

## Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 170: Benzolderivate XXVII (Para-Derivate, Ergänzung).

Von

E. Herz, K. W. F. Kohlrausch, w. M. d. österr. Ak. d. Wiss., und R. Vogel.

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

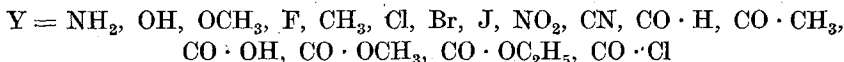
Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Jan. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jan. 1946.)

In der XII.<sup>1</sup> und XIII.<sup>2</sup> Mitteilung über die Ramanspektren der Benzolderivate wurde über Polarisationsmessungen an 18 para-Derivaten berichtet und, fußend auf deren Kenntnis, eine Analyse der Spektren durchgeführt. Im Vergleich zu dem in der Zwischenzeit neu bearbeiteten Mono-, Ortho-, Meta-Derivaten waren die para-Körper aber insofern noch benachteiligt, als bei ihnen Beobachtungen mit großer Dispersion fehlten. Zur Homogenisierung der experimentellen Grundlagen wurde diese Lücke für 15 Beispiele ausgefüllt; die Zahlenergebnisse sind im Anhang zusammengestellt. Im übrigen können die para-Derivate als die derzeit bestuntersuchten gelten, da von über 100 Vertretern derselben die Ramanspektren bestimmt wurden; es wurde so eine ziemlich vollständige Systematik geschaffen, die sich auf die in p-Stellung mit



substituierten Monobenzole  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Y}$  mit



bezieht und demnächst durch die weitere Reihe  $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  ergänzt werden wird. Der Raumangel verbietet leider den Versuch,

<sup>1</sup> O. Paulsen, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 147, 320 (1939); Mh. Chem. 72, 244 (1939).

<sup>2</sup> K. W. F. Kohlrausch und O. Paulsen, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 147, 344 (1939); Mh. Chem. 72, 268 (1939).

durch eine graphische Darstellung des Gesamtmaterials dem Leser einen selbständigen Einblick in die überaus charakteristischen Regelmäßigkeiten der „para-Spektren“ zu ermöglichen und ihn so zur Mitarbeit an der Aufklärung der theoretischen Zusammenhänge anzuregen.

Die neuerliche Beschäftigung mit diesem Gegenstande soll auch dazu benutzt werden, einige nachträglich bemerkte Versehen hinsichtlich Beobachtungsgrundlage und deren Auslegung zu verbessern, die spektrale Analyse an den später bei den anderen Derivaten gehandhabten Vorgang anzuschließen und dem mittlerweile erzielten Fortschritt im Verständnis Rechnung zu tragen.

### Diskussion der Ergebnisse.

#### A. Die Verbesserung des Beobachtungsmaterials.

1. Bei Durchmusterung der früheren Beobachtungen wurde im Falle des p-Bromphenols<sup>3</sup> ein Fehler in der Lagebestimmung einer Bezugslinie gefunden, der sich auf die folgenden Frequenzwerte auswirkt:

Statt: 1186 (3), 1276 (3b), 1348 (00), 1415 (00), 1511 (00), 1608 (5b),  
1163 , 1252 , 1324 , 1390 , 1488 , 1586

2. Im p-Fluorjodbenzol sind die Linien 858 (2), 1105 (3), 1349 (9), 1576 (1) zu streichen; sie gehören zu einer Verunreinigung durch p-Fluornitrobenzol.

3. Die Beobachtungen mit *großer Dispersion* erbrachten in den meisten der behandelten Fälle den Nachweis über die Aufspaltung der  $\nu(\text{CH})$ -Linie 3060 und der Linie  $\omega_{7,8}$  um 1600 sowie über Linienverdopplungen in den folgenden p-Derivaten:

Fluortoluol, 1211 (6) + 1221 (6); Oxyanisol, 1166 (6) + 1182 (6);  
Bromanisol, 1168 (6) + 1179 (2); 1283 (3) + 1294 (3); 1438 (3) + 1452 (3);  
Dichlorbenzol, 327 (5) + 331 (12), 744 (3) + 747 (12), 1069 (8) + 1086 (8).  
Die letzterwähnte Aufspaltung wurde bereits von *Swaine-Murray*<sup>4</sup> gefunden.

4. Die Einschaltung noch *nicht bearbeiteter Stoffe* in spektrale Übergänge von der Art der Abb. 2 und 3 gestattet mit hinreichender Sicherheit die Interpolation der Raman-aktiven Frequenzen des unbekanntem Spektrums. Die nachstehenden auf diese Art für p-Difluorbenzol und p-Jodphenol ermittelten Frequenzen können gegebenenfalls von Nutzen sein:

p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub>:  $\Delta\nu = 350$  (m, dp); 400 (s, dp); 460 (st, p); 640 (m, dp);  
830 + 845 (st, p); 1160 (m, p); 1220 (st, p); 1310 (ss, dp); 1610 (st, dp);  
3050 + 3060 (st).

<sup>3</sup> K. W. F. Kohlrausch und Gr. Prinz Ypsilanti, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 144, 417 (1935); Mh. Chem. 66, 285 (1935).

<sup>4</sup> J. W. Swaine und J. W. Murray, J. chem. Physics 1, 512 (1933).

$p$ — $J \cdot C_6H_4 \cdot OH$ :  $\Delta\nu = 250$  (*st*, *p*); 315 (*m*, *dp*); 410 (*ss*); 490 (*ss*); 625 (*m*); 690 (*s*, *dp*); 810 (*ss*, *p*) + 825 (*m*, *dp*); 1050 (*m*, *p*); 1160 (*m*, *p*); 1250 (*m*, *p*); 1300 (*ss*); 1490 (*ss*); 1585 (*st*); 3050 + 3060 (*st*).

5. Was die *Absorptionsspektren* anbelangt, deren genaue Kenntnis gerade im Falle der *para*-Spektren (Alternativ-Verbot bei symmetrischer Substitution) von Wert wäre, sind uns keinerlei Fortschritte seit 1937 bekannt. Es ist verwunderlich, wie wenig Interesse dieses dankbare Beobachtungsfeld bei den Ultrarot-Spektroskopikern findet. Die *Lecomteschen* Messungen<sup>5</sup> entsprechen zwar der Breite nach allen Anforderungen, nicht aber nach der Tiefe: Sie erfassen meist nur das Frequenzgebiet 600 bis 1200 (seltener 500 bis 1300) und lassen an Auflösungsvermögen zu wünschen übrig; außerdem fehlen alle zahlenmäßigen Angaben betreffend Frequenz und Intensität (ersetzt durch graphische Wiedergabe) sowie betreffend Herkunft und Reinheitsgrad der Substanzen. Die an sich schon schwierige Lesbarkeit der Absorptionsspektren wird durch solche vermeidbare Mängel noch mehr beeinträchtigt. Auch ist die Übereinstimmung der *Lecomteschen* Ergebnisse mit den stichprobenweisen Messungen von *Coblentz*<sup>6</sup> nicht sehr befriedigend. So kommt es, daß derzeit zusätzliche Erkenntnisse aus den Aussagen dieser an sich unentbehrlichen Methodik im vorliegenden Fall, so wie in vielen anderen Fällen mit vielatomigen Molekülen, nur in recht bescheidenem Ausmaß zu gewinnen sind. — Verwiesen sei noch auf die Arbeiten von *Barchewicz-Parodi*,<sup>7</sup> in denen über das Frequenzgebiet unter  $530\text{ cm}^{-1}$  berichtet wird; jedoch nur für einige Beispiele, so daß allgemeine Folgerungen kaum abzuleiten sind.

