

## Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 172, Benzolderivate XXIX: Die CH-Deformationsfrequenzen.

Von

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

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

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

Nach Durchführung der Zuordnung in den Spektren der ein-, zwei- und dreifach substituierten Benzole (vgl. die vorangehenden Mitteilungen dieser Reihe) erscheint es angebracht, die dabei bezüglich der Methin-CH-Frequenzen erhaltenen Ergebnisse einer zusammenfassenden Besprechung zu unterziehen. Das derzeit vorliegende Beobachtungsmaterial erfaßt allerdings einigermaßen erschöpfend nur die im Bereich unter  $1600\text{ cm}^{-1}$  liegenden Deformationsschwingungen  $\gamma_i$  und  $\delta_i$  und muß hinsichtlich der Valenzschwingungen  $\nu_i$  im Gebiet um  $3050$  noch durch eigens anzustellende Versuche ergänzt werden.

Da aus äußeren Gründen — leichtere Zugänglichkeit, Farblosigkeit und größere Beständigkeit gegen Belichtung — insbesondere bei mehrfacher Substitution auch Beobachtungen an methylierten und methoxylierten Benzolen herangezogen werden müssen, bei denen der Substituent selbst schon CH-Frequenzen im gleichen Gebiet mitbringt, ist die gesicherte Kenntnis des zugehörigen  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{OCH}_3$ -Spektrums eine unerläßliche Vorbedingung; aus diesem Grunde werden hier nochmals die Erfahrungen über die Eigenfrequenzen der Methyl- und Methoxy-Gruppe zusammengestellt, obwohl Ansätze hierfür bereits in früheren Mitteilungen zu finden sind.

### 1. Die Eigenfrequenzen des Benzolsubstituenten $\text{CH}_3$ .

Die 27 Normalschwingungen der Phenylgruppe  $\text{C}_6\text{H}_5$  werden durch Ansetzen von  $\text{CH}_3$  um 12 Schwingungsformen vermehrt, die sich formal in folgende drei Gruppen einteilen lassen: a) Drei Schwingungen der

Bindung  $C_{ar}-C_{at}$ , die das Kettenspektrum von  $C_6$  um drei zusätzliche Linien  $\nu_4, \omega_{10}, \omega_{11}$  vermehren; sie können vom Spektrum der entstandenen Kette  $C_6 \cdot C$  (oder auch  $C_6C_2, C_6C_3$ ) nicht abgetrennt und daher nicht als „Eigenschwingungen,, der  $CH_3$ -Gruppe angesehen und gesondert besprochen werden. b) Zwei Knickschwingungen und eine Rotation der  $CH_3$ -Gruppe als Ganzes; sie sind, wenn überhaupt, nur unsicher zu lokalisieren. c) Sechs „innere,, Schwingungen, die denen der nicht-gebundenen pyramidenförmigen  $CH_3$ -Gruppe entsprechen, nämlich je einer einfachen ( $\delta_\pi, \nu_\pi$ ) und zweifachen ( $\delta_\sigma, \nu_\sigma$ ) gegebenenfalls mit aufgehobener Entartung) Deformations- und Valenzschwingung; ihre Lage kann als gesichert gelten.

Tabelle 1.  $\delta_\pi$  der  $CH_3$ -Gruppe.

x	Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$ ; $\delta_\pi(CH_3) = 1379(4)$ , $e = 0,55$							
	X · $C_6H_4$ · $CH_3$				X · $C_6H_3(CH_3)_2$			
	1,2-ortho		1,3-meta		1,4-para		1, 3, 5	
NH <sub>2</sub> **	1376 (4)	0,57	1374 (1)	—	1378 (7)	0,62	1375 (6)	0,35
OH**	1377 (6)	0,70	1378 (4)	0,62	1379 (5)	0,49	1378 (7)	0,34
OCH <sub>3</sub> **	1376 (3)	0,50	1376 (5)	0,68	1378 (5)	0,56	[1353 (4)]?	
F**	1381 (6)	0,51	1379 (3)	0,76	1382 (2)	0,45	n. b.	
CH <sub>3</sub> **	1382 (6)	0,52	1375 (6)	0,41	1376 (6)	0,45	1378 (7)	0,50
Cl**	1381 (3)	0,50	1380 (2)	0,66	1377 (5)	0,45	1378 (8)	0,49
Br**	1380 (4)	0,40	1378 (4)	0,59	1376 (4)	0,39	1376 (4)	0,56
J*	1377 (2)	0,63	1375 (2)	0,78	(1378)(2)	0,37	1374 (0)	[0,64]
Mittel	1379 (4)	0,54	1377 (3)	0,64	1378 (4)	0,47	1376 (5)	0,45

In Tabelle 1 sind Frequenz- und  $\rho$ -Werte für  $\delta_\pi$  zusammengestellt.<sup>1</sup> Bezüglich der ersteren ist weder in vertikaler noch in horizontaler Tabellenrichtung ein Gang bemerkbar, d. h. der Frequenzwert ist unabhängig sowohl von der Natur als von der Stellung des zweiten Substituenten. In den übrigen nur mit normaler Dispersion spektroskopierten Toluolderivaten wurden die folgenden Mittelwerte für  $\delta_\pi$  bestimmt:

1,2 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — 3 X,	4 Beispiele	1375
1,2 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — 4 X,	6 „	1378
1,3 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — 4 X,	6 „	1377
1,3 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — 2 X,	6 „	1378
1,4 CH <sub>3</sub> — 2 X,	6 „	1374
1 CH <sub>3</sub> — 4 Cl — 2 X,	6 „	1378

<sup>1</sup> In den nachfolgenden Tabellen bedeutet \*\*, daß sowohl mit großer Dispersion beobachtet, als auch  $\rho$  bestimmt wurde. Wenn nur das eine oder das andere der Fall ist, ist nur ein Stern angefügt. Ein senkrechter Strich links oder rechts neben einer Frequenzangabe verweist darauf, daß die Verhältnisse infolge einer links oder rechts auftretenden Nachbarlinie gestört sind. Ein Fragezeichen innerhalb bzw. außerhalb der Intensitätsklammer bedeutet Unsicherheit bezüglich Existenz bzw. Zuordnung der Linie.

Dagegen scheint die Stellung des Substituenten X einen geringen Einfluß auf den Polarisationszustand auszuüben, denn die in der untersten Zeile der Tabelle 1 angegebenen  $\rho$ -Mittelwerte zeigen stärkere Unterschiede (mittlerer Fehler  $\sim 16,5\%$ ), als nach der aus den einzelnen Reihen ableitbaren Meßgenauigkeit zu erwarten wäre (im Durchschnitt  $\sim 6,7\%$  mittlerer Fehler des Reihenmittels).

Tabelle 2.  $\delta_\sigma$  der  $\text{CH}_3$ -Gruppe.

