

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 151: Benzolderivate XXIII (Ortho-Derivate).

Von
E. Herz.

257. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. November 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Dez. 1943.)

Nach der Analyse der Schwingungsspektren von Benzol und seiner monosubstituierten^{1,2}, sowie seiner in para-^{3,4} und meta-Stellung^{5,6} disubstituierten Derivate folgt nun jene der ortho-Derivate. Die Verhältnisse liegen hier für die Deutung der Spektren insofern ungünstiger, als die 1,2-substituierten Benzole nur mehr ein einziges Symmetrieelement (die Molekülebene) mit den zu Vergleichszwecken benötigten Monoderivaten gemeinsam haben. Bei den Meta-Derivaten kann die analoge Schwierigkeit durch Heranziehung der verhältnismäßig durchsichtigen Spektren der 1,3,5-Derivate teilweise kompensiert werden; bei den Ortho-Derivaten fehlt auch diese Hilfe.

Um so mehr Gewicht mußte daher auf eine möglichst breite experimentelle Basis gelegt werden; dementsprechend wurden Wiederholungsmessungen mit großer Dispersion und Bestimmungen des Polarisations-

¹ Mitteilung 123: *H. Wittek*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 150, 1 (1941); Mh. Chem. 73, 231 (1941).

² Mitteilung 131: *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Wittek*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 150, 75 (1941); Mh. Chem. 74, 1 (1941).

³ Mitteilung 97: *O. Paulsen*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 147, 244 (1939); Mh. Chem. 72, 244 (1939).

⁴ Mitteilung 98: *K. W. F. Kohlrausch* und *O. Paulsen*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 147, 344 (1939); Mh. Chem. 72, 268 (1939).

⁵ Mitteilung 140: *E. Herz*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 151, 94 (1942); Mh. Chem. 74, 160 (1942).

⁶ Mitteilung 141: *E. Herz* und *K. W. F. Kohlrausch*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 151, 109 (1942); Mh. Chem. 74, 175 (1942).

eigenschaften der Schwingungen des Benzols bei Störung in ortho-Stellung, also beim Übergang $C_6H_6 \rightarrow o-C_6H_4 \cdot H_2'$, sind in den ersten drei Spalten der Tabelle 1 zusammengestellt; rund geklammerte Frequenzen stammen von Adsorptions-Messungen, eckig geklammerte sind an sich unbeobachtbar und nur indirekt und daher nur unsicher bestimmbar (vgl. Mitteilung 131²; dazu Anmerkung ⁷). Wählt man bei den meta-Derivaten $C_6H_4X_2$ für die zweite zur Molekülebene senkrechte Symmetrieebene die Lage $\sigma_x (C_{2v})$, dann ist deren Lage in den ortho-Derivaten $C_6H_4X_2$ durch $\sigma_y (C_{2v}')$ bestimmt. Demzufolge unterscheidet sich in beiden Fällen der Übergang $C_6H_6 \rightarrow C_6H_4H_2'$ dadurch, daß beim m-Derivat die Klasse B_{1u} nach A_1 und B_{2u} nach B_1 übergeht, beim o-Derivat aber B_{2u} nach A_1 und B_{1u} nach B_1 ; analog sind B_{1g} und B_{2g} miteinander zu vertauschen. — In der 4. Spalte von Tabelle 1 ist angegeben, wie bei Substitution zweier H-Atome durch X die Zahl der Kettenschwingungen in den einzelnen Klassen der Punktgruppe C'_{2v} auf Kosten der CH-Schwingungen zunimmt und welche CH-Frequenzen dabei nicht unmittelbar beeinflußt werden. — In der 5. Spalte ist die Frequenzverteilung für das Radikal $C_6H_4 \cdot X$ angeführt, das nur mehr die Molekülebene als Symmetrieelement und nur mehr drei auf die Anwesenheit der Substituenten X zurückführbare Kettenschwingungen besitzt.

B. Der beobachtete spektrale Übergang zum Radikal $o-C_6H_4$.

In Abb. 1 sind zwischen die symmetrisch substituierten Orthoderivate $C_6H_4 \cdot X_2$ mit $X = OH, CH_3, Cl, Br$ unsymmetrisch substituierte eingeschoben, um zu deren in den Abb. 2 und 3 durchgeführten Analyse zusätzliche Anhaltspunkte zu gewinnen; es ist zu beachten, daß bei ihnen die Symmetrie des Moleküls von C'_{2v} auf C_s erniedrigt werden sollte. — Als Radikalspektrum dient in Abb. 1 jenes des „ortho-gestörten“ Benzols (Symmetrie C'_{2v}) unter Fortlassung der infolge der Substitution in CX-Schwingungen verwandelten CH-Schwingungen, nämlich (nach Tabelle 1) von $\gamma_5, \gamma_6, \delta_5, \delta_6$. — Im einzelnen ist zu diesem Übergang und der durch ihn gegebenen Deutung der Linien auf folgende Besonderheiten bzw. meist noch unverstandene Schwierigkeiten zu verweisen:

1. Die senkrecht zur Molekülebene erfolgenden Γ -Schwingungen der Kette. Es sind ihrer fünf, von denen zwei $\Gamma(X)$ -Schwingungen (zu B_2 und A_2 gehörig) mit wachsendem m (X) und abnehmendem f (X) gegen Null gehen, die drei anderen in die Radikalschwingungen $\Gamma_{1,2}$ und Γ_3

⁷ Bei dieser Gelegenheit sei ein dort unterlaufener Fehler berichtigt: in Abb. 1 auf S. 77 müssen in der ersten Zeile die zu γ_2 bzw. γ_3 gehörigen Schwingungsbilder einschließlich der Beschriftung 10b bzw. 10a miteinander vertauscht werden, damit Übereinstimmung herrscht mit den für γ_2 bzw. γ_3 in Mono- und Meta-Benzol angesetzten Symmetrieklassen A_2 bzw. B_2 .

münden müssen. Letztere sind im Raman-Effekt, wenn überhaupt, nur andeutungsweise beobachtbar, was den an anderen Derivaten gewonnenen Erfahrungen entspricht. Zu ersteren zählt zweifellos der mit *a* bezeichnete⁸ Linienzug sowie jener, der bei 300 cm^{-1} in Brenzkatechin beginnt und bei 200 cm^{-1} in Dibrombenzol endet; daß der letztere zu einer Senkrechtschwingung gehört, folgt aus dem spektralen Übergang in Abb. 3. Eine sichere Entscheidung, welcher von beiden zur Klasse B_2 bzw. A_2 gehört,

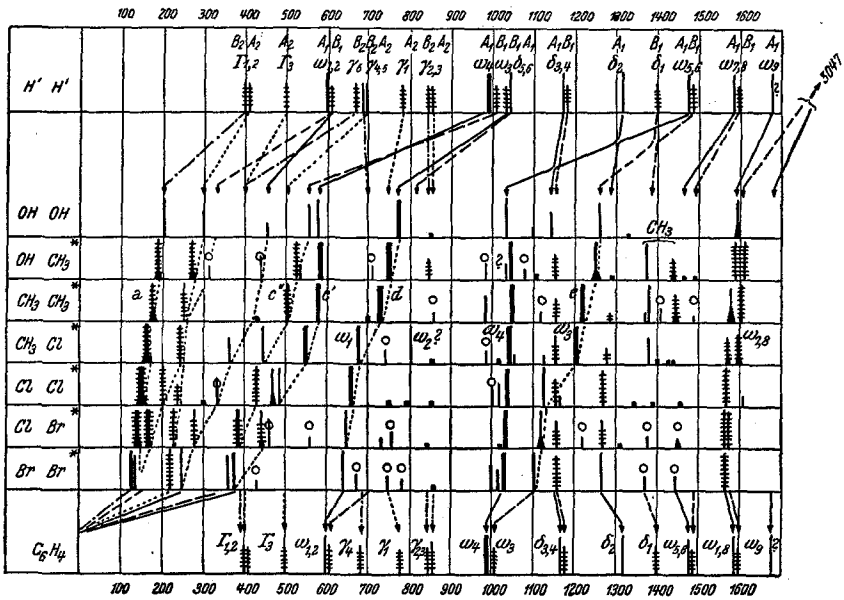


Abb. 1. Durchführung des spektralen Überganges ortho- $C_6H_4H'_2 \rightarrow C_6H_4 \cdot X_2 \rightarrow C_6H_4$; für mit * bezeichnete Substanzen liegen Polarisationsmessungen vor.

läßt sich ohne Absorptionsmessung kaum treffen; im Raman-Spektrum sind beide — auch bei unsymmetrischer Substitution — depolarisiert.

2. Die ebenen ω -Schwingungen der Kette. Von den insgesamt 13 ebenen Kettenschwingungen verschwinden beim Übergang zum Radikal C_6H_4 vier, zwei polarisierte A_1 - und zwei depolarisierte B_1 -Schwingungen. Sie sind, wenn einmal die Γ -Schwingungen zugeordnet sind, in Abb. 1 leicht auszusondern, da sie tiefer liegen müssen als der mit *d* bezeichnete Linienzug, der in die tiefste ω -Schwingung des Radikals einmündet; bei der zu ihnen gehörigen Linienfolge *c'* (Klasse B_1) stellt man Verschwinden der Depolarisation bei asymmetrischer Substitution dann fest, wenn die Sub-

⁸ Buchstabenbezeichnung *a*, *c*, *d*, *e* nach K. W. F. Kohlrausch, Physik. Z. 37, 58 (1936).

stituentengewichte hinreichend verschieden sind (z. B. $\text{CH}_3 \dots \text{Cl}$ oder $\text{Cl} \dots \text{Br}$). Bei der Linienfolge c' (Klasse A_1) tritt in Dichlor- und Chlor-Brom-Benzol Linienverdopplung ein; vermutlich handelt es sich um eine Resonanzerscheinung ($2 \cdot 237 = 474$ und $1/2 [468 + 485] = 476$ in Dichlorbenzol; ähnlich im zweiten Falle).

Was die in die ebenen Kettenschwingungen des Radikals, also in $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4, \omega_5, \omega_6, \omega_7, \omega_8, \omega_9$ übergehenden Derivatfrequenzen anbelangt, so ist der Linienzug d (Klasse A_1) als ω_1 , der Linienzug um 1040 (Klasse A_1) als ω_4 und jener um 1600 als $\omega_{7,8}$ zweifelsfrei zu deuten. Bemerkenswert dabei ist einerseits die sich bei ω_4 (übrigens auch bei c') in Brenzkatechin und o-Kresol einstellende Frequenzunregelmäßigkeit; vielleicht darf diese Abweichung — zu niedere Werte entsprechend einer Lockerung der Ringbindungen — mit dem Mesomeriestreben dieser Oxyderivate in Zusammenhang gebracht werden. Andererseits sei daran erinnert, daß eine plausible Erklärung für den Umstand, daß für $\omega_{7,8}$ manchmal eine Doppel-, manchmal nur eine Einfachlinie gefunden wird, bisher noch aussteht.

