

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 171: Benzolderivate XXVIII (Trisubstitution).

Von

K. W. F. Kohlrausch, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss.

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

Mit 5 Abbildungen.

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

Mit der vorliegenden Abhandlung ist das vor einigen Jahren aufgestellte Arbeitsprogramm: „Polarisationsbestimmungen und Wiederholungsmessungen mit großer Dispersion an ein-, zwei und dreifach substituierten Benzolen“ in experimenteller Hinsicht im wesentlichen erledigt, wenn auch infolge der Ungunst der äußeren Verhältnisse mancher schmerzliche Verzicht in Kauf genommen werden mußte. Geplant ist noch ein Bericht, der, ähnlich dem vor nun 9 Jahren vorgelegten,¹ alle mittlerweile erzielten Fortschritte zusammenfassend einen Überblick von höherer Warte aus über die Schwingungsspektren der einfacheren Benzolderivate, über deren Gesetzmäßigkeiten und Deutung ermöglichen soll. Die Ausführbarkeit dieses Vorhabens hängt aber heute stärker denn je von der Gestaltung der nicht-erschaubaren Zukunft ab.

Einigermaßen systematische Beobachtungen an trisubstituierten Benzolen wurden meines Wissens nur in Graz durchgeführt; es sei insbesondere verwiesen auf die Arbeiten *Dadieu-Kohlrausch-Pongratz*² (Dimethyl-amino und Dimethyl-oxy-benzol), *Kohlrausch-Pongratz*³ (Dimethyl-cyan-, chlor-, brom-, jod-benzol), *Kohlrausch-Stockmair-Ypsilanti*⁴, 1,3-Dichlor-4-X-Benzol, 1,4-Dichlor-2-X-Benzol und 1-Methyl-

¹ K. W. F. Kohlrausch, Physik. Z. **37**, 58 (1936).

² A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **141**, 113 (1932); Mh. Chem. **60**, 253 (1932).

³ K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **143**, 275 (1934); Mh. Chem. **64**, 361 (1934).

⁴ K. W. F. Kohlrausch, W. Stockmair und Gr. Prinz Ypsilanti, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **144**, 654 (1935); Mh. Chem. **67**, 80 (1935).

4-Chlor-2-X-Benzol), auf die Beobachtungen am mechanischen Modell von *Trenkler*⁵ sowie auf die theoretische Behandlung der Schwingungen von 1,3,5-X-Benzol bei *Trenkler*,⁵ *Burkard*,⁶ *Herz-Wagner*.⁷ Ferner wurde kürzlich eine vorläufige Analyse der Spektren von 1,3-Dimethyl-5-X-Benzol in einer Mitteilung von *Herz-Kohlrausch*⁸ gegeben.

Seither wurde eine zwar nicht umfangreiche, aber wertvolle Ergänzung der experimentellen Grundlagen durch Polarisationsbestimmungen und Beobachtung mit großer Dispersion an 1,3-Dimethyl-5-X-Benzol mit X = NH₂, OH, Cl, Br, J, sowie durch Ergänzungsmessungen an 1,3,5-Trichlor- und Tribrombenzol geschaffen; die ermittelten Zahlen- daten sind im Anhang zusammengestellt. An Hand dieser und älterer Beobachtungen sowie durch Sammlung der in der Literatur verstreuten theoretischen Beiträge soll nun eine etwas eingehendere Analyse der Spektren trisubstituierter Benzole versucht werden.

Diskussion der Ergebnisse.

I. Die modellmäßige Erwartung.

1. *Die Symmetrieeigenschaften der Schwingungen.* Wenn ohne unübersichtliche Verweisungen auf andere Abhandlungen ein Verständnis für die späteren Ausführungen vermittelt werden soll, läßt sich die neuerliche Anführung der Symmetrietabelle (vgl. Mitteilung 141⁸) kaum umgehen. Tabelle 1 enthält in Spalte 1 die Klasseneinteilung und Frequenzen der Schwingungen des Stammkörpers C₆H₆; im Ultrarot beobachtete Linien sind rund, unbeobachtbare und daher indirekt erschlossene Frequenzen (vgl. z. B. Mitteilung 131⁹) sind eckig geklammert. Spalte 2 enthält die Frequenzverteilung auf die Rassen der Symmetrie D_{3h}, d. i. für 1,3,5-tri-X-Benzol; dabei sind je 3 γ -, δ -, ν -Schwingungen des Benzols in Kettenschwingungen übergegangen; Γ_4 , ω_{10} , ω_{11} treten schon bei Mono-, Γ_5 , ω_{12} , ω_{13} bei Di-, Γ_6 , ω_{14} , ω_{15} bei Tri-Substitution auf. In der 3. Spalte ist die Frequenzverteilung auf die Rassen von C_{2v} in 1,3-X₂C₆H₃-5-Y und 1,3-X₂C₆H₃-2-Y angegeben; Γ_6 , ω_{14} , ω_{15} gehen beim Übergang zum Radikal 1,3-X₂C₆H₃ nach Null (Spalte 4).

2. *Frequenzverteilung und Schwingungsformen.* Für die meisten der substituierten Benzole ist wegen starker Erniedrigung der Symmetrie eine Berechnung der Schwingungsformen kaum ausführbar. Auch die

⁵ *F. Trenkler*, Physik. Z. **37**, 338 (1936) und unveröffentlichte Dissertation Graz.

⁶ *O. Burkard*, Proc. Indian Acad. Sci. **8**, 330 (1938).

⁷ *E. Herz* und *J. Wagner*, Akad.d. Wiss. Wien, im Druck.

⁸ *E. Herz* und *K. W. F. Kohlrausch*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. II b **151**, 109 (1942); Mh. Chem. **74**, 175 (1942).

⁹ *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Wittek*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. II b **150**, 75 (1941); Mh. Chem. **74**, 1 (1941).

Tabelle 1. Symmetrie-Übergang Benzol \rightarrow 1,3,5- und 1,3,2-Derivate.