## B. Der spektrale Übergang bei symmetrischer Substitution.

6. Der in der üblich gewordenen Darstellung beschriebene Symmetrieebergang  $D_{6h} \rightarrow D_{2h} \rightarrow C_{2v}$  ist in Tabelle 1 enthalten. Einteilung, Zuordnung und Bezeichnung der Benzolschwingungen in der 1. Spalte entsprechen jener bei *Kohlrausch-Wittek*,<sup>8</sup> wenn dort, entsprechend späteren Korrekturen, erstens die Schwingungsbilder für  $\gamma_2$  und  $\gamma_3$  (Abb. 1) und zweitens die Frequenzwerte für  $\delta_1$  und  $\delta_2$  miteinander vertauscht werden. Ultrarot ermittelte Frequenzen sind rund, unbeobachtbare und daher nur indirekt ermittelte Frequenzen sind eckig geklammert. In der zweiten Spalte sind die Symmetrieeigenschaften der zu  $D_{2h}$  gehörigen Schwingungsklassen durch Angabe des Verhaltens gegenüber den Symmetrieebenen  $\sigma_x \sigma_y \sigma_z$  angeführt, wobei  $\sigma_x$  die CX-Bindungen enthält

<sup>5</sup> *J. Lecomte*, *J. Physique Radium* 8, 489 (1937); 9, 13 (1938).

<sup>6</sup> *W. W. Coblentz*, *Carnegie Inst. Washington*. 1905.

<sup>7</sup> *P. Barchewicz* und *M. Parodi*, *J. Physique Radium* 10, 143 (1939); *C. R. Acad. Sci. Paris* 212, 1138 (1941).

<sup>8</sup> *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Wittek*, *S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb* 150, 75 (1941); *Mh. Chem.* 74, 1 (1941).

Tabelle 1. Symmetriübergang: Benzol → para-Derivat → Radikal.

$D_{6h}: C_6H_6$		$D_{2h}: p-C_6H_4 \cdot H_3$	$D_{2h}: p-C_6H_4X_2$	$C_{2v}: C_6H_4 \cdot X$
$A_{1g}$ $E_{g+}$	$\omega_4 = 992; \nu_3 = 3063$ $\omega_1 = 606; \nu_6 = 3047$ $\omega_7 = 1595; \delta_3 = 1176$	$A_{1g}$ s, s, s p, ia	$3\omega + \omega(X) (\omega_{13})$ $\delta_3 \approx 1176$ $\nu_3 \approx 3063$	$A_1; p, a$ $5\omega + \omega_{11}$ $\delta_3, \delta_5$ $\nu_1, \nu_3$
$B_{1u}$ $E_{u-}$	$[\omega_3 = 1009; \nu_4 = 3060]$ $(\omega_6 = 1485; \nu_1 = 3080)$ $(\delta_5 = 1037)$	$B_{2u}$ s, as, s v, a	$2\omega + \omega(X) (\omega_{11})$ $\delta_5 \approx 1037$ $\nu_1 \approx 3080$	
$A_{2g}$ $E_{g+}$	$[\delta_1 = 1320]$ $\omega_2 = 606; \delta_4 = 1176$ $\omega_8 = 1595; \nu_5 = 3047$	$B_{1g}$ as, as, s dp, ia	$2\omega + \omega(X) (\omega_{10})$ $\delta_1 \approx 1320$ $\nu_5 \approx 3047$	$B_1; dp, a$ $4\omega + \omega_{10}$ $\delta_1, \delta_2$ $\nu_2, \nu_5$
$B_{2u}$ $E_{u-}$	$[\omega_9 \sim 1680? \delta_2 = 1400]$ $(\omega_5 = 1485; \delta_6 = 1037)$ $(\nu_2 = 3080)$	$B_{3u}$ as, s, s v, a	$2\omega + \omega(X) (\omega_{12})$ $\delta_2 \approx 1400$ $\nu_2 \approx 3080$	
$A_{1u}$ $E_{u+}$	— $[\Gamma_2 = 406; \gamma_5 = 690]$	$A_{1u}$ as, as, as v, ia	$\Gamma_2$ $\gamma_5 \approx 690$	$A_2; dp, ia$ $\Gamma_2$ $\gamma_2, \gamma_5$
$B_{1g}$ $E_{g-}$	— $\gamma_2 = 850$	$B_{2g}$ as, s, as dp, ia	$\gamma_2 \approx 850$	
$A_{2u}$ $E_{u+}$	— $(\gamma_6 = 671)$ $[\Gamma_1 = 406; \gamma_4 = 690]$	$B_{1u}$ s, s, as v, a	$\Gamma + \Gamma(X) (\Gamma_5)$ $\gamma_4 \approx 690$	$B_2; dp, a$ $2\Gamma + \Gamma_4$ $\gamma_3, \gamma_4$
$B_{2g}$ $E_{g-}$	$[\Gamma_3 = 500; \gamma_1 = 780]$ $\gamma_3 = 850$	$B_{3g}$ s, as, as dp, ia	$\Gamma + \Gamma(X) (\Gamma_4)$ $\gamma_3 \approx 850$	

und  $\sigma_z$  die Molekülebene ist. — Beim Übergang vom p-gestörten  $C_6H_6$  zum p-Derivat  $C_6H_4X_2$  verwandeln sich je 2  $\gamma, \delta, \nu$ -Schwingungen in Kettenschwingungen  $\Gamma$  und  $\omega$ ; welche CH-Frequenzen es sind, die auf diese Art aus dem Spektrum als solche ausscheiden, hängt häufig von der Wahl der Frequenzwerte für die unbeobachtbaren CH-Schwingungen in Benzol ab. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das Vorgehen hier von jenem bei *Kohlrausch-Paulsen*.<sup>2</sup> Wie weiters die neu auftretenden Kettenschwingungen  $\omega(X)$  zu bezeichnen sind, hängt vom Frequenzübergang in das Radikal  $C_6H_4 \cdot X$  und von der dort gehandhabten Bezeichnung der  $\omega(X)$ -Frequenzen ab. Auch in dieser Hinsicht besteht ein Unterschied gegen früher.<sup>2</sup> Werden im Monoderivat die  $\omega(X)$ -Schwingungen der Klassen  $A_1, B_1, B_2$  mit  $\omega_{11}, \omega_{10}, \Gamma_4$ , die im p-Derivat  $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$  in den gleichen Klassen zusätzlich auftretenden Kettenfrequenzen mit  $\omega_{13}, \omega_{12}, \Gamma_5$  bezeichnet, dann ergeben Frequenzübergänge nach Art der nachfolgenden Abb. 3, daß  $\omega(X)$  in  $A_{1g}$  mit  $\omega_{13}$ , in  $B_{2u}$  mit  $\omega_{11}$ , in  $B_{1g}$  mit  $\omega_{10}$ , in  $B_{3u}$  mit  $\omega_{12}$ , in  $B_{1u}$  mit  $\Gamma_5$ , in  $B_{3g}$  mit  $\Gamma_4$  zu bezeichnen sind.

