delta v=210$  (4) ( $\pm e$ ); 250 (2) ( $e$ ); 306 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 350 (4) ( $\pm e$ ); 404 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 449 (2) ( $e$ ); 566 (2) ( $f, e$ ); 664 (4) ( $k, f, e$ ); 752 (1) ( $e$ ); 782 (7) ( $k, i, f, e$ ); 874 (0) ( $k, e$ ); 975 (2) ( $k, e$ ); 993 (18) ( $k, g, f, e$ ); 1033 (1) ( $k, e$ ); 1060 (3) + 1073 (3) ( $k, e$ ); 1105 (2) ( $k, e$ ); 1181 (1) ( $k, e$ ); 1234 (2) ( $k, e$ ); 1284 (10 sb) ( $k, i, e$ ); 1316 (6) ( $k, i, e$ ); 1362 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1436 (3) ( $k, e$ ); 1457 (6) ( $k, e$ ); 1600 (14) ( $k, f, e$ ); 1720 (4) ( $f, e$ ); 2838 (4) ( $k$ ); 2948 (4) ( $k, i, e$ ); 3081 (8) ( $k, i, e$ ).

*Para*: Die Lösung von *m*-Oxybenzoesaurem Methyl in 1 Mol wäßriger NaOH wurde mit 1 Mol Dimethylsulfat unter Kühlung versetzt, nach 20' Schütteln 30' erwärmt. Der beim Erkalten erstarrende Methyl-Ester wurde zweimal aus wäßrigem Methylalkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 45–47° (Lit. 45–47°). Aufnahmen am Kr. Pulver:  $F_1$  473,  $t=49$ , Ugd. m.; Sp. st.;  $F_2$  202,  $t=24$ , Ugd. s., Sp. st.,  $n=44$ ; Grenze 620.

$\Delta v=638$  (1) ( $k$ ); 699 ( $1/2$ ) ( $k$ ); 782 (2) ( $k, e$ ); 832 (7) ( $k, i, e$ ); 970 (1) ( $k, e$ ); 1116 (2) ( $k, e$ ); 1167 (7) ( $k, i, g, e$ ); 1258 (6) ( $k, e$ ); 1282 (3) ( $k, e$ ); 1318 (4) ( $k, e$ ); 1446 (1 b) ( $k, e$ ); 1469 (1 b) ( $k, e$ ); 1508 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1605 (12) ( $k, f, e$ ); 1709 (10) ( $i, f, e$ ); 2629 (00) ( $k$ ); 2841 (5) ( $k, e$ ); 2949 (6) ( $k, i, e$ ); 3017 (5) ( $k, i, e$ ); 3081 (6) ( $k, i, e$ ).

### 4. Toluylsaures Methyl $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$ .

*Ortho*, *Meta*, *Para* vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ<sup>4</sup>.

### 5. Chlorbenzoesaures Methyl $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$ .

*Ortho*: Darstellung durch Veresterung der Säure. Dreimalige Vakuumdestillation. Sdp.<sub>14</sub> 111–113°; Sdp.<sub>760</sub> 233–236° (Lit. Sdp.<sub>762</sub> 234–235°);  $n_D^{22} \sim 1.535$ . Aufnahme an der leicht gelben Flüssigkeit: Pl. 3228, m. F.,  $t=12$ , Ugd. m., Sp. st.,  $n=37$ .

$\Delta v=179$  (4 b) ( $\pm e, c$ ); 222 (1 b) ( $e, c$ ); 272 ( $1/2$  sb); 360 (2) ( $e, c$ ); 440 (8) ( $e, c$ ); 533 ( $1/2$ ) ( $e, c$ ); 585 ( $1/2$ ) ( $e, c$ ); 643 (6) ( $e, c$ ); 717 (4); 784 (0); 827 (6) ( $e, c$ ); 875 (0?) ; 903 (0?) ; 963 (2 sb); 1037 (12); 1117 (6); 1160 (6); 1251 (6); 1290 (7 b); 1365 (0 b); 1434 (3); 1459 (3); 1567 (1?) ; 1590 (10 b, Trabant bei 1580?) ; 1725 (8 b); 2862 ( $1/2$ ?) ; 2951 (2 s); 3074 (4).