$D_{6h}:C_6H_6$		$D_{3h}:1,3,5-C_6H_3X_3$		$C_{2v}\left\{ \begin{array}{l} 1,3-X_2C_6H_3-5Y \\ 2,6 \\ 1,3-X_3C_6H_3-2Y \end{array} \right.$		$1,3-X_3C_6H_3$
A_{1g}	$\omega_4 = 922; \nu_3 = 3063$	A_1'	$\omega_3 \omega_4 \omega_{13}$	A_1	$\omega_1 \omega_3 \omega_4 \omega_6 \omega_7$ $\omega_{12} \omega_{13} \omega_{15}$ δ_3 $\nu_1 \nu_3$	$\omega_{15} \rightarrow 0$
B_{1u}	$[\omega_3 \approx 1009]; [\nu_4 \approx 3060]$	p, ia	ν_3			
E_g^+	$\omega_{1,2} = 606; \delta_{3,4} = 1176$	E'	$\omega_{1,2} \omega_{5,6} \omega_{7,8}$	B_1	$\omega_2 \omega_5 \omega_8 \omega_9$ $\omega_{10} \omega_{11} \omega_{14}$ δ_2 und δ_4 bzw. δ_1 ν_2	$\omega_{14} \rightarrow 0$
E_u^-	$\omega_{7,8} = 1595; \nu_{5,6} = 3047$	dp, a	$\omega_{10,12} \omega_{14,15}$			
E_u^-	$(\omega_{5,6} = 1485); (\delta_{5,6} = 1037)$ $(\nu_{1,2} = 3080)$	A_2'	$\delta_{3,4}$ $\nu_{1,2}$	A_2	$\Gamma_2 \Gamma_4$ γ_2	$\Gamma_6 \rightarrow 0$
A_{2g}	$[\omega_9 \approx 1680]; [\delta_2 \approx 1400]$	v, ia	$\omega_9 \omega_{11}$ δ_2			
B_{2u}	$[\omega_9 \approx 1680]; [\delta_2 \approx 1400]$	A_1''	—	B_2	$\Gamma_1 \Gamma_3 \Gamma_5 \Gamma_6$ $\gamma_1 \gamma_3$	$\Gamma_6 \rightarrow 0$
A_{1u}	—	v, ia	—			
B_{1g}	—	E''	$\Gamma_{1,2} \Gamma_{4,5}$	B_2	$\Gamma_1 \Gamma_3 \Gamma_5 \Gamma_6$ $\gamma_1 \gamma_3$	$\Gamma_6 \rightarrow 0$
E_u^+	$[\Gamma_{1,2} \approx 406]; [\gamma_{4,5} \approx 690]$	dp, ia	$\gamma_{2,3}$			
E_g^-	—	A_2''	$\Gamma_3 \Gamma_6$ γ_1	B_2	$\Gamma_1 \Gamma_3 \Gamma_5 \Gamma_6$ $\gamma_1 \gamma_3$	$\Gamma_6 \rightarrow 0$
A_{2u}	$[\nu_3 \approx 500]; [\nu_1 \approx 780]$	v, a	γ_1			
B_{2g}	$[\nu_3 \approx 500]; [\nu_1 \approx 780]$			2	3	4
	1					

Trenklerschen Versuche⁵ am mechanischen Modell zeitigten bei diesen Systemen mit 7 oder mehr Massen im allgemeinen nur unsichere Ergebnisse; in einigen Fällen waren sie aber so gut reproduzierbar, daß doch ein gewisses Vertrauen in die Aussagen gerechtfertigt ist. So gilt (vgl. auch Abb. 6 in Lit. 1) für Mono-, ortho-, meta-, para-, 1,3,5- und 1,2,3-Substitution gemeinsam das Folgende: Die bekannten Schwingungsformen der Benzolkette, die zu $\omega_5, \omega_6, \omega_7, \omega_8, \omega_9$ gehören, bleiben auch bei Substitution erhalten und sind fast ausnahmslos gut erkennbar; die Substituentenmassen verharren bei $\omega_5, \omega_7, \omega_8, \omega_9$ in nahezu völliger Ruhe. In bezug auf die Bewegung der Ringmassen liegen die Verhältnisse ähnlich, wenn auch nicht so deutlich ausgeprägt, bei ω_1 und ω_2 . Anzumerken ist, daß die in den Molekülspektren bisher noch nie einwandfrei identifizierte Frequenz ω_9 im mechanischen Modell ganz entsprechend der rechnerischen Erwartung stets etwas höher als $\omega_{7,8}$ gefunden wird. — Ferner ist festzustellen, daß die erstmalig im Monobenzol auftretende Kettenschwingung ω_{11} gleichfalls bei weiterer Substitution erhalten bleibt und einer durch die Gegenbewegung der Massen X kompensierten Rotationsbewegung der Ringmassen entspricht.

Verlässlichere Auskunft gibt die Modell-Berechnung, doch ist diese mühsam und bisher nur für die totalsymmetrischen Schwingungen der symmetrisch in 1,3,5 substituierten Benzolkette ausgeführt. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieser Ergebnisse, die bis zu einem gewissen Grade vermutlich auch auf andere Derivate übertragbar sein dürften und bisher nur in einer wenig zugänglichen Zeitschrift veröffentlicht wurden, seien sie hier in etwas geänderter Form wiedergegeben.

*Burkard*⁶ berechnete für die Kette 1,3,5- C_6X_3 mit den Massen $m(X) = 1,2,4,8,15,36,\infty$, $M(CH) = 13$, $M'(C) = 12$ und den Federkräften $F(C \cdot C) = 7,65$, $D(C \cdot C \cdot C) = 0,65$, $f(C \cdot X) = 4,45,10^5$ Dyn/cm den Gang der totalsymmetrischen Frequenzen $\omega_4 \rightarrow \omega_{13}$, $\omega_8 \rightarrow \omega_4$, $\nu \rightarrow \omega_4$ bei Variation der Substituentenmasse $m(X)$ von 1 bis ∞ nach den Frequenzformeln:

$$\begin{aligned} \sum n^2 &= x \frac{M + M'}{2 M'} + y \left(1 + \frac{m}{M'} \right) + z \frac{M + M'}{2 M'} & x &= \frac{F}{M} \\ \sum n^2 n^2 &= x y \frac{M + M' + m}{2 M'} + y z \frac{M + M' + m}{2 M'} + x z \frac{M}{M'} & y &= \frac{f}{m} \\ \pi n^2 &= x y z \frac{M}{M'} & z &= \frac{12 D}{M} \end{aligned}$$

Für $M = M'$ gehen diese Formeln in die von *Herz-Wagner*⁷ (vgl. weiter unten) benutzten über. Nach Ermittlung der Frequenzwerte wurden letztere zur Bestimmung der relativen Amplituden r_1, r_2, r_3 der Massen M', M, m in der Basiszelle verwendet und aus diesen nach $V_1(F) = \frac{3}{4} F(r_1 +$

+ r_2)², $V_2(f) = \frac{3}{2} f (r_3 - r_1)^2$, $V_3(D) = 9 D (r_2 - r_1)^2$ jene Anteile der Gesamtarbeit $V = V_1 + V_2 + V_3$ berechnet, die als Verzerrungsarbeit auf die Beanspruchung der Federkräfte F , f , D entfallen; dabei wurden die Elongationen positiv angesetzt, wenn sie gegen das Molekülzentrum gerichtet sind. Für die vorliegenden Zwecke wurde weiters $V = h \omega$ gesetzt und hieraus zunächst der Absolutwert für V_i und die Amplituden R_i bestimmt. Das Ergebnis dieser stellenweise recht empfindlichen Zahlenrechnung ist bezüglich Frequenz und perzentueller Potentialverteilung in Tabelle 2, bezüglich Frequenz und absoluter Amplituden (in 10^{-10} cm; Strecken kleiner als $0,1 \cdot 10^{-10}$ sind nur als Punkte eingezeichnet) in Abb. 1 zusammengestellt.