7. Der Vergleich mit dem Modellspektrum<sup>9</sup> ist in der Abb. 1 und 2

<sup>9</sup> E. Herz und J. Wagner, Mh. Chem. 76, 93 (1946).

durchgeführt, in denen die Raman-aktiven Frequenzen als Funktion von  $\sqrt{1/m(X)}$  eingetragen sind. Anzumerken ist, daß als Modell das para-System  $C_6X_2$  mit  $m(X) = 1$  bis  $m(X) = \infty$  und mit konstanter Federkraft  $f(C \cdot X)$  berechnet wurde, während die Beobachtung am Molekül  $C_6H_4X_2$  mit zusätzlichen Methinschwingungen und variabler Federkraft  $f(CX)$  erfolgte; der letzteren Abnahme von  $X = CH_3$  bis  $X = J$  äußert sich in Abb. 2 durch stärkere Neigung der X-empfindlichen

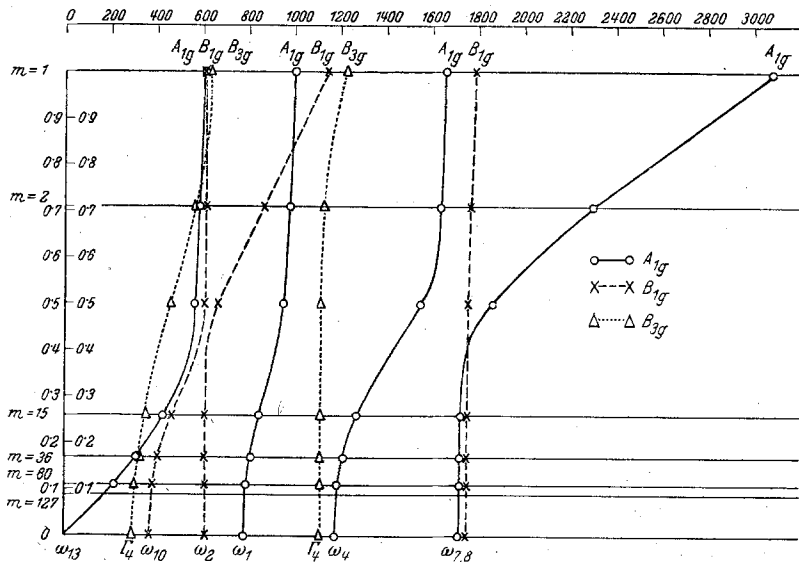


Abb. 1. Berechneter Frequenzgang des Modells p- $C_6X_2$ .

Frequenzkurven für  $\omega_{10}$ ,  $\omega_1$ ,  $\omega_4$ . Andererseits ist aus der Identität der gerechneten und beobachteten Kurve für  $\omega_{13}$  zu schließen, daß bei dieser Schwingung nur die Massen  $m(X)$  eine Rolle spielen, Federkräfte  $f(CX)$  jedoch kaum beteiligt sind; dies steht in Übereinstimmung mit der Schwingungsform des mechanischen Modells (vgl. Kohlrausch-Paulsen,<sup>2</sup> Abb. 1, dort noch mit  $\omega_{11}$  bezeichnet), bei der die Massen der CX-Bindungen sich gleichsinnig bewegen, der Abstand CX somit nur wenig geändert wird.

In Abb. 2 wurden, um die Vergleichbarkeit nicht zu stören, die von der Modellrechnung nicht erfaßten Raman-aktiven Methinfrequenzen (Tabelle I)  $\gamma_2$ ,  $\delta_3$  und  $\delta_1$  nicht durch Übergangslinien verbunden. Die Angaben für p- $C_6H_4D_2$  stammen von Langseth-Lord.<sup>10</sup> — Abgesehen von Mängeln in den Absolutwerten der Modellfrequenzen (vgl. insbesondere

<sup>10</sup> A. Langseth und R. C. Lord, Medd. Danske Vidensk. Selsk. 16, 1 (1938).

$\gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$ ) ist die Übereinstimmung beider Abbildungen durchaus befriedigend.

Nicht eingetragen wurden in Abb. 2 die folgenden überzähligen Molekülfrequenzen:

Für X = D: 738 (1), 966 (1), 1167 (2), 2223 (0), 2261 (1).

Für X = CH<sub>3</sub>: 698 (1) und die CH<sub>3</sub>-Frequenzen 999 (1), 1376 (6), 144 (1/2).

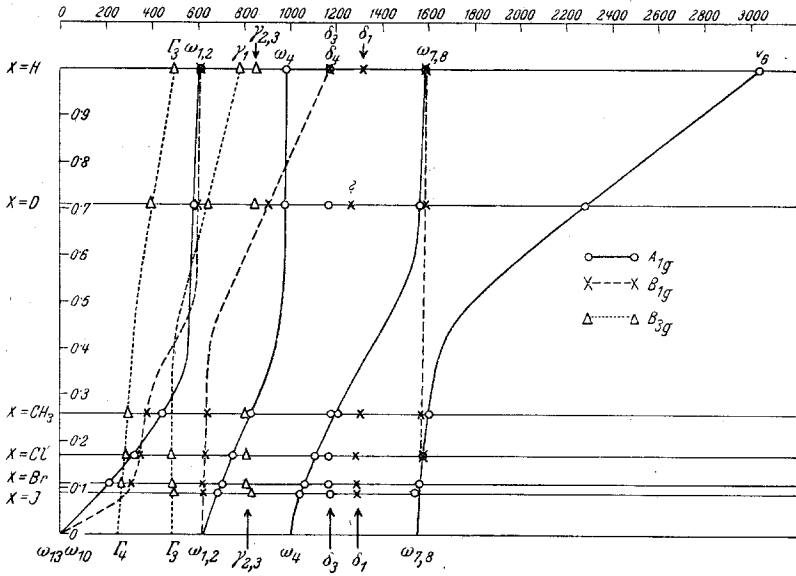


Abb. 2. Beobachteter Frequenzgang des Moleküls p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.X<sub>2</sub>.

Für X = Cl.: 384 (0), 598 (0), 1069 (8 b) + 1086 (8), 1223 (1/2), 1379 (1), 1632 (1/2).

Für X = Br.: 1368 (1b).

Für X = J: 590 (00), 734 (0?), 925 (1), 1365 (1/2), 1440 (1/2).

Was im besonderen die Störung in Dichlorbenzol anbelangt, wo statt einer Frequenz  $\omega_4 \sim 1090$  das Triplet 1069 (8) + 1086 (8) + 1205 (12) auftritt, so wird diese wohl auf *Fermi*-Resonanz zwischen  $\omega_4$  und den Kombinationstönen von  $\omega_{13} = 327 (5) + 331 (12)$  und  $\omega_1 = 744 (3) + 747 (12)$  — beidemal Isotopenaufspaltung — zurückzuführen sein. Im übrigen braucht auf das Vorhandensein schwacher überzähliger Linien kaum besonderes Gewicht gelegt zu werden, da mit Obertönen (z. B.  $2\gamma_{4,5} \sim 1380$ ) und mit Durchbrechung der Auswahlregeln zu rechnen ist.

Zum Unterschied gegen früher<sup>2</sup> werden hier zwei der drei tiefsten Frequenzen anders zugeordnet: Zum Beispiel wird in X = CH<sub>3</sub> die

niederste Frequenz als  $\nu_4$  (früher  $\omega_{10}$ ), die zweitniederste als  $\omega_{10}$  (früher nicht zugeordnet) gedeutet; andernfalls nämlich ließe sich, worauf seinerzeit zu wenig geachtet wurde, der Übergang zum Radikal  $C_6H_4 \cdot X$  nicht sinngemäß durchführen.

8. Bezüglich der *Raman-inaktiven, aber ultrarot-aktiven* Schwingungen der Klassen  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$  läßt sich aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial (vgl. Ziffer 5) kaum etwas ablesen. Eine auch nur angenähert so gute Übereinstimmung zwischen Erwartung und Befund wie in den Abb. 1 und 2 zu erreichen, scheint ganz unmöglich. Die einzige einigermaßen gesicherte Aussage, die nach den an den Raman-Spektren unsymmetrisch substituierter p-Derivate gemachten Erfahrungen voraussehen war, ist das Auftreten einer kräftigen Absorptionsfrequenz in unmittelbarer Nähe der zur Klasse  $A_{1g}$  gehörigen Linie  $\omega_4$ ; sie wurde schon seinerzeit mit  $\omega_3$  identifiziert:

X	=	CH <sub>3</sub>	Cl	Br	J
$\omega_4$ ( $A_{1g}$ , p, ia)	=	1204 (8)	1105 (12)	1066 (12)	1045 (8)
$\omega_3$ ( $B_{2u}$ , v, a)	=	1195	1095	1074	1051

Das heißt, daß  $\omega_4$  und  $\omega_3$  bei symmetrischer Substitution zufällig entarten; eine empirische Feststellung, die für das spätere ("e, e'-Regel, Ziffer 10), von Wichtigkeit ist. Im Modell sind  $\omega_3$  und  $\omega_4$  merklich verschieden.

