

## Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 167: Benzolderivate XXVI (Typus  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Y$ ).

Von

E. Herz, K. W. F. Kohlrausch, w. M. d. Akad. d. Wiss., und H. Seewann-Albert.

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

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 22. Feb. 1945. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Feb. 1945.)

Im Anschluß an Mitteilung 143<sup>1</sup> (Benzolderivate XIX, Typus  $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ ) sollte der Versuch gemacht werden, ob nicht auf Grund eines verbesserten Versuchsmaterials auch den Spektren der Benzylverbindungen  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Y$  ein tieferes Verständnis abzugewinnen sei, als dies bisher (vgl. *Reitz-Stockmair*,<sup>2</sup> *Kahovec-Reitz*,<sup>3</sup> *Bacher-Wagner*<sup>4</sup>) gelungen war. Einerseits war von Neuaufnahmen mit großer Dispersion die Beseitigung gewisser noch bestehender Unklarheiten, anderseits von Polarisationsmessungen eine Hilfe für die nicht immer ganz leichte Deutung der spektralen Einzelheiten zu erwarten. Durch die so erreichte Sicherung der Analyse der Spektren sollte erstens die Feststellung verankert werden, daß zum Unterschied gegen die Allylderivate  $H_2C : CH \cdot CH_2 Y$  die durch die Drehbarkeit um C · C-Achse herstellbaren Rotationsisomeren bei den Benzylderivaten erwartungsgemäß *nicht* zu unterscheidbaren Raumformen der Kette führt; zweitens sollte dadurch der charakteristische Unterschied betreffend den Einfluß der Substitution durch  $CH_2 Y$  und  $CO \cdot Y$  auf das Kettenspektrum herausgearbeitet

<sup>1</sup> E. Herz, L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 152, 65 (1943); Mh. Chem. 74, 253 (1943).

<sup>2</sup> A. W. Reitz und W. Stockmair, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 144, 666 (1935); Mh. Chem. 67, 92 (1935).

<sup>3</sup> L. Kahovec und A. W. Reitz, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 145, 1033 (1936); Mh. Chem. 69, 363 (1936).

<sup>4</sup> W. Bacher und J. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B 43, 191 (1939).

werden, der einen neuen Beitrag zu dem experimentell oft so schwierig faßbaren Mechanismus der Mesomerie zu liefern scheint.

Im Anhang ist das durch Aufnahmen mit großer Dispersion und durch Polarisationsmessungen gewonnene Versuchsmaterial für  $C_6H_5 \cdot CH_2Y$

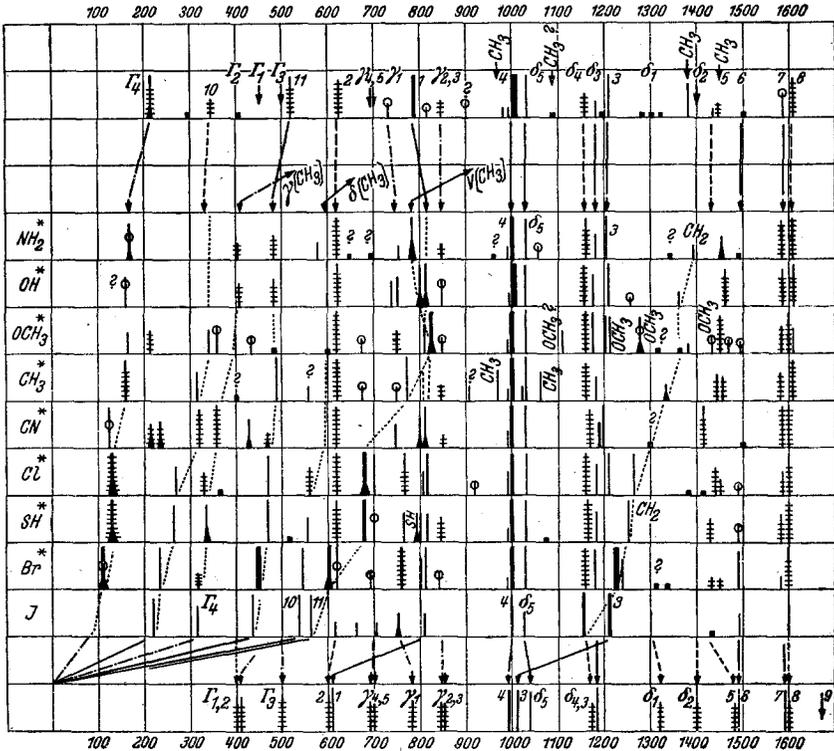


Abb. 1. Die Ramanspektren von Benzylverbindungen  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Y$  und ihre Verwandtschaft mit dem Stammkörper Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  und dem Radikal  $C_6H_5$ . (Für mit \* bezeichnete Stoffe liegen  $\rho$ -Messungen vor; quergestrichelte Linien wurden als mehr oder weniger gut depolarisiert gefunden; bei o-Linien konnte  $\rho$  nicht bestimmt werden. An den Stellen  $\downarrow$  wurden Linien erwartet, aber nicht beobachtet.)

mit  $Y = NH_2, OH, OCH_3, CH_3, CN, SH, Cl, Br$  zahlenmäßig zusammengestellt; Benzyljodid<sup>4</sup> ist für die hier leider nötigen langen Expositionszeiten zu lichtempfindlich und konnte nicht einbezogen werden.

### Diskussion der Ergebnisse.

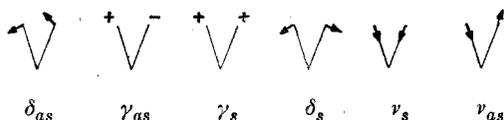
In Abb. 1 sind die Messungsergebnisse in der üblichen Art graphisch dargestellt; der Bereich der CH-Valenzfrequenzen wurde, weil für die vorliegenden Zwecke belanglos, nicht eingezeichnet. Die durch die Linienbezeichnung vorgeschlagene Zuordnung der Frequenzen des Stammkörpers Toluol und des Radikals  $C_6H_5$  zu Schwingungen der

Kette ( $\omega_i$ ) und der Methingruppen ( $\gamma_i, \delta_i$ ) schließt sich dem Vorgang in Mitteilung 131<sup>5</sup> an. Als Spektrum des Radikals  $C_6H_5$  dient jenes des Benzols abzüglich der in Kettenschwingungen übergegangenen CH-Frequenzen  $\gamma_6 \sim 670$ ,  $\delta_6 \sim 1037$  und  $\nu_6 \sim 3047$  der Klassen  $B_2, B_1$  und  $A_1$  des „mono-gestörten“ Benzols (Symm.-Gruppe  $C_{2v}$ ). — Abb. 1 bildet die Grundlage der nachfolgenden Diskussion.