Toluol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3: \delta_\sigma(\text{CH}_3) = 1445 (1/2); e = 0,84$								
x	X · $\text{C}_6\text{H}_4$ · $\text{CH}_3$				X · $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$			
	1,2-ortho		1,3-meta		1,4-para		1, 3, 5	
$\text{NH}_2^{**}$	1435 (1)	0,72	—	—	1452 ( $1/2$ )	dp	1440 (0)	dp
$\text{OH}^{**}$	1440 (2b)	dp	1435 ( $1/2$ )	dp	1450 (0)	0,92	1438 (0)	dp
$\text{F}^{**}$	1440 (2)	0,86	1435 (00)	—	1453 (0)	0,78	n. b.	
$\text{CH}_3^{**}$	1446 (3b)	0,80	1449 ( $1/2$ )	0,79	1444 ( $1/2$ )	0,81	1438 (2b)	0,96
$\text{Cl}^{**}$	1441 (0)	—	—	—	1454 ( $1/2$ )	0,81	1436 (00)	dp
$\text{Br}^{**}$	1456 (0b)	0,78	1452 (00)	—	1440 (0)	0,80	1443 ( $1/2$ )	0,71
$\text{J}^{**}$	1451 (0)	dp	1446 (00)	—	1436 (00?)	—	1452 (00)	dp
Mittel	1444 (s)	0,79	1443 (s)	0,79	1447 (s)	0,82	1441 (s)	0,83

Die analoge Zusammenstellung für  $\delta_\sigma$  enthält Tabelle 2; da es sich dabei um meist schwache und diffuse Linien handelt, ist die Meßgenauigkeit sowohl für Frequenz- als auch für  $\rho$ -Werte merklich geringer. Aufhebung der Entartung scheint nicht einzutreten.

Das Valenzfrequenzspektrum (Tabelle 3) besteht statt aus nur zwei Linien ( $\nu_\pi, \nu_\sigma$ ) aus deren fünf; offenbar macht sich der Oberton  $2 \delta_\pi$ , die *Fermi*-Resonanz von  $2 \delta_\sigma$  mit  $\nu_\pi$  sowie Aufhebung der zweifachen Entartung von  $\nu_\sigma$  bemerkbar.

Was die Schwingungen der Gruppe b anbelangt, so wird man die Frage nach der Rotation und damit nach Behinderung oder Freiheit der Drehbarkeit um die Achse  $C_{ar} - C_{at}$  derzeit wohl offen lassen müssen; im Schwingungsspektrum gibt es keinen auch nur einigermaßen gesicherten diesbezüglichen Hinweis. — Die Knickschwingungen, deren Frequenzwert entsprechend den an Methylderivaten  $\text{X} \cdot \text{CH}_3$  gewonnenen Erfahrungen im Bereich zwischen  $800$  und  $1100 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten sind, sind gleichfalls nicht sicher festzulegen: in Tabelle 4 sind Frequenzen zusammengestellt, die anderweitig nicht oder nur gezwungen zugeordnet werden können, in den methylierten Benzolen einigermaßen regelmäßig auftreten und in anderen Derivaten meist fehlen, die somit den Knickschwingungen zugeordnet werden *könnten*. Doch ist diese Auslegung schon wegen des Polarisationszustandes recht problematisch.

Tabelle 3. Das  $\nu$ -Spektrum der  $\text{CH}_3$ -Gruppe.

Toluol X = H	$2\delta_\pi$	$2\delta_\sigma + \nu_\pi$		$\nu_\sigma$		
	2731 ( $1/2$ )	2870 (2 b) p	2920 (5 b) p	2979 (3)	3034 (4 b)	
$1,2\text{-X.}$ $\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$	X = OH**	—	—	2920 (7)	2989 (1)	—
	F**	—	2868 (1)	2926 (6 b)	—	—
	CH <sub>3</sub> **	2732 (1)	2870 (2)	2916 (6) p	2940 (2 b)	3020 (3)
	Cl**	—	2861 (00)	2925 (5)	2955 ( $1/2$ )	3020 (1)
	Br**	—	2870 (00)	2925 (1 b) p	—	—
$1,3\text{-X.}$ $\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$	X = OH**	2740 ( $1/2$ )	2853 (1?)	2922 (7 b)	—	—
	F**	2737 (0?)	2872 (1)	2925 (6 b) p	2961 (0)	—
	CH <sub>3</sub> **	2732 (1)	2861 (4)	2918 (8 b) p	—	3015 (2b) 0,55
	Cl**	—	2864 (2)	2922 (7 b) 0,22	—	3031 (4)
	Br**	—	2865 (00)	2919 (1 b) p	—	—
	J*	—	2870 (0)	2918 (0) p	2998 (0)	—
$1,4\text{-X.}$ $\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$	X = NH <sub>2</sub> **	—	2863 (4)	2920 (5) 0,32	2972 (3)	3018 (3) p
	OH**	2734 ( $1/2$ )	2865 (3)	2922 (5 b) p	—	3012 (5) p
	F**	—	2866 (0)	2926 (1) p	—	—
	CH <sub>3</sub> **	2732 (2)	2861 (3 b)	2919 (7 b) 0,18	—	3008 (4) p
	Cl**	2736 (1)	2873 ( $1/2$ )	2922 (6) 0,23	—	3027 (3)
	Br**	2733 ( $1/2$ )	2874 ( $1/2$ )	2920 (4) 0,16	—	3024 (3)
	J*	—	—	2920 (2)	—	—
$1,3,5\text{-X.}$ $\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	X = NH <sub>2</sub> **	—	2860 (1)	2917 (5 b)	—	3020 (3)
	OH**	—	—	2919 (5 b)	—	3019 (1)
	CH <sub>3</sub> **	2727 (2)	2863 (5) p	2915 (10b) 0,22	2945 (2 b)	3010 (4, dopp.)
	Cl**	2729 (0)	2868 (1)	2916 (4 b)	2955 (3)	3020 (3b)
	Br**	—	2861 (00)	2915 (1)	—	3003 (0)
	J**	—	2866 (0)	2916 (1) 0,36	—	—
Mittel	2733 (s)	2865 (ms) p	2920 (st) 0,24	2962 (ms)	3020 (m) p	

Tabelle 4. Knickschwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe?

x	Toluol: 977 ( $1/2$ ); 1085 (0)					
	X · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub>			X · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
	1,2-ortho	1,3-meta	1,3(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — 5 X	1,3(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — 2 X	1,2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — 3 X	
NH <sub>2</sub>	982 (2) 0,20; 1085 ( $1/2$ ) dp?	verdeckt	1043 (0) p	988 (4)	987 (3)	
OH	986 (1) ; 1082 (1)	verdeckt	1042 (1)	984 (2)	—	
F	985 (4) 0,50; 1072 (2)	verdeckt	n. b.	n. b.	n. b.	
CH <sub>3</sub>	985 (3) p ; verdeckt	1034 (2) 0,24	1035 (3) 0,17	990 (2)	990 (2)	
Cl	989 (1?) ; 1056 ( $1/2$ )	1046 ( $1/2$ )	1033 (2) p	988 (3b)	n. b.	
Br	997 (0) ; 1031 (5) 0,20	1029 (2) p	1033 (2) 0,20	986 (3)	n. b.	
J	990 (1) p ; 1014 (3) 0,15	1009 (4)	1029 ( $1/2$ )	999 (3)	996 (3)	

Zusammenfassend ergibt sich somit für die den Kern substituierende Methylgruppe als Eigenspektrum:  $\delta_\pi \sim 1378$  (m, 0,54);  $\delta_\sigma \sim 1445$  (s, dp);

$2 \delta_{\pi} \sim 2733$  (s);  $2 \delta_{\sigma} + \nu_{\pi} \sim 2865$  (ms, p) + 2920 (st, 0,24);  $\nu_{\sigma} \sim 2962$  (ms) + 3020 (m, p). — Die Frage nach den Frequenzen von Rotation und Knickschwingungen bleibt offen.

## 2. Die Eigenfrequenzen des Benzolsubstituenten $\text{OCH}_3$ .

Abgesehen von den wiederum vom Kettenspektrum nicht abtrennbaren drei Schwingungen der Bindung  $\text{C}_{ar}-\text{O}$  steuert der Substituent  $\text{OCH}_3$  zwölf Eigenschwingungen bei; und zwar a) drei Schwingungen der Kette  $\text{O}-\text{C}_{ar}$ , b) zwei Knickschwingungen und eine Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppe sowie c) sechs „innere,, CH-Schwingungen.