### C. Der spektrale Übergang bei unsymmetrischer Substitution.

9. Der Übergang  $C_6H_5 \cdot Y \rightarrow p-X \cdot C_6H_4 \cdot Y \rightarrow C_6H_4 \cdot Y$ -Radikal wurde in der früheren Arbeit<sup>2</sup> für den Fall  $p-X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  besprochen. Da sich nun infolge geänderter Zuordnung der tiefsten Frequenzen (Ziffer 7) (Vertauschung der Bezeichnungen von  $\omega_{11}$  und  $\omega_3$ , verbesserte Annahmen betreffend der Lage der unbeobachtbaren Benzolfrequenzen) geringe Abweichungen ergeben, wird ein solcher Übergang nochmals an Hand der substituierten Chlorbenzole  $p-X \cdot C_6H_4 \cdot Cl$  in Abb. 3 ausgeführt. Das Zeichen *v* bei den Übergangslinien bedeutet, daß die betreffende Schwingung im symmetrischen p-Derivat verboten ist.

Zur Abb. 3 sei kurz bemerkt: Bezüglich der Analyse des als Grundlage dienenden Spektrums des Chlorbenzols — im Radikal  $C_6H_4 \cdot Cl$  fehlen die CH-Frequenzen  $\gamma_1$  und  $\delta_4$  — wird auf *Kohlrausch-Wittek*<sup>8</sup> verwiesen. Das Spektrum von  $p-F \cdot C_6H_4 \cdot Cl$  wurde von *Tintea*<sup>11</sup> mitgeteilt. Über die durch Isotopie und *Fermi*-Resonanz entstandene Anomalie in  $Cl_2C_6H_4$  (3 Linien um 1090 statt nur einer) wurde schon in Ziffer 7 gesprochen. Schließlich sei neuerlich darauf verwiesen, daß die in  $C_6H_4X_2$  ( $D_{2h}$ ) verbotenen Schwingungen auch bei unsymmetrischer Substitution

<sup>11</sup> H. Tintea, Bull. Soz. Roum. Phys. 43, 43 (1942).

( $Y \cdot C_6H_4 \cdot X$ ,  $C_{2v}$ ) im allgemeinen nicht oder nur sehr wenig Raman-aktiv werden; von den dabei totalsymmetrisch werdenden Formen  $\omega_{11}$ ,  $\delta_5$ ,  $\omega_3$  wird nur  $\omega_3$  deutlich beobachtbar. Ungesättigkeit der Substituenten — z. B.  $X = NO_2$ ,  $CO$ , u. a. m. — wirkt sich auf die hohen Frequenzen  $\delta_2$ ,  $\omega_5$ ,  $\omega_6$ ,  $\omega_{7,8}$  häufig intensitätsverstärkend aus.

10. Die  $e, e'$ -Regel.<sup>12</sup> Bekanntlich tritt von den beiden mit  $e, e'$  bzw. mit  $\omega_4$ ,  $\omega_3$  bezeichneten Linien des p-Derivates  $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$  die eine frequenzgleich im Monoderivat  $X \cdot C_6H_5$ , die andere in  $Y \cdot C_6H_5$  auf.

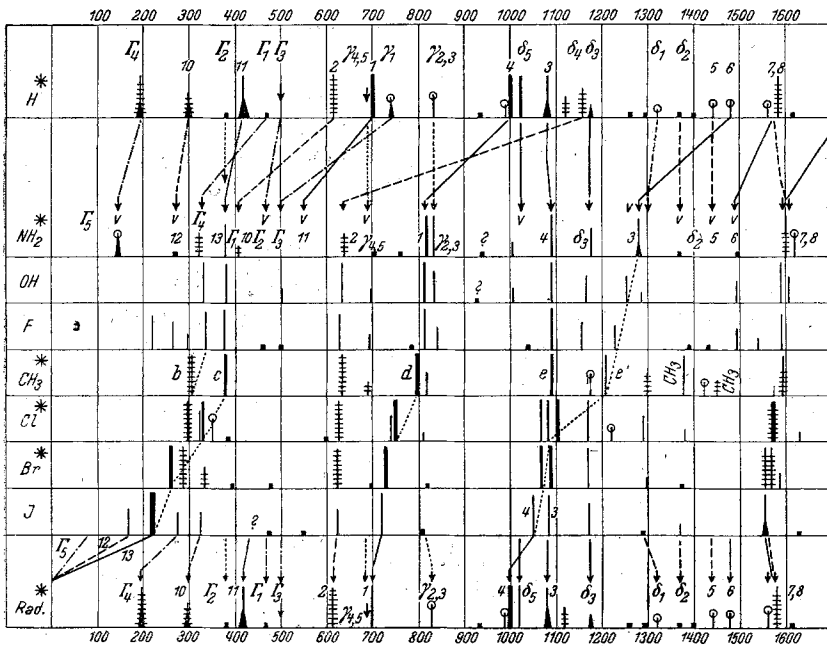


Abb. 3. Der spektrale Übergang  $C_6H_5 \cdot Cl \rightarrow p-X \cdot C_6H_4Cl \rightarrow C_6H_4Cl$ -Radikal.

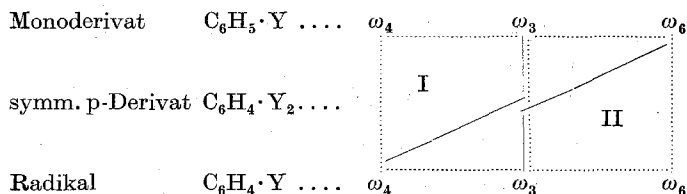
Daraus folgt — etwa am Beispiel der Abb. 3 geschildert — für  $X \cdot C_6H_4 \cdot Cl$  einerseits die Konstanz der Linie 1090 (vgl. Zeile 11 in Tabelle 2), andererseits eine Abhängigkeit der zweiten Linie von X, die für alle Y gleichartig sein muß (vgl. Spalte 11 von Tabelle 2 mit den anderen Spalten). An der Zusammenstellung von Zahlenwerten für  $\omega_4$  und  $\omega_3$  in Tabelle 2 läßt sich diese Frequenzbeziehung für ein größeres Beobachtungsmaterial überblicken. Beispiel: In Chloranilin ist  $\omega_4 = 1090$  (1. Spalte, 11. Zeile) und  $\omega_3 = 1279$  (1. Zeile, 11. Spalte).

Die Erfordernisse des spektralen Überganges (Abb. 3) reichen nicht

<sup>12</sup> K. W. F. Kohlrausch, Physik. Z. **37**, 58 (1936).



hin, diese Gesetzmäßigkeit zu begründen; von ihnen wird ja nur verlangt, daß auf dem Weg  $\omega_3 \rightarrow \omega_4$  bzw.  $\omega_6 \rightarrow \omega_3$  der durch die punktierten Verbindungslinien abgegrenzte Frequenzraum I bzw. II nicht verlassen werden darf:



Sowie aber entsprechend dem experimentellen Befund (Ziffer 8) zusätzlich verlangt wird, daß im symmetrisch substituierten para-Derivat die nun verschiedenrassigen Schwingungen  $\omega_4$  und  $\omega_3$  nahezu oder völlig frequenzgleich werden sollen, dann läßt sich diese Forderung ohne Verletzung des *Rayleighs*chen Satzes *nur* durch Konstanthalten der einen Frequenz erfüllen. Dies führt zu einem Übergang nach Art des mit ausgezogenen Linien angedeuteten und zieht, da jedes unsymmetrische p-Derivat  $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$  in den spektralen Übergang sowohl von  $C_6H_5 \cdot Y$  nach  $C_6H_4 \cdot Y$  als von  $C_6H_5 \cdot X$  nach  $C_6H_4 \cdot X$  eingeschaltet werden kann, die „*e, e'*“-Regel“ nach sich.