Wesentliche Schwierigkeiten stellen sich ein bei den restlichen ebenen Kettenschwingungen: *Erstens* fehlt der bei symmetrischer Substitution depolarisiert zu erwartende, nach ω_2 übergehende Linienzug; bzw. es treten Linien, die als ω_2 gedeutet werden können, bei unsymmetrischer Substitution zwar auf, aber anscheinend nur dann, wenn (vgl. dazu Abb. 2 und 3) *starke* Verschiedenheit der Substituenten vorhanden ist. *Zweitens* ist die Zuordnung zu ω_5 und ω_6 wie bei allen anderen bisher bearbeiteten Benzolderivaten recht unsicher, da die zugehörigen Schwingungen aus unbekanntem Gründen offenbar nur sehr wenig Raman-aktiv (in Benzol selbst inaktiv) sind. *Drittens* herrscht auch bei den ortho-Derivaten völlige Unklarheit bezüglich ω_9 . Und *viertens* stellt sich hier sogar ein positiver Widerspruch mit der Erwartung ein: Der nach ω_3 zielende Linienzug e sollte bei symmetrischer Substitution depolarisiert sein, während er *stets* hochpolarisiert ($\rho \sim 0,18$) gemessen wird. Eine Aufklärung dieser offenkundigen Abweichung ist bisher nicht gelungen, sie ist so gewichtig, daß man auf einen Fehler in der Deutung schließen möchte, doch konnte kein gangbarer Ausweg gefunden werden.

3. *Die zur Molekülebene senkrechten $\gamma(\text{CH})$ -Schwingungen:* Nach Tabelle 1 sind die γ -Schwingungen der vier CH-Bindungen in den Frequenzbereichen um 690 (γ_4 , Klasse B_2), 780 (γ_1, A_2), 850 ($\gamma_2 \simeq \gamma_3, B_2, A_2$) zu erwarten. In der Tat treten in den Abb. 1, 2, 3 schwache und einigermaßen lagenkonstante Frequenzen in diesen Gebieten auf, die als $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ gedeutet werden können.

4. *Die ebenen $\delta(\text{CH})$ -Deformationsschwingungen* sollten sich nach Tabelle 1 bei etwa 1176 ($\delta_3 \simeq \delta_4, A_1, B_1$), 1320 (δ_2, A_1), 1400 (δ_1, B_1) einstellen. Eine lagenkonstante, meist depolarisierte Linie tritt bei 1155 auf,

die zwanglos entweder als nicht aufgespaltenes $\delta_{3,4}$ oder als δ_4 gedeutet werden kann; im letzteren Fall kann vielleicht, ebenso wie in den meta-Derivaten (Mitteilung 141⁶), die häufig um 1100 cm^{-1} beobachtete schwache Linie dem δ_3 zugeordnet werden. Als $\delta(\text{CH})$ -Frequenz ist ferner offenbar die gleichfalls lagenkonstante Linie um 1270 cm^{-1} auszuliegen; doch wird sie fast stets depolarisiert gemessen, während $\delta_2 \sim 1320$ polarisiert zu erwarten ist. Nun ist aber daran zu erinnern, daß die Eigenschaften dieser in Benzol unbeobachtbaren Linien δ_2 und δ_1 bezüglich Frequenzhöhe und Polarisationszustand nur indirekt erschlossen werden konnten (Mitteilung 131²). Es ist ebensogut möglich, daß umgekehrt $\delta_2(\text{A}_1)$ zu 1400 und $\delta_1(\text{B}_1)$ zu 1320 bzw. im ortho-Derivat zu 1270 cm^{-1} zuzuordnen ist. In diesem Fall stimmt der zu erwartende Polarisationszustand nicht nur im ortho-Derivat mit der Beobachtung überein, sondern auch im para-Derivat, wo dann δ_1 unbeobachtbar, $\delta_2 \sim 1400$ beobachtbar ist und auch in der Tat an dieser Stelle gefunden wurde. Im meta- und mono-Derivat sind δ_1 , sowohl als δ_2 depolarisiert zu erwarten; eine ähnliche Unterscheidung zwischen ihnen ist daher in diesen Fällen nicht möglich. — In den Abbildungen und Tabellen dieser und der vorhergehenden Arbeiten sind somit δ_1 und δ_2 bezüglich ihrer Frequenzlage in Benzol zu vertauschen. Für die nun zu $\delta_2(\text{A}_1) \sim 1400$ zu erwartende Linie werden in den Spektren der ortho-Benzole nur schwache Andeutungen um 1370 gefunden.

5. *Die überzähligen Frequenzen der ortho-Derivate:* Abgesehen von vereinzelt auftretenden schwachen Linien, die wohl ihre Deutung als zu Kombinationstönen oder vielleicht zu Verunreinigungen gehörig finden werden, sind als noch nicht zugeordnete Linien hauptsächlich jene im Gebiet von 950 bis 1100 zu erwähnen; zum Teil scheinen sie den CH_3 - bzw. OCH_3 -Gruppen zuzuschreiben zu sein, falls diese als Substituenten vorhanden sind. Aber auch wenn das nicht der Fall ist (z. B. in $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$), werden in diesem Gebiet häufig Frequenzen beobachtet, deren Deutung noch ausständig ist.

C. Der beobachtete spektrale Übergang zum Radikal ortho- $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$.

In Abb. 2 ist der spektrale Übergang



ausgeführt. Als Radikalspektrum wurde jenes von Toluol unter Fortlassung der im Radikal nicht mehr auftretenden CH-Frequenzen γ_5 , γ_6 , δ_5 , δ_6 verwendet; auch die Polarisationsverhältnisse hätten genau genommen dem „Radikal“ insofern angepaßt werden müssen, als in diesem (Punktgruppe C_s) nur polarisierte ebene (ω , δ) und depolarisierte nichtebene (Γ , γ)-Schwingungen auftreten, die Auswahlregelunterschiede

zwischen den Klassen A_1 und B_1 bzw. A_2 und B_2 der Punktgruppe C_{2v} hier demnach verschwinden sollten. Bezüglich der Deutung des Radikal-spektrums vgl. Mitteilung 131².

Die Abbildung spricht für sich und es sind gegenüber der im Vorangehenden zu Abb. 1 abgeführten Diskussion nur einige ergänzende Bemerkungen am Platz: Es gehen jetzt natürlich nur mehr drei CX-Frequenzen im Radikal nach Null, drei andere münden in $\Gamma(\text{CH}_3) = 210$, $\Delta(\text{CH}_3) = 342$, $\omega(\text{CH}_3) = 520$ des Radikals. Die Linien 1378 und 1440,

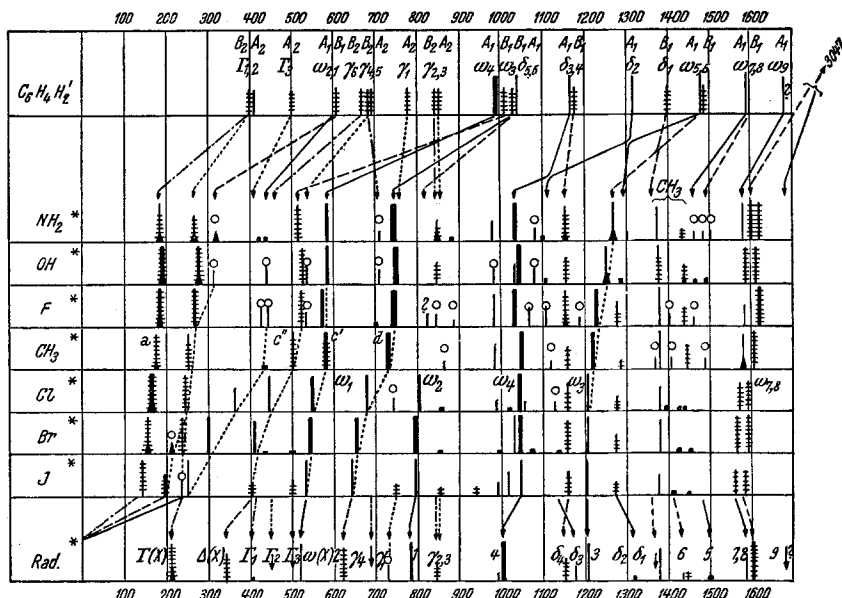


Abb. 2. Die Ramanspektren der ortho-substituierten Toluole $X \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ und der spektrale Übergang zum Radikal $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

vielleicht auch 980 sind der CH_3 -Gruppe in $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ zuzuordnen. ω_2 tritt wieder nur bei starker Verschiedenheit zwischen X und CH_3 auf; die formale Härte, daß in Abb. 2 und 3 der Linienzug d zwecks Übereinstimmung mit der Zuordnung in Abb. 1 als ω_1 bezeichnet werden muß, obwohl er in ω_2 des Radikals $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X}$ mündet (ähnliche Schwierigkeit beim Linienzug ω_2 , der nach ω_1 des Radikals zielt), hängt wieder mit der Nichtvergleichbarkeit der Symmetrieverhältnisse in C_{2v}' und C_{2v} zusammen. ω_3 wird stets hochpolarisiert, $\omega_{7,8}$ stets doppelt, in Toluidin sogar dreifach gefunden, wobei aber eine δ -Schwingung der NH_2 -Gruppe beteiligt sein könnte. Frequenzunregelmäßigkeiten stellen sich wieder ein für $X = \text{NH}_2$ und OH , aber auch — wie so häufig — für $X = \text{F}$!

Um einen Überblick über den Polarisationszustand gleichartiger Schwingungsformen in verschiedenen Derivaten zu gewinnen, ist in

Tabelle 2 — ähnlich wie für die metasubstituierten Toluole in Mitteilung 140⁵ — eine Zusammenstellung der betreffenden Werte gegeben. Angeführt sind: Die Frequenz der Linie und ihre subjektiv geschätzte Intensität, die gemessene Intensität $J = i(\sigma) + i(\pi)$ und der Polari-

Tabelle 2. $\Delta\nu J = i(\sigma) + i(\pi)$, $\rho = i(\sigma)/i(\pi)$ für ortho $-X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