In Tabelle 5 sind die für die Zuordnung zur Methoxygruppe in Frage kommenden Ramanlinien zusammengestellt; ihre Deutung als  $\omega$  ( $\text{C} \cdot \text{O}$ ),  $\delta_{\pi}$ ,  $\delta_{\sigma}$ ,  $2 \delta_{\sigma} + \nu_{\pi}$ ,  $\nu_{\sigma}$  wurde schon an anderer Stelle angegeben und dürfte kaum auf Widerspruch stoßen, wenn auch die  $\varrho$ -Werte von  $\nu_{\sigma}$  eine gewisse Schwierigkeit bilden. Neu ist die Linie bei 1182, die wegen ihrer Nachbarschaft mit CH- und Kettenfrequenzen des Kernes schwieriger zu erfassen ist; vermutlich ist sie der ebenen Knickschwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zuzuschreiben.

Somit sind von den 12 Eigenschwingungen 8 lokalisiert, so daß, wenn von der Rotation abgesehen wird, noch drei zu vergeben sind, nämlich die Kettenschwingungen  $\Gamma$  ( $\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}$ ) und  $\Delta$  ( $\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}$ ) sowie eine Knickschwingung. Erstere sind im tiefen Frequenzbereich zu erwarten, wo auch in der Tat ab und zu überschüssige Linien beobachtet werden; z. B. in Anisol bei 555 (dp), in den ortho-substituierten Anisolen bei 570 (dp). Eine endgültige Stellungnahme erscheint jedoch derzeit noch gewagt.

## 3. Die Deformationsfrequenzen $\gamma_i$ und $\delta_i$ der aromatischen Methin-Gruppe CH.

In den Tabellen 6a (für  $\gamma_i$ ) und 6b (für  $\delta_i$ ) sind die gewonnenen Aussagen über die Lage der CH-Deformationsfrequenzen zusammengefaßt. Am Kopf der Tabellen sind für den Stammkörper Benzol die CH-Schwingungsformen und ihre Bezeichnung nach *E. B. Wilson* sowie die hier verwendete Bezeichnung ( $\gamma_1 \dots \gamma_6$ ,  $\delta_1 \dots \delta_6$ ) und die mutmaßliche (eckige Klammer) oder gesicherte Frequenzhöhe angegeben. In den sieben unteren Zeilen ist angeführt, welche dieser Frequenzen im Derivatspektrum infolge Verwandlung in Kettenschwingungen ( $\rightarrow \Gamma$ ,  $\rightarrow \omega$ ) fehlen sollen (vgl. dazu Abschnitt 4) und in welchem Frequenzbereich die verbleibenden CH-Schwingungen im bearbeiteten Versuchsmaterial beobachtet wurden. Die Belege hierfür sind den nachfolgenden Tabellen 7 bis 11 zu entnehmen, die aus Gründen der Raumersparnis allerdings nur ausgewählte Beispiele anführen; sie enthalten in der obersten Zeile die jeweiligen für symmetrische Substitution, d. i. für gleichartige Sub-

Tabelle 5. Das Raman-Spektrum der Methoxy-Gruppe OCH<sub>3</sub>

	$\omega$ (C. O)	Knick	$\delta_\pi$
Anisol X = H	1039 (6) 0,13	1180 (4) p	1296 (4, dopp.) 0,18
1,2-ortho	X = NH <sub>2</sub> **	1025 (3)	1188 (1) p
	OH **	1024 (3)	1171 (3) p
	OCH <sub>3</sub> **	1028 (2)	1183 (2)
	CH <sub>3</sub> **	1031 (1)	1196 (2) 0,58
	Cl **	1025 (1)	1183 (4)
	Br **	1022 ( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	1180 (2) p
	J *	verd.	1179 (3) p
1,3-meta	X = NH <sub>2</sub>	1028 (0)	—
	OH	—	—
	OCH <sub>3</sub> **	1034 (2) 0,67	1182 (2) 0,45
	CH <sub>3</sub> **	1041 (0)	1175 (4) 0,46
	J	—	—
1,4-para	X = NH <sub>2</sub> *	1037 (0)	verd.
	OH **	1040 (0)	1182 (6) p
	OCH <sub>3</sub> **	1026 ( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ) 0,26	1174 (5) p
	F **	1034 ( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	1180 (3) 0,26
	CH <sub>3</sub> **	1039 (1) 0,45	verd.
	Cl **	1034 (1) 0,26	1181 (4) p
	Br **	1030 (3) p	1179 (2) p
	J *	1032 ( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	verd.
Tri-methoxy	1,2,3	1024 (4)	1185 (5)
	1,2,4	1022 (3)	1184 (3)
	1,3,5	1035 (3)	1192 (1 b)
Mittel	1030 (ms) p	1182 (m) p	1294 (m) p

stituenten (oberes Feld der Tabellen), gültigen Auswahlregeln. Diese ändern sich bei ungleichen Substituenten und Symmetrierniedrigung zwar in bekannter Weise derart, daß entartete Schwingungen aufspalten, verbotene aktiv, depolarisierte ebene Schwingungen polarisiert werden, doch ist dies im allgemeinen, wie die Erfahrung zeigt, von nur geringer praktischer Auswirkung. — Die Aussagen von Tabelle 6 werden im folgenden punktweise besprochen.

a)  $\gamma_6$  (in Benzol nach *Wilson* Schwingungsform 11; Klasse A<sub>2u</sub>) ist nur in Benzol selbst, und zwar nur in Absorption (Frequenzwert in runden Klammern) beobachtbar. Bei Substitution ist in allen Fällen Umwandlung in eine Kettenschwingung (Zeichen:  $\gamma_6 \rightarrow I'$ ) zu erwarten.

b)  $\gamma_{4,5}$  (17 a, b; E<sub>u</sub><sup>+</sup>) ist in Benzol unbeobachtbar ( $\nu_{1a}$ ; mutmaßlicher Frequenzwert in eckiger Klammer). Im Monoderivat werden um 690 schwache Raman- und starke Absorptionslinien gefunden; optisch aktiv in C<sub>2v</sub> sind nur  $\gamma_1, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_6$ ; da  $\gamma_6$  nach tiefen Bereichen (I') gerückt sein muß und  $\gamma_1, \gamma_3$  anderweitig festgelegt sind, kann es sich nur um  $\gamma_4$

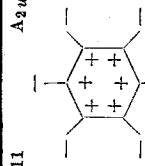
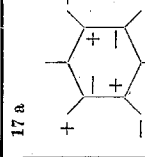
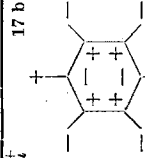
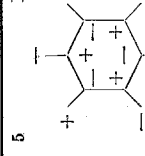
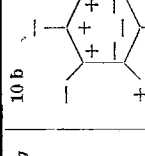
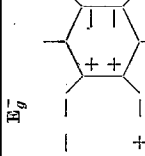
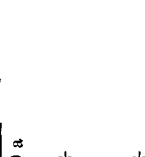
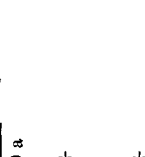
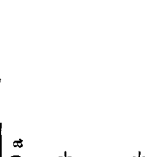
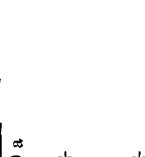
in Anisol und seinen Abkömmlingen  $X \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ .

