

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 159: Benzolderivate XXIV (Typus Ar · HN · CO · X).

Von

E. Herz und J. Wagner.

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

(Eingelangt am 2. März 1944. Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1944.)

In Mitteilung 155¹ wurde unter anderem auf den eigenartigen Umstand verwiesen, daß je nachdem, ob in R · CO · OR' die Alkylreste R bzw. R' durch C₆H₅ ersetzt werden, das eine Mal eine Erniedrigung, das andere Mal eine Erhöhung der CO-Frequenz bewirkt wird. Für die angestrebte Systematik der Carbonylfrequenz schien es von Interesse nachzusehen, ob Ähnliches auch beim Ersatz von R' durch C₆H₅ in den Molekülen R · CO · NH · R' eintritt. Zu diesem Zweck wurden die Raman-Spektren einer Anzahl von Vertretern der Konfiguration X · CO · NH · Ar mit X = R, OR, NH₂, Cl aufgenommen, und zwar durchweg am Kristallpulver. Den im Anhang ausführlich mitgeteilten Zahlenergebnissen sind die hier interessierenden Werte der CO-Frequenzen entnommen und in Tabelle 1 zusammengestellt.

Als Mittel für die CO-Frequenz in Molekülen der Form Ar · HN · CO · R mit Ar = C₆H₅ oder Y · C₆H₄ oder Y₂C₆H₃ erhält man aus den Beispielen Nr. 1 bis 11 dieser Tabelle den Wert 1660. Damit ergibt sich die folgende Gegenüberstellung für die Frequenzverschiebung bei Ersatz von R bzw. R' durch Ar in den Molekülen R · CO · OR' bzw. R · CO · CH₂ · R' bzw. R · CO · NH · R':

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
I	Ar · CO · O · R' ω = 1720	R · CO · O · R' ω = 1735	R · CO · O · Ar ω = 1755
II	Ar · CO · CH ₂ · R' ω = 1680	R · CO · CH ₂ · R' ω = 1710	R · CO · CH ₂ · Ar ω = 1700
III	Ar · CO · NH · R' ω = 1628	R · CO · NH · R' ω = 1640	R · CO · NH · Ar ω = 1660

¹ R. Höglner und L. Kahovec, diese Berichte S. 27.

Tabelle I. CO-Frequenzen in Ar·HN·COX.

	Name	Struktur-Formel	ω (C:O)
1.	Acetyldiphenylamin ...	$(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_3$	1665 (2)
2.	Acetanilid	$C_6H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1662 (2)
3.	Acetoluidid	ortho- $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1651 (2)
4.	„	meta- $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1672 (3)
5.	„	para- $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1663 (4)
6.	Acetphenylendiamin ...	meta- $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1653 (1)
7.	Phenacetin	para- $H_3C_2O \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_2$	1658 (4)
8.	Dichloracetanilid	2, 4- $Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1662 (7)
11.	Phenylacetanilid	$C_6H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3 \cdot C_6H_5$	1655 (3)
12.	Diphenylharnstoff- chlorid	$(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot CO \cdot Cl$	1726 ($1/2$)
13.	Methylphenylharnstoff- chlorid	$C_6H_5 \cdot (H_3C)N \cdot CO \cdot Cl$	1700 ($1/2$) ?
14.	Phenylurethan	$C_6H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$	1694 (1)
15.	Toluylharnstoff	ortho- $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot NH_2$	1648 (1)
16.	„	meta- $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot NH_2$	1636 (0)
17.	„	para- $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot NH_2$	1655 (2)

Der Unterschied im konstitutiven Einfluß der Substituenten auf die CO-Frequenz ist in diesen drei Doppelreihen (I, II, III bzw. *a*, *b*, *c*) sehr ausgeprägt und charakteristisch. Es ergeben sich die folgenden, zum Teil allerdings schon länger bekannten Feststellungen, bei denen der üblicherweise als indifferent angesehene Substituent R bzw. CH_2 die Vergleichsgrundlage abgibt:

1. Aryl als Substituent der Carbonylgruppe bewirkt (vgl. Reihe *a* mit *b*) im allgemeinen Frequenz*erniedrigung*, was durch Mesomerie und damit verbundene teilweise Aufrichtung der Doppelbindung ohne weiteres zu verstehen ist; dies wirkt sich in Reihe II merklich stärker aus als in I oder III, wo die Elektronenaffinität der Substituenten O und N mit jener des Carbonylsauerstoffes konkurriert.

