

## Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 182: Benzolderivate XXXI (kernsubstituierte Benzamide).

Von

Helga Seewann-Albert.

301. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

In Fortsetzung der systematischen Bearbeitung der Benzolderivate wurde eine Anzahl kernsubstituierter Benzamide  $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (mit  $X = OCH_3, F, CH_3, Cl, Br$ ) dargestellt und spektroskopiert. Wegen der im allgemeinen hohen Schmelzpunkte mußte am Kristallpulver gearbeitet und die Unvollkommenheit der zugehörigen experimentellen Methodik (Fehlen des Frequenzbereiches unter  $500\text{ cm}^{-1}$ , verringerte Empfindlichkeit) in Kauf genommen werden. Die gewonnenen Ergebnisse sind zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt.

Abb. 1 gibt einen zeichnerischen Überblick, wobei der ohnedies unvollständige Frequenzbereich unter 900 sowie jener der nicht interessierenden  $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen der substituierenden Methylgruppen (2700 bis 3000) fortgelassen wurde. Für die ortho-, meta- und para-Stellung der Substituenten X und  $CO \cdot NH_2$  ist jeweils der spektrale Übergang in das als „Radikal“ aufzufassende Benzamid  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$  angedeutet. In letzterem (gleichfalls Kristallpulverspektrum) ist die Zuordnung der Frequenzen des Benzolkernes bekannt<sup>1</sup> und durch Eintragung der Bezeichnungen  $\omega_3$  bis  $\omega_{7,8}$  (Valenzschwingungen der Benzolkette),  $\delta_3$  bis  $\delta_5$  (Biegungsschwingungen der Benzol-Methin-Gruppen CH) und  $\nu(\text{CH})$  als Methinvalenzschwingung gekennzeichnet. Zu beachten ist, daß im Radikal des o- und m-Derivats  $\delta_5$ , in jenem des p-Derivats  $\delta_4$  wegfällt (mit \* bezeichnet); ferner ist  $\delta_5$

<sup>1</sup> E. Herz, L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, Mh. Chem. 74, 253 (1943).

im symmetrisch substituierten para-Derivat verboten (Raman-inaktiv), was wegen der geringen Koppelung zwischen Substituent und (CH)-