1. *Überblick über die zu erwartenden spektralen Verhältnisse.* Die Kette des Stammkörpers Toluol  $C_6 \cdot C$  hat die Symmetrie  $C_{2v}$ . Bei gewinkeltm Ansetzen des Substituenten Y geht die Symmetrie, wenn die Molekülebene erhalten bleibt, auf  $C_s$  herab. Doch ist anzunehmen, daß jene Schwingungen, deren Frequenzen sich nahezu als unabhängig von Y erweisen, auch ihr Polarisierbarkeitsellipsoid beim Schwingen in der gleichen Weise verändern wie im Toluol und daher noch den Auswahlregeln der Punktgruppe  $C_{2v}$  unterliegen. Im übrigen sind in  $C_s$  nur mehr die Schwingungen senkrecht zur Molekülebene depolarisiert, so daß Y-empfindliche depolarisierte Linien als zu  $I$ -Schwingungen gehörig angesehen werden können.

Die Kette von  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Y$  muß gegenüber jener von  $C_6H_5 \cdot CH_3$  einen Zuwachs von drei Kettenfrequenzen liefern, die entsprechend der „Substitution in der Seitenkette“ auf Kosten dreier zur  $CH_3$ -Gruppe gehörigen CH-Schwingungen ( $\gamma, \delta, \nu$ ) entstehen. Gegenüber dem Radikal  $C_6H_5$  ist ein Unterschied von 12 Frequenzen zu erwarten: 6 derselben gehören zur Seitenkette  $C \cdot C \cdot Y$ , darunter 3, die im Stammkörper  $C_6 \cdot C$  mit  $\Gamma_4, \omega_{10}, \omega_{11}$  bezeichnet wurden; 3 weitere sind als  $\omega(C \cdot Y), \Delta(C \cdot C \cdot Y), \Gamma(C \cdot C \cdot Y)$  anzusprechen. Zur Methylengruppe gehören gleichfalls sechs Frequenzen, und zwar je zwei  $\gamma, \delta, \nu$ -Schwingungen; da die H-Atome nicht in der Molekülebene liegen (allgemeine Massenpunkte), so sind als depolarisiert die zur Ebene antisymmetrischen  $CH_2$ -Schwingungen  $\gamma_{as}, \delta_{as}, \nu_{as}$  zu erwarten.

2. *Die CH-Frequenzen der Methylengruppe.* Ihre richtige Erfassung bildet, wie sich zeigen wird, einen wesentlichen Bestandteil der spektralen Analyse. Da ihre Werte zum Teil erheblich von der Natur der Substituenten in  $X \cdot CH_2 \cdot Y$  abhängen, so kommen zum Vergleich mit  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Y$  in erster Linie bereits analysierte Beispiele wie  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Y$  oder  $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot Y$  in Betracht. Danach ist für die Schwingungsformen:



<sup>5</sup> K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 150, 75 (1941); Mh. Chem. 74, 1 (1941).

zufolge der Untersuchungen von *Wagner*,<sup>6</sup> *Kahovec-Kohlrausch*,<sup>7</sup> *Kahovec-Wagner*<sup>8</sup> folgende Erwartung auszusprechen:

$\delta_{as}$ : Sehr schwache, wenig Y-empfindliche Linie im Bereich 750—800.  
 $\gamma_{as}$ : Sehr schwache, wenig Y-empfindliche Linie im Bereich um 1200.  
 $\gamma_s$ : Bezüglich Frequenz und Intensität stark Y-empfindliche Linie im Bereich 1150—1200 (für  $Y = J$ , hohe Intensität) bis 1270—1300 ( $Y = OH$ , geringe Intensität).  $\delta_s$ : Mittelschwache, wenig Y-empfindliche Linie im Bereich 1420—1450.  $\nu_s$  bzw.  $\nu_{as}$ : Je eine starke bzw. mittelstarke Linie mit Frequenzwerten zwischen 2910 und 2970 bzw. 2980 und 3010. — Dieser Erwartung entsprechend schlagen wir für die Benzyl-derivate die in Tabelle 1 angegebene Zuordnung der  $CH_2$ -Frequenzen vor.

Tabelle 1.  $CH$ -Frequenzen der Methylengruppe in  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Y$ .

Y	J	Br	Cl	SH	CN	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OH	NH <sub>2</sub>
$\delta_{as}$	?	800(3)	806(2)	801(3)	794(2)	—	808(3)	800(5b)	—
$\gamma_{as}$	v	v	v	v	v	v	v	v	v
$\gamma_s$	1156(8)	1226(13)	1265(7)	1253(8)	1298(0)	1329(1)	1365(0)	1360(1)	1390(1)
$\delta_s$	—	1449(1/2)	1452(1)	—	—	v	v	1462(4)	1452(2b)
$\nu_s$	?	?	?	2935(7)	2914(5)	v	v	2964(1)	2946(2)
$\nu_{as}$	?	?	?	3005(1/2)	3011(3)	v	v	3004(3)	3006(2)

In Tabelle 1 bedeutet: v... verdeckt durch Linien anderen Ursprungs; ?... es fehlt die gesicherte Beobachtung; —... die erwartete Linie wurde nicht gefunden. Zu bemerken ist ferner: Die Intensität für  $\delta_{as}$  ist unerwartet hoch, zum Teil aber (vgl. Ziffer 5) vermutlich vorgetäuscht durch die Überdeckung durch eine Kettenschwingungslinie; der  $g$ -Wert konnte wegen zu großer Nähe einer anderen, meist starken Linie nicht bestimmt werden. Jedenfalls ist uns eine andere Deutung dieser lagenkonstanten Linie nicht gelungen. Die Frequenzwerte für  $\nu_s$  sind überraschend inkonstant. Die Zuordnung halten wir jedoch in diesem Falle, sowie für  $\gamma_s$ ,  $\delta_s$ ,  $\nu_{as}$  für gesichert.

3. Zusätzliche Frequenzen für Substituenten  $CH_2 \cdot Y$  mit nichteinheitlichem Y.

a)  $Y = OCH_3$ :  $\omega(O \cdot C) \sim 1110$ , symmetrische Knickschwingung  $K_S(CH_3) \sim 1212$ ,  $\delta_s(CH_3) = 1280$ ,  $\delta_{II}(CH_3) = 1450$ ; vermutlich ist 212 ebenfalls einer Deformationsschwingung der  $C \cdot O \cdot C$ -Kette zuzuordnen. Ähnliche Frequenzen treten bekanntlich bei Substitution des Kernes durch die Methoxygruppe auf, nämlich 1030, 1180, 1295, 1450.

b)  $Y = CH_3$ : Die Methylgruppe in der Seitenkette liefert z. B. in den

<sup>6</sup> *J. Wagner*, Z. physik. Chem., Abt. B 45, 69 (1939).

<sup>7</sup> *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrausch*, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 165 (1940).

<sup>8</sup> *L. Kahovec* und *J. Wagner*, Z. physik. Chem., Abt. B 42, 123 (1939).

