

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 173, Benzolderivate XXX: Interpolierte Raman-spektren.

Von

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

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

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

Wie aus den vorangehenden Mitteilungen dieser Untersuchungsfolge zu entnehmen ist, bewirkt die schrittweise Substitution durch X in der Reihenfolge $X = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$, vorgenommen an Benzol selbst oder an Anilin, Phenol, Toluol, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-Benzol oder an Xylol, Dichlorbenzol usf. einen derart regelmäßigen Frequenzübergang von einem Derivat zum anderen, daß für noch nicht bearbeitete Glieder solcher Reihen das unbekannte Raman-Spektrum mit einiger Sicherheit mindestens in allen wesentlichen Zügen interpoliert werden kann. Da für eine Anzahl dieser noch nicht spektroskopierten Benzolabkömmlinge die Bearbeitung teils wegen schwieriger Beschaffbarkeit, teils wegen ungünstiger Aufnahmebedingungen — hochschmelzend, farbig, unbeständig bei Belichtung — wohl nicht so bald zu gewärtigen ist, kann einstweilen auch die ungefähre Kenntnis des spektralen Typus für Zwecke der Praxis von gewissem Wert sein. Aus dieser Erwägung heraus werden im folgenden die durch Interpolation ermittelten Erwartungsspektren trotz der ihnen noch anhaftenden Unvollkommenheit für 32 zwei- und dreifach substituierte Benzolderivate tabellarisch veröffentlicht.

Zu den Tabellen ist erläuternd zu bemerken: In der jeweils obersten Zeile ist die „Zuordnung“ angedeutet, die im Sinne der von uns gehabten Bezeichnungsweise auf die Zuordnung im Spektrum des zugehörigen Radikals (bei Diderivaten $X \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot Y$ auf $X \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot Y$) bezogen ist. $\omega_i(j)$ bedeutet, daß die betreffende Schwingung die Form ω_i hat, jedoch in die Frequenz ω_j des Radikals übergeht; ein Fall, der nur eintritt, wenn das das Radikal ersetzende Molekül (z. B.

X · C₆H₅ statt X · C₆H₄) andere Symmetrieeigenschaften hat als die Moleküle der betreffenden Reihe. ω_i^j zeigt an, daß die Frequenz je nach Art der Substituentenvariation nach ω_i oder nach ω_j des Radikals übergeht. — Der angegebene Polarisationszustand bezieht sich auf jenen der betreffenden Linie bei symmetrischer Substitution, d. i. bei gleichartigen Substituenten X = Y. — Die Erwartung bezüglich der relativen Intensität kann der Natur des Verfahrens nach nur als grobe Schätzung gewertet werden. — Die Genauigkeit der Frequenzangaben ist auf etwa ± 5 bis ± 10 anzusetzen. — Angaben über die CH-Valenzfrequenzen wurden, weil von geringerem praktischem Interesse, nicht gemacht.

1. Meta-Derivate.

Tabelle 1. meta-Derivate: 1,3—X · C₆H₄ · Y.

	X	Y	Γ_5 (dp) mst	Γ_4 (dp) mst	ω_{12} (p) m	ω_{13} (p) st	ω_{10} (dp) m	ω_{11} (dp) m	$\omega_{1(2)}$ (p) st	$\omega_{2(1)}$ ss	ω_4 (p) sst	ω_3 (p) st	$\omega_{7,8}$ (p, dp) m
1	NH ₂	NH ₂	225	245	360	530	515	610	758	~ 950 ?	990	1320	1590
2	OH	NH ₂	222	242	358	530	515	610	750	~ 950 ?	990	1302	1590
3	F	NH ₂	220	240	350	530	515	605	740	~ 950 ?	1000	1298	1590
4	F	OH	220	240	340	530	515	600	740	~ 950 ?	1000	1285	1595
5	OH	Br	175	240	210	310	475	530	670	~ 870	992	1250	1580
6	F	Br	172	240	202	310	445	520	670	~ 860	1000	1220	1585
7	NH ₂	J	160	240	190	260	490	530	660	~ 840	990	1285	1580
8	OH	J	158	240	188	260	470	530	660	~ 840	992	1250	1580
9	F	J	155	240	180	260	440	520	660	~ 840	990	1220	1580
10	Br	J	148	190	110	258	310	335	640	~ 720	988	1185	1555
11	J	J	140	170	85	254	270	335	640	- 720	988	1182	1545

2. Ortho-Derivate.

Tabelle 2. ortho-Derivate: 1,2—X · C₆H₄ · Y.

	X	Y	Γ_5 (dp) st	Γ_4 (dp) mst	ω_{12} (p) m	ω_{13} (dp) m	ω_{10} (dp) mst	ω_{11} (p) sst	$\omega_{1(2)}$ (p) st	$\omega_{2(1)}$ (dp) s	ω_4 (p) sst	ω_3 (dp) st	$\omega_{7,8}$ (p, dp)	
													m	m
1	NH ₂	NH ₂	205	300	345	455	545	585	775	870	1030	1270	1580	1600
2	OH	NH ₂	202	300	340	450	540	585	775	865	1030	1270	1580	1600
3	F	NH ₂	195	285	330	448	535	585	765	860	1030	1270	1580	1600
4	F	OH	190	285	320	445	550	580	760	850	1030	1255	1580	1610
5	F	F	188	280	310	445	545	580	755	850	1032	1240	1580	1610
6	F	Br	158	250	210	295	455	545	655	820	1030	1230	1575	1590
7	NH ₂	J	150	250	190	250	430	545	640	825	1015	1260	1575	1600
8	OH	J	150	250	190	250	455	540	640	825	1025	1250	1570	1585
9	F	J	145	242	190	250	430	542	640	810	1025	1230	1570	1590
10	Br	J	140	230	90	230	350	365	635	700	1030	1090	1560	?
11	J	J	135	190	50	220	320	320	635	690	1025	1085	1558	?