$\delta_\sigma$		$2\delta_\sigma + \nu_\pi$		$\nu_\sigma$	
1441 (2) + 1454 (3)	0,89	2836 (7) p	2940 (4) p	3006 (1)	0,64
1458 ( $1/2$ )	0,57	—	—	—	—
1451 (4 b)	0,97	2843 (3)	2932 (1 b)	3023 (2)	—
1440 (1) + 1454 (5 b)	verd.	2834 (6)	2938 (3, dopp.)	3002 (7 b)	—
1436 ( $1/2$ ) + 1463 ( $1/2$ )	0,94	2834 ( $1/2$ )	?	?	—
1451 (1)	—	2831 (2)	2945 (2)	3004 ( $1/2$ )	—
1449 (1)	—	2839 (2)	2928 (1 ?)	3014 (1)	—
1448 ( $1/2$ )	—	—	—	—	—
1445 (0)	—	—	—	—	—
1435 ( $1/2$ ) + 1456 (3 b)	0,69	2836 (3) 0,24	2940 (2) 0,58	3006 (2 b) 0,53	—
verd.	—	2833 (3)	?	—	—
1447 (0)	—	—	—	—	—
1454 (0)	0,95	2835 (0) 0,36	2944 (0) 0,35	3011 (0) 0,46	—
1450 ( $1/2$ )	0,94	2837 (2) 0,25	2948 (0)	3009 (0) 0,54	—
1454 (3)	0,80	2833 (2) 0,22	2936 (3 b)	3001 ( $1/2$ ) 0,31	—
1453 (2)	0,72	2834 ( $1/2$ ) 0,25	2953 (0) p	3010 (0) 0,56	—
verd.	—	2832 (5) p	?	?	—
1440 (3) + 1458 (3)	0,66	2836 (5) 0,25	2937 (2) 0,36	3010 (1) 0,63	—
1438 (3) + 1452 (3)	0,71	2837 (2) 0,25	2935 (3) 0,32	—	—
1448 (0)	0,75	2833 (0) p	2936 (0) p	3003 (0) p	—
1455 (5)	—	2839 (5)	2938 (10 b)	3005 (7)	—
1452 (5)	—	2837 (5)	—	3001 (5)	—
1447 (4)	—	—	2936 (1)	3008 (1)	—
1450 (m)	dp	2835 (m) p	2939 (s) p	3008 (s) p!	—

handeln. In den ortho- und meta-Derivaten, in denen die Komponente  $\gamma_5$  verschwinden sollte, werden für  $\gamma_4$  manchmal schwache Linien um 700 beobachtet, doch ist der Befund nicht sehr überzeugend. In den para-Spektren (Tabelle 10) dagegen wurde erstens eine Absorptionsstelle bei  $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$  gemessen, die als  $\gamma$ -Frequenz gedeutet offenbar  $\gamma_4$  zugeordnet werden muß, da  $\gamma_1$  ia ist, und zweitens eine Linie bei  $\sim 700$  im Ramanspektrum beobachtet, die, wenngleich sie manchmal auch bei symmetrischer Substitution auftritt, kaum anders als durch  $\gamma_5$  gedeutet werden kann. — In den dreifach substituierten Benzolen entstehen Kettenschwingungen aus  $\gamma_4$  und  $\gamma_5$ ; es sollte in deren Spektren das Gebiet unter  $700 \text{ cm}^{-1}$  frei sein von zusätzlichen Linien, was auch, soweit ein negativer Befund Beweiskraft hat, durch den Versuch bestätigt wird.

c)  $\gamma_1$  (5;  $B_{2g}$ ; in Benzol unbeobachtbar). Im Mono-, Ortho- und Meta-Derivat wurden deutliche Linienfolgen im Bereich 710 bis  $780 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet; ihre Intensität ist meist gering, die  $\rho$ -Messung unsicher. In den Triderivaten ist der Befund wenig überzeugend; speziell bei

Tabelle 6a. Die nicht-ebenen Deformationsfrequenzen der Methin-Gruppen.

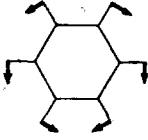
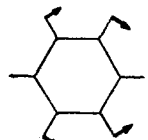
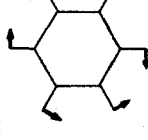
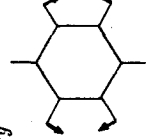
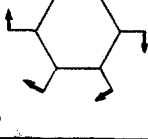
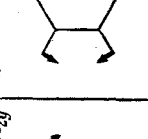
	11	A <sub>2u</sub>	17 a	E <sub>u</sub> <sup>+</sup>	17 b	5	B <sub>2g</sub>	10 b	E <sub>g</sub> <sup>-</sup>	10 a
Benzol										
		$\frac{7}{6}$ (671)		$\frac{7}{5} = \frac{7}{4}$ [690]			$\frac{7}{4}$ [780]		$\frac{7}{3} = \frac{7}{2}$ 850	
mono-substituiert	$\rightarrow \Gamma$			670—700 (s, dp)		730—760 (s, dp?)		820—850 (s, dp)		
1,2-ortho.....	$\rightarrow \Gamma$		$\rightarrow \Gamma$	698—712 (ss)		728—755 (ss)		830—860 (s, dp)		
1,3-meta.....	$\rightarrow \Gamma$		$\rightarrow \Gamma$	$\sim 730?$ (s)		760—780 (s)		838—868 (s)		
1,4-para.....	$\rightarrow \Gamma$		680—706 (s, dp)	720—760 (s, dp)		$\rightarrow \Gamma$		810—846 (s)		
1,3,5-symm. ....	$\rightarrow \Gamma$		$\rightarrow \Gamma$	$\rightarrow \Gamma$		712—752 (ss)		$\sim 835$ (s, dp)		
1,2,3-vicinal....	$\rightarrow \Gamma$		$\rightarrow \Gamma$	$\rightarrow \Gamma$		?		882—888 (?) (s)		
1,3,4-asymm. ....	$\rightarrow \Gamma$		$\rightarrow \Gamma$	$\rightarrow \Gamma$		780—810 (ss)		$\sim 860$ (?) (s)		

disubstituiert

trisubstituiert



Tabelle 6b. Die ebenen Deformationsfrequenzen der Methin-Gruppen.

	10b	$E_u^-$	10a	9a	$E_g^+$	9b	3	$A_{2g}$	15	$B_{2u}$
Benzol		$\delta_6 = \delta_5$ (1037)			$\delta_4 = \delta_3$ 1176			$\delta_1$ 1320		$\delta_2$ 1400
mono-substituiert	$\rightarrow \omega$	1015—1035 (st, p)	1152—1162 (m, dp)	1166—1186 (m, p)	1310—1340 (s)	1360—1390 (s)				
1,2-ortho . . . . .	$\rightarrow \omega$	$\rightarrow \omega$	1144—1162 (m, dp)	1100—1140 (s, p?)	1260—1300 (s, dp)	1372—1394 (s)				
1,3-meta . . . . .	$\rightarrow \omega$	$\rightarrow \omega$	1142—1172 (m, dp)	1055—1094 (m, p)	1246—1268 (s)	1368—1410 (ss)				
1,4-para . . . . .	$\rightarrow \omega$	975—1090 (s)	$\rightarrow \omega$	1150—1180 (m, p)	1248—1308 (s)	1370—1404 (ss)				
1,3,5-symm. . . . .	$\rightarrow \omega$	$\rightarrow \omega$	1150—1160 (s, dp)	1108—1112 (m, p)	$\rightarrow \omega$	?				
1,2,3-vicinal . . . . .	$\rightarrow \omega$	$\rightarrow \omega$	$\rightarrow \omega$	$\sim 1106$ (m)	1150—1164f (m)	?				
1,3,4-asymm. . . . .	$\rightarrow \omega$	$\rightarrow \omega$	$\rightarrow \omega$	1080—1158 (m)	1238—1300 (s)	1340—1400 (ss)				