Acetophenonabkömmlingen  $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  die Frequenzen 960, 1070, 1450; hier erhält man 968, 1063, 1455.

c)  $Y = CN$ : Die CN-Frequenz 2252 liegt außerhalb des hier interessierenden Bereiches. Überdies sind Knickschwingungen der Kette  $C \cdot C : N$  zu erwarten, die vermutlich für die hier im tiefen Frequenzbereich auftretenden Störungen verantwortlich zu machen sind.

d)  $Y = SH$ : Außer  $\nu(SH) = 2569$  tritt wie in anderen Mercaptanen  $\delta(SH) = 793$  (3 b) auf.

4. Der Trabant 990 (1) neben der Linie  $\omega_4 = 1002$  (12). In allen 24 bisher mit großer Dispersion untersuchten monosubstituierten Benzolen vom Typus  $C_6H_5 \cdot X$ ,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Y$ ,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$  wurde neben der charakteristischen starken Linie 1002 ein schwacher Trabant bei etwa 990 gefunden mit folgenden Eigenschaften:

a) Das Intensitätsverhältnis  $I(1002) : I(990)$  ist ungefähr 12 : 1.

b) Schwankungen im Frequenzwert der Hauptlinie, die allerdings nur gering und vermutlich auf eine Beeinflussung der Ringfestigkeit durch den Substituenten zurückzuführen sind, macht der Trabant mit, so daß sein Frequenzabstand konstant bleibt. Beispiel:

Molekül	$C_6H_5 \cdot F$	$C_6H_5 \cdot Cl$	$C_6H_5 \cdot Br$	$C_6H_5 \cdot J$
Hauptlinie	1009,0	1000,6	999,5	995,9
Trabant	995,7	988,6	988,2	983,7
Abstand	13,3	12,0	11,3	12,2

In früheren Arbeiten<sup>1,5</sup> hatten wir Anstand genommen, diesen Trabant dem isotopen Molekül  $C_5^{12}C^{13}H_5 \cdot X$  zuzuordnen, weil hierfür der Abstand (im Mittel rund  $12 \text{ cm}^{-1}$ ) zu groß erschien im Vergleich mit den analogen Verhältnissen im Benzol selbst, wo der Abstand nur etwa  $7,8 \text{ cm}^{-1}$  beträgt (vgl. die Diskussion in <sup>5</sup>). Diese Bedenken werden wesentlich verringert, wenn man, zurückgreifend auf eine schon 1932 ausgesprochene Vermutung<sup>9</sup> und gestützt auf den theoretisch<sup>10</sup> behandelten einfacheren Fall des 1, 3, 5- $C_6H_3 X_3$ , annimmt, daß bei  $\omega_4$  im Hinblick auf die absonderliche Lagenkonstanz nur ein Teil der C-Atome des Kernes, z. B. nur  $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_6$  an der Bewegung beteiligt ist. In diesem Fall wäre der Einfluß des Austausches eines dieser C-Atome gegen  $C^{13}$  und damit der Frequenzabstand größer, die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten dieses Falles jedoch gegenüber dem Benzol selbst geringer, daher der Intensitätsunterschied vergrößert. Beides in Übereinstimmung mit der Erfahrung: Der Frequenzabstand wächst von  $7,8 \text{ cm}^{-1}$  in Benzol auf  $12 \text{ cm}^{-1}$  im

<sup>9</sup> A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 141, 113 (1932) u. Abt. IIb 141, 747 (1932); Mh. Chem. 60, 253 (1932) u. 6, 426 (1932).

<sup>10</sup> O. Burkard, J. Indian Acad. Sci. 8, 365 (1938).

Monobenzol, das Intensitätsverhältnis  $I_{1000}/I_{988}$  wächst ungefähr auf das Doppelte.<sup>11</sup>

Eine über diese allgemeine Feststellung hinausgehende, einigermaßen exakte Voraussage über die zu erwartende Isotopenverschiebung dürfte kaum möglich sein; dem steht die Unkenntnis der genauen Schwingungsform und der Auswirkung ihrer Kopplung mit den benachbarten gleichrassigen Schwingungen entgegen. Unter den gegebenen Umständen wird vielmehr eher umgekehrt die experimentell ermittelte Frequenzverschiebung zu Rückschlüssen auf die direkt kaum ermittelbare Schwingungsform behilflich sein müssen.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß bei den meta-substituierten Benzolen, deren Spektren ebenfalls durch die starke Linie 1000 ausgezeichnet sind, in 8 von 12 mit großer Dispersion untersuchten Fällen gleichfalls der Trabant im etwas kleineren Abstand von  $9,8 \text{ cm}^{-1}$  bei ungefähr gleichen Intensitätsverhältnissen festgestellt wurde. Dagegen wurde in den 1, 3, 5-substituierten Benzolen nur ein einziges Mal (Mesitylen) unter 7 Beispielen der Trabant im Abstand  $10,6 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

5. *Der spektrale Übergang  $C_6H_5 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X \rightarrow C_6H_5$ -Radikal.* Nach Abzug der in den vorhergehenden Abschnitten 2, 3, 4 besprochenen Linien ist bezüglich des restlichen Spektrums der Benzylkörper festzustellen: Ganz entsprechend der Erwartung, die man an eine „Substitution in der Seitenkette“ knüpfen wird, bleibt in den Benzylderivaten der spektrale Charakter des Stammkörpers nahezu vollständig, und zwar oft bis ins einzelne gehend erhalten bei gleichzeitiger Überlagerung durch ein „Substituentenspektrum“. So finden sich fast unverändert wieder die Methinfrequenzen  $\gamma_1, \gamma_{2,3}, \gamma_{4,5}$  und  $\delta_1, \delta_3, \delta_4, \delta_5$  sowie die Ringfrequenzen  $\omega_2, \omega_1, \omega_4, \omega_3, \omega_5, \omega_6, \omega_{7,8}$ ; lediglich  $\omega_1$  nimmt an Stelle von 786 in Toluol etwas höhere ( $\sim 810$ ) Werte an. Aber auch die beim Übergang Benzol  $\rightarrow$  Toluol neu auftretenden Kettenlinien  $\omega_{10}, \omega_{11}, \Gamma_4$ , die der neuen Bindung C—C zugeordnet werden müssen, erleiden nur verhältnismäßig geringe Veränderungen.<sup>12</sup> Daß dabei im tieferen Frequenzbereich, also etwa unter  $800 \text{ cm}^{-1}$  die Verhältnisse manchmal unübersichtlich werden, liegt wohl daran, daß das Eintreten des Substituenten Y auch auf die Beobachtbarkeit der Schwingungen Einfluß nimmt (Resonanznenner!) und ähnlich wie im Falle  $\gamma_s$  ( $CH_2$ ) der Tabelle 1

<sup>11</sup> Da die Linie e-1000 überexponiert und für I-Schätzung wenig geeignet ist, wurde das I-Verhältnis für f-1000 und e-988 herangezogen; dieses beträgt in Benzol 1,4 im Monobenzol im Mittel 2,7.