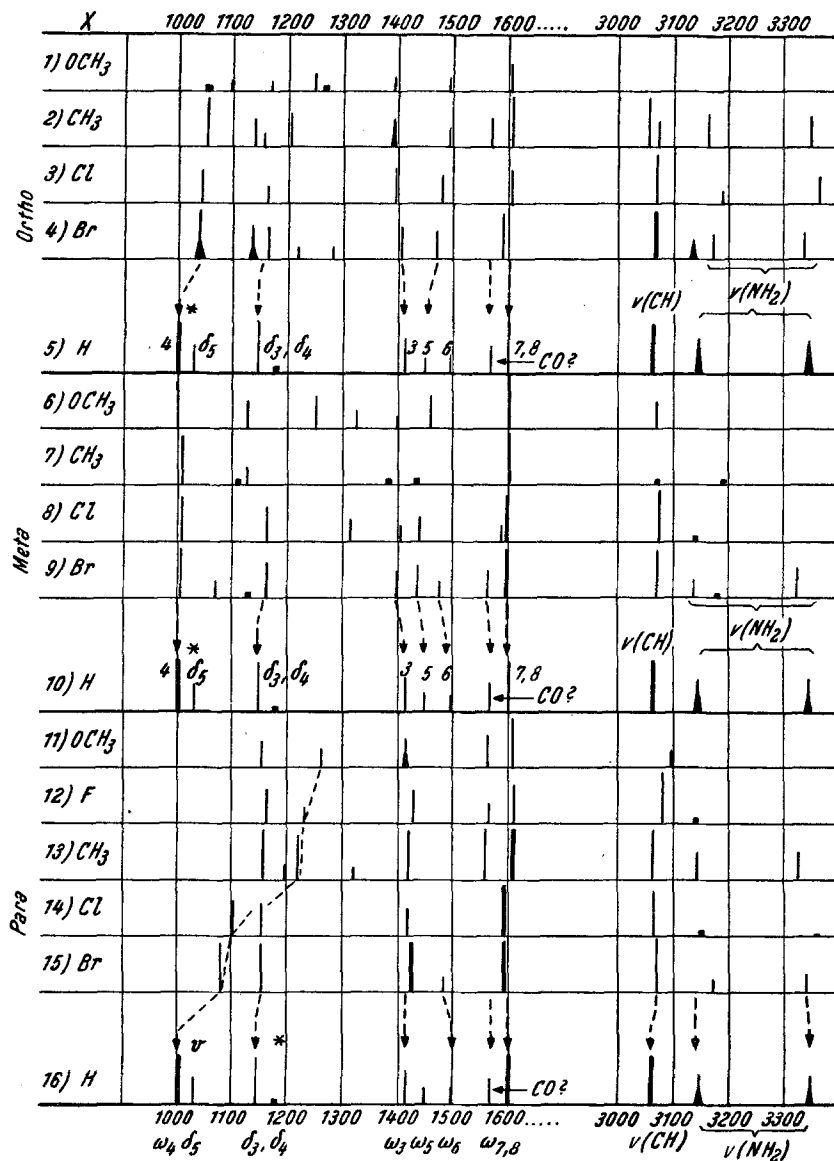


Abb. 1. Die Raman-Spektren kernsubstituierter Benzamide  $X \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

Gruppe auch auf unsymmetrische Substitution übertragbar ist. — Die Aussagen der Abb. 1 werden im folgenden kurz diskutiert.

1. *Das Verhalten der Benzolfrequenzen* bzw. der spektrale Übergang ist im wesentlichen normal und entspricht durchaus den analogen Übergängen, die bei strukturverwandten Stoffen wie  $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Y$  mit  $Y = H, CH_3, OR, Cl$  vorgefunden wurden. Wobei allerdings die Aufnahmen am Kristallpulver viel weniger Einzelheiten zeigen als die Flüssigkeitsaufnahmen.

2. *Die CO-Frequenz.* Während geschmolzenes Benzamid<sup>1</sup> eine CO-Frequenz bei 1652 (3 b) aufweist, ist eine solche weder im krist. Benzamid, noch in allen hier untersuchten Derivaten desselben oberhalb 1600 festzustellen; die höchste Kettenfrequenz ist hier stets  $\omega_{7,8} \simeq 1600$ , die zur Benzolkette gehört.

3. *Die Linie bei 1567  $cm^{-1}$*  tritt in sechs bis sieben der untersuchten 14 Benzamide auf. Ihre Deutung ist leider unsicher. Sie könnte einer durch Konjugation und Mesomerie oder andere Ursachen (Dimerisierung) erniedrigten CO-Frequenz entsprechen oder einer  $\delta$  (NH)-Frequenz. Der letzteren Auslegung sind zwei Umstände günstig: Erstens, daß auch die aliphatischen Säureamide eine höchstwahrscheinlich<sup>2</sup> als  $\delta$  (NH)-Frequenz zu deutende Linie bei 1580 aufweisen, und zweitens, daß die fallweise Aufspaltung der einen  $\nu$  (NH)-Frequenz durch Fermiresonanz mit dem Oberton von  $\delta$  (NH)  $\simeq 1580$  erklärt werden könnte. Weder die eine noch die andere Deutung vermittelt jedoch ein Verständnis für das auch bei „guten“ Aufnahmen häufige Fehlen der Linie 1567. Tabelle 1 läßt ablesen, welche Aussagen über die Zahlenwerte der Linie 1567 und der  $\nu$  (NH)-Frequenzen das bisher vorliegende experimentelle Material liefert.

Tabelle 1.