disubstituiert

trisubstituiert

Tabelle 7. CH-Deformationsfrequenzen

Nr.	X		$\gamma_4 (B_2) + \gamma_5 (A_2)$ dp, a; dp, ia	$\gamma_1 (B_2)$ dp, a	$\gamma_3 (B_2) + \gamma_2 (A_2)$ dp, a; dp, ia
1	NH <sub>2</sub>	**	(690) (m)	758 (5) 0,65	833 (5)
2	OH	**	(690) (st)	756 (2) 0,60	829 (3 b)
3	OCH <sub>3</sub>	**	?	758 (3)	821 (2) 0,82
4	CH <sub>3</sub>	**	(690) (m)	730 (1)	843 (1) 0,89
5	CH <sub>2</sub> · NH <sub>2</sub>	**	696 (00?)	750 (1) p?	846 (1) dp?
6	CH <sub>2</sub> · OH	**	—	750 (3) 0,69	847 (3)
7	CH <sub>2</sub> · OCH <sub>3</sub>	**	676 (1)	748 (2) dp?	848 (1)
8	CH <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub>	**	673 (1)	751 (1)	844 (1) dp?
9	CH <sub>2</sub> · SH	**	702 (3)	762 (3) 0,49	844 (2) dp
10	CH <sub>2</sub> · Cl	**	700 (4)	766 (7) 0,61	—
11	CH <sub>2</sub> · Br	**	696 (1) dp?	757 (6) 0,88	840 (1)
12	CH <sub>2</sub> · CN	**	—	744 (2) 0,52	849 (1/2) dp?
13	CO · H	**	—	744 (1/2) dp	852 (0?)
14	CO · CH <sub>3</sub>	**	695 (1/2)	762 (2 b)	849 (1)
15	CO · F	**	—	verd.	849 (1)
16	CO · Cl	**	verd.	775 (2) dp?	845 (1/2)
17	CO · Br	**	—	771 (2) dp	845 (1 b) dp?
18	CO · OCH <sub>3</sub>	**	—	—	853 (0) dp
19	CN	**	—	[754 (6)]	850 (1/2)
20	NO <sub>2</sub>	**	678 (1) dp?	?	verd.
21	F	**	(680) (st)	759 (4) 0,54	831 (2)
22	SH	**	—	734 (1)	836 (1/2)
23	Cl	**	(680) (m)	741 (1 b)	832 (2)
24	Br	**	(680) (m)	737 (1) 1,15	832 (1/2) 0,60
25	J	**	(680) (m)	731 (1)	838 (1 b)

1,3,5-Substitution ist  $\gamma_1$  nur optisch aktiv und es muß in diesem Zusammenhang darauf verwiesen werden, daß eine kräftige Absorptionsstelle im Bereich 640 bis 680 noch keine Deutung gefunden hat.

d)  $\gamma_{2,3}$  (10 ab;  $E_g^-$ ; die einzige im Benzolspektrum Raman-aktive  $\gamma$ -Schwingung). Ihr Auftreten in den Derivatspektren ist bei Mono-Substitution ganz, bei ortho ziemlich, bei meta wenig gesichert. Bei para-Substitution tritt im betreffenden Frequenzintervall zwar regelmäßig eine als Kettenschwingung nicht unterzubringende Linie auf, die jedoch unerwartet kräftig und überdies deutlich polarisiert ist. Da sie aber meist vergesellschaftet mit einer hochintensiven, sehr benachbarten Kettenschwingung vorkommt, so mag hierin die derzeit noch unverstandene Ursache für diese Anomalie liegen. Auch in den Tri-derivaten ist der Befund wenig überzeugend. Die zu erwartende Aufspaltung der Entartung wird im allgemeinen nicht gefunden.

e)  $\delta_{5,6}$  (10 a, b;  $E_{2u}^-$ ; in Benzol nur in Absorption beobachtbar). Die eine Komponente ( $\delta_6$ ) soll nach den Forderungen des spektralen Überganges stets, die andere bei ortho-, meta- und tri-Substitution in Kettenschwingungen übergehen ( $\delta_6 \rightarrow \omega$ ), im para-Spektrum überdies Raman-

in Monoderivaten  $X \cdot C_6H_5$ .

$\delta_5 (A_1)$ p, a	$\delta_4 (B_1) + \delta_3 (A_1)$ dp, a; p, a	$\delta_1 (B_1)$ dp, a	$\delta_2 (B_2)$ dp, a
1027 (10) 0,08	1154 (5) + 1171 (3) 0,82	1340 ( $1/2$ )	1389 ( $1/2$ )
1026 (7) pp	1152 (3) + 1167 (4) 0,64	1332 (00?)	1381 (00?)
1021 (6) p	1154 (5) 0,87, 1173 (6) 0,38	1339 ( $1/2$ )	1384 ( $1/2$ )
1030 (8) pp	1155 (2) + 1177 (1) 0,64	1321 (00)	verd.
1028 (6) 0,16	1157 (5) + 1179 (2) 0,61	1343 (0?)	1390 ( $1/2$ ) 0,81
1029 (6) p	1156 (5) dp, 1176 (4) p	—	—
1028 (7) 0,34	1157 (2) + 1176 (4) 0,68	1314 (1)	1384 ( $1/2$ ) 0,67
1030 (7) 0,16	1157 (4) + 1180 (2) 0,71	1329 (1 b) 0,59	—
1030 (7) 0,13	1156 (6) 0,71, 1182 (3) p	—	—
1030 (7) 0,12	1159 (6) + 1182 (3) 0,71	—	1382 (0)
1029 (7) p	1157 (5) + 1180 (4) 0,58	1334 (0)	—
1031 (8) 0,10	1157 (4) + 1187 (4) 0,83	[1296 (0?)]	—
1022 (3) p	1160 (3 b) + 1166 (4b) 0,36	1311 (00) dp?	1389 (1 b) p?
1024 (8) p	1158 (3) + 1178 (2) 0,52	1314 ( $1/2$ ?)	[1361 (0)]
1035 (1)	1163 (6) 0,59, 1181 (6) 0,40	1320 ( $1/2$ )	1385 (0)
1026 (5) p	1162 (5) + 1173 (6b) 0,24	1315 ( $1/2$ )	—
1025 (4) p	1162 (2) verd.	1314 (0) dp?	1384 (0)
1027 (3) p	1159 (3) dp + 1177 (1)p 0,74	1314 (2) 0,49	—
1028 (6) pp	1163 (6) + 1179 (8) p	1337 (0)	—
1021 (5)	1161 (4) + 1172 (3) 0,66	verd.	1380 (2) dp?
1024 (8) pp	1157 (10) 0,65	1301 ( $1/2$ ?)	1370 ( $1/2$ )
1025 (6) pp	1154 (5) + 1180 (3) 0,78	1327 ( $1/2$ )	1376 (1)
1024 (12) pp	1157 (3) + 1174 (1b) 0,50	1322 ( $1/2$ )	1372 (0)
1020 (10) pp	1158 (4) + 1176 (3) 0,59	1319 ( $1/2$ )	1365 ( $1/2$ )
1017 (8) pp	1156 (3) + 1175 (3) 0,63	1318 (1)	1361 ( $1/2$ )

inaktiv sein. In der Tat wird nur im Spektrum der mono-Derivate eine kräftige und erwartungsgemäß polarisierte Linie im Gebiet 1015 bis 1035 als Begleiter der bekannten Kettenfrequenz  $\sim 1000$  beobachtet. Das symmetrische para-Derivat weist an dieser Stelle starke Absorption auf, das unsymmetrische schwache und insofern ungesicherte Streulinien, als geringe Beimengungen von ortho (starke Linien bei 1000 und 1020) oder auch meta (1000) Anlaß zu Täuschungen geben könnten.