Frägt man weiter, wie wohl die Schwingungsformen beschaffen sein mögen, die diesem Sachverhalt zugrunde liegen, so läßt sich eine eindeutige Antwort ohne die kaum ausführbare Durchrechnung des Schwin-

Tabelle 2.  $\omega_4$  und  $\omega_3$  in p-X · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · Y; links vom

y \ x	NH <sub>2</sub>	CO · OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO · CH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	F
NH <sub>2</sub> .....	1264 (9)	1270 (12)	1275 (6)	1263 (3)	1268 (3)	1265 (1/2)
CO · OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	1270 (12)	1291 (8)	—	1273 (12)	1274 (9)	—
CO · CH <sub>3</sub> .....	1275 (6)	—	—	1272 (7)	1268 (8)	—
OH .....	1263 (3)	1273 (12)	1272 (7)	1257 (6)	1262 (5)	1257 (7)
OCH <sub>3</sub> .....	1241 (2)	1253 (10)	1252 (8)	1262 (5)	1266 (4)	1248 (5)
F .....	1218 (0)	—	—	1219 (1)	1220 (0)	[1220]
CH <sub>3</sub> .....	1216 (7)	1208 (6)	1210 (4)	1215 (6)	1210 (6)	1211 (6)
CO · Cl .....	—	—	—	—	1211 (8)	1202 (10)
CN .....	—	—	—	1197 (3)	—	—
NO <sub>2</sub> .....	—	1105 (8)	—	1108 (12)	1109 (12)	1110 (18)
Cl .....	1090 (9)	1091 (10)	1093 (5)	1091 (8)	1091 (9)	1091 (9)
Br .....	1068 (6)	1068 (10)	1068 (8)	1064 (8)	1071 (8)	1064 (6)
J .....	1067	1052 (7)	—	—	1058 (3)	1047 (3)

gungsproblems für den unsymmetrischen Fall<sup>13</sup> nicht geben. Die Symmetrieverhältnisse (Tabelle 1) allein schreiben ja nur Symmetrie vor zu  $\sigma_x$  für  $\omega_3$  und  $\omega_4$  im System  $C_{2v}$ , sowie im System  $D_{2h}$  zusätzlich Symmetrie zu  $\sigma_y$  für  $\omega_4$ , Antisymmetrie zu  $\sigma_y$  für  $\omega_3$ . Da bleibt für die Bewegungs-

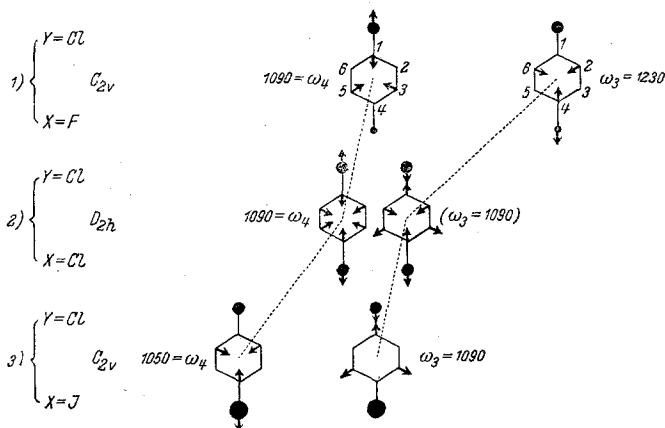


Abb. 4. Mögliche Schwingungsformen zur Erklärung des Frequenzganges von  $\omega_4$  und  $\omega_3$ .

möglichkeiten insbesondere der nicht auf der Achse  $C_y$  liegenden Ringatome  $C_2, C_3, C_5, C_6$  noch ein weiter Spielraum. — Mit Rücksicht aber

<sup>13</sup> Das einfache Valenzkraftmodell liefert aber, wie bereits erwähnt, nicht einmal für den symmetrischen Fall den empirischen Befund:  $\omega_3 \approx \omega_4$ .

symm. Derivat  $X = Y$  liegt  $\omega_4$ ; rechts  $\omega_3$ .

CH <sub>3</sub>	CO.Cl	CN	NO <sub>2</sub>	Cl	Br	J
1272(3)	—	—	—	1279(5)	1273(2)	1283(2)
1274(8)	—	—	1274(3)	1272(8)	1270(10)	1270(7)
1266(5)	—	—	—	1261(7)	1262(4)	—
1254(3)	—	—	1291(9)	1255(3)	1252(3)	—
1246(2)	1262(5)	1255(2)	1257(13)	1244(4)	1244(5)	1241(2)
1221(6)	1234(3)	—	1225(3)	1230(3)	1226(4)	1222(3)
1204(8)	1201(12)	—	1208(3)	1208(7)	1209(5)	1210(3)
1201(12)	1202(7)	1194(4)	—	1201(9)	1201(10)	—
1194(4)	—	—	1186(5)	1192(5)	1179(3)	—
1108(6)	—	1106(8)	1106(1/2)	1108(8)	1107(10)	—
1090(10)	1090(10)	1086(6)	1097(2)	1097(11)	1090(12)	1086(7)
1069(7)	1064(12)	1064(2)	1071(8)	1071(8)	1066(12)	1059(2)
1059(4)	—	—	—	1052(5)	1045(4)	1045(8)

darauf, daß eine Anzahl von Gründen dafür sprechen, den Frequenzen  $\omega_4$  bzw.  $\omega_3$  des *Monoderivates* eine 2,4,6- bzw. 1,3,5-Schwingung zuzuordnen, kann vielleicht der in Abb. 4 gemachte Vorschlag als vorläufige Antwort auf die gestellte Frage hingegenommen werden. Die Formen sind schematisiert und ohne Rücksicht auf den Schwerpunktssatz gezeichnet.

Beim Übergang zum Radikal  $C_6H_4 \cdot Cl$  mündet  $\omega_4$  (vgl. Abb. 3) in der 2,4,6-Schwingung  $\omega_4 = 1000$ , während  $\omega_3$  ungeändert bleibt; beim Übergang zum Stammkörper  $C_6H_5 \cdot Cl$  bleibt dagegen der Frequenzwert von  $\omega_4$  ungeändert, während  $\omega_3$  sich allmählich in  $\omega_6$  verwandeln muß. — Faßt man etwa  $F \cdot C_6H_4 \cdot Cl$  als substituiertes Fluorbenzol der Reihe  $X \cdot C_6H_4 \cdot F$  auf, dann ist nur zu berücksichtigen, daß nun im Stammkörper und Radikal die Ringatome von F aus numeriert werden, so daß zur 2,4,6-Schwingung wird, was in Abb. 3 und 4 als 1,3,5-Schwingung benannt wurde, und umgekehrt.

Wenn nun, etwa so wie in Abb. 4 angedeutet, die Schwingungsformen des Monoderivates maßgeblich sind für die Formen und Frequenzhöhen von  $\omega_4$  und  $\omega_3$  in  $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ , dann ist Ähnliches auch für die Deformation des Polarisierbarkeits-Ellipsoides, also für Polarisationszustand und Intensität zu erwarten. Die Kontrolle durch das Experiment hat hier allerdings wesentlich verminderte Schärfe.