Tabelle 2. Frequenzen ω und Potentialverteilung V (in Prozent) für die totalsymmetrischen Schwingungen der Kette $1,3,5\text{-C}_6\text{X}_3$.

m =	1	2	4	8	15	36	∞	
$\omega_4 \rightarrow \omega_3$	$\omega =$	2884	2151	1707	1486	1397	1347	1316
	$V_1(F) =$	0,67	2,68	8,82	18,15	24,4	28,6	31,3
	$V_2(f) =$	98,8	94,6	82,5	63,5	50,8	41,9	36,2
	$V_3(D) =$	0,67	2,68	8,87	18,5	24,9	29,6	32,5
$\omega_3 \rightarrow \omega_4$	$\omega =$	1009,4	1007,1	1006,8	1006,7	1006,7	1006,7	1006,7
	$V_1(F) =$	7,56	42,5	48,0	49,55	50,5	50,7	51,0
	$V_2(f) =$	0,32	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
	$V_3(D) =$	92,2	57,5	52,0	50,4	49,5	49,4	49,0
$\omega_4 \rightarrow \omega_{13}$	$\omega =$	1000	949	846	697	534	357	0
	$V_1(F) =$	92,3	55,1	43,7	32,8	26,0	21,55	18,3
	$V_2(f) =$	1,0	5,25	17,3	36,1	48,9	57,5	63,6
	$V_3(D) =$	6,8	39,75	39,0	31,2	25,2	20,95	17,9

Die Aussagen von Tabelle 2 und Abb. 1 sind aufschlußreich und verdienen eine etwas nähere Betrachtung; und zwar sind es insbesondere die Fälle mit $m(X) > 8$, die im Rahmen dieser, die substituiereten Benzole behandelnden Untersuchungsreihe vermehrtes Interesse beanspruchen.

Für $m > 8$ gehören die X-empfindlichen Frequenzen, nämlich ω_3 und ω_{13} zu mehr oder weniger rein ausgeprägten „1,3,5-Schwingungen“, bei denen die Atome C_2 , C_4 , C_6 in Ruhe bleiben und gewissermaßen Schwingungsknoten bilden; bei ω_3 schwingen $m(X)$ und M' im Gegen-, bei ω_{13} im Gleichtakt. Für $m(X) > 15$ stecken in beiden Fällen durchschnittlich 50% der Verzerrungsarbeit in der Bindung $f(C \cdot X)$, wobei aber der V_2 -Anteil mit wachsendem $m(X)$ bei ω_3 langsam ab-, bei ω_{13} langsam zunimmt.

Dagegen ist die so überraschend konstante Frequenz $\omega_3 \rightarrow \omega_4$ für $m(X) \geq 8$ eine 2,4,6-Schwingung, bei der die Atome der CX-Bindung

in Ruhe verharren, die Bindungen unbeansprucht sind und $V_2 \simeq 0$ wird. Die unmittelbare Ursache dieser Frequenzkonstanz liegt in dem Umstand,¹⁰ daß in Benzol selbst die beiden trigonal symmetrischen Schwingungsformen ω_4 und ω_3 , die bei 1,3,5-Substitution gleichrassig werden, die sehr benachbarten Frequenzwerte $\omega_4 = 992$ und $\omega_3 = 1009$ aufweisen.

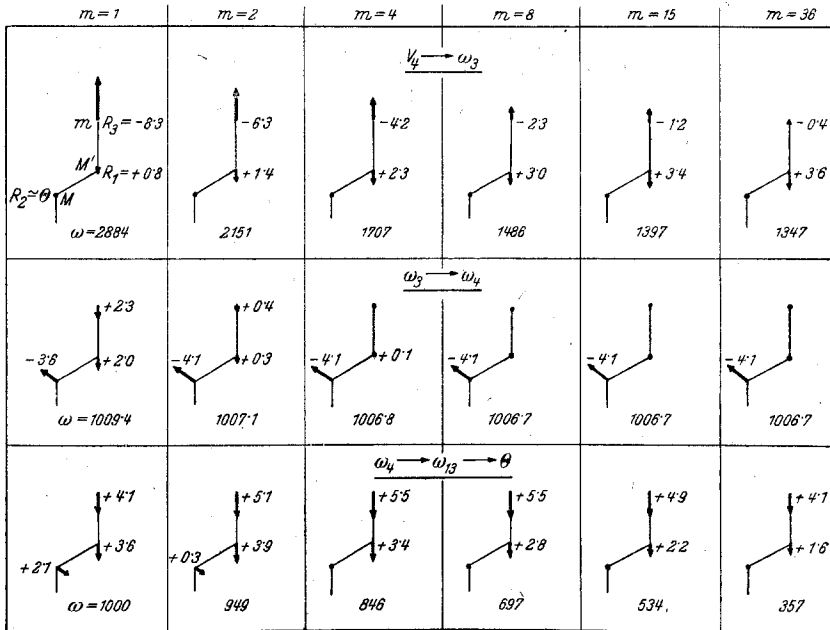


Abb. 1. Die Massen-Amplituden in der Basiszelle von 1, 3, 5- C_6X_3 für die totalsymmetrischen Kettenschwingungen. Die in 10^{-10} cm angegebenen Elongationen sind gegenüber dem Normalabstand s (C.C) in ungefähr 10-fach vergrößern Maßstab eingezeichnet.

Da z. B. im einfachen Valenzkraftmodell des Kohlenstoff-Sechsrings C_6 diese beiden Frequenzen bekanntlich durch:

$$n_4^2 = \frac{F}{M} \quad \text{bzw.} \quad n_3^2 = \frac{12 D}{M}$$

gegeben sind, so geht Frequenzgleichheit $\omega_4 \simeq \omega_3$ auf die zufällige dynamische Eigenschaft des Benzolringes zurück, daß $F \simeq 12 D$ ist. — Auch im 1,3,5-Derivat sind die Folgen dieser Beziehung formelmäßig leicht zu übersehen, wenn man sich auf das einfachste Modell beschränkt und in den oben angegebenen Frequenzformeln Burkards $M = M'$ setzt. In diesem Fall erhält man:

$$\sum n^2 = x + a y + z; \quad \sum n^2 n^2 = x y \frac{1+a}{2} + y z \frac{1+a}{2} + x z;$$

¹⁰ Vgl. dazu: K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. 25, 635 (1937).

$$II n^2 = x y z; \quad \text{mit } a = 1 + \frac{m}{M}.$$

Wie man sich leicht überzeugt, spaltet nun für $x = z$ (also für $F = 12 D$) die zugehörige Gleichung dritten Grades auf in eine lineare und eine quadratische:

$$n^2 = x \text{ bzw. } = z; \quad n^2 + n^2 = x + a y; \quad n^2 \cdot n^2 = x y.$$