<sup>12</sup> Daß bei diesen Linien die Bezeichnung wechselt, hängt damit zusammen, daß sich ja auch ein Übergang zum Radikal  $C_6H_5 \cdot CH_2$  herstellen lassen muß. Dabei ergibt sich, daß die ursprünglichen Schwingungen  $\omega_{11}, \omega_{10}, \Gamma_4$  gegen Null gehen und von neu auftretenden Schwingungen abgelöst werden, die ihrerseits in  $\omega_{11}, \omega_{10}, \Gamma_4$  des Radikals übergehen.

gewisse Linien unerwartet stark hervortreten läßt, wenn es sich um Halogensubstitution handelt.

Eine überraschende und vorläufig unerklärte Anomalie ist jedoch bestimmt vorhanden: Es ist dies das spektrale Verhalten des Benzylamins und Äthylbenzols, die bezüglich der Linien um 800 ganz aus dem Rahmen fallen. An der Richtigkeit des experimentellen Befundes, der insbesondere bei  $C_6H_5 \cdot C_2H_5$  von verschiedenen Autoren übereinstimmend mitgeteilt wird, ist dabei kaum zu zweifeln. In der oberen Hälfte der Abbildung scheint es übrigens zu einer Überdeckung von  $\delta_{as}(CH_2)$  (Tab. 1) mit einer Kettenschwingung zu kommen. Anomalien geringerer Bedeutung finden sich auch bei  $Y = OCH_3$  (1610),  $Y = Br$  (1240),  $Y = J$  (1180), doch fehlen im letzteren Fall Aufnahmen mit großer Dispersion.

Beim Übergang zum Radikal gehen erwartungsgemäß (Ziffer 1) sechs Kettenfrequenzen nach Null; zuzüglich der sechs  $CH_2$ -Frequenzen der Tabelle 1 in Ziffer 2 sind damit alle dem Substituenten  $CH_2Y$  zukommenden 12 Schwingungen erfaßt und, entsprechend dem Fehlen von unterscheidbaren Rotationsisomeren, nur einfach vertreten.

6. *Vergleich der spektralen Auswirkung bei Substitution durch Y,  $CH_2 \cdot Y$ ,  $CO \cdot Y$ .* Die Gegenüberstellung der spektralen Übergänge in den monosubstituierten Benzolen mit den Substituenten Y (vgl. Lit. 5),  $CO \cdot Y$  (vgl. Lit. 1) und  $CH_2 \cdot Y$  zeigt nun, daß sich die „Substitution in der Seitenkette“ bei  $CH_2 \cdot Y$  merklich anders auf die Ringfrequenzen auswirkt als bei  $CO \cdot Y$ . Am deutlichsten ist dies an den am stärksten substitutionsempfindlichen Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_3$  erkennbar, wie in Tabelle 2 für  $Y = OH, Cl, Br, J$  gezeigt wird.

Tabelle 2. Frequenzwerte für  $\omega_1, \omega_3$  in  $C_6H_5 \cdot X$ ,  
mit  $X = CH_2 \cdot Y, Y, CO \cdot Y$ .

x \ y	$\omega_1$			$\omega_3$		
	$CH_2 \cdot Y$	Y	$CO \cdot Y$	$CH_2 \cdot Y$	Y	$CO \cdot Y$
Y = OH	815 (5)	812 (8)	785 (5)	1208 (6)	1250 (2)	1268 (2)
Cl	816 (5)	702 (10)	671 (6)	1209 (8)	1083 (7)	1203 (6)
Br	813 (6)	673 (8)	658 (6)	1201 (4)	1071 (8)	1170 (10)
J	807 (2)	654 (6)	642 (8)	1210 (10)	1060 (2)	1156 (12)

Aber selbst an der im allgemeinen recht unempfindlichen Frequenz  $\omega_{7,8}$  ist der Unterschied noch bemerkbar:

	$CH_2 \cdot Y$	Y	$CO \cdot Y$
Y = OH	1585 (4) + 1606 (7)	1595 (6) + 1604 (6)	1599 (8b)
Cl	1586 (2) + 1603 (9)	1583 (7)	1581 (3) + 1594 (15)
Br	1583 (1/2) + 1598 (11)	1577 (10)	1580 (3) + 1592 (18)
J	—	1598 (8)	1571 (5)

Die Zahlen lassen ersehen, daß die Kernfrequenzen  $\omega_1$ ,  $\omega_3$ ,  $\omega_{7,8}$  für  $X = \text{CH}_2\text{Y}$  im wesentlichen konstant bleiben, für  $X = \text{CO} \cdot \text{Y}$  jedoch in ähnlicher Art mit Y variieren, wie bei direkter Kernsubstitution durch Y. Vom Standpunkt des Spektroskopikers ist im ersteren Fall der Ausdruck „Substitution in der Seitenkette“ gerechtfertigt, im letzteren Fall jedoch nicht. Man kann den Sachverhalt auch dadurch beschreiben, daß man sagt, die Methylengruppe schirmt den Kern ab gegen die Wirkung von Y, während die CO-Gruppe dies nicht vermag.

Frägt man nach der Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens, so dürfte es kaum verfehlt sein, sie mit Mesomerie in Zusammenhang zu bringen, die die CO- und  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe zu einem einheitlichen Gebilde, dem „Benzoyl“, verwachsen läßt, das durch Y gewissermaßen „kernsubstituiert“ wird.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Y}$  dagegen ist als Methanderivat mit den zwei voneinander im wesentlichen unabhängigen Substituenten  $\text{C}_6\text{H}_5$  und Y aufzufassen, soweit es auf seine spektralen Eigenschaften ankommt.

### Anhang.

1. *Benzylamin (Heyl)*. Das Präparat wurde in HCl gelöst und mit Äther dreimal ausgeschüttelt, mit Aktivkohle erwärmt und filtriert, alkalisch gemacht und abgetrennt. Nach Trocknung mit NaOH mehrfache Destillation. Sdp.<sub>12</sub> 85 bis 88° (Lit. Sdp.<sub>12</sub> 90°, Sdp.<sub>760</sub> 184,5°). Aufnahmen: A 333, m. F.,  $t = 30\frac{1}{2}$ , Ugd. s., Sp. m.; A 334, m. F. C., Ugd. st., Sp. m.; n = 57.

$\Delta\nu = 168 (4b) (\pm e)$ ; 404 (1) (e); 482 (2) (k, e); 579 (1) (k, e); 620 (8) (k, i, g, e); 645 (0) (e); 696 (0?) (e); 750 (1) (e); 782 (5b) (k, e); 846 (1) (k, e); 961 (0?) (e); 989 (1) (k, e); 1001 (11) (k, g, f, e); 1028 (6) (k, e); 1058 ( $\frac{1}{2}$ ) (e);

Tabelle 3. Benzylamin (Polarisationsbestimmung).