f)  $\delta_{3,4}$  (9 a, b;  $E_g^+$ ; die einzige im Benzolpektrum Raman-aktive  $\delta$ -Schwingung). Diese Linie sollte mit einer oder mit beiden Komponenten in allen hier herangezogenen Derivatspektren auftreten und wurde in der Tat auch stets beobachtet, und zwar immer als Doppellinie, wenn Aufspaltung der Entartung zu erwarten ist. In den symmetrisch substituierten 1,3,5-Benzolen ist deutliche X-Abhängigkeit festzustellen mit Frequenzvariation von 1060 bis 1160 (vielleicht sogar bis 1230). In allen Fällen wird die charakteristische Beobachtung gemacht, daß die depolarisierte Komponente  $\delta_4$ , sofern sie nicht in eine Kettenschwingung übergeht, stets im gleichen Frequenzgebiet (um 1150) liegt, während die polarisierte Komponente  $\delta_3$  bei mono und para höhere, bei den anderen

Tabelle 8. CH-Deformationsfrequenzen in ortho-Derivaten X · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · Y.

	X	Y	$\nu_4(B_2)$ dp, a	$\nu_1(A_2)$ dp, la	$\nu_2(B_2); \nu_3(A_2)$ dp, a; dp, la	$\nu_3(A_1)$ P, a	$\delta_4(B_1)$ dp, a	$\delta_1(B_1)$ dp, a	$\delta_2(A_1)$ P, a
1	OH	OH	—	verd.	852 (0)	1099 (1/2)	1144 (3)	verd.	—
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	702 (0)	—	862 (1/2)	1121 (1/2)	1157 (2)	1289 (1/2)	verd.
3	Cl	Cl	—	749 (0)?	853 (00)	verd.	1158 (3)	1273 (4)	1390 (0)
4	Br	Br	—	746 (1/2)	854 (0)	verd.	1158 (4)	1268 (5)	1373 (1) p
5	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	711 (1/2)	verd.	verd.	1102 (0?)	1156 (4)	1301 (1/2)	verd.
6	CH <sub>3</sub>	OH	710 (1)	verd.	verd.	1108 (1/2) p?	1154 (3)	1290 (0)	verd.
7	CH <sub>3</sub>	F	703 (0)	verd.	849 (1)?	1110 (3)	1155 (6b)	1278 (3)	verd.
8	CH <sub>3</sub>	Cl	—	745 (1?)	856 (00?) dp?	1129 (1/2) dp?	1158 (3)	1279 (1/2)	verd.
9	CH <sub>3</sub>	Br	—	—	853 (0) dp?	1135 (00)	1158 (4)	1276 (2)	verd.
10	CH <sub>3</sub>	J	—	748 (1) dp?	855 (1/2) dp?	—	1159 (3)	1275 (1)	verd.
11	OCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	—	731 (0)	verd.?	—	1158 (3)	verd.	—
12	OCH <sub>3</sub>	OH	—	728 (1)	verd.?	—	1154 (7) dp	verd.	—
13	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	—	730 (2)	—	—	1162 (6)	verd.	—
14	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	verd.	842 (1)	1118 (00)?	1158 (4)	verd.	—
15	OCH <sub>3</sub>	Cl	712 (1)	753 (1b) 0,75	844 (0)	1133 (1) 0,53	1162 (6)	1274 (2)	—
16	OCH <sub>3</sub>	Br	—	749 (0) dp?	840 (0)	1124 (0)	1161 (4)	1273 (1)	—
17	OCH <sub>3</sub>	J	—	748 (2) dp?	831 (0)	—	1159 (4)	—	—
18	Cl	NH <sub>2</sub>	708 (1/2)	747 (1b) dp	verd.?	1140 (2) dp?	1156 (3)	1305 (4b) p!	1381 (00)
19	Cl	OH	706 (1/2)	747 (1/2)	verd.?	1125 (3) p	1154 (3)	1290 (3b) p	1376 (0)
20	Cl	F	698 (1)	755 (1)	850 (1/2)	1126 (6) 0,49	1157 (5)	1264 (6) p	1394 (1)
21	Cl	Br	—	755 (1)	841 (0b)	verd.	1158 (3)	1269 (3)	1377 (1/2)
22	Cl	J	—	742 (0)	—	verd.	1156 (4)	1261 (4)	1372 (1/2)
23	Br	NH <sub>2</sub>	—	742 (1/2)	verd.	—	1154 (2b)	1303 (3)	—
24	Br	OH	702 (0?)	750 (1/2)	verd.	1116 (1/2) p	1155 (3)	1291 (2) p	—

Tabelle 9. CH-Deformationsfrequenzen in meta-Derivaten  $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ .

X	Y	$\nu_4(B_2)$ dp, a	$\nu_1(B_2)$ dp, a	$\nu_2(A_2); \nu_3(B_2)$ dp, ia; dp, a	$\nu_3(A_1)$ p, a	$\delta_1(B_1)$ dp, a	$\delta_2(B_1)$ dp, a
1	[NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ]	—	—	—	1065 (1/2)	1172 (00)	—
2	OH	724 (1/2)	—	—	1078 (2)	1143 (1)	—
3	F	720 (00)	772 (1/2) dp?	—	1067 (4) 0,64	1254 (1)	1348 (00)?
4	CH <sub>3</sub>	verd.	768 (1) dp?	—	1094 (1) 0,68	1264 (3)	verd.
5	Cl	705 (00)	776 (1/2)	—	1066 (3) dopp.	1259 (1/2)	1410 (0)
6	Br	730 (0)?	—	—	1055 (3)	1246 (0)	1394 (0)
7	CH <sub>3</sub>	—	772 (1/2)	852 (0b)	1072 (00)	1165 (1/2)	verd.
8	OH	verd.	780 (1b)	854 (1/2)	1086 (4b) 0,42	1161 (2b) 0,81	verd.
9	CH <sub>3</sub>	verd.	780 (1/2)	—	1090 (1d) 0,52	1259 (3)	1404 (0)?
10	CH <sub>3</sub>	—	772 (00)	verd.	1079 (3) 0,18	1268 (0)	1416 (0)?
11	CH <sub>3</sub>	—	772 (1)	864 (00)	1071 (5) 0,20	1267 (1/2)	1409 (0)?
12	CH <sub>3</sub>	—	768 (00)	—	1062 (3) 0,31	1259 (1/2)	1410 (0)?
13	F	verd.	776 (0)	843 (00?)	1078 (3b) p	1264 (4)	verd.
14	Cl	—	779 (00)	—	1059 (4)	1263 (2)	—
15	Cl	—	771 (0)	—	1072 (3) 0,20	1266 (2) 0,25	1368 (0)?
16	Cl	—	769 (00)	—	1066 (3)	verd.	—
17	Cl	—	—	—	1061 (3)	1250 (0)	1397 (1/2)
18	Cl	—	773 (0)	—	1055 (3)	1259 (1)	1398 (1)
19	OCH <sub>3</sub>	—	760 (1/2)	838 (00)	1063 (0)	—	—
20	OCH <sub>3</sub>	—	—	—	1079 (0)	—	—
21	OCH <sub>3</sub>	—	766 (1) 0,67	847 (0)	1082 (2) 0,37	1268 (1)	1377 (0)
22	OCH <sub>3</sub>	—	—	—	1062 (1/2)	—	—

Tabelle 10. CH-Deformationsfrequenzen in para-Derivaten X · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Y.