Erstere liefert die von $m(X)$ unabhängige Frequenz ω_4 , letztere zwei

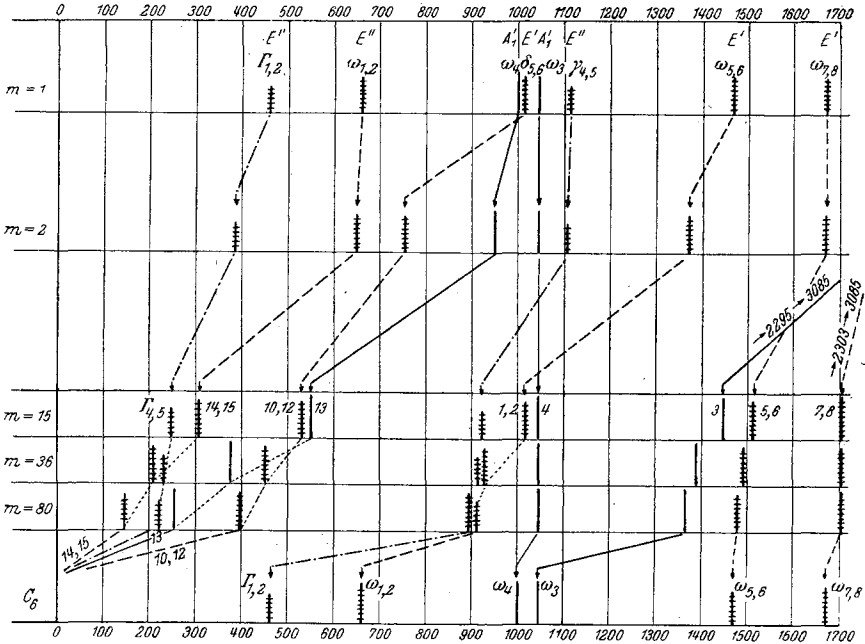


Abb. 2. Erwartungsspektren für das einfache Valenzkraftmodell der Kette von 1, 3, 5- C_6X_3 . Quer-gestrichelte Linien (Klasse E' , E'') werden depolarisiert erwartet. Die Frequenzwerte von $\omega_{7,8}$ sind um 100 cm^{-1} nach höheren Werten zu versetzen.

Frequenzen, die sich so verhalten, wie wenn eine Bindung mit der Charakteristik $a y$ mit Hilfe einer an C befestigten Feder F an eine starre Wand longitudinal befestigt wäre.

In der Potentialverteilung (Tabelle 2) äußert sich die zufällige Modell-Eigenschaft $F \approx 12 D$ dadurch, daß dann für $V_1 = \frac{3}{4} F (R_1 + R_2)^2$ und $V_3 = 9 D (R_2 - R_1)^2$ die Beziehung $V_1 \approx V_3$ gilt, falls $|R_1 + R_2| \approx |R_2 - R_1|$ ist, falls also zwischen R_1 und R_2 ein hinreichender Größenunterschied besteht; dies ist für alle drei Frequenzen für die Fälle $m(X) \geq 4$ erfüllt.

Was die restlichen Normalschwingungen der Kette von 1,3,5- C_6X_3 anbelangt, so ist für sie nur die Frequenzverteilung in Abhängigkeit von

der variablen Masse $m(X)$ in der Arbeit von *Herz-Wagner*⁷ mitgeteilt worden. Und zwar berechnet nach dem einfachsten Valenzkraftmodell mit $M = M' = 12$, $s(C \cdot C) = s(C \cdot X)$, $F = 7,6$, $D = 0,65$, $f = 5,1$, $d = 0,77$, $G = 0,23$, $g = 0,34 \cdot 10^5$ Dyn/cm; die Ergebnisse dieser Auswertung liegen der im nächsten Abschnitt zu Vergleichszwecken verwendeten Abb. 2 zugrunde.

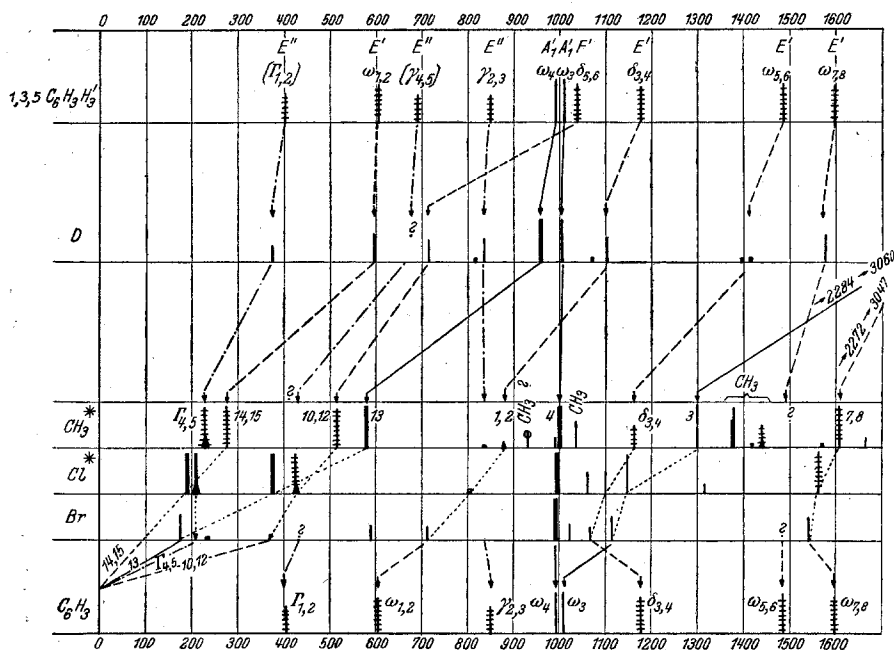


Abb. 3. Die Molekülspektren für 1, 3, 5- $C_6H_3X_3$ mit $X = H', D, CH_3, Cl, Br$. Für $X = CH_3$ und Cl liegen Polarisationsmessungen vor.

II. Der experimentelle Befund und seine Deutung.

3. Die Molekülsymmetrie D_{3h} ; 1,3,5-tri- X -Benzol. Die experimentellen Grundlagen sind hier leider nur spärlich. Für 1,3,5- $C_6H_3X_3$ liegen Beobachtungen vor für $X = OH, OCH_3, CH_3, Cl, Br$, doch sind als hinreichend vollständig und verlässlich nur die Ergebnisse für symmetrisches Trimethyl- und Trichlorbenzol anzusehen. Sie sind zusammen mit dem im tiefen Bereich unvollständigen Befund an Tribrombenzol und mit den Angaben von *Bailey*¹¹ bzw. *Langseth-Lord*¹² über Trideuterobenzol in Abb. 3 eingetragen und den Erwartungsspektren (*Herz-Wagner*⁷) in Abb. 2 gegenübergestellt.

¹¹ C. R. Bailey u. a., *Nature* **139**, 880 (1937).

¹² A. Langseth und R. C. Lord, *Medd. Danske Vidensk. Selsk.* **16**, Nr. 6 (1938).

Beim Vergleich beider Abbildungen ist zu beachten, daß im Modell (Abb. 2) erstens die Raman-aktiven Methinfrequenzen $\gamma_{2,3}$ und $\delta_{3,4}$ fehlen, da die Rechnung nur die „Kette“, C_6X_3 erfaßt, die nur für $X = 1$ CH-Frequenzen aufweist; und daß zweitens weder eine Variation von $f(C \cdot X)$, noch von $F(C \cdot C)$ noch vom Atomdistanzverhältnis $s(C \cdot C)/s(C \cdot X)$ berücksichtigt ist. Daher ist einerseits die X-Empfindlichkeit im Modellspektrum geringer sowie ein Frequenzgang, wie z. B. bei $\omega_{7,8}$ in Abb. 3, nicht vorhanden. Andererseits ist der spektrale Übergang von stellenweise anderer Art, da z. B. im Modell die Benzolfrequenz $\omega_{5,6}$ nach $\omega_{1,2}$ verschoben wird, während im Molekül der nach $\omega_{1,2}$ zielende Linienzug von der gleichrassigen Schwingung $\delta_{3,4}$ ausgehen muß.