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 806, $t=48\frac{1}{2}$		P. 807, $t=60$	
	$\Delta\nu$	$i_\pi$	$i_\sigma$	$e$	$J$	$e$	$J$	$e$	$J$
1	168 (4b)	6	3	—	—	—	—	—	—
2	404 (1)	1	0	0,91	16	1,21	20	0,63	11
3	482 (2)	2	1	1,10	20	1,46	24	0,76	17
4	579 (1)	$\frac{1}{2}$	0	—	—	—	—	—	—
5	620 (8)	4	3	0,94	35	1,08	37	0,81	33
6	750 (1)	2	00	—	—	—	—	—	—
7	782 (5b)	6	0	0,14	40	0,16	39	0,11	41
8	846 (1)	$\frac{1}{2}$	0	?	7	?	7	?	7
11	1001 (11)	12	3	0,06	168	0,07	158	0,06	179
12	1028 (6)	7	$\frac{1}{2}$	0,16	39	0,18	38	0,14	40
14	1157 (5)	7	5	0,61	29	0,62	31	0,61	28
16	1202 (5)	9	0	0,17	44	0,24	43	0,11	45
18	1390 ( $\frac{1}{2}$ )	1	0	0,81	11	0,91	11	0,70	10
19	1452 (2b)	5	$3\frac{1}{2}$	0,86	16	0,97	17	0,76	16
21	1582 (4)	4	4	dp	—	—	—	—	—
22	1604 (8)	9	8	0,79	56	0,80	56	0,78	57

1157 (5) (*k, f, e*); 1179 (2) (*k, e*); 1202 (5) (*k, e*); 1343 (0?) (*e*); 1390 (1) (*k, e*); 1452 (2 *b*) (*k, e*); 1491 (0) (*e*); 1582 (4) (*k, e*); 1604 (8) (*k, f, e*); 2859 (1/2) (*k*); 2946 (2) (*k*); 3006 (2) (*k*); 3035 (2) (*k*); 3054 (8) (*k*); 3062 (8) (*k*); 3314 (2) (*k*); 3380 (0) (*k*).

Abgesehen von einigen neuen schwachen und nicht ganz gesicherten Linien wurde gegenüber den früheren Aufnahmen mit geringer Dispersion das Auftreten des Trabanten 989 (1) sowie verschiedene Aufspaltungen im  $\nu(\text{CH})$ -Frequenzgebiet sichergestellt.

2. *Benzylalkohol (Kahlbaum)*. Zur Reinigung wurde mit gesättigter Natriumbisulfidlösung geschüttelt, die Bisulfidverbindung des Benzaldehyds abgetrennt, hierauf mit 20% Natronlauge und Wasser geschüttelt. Mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und mit Aktivkohle erwärmt, filtriert und zweimal destilliert. Sdp.<sub>3</sub> 65 bis 66° (Lit. Sdp. 205,2°). Aufnahmen: A 331, m. F.,  $t = 72$ , Ugd. s., Sp. mst.; A 332, m. F. C.,  $t = 54$ , Ugd. s., Sp. m. st.;  $n = 50$ .

$\Delta\nu = 408$  (2) (*e*); 483 (3) (*e*); 598 (1) (*e*); 622 (5) (*k, f, e*); 739 (2) (*e*); 750 (3) (*k, e*); 800 (5 *b*) (*k, e*); 813 (5 *b*) (*k, e*); 847 (3) (*k, e*); 995 (1) (*k, e*); 1004 (15) (*k, i, g, f, e*); 1029 (6) (*k, e*); 1156 (5) (*k, e*); 1176 (4) (*k, e*); 1208 (6) (*k, i, e*); 1258 (1/2) (*e*); 1360 (1) (*k, e*); 1462 (4) (*k, e*); 1585 (4) (*k, e*); 1606 (7) (*k, f, e*); 2873 (3) (*k*); 2964 (1) (*k*); 3004 (3) (*k*); 3036 (3) (*k*); 3046 (4) (*k*); 3056 (7) (*k, i*); 3064 (7) (*k, i*).

Tabelle 4. Benzylalkohol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 804, $t = 52$		P. 805, $t = 50$	
	$\Delta\nu$	$i_\pi$	$i_\sigma$	$e$	$J$	$e$	$J$	$e$	$J$
2	408 (2)	1	0	1,15	20	1,08	16	1,22	23
3	483 (3)	2	1/2	1,12	23	1,00	23	1,25	24
4	598 (1)	0	0	—	—	—	—	—	—
5	622 (5)	5	3 1/2	0,72	34	0,69	32	0,75	36
6, 7	745 (3 <i>sb</i> )	4	00	0,69	23	0,54	23	0,85	23
8, 9	806 (5 <i>b</i> )	7	0	p	36	p	30	p	45
12	1004 (15)	13	5	0,08	234	0,09	242	0,07	226
13	1029 (6)	8	1	p	46	p	46	p	46
14	1156 (5)	5	4	dp	—	—	—	—	—
15	1176 (4)	6	2	p	—	—	—	—	—
16	1208 (6)	10	2	0,14	56	0,16	56	0,12	56
18	1360 (1)	2	0	p	—	p	—	p	—
19	1462 (4)	5	4	0,72	18	0,70	20	0,74	17
20	1585 (4)	3	2 1/2	dp	—	—	—	—	—
21	1606 (7)	8	7	0,73	62	0,78	63	0,68	60

Die Aufspaltungen Nr. 6/7 [739 (2) + 750 (3)], Nr. 8/9 [800 (5 *b*) + 813 (5 *b*)], der Trabant 995 (1) und die komplexe Struktur des  $\nu(\text{CH})$ -Spektrums sind neu.

3. *Benzylcyanid (Merck)*. Mit Aktivkohle erwärmt, filtriert und dreimal destilliert. Sdp.<sub>15</sub> 109,5° (Lit. Sdp.<sub>12</sub> 107 bis 107,8°). Aufnahmen: A 329, m. F.,  $t = 74$ , Ugd. s., Sp. mst.; A 330, m. F. C.,  $t = 38$ , Ugd. m., Sp. st.;  $n = 52$ .

$\Delta\nu = 126$  (6) (*e*); 216 (2 *sb*) (*e*); 235 (3 *b*) (*e*); 322 (4) ( $\pm e$ ); 358 (5) ( $\pm e$ ); 428 (3 *b*) (*e*); 468 (1 *b*) (*e*); 618 (7) (*k, f, e*); 744 (2) (*e*); 798 (6) (*k, e*); 812 (6 *b*)

(*k*, *e*); 849 ( $1/2$ ) (*e*); 991 (1) (*k*, *e*); 1003 (11) (*k*, *i*, *f*, *g*, *e*); 1031 (8) (*k*, *e*); 1157 (4) (*k*, *i*, *e*); 1188 (4) (*k*, *e*); 1192 (7) (*k*, *i*, *e*); 1298 (0?) (*e*); 1414 (5) (*k*, *e*); 1499 (0) (*e*); 1586 (5) (*k*, *e*); 1602 (6) (*k*, *e*); 2252 (6) (*k*, *i*, *f*, *e*); 2914 (5 *b*) (*k*, *i*); 2984 (3) (*k*); 3011 (3) (*k*); 3046 (3) (*k*); 3059 (9) (*k*, *i*); 3065 (8 *b*) (*k*).

Tabelle 5. Benzylcyanid.