Nr.	X	Y	$\nu_5$ (A <sub>1g</sub> ) v, a	$\nu_4$ (B <sub>1u</sub> ) v, a	$\nu_3$ (B <sub>2g</sub> ); $\nu_3$ (B <sub>2g</sub> ) dp, la; dp, la	$\delta_5$ (B <sub>2u</sub> ) v, a	$\delta_3$ (A <sub>1g</sub> ) p, la	$\delta_1$ (B <sub>1g</sub> ) dp, la	$\delta_2$ (B <sub>3u</sub> ) v, a
1	[NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> ]	v	(740) m	verd.	(1090) ? s	1175 (2)	—	v
2	[OH	OH]	v	(750) m	836 (2)	(1080) ? st	1169 (3)	—	v
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	v	(720) s	809 (4)	(1030) ? st	1182 (4) p	1308 (2)	v
4	Cl	Cl	v	(720) s	811 (1/2)	(1010) st	1169 (5) 0,25	1291 (3) 0,55	v
5	Br	Br	v	(730) m	809 (00)	(1000) st	1172 (5)	1289 (1/2)	v
6	[J	J]	v	(740) s	—	(975) st	1179 (5)	—	v
7	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	698 (0)	740 (1) 0,60	817 (3b)   p	1014 (0)	1179 (6) 0,23	1292 (1 ?)	verd.
8	CH <sub>3</sub>	OH	702 (2) 0,87	742 (2)	823 (5)   0,15	1018 (1/2)	1172 (4) 0,34	1298 (1)	verd.
9	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	704 (2) 0,67	—	835 (4)	1011 (1/2)	verd.	verd.	
10	CH <sub>3</sub>	Cl	692 (1/2)	—	815 (2)   p	—	1175 (2)	1298 (2)	verd.
11	CH <sub>3</sub>	Br	702 (1/2)	—	815 (2)	1012 (2)	1176 (1) 0,36	1300 (1/2) 0,69	verd.
12	CH <sub>3</sub>	J	688 (00)	739 (00)	810 (1/2)	—	1180 (1) 0,20	1302 (0) 0,58	verd.
13	F	OH	696 (3)	—	835 (8)	—	1150 (4)	1284 (1/2)	—
14	F	OCH <sub>3</sub>	699 (2) 0,78	—	846 (3)	—	1152 (4)	verd.	verd.
15	F	CH <sub>3</sub>	693 (0) 0,63	733 (0)	824 (7)   p	1001 (00)	1157 (4) 0,38	1297 (1/2)	verd.
16	F	Cl	694 (1)	—	840 (2)	—	1154 (3)	—	1390 (0)
17	F	Br	687 (0)	—	830 (2)	1005 (1)	1154 (4)	—	1371 (00)
18	F	J	681 (00)	—	819 (2)	1004 (0)	1155 (3)	—	—
19	Cl	NH <sub>2</sub>	705 (00)	760 (0) ?	836 (6)	1002 (1)	1171 (2) 0,37	—	1332 (00)
20	Cl	OH	697 (1)	—	836 (4)	1008 (1)	1166 (3)	1284 (1/2)	—
21	Cl	OCH <sub>3</sub>	698 (4) 0,53	—	829 (1)   0,27	1006 (3) p	1168 (4) 0,18	verd.	1404 (1/2)
22	Cl	Br	698 (00)	—	820 (1/2)   p	—	1171 (5) 0,33	1299 (1/2) 0,56	1375 (0) 0,45
23	Br	NH <sub>2</sub>	—	—	827 (5)	1004 (1)	1172 (3)	—	1381 (00)
24	Br	OCH <sub>3</sub>	695 (1) 0,73	—	825 (1/2)	1000 (3)	1168 (6) 0,20	verd.	1385 (1) 0,38
25	J	NH <sub>2</sub>	—	—	verd.	1006 (1/2)	1184 (3b)	—	1400 (00)

Derivaten tiefere Werte annimmt und auch stärker X-empfindlich ist. Insbesondere ist in den para-Spektren die Frequenzvertiefung auffällig, die sich bei Substitution durch F einstellt; gleichzeitig bewirkt, wie ergänzend bemerkt sei, der Substituent F eine deutliche Erhöhung der CH-Valenzfrequenzen.

g)  $\delta_1$  ( $3; A_{2g}$ ; in Benzol unbeobachtbar). Abgesehen vom 1,3,5-Derivat, in welchem  $\delta_1$  in eine Kettenschwingung übergehen soll, finden sich fast in allen Derivatspektren im Frequenzgebiet zwischen 1240 und 1340 meist schwache, als Kettenfrequenzen nicht verwendbare Linien. Im 1,3,2-Derivat tritt jedoch eine Anomalie insofern ein, als  $\delta_1 \sim 1300$  erwartet, jedoch 1150 (dies würde also  $\delta_4$  entsprechen) beobachtet wird.

h)  $\delta_2$  ( $15; B_{1u}$ ; in Benzol unbeobachtbar). Die Aussagen über diese Frequenz sind am wenigsten überzeugend. Einerseits ist die Schwingung in para- und 1,3,5-Derivaten Raman-inaktiv bei symmetrischer Substitution, also wohl auch bei unsymmetrischer wenig intensiv zu erwarten. Andererseits weisen alle methylierten Benzole, die ja aus äußeren Gründen einen wesentlichen Bestandteil des zugrunde liegenden Beobachtungsmaterials bilden, eine  $\delta(\text{CH}_3)$ -Frequenz um 1378, also in dem hier in Betracht kommenden Frequenzgebiet auf. Endlich ist die Unterscheidung zwischen den mit benachbarten Werten zu erwartenden Frequenzen für  $\delta_2$  und  $\omega_5$  schwierig. Immerhin treten doch häufig genug schwache Linien zwischen 1370 und 1410  $\text{cm}^{-1}$  auf, daß man einige Berechtigung daraus ableiten kann, die in Benzol unbeobachtbare  $\delta_2$ -Linie an dieser Stelle zu suchen.

#### 4. Über die unbeobachtbaren CH-Deformationsfrequenzen des Benzols.

Auf Grund von Modellrechnungen, von Beobachtungen an deuteriertem Benzol in Verbindung mit der Produktregel, von Auftreten schwächster überzähliger Linien in flüssigem Benzol selbst und deren Zurückführung auf Durchbrechung der Auswahlregeln sowie von anderen in ihrer Begründbarkeit und Beweiskraft weniger durchsichtigen Überlegungen sind bereits zahlreiche Autoren zu Aussagen über die vermutliche Lage der unbeobachtbaren CH-Deformationsfrequenzen  $\gamma_{4,5}$ ,  $\gamma_1$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  gekommen (s. die Tabelle auf Seite 248).

Für die Richtigkeit dieser Annahmen wird häufig eine Stütze darin erblickt, daß sie imstande sind, die experimentell bestimmte thermodynamische Charakteristik des Benzols mehr oder weniger exakt wiederzugeben; doch ist dies wohl nur eine notwendige, nicht aber auch hinreichende Gewähr, da es in Hinblick auf die Zahl der zu erratenden Frequenzwerte — es sind dies, wenn Entartungen doppelt gezählt werden, nicht weniger als 11 von insgesamt 30 — und auf die insbesondere gegen-

Tabelle 11. CH-Deformationsfrequenzen in trisubstituierten Benzolen C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>XYZ.