2. N als Substituent bewirkt (vgl. Reihe III mit II) im allgemeinen Frequenz*erniedrigung*, wofür gleichfalls die durch die größere Elektronenaffinität des O-Atoms verursachte mesomere Verlagerung des nicht-anteiligen Elektronenpaares des N-Atoms und die hiermit verbundene teilweise Aufrichtung der CO-Doppelbindung verantwortlich gemacht werden kann.

3. O als Substituent bewirkt dagegen (vgl. Reihe I mit II) im allgemeinen Frequenz*erhöhung*. Man möchte daraus im Sinne der hier angewendeten Art der Beschreibung schließen, daß der einfach gebundene Sauerstoff größere Elektronenaffinität besitzt als der doppelt gebundene, so daß letzterer durch Ladungsabgabe positiver, ersterer durch Ladungsaufnahme negativer wird und die CO-Doppelbindung ein wenig vom Charakter einer Dreifachbindung annimmt.

4. Aus dem eigenartigen Verhalten der Substituenten $O \cdot Ar$ und $NH \cdot Ar$ (vgl. Reihe *c* und *b*) müßte man dann folgern, daß bei Ersatz von R' durch Ar die Elektronenaffinität von O und N erhöht, die auf den Carbonylsauerstoff bezogene relative Elektronegativität von O also verstärkt, die Elektropositivität von N vermindert wird.

5. Der Ersatz von R' durch Ar in jenen Fällen, in denen der Substituent X in $X \cdot CO \cdot NH \cdot R'$ kein indifferentes Alkyl R ist, hat zum Unterschied von den Feststellungen in Punkt 4 keine so ausgesprochene Wirkung, wie sich aus den folgenden Vergleichsbeispielen (vgl. Tab. I, Nr. 12 bis 17) ergibt:

$Cl \cdot CO \cdot NH \cdot R'$: $\omega = 1731$	$Cl \cdot CO \cdot NH \cdot Ar$ (Nr. 12)	: $\omega = 1726$
$RO \cdot CO \cdot NH \cdot R'$: $\omega = 1695$	$RO \cdot CO \cdot NH \cdot Ar$ (Nr. 14)	: $\omega = 1694$
$H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot R'$: $\omega = 1644$	$H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot Ar$ (Nr. 15, 16, 17)	: $\omega = 1646$

Die Elektronenaffinität des Substituenten X nimmt dabei von oben nach unten ab; ist aber stets größer als für $X = R$, in welchem Falle nach Punkt 4 eine Frequenzerhöhung um 20 cm^{-1} eintritt (Reihe III *b* und *c*). Vermutlich ist es wieder (vgl. Punkt 1) die Konkurrenz zwischen X und dem Carbonylsauerstoff, die die Wirkung auf die CO -Frequenz vermindert bzw. in ihr Gegenteil verkehrt, was vielleicht bei der geringen Frequenzerniedrigung im Falle $X = Cl$ der Fall ist.

Diese Feststellungen der Punkte 1 bis 5 gehen von der Voraussetzung aus, daß die beobachteten Frequenzänderungen der Testgruppe $C:O$ *nur* auf konstitutive Einflüsse zurückzuführen sind und nicht oder nur zum Teil auf Veränderungen der Massen oder Valenzwinkel. Die Berechtigung zu dieser Voraussetzung wird im Rahmen einer im Entstehen begriffenen zusammenfassenden Studie über die konstitutive Beeinflussung der Carbonylfrequenz erörtert werden.