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

<sup>4</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 63 (1933) 427.

*Meta*: Darstellung durch Veresterung der Säure; nach Waschen mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  dreimalige Vakuumdestillation. Sdp.<sub>12</sub> 99°5—101°5; Sdp.<sub>760</sub> 227° (Lit. Sdp.<sub>764</sub> 231°);  $n_D^{19.5}$ : 1.4923. Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 3257 u, 3258, m. F., t=12 u. 18; Pl. 3259, m. F. C., t=12, Ugd. m., Sp. st., n=64.

$\Delta\nu$ =128 (6?) ( $\pm e$ ); 198 (6) ( $\pm e$ ); 218 (8b) ( $\pm e, c$ ); 254 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 315 ( $1/2$ ?) ( $e$ ); 354 (6sb) ( $\pm e, c$ ); 404 (sb) ( $\pm e, c$ ); 496 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 656 (6) ( $k, f, e, c$ ); 740 (4) ( $k, e, c$ ); 778 (0) ( $c$ ); 808 (1) ( $e$ ); 847 (5) ( $k, e, c$ ); 998 (16) ( $k, i, g, f, e$ ); 1034 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1075 (3) ( $k, e$ ); 1125 (6) ( $k, e$ ); 1163 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 1260 (7) ( $k, i, f, e$ ); 1292 (6) ( $k, i, e$ ); 1350 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1430 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1595 (14) ( $k, f, e$ ); 1723 (14) ( $f, e$ ); 2840 (2) ( $k$ ); 2954 (8) ( $k, i, e$ ); 3023 (3) ( $k, i, e$ ); 3071 (6) ( $k, i, e$ ).

*Para*: Herstellung durch Veresterung der Säure. Nach zweimaliger Hochvakuumdestillation zeigt der Ester einen gegenüber der Literaturangabe zu tiefen Schmelzpunkt. Schmp. 34° (Lit. 44°). Aufnahmen am Kr. Pulver: F<sub>1</sub> 485, t=25, Ugd. ss., Sp. m.; F<sub>2</sub> 215, t=21, Ugd. m., Sp. m., n=28; Grenze 490,

$\Delta\nu$ =494 (0) ( $k$ ); 626 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 716 (0) ( $k, e$ ); 827 (2) ( $k, f, e$ ); 1092 (4) ( $k, f, e$ ); 1108 (0?) ( $e$ ); 1169 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1274 (3) ( $k, e$ ); 1591 (5) ( $k, g, f, e$ ); 1714 (4) ( $i, f, e$ ); 2846 (0) ( $k$ ); 2884 (0) ( $k$ ); 2951 (1) ( $k$ ); 3074 (3) ( $k, e$ ).

#### 6. Brombenzoesaures Methyl $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ .

*Ortho*: Darstellung durch Veresterung der Säure mit  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{OH}$  und  $\text{HCl}$ . Der Ester wird unter Kühlung mit  $\text{H}_2\text{O}$  gefällt, abgetrennt, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und dreimal im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>16</sub> 131°4 bis 132°0, Sdp.<sub>760</sub> 252—254° (Lit. Sdp.<sub>760</sub> 243—244° (!); 250°),  $n_D^{18}$ : ~1.560. Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 3283, m. F., t=8, Ugd. m., Sp. st.; Pl. 3284, m. F. C., Ugd. m., Sp. m., n=56.