	1 $\rightarrow 0$		2 $\rightarrow \Gamma(X)$		3 $\rightarrow 0$		4 $\rightarrow 0$	
NH ₂	186(6b)	44 0,70	267(3b)	28 dp	318(¹ / ₂ sb)	— p?	437(0)	— —
OH	190(8b)	68 0,93	274(8b)	63 0,89	314(1)	—	440(2)	— —
OCH ₃	175(5b)	54 0,70	286(2b)	22 0,65	329(2)	15 0,60	436(1)	6 dp
F	186(12)	52 0,85	272(10)	44 0,81	verdeckt?		427(2)	— —
CH ₃	178(8b)	38 0,81	255(5b)	25 0,64	verdeckt?		433(0)	— —
Cl	166(10b)	47 0,92	247(6)	23 0,94	verdeckt?		365(3)	20 0,52
Br	155(8b)	— dp	238(5)	45 0,92	215(1b)	— —	297(12)	81 0,36
J	143(5)	85 0,87	235(2)	— —	194(2)	— dp?	250(8)	158 0,39
	5 $\rightarrow \Delta(X)$		6 $\rightarrow \omega(X)$		7 $\rightarrow \nu_4$	8 $\rightarrow \omega_2$		9 $\rightarrow \nu_1$
NH ₂	515(8)	39 0,74	585(9)	39 0,53	711(¹ / ₂)	745(20)	145 0,15	verd.
OH	526(8)	47 0,90	584(10)	62 0,58	710(1)	748(20)	204 0,11	verd.
OCH ₃	496(7b)	37 0,48	586(4)	19 0,81	721(1)	745(12)	97 0,11	verd.
F	526(7)	24 0,96	576(10)	34 0,53	703(0)	746(20)	73 0,12	verd.
CH ₃	505(5)	21 0,73	582(10)	32 0,73	702(0)	733(18)	76 0,10	verd.
Cl	447(6)	31 0,30	552(12)	33 0,14	—	678(8)	32 0,22	745(1)
Br	411(4)	19 0,62	544(12)	62 0,28	—	656(10)	44 0,18	—
J	406(1)	26 dp?	535(6)	67 0,34	—	643(5)	55 0,26	748(1)
	10 $\rightarrow \omega_1$		11 $\rightarrow \nu_{2,3}$		12		13 $\rightarrow \omega_4$	
NH ₂	—	—	847(2b)	16 0,68	982(2)	20 0,28	1035(12b)	70 0,16
OH	—	—	847(2)	14 dp	986(1)	— —	1044(15)	110 0,12
OCH ₃	—	—	842(1)	— —	990(2)	10 0,28	1050(9)	54 0,12
F	827(1)	— —	849(1)	— —	985(4)	13 0,50	1036(15)	34 0,19
CH ₃	—	—	862(¹ / ₂)	— —	985(3)	— p	1052(15)	35 0,10
Cl	805(6)	— p	856(00)	— dp?	989(1)	— —	1045(10)	40 0,12
Br	796(9)	45 0,10	853(0)	— dp?	997(0)	— —	1045(10)	68 0,10
J	795(5)	47 0,18	855(¹ / ₂)	— dp?	990(1)	— p	1044(7)	76 0,15
	14	15 $\rightarrow \delta_2$	16 $\rightarrow \delta_4$		17 $\rightarrow \omega_2$		18 $\rightarrow \delta_1$	
NH ₂	1085(¹ / ₂)	1102(0)	1156(4d)	28 0,70	1271(6sb)	44 0,20	1301(¹ / ₂)	— p?
OH	1082(1)	1108(0)	1154(3)	36 0,79	1254(6so)	61 0,13	1290(0)	— —
OCH ₃	—	1118(00)	1158(4)	24 0,58	1240(6sb)	41 0,11	1285(1)	— —
F	1072(2)	1110(3)	1155(6b)	14 0,77	1233(15)	37 0,18	1278(3)	— p?
CH ₃	—	1121(¹ / ₂)	1157(2)	14 0,74	1222(10)	34 0,15	1289(¹ / ₃)	7 0,67
Cl	1056(¹ / ₄)	1129(¹ / ₂)	1158(3)	14 0,64	1208(7)	21 0,16	1279(¹ / ₂)	— —
Br	1031(5)	1135(00)	1158(4)	18 0,75	1208(6)	39 0,14	1276(2)	11 0,58
J	1014(6)	—	1159(3)	26 0,70	1206(5)	50 0,21	1275(1)	20 0,74

Gleichartigkeit des Polarisationszustandes. Bei den für C_{2v}' als depolarisiert zu erwartenden X-empfindlichen ebenen Schwingungen ist zu berücksichtigen, daß für die mit CH_3 ähnlichen Substituenten $X = NH_2$, OH, F, noch die Quasisymmetrie C_{2v}' herrschen wird, die erst verloren geht, wenn $X = Cl, Br, J$ wird; bei ihnen — vgl. Kästchen 4 und 5 — ist ρ deutlich inkonstant.

In Abb. 3 wird der spektrale Übergang von Benzol über die substituierten Chlorbenzole $X \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ zum Chlorbenzohradikal $C_6H_4 \cdot Cl$ in analoger Weise wie in Abb. 2 für die X-Toluole durchgeführt. Auch hier sind die an Hand von Abb. 1 besprochenen Besonderheiten (teilweises Fehlen von ω_2 , Frequenzunregelmäßigkeiten bei den Linien c'' , c' und ω_4 , hohe Polarisation von ω_3 usw.) wieder zu finden. Deutlicher als in den beiden anderen Abbildungen ist das Vorhandensein eines Frequenzganges bei der (nach der Vertauschung von δ_2 mit δ_1) zu $\delta_1(CH)$ zugeordneten Linie um 1270 zu erkennen. Aber auch hier, ebenso wie in Abb. 1 und Abb. 2 oder überhaupt bei den ortho-Spektren läßt sich die überwiegende Mehrzahl aller auftretenden Linien zwanglos in den spektralen Übergang einordnen, wodurch eine schon sehr weitgehende Deutung der ortho-Spektren erreicht ist.

Tabelle 3. o-Toluidin.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 711, t = 74		P. 712, t = 97	
	$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	e	J	e	J	e	J
1	186 (6 b)	4 d	$3^{1/2} d$	0,70	44	0,70	41	0,70	48
2	267 (3 sb)	2 d	$1^{1/2} d$	dp	28	(1,62)	32	(1,02)	25
3	318 ($1^{1/2} sb$)	$3/4 d$	$1/2 d$	—	—	—	—	—	—
5	437 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
6	515 (8)	4 d	3 d	0,74	39	0,82	43	0,65	36
7	585 (9)	5	3	0,53	39	0,52	39	0,54	39
9	745 (20)	9	2	0,15	145	0,18	139	0,12	151
10	847 (2 b)	1	$1/2$	0,68	16	0,77	16	0,60	16
12	982 (2)	4	1	0,28	20	0,39	22	0,16	18
13	1035 (12 b)	7	2	0,16	70	0,19	68	0,12	73
14	1085 ($1/2$)	$1/2$	$1/2$	—	—	—	—	—	—
16	1156 (4 d)	5 d	$4^{1/2} d$	0,70	28	0,76	29	0,65	27
17	1200 (7)	$5^{1/2}$	2	0,25	30	0,28	30	0,22	29
18	1271 (6 sb)	$6^{1/2}$	2	0,20	44	0,23	45	0,18	43
19	1301 ($1/2$)	3	2	p?	—	p?	—	p?	—
20	1376 (4)	$4^{1/2}$	2	0,57	21	0,57	19	0,78	22
21	1435 (1)	2	$1/2$	0,72	15	0,73	16	0,70	15
25	1582 (5)	5	1	p	—	p	—	p	—
26	1602 (8)	} 7	6	0,87	55	0,95	56	0,80	54
27	1618 (5 sd)								

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für die weitgehende Unterstützung meiner Arbeit den Dank auszusprechen.

Anhang.

Vor der Spektroskopierung wurden die bearbeiteten Ortho-Derivate in der üblichen Weise gereinigt; für diese Vorbehandlung habe ich Frl. Dipl. chem. R. Högler und Frl. Dr. H. Wittek zu danken.

1. *o-Toluidin* $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (Tabelle 3). Aufnahme mit großer Dispersion: A 230, m. F., $t = 90\frac{1}{2}$; $n = 36$.

$\Delta\nu = 186$ (6 sb) ($\pm e$); 267 (3 sb) ($\pm e$); 318 ($\frac{1}{2}$ sb) (e); 423 (0) (e); 437 (0) (e); 515 (8) (e, f); 535 (9) (e); 711 ($\frac{1}{2}$) (e); 745 (20) (e, f, g); 847 (2b) (e); 882 (0) (e); 982 (2) (e); 1035 (12 bd) (e, f, g); 1085 ($\frac{1}{2}$) (e); 1102 (0?) (e); 1156 (4 d) (e); 1200 (7) (e, f); 1271 (6 sb) (e); 1301 ($\frac{1}{2}$) (e); 1376 (4) (e, f); 1435 (1) (e); 1466 ($\frac{1}{2}$) (e); 1488 ($\frac{1}{2}$) (e); 1501 ($\frac{1}{2}$) (e); 1582 (5) (e); 1602 (8) (e); 1618 (5 sd) (e).

Gegenüber den bisherigen Messungen (vgl. insbesondere *Kohlrausch-Pongratz*⁹) ist die vorliegende Aufnahme wesentlich stärker exponiert und daher reichhaltiger an Linien. Die Dreifachheit der Linie um 1600 ist zweifelsfrei.

2. *o-Kresol*. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (Tabelle 4). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 231, m. F. I, $t = 82$; A 235, m. F. C., $t = 62$; $n = 75$.

$\Delta\nu = 190$ (8 sbd) ($\pm e$); 274 (8 sb) (k, i, $\pm e$); 314 (1) (k, e); 440 (2) (k, $\pm e$); 526 (8) (k, i, e, f); 537 ($\frac{3}{2}$) (e); 584 (10) (k, i, $\pm e$); 710 (1) (k, e); 748 (20) (k, i, $\pm e$, f, g); 847 (2) (k, e); 986 (1) (k, e); 1040 (2?) (k?, e?); 1044 (15) (k, i, e, f, g); 1082 (1) (k, e); 1108 (0) (k, e); 1154 (3) (k, f, e); 1254 (6 sb) (k, e); 1290 (0) (k, e); 1377 (6) (k, e); 1440 (2 b) (k, e); 1465 (0) (k, e); 1493 (0?) (k, e); 1590 (5 d) (k, e, f); 1612 (6 d) (k, e, f); 2920 (7 d) (k, i, e); 2951 (1) (k); 2989 (1) (k); 3049 (8 sb) (k, i, e); 3073 (6 sb) (k, i, e).

Tabelle 4. *o*-Kresol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	P. 716, $t = 83$		P. 717, $t = 103$	
						ϱ	J	ϱ	J
1	190 (8 sb)	4 d	4 d	0,93	68	0,93	71	0,93	66
2	274 (8 sb)	4 d	3 d	0,89	63	0,74	62	1,03	65
5	526 (8)	4 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$	0,90	47	0,97	47	0,85	46
7	584 (10)	6	5	0,58	62	0,54	60	0,62	63
9	748 (20)	14	5	0,11	204	0,11	204	p	—
10	847 (2)	$\frac{1}{2}$	0	dp	14	(1,23)	14	(1,35)	15
13	1044 (15)	10	2 $\frac{1}{2}$	0,12	110	0,11	111	0,13	108
16	1154 (3)	5	5	0,79	36	0,74	33	0,84	39
17	1254 (6 sb)	8	1 $\frac{1}{2}$	0,13	61	0,17	62	0,08	59
19	1377 (6)	5	2 $\frac{1}{2}$	0,70	28	0,71	31	0,69	31
20	1440 (2 b)	4 d	4 d	dp	22	(1,02)	22	(1,15)	22
23	1590 (5 d)	5 d	5 d	}0,93	50	0,87	51	1,00	49
24	1612 (6 d)	5 d	5 d						

⁹ K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 142, 637 (1933); Mh. Chem. 63, 427 (1933).

Gute Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen (vgl. *Kohlrausch-Pongratz*⁹); neu ist die Aufspaltung der Linie 3057 (7 b) in 3049 (8 sb) + 3073 (6 sb) und das Auftreten der schwachen Linien 537 (³/₂), 710 (1), 1040 (2 ?), 1082 (1), 1290 (0), 1465 (0), 1493 (0 ?), 2951 (1), 2989 (1).

3. *o*-Fluortoluol. $F \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Tabelle 5). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 228, m. F. I., $t = 72$; A 229 m. F. C., $t = 62$; $n = 76$.