Herrn Privatdozenten Dr. *L. Kahovec* haben wir für die präparative Behandlung der bearbeiteten Stoffe, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Untersuchungen den Dank auszusprechen.

Anhang.

Im folgenden bedeutet: $F_1 \dots$ Festkörperapparatur 1, arbeitend mit Aufstrahlung und Hg-*Erregung*; $F_2 \dots$ Festkörperapparatur 2, arbeitend mit Durchstrahlung (gekreuzte Filter) und Hg-*Erregung*.

1. *Acetyldiphenylamin*. $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_3$ (*Kahlbaum*). Zweimal im Vakuum destilliert ($\sim 0,02 \text{ mm}$, $\sim 130^\circ$ Lufttemperatur). Schmp. 102 bis 103° (Lit. 99,5; 100, 101 bis 102; 103°). Aufnahmen: F_1 648 und 645, $t = 69$ und 72. Kontinuumsgrenze 550 cm^{-1} ; F_2 376, $t = 101$; Ugd. m., Sp. s.

$\Delta\nu = 589$ (1) (e); 612 (0) (e); 646 ($1/2$) (k, e); 712 (3) (k, e); 778 ($1/2$) (k, e); 980 (1) (e); 1003 (8) (k, g, f, e); 1029 (0) (e); 1170 (1) (e); 1196 (2) (e); 1292

(0) (*k*, *e*); 1318 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1359 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1592 (4) (*k*, *e*); 1665 (2) (*e*); 2932 (1) (*k*); 3059 (5) (*k*).

2. *Acetanilid*. $C_6H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$ (Apothekerware) wurde ohne weitere Reinigung spektroskopiert. Schmp. 115 bis 116° (Lit. 115°). Aufnahmen: F_1 642, $t = 55$; Grenze 450; F_2 370, $t = 56$; Ugd. m., Sp. m.

$\Delta \nu = 614$ (1) (*e*); 667 (1) (*k*, *e*); 752 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 839 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1000 (7) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1033 (1) (*k*, *e*); 1076 (0) (*e*); 1176 (5) (*k*, *f*, *e*); 1233 (5) (*k*, *e*); 1264 (5) (*k*, *e*); 1320 (7) (*k*, *e*); 1365 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1433 (0) (*e*); 1498 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1599 (8) (*k*, *f*, *e*); 1662 (2) (*e*); 2926 (3) (*k*, *i*); 3013 (5) (*k*).

Mit diesen Ergebnissen zeigt das von *Thatte-Joglekar*² an der geschmolzenen Substanz gewonnene Spektrum nur wenig Übereinstimmung.

3. *Acet-o-toluidid*. $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$ (*Kahlbaum*). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 112° (Lit. 110°). Aufnahme: F_1 663, $t = 37$, Grenze 490; Ugd. m., Sp. m. — Nur e-Erregung.

$\Delta \nu = 532$ ($\frac{1}{2}$), 570 (1), 594 ($\frac{1}{2}$?), 664 ($\frac{1}{2}$), 722 (2), 751 (2), 779 (2), 1048 (5 *b*), 1103 ($\frac{1}{2}$), 1146 (2), 1200 (2), 1236 (5), 1274 (0), 1305 (5), 1379 (3), 1436 ($\frac{1}{2}$), 1495 ($\frac{1}{2}$), 1536 ($\frac{1}{2}$), 1575 (3), 1651 (2).

4. *Acet-m-toluidid* (*Kahlbaum*). Zweimal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 64° (Lit. 65,5°, 66°). Aufnahmen: F_1 659, $t = 104$, Grenze 470; F_2 397, $t = 24$; Ugd. m., Sp. m.

$\Delta \nu = 809$ (0) (*e*); 1004 (6) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1108 (0) (*e*); 1170 (2) (*k*, *e*); 1262 (5) (*k*, *e*); 1322 (5) (*k*, *e*); 1367 (2) (*k*, *e*); 1430 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1495 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1548 (3) (*k*, *e*); 1602 (3) (*k*, *e*); 1672 (3) (*e*); 2858 (2) (*k*); 2920 (4) (*k*); 2988 (0) (*k*); 3049 (3) (*k*).