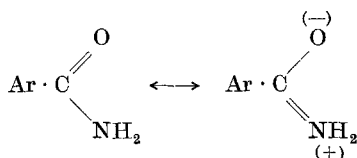
		$\omega$ (CO)? $\delta$ (NH)?	$\nu$ (NH)	$\nu$ (NH)
X = CH <sub>3</sub>	<i>o</i>	1571 (2)	3166 (3)	3351 (3)
	<i>m</i>	—	? + 3189 (0)	—
	<i>p</i>	1558 (5)	3140 (2)	3329 (2)
X = OCH <sub>3</sub>	<i>p</i>	1560 (3)	—	—
X = F	<i>p</i>	1563 (1)	3139 (0)	—
X = Cl	<i>o</i>	—	? + 3189 (1/2)	3366 (2)
	<i>m</i>	1587 (1)	3140 (0)	—
	<i>p</i>	—	3151 (0)	3361 (0)
X = Br	<i>o</i>	—	3136 (2) + 3172 (2)	3339 (2)
	<i>m</i>	1561 (2)	3139 (1) + 3182 (0)	—
	<i>p</i>	—	? + 3171 (1/2)	3341 (1)
Mittel		1567	3160	3345
X = H		1567 (2)	3145 (3b)	3349 (3b)

<sup>2</sup> Vgl. die Diskussion in *K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren, S. 269. Akad. Verl.-Ges. 1943.*

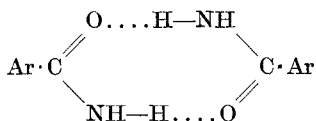
4. Die *NH*-Valenzfrequenzen sind, verglichen mit jenen eines aliphatischen Amins, in allen krist. Benzamiden ebenso gestört wie in den aliphatischen Säureamiden:

Benzamide (Tabelle 1) ..	Ar · CO · NH <sub>2</sub>	3160 (3 b)	3345 (3 b)
Aliphat. Säureamide ...	R · CO · NH <sub>2</sub>	3160 (2 b)	3333 (1 b)
Aliphatische Amine ....	R · NH <sub>2</sub>	—	3316 (4 p), 3372 (2 dp)

5. *Schlußfolgerung*. Gesichert ist nur die Feststellung, daß die funktionelle Amidgruppe *nicht* in der Normalform CO · NH<sub>2</sub> auftritt, sondern daß eine nicht unbeträchtliche Störung vorliegt. Welche diese ist, ob es sich nur um die Auswirkung der Mesomerie



oder um Dimerisierung



oder um beides zugleich handelt, läßt sich kaum entscheiden.

### Anhang.

Die Darstellung der Säureamide  $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  erfolgte in der üblichen Weise aus den entsprechenden Säurechloriden. Diese wurden aus den Säuren mit Thionylchlorid gewonnen und mit wäßrigem konzentriertem Ammoniak in die Amide übergeführt. Die weitere Reinigung geschah durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol mit Tierkohle. Die Kristallpulverspektren wurden mit der im hiesigen Institut verwendeten Aufstrahlungs- ( $\text{F}_1$ , Hg *e*-Erregung) bzw. Durchstrahlungsmethode ( $\text{F}_2$ , Hg *k*-Erregung) aufgenommen. Wie bei fast allen Amididen ist das Streuvermögen gering, daher die Spektren trotz langer Expositionsdauer häufig unvollständig. In der Methodik liegt es andererseits, daß insbesondere der tiefe Frequenzbereich ( $\Delta\nu < 600 \text{ cm}^{-1}$ ) benachteiligt ist.

*Toluylsäureamid*  $\text{X} = \text{CH}_3$ .

*Ortho*: Fp. 139 bis 140° (Lit. 139, 140,5°).  $\text{F}_1$ , Pl. 752,  $t = 97$  Stdn.;  $\text{F}_2$ , Pl. 509,  $t = 36$ . —  $\Delta\nu = 736$  (2), 1053 (5), 1138 (2), 1154 ( $\frac{1}{2}$ ), 1203 (3), 1393 (2 b), 1492 (1), 1571 (2), 1608 (5), 2691 ( $\frac{1}{2}$ ), 2753 (00), 2866 (0), 2926 (5), 2972 (4), 3056 (6), 3073 (2), 3166 (3), 3351 (3).