Nr.					Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta\nu$	$i_{\pi}$	$i_{\sigma}$	$\varrho$	$J$	P. 802, $t=53$		P. 803, $t=47$		
						$\varrho$	$J$	$\varrho$	$J$	
2, 3	226 (3 <i>sb</i> )	5	5	0,86	25	0,92	22	0,80	28	
4	322 (4)	3	3	dp	25	dp	—	1,16	25	
5	358 (5)	4	3	0,85	24	0,72	21	1,02	29	
6	428 (3 <i>b</i> )	4	$1/2$	p	—	p	—	p	—	
7	468 (1 <i>b</i> )	3	$2 1/2$	dp	12	0,91	12	dp	—	
8	618 (7)	5	5	0,84	29	0,78	31	0,99	28	
9	744 (2)	3	0	[0,52]	12	0,37	11	0,77	14	
10, 11	805 (6 <i>sb</i> )	8	0	0,17	38	0,11	40	0,24	36	
12	849 ( $1/2$ )	$1/2$	0	dp	6	(1,07)	6	dp	—	
13	1003 (11)	16	$1/2$	0,06	109	0,06	119	0,05	99	
14	1031 (8)	8	$4 1/2$	0,10	28	0,10	28	p	—	
15	1157 (4)	3	3	0,83	15	0,83	15	dp	—	
16, 17	1189 (7 <i>sb</i> )	8	4	0,29	35	0,29	36	0,29	35	
19	1414 (5)	5	$4 1/2$	0,72	12	0,74	11	0,71	13	
20	1499 (0)	$1/2$	$1/2$	dp?	—	—	—	—	—	
21, 22	1594 (6 <i>sb</i> )	7	7	0,84	32	0,78	32	0,91	32	
23	2252 (6)	7	4	0,29	33	0,21	34	0,36	33	
27, 29	3059 (9)	$3 1/2$	$3 1/2$	dp	9	0,81	7	0,65	11	

Neu sind die Aufspaltungen Nr. 10/11 (798 und 812), Nr. 16/17 (1188 und 1194), Nr. 21/22 (1586 und 1602), ferner der Trabant 991 und die Reichhaltigkeit des  $\nu(\text{CH})$ -Spektrums.

4. *Benzylmerkaptan* (Heyl). Zweimalige Destillation; Sdp.<sub>12</sub> 75,6° (Lit. Sdp. 194 bis 195°). Aufnahmen: A 336, m. F.,  $t = 82$ , Ugd. s., Sp. st.; A 335, m. F. C., Ugd. m., Sp. s. st.;  $n = 72$ .

$\Delta\nu = 132$  (8 *b*) (*k*,  $\pm e$ ); 266 (4 *b*) (*k*, *e*); 335 (4 *b*) (*k*, *e*); 470 (6) (*k*, *f*,  $\pm e$ ); 515 (0) (*e*); 556 (2) (*e*); 619 (7) (*k*, *e*); 680 (8) (*k*, *i*, *e*); 702 (3) (*k*, *e*); 762 (3) (*k*, *e*); 793 (3 *b*) (*k*, *e*); 801 (3) (*e*); 814 (3) (*k*, *e*); 844 (2) (*k*, *e*); 990 (1) (*k*, *e*); 1001 (12) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 1030 (7) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1076 (0) (*e*); 1156 (6) (*k*, *f*, *e*); 1182 (3) (*k*, *e*); 1202 (8) (*k*, *i*, *e*); 1253 (8) (*k*, *i*, *e*); 1428 (2) (*k*, *e*); 1493 (1) (*k*, *e*); 1582 (3) (*k*, *e*); 1601 (8) (*k*, *f*, *e*); 2569 (5) (*k*, *e*); 2935 (7 *b*) (*k*); 2970 (1?) (*k*); 3005 ( $1/2$ ) (*k*); 3040 (2) (*k*); 3054 (8) (*k*, *i*); 3063 (7) (*k*); 3167 (1) (*k*).

Neu sind: Die Aufspaltungen Nr. 11/12/13 (793, 801, 814) und Nr. 25/26 (1582, 1601), der Trabant 990 (1), die Linien Nr. 21 (1182), Nr. 24 (1493) und die Reichhaltigkeit des  $\nu(\text{CH})$ -Spektrums.

5. *Benzylchlorid* (Merck). Zweimalige Destillation; Sdp.<sub>15</sub> 69,8° Lit. Sdp.<sub>17</sub> 73,9°. Aufnahme: A 313, m. F.,  $t = 69$ , Ugd. s., Sp. mst.;  $n = 33$ .

$\Delta\nu = 130$  (10 *sb*), 269 (3), 330 (2), 366 (0?), 470 (6), 560 (3), 618 (7), 679 (12 *sb*), 700 (4), 766 (7) (*f*, *e*), 806 (2), 816 (5), 992 (2), 1003 (12) (*g*, *f*, *e*).

Tabelle 6. Benzylmercaptan.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta v$	$i_\pi$	$i_\sigma$	$e$	$J$	P. 810, t=48		P. 811, t=38	
						$e$	$J$	$e$	$J$
1	132 (8b)	9	8	dp	—	—	—	—	—
2	266 (4b)	3	1	0,40	21	0,40	21	p	—
3	335 (4b)	3	1	p	—	p	—	p	—
4	470 (6)	4 <sup>1/2</sup>	00	p	20	p	—	p	—
5	515 (0)	0	00	—	—	—	—	—	—
6	556 (2?)	1/2	0?	—	—	—	—	—	—
7	619 (7)	4 <sup>1/2</sup>	4	0,72	31	0,65	32	0,78	41
8	680 (8)	9	4 <sup>1/2</sup>	0,21	105	0,21	114	0,22	98
10	762 (3)	1/2	0	0,49	23	0,49	23	p	—
11, 12	801 (3asb)	3	1/2	0,48	46	0,51	47	0,45	46
13									
14	844 (2)	1/2	1/2	—	—	—	—	—	—
16	1001 (12)	13	4	0,05	200	0,05	220	0,05	187
17	1030 (7)	8	0	0,13	38	0,13	40	p	36
19	1156 (6)	5b	4	0,71	27	0,75	25	0,65	30
20	1182 (3)	4	?	p	—	—	—	—	—
21	1202 (8)	10	2	0,18	59	0,18	59	p	—
22	1253 (8)	10	5	0,30	77	0,27	85	0,34	70
23	1428 (2)	3	2	0,98	14	(1,02)	11	0,96	16
26	1601 (8)	11	9	0,72	79	0,57	89	0,67	69
27	2569 (5)	5	0	0,19	38	0,19	32	p	44

1030 (7) ( $f, e$ ), 1159 (6), 1182 (2), 1209 (8), 1265 (7), 1382 (0), 1408 (0), 1438 (3), 1452 (1), 1491 (1/2), 1586 (2), 1603 (9).