5. *Acet-p-toluidid* (*Kahlbaum*). Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 159° (Lit. 145°, 147°, 153°). Aufnahmen: F_1 647, $t = 58$, Grenze 550; F_2 375, $t = 58$; Ugd. s., Sp. m.

$\Delta \nu = 642$ (1) (*e*); 707 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 778 (4) (*k*, *e*); 821 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 853 (3) (*k*, *e*); 957 (0) (*e*); 1020 (0) (*e*); 1180 (6) (*k*, *f*, *e*); 1212 (3) (*k*, *e*); 1231 (3) (*k*, *e*); 1262 (4) (*k*, *e*); 1304 (4) (*k*, *e*); 1318 (7) (*i*, *e*); 1378 (4) (*k*, *e*); 1437 (0) (*k*, *e*); 1610 (8) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1663 (4) (*e*); 1674 ($\frac{1}{2}$) (*e* ?); 2923 (4) (*k*); 3037 (1) (*k*).

6. *Acet-m-phenylendiamin*. $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$ (*Kahlbaum*). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 165 bis 167° (Lit. 162 bis 162,5°). Aufnahmen: F_1 664, $t = 41$, Grenze 560; F_2 398 und 399, $t = 14$ und 33; Ugd. m., Sp. s.

$\Delta \nu = 653$ ($\frac{1}{2}$) (*e*); 865 (2) (*k*, *e*); 1145 (0) (*k* ?); 1179 (3) (*k*, *e*); 1232 (2) (*k*, *e*); 1278 (2) (*k*, *e*); 1325 (4) (*k*, *e*); 1366 (2) (*k*, *e*); 1446 (1) (*e*); 1555 (1) (*k*, *e*); 1618 (5) (*k*, *e*); 1653 (1) (*e*); 2936 (2) (*k*); 3070 (2) (*k*).

7. *Phenacetin*. $p-H_5C_2O \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$ (*J. G.*). Ohne vorherige Reinigung aufgenommen. Schmp. 136° (Lit. 135°). Aufnahmen: F_1 641 *a* und 642, $t = 71$ und 90, Grenze 500; Ugd. s., Sp. m.; F_2 366, $t = 58$; Ugd. st., Sp. m.

$\Delta \nu = 600$ (0) (*e*); 645 (0) (*e*); 786 (2 *d*) (*k*, *e*); 857 (3) (*k*, *e*); 906 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 967 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1044 (1 *d*) (*k*, *e*); 1148 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1177 (8) (*k*, *f*, *e*); 1188 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1235 (8) (*k*, *i*, *e*); 1268 (2) (*k*, *e*); 1306 (2 *d*) (*k*, *e*); 1326 (8) (*k*, *e*); 1365 (2) (*k*, *e*); 1401 (0) (*e*); 1449 (0) (*e*); 1544 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1612 (10 *b*) (*k*, *e*); 1658 (4) (*e*); 2932 (9) (*k*); 2987 (5) (*k*); 3074 (7) (*k*); 3267 (1 *b*) (*k*).

² V. N. Thatte und M. S. Joglekar, *Philos. Mag. J. Sci.* 9, 1116 (1935).

8. 2, 4-Dichlor-acetanilid. $\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Darstellung aus 2, 4-Dichloranilin mit Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 146 bis 147° (Lit. 143 bis 147°). Aufnahmen: F_1 654, $t = 42$, Grenze 600; F_2 385, $t = 1$; Ugd. m., Sp. mst.