$\Delta\nu = 186$ (12 d) ($\pm e$); 272 (10) ($k, i, \pm e$); 427 (2) (k, e); 443 (2) (k, e); 526 (7) (k, i, e, f); 535 (1) (k, e); 576 (10) ($k, i, \pm e$); 703 (0 ?) (k, e); 746 (20) (k, i, e, f, g); 827 (1 ?) ($e ?$); 849 (1) (k, e); 890 (¹/₂) (k, e); 985 (4) (k, e); 1036 (15) (k, e, f, g); 1072 (2) (k, e); 1110 (3) (k, i, e); 1155 (6 b) (k, i, e, f); 1191 (¹/₂) (k, e); 1233 (15) (k, i, e); 1278 (3) (k, e); 1381 (6) (k, e, f); 1406 (1) (k, e); 1440 (2) (k, e); 1462 (¹/₂ ?) (e); 1583 ($k ?, e ?$); 1619 (10) (k, e, f); 2868 (1) (k, e); 2926 (6 b) (k, i, e); 3069 (7 s**sb**, dopp. ?) (k, i, e).

Neu gefunden wurden die schwachen Linien 443 (2), 535 (1), 703 (0 ?), 890 (¹/₂), 1191 (¹/₂), 1406 (1), 1462 (¹/₂); im übrigen gute Übereinstimmung mit den Frequenzbeobachtungen von *Kohlrausch-Pongratz*⁹.

4. *o*-Xylöl. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Tabelle 6). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 190, m. F., $t = 66$, Ugd. s., Sp. st.; A 191, o. F., $t = 36$, Ugd. m., Sp. st.; $n = 83$.

$\Delta\nu = 178$ (6 bd) ($\pm e$); 255 (5 bd) ($\pm e$); 433 (0) (k, i, e); 505 (5 d) ($k, i, \pm e$); 582 (10) ($k, i, \pm e, f$); 702 (0 ?) (e); 733 (18 s) ($k, i, \pm e, f, g$); 862 (¹/₂) (k, e); 985 (3) (k, i, e, f); 1052 (15 s) (k, i, e, f, g); 1121 (¹/₂) (k, e); 1157 (2 d) (k, i, e); 1222 (10) (k, e); 1289 (¹/₂) (k, e); 1372 (¹/₂) (k, e); 1382 (6) (k, e, f); 1410 (¹/₂) ($k ?, e$); 1446 (3 sb) (k, e); 1492 (¹/₂) (e); 1581 (4 b) (k, i, e); 1605 (6) (k, i, e); 2577 (1) (k); 2732 (1) (k); 2855 (3) (k); 2870 (2 d) (k); 2883 (3 d) (k); 2916 (6 bd) (p, q, k, i, e); 2940 (2 bd) (p, q, k); 2970 (1 ?) (q, k); 3020 (3) (k); 3043 (8) (q, p, o, k, i, e); 3077 (3) (p, k, i).

Neu sind die Linien 433 (0), 702 (0 ?), 1372 (¹/₂), 1410 (¹/₂), 1492 (¹/₂)-2732 (1), 2870 (2 d), 2940 (2 bd), 2970 (1 ?), 3020 (3), 3077 (3); die zusätzlichen Linien 227 (¹/₂ ?), 534 (00), 997 (2 dopp. ?) wurden als zum Meta,

Tabelle 5. *o*-Fluortoluol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	e	J	P. 709, $t = 98$		P. 710, $t = 128$	
						e	J	e	J
1	185 (12 d)	5	4 ¹ / ₂	0,85	52	0,88	55	0,82	50
2	272 (10)	5	4 ¹ / ₂	dp	44	(1,19)	(43)	0,81	46
5	526 (7)	3	1 ¹ / ₂	0,96	24	1,01	23	0,93	26
7	576 (10)	5	1 ¹ / ₂	0,53	34	0,51	35	0,55	33
9	746 (20)	8	2	0,12	73	0,13	77	0,11	68
13	986 (4)	1 ¹ / ₂	1 ¹ / ₂	0,50	13	p	—	0,50	13
14	1036 (15)	7	1 ¹ / ₂	0,19	34	(0,29)	(42)	0,19	34
17	1155 (6 b)	1	1 ¹ / ₂	0,77	14	0,76	12	0,78	14
19	1233 (15)	7	1 ¹ / ₂	0,18	37	0,13	39	0,23	35
20	1278 (3)	1 ¹ / ₂	0	—	—	—	—	—	—
21	1381 (6)	3	1	0,51	16	0,50	14	0,52	16
23	1441 (2)	1	1	0,86	11	0,78	12	0,95	11
25	1583 (2)	1	1 ¹ / ₂	—	—	—	—	—	—
26	1619 (10)	5	5	0,86	20	0,86	17	0,85	23

Tabelle 6. o-Xylol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 687, t = 47		F. 688, t = 58	
				$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	e	J	e
1	178 (8 b)	5	4	0,81	38	0,81	40	0,81	37
2	255 (5 b)	4	3	0,64	25	0,71	26	0,57	24
4	505 (5 d)	4	3 ^{1/2}	0,73	21	0,76	22	0,71	19
5	582 (10)	7	4	0,37	32	0,43	33	0,32	31
7	733 (18)	12	4	0,10	76	0,12	74	0,08	78
8	862 (1 ^{1/2})	1 ^{1/2}	0	—	—	—	—	—	—
9	985 (3)	5 ^{1/2}	1 ^{1/2}	p	—	—	—	—	—
10	1052 (15)	10	2	0,10	35	0,14	33	0,07	38
12	1121 (1 ^{1/2})	1 ^{1/2}	1 ^{1/2}	—	—	—	—	—	—
13	1157 (2 d)	4 ^{1/2}	2 ^{1/2}	0,57	14	0,60	15	0,55	14
14	1222 (10)	10	2	0,15	34	0,14	33	0,15	35
15	1289 (1 ^{1/2})	2	1 ^{1/2}	0,67	7	0,65	7	0,70	6
17	1382 (6)	5 ^{1/2}	4 ^{1/2}	0,52	21	0,60	20	0,45	22
19	1446 (3 b)	4 ^{1/2}	4 ^{1/2}	0,80	14	0,88	14	0,74	14
21	1581 (4 b)	4 ^{1/2}	2	p?	16	p	—	0,86	16
22	1605 (6)	5	4 ^{1/2}	0,84	23	0,97	23	0,72	24
28	2916 (6 b)	3	0	p	—	—	—	—	—

Nr. 13 korr. auf Überdeckg. mit f — 14: 0,74, 12.

Tabelle 7. o-Chlortoluol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 689, t = 47		P. 692, t = 79 ^{1/2}	
				$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	e	J	e
1	166 (10 b)	6 ^{1/2} b	6 ^{1/2} b	0,92	47	0,84	53	0,99	40
2	247 (6 d)	4 ^{1/2}	4 ^{1/2}	0,94	28	0,94	21	(0,54?)	28
3	365 (3)	2 ^{1/2}	1	0,52	20	(0,66)	21	(0,39)	19
4	447 (6)	4	1 ^{1/2}	0,30	31	0,32	31	0,29	32
5	552 (12 s)	7	1 ^{1/2}	0,40	33	0,15	31	0,13	34
6	678 (8 d)	6 ^{1/2}	1 ^{1/2}	0,22	32	0,30	21	0,13	19
7	805 (6 s)	5	3 ^{1/4}	p	—	p	—	p	—
8	856 (00)	0	0	—	—	—	—	—	—
10	1045 (10 d)	12	1 ^{1/2}	0,12	40	0,15	42	0,10	39
12	1129 (1 ^{1/2})	1 ^{1/2}	1 ^{1/2}	—	—	—	—	—	—
13	1158 (3)	3	2 ^{1/2}	(0,77)	15	0,89	15	(0,65)	14
14	1208 (7)	6	1	0,16	21	0,18	21	0,15	18
15	1279 (1 ^{1/2})	1 d	1 d	0,59	8	0,60	9	0,58	8
16	1381 (3)	4	2	0,50	13	0,59	14	0,42	12
19	1441 (0)	0 d	0 d	—	—	—	—	—	—
20	1572 (3 d)	4	2	} 0,79	18	0,90	21	0,68	16
	1594 (3 ^{1/2} b)	4	3 ^{1/2}						

Nr. 13 korr. auf Überdeckg. d. f — 1208.

Derivat, die Linie 830 (00) als zum Para-Derivat gehörig angesehen. Im übrigen gute Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen.

5. *o*-Chlortoluol. $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (Tabelle 7). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 195, m. F. I., $t = 63$, Ugd. s., Rsp. st.; A 197, m. F. C., $t = 31$, Ugd. s., Sp. st.; $n = 76$.

$\Delta\nu = 166$ (10 *b*) ($k, \pm e$); 247 (6 *d*) ($k, \pm e, + f$); 365 (3) ($\pm e$); 447 (6) ($k, i, \pm e, f$); 552 (12 *s*) ($k, i, \pm e, f$); 678 (8 *d*) ($k, i, \pm e, f$); 745 (1 ?) (e); 805 (6 *s*) ($k, i, \pm e, f, g$); 856 (00 ?) (e); 989 (1 ?) (e); 1017 (0) (k, e); 1045 (10 *d* ↑) (k, i, e, f, g); 1056 ($1/2$) (k, e); 1129 ($1/2$) (k, e); 1158 (3) (k, i, e, f); 1208 (7) (k, i, e); 1279 ($1/2$) (k, e); 1381 (3) (k, e); 1400 (00) (k, e); 1427 (0) (e); 1441 (0) (k, e); 1572 (3 *d*) (k, e); 1594 ($3 1/2 b$) (k, e); 2623 (00 ?) (k); 2861 (00) (k); 2904 (2) (k, i); 2925 (5) (k, i); 2955 ($1/2$) (k, i); 3020 ($3/4$) (k, i); 3054 ($6 1/2$) (k, i); 3064 ($6 b \downarrow$) (k, i).

Ausgenommen einige schwache Linien bei 1056 ($1/2$), 1400 (00), 1441 (0), 2623 (00 ?), 2904 (2), 2955 ($1/2$) gute Übereinstimmung mit den Frequenzwerten von *Kohlrausch-Pongratz*.⁹ 3062 (7 *b*) spaltet auf in 3054 ($6 1/2$) + 3064 ($6 b \downarrow$).

6. *o*-Bromtoluol. $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (Tabelle 8). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 118, m. F., $t = 49$; A 119, o. F., $t = 23 1/2$, starker Untergrund durch Gelbfärbung; $n = 45$.

$\Delta\nu = 155$ (8 *ssb*) ($\pm e$); 215 (1 *b*) ($\pm e$); 238 (5 *d*) ($\pm e$); 297 (12 *s*) ($\pm e, g$); 411 (4 *s*) ($\pm e$); 435 (00) (e); 501 (0) (e); 544 (12 *s*) ($\pm e, f, g$); 656 (10 *s*) ($\pm e, f$); 796 (9 *s*) (e, f, g); 853 (00) (e); 997 (00) (e); 1031 (5) (e, f);

Tabelle 8. *o*-Bromtoluol.