In bezug auf die Molekülspektren (Abb. 3) sei bemerkt: Nach *Bailey* ist im Trideuterobenzol 712 ultrarot inaktiv, 834 dagegen aktiv; danach hätte es den Anschein, als ob erstere Linie eher zu $\gamma_{4,5}(D)$, Klasse E'' (dp, ia), letztere zu $\gamma_{5,6}(D)$, Klasse E' (dp, a), zuzuordnen wäre; doch ist der Frequenzgang mit dieser Deutung in weniger gutem Einklang. — Die Zuordnung der tiefsten Frequenzen $I_{4,5}$, $\omega_{14,15}$, $\omega_{10,12}$ beruht teils auf den Erfahrungen mit dem mechanischen Modell, teils auf dem Vergleich mit den Aussagen von Abb. 2 und 4. — Die Frequenzen des nach $\omega_{1,2}$ zielenden Linienzuges sind unerwartet schwach vertreten, sofern nicht die Zuordnung unrichtig ist und sie gänzlich fehlen. Ebenso wurden die zu den Übergängen $\gamma_{4,5} \rightarrow I_{1,2}$, $\gamma_{2,3} \rightarrow \gamma_{2,3}$, $\omega_{7,8} \rightarrow \omega_{5,6}$ gehörigen Linien, obwohl Raman-aktiv, nicht oder nur andeutungsweise beobachtet. — $\gamma_{3,4}$ scheint, Richtigkeit der Zuordnung vorausgesetzt ($\Delta\nu \sim 1100$ in $X = Cl$ wurde nicht depolarisiert befunden!), für $X = CH_3, Cl, Br$ überraschend stark X-empfindlich. — Die Frequenzen 1060 ($X = Cl$) und 1020 ($X = Br$) bleiben unerklärt. Schließlich ist die Modelldarstellung für $\gamma_{4,5}$ in Abb. 2 offensichtlich nicht zureichend.

Im allgemeinen aber, in bezug auf den ganzen spektralen Typus betreffend Frequenz- und Polarisationsverteilung, entspricht die Beobachtung (Abb. 3) doch recht gut der in allerdings sehr vereinfachter Weise gewonnenen Erwartung (Abb. 2).

Bezüglich der Absorptionsspektren liegt eine freilich nur wenig präzise Angabe von *Lecomte*¹³ vor. Nach ihm findet man im Bereich $500 \rightarrow 1350 \text{ cm}^{-1}$ bei den 1,3,5-Derivaten folgende Linienzüge: a) $645 \rightarrow 689$ (st); b) $713 \rightarrow 837$ (st); c) $847 \rightarrow 940$ (st?); d) $1065 \rightarrow 1155$ (mst. oder st.). Da nur die Klassen E' und A_2'' (vgl. Tabelle 1) ultrarot-aktiv sind, kann man zwar die Linienfolge b als $\omega_{1,2}$ und d als $\delta_{3,4}$ agnoszieren, kann aber a und c als Grundtöne nicht unterbringen. — Die Linien der Klassen A_2' sind erwartungsgemäß optisch inaktiv.

4. Die Molekülsymmetrie C_{2v} ; 1,3-Dimethyl-5-X und 2-X-Benzol.

¹³ J. Lecomte, C. R. Acad. Sci. Paris **206**, 1568 (1938).

Für 1,3-Dimethyl-5-X-Benzol ist wegen der Symmetrierniedrigung $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$ zu erwarten (vgl. Tabelle 1), daß alle in 1,3,5-Trimethylbenzol verbotenen Linien aktiv werden und alle entarteten Schwingungen aufspalten, wobei insbesondere die ebenen der Klasse E' je eine polarisierte und depolarisierte Linie liefern sollten.

Als Stammkörper des in Abb. 4 dargestellten spektralen Überganges wurde ein in 1,3,5-Stellung gestörtes Benzol (D_{3h}) gewählt, in dem die

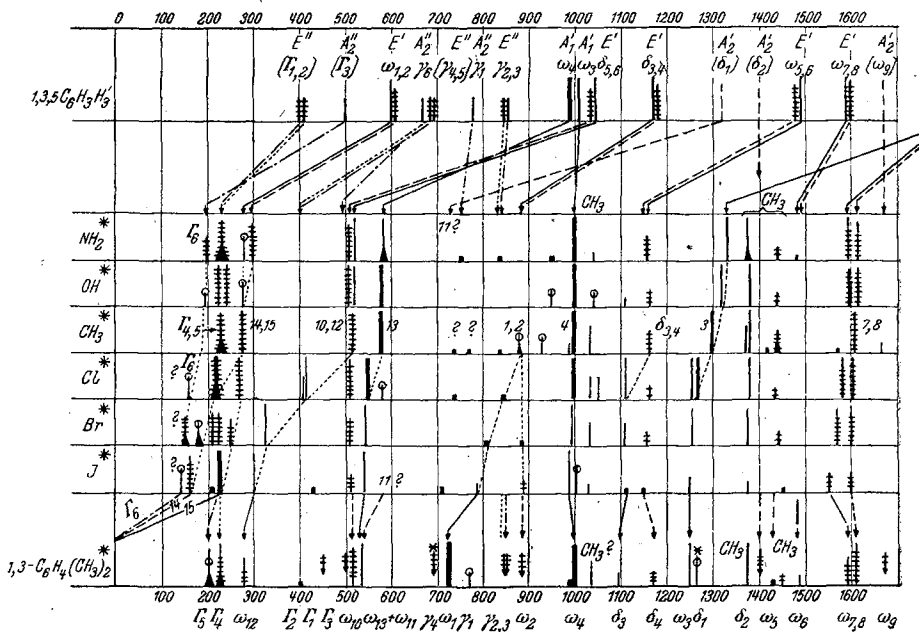


Abb. 4. Der spektrale Übergang $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{H}_3 \rightarrow 1,3(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-5X} \rightarrow 1,3(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-Radikal}$ (m-Xylol); die in letzterem mit * bezeichneten Linien (ν_4, δ_1) sollten im Radikal fehlen; das Zeichen \downarrow bedeutet erwartete, aber nicht beobachtete Linien.