$\Delta v = 606$ (0) ($k?$); 672 (9) (k, e); 700 (5 d) (k, e); 759 (2 d) (e); 818 (2 d) (e); 862 (5) (k, e); 903 ($1/2$) ($e?$); 969 (3 d) (k, e); 1002 (3) (e); 1058 (3) (e); 1104 (5) (k, e); 1151 (7) (k, i, e); 1171 (2) (e); 1208 (2) (e); 1234 (4) (k, e); 1262 (5) (k, e); 1300 (12) (k, i, e); 1371 (1) (e); 1386 (4) (k, e); 1515 (1) (k, e); 1587 (12) (k, e); 1662 (7) (e); 1682 (4) (e); 2721 (0) ($k?$); 2937 (5) (k); 3081 (4) (k); 3177 ($1/2$) (k); 3284 (2) (k).

9. α -Acetnaphthalid. $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (Kahlbaum). Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 162 bis 163° (Lit. 159°, 160°). Aufnahme: F_1 651, $t = 57$, Grenze 300; Ugd. s., Sp. s., Ergebnis unbefriedigend.

$\Delta v = 468$ (2) (e); 523 (0) (e); 600 (1) (e); 670 ($1/2$) (e); 756 (2) (e); 849 ($1/2$) (e); 1377 (4) (e).

10. β -Acetnaphthalid (Kahlbaum). Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 157 bis 158° (1) (Lit. 132°, 134 bis 136°). Aufnahme: F_1 655, $t = 49$, Grenze 600; Ugd. st., Sp. s., Ergebnis unbefriedigend.

$\Delta v = 713$ (0) (e); 766 (1) (e); 1022 ($1/2$) (e); 1073 ($1/2$) (e); 1182 ($1/2$) (e); 1212 ($1/2$) (e); 1309 (1) (e); 1382 (6) (e); 1470 (0) (e); 1529 ($1/2$) ($e?$); 1574 (3) ($e?$); 1632 (6) (e).

11. Phenylacetanilid. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Kahlbaum³). Zweimal mit Aktivkohle aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 118 bis 119° (Lit. 116 bis 117°, 117 bis 118°). Aufnahmen: F_1 665 und 666, $t = 48$ und 28, Grenze 480; Ugd. st., Sp. mst., nur Hge-Erregung.

$\Delta v = 545$ (0), 618 (3), 654 (2), 770 (1), 849 (5 b), 1006 (8), 1033 (3), 1081 (2), 1169 (5), 1227 (4), 1258 (6), 1304 (1), 1330 (2), 1357 (3), 1429 (2), 1496 (2), 1549 (2 ?), 1600 (7), 1655 (3).

12. Diphenylharnstoffchlorid. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ (Kahlbaum). Keine Vorbehandlung. Schmp. 84 bis 86° (Lit. 85°). Aufnahmen: F_1 683, $t = 59$, Grenze 470; F_2 428, $t = 10$; Ugd. m., Sp. m.

$\Delta v = 464$ ($1/2$) (k); 498 (3) (k, e); 536 (3) (k, e); 618 (2) (k, e); 677 (3) (k, e); 718 (0) (e); 762 (0) (e); 816 ($1/2$) (e); 1005 (8) (k, i, g, f, e); 1024 ($1/2$) (e); 1092 (0) (k, e); 1146 (5) (k, e); 1201 (0) (e); 1270 ($1/2$) (k, e); 1304 (5) (k, e); 1336 (2) (k, e); 1592 (6) (k, f, e); 1726 ($1/2$ doppelt ?) (k, e); 3068 (8 b) (k, i, e); 3170 ($1/2$) (k).

13. Methylphenylharnstoffchlorid. $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ (Kahlbaum). Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. (nach vorherigem Sintern) 88° (Lit. Schmp. 88°). Aufnahmen: F_1 693, $t = 63$, Ugd. m., Sp. s., Grenze 590; F_2 443, $t = 47$; Ugd. m., Sp. s.; $n = 24$.

$\Delta v = 629$ ($1/2$) (e); 694 (5) (e); 869 (2) (e); 1008 (9) (k, g, f, e); 1040 (2) (e); 1126 (2) (e); 1184 (2) (e); 1254 (4) (e); 1304 (2) (e); 1366 (5) (k, e); 1459 (1) (e); 1511 (1) (e); 1600 (3) (k, e); 1700 (0 ?) (e); 2944 (4) (k); 2984 (1) (k); 3016 (1) (k); 3069 (10 b) (k).