Nr.				Mittelwerte dopp. Gew. 606		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	e	J	P. 605, $t = 48$		P. 606, $t = 32$	
						e	J	e	J
1	155 (8 <i>sb</i>)	10	8	dp	—	—	—	—	—
3	[238 (5)]	$5 1/2$	$4 1/2$	0,92	46	0,841	50	0,959	43
4	[297 (12 <i>s</i>)]	10	$4 1/2$	0,36	81	0,380	88	0,342	78
5	411 (4 <i>s</i>)	5	$2 1/2$	0,62	19	0,395	19	0,733	19
8	544 (12 <i>s</i>)	10	4	0,28	62	0,216	65	0,317	59
9	656 (10 <i>s</i>)	10	$1 1/2$	0,18	44	0,199	44	0,176	44*
10	796 (9 <i>s</i>)	10	$1 1/2$	0,10	45	0,091	40	0,116	47
11	853 (0)	0 <i>d</i>	0 <i>d</i>	—	—	—	—	—	—
13	1031 (5)	9	—	0,20	50	0,196	12	p	16
14	1045 (10 <i>s</i>)	16	$3 1/2$	0,10	68	0,072	71	0,109	67
17	[1158 (4)]	5	4	0,75	18	0,662	18	0,795	18
18	1208 (6)	12	3	0,14	39	0,096	41	0,168	38
19	1276 (2)	$3 1/2$	3	0,58	11	0,563	10	0,589	12
20	1380 (4)	$4 1/2$	$3 1/2$	0,40	19	0,389	16	0,408	21
22	1456 (0)	0 <i>d</i>	0 <i>d</i>	0,78	9	0,637	7	0,847	10
23	1567 (5)	$4 1/2$	4	0,86	20	0,79	19	0,890	21
24	1596 (5)	$4 1/2$	4	0,77	24	0,667	23	0,816	24
26	2925 (1 <i>b</i>)	2	—	0,23	32	0,253	31	0,225	32
27	3063 (3 <i>b</i>)	6	2	0,44	56	0,429	55	0,453	57

$\Delta\nu \sim 236$ u. 1156 bereits korrigiert auf Überdeckg. mit $f - 296$ und $f - 1204$. Pl. 606 mit doppeltem Gewicht.

1045 (10 s) (e, f, g); 1074 (00) (e); 1135 (00) (e); 1158 (4) (e, f); 1208 (6) (e); 1276 (2) (e); 1380 (4) (e, f); 1426 (00) (e); 1456 (0 b) (e); 1567 (5) (e); 1596 (5) (e); 2870 (00) (e); 2925 (1 b) (e); 3063 (1 b) (e).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Kohlrausch-Pongratz*;⁹ neu sind die schwachen Linien 435 (00), 501 (0), 1074 (00), 1135 (00), 1426 (0 b).

7. *o*-Jodtoluol. $J \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Tabelle 9). Aufnahme mit großer Dispersion: A 246, m. F. I., $t = 70\frac{1}{2}$; Substanz gelb, nach Belichtung braun; $n = 27$.

$\Delta\nu = 143$ (5) ($\pm e$); 194 (2) ($\pm e$); 235 (2) (e, f, g?); 250 (8) (e); 406 (1) (e); 535 (6) (e, f); 643 (5) (e); 748 (1) (e); 795 (5) (e); 855 ($\frac{1}{2}$) (e); 937 ($\frac{1}{2}$) (e); 990 (1) (e); 1014 (3) (e); 1044 (7) (e); 1159 (3) (e); 1206 (5) (e); 1275 (1) (e); 1377 (2) (e); 1413 (0) (e); 1451 (0) (e); 1560 (3) (e); 1586 (3) (e).

Gute Übereinstimmung mit *Kohlrausch-Pongratz*.⁹

8. *o*-Chloranilin. $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Tabelle 10). Aufnahme mit großer Dispersion: A 124, m. F., $t = 40$, in N_2 eingeschmolzen, Verfärbung; $n = 32$.

$\Delta\nu = 171$ (6 sbd) ($\pm e$); 261 (5 d) ($\pm e, f$); 332 (0) (e); 372 (5) ($\pm e, f$); 435 ($\frac{1}{2}$) (e); 471 (5) ($\pm e$); 539 (0) (e); 559 (5) (e, f); 677 (7) (e, f); 708 ($\frac{1}{2}$) (e); 747 (1 b) (e); 814 (0) (e); 836 (6) (e, f); 878 (0) (e); 996 (1) (e); 1023 (10) (e, f, g); 1046 (2) (e); 1088 (2 b) (e); 1140 (2) (e); 1156 (3) (e); 1214 (00?) (e); 1262 (3 d \uparrow) (e); 1305 (4 bd) (e); 1352 (00?) (e); 1381 (00) (e); 1422 (0) (e); 1449 (1) (e); 1485 (2 s) (e); 1589 (5 d) (e); 1612 (5 d) (e); 3065 (1 b) (e); 3367 (00) (e).

Gute Übereinstimmung mit den Werten von *Kohlrausch-Pongratz*¹⁰;

Tabelle 9. *o*-Jodtoluol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	e	J	P. 727, $t = 73$		P. 728, $t = 79$	
						e	J	e	J
1	143 (5)	6 d	6 d	0,87	85	0,83	83	0,92	87
2	194 (2)	3	3	dp ?	—	—	—	—	—
4	250 (8)	8	$5\frac{1}{2}$	0,39	158	0,37	155	0,42	161
5	406 (1)	1	$\frac{1}{2}$	dp	26	0,93	24	(1,37)	28
6	504 (1)	1	$\frac{1}{2}$	dp	20	0,82	17	(1,96)	23
7	535 (6)	6	$2\frac{1}{2}$	0,34	67	0,32	65	0,37	69
8	643 (5)	6	$\frac{1}{2}$	0,26	55	0,26	55	0,27	54
9	748 (1)	3	3	0,81	18	0,81	18	(0,41) ?	(31) ?
10	795 (5)	6	3	0,18	47	0,16	43	0,21	40
11	855 ($\frac{1}{2}$)	0	0	—	—	—	—	—	—
12	937 ($\frac{1}{2}$)	0 ?	0 ?	—	—	—	—	—	—
13	990 (1)	3	0	p	—	—	—	—	—
14	1014 (3)	4	3	0,47	23	0,44	25	0,52	22
15	1044 (7)	10	3	0,15	76	0,17	76	0,14	77
16	1159 (3)	4	4	0,80	23	0,81	24	0,79	21
17	1206 (5)	8	$2\frac{1}{2}$	0,21	50	0,25	52	0,18	48
18	1275 (1)	$3\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	0,74	20	0,64	21	0,84	20
19	1377 (2)	$4\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	0,63	23	0,62	24	0,65	23
21	1451 (0)	0	0	dp	16	1,03	18	0,92	15
22	1560 (3)	4	4	0,87	24	0,91	26	0,83	23
23	1593 (3)	5	5	0,79	30	0,80	31	0,77	28

¹⁰ K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 143, 551 (1934); Mh. Chem. 65, 199 (1934).

zusätzlich treten noch die folgenden schwachen Linien auf: 332 (0), 435 ($\frac{1}{2}$), 539 (0), 708 ($\frac{1}{2}$), 814 (0), 996 (1), 1214 (00 ?), 1352 (00 ?), 1381 (00).

Tabelle 10. o-Chloranilin.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	P. 614, $t=48$	
				e	J
1	171 (6 <i>sbd</i>)	$3\frac{1}{2}d$	$3\frac{1}{2}d$	0,76	505
2	261 (5 <i>d</i>)	$3d$	$3d$	0,75	321
4	372 (5)	$2d$	$\frac{1}{2}d$	0,47	196
6	471 (5)	$2d$	$\frac{1}{2}d$	0,53	187
8	559 (5)	$3d$	$1d$	0,67	196
9	677 (7)	6	$0d$	0,17	334
11	747 (1 <i>b</i>)	$0d$	$0d$	—	—
13	836 (6)	6	$0d$	0,14	306
16	1023 (10)	$8\frac{1}{2}$	$1d$	0,13	516
18	1088 (2 <i>b</i>)	$2\frac{1}{2}d$	$\frac{1}{2}d$	0,28	146
20	1156 (3)	$2\frac{1}{2}d$	$1d$	0,89	168
21	1214 (00)	$0d$	$0d$	—	—
22	1262 (3 <i>d</i> ↑)	$2d$	$\frac{1}{2}d$	0,38	127
23	1305 (4 <i>b</i> <i>d</i>)	$3\frac{1}{2}d$	$\frac{1}{2}d$	0,17	208
28	1485 (2 <i>s</i>)	$0d$	$0d$	—	—
29	1589 (5 <i>d</i>)	4	$3\frac{1}{2}d$	0,71	342
30	1612 (5 <i>d</i>)	4	$3\frac{1}{2}d$	0,73	345
31	3065 (2 <i>b</i>)	$1\frac{1}{2}d$	—	0,42	360
32	3367 (00)	$00d$	—	—	—

Tabelle 11. o-Chlorphenol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 697, $t=76$		P. 698, $t=102\frac{1}{2}$	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	e	J	e	J	e	J
1	173 (10 <i>b</i>)	$6d$	$5\frac{1}{2}d$	0,69	74	0,70	77	0,69	71
3	266 (5 <i>b</i>)	$3\frac{1}{2}d$	$3\frac{1}{2}d$	0,95	36	(1,14)	38	0,95	34
5	377 (6 <i>b</i>)	$5d$	2	0,42	28	0,49	29	0,36	27
8	496 (3 <i>b</i>)	$3d$	$2\frac{1}{2}d$	0,66	20	0,70	18	0,63	22
10	560 (6)	5	3	0,53	36	0,49	35	0,56	37
12	698 (8)	7	$\frac{1}{2}$	0,20	42	0,22	45	0,18	40
16	834 (6)	$5b$	$\frac{1}{2}d$	0,22	35	0,27	38	0,18	32
17	887 ($\frac{1}{2}$)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—
19	1029 (12)	8	1	0,11	65	0,09	66	0,13	64
23	1125 (3)	2	$\frac{1}{2}$	p	—	p	—	p	—
24	1154 (3)	2	2	0,86	19	0,81	18	0,91	20
26	1249 (3 <i>b</i>)	$5b$	0	p	—	p	—	p	—
28	1290 (3 <i>b</i>)	$4\frac{1}{2}b$	0	0,30	19	0,30	19	0,31	20
29	1334 ($\frac{1}{2}$)	$\frac{1}{2}$	0	—	—	—	—	—	—
30	1376 (0)	$\frac{1}{2}$	0	—	—	—	—	—	—
31	1405 (0)	$\frac{1}{2}$	0	—	—	—	—	—	—
33	1480 (1)	$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—
34	1584 (3)	} 6 <i>b</i>	$5\frac{1}{2}b$	0,74	34	0,71	34	0,78	34
35	1592 (5 <i>d</i>)								

9. *o*-Chlorphenol. $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ (Tabelle 11). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 215, m. F. I, $t = 67$, Ugd. s., Rsp. mst.; A 216, m. F. C., $t = 47$, Ugd. s., Rsp. mst.; $n = 72$.

$\Delta\nu = 173$ (10 sb) ($\pm e$); 250 ($1/2$) (k, e); 266 (5 bd) ($k, \pm e$); 345 (0) (e); 377 (6 b) ($k, \pm e, f$); 405 (0) (e); 444 ($1/2$?) (k, e); 496 (3 b) (k, e, f); 533 ($1/2$) (e); 560 (6) (k, e); 648 (0) (e); 679 (8) (k, i, e, f); 706 ($1/2$) (k, e); 747 ($1/2$) (k, e); 814 (1) (k, e); 834 (6) (k, e, f); 887 ($1/2$) (e); 1000 (1) (k, e); 1029 (12) (k, i, e, f, g); 1033 (6?) (e); 1059 ($1/2$) (k, e); 1091 ($1/2$) (k, e); 1125 (3) (k, e); 1154 ($1/2$) (k, e); 1207 (0) (e); 1249 (3 b) (k, e, f); 1270 (0?) (k, e); 1290 (3 b) (k, e); 1334 ($1/2$) (e); 1376 (0) (e); 1405 (0) (e); 1456 (0) (e); 1480 (1) (k, e); 1584 (3) (k, e, f); 1592 (5 d) (e); 3060 (8 d) (k, i); 3077 (6 b) (k, i); 3526 (0 b?) (k).