$\Delta\nu$ =168 (10) ( $\pm e, c$ ); 193 (3) ( $e$ ); 252 (4) ( $\pm e$ ); 287 (4) ( $e$ ); 392 (12) ( $f, \pm e, c, +b$ ); 461 (1) ( $e, c$ ); 521 ( $1/2$ ) ( $e, c$ ); 642 (8) ( $k, f, e, c$ ); 692 (1) ( $e$ ); 786 (1) ( $e$ ); 826 (8) ( $k, e, c$ ); 959 (5b) ( $k, e$ ); 1029 (12) ( $k, e$ ); 1040 (12) ( $k, e$ ); 1113 (6) ( $k, e$ ); 1160 (7) ( $k, e$ ); 1251 (6) ( $k, e$ ); 1294 (8) ( $k, e$ ); 1380 (0?) ; 1451 (4b) ( $k, e$ ); 1568 (4) ( $k, e$ ); 1590 (10) ( $k, e$ ); 1727 (8) ( $e$ ); 2877 (2) ( $k$ ); 2946 (6) ( $k, i, e$ ); 3021 (2) ( $k, i$ ); 3062 (5) ( $k, i, e$ ).

*Meta*: Darstellung durch Veresterung der Säure. Zweimalige Destillation (0.02 mm, 100—110° Luftbad). Schmp. 33° (Lit. 31—32°). Aufnahmen am Kr. Pulver: F<sub>1</sub> 475, t=49, Ugd. m., Sp. st.; F<sub>2</sub> 203, t=24, Ugd. m., Sp. mst., n=37; Grenze 650.

$\Delta\nu$ =625 (1) ( $k$ ); 721 (0) ( $k$ ); 740 (2) ( $k$ ); 850 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 975 (1) ( $k$ ); 1001 (9) ( $k, i, g, f, e$ ); 1068 (3) ( $k, e$ ); 1120 (4) ( $k, e$ ); 1257 (4) ( $k, f, e$ ); 1297 (4) ( $k, e$ ); 1413 (0) ( $e$ ); 1462 (1b) ( $k, e$ ); 1591 (8) ( $k, f, e$ ); 1728 (8) ( $k, i, f, e$ ); 2546 (00?) ( $k$ ); 2837 ( $1/2$ ) ( $k$ ); 2957 (8) ( $k, i, e$ ); 3024 (2) ( $k, e$ ); 3072 (11) ( $k, i, e$ ).

*Para*: (KAHLBAUM). Dreimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 80°5 (Lit 78°, 79—80°, 81°). Aufnahme am Kr. Pulver: F<sub>1</sub> 564, t=61, Ugd. m., Sp. st.; Grenze 520.

$\Delta\nu$ =625 ( $1/2$ ); 710 (3); 830 (6); 961 (1?) ; 1074 (8) ( $1/2, e$ ); 1110 (4 $1/2$ ); 1148 (0); 1176 (4 $1/2$ ); 1202 (0); 1278 (7) ( $f, e$ ); 1395 ( $1/2$ , dopp.?) ; 1452 (1b); 1588 (12) ( $g, f, e$ ); 1717 (10) ( $f, e$ ); 2950 ( $1/2$ ); 3073 ( $1/2$ ).

7. Jodbenzoesaures Methyl  $J \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$ .

*Ortho*: Darstellung durch Veresterung der Säure. Der Ester wurde in aetherischer Lösung mit  $NaHCO_3$ - und  $Na_2SO_3$ -Lösung ausgeschüttelt, mit  $CaCl_2$  getrocknet und nach Abdestillieren des Aethers im Vakuum über Hg destilliert. Sdp.<sub>2,5</sub> 120°, Sdp.<sub>760</sub> 272–274° (Lit. Sdp.<sub>729</sub> 277–278°);  $n_D^{18,5}$ :  $\sim 1.605$ . Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 3264, m. F., t=8, Ugd. m., Sp. m.; Pl. 3265, m. F. C., t=6 (dreimaliger Substanzwechsel), Ugd. st., Sp. m., n=55.