Nr.	1 X	3 Y	5 Z	$\nu_1(A_2'')$ v, a	$\nu_{2,3}(E'')$ dp, ia	$\delta_{3,4}(E')$ dp, a	$\delta_2(A_2')$ v, ia
1	OH	OH	OH	v	—	1229 (1/2) ?	v
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	v	836 (0)	1160 (2)	v
3	Cl	Cl	Cl	v	—	1098 (2)	v
4	[Br	Br	Br]	v	—	1065 (1)	v
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	752 (0)	835 (0)	1158 (2)	verd.
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	—	—	1160 (2)	verd.
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	737 (00)	846 (0) ?	1163 (1)	verd.
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	—	—	1154 (0)	verd.
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	J	712 (0)	—	1151 (00)	verd.
	1 X	2 Y	3 Z	$\nu_1(B_2)$ dp, a	$\nu_2(A_2)$ dp, ia	$\delta_2(A_1)$ p, a	$\delta_2(B_2)$ dp, a
10	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	—	—	1151 (3 b)	verd.
11	CH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	—	887 (1) ?	1154 (2)	verd.
12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	888 (0) ?	1163 (1)	verd.
13	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	—	886 (1) ?	1160 (3)	verd.
14	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	—	884 (1) ?	1164 (3)	verd.
15	CH <sub>3</sub>	J	CH <sub>3</sub>	—	882 (0) ?	1163 (?)	verd.
	1 X	3 Y	4 Z	$\nu_1(A')$ dp, a	$\nu_2(A')$ dp, a	$\delta(A')$ p, a	
16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	verd.	—	1153 (1)	verd.
17	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	verd.	—	—	verd.
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	verd.	807 (1 b)	1150 (1)	verd.
19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	—	—	1142 (0)	verd.
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	770 (00)	868 (0)	1283 (1)	verd.
21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	J	—	800 (00)	1282 (1)	verd.
						1278 (1)	verd.



22	Cl	Cl	NH <sub>2</sub>	—	—	verd.	1146 (3)	1239 (3)	1398 (2)
23	Cl	Cl	OH	—	—	verd.	1138 (6)	1232 (2)	1398 (1)
24	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	—	—	verd.	1143 (3)	1251 (1)	verd.
25	Cl	Cl	Cl	—	—	—	1132 (3)	1243 (1)	—
26	Cl	Cl	Br	—	—	—	1142 (2)	1238 (0)	—
27	Cl	Cl	J	—	—	—	1140 (2)	1243 (1/2)	—
28	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	779 (1)	—	—	1301 (2) ?	verd.
21	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	—	—	1148 (1)	1285 (1)	verd.
30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	807 (1 b)	—	1150 (1)	—	verd.
31	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	808 (0)	—	—	1282 (1/2)	verd.
32	Br	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	—	—	—	1285 (1/2)	verd.
33	J	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	800 (1)	—	—	1269 (0)	verd.
34	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	—	—	—	1156 (4)	verd.	verd.
35	CH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	—	—	—	1157 (0)	verd.?	verd.
36	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	807 (1 b)	—	1150 (1)	—	verd.
37	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	verd.	—	verd.	—	1278 (1/2)	verd.
38	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	—	—	verd.	1150 (0)	1273 (1)	verd.
39	CH <sub>3</sub>	J	CH <sub>3</sub>	—	807 (0)	verd.	—	1267 (2)	verd.
40	Cl	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	—	—	—	1136 (2)	verd.	verd.
41	Cl	OH	CH <sub>3</sub>	—	—	—	—	verd.	verd.
42	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	808 (00)	—	—	1232 (1/2)	verd.
43	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	—	—	—	1143 (3)	1251 (1)	verd.
44	Cl	Br	CH <sub>3</sub>	—	—	—	1139 (2)	1260 (3)	verd.
45	Cl	J	CH <sub>3</sub>	—	—	—	1138 (3)	1257 (3)	verd.
46	Cl	NH <sub>2</sub>	Cl	—	—	—	1092 (5)	1298 (3) ?	—
47	Cl	OH	Cl	—	796 (0)	—	1081 (2)	1272 (1)	1383 (0)
48	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	—	—	—	1095 (6)	1269 (00)	verd.
49	Cl	Cl	Cl	verd.?	—	—	1098 (3)	1243 (1)	—
50	Cl	Br	Cl	verd.	—	—	1099 (7)	1252 (4)	1341 (2)
51	Cl	J	Cl	—	—	—	1095 (8 b)	1247 (6)	1357 (1 b) ?

über höheren Frequenzwerten geringe Empfindlichkeit der Berechnung mancherlei in *dieser* Hinsicht befriedigende Annahmen geben wird.

	$\nu_{1,5}$	$\nu_1$	$\delta_2$	$\delta_1$
<i>Kohlrausch</i> <sup>2</sup> .....	—	—	1094	1258
<i>Ingold</i> <sup>2</sup> .....	890	1000	1145	1240
<i>Lord-Andrews</i> <sup>2</sup> .....	1160	1520	1145	1190
<i>Langseth-Lord</i> <sup>2</sup> .....	845	1048	—	1195
<i>Rolla</i> <sup>3</sup> .....	890	1000	1145	1219
<i>Duchesne-Penney</i> <sup>4</sup> .....	1099	1516	1111	1307
<i>Pitzer-Scott</i> <sup>5</sup> .....	985	1016	1170	1298
<i>Kohlrausch-Wittek</i> <sup>6</sup> .....	690	780	1400 <sup>7</sup>	1320 <sup>7</sup>

Wir selbst<sup>6</sup> betrachteten als Kriterium für die richtige Wahl der in Betracht kommenden Frequenzwerte in erster Linie die Erfüllung der Forderung, daß von den in flüssigem Benzol irregulär und entgegen den Auswahlregeln auftretenden Raman-Linien nur jene als  $\gamma$ - bzw  $\delta$ -Schwingungen angesehen werden dürfen, die sich im ungefähr gleichen Frequenzbereich auch in den Derivatspektren nachweisen lassen, sofern sie nach den Auswahlregeln und den Erfordernissen des spektralen Überganges erwartet werden können. — Für eine große Zahl von ein- bis dreifach substituierten Abkömmlingen ist dies nun geprüft und die getroffene Wahl entsprechend den Angaben der Tabellen 7 bis 11 bzw. entsprechend deren Zusammenfassung in Tabelle 6 a, b — man kann wohl sagen im wesentlichen (ernsthafte Anomalie anscheinend nur für  $\delta_1$  bei 1,2,3-Substitution) — bestätigt worden.

Gleichwohl ist auch hierin noch kein endgültiger Beweis zu erblicken, da es sich zum Teil um recht schwache Linien handelt und Störungen durch Verunreinigungen, durch Auftreten von Obertönen und manchmal vielleicht auch durch nicht völlig gesicherte Zuordnung nicht auszuschließen sind. Doch steckt in dem Umstand, daß die Erfahrungen an rund 150 hier besprochenen und mindestens ebensoviel hier nicht, im einzelnen angeführten Derivaten sich in bezug auf die nicht als Ketten-schwingungen verwendbaren Raman-Linien einem einheitlichen Gesichtspunkt — nämlich passende Wahl der Benzol-CH-Frequenzen und Anwendung der Symmetrievorschriften — fast vollkommen unterordnen, immerhin ein erheblicher Wahrscheinlichkeitsgehalt für die Angemessenheit des Verfahrens und die Richtigkeit seiner Ergebnisse.

<sup>2</sup> Literatur vgl. „Ramanspektren“, Acad. Verl. Ges. 1943.

<sup>3</sup> M. Rolla, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna. 1941, 65.

<sup>4</sup> J. Duchesne und W. G. Penney, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 1939, 514.

<sup>5</sup> K. S. Pitzer und D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc. 65, 803 (1943).

<sup>6</sup> K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 150, 75 (1941).

<sup>7</sup> Die Zahlenwerte für  $\delta_1$  und  $\delta_2$  wurden später vertauscht gegenüber den ursprünglichen Angaben bei *Kohlrausch-Wittek*.<sup>9</sup>