In den Hauptlinien gute Übereinstimmung mit den Aufnahmen von Kohlrausch-Pongratsch¹⁰, als neue Linien treten auf: 444 ($1/2$?), 706 ($1/2$), 1033 (6?), 1207 (0), 1270 (0?), 1376 (0), 1405 (0), 1480 (1); neu ist die Aufspaltung der Linien Nr. 26/27 und 3060 (8 d)/3077 (6 b). Die Linien 250 ($1/2$), 405 (0), 1000 (1), 1059 ($1/2$) wurden als Verunreinigung mit dem Meta-Derivat, 345 (0), 648 (0), 814 (1), 1090 ($1/2$) mit dem Para-Derivat angesehen.

10. *o*-Chlor-Fluor-Benzol. $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{F}$ (Tabelle 12). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 260, m. F. I, $t = 41$; A 261, m. F. C., $t = 78$; $n = 82$.

$\Delta\nu = 168$ (12 b) ($\pm e$); 230 (4) (k, i, e); 268 (6 b) ($k, i, \pm e$), 375 (7 \uparrow) ($\pm e, f$); 496 (7) ($k, \pm e, f$); 536 (3 b) (k, e); 554 (6 b) (k, i, e); 680 (11) ($k, i, \pm e, f, g$); 698 (1) (k, e); 755 (1) (k, e); 807 (1?) (e); 826 (9) ($k, i, \pm e, f$); 850 ($1/2$) (k, e); 891 ($1/2$?) (e); 1002 (1) (k, e); 1030 (12) (k, i, g, f, e); 1070 (4) (k, e); 1126 (6) (k, i, e); 1157 (5) (k, i, f, e); 1237 (8 b) (k, f, e); 1264 (6) (k, f, e); 1288 ($1/2$) (k, e); 1394 (1) (k, e); 1423 (1) (k, e); 1452 (1) (k, e); 1482 (3 b) (k, e); 1586 (3) (k, f, e); 1598 (7) (k, f, e); 3070 (10) (k, i); 3084 (6) (k, i).

Tabelle 12. *o*-Chlor-Fluor-Benzol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	e	J	P. 737, $t=74$		P. 738, $t=69$	
						e	J	e	J
1	168 (12 b)	8 b	7 b	0,74	79	(0,614)	826	0,870	752
2	230 (4)	3	3	0,74	15	(0,887)	166	0,600	131
3	268 (6 b)	5 d	4 $1/2$ d	0,87	36	0,865	358	dp	—
4	375 (7)	5	1/2	0,41	21	0,372	199	0,440	214
5	496 (7)	5	2 $1/2$	0,48	21	0,518	199	0,441	219
6	536 (3 b)	4	2	0,46	31	0,481	308	0,451	311
7	554 (6 b)	5 $1/2$	2						
8	680 (11)	9	1/2	0,13	43	0,139	441	0,129	418
10	755 (1)	0	0	—	—	—	—	—	—
12	826 (9)	7	2	0,18	23	0,158	220	0,211	247
16	1030 (12)	11	3	0,08	68	0,075	662	0,078	702
17	1070 (4)	4 d	1 d	0,34	11	0,341	110	p	—
18	1126 (6)	5	3	0,49	16	(0,353)	165	(0,632)	158
19	1157 (5)	4	3	0,80	12	(0,573)	118	(1,023)	130
20	1237 (8 b)	8	1/2	0,15	35	0,110	374	0,188	329
21	1264 (6)	4	1/2	p	—	p	—	p	—
26	1482 (3 b)	1/2 d	0 d	—	—	—	—	—	—
27	1586 (3)	8 b	7 b	0,64	38	0,541	402	0,738	366
28	1598 (7)								

Mit den Angaben von *Kohlrausch-Pongratz*¹⁰ gute Übereinstimmung. Neu sind die Linien 698 (1), 807 (1 ?), 850 ($\frac{1}{2}$), 891 ($\frac{1}{2}$?), 1002 (1), 1288 ($\frac{1}{2}$), 1394 (1), 1423 (1), 1452 (1), 3084 (6) und die Aufspaltung der Linie 1589 (6 b) in 1586 (3) + 1598 (7).

11. *o-Dichlorbenzol*. $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ (Tabelle 13). Aufnahme mit großer Dispersion: A 182, m. F. I., $t = 58$, Ugd. ms., Rsp. mst., Verfärbung, $n = 41$.

$\Delta\nu = 150$ (12 sb) ($\pm e$); 203 (7 d) ($\pm e, \pm f$); 237 dopp. ? (2 ssbd) (e); 300 (0) (e); 332 (3) ($\pm e, f$); 428 (6) ($\pm e, f$); 468 (5 bd) ($\pm e$); 485 (6 d) ($\pm e$); 659 (10 s) ($\pm e, f$); 749 (0) (e); 793 (00) (e); 853 (00) (e); 1002 ($\frac{1}{2}$?) (e); 1019 (1—2 d) (e); 1039 (12 s) (e, f, g); 1128 (8 d) (e, f); 1158 (3) (e); 1169 ($\frac{1}{2}$) (e); 1273 (4) (e, f); 1345 (0) (e); 1390 (0) (e); 1456 (0) (e); 1571 (8 d) (e, f); 1609 ($\frac{1}{2}$) (e); 3072 (0) (e); 3143 (2) (e).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Dadieu-Kohlrausch-Pongratz*¹¹; außerdem wurden noch folgende schwache Linien gefunden: 300 (0), 793 (00), 853 (00), 1002 ($\frac{1}{2}$?), 1169 ($\frac{1}{2}$), 1345 (0), 1390 (0), 1456 (0), 1609 ($\frac{1}{2}$).

12. *o-Brom-Chlor-Benzol*. $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ (Tabelle 14). Aufnahme mit großer Dispersion: A 213, m. F. I., $t = 82$, sehr schwach, Verfärbung, $n = 14$.

$\Delta\nu = 142$ (6 bd) (e); 165 (4) (e); 231 (2 d) (e); 281 (3) (e); 386 (4) (e); 441 (7 b) (e); 460 (3) (e); 559 ($\frac{1}{2}$) (e); 645 (7) (e); 729 ($\frac{1}{2}$) (e); 755 (1) (e); 841 (0 sb) (e); 1023 (0) (e); 1036 (12) (e); 1122 (6 b) (e); 1158 (3) (e); 1221 ($\frac{1}{2}$) (e); 1269 (3) (e); 1308 (0) (e); 1377 ($\frac{1}{2}$) (e); 1452 (4 b) (e); 1566 (6) (e); 1573 (6) (e); 3061 (4 b) (e).

Gegenüber den Beobachtungen von *Kohlrausch-Pongratz*¹⁰ erscheint die

Tabelle 13. *o-Dichlorbenzol*.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	e	J	P. 673, $t=75$		P. 674, $t=79$	
				e	J	e	J	e	J
1	150 (12 sb)	6 d	$5\frac{1}{2}d$	0,83	36	0,77	90	0,89	83
2	203 (7 d)	3 d	3 d	0,79	33	0,76	34	0,82	31
3	237 (2 sb)	2 d	$1\frac{1}{2}d$	0,82	33	0,84	31	0,81	35
6	428 (6)	3 d	2	0,95	19	0,86	17	1,04	21
7	468 (5 b)	5 d	0	0,37	34	0,33	33	0,41	35
8	485 (6 d)	5 d	0						
9	659 (10 s)	5	0	0,26	32	0,25	31	0,28	33
10	749 (0)	$\frac{1}{2}$	0	p ?	—	—	—	—	—
14	1019 ($\frac{3}{2}d$)	1 d	0	p	—	—	—	—	—
15	1039 (12 s)	$7\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}d$	0,16	46	0,15	49	0,17	45
16	1128 (8 d)	6	$\frac{1}{2}d$	0,25	34	0,25	35	0,26	33
17	1158 (3)	$\frac{1}{2}d$	$\frac{1}{2}d$	0,76	19	0,74	18	0,78	20
19	1273 (4)	0	0	(0,95)	(14)	(1,17)	(14)	(0,73)	(14)
23	1571 (8 d)	4	$2\frac{1}{2}$	0,90	30	0,88	28	0,92	33
24	1609 ($\frac{1}{2}$)	$\frac{1}{2}$	0	p ?	—	—	—	—	—
25	3072 (6)	2	0	0,47	45	0,47	45	p	—

¹¹ A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 141, 747 (1932); Mh. Chem. 61, 426 (1932).

Tabelle 14. o-Brom-Chlor-Benzol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	e	J	P. 695, $t=74$		P. 696, $t=100$	
						e	J	e	J
1	142 (15 b)	} 5	$4\frac{1}{2}$	0,81	49	0,69	48	0,93	50
2	165 (10)								
3	231 (6)	$1\frac{1}{2}$	1	1,05	21	dp	28	1,05	21
4	281 (7)	$1\frac{1}{2}$	1	dp	21	dp	—	1,02	21
5	386 (7)	$3\frac{1}{2}$	1	0,70	24	—	—	0,70	24
6	441 (7 b)	$4\frac{1}{2} b$	2 b	0,62	41	(0,75)	42	0,62	40
9	645 (7)	$4\frac{1}{2}$	0	0,37	25	0,28	25	0,47	26
10	729 ($\frac{1}{2}$)	0	0	—	—	—	—	—	—
14	1036 (12)	7	$\frac{1}{2}$	0,12	56	0,11	56	0,15	57
15	1122 (6 b)	5	$\frac{1}{2}$	0,25	32	0,22	32	0,29	32
16	1158 (3)	2	2	0,73	17	0,71	17	0,76	18
17	1221 (?)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—
18	1269 (3)	$2\frac{1}{2}$	1	0,73	15	0,71	13	0,76	17
19	1308 (0)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—
20	1377 ($\frac{1}{2}$)	0	0	—	—	—	—	—	—
22	1566 (7)	} 5	$4\frac{1}{2}$	0,77	34	0,75	34	0,80	35
23	1573 (7)								

Tabelle 15. o-Anisidin.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	e	J	P. 703, $t=74$		P. 704, $t=104$	
						e	J	e	J
1	180 (2 b)	$1\frac{1}{2} d$	1	0,57	29	0,60	25	0,54	33
2	239 ($3\frac{1}{2} b$)	$2\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,60	27	0,48	26	0,61	29
4	339 (1)	1	$\frac{3}{4}$	0,98	23	0,98	23	dp	—
5	452 (0 ?)	1	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—
6	512 (3)	5	2	0,52	41	0,56	42	0,48	39
8	583 (2)	2	2	0,79	23	0,89	26	0,69	21
10	755 (8)	14	5	0,17	135	0,18	134	0,16	137
11	841 (2)	5	$\frac{3}{4}$	0,35	29	0,35	30	0,36	28
12	1025 (3)	7	$\frac{3}{4}$	0,18	44	p	—	0,18	44
13	1043 (4)	8	$\frac{3}{4}$	0,15	58	0,14	57	0,15	58
14	1158 (3)	$6\frac{1}{2}$	4	0,51	43	0,53	45	0,49	42
15	1188 (1)	4	1	p	—	—	—	—	—
16	1227 (1)	$4\frac{1}{2}$	1	0,34	20	p	—	0,34	20
17	1275 (3)	$7\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	0,12	52	0,12	41	0,13	66
19	1340 (3)	$7\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	0,14	46	0,13	46	0,16	46
20	1408 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
21	1458 ($\frac{1}{2}$)	4	2	0,57	18	0,50	18	0,64	18
22	1502 ($\frac{1}{2}$)	4	2	0,45	18	0,44	18	0,46	18
23	1591 (3)	8	6	} 0,68	63	0,69	63	0,68	64
24	1612 (3)	8	6						

Linie 1569 (7) in 1566 (4) + 1573 (4) aufgespalten; in der wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz unterexponierten Aufnahme fehlen einige schwache Linien, die früher gefunden wurden.