Klassen E' , E'' noch entartet, A_2' und A_2'' nur im Ultrarot beobachtbar sind. Der Übergang zum Xylidin wurde zunächst noch so ausgeführt, wie wenn auch diesem noch die (Pseudo-) Symmetrie D_{3h} zukäme. In der Tat sind die eintretenden Aufspaltungen der in D_{3h} entarteten Rassen erst bei Anwendung großer Dispersion beobachtet worden, während die Klassen A_2' , A_2'' im allgemeinen (Ausnahme $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_6$) unbeobachtbar bleiben. Erst bei den schweren Substituenten Cl, Br, J werden die Aufspaltungen von $\omega_{14,15}$, $\omega_{10,12}$, $\omega_{1,2} (?)$, $\delta_{3,4}$, $\omega_{7,8}$ deutlich. So wie bei symmetrischer Substitution fehlen aber, oder sind nur sehr wenig intensiv die im Radikal nach ω_{11} , ω_1 , ω_2 , ω_5 , ω_6 , ω_9 , Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , γ_1 , $\gamma_{2,3}$, δ_2 zielenden Linienzüge. — Unerklärt bleiben die Ramanlinien 1050 für $X = \text{Cl}$, 1005 für $X = \text{J}$. — Im übrigen treten keine wesentlichen

Anomalien auf. Die Konstanz der Linie 1000 ist selbstverständlich, da ja z. B. $1,3(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-5 Cl}$ als Übergangsspektrum zwischen $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{X}_3$ mit $\text{X} = \text{CH}_3$ und $\text{X} = \text{Cl}$ eingeschaltet gedacht werden kann, wobei der Übergang zwischen deren konstanten Linien um 1000 (Abb. 3) gewahrt werden muß.

Für $1,3\text{-Dimethyl-2-X-Benzol}$ fehlen sowohl die Beobachtungen mit großer Dispersion als die ρ -Bestimmungen. Der Polarisationszustand ist allerdings indirekt dann bestimmt, wenn und insoweit sich der spektrale

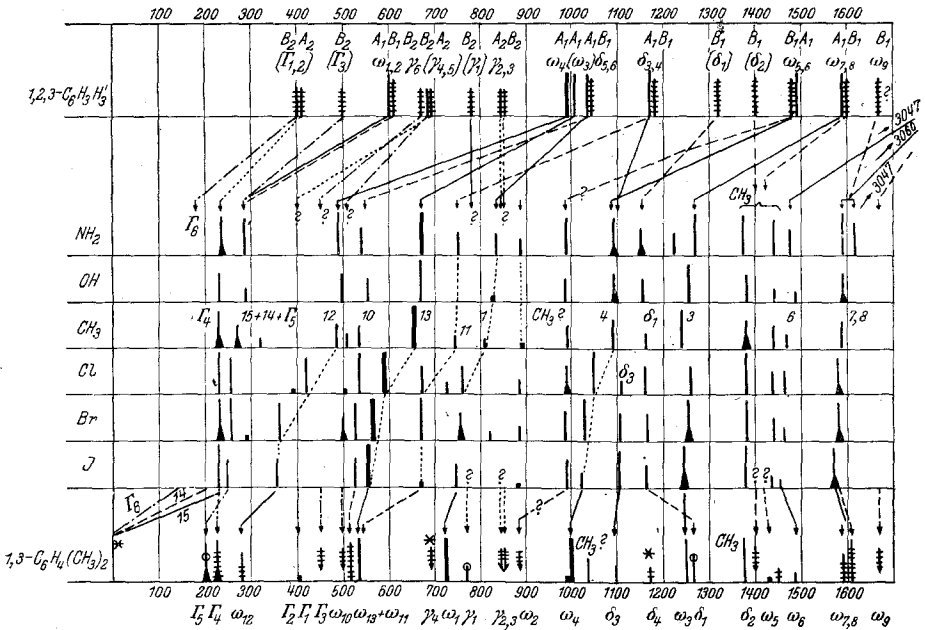


Abb. 5. Der spektrale Übergang: $1,3,2\text{-C}_6\text{H}_3\text{H}_3' \rightarrow 1,3(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2X} \rightarrow 1,3(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Radikal}$. Die im *m*-Xylol-Spektrum mit * bezeichneten Linien γ_4 und δ_4 sollten im Radikalspektrum fehlen; die mit ↓ bezeichneten Linien wurden entgegen der Erwartung nicht beobachtet.

Übergang zum gleichsymmetrischen *meta*-Xylol, dessen ρ -Verteilung bekannt ist, zweifelsfrei durchführen läßt. Danach sollten von den ebenen Schwingungen depolarisiert sein die zu $\omega_{14}, \omega_{10}, \omega_{11}, \omega_2, \delta_1, \delta_2, \omega_5, \omega_8, \omega_9$ (vgl. auch Tabelle 1, Spalte 3) des Radikals führenden Linienzüge; $\delta_2, \omega_5, \omega_9$ blieben unbeachtet, ω_{14} scheint mit ω_{15}, ω_7 mit ω_8 zu koinzidieren. Ob die Zuordnung zu ω_2 ($\Delta\nu \sim 990$) richtig ist, ist zweifelhaft, da eine Linienfolge ganz gleicher Art ($\Delta\nu \sim 985, \rho > 6/7$) auch in *ortho* $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X}$ auftritt und dort nicht zu ω_2 gehört. Vielleicht handelt es sich um eine $\delta(\text{CH}_3)$ -Frequenz, deren Fehlen in *m*-Xylol allerdings befremdet.

Der tiefste Frequenzbereich ist — wohl hauptsächlich wegen des zu

kleinen Auflösungsvermögens — unvollständig; davon und von der oben erwähnten ω_2 betreffenden Unklarheit abgesehen, läßt sich der spektrale Übergang widerspruchsfrei durchführen bis auf eine Ausnahme: Zum Unterschied gegenüber den Verhältnissen beim 1,3,5-Derivat, bei dem δ_5 , δ_6 und δ_1 in Kettenschwingungen übergehen, ist dies hier für δ_5 , δ_6 und δ_4 zu erwarten; $\delta_4 \sim 1170$ sollte somit im Spektrum fehlen (Zeichen * im Radikal) und dafür $\delta_1 \sim 1260$ auftreten. Doch ist, wie Abb. 5 zeigt, das Umgekehrte der Fall.

Verwiesen sei ferner noch auf den Umstand, daß die Frequenzbezeichnung im Falle gleichartiger 1,2,3-Substitution offenbar nicht eindeutig ist. Denn es gehört z. B. Hemimellitrol sowohl in die Reihe 1,3-(CH₃)₂-C₆H₃-2-X als in die Reihe 1,2-(CH₃)₂-C₆H₃-3 X. Da es nun für die mit Variation von X eintretende Änderung der Schwingungsformen nicht gleichgültig sein wird, welche der Methylgruppen durch X ersetzt wird, kann eine bestimmte zu X = CH₃ gehörige Frequenz beim Übergang zum meta-Xylol (X an Stelle 2) in eine andere Frequenz münden als beim Übergang zum ortho-Xylol (X an Stelle 3); z. B. im einen Fall in ω_1 im anderen Fall in ω_2 . Dieser Mehrdeutigkeit könnte man durch den Doppelindex ω_1^2 gerecht werden. Am Beispiel des Pseudocumols, das sogar drei Reihen (1,3-Dimethyl-4X, 1,2-Dimethyl-4X, 1,4-Dimethyl-2X) mit den Radikalen m-, o-, p-Xylol angehört, zeigt die Erfahrung, daß man mit zwei indizierenden Ziffern das Auslangen findet.