Für  $\rho$  von  $\omega_3$  im Monobenzol  $C_6H_5 \cdot Y$  liegen die folgenden brauchbaren Werte vor:

X = NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	F	Cl	Br	J	im Mittel
$\omega_3 = 1277$	1247	1218	1083	1071	1060	
$\rho = 0,16$	0,09	0,15	0,10	0,15	(0,35)	$\bar{\rho} = 0,14$

Tabelle 3.  $\rho$ - und  $J$ -Werte für  $\omega_3$  und  $\omega_4$  in p-X · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · Y.

x	y	$\omega_4$	$\rho_4$	$J_4$	$\omega_3$	$\rho_3$	$J_3$	$r_1$	$r_2$
NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1216	0,10	52	1072	0,20	42	1,24	
OH	CH <sub>3</sub>	1215	0,09	65	1254	0,07	34	1,91	
Cl	CH <sub>3</sub>	1090	0,09	104	1208	0,09	41	2,54	
Br	CH <sub>3</sub>	1069	0,08	111	1209	0,09	68	1,64	
J	CH <sub>3</sub>	1059	0,13	72	1210	0,11	69	1,04	
NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	1241	0,21	27	1268	0,19	41	0,66	0,78
CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	1210	0,08	41	1246	0,10	26	1,58	
Cl	OCH <sub>3</sub>	1091	0,09	139	1244	0,14	32	4,35	4,00
Br	OCH <sub>3</sub>	1071	0,14	70	1244	0,13	29	2,42	2,60
J	OCH <sub>3</sub>	1058	0,19	41	1241	0,20	24	1,70	1,65
NH <sub>2</sub>	Cl	1090	0,11	67	1279	0,23	25	2,68	3,15
Br	Cl	1071	0,16	54	1090	0,12	95	0,57	0,64
Mittel:		$\bar{\omega}_4 = 0,12$			$\bar{\omega}_3 = 0,14$				

Da  $\rho$  offensichtlich unabhängig von X ist, ist im para-Derivat sowohl für  $\omega_4$  als für  $\omega_3$  der gleiche  $\rho$ -Wert zu erwarten, und zwar im Mittel 0,14.

Verwendbare Messungen liegen vor für 12 Beispiele; die Zahlenwerte für  $\omega$ ,  $\rho = i_\sigma/i_\pi$ ,  $J = i_\pi + i_\sigma$  sind in Tabelle 3 vereinigt. Man sieht aus ihr, daß in der Tat  $\rho_3 = \rho_4$  und im Mittel  $\bar{\rho} = 0,13$  ist.

Zur Prüfung der erwarteten Intensitätsverwandtschaft sei zunächst gleichfalls vom Befund am Monobenzol ausgegangen. Um die Verschiedenheit der Expositionsbedingungen wenigstens einigermaßen auszugleichen, werden die Intensitäten aller Linien eines Spektrums bezogen auf  $I = 50$  für die Linie  $\omega_2 \sim 620$ . Man erhält dann bei Halogen-Substitution folgende Gegenüberstellung:

	Y = F	Cl	Br	J
1. Halogenbenzol	$I(\omega_3) = 64$	114	75	36
2. p-Halogenoluol	$I(\omega_4) = 58$	140	126	88
3. p-Halogenanisol	$I(\omega_4) = ?$	129	103	79
4. p-Halogenoluol	$I(\omega_3) = 58$	56	78	84
5. p-Halogenanisol	$I(\omega_3) = 73$	30	43	46

Der Gang von  $I(\omega_3)$  in Halogenbenzol Nr. 1 findet sich somit gleichartig im Y-abhängigen  $\omega_4$  von Nr. 2 und 3, fehlt aber im Y-unabhängigen  $\omega_3$  in den Zeilen 4 und 5. Dieser Intensitätsgang ist übrigens insofern ein charakteristisches Merkmal der Schwingformen, als er sich deutlich vom üblichen durch den Resonanznenner bestimmten Intensitätsgang einer C-Halogen-Valenzschwingung, wie sie z. B. auch in  $\omega_{11}$  des Mono- und  $\omega_{13}$  des para-Benzols zum Ausdruck kommt, unterscheidet:

	Y = F	Cl	Br	J
6. Halogenbenzol	$I(\omega_{11}) = 66$	124	295	[640]
7. Halogenoluol	$I(\omega_{13}) = 86$	136	302	[296]
8. Halogenanisol	$I(\omega_{13}) = 46$	69	202	387

Eine zahlenmäßig merklich bessere Übereinstimmung zwischen Erwartung und Befund, betreffend die Intensität, erhält man auf folgendem Wege: In Tabelle 3 ist unter  $r_1$  das der Beobachtung entnommene Intensitätsverhältnis  $I(\omega_4)/I(\omega_3)$  angegeben. Durch passende Kombination je zweier solcher substituierter Toluole gefundenen  $r_1$ -Werte lassen sich die Intensitätsverhältnisse  $r_2$  für die restlichen Substanzen berechnen und mit dem Befund  $r_1$  vergleichen. Man erhält etwa  $r_2 = I(1071)/I(1090)$  in  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$  aus  $r_1$  (Bromtoluol)/ $r_1$  (Chlortoluol). — Die so erzielte Übereinstimmung zwischen  $r_1$  und  $r_2$  ist völlig ausreichend, um neuerlich die Tragfähigkeit des Grundgedankens darzutun: Die durch  $\omega$ ,  $\rho$ ,  $J$  gemessenen Eigenschaften jeder der beiden Linien  $\omega_4$  und  $\omega_3$  in  $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Y}$  sind durch Schwingungsformen bestimmt, von denen die eine nur von X, die andere nur von Y abhängt; die jeweils leichtere Masse reguliert die Lage der höheren Frequenz  $\omega_3$ , die schwerere jene von  $\omega_4$ . So daß  $\omega_4$  von X abhängt, solange  $m(\text{X}) > m(\text{Y})$  ist; andernfalls von Y.

## Anhang.

1. *Toluidin*  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ . Aufnahmen: A 322, m. F.,  $t = 81$ ; A 323, m. F. C.,  $t = 62$ . Ugd. s., Sp. m.,  $n = 46$ .

$\Delta v = 334$  (4) ( $k, \pm e$ ); 410 (2) ( $e$ ); 446 (0) ( $e?$ ); 464 (4) ( $k, e$ ); 507 (0) ( $e?$ ); 600 (00) ( $e?$ ); 644 (6) ( $k, f, e$ ); 698 (0) ( $k, e$ ); 740 (1) ( $e$ ); 817 (3 b) ( $k, e$ ); 844 (12 b) ( $k, i, f, e$ ); 993 (0) ( $k?, e?$ ); 1014 (0) ( $e$ ); 1179 (6) ( $k, e$ ); 1216 (7) ( $k, i, e$ ); 1244 ( $1/2$ ) ( $e?$ ); 1272 (3) ( $k, e$ ); 1292 (1) ( $k, e$ ); 1324 (1) ( $k, e?$ ); 1378 (7) ( $k, i, e$ ); 1452 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 1594 (1) ( $k, e$ ); 1618 (10 b) ( $k, g, f, e$ ); 2863 (4) ( $k$ ); 2920 (5) ( $k$ ); 2972 (3) ( $k$ ); 3018 (5) ( $k$ ); 3032 (6) ( $k, i$ ); 3054 (7) ( $k, i$ ).

Gegenüber der früheren mit geringer Dispersion und nur m. F. erhaltenen Aufnahme sind als gesicherte Linien neu: 698 (0); 1594 (1), 2863 (4), 2972 (3), 3032 (6).

2. *Kresol*  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . A 232, m. F.,  $t = 98$ ; A 233, m. F. C.,  $t = 57$ . Ugd. s., Sp. m.,  $n = 57$ .