13. *o-Anisidin*. $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ (Tabelle 15). Aufnahme mit großer Dispersion: A 223, m. F. I, $t = 56$, Substanz verfärbt; $n = 25$.

$\Delta\nu = 180$ (2 b) (e); 239 ($1\frac{1}{2}$ b) (e); 300 (1) (e); 339 (1) (e); 452 (0) (e ?); 512 (3) (e); 545 (0), (e); 583 (2) (e); 731 (0 ?) (e); 755 (8) (e, f); 841 (2) (e); 1025 (3) (e); 1043 (5) (e); 1158 (3) (e); 1188 (1) (e); 1227 (1) (e); 1275 (3 d) (e); 1301 ($\frac{1}{2}$) (e); 1340 (3 d) (e); 1408 (0) (e); 1458 ($\frac{1}{2}$) (e); 1502 ($\frac{1}{2}$) (e); 1591 ($2\frac{1}{2}$) (e); 1612 ($3\frac{1}{2}$) (e); 3067 (2) (e).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Reitz-Ypsilanti*¹²; neu sind die Linien 300 (1), 452 ? (0), 545 (0), 731 (0 ?), 1188 (1), 1227 (1), 1301 ($\frac{1}{2}$), 1408 (0).

14. *o-Oxyanisol*. $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (Tabelle 16). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 234, m. F. I, $t = 84$; A 245 m. F. C., $t = 56$; $n = 64$.

$\Delta\nu = 186$ (5 b) ($\pm e$); 239 (2) (k, e); 308 (3) (k, e); 346 (3) (e); 458 (2 b) (k, e); 500 (2) (k, e); 534 (6) (k, e); 566 (1) (e); 583 (6) (k, e); 728 (1) (k, e); 758 (12) (k, i, g, f, e); 835 (5) (k, e); 998 (1) (k, e); 1024 (3) (k, e); 1039 (8) (k, i, e); 1154 (7) (k, i, e); 1171 (3) (k, i, e); 1204 (2) (k, e); 1260 (8) (k, i, e); 1300 (4) (k, e); 1352 (1 sb) (k, e); 1451 (4 ssb) (k, e); 1503 (2 b) (k, e); 1595 (6)

Tabelle 16. *o*-Oxyanisol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	e	J	P. 724, $t=72$		P. 725, $t=76$	
						e	J	e	J
1	186 (5 b)	1	1	0,88	50	0,88	51	dp	50
2	239 (2)	1	1	dp	26	dp ?	—	dp	26
3	308 (4)	3	$2\frac{1}{2}$	0,70 ?	31	dp	29	0,70	33
4	346 (3)	3	1	p	—	p	—	p	—
5	458 (2 b)	2	2	0,92	31	0,97	31	0,87	31
6	500 (2)	3	2	0,62	28	0,66	29	0,58	27
7	534 (6)	5	4	0,67	47	0,64	48	0,71	46
9	583 (6)	5	4	0,83	45	0,85	45	0,81	44
11	758 (12)	12	3	0,14	171	0,13	178	0,16	164
12	835 (5)	5	$\frac{3}{4}$	0,34	36	0,33	31	0,36	40
15	1039 (8)	10	2	0,14	81	0,13	83	0,15	79
16	1154 (7)	6	4	0,52	50	0,53	50	0,53	50
17	1171 (3)	3	0						
18	1204 (2)	3	$\frac{1}{2}$	[p]	—	[p]	—	[p]	—
19	1260 (8)	8	$\frac{3}{2}$	0,19	67	0,19	67	p	—
20	1300 (4)	4	$\frac{3}{2}$	0,38	29	0,38	29	p	—
21	1352 (2 b)	3	0	0,69	24	p	—	0,69	24
22	1451 (4 sb)	3	2	0,97	32	0,91	33	1,03	31
23	1503 (2 b)	3	0	0,70	15	p	—	0,70	15
24	1595 (6)	8 sb	7 sb	0,91	57	0,90	56	0,93	57
25	1612 (4 b)								

¹² A. Reitz und G. Ypsilanti, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 144, 431 (1935); Mh. Chem. 66, 299 (1935).

(*k, e, f*); 1612 (4 *b*) (*k, e*); 2843 (3) (*k*); 2921 (2) (*k*); 3028 (2 ?) (*k*); 3056 (3) (*k*); 3069 (8) (*k, i*); 3621 (0 *b*) (*k*).

Im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Reitz-Ypsilanti*¹²; neu treten die Linien 566 (1), 998 (1), 1171 (3), 1612 (4 *b*), 3621 (0 *b*) auf; 3071 (9 *b*) erscheint aufgespalten in 3056 (3) + 3069 (8).

15. *o*-Dimethoxy-benzol. $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 236, m. F. I., $t = 90\frac{1}{2}$; A 241, m. F. C., $t = 62$; $n = 59$.

$\Delta\nu = 167$ (3 *b*) (*e*); 207 (2 *b*) ($\pm e$); 279 (00) (*e*); 318 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 377 (4 *b*) (*e*); 476 (2 *b*) (*k, e*); 534 (0) (*e*); 580 (4) (*k, e*); 730 (2) (*k, i, e*); 752 (12) (*k, i, e, f, g*); 810 (1) (*k, e*); 1028 (2) (*k, e*); 1052 (6) (*k, e, f*); 1161 (6) (*k, i, e, f*); 1183 (2) (*k, e*); 1253 (5) (*k, e*); 1300 (1) (*k, e*); 1330 (8 *b*) (*k, i, e, g*); 1440 (1) (*k, e*); 1454 (5 *b*) (*k, e, f*); 1503 (2) (*k, e*); 1589 (9) (*k, e, f*); 2818 (2 *b*) (*k*); 2834 (6) (*k, i*); 2905 (0) (*k*); 2928 (2) (*k*); 2948 (2) (*k*); 3002 (7 *b*) (*k*); 3063 (6 *b*) (*k*); 3074 (8 *b*) (*k*).

Gegenüber den Beobachtungen von *Kohlrausch-Pongratz*¹³ wurden folgende Linien neu gefunden: 279 (00), 318 ($\frac{1}{2}$), 1440 (1), 1503 (2), 3063 (6 *b*). Im übrigen recht gute Übereinstimmung.

Tabelle 17. *o*-Methoxy-methyl-benzol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	e	J	P. 603, $t=48$		P. 604, $t=18$	
						e	J	e	J
1	175 (5 <i>b</i>)	$3\frac{1}{2}$	3	[0,70]	[54]	[0,648	66	0,723	415]
2	234 (3 <i>b</i>)	$1\frac{1}{2} b$	1	[0,74]	[32]	[0,673	36	0,769	290]
3	286 (2 <i>b</i>)	1 <i>b</i>	$\frac{1}{2}$	[0,65]	[22]	[0,703	23	0,617	207]
4	329 (2)	$\frac{1}{2} d$	0	[0,60]	[15]	[0,399	13	0,694	161]
5	436 (1)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	1,03	6	0,96	35	1,07	83
6	496 (7)	5	$3\frac{1}{2}$	0,48	37	0,346	354	0,544	389
7	548 (0)	$\frac{1}{4}$	0	—	—	—	—	—	—
8	586 (4)	2	1	0,81	19	0,627	159	0,898	220
11	745 (12)	12	$3\frac{1}{2}$	0,11	97	0,088	95	0,124	986
15	990 (2)	4	$\frac{1}{2}$	0,28	10	0,182	8	0,327	417
16	1050 (9)	$9\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	0,12	54*	0,098	54*	0,138	536*
18	1158 (4)	4	3	0,58	24	0,521	24	0,656	242
19	1196 (2)	4	1 <i>d</i>	0,23	18	0,154	19	0,273	181
20	1240 (6 <i>b</i>)	$8\frac{1}{2}$	1 <i>d</i>	0,11	41	0,072	408	0,125	424
22	1306 (3)	$3\frac{1}{2}$	1	0,19	27	0,143	335	0,220	177
23	1376 (3 <i>s</i>)	3	$1\frac{1}{2}$	0,50	12	0,416	106	0,549	127
24	1446 (2 <i>b</i>)	3 <i>sb</i>	3 <i>sb</i>	0,51	16	0,633	17	0,451	154
26	1496 (0)	1	—	—	—	—	—	—	—
28	1601 (7)	$8\frac{1}{2}$	7	0,59	44	0,544	458	0,612	416
29	2834 ($\frac{1}{2}$)	1	—	—	—	—	—	—	—
30	2919 (5 <i>b</i>)	3	—	0,27	40	0,216	327	0,298	475
31	2952 (2)	$1\frac{1}{2} d$	—	—	—	—	—	—	—
32	3005 (3)	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	—	—
33	3070 (6 <i>b</i>)	3 <i>sb</i>	—	0,44	46	0,314	26	0,502	449

436, 1194 auf Überdeckung korrigiert; 604 dopp. Gewicht.

¹³ K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 143, 358 (1934); Mh. Chem. 65, 6 (1934).

611 (0?) (e); 685 (10) (k, e, f); 712 (1) (k, e); 753 (1 b) (k, e); 785 (1/2) (k, e); 796 (8) (k, i, e, f); 844 (0) (k, e); 880 (0) (k, e); 925 (0) (k, e); 995 (2) (k, e); 1025 (2) (k, e); 1041 (12) (k, i, e, f, g); 1065 (1) (k, e); 1092 (1/2) (k, e); 1133 (1) (k, e); 1162 (6) (k, e, f); 1183 (4) (k, e); 1208 (0) (k, e); 1250 (7) (k, e); 1274 (2) (k, e); 1300 (4) (k, e); 1360 (0) (k, e); 1436 (1/2) (k, e); 1463 (1/2) (k, e); 1486 (2) (k, e); 1576 (6) (k, e); 1588 (6) (k, e); 2831 (2 d) (k); 2945 (2) (k, i); 3004 (1/2) (k, i); 3068 (9) (k, i); 3076 (8 b) (k).

Gegenüber den Messungen von *Reitz-Ypsilanti*¹² wurden folgende Linien neu gefunden: 444 (1/2), 611 (01), 785 (1/2), 880 (0), 925 (0), 995 (2), 1065 (1), 1092 (1/2), 1208 (0), 1360 (0); die Linie 3072 (10 b) erscheint aufgespalten in 3068 (9) + 3076 (8 b).

18. *o*-Bromanisol. Br·C₆H₄·OCH₃ (Tabelle 19). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 217, m. F. I, Substanz verfärbt, t = 76; A 218, m. F. I, t = 71, Substanz eingeschmolzen; A 219, m. F. C., Substanz verfärbt; n = 41.