$\Delta v = 122$  (3?) ( $\pm e$ ); 157 (3) ( $\pm e$ ); 234 (6) ( $\pm e, c$ ); 262 (3) ( $e$ ); 376 (6) ( $\pm e, c$ ); 454 (0) ( $e, c$ ); 525 (0) ( $e, c$ ); 560 (0?) ( $e$ ); 592 (0) ( $e, c$ ); 635 (5) ( $k, \pm e, c$ ); 685 (0) ( $e$ ); 732 (0) ( $e, c$ ); 787 (0) ( $e$ ); 822 (5) ( $k, e, c$ ); 961 (3) ( $k, e$ ); 1015 (5) ( $k, e$ ); 1036 (8) ( $k, e$ ); 1101 (3) ( $k, e$ ); 1162 (5) ( $k, e$ ); 1252 (5) ( $k, e$ ); 1291 (6) ( $k, e$ ); 1460 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1565 (2) ( $e$ ); 1582 (8) ( $k, e$ ); 1727 (7b) ( $e$ ); 2892 (3) ( $k, e$ ); 2951 (5) ( $k, i, e$ ); 3069 (3) ( $k, i, e$ ).

*Meta*: Darstellung durch Veresterung der Säure. Zweimalige Destillation im Hochvakuum (0'01–0'02 mm, 140–160° Luftbad), zweimaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol mit Aktivkohle. Schmp. 54° (Lit. 54°). Aufnahmen am Kr. Pulver: F<sub>1</sub> 476, t=48, Ugd. m., Sp. s.; F<sub>2</sub> 204, t=12; F<sub>2</sub> 205, t=33, Ugd. ss., Sp. ss., n=19; Grenze 650.

$\Delta v = 837$  (0) ( $e$ ); 1000 (5) ( $k, g, f, e$ ); 1061 (0) ( $e$ ); 1110 (0) ( $e$ ); 1459 (0) ( $k$ ); 1585 (4) ( $k, f, e$ ); 1703 (4) ( $e$ ); 2854 (0) ( $k$ ); 2944 (1) ( $k, e$ ); 3072 (2) ( $k, e$ ).

*Para*: Die mehrmals umkristallisierte p-Jodbenzoesäure wurde mit abs.  $H_3C \cdot OH + HCl$  verestert. HCl und Alkohol wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum (Luftbad  $\sim 130^\circ$ , 0'01 mm) zweimal sublimiert. Schmp. 111–114° (Lit. 114°). Aufnahme am Kr. Pulver: F<sub>1</sub> 607, t=65, Ugd. s., Sp. ms., n=10; Grenze 560.

$\Delta v = 714$  (0); 827 (3); 963 ( $1/2$ ); 1059 (4); 1097 (1); 1180 (3); 1278 (3); 1585 (6); 1707 (5).

8. Phthalsäure-monomethylester  $HO \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$ .

*Ortho*: Phthalsäureanhydrid wurde mit abs.  $H_3C \cdot OH$  und etwas KCN am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand zweimal aus wenig Benzol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 84° (unscharf) (Lit. 82'5°, 84°, 85°). Aufnahmen am Kr. Pulver: F<sub>1</sub> 571, t=47, Ugd. m., Sp. m.; F<sub>2</sub> 281, t=15, Ugd. m., Sp. m., n=35; Grenze 520.

$\Delta v = 646$  (1) ( $k, e$ ); 799 (5) ( $k, e$ ); 883 ( $1/2$ ) ( $k$ ); 960 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1041 (7) ( $k, e$ ); 1120 (3) ( $k, e$ ); 1162 (3) ( $k, e$ ); 1208 (1?) ( $e$ ); 1231 (1?) ( $e$ ); 1262 (4) ( $k, e$ ); 1289 (7) ( $k, e$ ); 1430 (1) ( $k, e$ ); 1494 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1574 (7) ( $k, f, e$ ); 1597 (8) ( $k, f, e$ ); 1632 (7b) ( $k, e$ ); 1724 (3) ( $k, e$ ); 2943 (3) ( $k, e$ ); 3075 (6) ( $k$ ).