5. Die Molekülsymmetrie C_s ; ebene Tribenzole ohne weiteres Symmetrielement. Bearbeitet^{2, 3, 4} wurden die Reihen: 1,3-Dimethyl-4X-, 1,2-Dimethyl-4X-, 1,4-Dimethyl-2X-, 1-Methyl-4-Chlor-2X-, 1,4-Dichlor-2X- und 1,3-Dichlor-4X-Benzol, alle mit den Substituenten X = NH₂, OH, CH₃, Cl, Br, J. — Die erhöhten Zuordnungsschwierigkeiten, die sich infolge Erniedrigung der Symmetrie und Fehlens von Beobachtungen mit großer Dispersion bzw. von ρ -Bestimmungen einstellen, werden mindestens zum Teil dadurch kompensiert, daß sich in fast allen Reihen zwei oder drei Vertreter vorfinden, die auch Glieder anderer Reihen sind. Von ihnen kann man verlangen, daß Frequenzen, die im günstiger gelegenen Falle als zu Γ -, bzw. ω - bzw. δ -Schwingungen gehörigen erkannt werden können, auch in der für die Deutung ungünstigeren zweiten Reihe zu Γ -, ω -, δ -Schwingungen gehören. So daß dadurch, daß die Zuordnung, wenn sie richtig sein soll, mehrere Bedingungen zu erfüllen hat, eine merklich vergrößerte Gewähr für die Korrektheit des Endergebnisses geboten ist. — Innerhalb jeder dieser Gruppen, insbesondere bei den ω -Schwingungen, muß allerdings die oben erwähnte Mehrdeutigkeit in Kauf genommen und z. B. durch Anbringung des Doppelindex gekennzeichnet werden. Charakteristisch und wohl in der Natur der Sache gelegen ist es, daß mindestens in den obigen bekannten sechs Reihen nur die Index-Kombinationen $\omega_{1,2}^1$, $\omega_{1,0}^1$, ω_1^2 auftreten. Die

Paare ω_{10} , ω_{12} und ω_1 , ω_2 gehören speziell in symmetrischem Tribenzol (Abb. 3) zu entarteten Schwingungen.

Gestützt auf die erwähnten Hilfen läßt sich der spektrale Übergang zu den jeweiligen Radikalspektren und damit die Zuordnung in allen sechs Reihen gleichfalls fast widerspruchslös durchführen. Um dies darzutun, müßte man die Abhandlung durch weitere 6 Abbildungen von der Art wie Abb. 3, 4, 5 belasten, was wohl nicht angängig sein dürfte; vielleicht läßt sich dies bei anderer Gelegenheit nachholen.

Ein Nebenergebnis dieser Studie über dreifach substituierte Benzole ist der Gewinn interpolierter Zahlenwerte für die bisher nicht bearbeiteten, in die analysierten Reihen passenden Derivate mit $X = F$. Manche dieser Raman-Spektren können mit erheblicher Sicherheit vorausgesagt werden. Auf die Wiedergabe der so gewonnenen Zahlen in extenso werde verzichtet und nur das interessanteste, allerdings auch am wenigst genau bestimmbare Beispiel des symmetrisch substituierten Trifluorbenzols angeführt. Die interpolierten Werte mit Anführung des mutmaßlichen Frequenzspielraumes, der relativen Intensität und des Polarisationszustandes sind:

240 ± 5 (*mst, dp*); 285 ± 5 (*mst, dp*); 540 ± 15 (*mst, dp*); 590 ± 5 (*sst, pp*); 890 (? , *ss, dp*); 995 ± 5 (*sst, pp*); 1180 ± 20 (*s, dp*); 1320 ± 15 (*mst, p*); 1605 ± 5 (*mst, dp*).

Vorausgesetzt ist dabei allerdings, daß sich das Fluorderivat spektral einigermaßen normal verhält.

Anhang.

1. *1,3-Dimethyl-5-aminobenzol* (Xylidin). Aufnahmen A 278, m. F. ρ -Messung; Tabelle 3.

$\Delta\nu = 197$ (2 *d*); 233 (7 *sb*) ($\pm e$); 277 (*e*) ($\pm e$); 298 (4) ($\pm e$); 511 (4 *s*); 520 (6 *s*); 585 (6); 752 (0); 835 (00); 948 (0); 997 (15 *s*) (*g, f, e*); 1043 (0); 1158 (2); 1328 (6 *b*) (*f, e*); 1375 (6); 1440 (0); 1478 (00); 1590 (5 *d*) (*f, e*); 1614 (4 *sb*).

Tabelle 3. 1,3,5-Dimethyl-amino-benzol (Xylidin).

Nr.	$\Delta\nu$	i_x	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ρ	J	P 754, ρ	$t = 49$ J	P 755, ρ	$t = 54$ J
1	197 (2 <i>d</i>)	$1/2$	$1/2$	dp ?	—	—	—	—	—
2	233 (7 <i>sb</i>)	6 <i>b</i>	5 <i>b</i>	0,79	62	0,83	61	0,75	62
3	277 (2)	2	2	0,88	26	0,88	28	0,89	24
4	298 (4 <i>d</i>)								
5	511 (4 <i>s</i>)	5	3	0,73	42	0,73	42	[0,49]	[38]
6	520 (6 <i>s</i>)								
7	585 (7 <i>sb d</i>)								
8	752 (00)	8 <i>b</i>	1 <i>b</i>	0,17	63	(0,21)	65	0,13	59
9	835 (0)	0	0	dp ?	—	—	—	—	—
		0	0	dp ?	—	—	—	—	—

Fortsetzung der Tabelle 3.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				ρ	J	$P\ 754,$ ρ	$t = 49$ J	$P\ 755,$ ρ	$t = 54$ J
11	997 (15 s)	16	3	0,07	179	0,08	147	0,06	210
12	1043 (0)	1	0	p	—	p	—	p	—
13	1158 (2)	$1\frac{1}{2}$	0	dp ?	8	dp ?	—	0,93	8
14	1328 (6 b)	8	3	0,17	44	0,17	45	0,17	44
15	1375 (6 b)	6	3	0,35	33	0,38	34	0,32	32
16	1440 (0)	0	0	dp ?	—	—	—	—	—
18	1590 (5 d)	5 b	4	0,67	35	0,68	38	0,66	33
19	1614 (4 sd)	4	3						

Neu sind die Aufspaltungen von Linie Nr. 3/4 und 5/6.

2. 1,3-Dimethyl-5-oxybenzol (Xylenol). A 304, m. F., $t = 97$; ρ -Messung in Tabelle 4.

$\Delta\nu = 193$ (1); 225 (5); 242 (5); 274 (3); 507 (5); 520 (6); 578 (9); 949 (1); 997 (11) (f, e); 1042 (1); 1110 ($1\frac{1}{2}$); 1161 (1); 1317 (7); 1378 (7); 1438 (1); 1595 (4); 1616 (4); 2919 (1).