Tabelle 7. Benzylchlorid.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
	$\Delta v$	$i_\pi$	$i_\sigma$	$e$	$J$	P. 796, t=55		P. 797, t=41	
						$e$	$J$	$e$	$J$
1	130 (10sb)	16b	15b	—	—	—	—	—	—
2	269 (3)	5	1	0,61	32	0,57	33	0,66	32
3	330 (2)	4	1/2	0,89?	24	0,69	23	1,09	26
5	470 (6)	6	2	0,28	46	0,30	47	0,27	46
6	560 (3)	4	2	0,91	20	0,71	19	1,12	22
7	618 (7)	6	5	0,91	44	0,74	42	1,08	45
8	679 (12b)	16	5	0,25	174	0,25	174	0,25	175
9	700 (4)	5	0						
10	766 (7)	7	5	0,61	64	0,59	65	0,63	62
11	806 (2)	7	2	0,35	49	0,27	49	0,43	49
12	816 (5)								
14	1003 (12)	16	4	0,08	165	0,10	155	0,06	175
15	1030 (17)	7	0	0,12	41	p	—	0,12	41

Tabelle 7. Benzylchlorid. (Fortsetzung.)

Nr.	$\Delta\nu$ , $i_\pi$ , $i_\sigma$			Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 796, t=55		P. 797, t=41	
				$q$	$J$	$q$	$J$	$q$	$J$
16	1159 (6)	7b	7	[0,74	36]	0,88	38	0,61	35
17	1182 (2)			[0,20	77]	0,21	83	0,19	72
18	1209 (8)			0,43	72	0,44	77	0,43	67
19	1265 (7)	12	7	—	—	—	—	—	
20	1382 (0)	0	0	—	—	—	—	—	
22	1438 (3)	3	2	0,97	15	1,00	14	0,94	17
23	1452 (1)			0,97	15	1,00	14	0,94	17
25	1586 (2)			0,97	15	1,00	14	0,94	17
26	1603 (9)	14	13	0,69	92	0,63	97	0,75	87

Da nur im gefilterten Licht exponiert wurde, fehlen Angaben über das  $\nu(\text{CH})$ -Spektrum. Neu beobachtet wurden die Aufspaltungen Nr. 11/12 (806, 816), Nr. 16/17 (1159, 1182), Nr. 20/21 (1438, 1452) und Nr. 25/26 (1586, 1603) sowie der Trabant 992 (2).

6. Benzylbromid (Kahlbaum). Zweimalige Destillation. Sdp.<sub>15</sub> 85° (Lit. Sdp. 198 bis 199°). Aufnahme: A 339, m. F., t = 85, Ugd. ms., Sp. sst.; n = 44.

$\Delta\nu = 112$  (10 b); 235 (8) (f, e); 317 (1 b); 453 (11) (g, f,  $\pm e$ ); 546 (9) (f,  $\pm e$ ); 602 (13 b) (g,  $\pm e$ ); 619 (5); 696 (1); 757 (6); 800 (3); 813 (6); 840 (1); 990 (1); 1002 (13) (g, f, e); 1029 (7) (f, e); 1124 (2?); 1157 (5) (f, e); 1180 (4); 1201 (4); 1226 (13); 1239 (2); 1312 (00?); 1334 (0); 1431 ( $1/2$ ); 1449 ( $1/2$ ); 1490 (4); 1583 ( $1/2$ ); 1598 (11); 3034 ( $1/2$ ); 3055 (1).

Tabelle 8. Benzylbromid.

Nr.	$\Delta\nu$ , $i_\pi$ , $i_\sigma$			Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 808, t=52		P. 809, t=44	
				$q$	$J$	$q$	$J$	$q$	$J$
2	235 (8)	7	2	0,24	84	0,20	84	0,28	84
3	317 (1b)	$1/2$	0	0,80?	20	0,55	21	(1,06)	20
4	453 (11)	9	3	0,22	144	0,20	145	0,25	144
5	546 (9)	8	4	0,40	120	0,37	119	0,44	122
6	602 (13b)	13	8	p	—	p	—	p	—
7	619 (5)	6	$1/2?$	?	—	—	—	—	—
8	696 (1)	0	0	—	—	—	—	—	—
9	757 (6)	6	4	0,88	37	0,89	35	0,88	39
10, 11	806 (6)	$6 1/2$	$1 1/2$	0,58	35	0,61	34	0,56	36
13	1002 (13)	13	3	0,07	174	0,06	175	0,07	174
14	1029 (7)	7	00	p	27	p	25	p	28
15	[1124 (2?)]	$1/2$	00]	—	—	—	—	—	—
16, 17	1170 (5)	6	5	0,58	38	0,61	38	0,55	39
18	1201 (4)	6?	0	—	—	—	—	—	—
19	1226 (13)	13	8	0,29	268	0,26	292	0,32	243
23, 24	1440 ( $1/2$ )	1	0	0,70	10	0,62	9	0,79	12
25	1490 (4)	2	00	0,54	14	(0,70)	13	0,40	14
27	1598 (11)	11	8	0,56	154	0,55	154	0,57	154

Da nur eine Aufnahme m. F. gemacht wurde, ist das  $\nu(\text{CH})$ -Spektrum unvollständig. Neu sind die Aufspaltungen Nr. 6/7 (602, 619), Nr. 10/11 (800, 813), Nr. 16/17 (1157, 1180), Nr. 18, 19, 20 (1201, 1226, 1239), Nr. 23/24 (1431, 1449) und Nr. 26/27 (1583, 1598), ferner der Trabant 990 und die Linien 840 (1), 1490 (4).

7. *Äthylbenzol*. Hergestellt aus Äthylbromid und Brombenzol mittels Natrium und Äther (*Gattermann*). Sdp.<sub>725</sub> 135° (Lit. Sdp. 136,2°). Aufnahmen: A 340, m. F.,  $t = 86$ ; A 341, m. F. C.,  $t = 57$ , Ugd. s., Sp. mst.;  $n = 64$ .

$\Delta\nu = 158$  (6) ( $k, \pm e$ ); 314 (3) ( $k, e$ ); 349 (00?) ( $e$ ); 487 (3) ( $k, e$ ); 557 (1) ( $e?$ ); 621 (5) ( $k, f, e$ ); 673 (1) ( $e$ ); 751 (1) ( $k, e$ ); 771 (6) ( $k, f, e$ ); 844 (1) ( $e$ ); 904 (1) ( $e?$ ); 967 (3) ( $k, e$ ); 990 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1003 (12) ( $k, i, f, e$ ); 1022 (1) ( $k, e$ );