$\Delta\nu = 146$ (7 sb) ($\pm e$); 167 (5 sb) ($\pm e$); 218 (0?) (e); 280 (2) ($\pm e, f$); 325 (4 b) ($\pm e$); 437 (0) (e); 482 (4 d) (e); 542 (0?) (e); 569 (1/2) (e); 659 (5) (e); 708 (0) (e); 749 (0) (e); 792 (5) (e, f); 840 (0) (e); 997 (0?) (e); 1022 (1/2) (e); 1032 (10) (k, e); 1054 (1) (e); 1082 (0) (e); 1124 (0) (e); 1161 (4) (e); 1180

Tabelle 19. *o*-Bromanisol.

Nr.	Mittelwerte				Einzelmessungen				
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ			P. 701, t=72		P. 702, t=108	
				e	J	e	J	e	J
1	146 (7 b)	5 ^{1/2}	5 ^{1/2}	0,82	80	0,73	82	0,92	79
2	167 (5 sb)	4	3						
4	278 (3)	1/2	0	p	—	p	—	p	—
5	325 (4 b)	4 ^{1/2}	1	0,34	44	0,37	44	0,31	44
6	437 (0)	1/2	0	—	—	—	—	—	—
7	482 (4 d)	4	3/4	0,42	31	0,41	31	0,44	31
8	542 (0)	3/4	0	—	—	—	—	—	—
9	569 (1/2)	3/4	0	—	—	—	—	—	—
10	659 (5)	5 ^{1/2}	1/2	0,20	38	0,20	38	p	—
11	708 (0)	1/2	0	—	—	—	—	—	—
12	749 (0)	1/2	1/2	—	—	—	—	—	—
13	792 (5)	5 ^{1/2}	1/2	0,23	35	0,31	36	0,16	35
14	838 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
15	997 (1)	1	1/2	p	—	p	—	—	—
17	1032 (10)	8	2 ^{1/2}	0,17	82	0,19	75	0,15	89
18	1054 (1)	1	1/2	—	—	—	—	—	—
19	1082 (0)	1/2	0	—	—	—	—	—	—
20	1124 (0)	1/2	0	—	—	—	—	—	—
21	1161 (4)	4	3	0,74	31	0,78	32	0,69	31
22	1180 (2)	4	1	p	—	p	—	p	—
23	1248 (6)	5	1	0,33	40	0,47	43	0,20	38
25	1294 (3)	4	1 ^{1/2}	0,28	25	p	—	0,28	25
26	1451 (1)	1	1	—	—	—	—	—	—
27	1479 (1)	1	1	0,79	18	0,82	18	0,76	18
28	1570 (5)	5 sb	4 sb	0,82	42	0,84	41	0,81	44
29	1581 (3)								

(2) (e); 1248 (6) (k, e); 1273 (1) (e); 1294 (3) (e); 1451 (1) (e); 1479 (1) (e); 1570 (5) (k, e); 1586 (3) (e); 2839 (1) (k); 2928 (1?) (k); 3061 (6) + 3069 (4) (k).

Verglichen mit den Beobachtungen von *Reitz-Ypsilanti*¹² ergibt sich recht gute Übereinstimmung; hinzu kommen die Linien 1022 ($1/2$), 1082 (0), 1124 (0); außerdem wurde die Linie 3061 (3) in 3061 (6) + 3069 (4) aufgespalten gefunden.

19. *o-Jodanisol*. $J \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (Tabelle 20). Eine Aufnahme mit großer Dispersion konnte wegen Verfärbung der Substanz nicht durchgeführt werden.

20. *o-Bromphenol*. $Br \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Tabelle 21). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 226, m. F. I, $t = 55$, Substanz verfärbt; $n = 31$.

$\Delta\nu = 1062$ (7 *sb*) ($\pm e$); 210 (1) (e); 260 (3 *bd*) ($\pm e$); 297 (7) ($\pm e, f$); 473 (2) (e); 552 (5) (e); 617 (0?) (e); 654 (7) (e, f); 702 (0?) (e); 750 ($1/2$) (e); 830 (5) (e); 1023 (8) (e, f); 1027 (5) (e); 1041 (2) (e); 1116 ($1/2$) (e); 1155 (3) (e); 1192 (0) (e); 1201 (0) (e); 1248 (2) (e); 1291 (2) (e); 1332 ($1/2$) (e); 1453 (0) (e); 1473 (0) (e); 1579 ($2 1/2$) (e); 1596 (2) (e).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Kohlrausch-Ypsilanti*¹⁴;

Tabelle 20. *o*-Jodanisol.

Nr.	Mittelwerte					Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	e	J	Pl. 741, $t = 62 1/2$		Pl. 742, $t = 57$	
						e	J	e	J
1	140 (12 <i>sb</i>)	10 <i>b</i>	9 <i>b</i>	(0,67)	104	(0,564)	1132	(0,782)	948
2	248 (9)	8	5	0,41	86	0,406	904	0,420	834
3	301 (4)	5	$1/2$	0,35	38	(0,251)	363	0,463	395
4	370 (0)	$1/2$	$1/2$	p ?	—	p ?	—	p	—
5	426 (0)	$1/2$	$1/2$	dp ?	—	dp ?	—	dp	—
6	476 (4)	4	1	0,65	25	0,646	247	0,663	258
7	540 (0)	$1/2$	$1/2$	dp	10	(1,476)	104	dp	—
8	572 (2)	$1/2$	$1/2$	dp	13	(1,332)	133	0,982	136
9	645 (7)	7	1	0,17	45	0,144	461	0,212	440
10	748 (2)	$1/2$	$1/2$	—	—	—	—	—	—
11	789 (6)	7	1	0,18	34	0,198	339	0,157	335
12	831 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
13	1018 (7)	11	5	0,22	57	0,219	606	0,217	538
14	1048 (3)	7	$1/2$	0,19	25	0,188	227	0,199	281
15	1159 (4)	$6 1/2$	5	}0,52	31	0,500	309	0,543	320
16	1179 (3)	6	2						
17	1243 (6)	11	3	0,17	46	0,145	474	0,192	443
18	1287 (3)	7	3	0,33	29	0,279	266	0,371	305
19	1339 ($1/2$)	1	0	—	—	—	—	—	—
20	1449 (1)	4	3	—	—	—	—	—	—
21	1470 (2)	4	3	0,66	18	0,640	164	0,674	204
22	1572 (6 <i>b</i>)	10 <i>b</i>	9 <i>b</i>	0,76	51	0,706	503	0,812	528

¹⁴ K. W. F. Kohlrausch und G. Ypsilanti, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 144, 407 (1935); Mh. Chem. 66, 285 (1935).

Tabelle 21. o-Bromphenol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	e	J	P. 707, $t=71\frac{1}{2}$		P. 708, $t=106$	
						e	J	e	J
1	162 (7 b)	6 b	6 b	0,82	109	0,89	111	0,75	107
2	210 (1)	1 d	1 d	dp?	—	—	—	—	—
3	260 (3 b)	2 ^{1/2}	2 ^{1/2}	0,71	29	0,66	24	0,76	33
4	297 (7)	6	4	0,34	75	0,30	76	0,39	75
5	473 (2)	2	3/4	0,59	15	0,63	14	(0,54)	15
6	552 (5)	5	3	0,48	35	0,41	34	0,55	37
7	617 (0)	1/2	1/2	—	—	—	—	—	—
8	654 (7)	5 ^{1/2}	0	0,15	39	0,15	39	0,15	39
9	702 (0?)	1/2	1/2	—	—	—	—	—	—
11	830 (5)	6	0	0,14	39	0,13	39	0,15	39
12	1025 (8)	8	2 ^{1/2}	0,13	58	0,11	59	0,15	57
14	1041 (2)	1/2	0	—	—	—	—	—	—
15	1116 (1/2)	2	1/2	p	—	—	—	—	—
16	1155 (3)	2 ^{1/2}	1	0,56	14	0,53	14	0,60	13
19	1248 (2)	5 d	2 d	0,14	17	0,15	18	0,13	17
20	1291 (2)	5 d	2 d	0,28	20	(0,26)	21	(0,31)	20
21	1332 (1/2)	3/2	1/2	—	—	—	—	—	—
22	1453 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
23	1473 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
24	1579 (2 ^{1/2})	5	4 ^{1/2}	0,72	24	0,67	25	0,76	22
25	1596 (3)								

Tabelle 22. Dibrombenzol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	i_{π}	i_{σ}	e	J	P. 739, $t=71$		P. 740, $t=49\frac{1}{2}$	
						e	J	e	J
1	128 (7)	14 b	13 b	dp	—	dp	—	dp	—
2	136 (4)								
3	217 (5)	6	6	0,72	50	0,712	486	0,727	518
4	250 (5)	4	4	0,61	36	(1,091)	360	(0,607)	359
5	358 (3)	16	4	0,19	170	0,173	1934	0,210	1472
6	375 (12)								
7	430 (1/2)	0	0	—	—	—	—	—	—
8	638 (7)	7	2	0,24	50	0,260	524	0,233	489
14	1000 (3)	2	1	—	—	—	—	—	—
16	1035 (14)	18	4	0,08	162	0,076	1706	0,093	1555
18	1106 (7)	8	5	0,17	62	0,177	653	0,168	592
19	1158 (4)	6	6	0,78	34	0,714	329	0,835	349
20	1268 (5)	6	6	0,83	30	0,811	286	0,852	308
21	1373 (1)	1	0	—	—	—	—	—	—
22	1444 (1)	1/2	0	—	—	—	—	—	—
23	1565 (8)	10	10	0,80	80	0,676	804	0,838	798

neu kommen die Linien 617 (0?), 702 (0?), 1027 (5), 1192 (0), 1201 (0), 1456 (0), 1473 (0) hinzu; aufgespalten erscheint die Linie 1584 (4 b) in 1579 ($2\frac{1}{2}$) + 1596 (2).

21. *o*-Dibrombenzol. $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}$ (Tabelle 22). Aufnahme mit großer Dispersion: A 265, m. F. I, $t = 72\frac{1}{2}$; Ugd. s-m, Rsp. m.; $n = 34$.

$\Delta\nu = 128$ (9) ($\pm e$); 136 (6) ($\pm e$); 217 (5) ($\pm e$); 250 (5) ($\pm e$); 358 (3) (e); 375 (12) ($\pm e, f$); 430 ($\frac{1}{2}$) (e); 638 (7) (e, f); 746 ($\frac{1}{2}$) (e); 778 ($\frac{1}{2}$) (e); 854 (0) (e); 989 (0) (e); 1000 (3) (e); 1013 (2) (e); 1035 (14) (e, f, g); 1070 (1) (e); 1106 (7) (e); 1158 (4) (e); 1268 (5) (e); 1373 (1) (e); 1444 (1) (e); 1565 (8) (e, f, g); 3063 (3) (e).

Im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Kohlrausch-Ypsilanti*¹⁴; hinzu kommen einige schwache Linien: 430 ($\frac{1}{2}$), 746 ($\frac{1}{2}$), 778 ($\frac{1}{2}$), 854 (0), 1013 (2). Die Linie 135 (12 b) erscheint aufgespalten in 128 (9) + 136 (6). 989 (0) wird als zum meta-, 1070 (1) als zum para-Derivat gehörig angesehen.