Tabelle 4. 1,3,5-Dimethyl-oxybenzol; P 812; $t = 47$.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ρ	J	Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ρ	J
2	225 (5)	$5\frac{1}{2}$	5	0,86	55	11	1161 (1)	5	2	0,34	12
3	242 (5)					12	1317 (7)	$6\frac{1}{2}$	0	p	28
4	274 (3)					$1\frac{1}{2}$	0	—	—	13	1378 (7)
5	507 (5)	$4\frac{1}{2}$	4	0,78	31	14	1438 (1)	$1\frac{1}{2}$	1	dp ?	—
6	520 (6)					15	1595 (4)	4	$3\frac{1}{2}$	0,85	16
8	997 (11)	10	3	pp	—	16	1616 (4)	4	$3\frac{1}{2}$	0,70	16
10	1110 ($1\frac{1}{2}$)	1	$1\frac{1}{2}$	—	—						

Neu sind vor allem die Aufspaltungen von Linie Nr. 2/3 und 5/6.

3. 1,3-Dimethyl-5-chlorbenzol. A 284, m. F., $t = 71$; ρ -Messungen in Tabelle 5.

$\Delta\nu = 160$ (2 ?); 222 (10 b, \downarrow) ($\pm e$); 269 (5); 306 (00); 408 (2) + 411 (6) (f, e); 509 (4 s) (f, e); 547 (12 s); 579 (1); 737 (00); 846 (0); 997 (15) (g, f, e); 1033 (2); 1051 (2); 1112 (5); 1163 (1); 1256 (5) + 1267 (5); 1378 (8) (f, e); 1436 (00); 1580 (6) (f, e); 1606 (6).

Tabelle 5. 1,3,5-Dimethyl-chlor-benzol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	$P\ 785$ e	$t=54$ J	$P\ 760$ e	$t=68$ J
1	222 (10 b)	7	6	0,75	78	0,71	92	0,78	65
2	269 (5)	2	2	1,00	24	dp	—	1,00	24
3	306 (00)	0	0	—	—	—	—	—	—
4	408 (2 b)	5	2	0,36	33	0,38	33	0,34	34
5	411 (6 b)								
6	509 (4 s)								
7	547 (12)	7	1	0,21	43	0,21	48	0,21	39
11	846 (0)	$1/2$	0	—	—	—	—	—	—
12	997 (15)	14	3	0,09	75	0,09	78	0,09	72
13	1033 (2)	3	1	0,39	10	(0,31)	10	(0,47)	10
15	1112 (5)	4	$1/2$	0,41	10	0,38	9	0,45	12
16	1163 (1)	2	1	0,75	7	(0,58)	7	(0,92)	7
17	1256 (5)	7 b	$1/2$	0,24	20	0,26	19	0,23	22
18	1267 (5)								
19	1378 (8)	6	4	0,49	23	0,47	19	0,52	27
20	1436 (0)	0	0	dp ?	—	—	—	—	—
21	1580 (6)	5	3	0,67	20	(0,75)	17	(0,60)	23
22	1606 (6)	5	3	0,79	19	(0,88)	16	(0,69)	22

Neu sind die Aufspaltungen Nr. 4/5 (Isotopie), 17/18.

4. 1,3-Dimethyl-5-brombenzol. A 295, m. F., $t = 81$; e -Messung in Tabelle 6.

$\Delta\nu = 150$ (3 b ?); 180 (3 b); 213 (2); 224 (2); 250 (3); 325 (4); 512 (2); 545 (6); 808 (00); 885 (00); 996 (8) (f, e); 1033 (2); 1109 (2); 1154 (0); 1256 (4); 1376 (4); 1443 ($1/2$); 1569 (4); 1602 (4).

Tabelle 6. 1,3,5-Dimethyl-brom-benzol.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelmessungen			
				e	J	$P\ 775$ e	$t=69 1/2$ J	$P\ 774$ e	$t=66$ J
1	154 (2)	4 d	3 d	0,76	17	0,92	21	0,61	14
213 (2)	222 (7 b)	8	7	0,88	62	0,88	64	0,88	60
224 (2)									
3/4									
5	250 (3)	8	5	0,65	62	0,70	61	0,61	63
6	325 (4)	8	0	0,17	44	0,19	42	0,16	46
8	512 (2)	$2 1/2$	0	(0,86)	24	—	—	0,86	24
9	545 (6)	9	0	0,23	33	0,20	55	0,26	51
12	996 (8)	16	4	0,08	111	0,09	114	0,07	108
13	1033 (2)	6	2	0,20	23	0,21	22	0,19	25
14	1109 (2)	4	1	0,44	13	0,45	13	0,42	14
15	1154 ($1/2$)	$1/2$	0	0,67	7	—	—	0,67	7
16	1256 (4)	7	2	0,26	24	0,23	26	0,29	22
17	1376 (4 b)	6	4	0,59	33	0,57	34	0,61	31
18	1443 ($1/2$)	2	0	0,71	18	0,67	18	0,75	19
19	1569 (4)	5	4	0,62	27	0,60	28	0,64	27
20	1602 (4)	5	4	0,72	28	0,70	28	0,74	28

Neu ist die Aufspaltung von Linie 3/4.

5. *1,3-Dimethyl-5-jodbenzol*. A 202, m. F., $t = 33$.

$\Delta\nu = 143$ (3 ?) ($\pm e$); 159 (4); 212 (0); 224 (12) ($\pm e$); 300 (4); 512 ($1/2$); 542 (5 s); 712 (0); 787 ($1/2$); 888 (1); 988 (6); 1006 (3); 1029 ($1/2$); 1109 (0); 1151 (00); 1248 ($1/2$); 1374 (1); 1452 (0); 1552 (1); 1599 (1).

Bezüglich ρ -Messung vgl. *Herz-Kohrausch*; dort auch die Angaben zu 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen).

6. *1,3,5-Trichlorbenzol*. Es wurde an der geschmolzenen Substanz eine Polarisationsaufnahme gewonnen. Der Untergrund war aber so stark, daß nur die subjektive Intensitätsschätzung im π - und σ -Spektrum möglich war. Diese ergab:

188 ($i_\pi \sim 5$, $i_\sigma \sim 3$); 210 (5, 3); 375 (5, 0); 425 (1, $3/4$); 801 (0,00); 995 (10, $1/2$); 1060 (3, 0); 1098 ($2 1/2$, $1/2$); 1146 (7, 1); 1563 (7, 6).

7. *1,3,5-Tribrombenzol*. Die seimerzeit¹⁴ am Kristallpulver mit kleiner Dispersion durchgeführte Aufnahme (I) wurde in F_1 mit größerer Dispersion wiederholt (II). Das Ergebnis ist nicht befriedigend:

I	—	—	520 (00);	—	—	980 (10);
II	175 (3);	232 (0),	— ;	588 (1),	711 (1);	989 (6) ;
I	1010 (2);	1065 (1),	1110 (2);	1320 (00);	1560 (5).	
II	1020 (1);	— ,	1126 (2);	— ;	1541 (2).	

¹⁴ *L. Kahovec* und *A. W. Reitz*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 145, 1033 (1936); *Mh. Chem.* 69, 363 (1936).