$\Delta v = 338$  (6 b); 407 ( $1/2$ ) ( $e?$ ); 464 (6) ( $k, \pm e$ ); 508 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 644 (7) ( $k, f, \pm e$ ); 702 (2) ( $k, e$ ); 823 (5) ( $k, e$ ); 844 (12) ( $k, i, f, \pm e$ ); 1018 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1118 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1172 (4) ( $k, e$ ); 1215 (6) ( $k, i, e$ ); 1254 (3) ( $k, f, e$ ); 1298 (1) ( $k, e$ ); 1379 (5) ( $k, i, e$ ); 1596 (4) ( $k, e$ ); 1614 (6) ( $k, e$ ); 2734 ( $1/2$ ) ( $k$ ); 2865 (3) ( $k$ ); 2922 (5 b) ( $k, i$ ); 3012 (5) ( $k, i$ ); 3038 (4) ( $k, i$ ); 3060 (7) ( $k, i$ ).

Neu: 1118 ( $1/2$ ), Aufspaltungen 1596 (4) + 1614 (6), 3038 (4) + 3060 (7).

3. *Fluortoluol*  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{F}$ . A 210 a, m. F.,  $t = 90$ ; Aufnahme wegen zu geringer Stoffmenge nicht ganz befriedigend:

$\Delta v = 313$  ( $1/2$ ), 338 (6), 453 (6), 503 (00), 636 (5), 693 (0), 733 (00), 824 (7), 841 (7), 1001 (00?), 1157 (3), 1211 (6), 1221 (6), 1297 ( $1/2$ ), 1382 (2), 1453 (0), 1599 (3), 1610 (3), 2872 (3), 2926 (3), 3048 (2), 3073 (9).

Neu: 313 ( $1/2$ ) und Aufspaltungen 1211 (6) + 1221 (6), 1599 (3) + 1610 (3).

4. *Xylol*  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . A 220, m. F.,  $t = 27$ ; A 221, m. F. C.,  $t = 48$ ; Ugd. s., Sp. mst.,  $n = 48$ .

$\Delta v = 310$  (5 b) ( $k, \pm e$ ); 383 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 457 (7) ( $k, f, \pm e$ ); 643 (5) ( $k, e$ ); 698 (1) ( $k, e$ ); 809 (4) ( $k, e$ ); 828 (10) ( $k, i, g, f, e$ ); 999 (1) ( $k, e$ ); 1182 (4) ( $k, e$ ); 1204 (8) ( $k, i, g, f, e$ ); 1308 (2) ( $k, e$ ); 1376 (6) ( $k, e$ ); 1444 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1576 (1) ( $k, e$ ); 1616 (6) ( $k, f, e$ ); 2732 (2) ( $k$ ); 2861 (3 b) ( $k$ ); 2919 (7) ( $k, i$ ); 3008 (4) ( $k$ ); 3028 (4) ( $k$ ); 3053 (6) ( $k, i$ ).

Neu: Aufspaltung 3008 (4) + 3028 (4).

5. *Chlortoluol*  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . A 201, m. F.,  $t = 57$ ; A 202, m. F. C.,  $t = 37$ . Ugd. s., Sp. mst.,  $n = 53$ .

$\Delta v = 304$  (6) ( $k, i, f, \pm e$ ); 377 (9) ( $k, i, g, f, \pm e$ ); 634 (6) ( $k, f, \pm e$ ); 692 (1) ( $e$ ); 797 (10) ( $k, i, f, \pm e$ ); 819 (2) ( $k, i, e$ ); 1090 (10) ( $k, i, f, e$ ); 1175 (2) ( $k, e$ ); 1208 (7) ( $k, i, f, e$ ); 1298 (2) ( $k, e$ ); 1377 (5) ( $k, i, e$ ); 1424 (1) ( $e?$ ); 1452 (1) ( $e$ ); 1574 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1596 (8) ( $k, f, e$ ); 2736 (1) ( $k$ ); 2873 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 2922 (6) ( $k, i$ ); 3027 (3) ( $k$ ); 3047 (4) ( $k$ ); 3062 (8) ( $k, i$ ).

Neu: Aufspaltungen 1574 ( $1/2$ ) + 1596 (8) und 3047 (4) + 3062 (8).

6. *Bromtoluol*  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . A 208, m. F.,  $t = 74$ ; A 210, m. F. C.,  $t = 47$ . Ugd. s., Sp. m.,  $n = 42$ .

$\Delta v = 291$  (8) ( $k, i, f, \pm e$ ); 364 (1) ( $e$ ); 462 (0) ( $e?$ ); 590 (0) ( $e$ ); 632 (4) ( $e$ ); 702 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 792 (8) ( $k, g, f, e$ ); 815 (2) ( $k, e$ ); 840 (00) ( $e$ ); 1012 (2) ( $k, e$ ); 1069 (7) ( $k, i, f, e$ ); 1176 (1) ( $k, e$ ); 1209 (5) ( $k, i, e$ ); 1300 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1376 (4) ( $k, e$ ); 1440 (0) ( $e$ ); 1588 (7) ( $k, g, f, e$ ); 2733 ( $1/2$ ) ( $k$ ); 2874 ( $1/2$ ) ( $k$ ); 2920 (4) ( $k, i$ ); 2976 (2) ( $k$ ); 3024 (3) ( $k$ ); 3042 (4) ( $k$ ); 3059 (6) ( $k$ ).

Neu: Aufspaltung 3042 (4) + 3059 (6).

7. *Chlorphenol*  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . A 224, m. F.,  $t = 64$ ; A 225, m. F. C.,  $t = 47$ . Ugd. ms., Sp. mst.;  $n = 38$ .

$\Delta\nu = 331$  (6) (*k, f, \pm e*); 382 (7) (*k, i, \pm e*); 501 (1) (*e*); 634 (6) (*k, \pm e*); 697 (1) (*k, e*); 818 (8) (*k, i, f, e*); 836 (4) (*k, e*); 928 (00) (*e?*); 1008 (1) (*k, e*); 1091 (8) (*k, i, f, e*); 1166 (3) (*k, e*); 1255 (3) (*k, e*); 1284 ( $1/2$ ) (*k, e*); 1492 (2) (*k, e*); 1588 (5) (*k, e*); 1604 (3) (*k, e*); 3060 (5 *b*) (*k*); 3069 (7) (*k*).

Neu: 501 (1), 697 (1), 1284 ( $1/2$ ); 1492 (2), Aufspaltungen 1588 (5) + 1604 (3) und 3060 (5 *b*) + 3069 (7).

8. *Dichlorbenzol*  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ . A 287, m. F.,  $t = 72$ ; Ugd. ms., Sp. st.;  $n = 41$ .

$\Delta\nu = 299$  (8) ( $\pm e$ ); 327 (5) ( $\pm e$ ); 331 (12) (*g, \pm f, \pm e*); 351 (3) ( $\pm e$ ); 384 (0) (*e*); 480 (0) (*e*); 598 (0) (*e*); 627 (8) ( $\pm e$ ); 744 (3) + 747 (12) (*f, e*); 811 ( $1/2$ ) (*e*); 1069 (8 *b*) (*f, e*); 1086 (8) (*e*); 1105 (12) (*f, e*); 1169 (5 *s*) (*e*); 1223 ( $1/2$ ) (*e*); 1291 (3 *s*) (*e*); 1379 (1) (*e*); 1574 (12) (*f, e*); 1632 ( $1/2$ ) (*e*); 3072 (1) (*e*).

Neu: 351 (3); Aufspaltungen 327 (5) + 331 (12); 744 (3) + 747 (12).

9. *Chlorbrombenzol*  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ . A 291, m. F.,  $t = 71$ ; Ugd. ms., Sp. mst.,  $n = 24$ .