Tabelle 9. Äthylbenzol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen				
	$\Delta\nu$	$i_\pi$	$i_\sigma$	$e$	$J$	P. 818, $t=52$		P. 819, $t=50$		
						$e$	$J$	$e$	$J$	
1	158 (6)	8b	6b	(0,63)	65	(0,66)	60	(0,61)	70	
2	314 (3)	3	—	0,56	15	p	8	p	15	
3	487 (3)	3	00	p	11	p	8	p	15	
4	557 (1)?	1	00	—	—	—	—	—	—	
5	621 (5)	4	3	dp	31	(1,11)	26	(1,06)	36	
6	673 (1)	$1/2$	0	—	—	—	—	—	—	
8	771 (6)	9	2	0,21	43	0,26	43	0,16	44	
9	844 (1)	$1/2$	0	dp?	—	—	—	—	—	
10	904 ( $1/2$ )?	$1 1/2$	0	p	3	p	3	—	—	
11	967 (3)	4	$2 1/2$	0,47	25	0,54	26	0,41	24	
13	1003 (12)	12	$2 1/2$	0,04	155	0,06	153	0,03	157	
15	1030 (7)	8	0	0,16	42	0,20	41	0,13	43	
16	1065 (3)	3	$1/2$	0,25	17	0,26	18	0,25	16	
17	1157 (4)	}	4	3	0,71	17	0,66	17	0,76	18
18	1180 (2)									
19	1201 (5)	}	8	3	0,24	35	0,25	34	0,24	37
20	1329 (1b)									
21	1442 (3)	}	3	$1/2$	0,59	11	0,58	12	0,60	11
22	1456 (2)									
23	1581 (3)	}	5	4	0,91	17	0,85	16	0,97	18
24	1605 (6)									
			2	$1 1/2$	—	—	—	—	—	—
			8	6	0,76	38	0,65	36	0,88	40

1030 (7) ( $k, i, e$ ); 1065 (3) ( $k, e$ ); 1157 (4) ( $k, e$ ); 1180 (2) ( $k, e$ ); 1201 (5) ( $k, i, e$ ); 1329 (1b) ( $e$ ); 1442 (3) ( $k, e$ ); 1456 (2) ( $k, e$ ); 1581 (3) ( $k, e$ ); 1605 (6) ( $k, f, e$ ); 2858 (2) ( $k$ ); 2876 (3) ( $k$ ); 2895 (2) ( $k$ ); 2910 (2) ( $k$ ); 2935 (6) ( $k, i$ ); 2942 ( $1/2$ ) ( $k$ ); 2970 (3) ( $k, i$ ); 2998 (1) ( $k$ ); 3036 (3) ( $k$ ); 3053 (8) ( $k, i$ ); 3064 (7) ( $k$ ).

Gegenüber den bisherigen Aufnahmen (Lit. vgl. *Kohlrausch*, R. Sp., S. 380) wurden neu beobachtet: Die Trabanten Nr. 12 (990) und Nr. 14 (1022), die Aufspaltung Nr. 21/22 (1442, 1456) und die größere Reichhaltigkeit des  $\nu(\text{CH})$ -Spektrums; die *Goubeausche* Frequenz 2770 (4) wurde nicht gefunden.

8. *Methyl-benzyläther* (Kahlbaum). Dreimalige Destillation. Sdp.<sub>725</sub> 164° (Lit. Sdp. 168°);  $n_D^{20} = 1,5076$ . Aufnahmen: A 337, m. F.,  $t = 94$ ; A 338, m. F. C.,  $t = 57$ , Ugd. ms., Sp. st.;  $n = 64$ .

$\Delta\nu = 166$  (2) (e?); 215 (2 b) (e); 342 (2) (e); 360 (2) (e); 435 (1) (e); 485 (0?) (e); 604 (0) (e); 619 (7) (k, f, e); 676 (1) (e); 748 (2) (k, e); 808 (3) (k, e); 826 (6 b) (k, e); 848 (1) (e); 902 (3) (e?); 992 (1) (k, e); 1002 (14) (k, i, g, f, e); 1028 (7) (k, g, f, e); 1112 (2) (e); 1157 (2) (k, e); 1176 (4) (k, e); 1204 (4) (k, e); 1214 (4) (k, e); 1278 (4) (k, e); 1314 (1) (k, e); 1365 (0) (e); 1384 ( $1/2$ ) (e); 1435 (1) (e); 1453 (4) (k, e); 1470 (1) (k, e); 1494 ( $1/2$ ) (k); 1584 (3) (k, e); 1600 (9) (k, f, e); 1610 (2) (k, e); 1703 (4) (e); 1724 (5) (e); 2739 (2) (k); 2822 (5) (k); 2949 (2) (k); 3006 (2) (k); 3064 (8 b) (k, i).

Tabelle 10. Benzylmethyläther.

Nr.					Einzelmessungen				
	Mittelwerte				P. 813, $t \sim 53$		P. 814, $t = 45$		
	$\Delta\nu$	$i_\pi$	$i_\sigma$	$q$	$J$	$q$	$J$	$q$	$J$
2	215 (2b)	1	$3/4$	dp	13	(1,15)	13	—	—
3, 4	342 (2)	4	0	p	14	p	13	p	14
6	485 (0)	$1/2$	0	—	—	—	—	—	—
8	619 (7)	5	4	0,87	27	0,98	26	0,76	27
10	748 (2)	1	$1/2$	dp?	—	—	—	—	—
11	808 (3)	2	0	—	—	—	—	—	—
12	826 (6b)	6	0	0,19	24	0,19	26	p	22
16	1002 (14)	12	$1/2$	pp	—	pp	—	pp	—
17	1028 (7)	6	$3 1/2$	0,34	27	(0,36)	27	(0,32)	28
18	1112 (2)	$1/2$	0	0,57	9	0,41	10	0,73	9
19, 20	1167 (5)	4	3	0,68	18	0,80	19	0,57	16
21, 22	1209 (4)	6	$1/2$	0,19	21	0,22	20	0,16	21
26	1384 ( $1/2$ )	2	1	0,67	7	0,67	7	p	—
27, 28	1453 (4)	5	4	0,94	17	0,77	18	1,11	16
30	1494 ( $1/2$ )	1?	00	—	—	—	—	—	—
32	1600 (9)	9	8	0,68	62	0,60	64	0,76	60

Gegenüber der älteren, an einem *Heylschen* Präparat ausgeführten Messung ergeben sich merkwürdige Unterschiede. Ein Teil derselben ist auf die verbesserten Aufnahmeverhältnisse zurückführbar und einigermaßen verständlich: So die Aufspaltungen Nr. 3/4 (342, 360), Nr. 11/12 (808, 826), Nr. 21, 22 (1204, 1214), Nr. 27/28 (1435, 1453) sowie vielleicht auch die neuen schwachen Linien 435 (1), 676 (1), 848 (1), 992 (1), 1314 (1), 1365 (0), 1470 (1), 1494 ( $1/2$ ). Nicht verständlich ist aber, daß die frühere kräftige Linie 1376 (3) jetzt nur ganz schwach auftritt und daß die verhältnismäßig intensiven Linien 1278 (4), 1703 (4), 1724 (5) früher fehlten. Aus diesem letzteren Befund muß man wohl schließen, daß im *Kahlbaumschen* Präparat eine durch Destillation nicht hinreichend entfernbare Verunreinigung zunächst unbekannter Art vorhanden ist. Dieser Umstand stellt dann aber auch die Zuordnung der weiter oben aufgezählten schwachen neuen Linien zum Benzyläther in Frage. Wegen der äußeren Verhältnisse müssen wir die Klärung dieser Angelegenheit vorläufig zurückstellen.