Tabelle 3a. Trisubstituiertes Benzol $F \cdot C_6H_3 \cdot XY$.

X	Y	Z	Γ_6	Γ_5	Γ_4	ω_{14}	ω_{15}	ω_{12}^{10}	ω_{10}^{13}	ω_{13}^{10}	ω_{11}	ν
1	F	3 F	5 F	240 st	285 st	270 m	280 m	540 m	518 st	590 sst	v	v
2	$1 CH_3$	$3 CH_3$	5 F	220 st	270 m	270 m	280 m	508 st	518 st	575 sst	?	750 ss
3	$1 CH_3$	$3 CH_3$	2 F	230 st	270 st	270 st	275 m	490 m	542 m	660 sst	?	?
4	$1 CH_3$	$2 CH_3$	3 F	230 st	275 m	290 st	275 m	485 m	535 m	660 sst	755 ss	?
5	$1 CH_3$	$3 CH_3$	4 F	210 st	330 st	280 m	330 st	435 m	480 st	560 st	712 st	760 ss
6	$1 CH_3$	$2 CH_3$	4 F	210 st	320 st	290 s	330 st	440 m	480 st	560 st	720 st	800? ss
7	$1 CH_3$	$4 CH_3$	2 F	220 st	320 st	280 m	320 st	440 m	480 st	560 st	720 st	800? ss
8	$1 CH_3$	4 Cl	2 F	205 st	310 st	230 m	310 st	380 st	450 s	545 st	650 m	?
9	1 Cl	4 Cl	2 F	210 st	310 st	160 m	265 st	340 st	450 s	530 m	570 m	?
10	1 Cl	3 Cl	4 F	200 st	330 m	188 m	270 s	380 st	395 m	470 st	645 m	?

Tabelle 3b.

X	Y	Z	γ	ω_1	ω_2	ω_4	δ	δ	ω_3	ω_6	$\omega_{7,8}$
1	F	3 F	5 F	840? ss	890 ss	995 sst	1180 m	1180 m	1320 st	?	1605 st
2	$1 CH_3$	$3 CH_3$	5 F	840 ss	880 ss	995 sst	1105 m	1160 m	1305 st	?	1585 st 1610 st
3	$1 CH_3$	$3 CH_3$	2 F	850 ss	880 s	1090 st	1100 s	1160 m	1360 m	1480? s	1590 m
4	$1 CH_3$	$2 CH_3$	3 F	?	815? ss	1090 st	1160 m	1200? m	1250 st	1470 s	1570 m 1590 m
5	$1 CH_3$	$3 CH_3$	4 F	850? ss	760 st	1200? s	1150 s	1280 s	1250 st	?	1575 m 1610 m
6	$1 CH_3$	$2 CH_3$	4 F	850? ss	750 st	1200 s	1150 ss	1280 ss	1250 st	?	1575 st 1610 st
7	$1 CH_3$	$4 CH_3$	2 F	850? ss	750 st	1220 s	1150 ss	1280 ss	1240 st	?	1575 st 1615 st
8	$1 CH_3$	4 Cl	2 F	?	745 st	1200 st	1150 s	1260 ss	1220 st	1480 s	1575 m 1600 st
9	1 Cl	4 Cl	2 F	?	700 sst	1050 st	1090 st	1270 s	1220 st	1480 s	1570 st 1590 st
10	1 Cl	3 Cl	4 F	?	710 st	1100 st	1140 m	1250 m	1225 st	1480 s	1590 st

In der Tabelle nicht angeführt sind die in den Spektren meist fehlenden Frequenzen für Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 (im Bereich 400 bis 500 cm^{-1}), ω_5 , ω_6 (1400 bis 1500), ω_9 (1680?); ferner die allen Spektren gemeinsamen CH-Frequenzen $\gamma_4 \sim 730$ (?) (*ss*), $\gamma_1 \sim 770$ (*ss*), $\gamma_{2,3} \sim 850$ (*ss*), $\delta_3 \sim 1050$ bis 1090 (*m*), $\delta_4 \sim 1145$ bis 1165 (*s*), $\delta_1 \sim 1245$ bis 1270 (*s*), $\delta_2 \sim 1370$ bis 1410 (*ss*) sowie bei Substitution durch die Methylgruppe die Frequenzen δ_π (CH_3) ~ 1378 (*m*) und $\delta_\sigma \sim 1445$ (*s*).

Die Angaben der Tabelle 2 sind zu ergänzen durch die Frequenzen für Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , ω_5 , ω_6 , ω_9 , δ_π (CH_3), δ_σ (CH_3) wie bei meta; ferner durch $\gamma_4 \sim 700$ (*ss*), $\gamma_1 \sim 730$ bis 760 (*ss*), $\gamma_{2,3} \sim 850$ (*s*), $\delta_3 \sim 1080$ bis 1120 (*s*), $\delta_4 \sim 1140$ bis 1160 (*m*), $\delta_1 \sim 1260$ bis 1300 (*s*), $\delta_2 \sim 1370$ bis 1390 (*ss*).

3. Trisubstituierte Benzole.

Tabelle 3 ist zu ergänzen (soweit nicht im Trifluorbenzol verboten) durch Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , ω_5 , ω_9 , δ_π (CH_3) und δ_σ (CH_3) wie bei meta; ferner durch $\delta_2 \sim 1390$ (?) (*ss*).