$\Delta\nu = 261$  (12) (*g, f, \pm e*); 284 (5 *d*) (*f, \pm e*); 333 (2) ( $\pm e$ ); 396 (00) (*e*); 480 (00) (*e*); 624 (5) (*e*); 698 (00) (*e*); 730 (10) (*f, e*); 820 (0) (*e*); 1071 (8) (*f, e*); 1090 (12) (*f, e*); 1171 (5) (*e*); 1299 ( $1/2$ ) (*e*); 1375 (0) (*e*); 1557 (5) (*e*); 1570 (5) (*e*); 1588 (1) (*e*).

Neu: 820 (0); 1299 ( $1/2$ ), Aufspaltung 1557 (5) + 1570 (5).

10. *Dibrombenzol*  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ . A 288a, m. F.,  $t = 70$ ;  $\theta \sim 100^\circ$ ; Ugd. m., Sp. mst.;  $n = 18$ .

$\Delta\nu = 215$  (10) (*f, \pm e*); 272 (4 *d*) ( $\pm e$ ); 310 (1) (*e*); 491 (00) (*e*); 624 (4) (*e*); 709 (10) (*f, e*); 809 (00) (*e*); 1066 (12) (*f, e*); 1172 (5) (*e*); 1290 ( $1/2$ ) (*e*); 1368 (1 *b*) (*e*); 1565 (4 *d*) (*e*); 1600 (0) (*e*).

Keine neuen Linien.

11. *Hydrochinon-monomethyläther*  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ . A 311, m. F.,  $t = 81$ ; A 312, m. F. C.,  $t = 55$ . Ugd. m., Sp. mst.;  $n = 42$ .

$\Delta\nu = 251$  (0) (*e*); 377 (4) ( $\pm e$ ); 393 (2) (*e*); 437 (2) (*e*); 532 (0) (*e*); 642 (8) (*k, f, e*); 708 (4) (*k, e*); 798 (1) (*k, e*); 832 (10 *b*) (*k, f, e*); 850 (10 *b*) (*k, i, e*); 1040 ( $1/2$ ) (*k, e*); 1166 (6) (*k, f, e*); 1182 (6) (*k, f, e*); 1262 (5 *b*) (*k, e*); 1296 (7 *b*) (*k, e*); 1450 ( $1/2$ ) (*k, e*); 1597 (5) (*k, e*); 1618 (7) (*k, f, e*); 2837 (2) (*k*); 2948 (0?) (*k*); 3009 (0) (*k*); 3067 (3 *b*) (*k, e*).

Neu: 798 (1); Aufspaltungen: 1166 (6) + 1182 (6); 1597 (5) + 1618 (7).

12. *Fluoranisol*  $\text{F} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ . A 205, m. F.,  $t = 60$ ; Ugd. s., Sp. m.;  $n = 21$ .

$\Delta\nu = 240$  ( $1/2$ ); 375 (5 *b*); 427 (4); 526 ( $1/2$ ); 634 (4); 699 (2); 798 (1); 831 (10); 846 (3); 1034 ( $1/2$ ); 1097 ( $1/2$ )?; 1152 (4); 1180 (3); 1248 (5); 1294 (4); 1453 (2); 1600 (4); 1611 (1).

13. *Methylanisol*  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ . A 214, m. F.,  $t = 72$ ; A 222, m. F. C.,  $t = 48\frac{1}{2}$ . Ugd. s., Sp. st.,  $n = 47$ .

$\Delta\nu = 236$  (1) (*e*); 341 (4 *b*) (*k, e*); 419 (5) (*k, e*); 519 (1) (*e*); 638 (5) (*k, f, e*); 704 (2) (*k, e*); 818 (9) (*k, i, g, f, e*); 835 (4) (*k, e*); 1011 ( $1/2$ ) (*e?*); 1039 (1) (*e*); 1095 (1) (*e*); 1180 (6 *b, dopp.?*) (*k, e*); 1210 (6) (*k, i, e*); 1246 (2) (*k, e*); 1295 (3) (*k, i, e*); 1378 (5) (*k, i, e*); 1455 (2) (*k, e*); 1498 (0?) (*e*); 1584 (2) (*k, e*); 1611 (7) (*k, i, e*); 2738 (0) (*k*); 2921 (4) (*k*); 2945 (4) (*k?*); 3011 (2) (*k*); 3062 (4 *b*) (*k*); 3071 (7 *b*) (*k*).

Neu: Aufspaltung 3062 (4 *b*) + 3071 (*b*).

14. *Chloranisol*  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ . A 206, m. F.,  $t = 54$  ( $1/2$ ); A 207, m. F. C.,  $t = 39$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 66$ .

$\Delta\nu = 143$  (4) (*e?*); 212 (3) ( $\pm e$ ); 309 (5) (*k, \pm e*); 335 (5) (*k, i, \pm e*); 366 (6) ( $\pm e$ ); 418 (0?) (*e*); 498 (1) (*k, e*); 625 (6) (*k, e*); 636 (6) (*k, e*); 698 (4)

( $k, e$ ); 797 (12) ( $k, i, f, \pm e$ ) 829 (1) ( $k, e$ ); 1006 (3) ( $k, e$ ); 1034 (1) ( $k, e$ ); 1091 (9) ( $k, i, e$ ); 1100 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1168 (4) ( $k, i, e$ ); 1181 (4) ( $k, i, e$ ); 1244 (4) ( $k, e$ ); 1292 (3) ( $k, e$ ); 1404 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1440 (3) ( $k, e$ ); 1458 (3) ( $k, f, e$ ); 1492 (1) ( $k, e$ ); 1580 (5) ( $k, e$ ); 1594 (8) ( $k, e$ ); 2836 (5) ( $k$ ); 2937 (2) ( $k, i$ ); 3010 (1) ( $k$ ); 3064 (7  $b$ ) ( $k$ ); 3075 (7  $b$ ) ( $k$ ).

Neu: Aufspaltung 3064 (7  $b$ ) + 3075 (7  $b$ ).

15. *Bromanisol* Br · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · OCH<sub>3</sub>. A 203, m. F.,  $t = 57$ ; A 204, m. F. C.,  $t = 41$ ; Ugd. m., Sp. mst.;  $n = 67$ .

$\Delta\nu = 144$  (5) ( $e?$ ); 187 (3) ( $\pm e$ ); 263 (10) ( $k, i, f, \pm e$ ); 323 (4) ( $k, \pm e$ ); 413 (0) ( $e?$ ); 475 (1) ( $e$ ); 506 (1) ( $k, e$ ); 598 (4) ( $k, e$ ); 628 (7) ( $k, i, f, \pm e$ ); 695 (1) ( $k, e$ ); 789 (10) ( $k, i, f, e$ ); 825 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 1000 (4) ( $k, e$ ); 1030 (4) ( $k, e$ ); 1071 (8) ( $k, i, e$ ); 1100 ( $1/2$ ) ( $k, e$ ); 1168 (6) ( $k, i, f, e$ ); 1179 (2) ( $k, f, e$ ); 1244 (5) ( $k, e$ ); 1287 (3) ( $k, e$ ); 1294 (3) ( $k, e$ ); 1385 (1) ( $e$ ); 1402 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 1438 (3) ( $k, e$ ); 1452 (3) ( $k, e$ ); 1488 (2) ( $k, e$ ); 1575 (6) ( $k, f, e$ ); 1589 (6) ( $k, f, e$ ); 2837 (1) ( $k?$ ); 2935 (2) ( $k?$ ); 3054 (4  $b$ ) ( $k$ ); 3069 (7  $b$ ) ( $k$ ).

Neu: 1100 ( $1/2$ ) und die Aufspaltungen: 1168 (6) + 1179 (2), 1287 (3) + 1294 (3), 1438 (3) + 1452 (3), 1575 (6) + 1589 (6); 3054 (4  $b$ ) + 3069 (7  $b$ ).