14. Phenylurethan. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ (Kahlbaum). Einmal aus H_2O

³ Im Kahlbaum-Katalog ist der Substanz dieses Namens irrtümlich die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (vgl. Nr. 1 dieser Arbeit) zugeordnet.

mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 49 bis 50° (Lit. 51°; 53°). Aufnahmen: F_1 684, $t = 68$; 692, $t = 56$; Ugd. s., Sp. m., Grenze 600; F_2 438, $t = 46$; Ugd. m., Sp. m.; $n = 40$.

$\Delta\nu = 613$ (2) (e); 715 (0) (e); 775 (0) (e); 836 (0) (k, e); 905 (1) (e); 920 (0) (k, e); 973 ($1/2$) (e); 1003 (7) (k, e); 1029 (2) (k, e); 1094 ($1/2$) (e); 1169 ($1/2$) (e); 1182 ($1/2$) (k, e); 1251 (6 b) (k, e); 1304 (3 b) (k, e); 1346 ($1/2$) (e); 1389 ($1/2$) (e); 1445 ($1/2$) (k, e); 1496 (1) (k, e); 1541 (2) (k, e); 1602 (7) (k, e); 1650 ($1/2$) (e); 1694 (1) (e); 2938 (4) (k, ν); 2985 (3) (k); 3060 (10) (k, ν); 3193 ($1/2$) (k); 3311 (4) (k).

15. *o-Toluylharnstoff*. $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot NH_2$ (Heyl). Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 197° (Lit. 182°; 190 bis 191°). Aufnahme: F_2 441, $t = 48$; Ugd. m., Sp. s.; nur Hgk-Erregung, da ein Aufnahmeversuch in F_1 ergebnislos blieb.

$\Delta\nu = 595$ (4), 659 (0), 744 (0), 800 (4), 882 (0), 930 (3), 985 (0), 1049 (4), 1109 (2), 1152 ($1/2$), 1258 (4), 1292 (2), 1375 (3), 1471 (1), 1574 (2), 1614 (2), 1648 (1), 2872 (1), 2917 (3), 2946 (2), 2971 (2), 3044 (4), 3069 (4), 3117 (0 ?), 3311 (2), 3417 ($1/2$).

16. *m-Toluylharnstoff* (Heyl). Einmal aus alkoholhaltigem H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 143° (Lit. 142°). Aufnahme in F_1 ergebnislos; in F_2 440, $t = 19$; Ugd. m., Sp. m.

$\Delta\nu = 720$ (0), 770 ($1/2$), 902 (0), 970 ($1/2$), 1005 (6), 1032 ($1/2$), 1115 (0), 1269 (3), 1287 (6), 1371 (2), 1431 ($1/2$), 1533 (2), 1587 (4), 1601 (5), 1636 (0), 2866 ($1/2$), 2916 (7 b), 3059 (7 b), 3171 ($1/2$), 3443 (0).

17. *p-Toluylharnstoff* (Heyl). Einmal aus Alkohol-Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 186° (Lit. 172°, 181 bis 182°). Aufnahmen: F_1 694, $t = 55$; Ugd. m., Sp. m., Grenze 590; F_2 442, $t = 47$; Ugd. st., Sp. m.

$\Delta\nu = 653$ ($1/2$) (e); 712 ($1/2$) (e); 783 (4) (k, ν , e); 820 (4) (k, e); 878 (5) (k, e); 1024 (0) (k, e); 1114 (0) (k, e); 1284 (2) (k, e); 1215 (5) (k, e); 1263 (7) (k, ν , e); 1374 (4) (k, e); 1547 (0) (k, e); 1622 (7) (k, e); 1655 (2) (e); 2920 (5) (k); 3055 (5) (k); 3080 (5) (k).