*Meta*: Fp. 92 bis 93° (Lit. 93 bis 94°).  $\text{F}_2$ , Pl. 528,  $t = 38$ . —  $\Delta\nu = 728$  (2), 1008 (7), 1118 (0 b), 1226 ( $\frac{1}{2}$ ), 1379 (0), 1435 (0), 1603 (6), 3068 (0), 3189 (0).

*Para*: Fp. 155 bis 157° (Lit. 156°, 158 bis 159°).  $\text{F}_2$ , Pl. 501,  $t = 48$ . —  $\Delta\nu = 638$  (2), 827 (6 b), 1155 (8), 1192 (1), 1219 (4), 1319 ( $\frac{1}{2}$  b), 1420 (7), 1558 (5), 1609 (10), 2800 ( $\frac{1}{2}$ ), 2864 (1), 2919 (8), 3061 (7), 3140 (2), 3225 (2?), 3329 (2).

*Methoxybenzamid*  $\text{X} = \text{OCH}_3$ .

*Ortho*: Fp. 129,5° (Lit. 128 bis 129°); F<sub>2</sub>, Pl. 755,  $t = 72$ . —  $\Delta\nu = 764$  (0), 1052 (0), 1094 ( $\frac{1}{2}$ ), 1167 ( $\frac{1}{2}$ ), 1247 (1), 1265 (0), 1391 ( $\frac{1}{2}$ ), 1493 ( $\frac{1}{2}$ ), 1602 (2).

*Meta*: F<sub>2</sub>, Pl. 515,  $t = 38$ . —  $\Delta\nu = 729$  (2), 999 (5), 1125 (2), 1251 (3), 1322 (1), 1397 ( $\frac{1}{2}$ ), 1459 (3), 1602 (5), 3071 (2).

*Para*: Fp. 160 bis 161° (Lit. 161 bis 162°, 162 bis 163°, 166,5 bis 167, 5°). F<sub>2</sub>, Pl. 517,  $t = 40$ . —  $\Delta\nu = 632$  (0), 824 (2), 1152 (2), 1260 (1), 1416 (2 *b*), 1560 (3), 1607 (5), 3095 (1).

*Parafluorbenzamid* X = F. Fp. 153 bis 154° (Lit. 153, 154,5°). F<sub>1</sub>, Pl. 747,  $t = 48$ ; F<sub>2</sub>, Pl. 513 *c*,  $t = 32$ . —  $\Delta\nu = 620$  (0), 681 (2), 847 ( $\frac{1}{2}$ ), 1160 (3), 1229 ( $\frac{1}{2}$ ), 1429 (3), 1563 (1), 1609 (3), 3082 (5), 3139 (0).

*Chlorbenzamid* X = Cl.

*Ortho*: Fp. 139 bis 140° (Lit. 139, 140,5°). F<sub>2</sub>, Pl. 514,  $t = 40$ . —  $\Delta\nu = 1043$  (3), 1162 (1), 1398 (3), 1481 (2), 1605 (3), 3070 (6), 3189 ( $\frac{1}{2}$  *b*), 3366 (2).

*Meta*: Fp. 134° (Lit. 132 bis 133°, 134,5°). F<sub>2</sub>, Pl. 521,  $t = 42$ . —  $\Delta\nu = 691$  ( $\frac{1}{2}$ ), 1008 (4), 1162 (3), 1313 (2), 1403 (1), 1437 (2), 1587 (1), 1599 (4), 3074 (6), 3140 (0).

*Para*: Fp. 179° (Lit. 178,3, 179°). F<sub>2</sub>, Pl. 513,  $t = 48$ . —  $\Delta\nu = 803$  (1), 1100 (3), 1152 (3), 1417 (2), 1594 (5), 3065 (4), 3151 (0), 3361 (0). —

*Brombenzamid* X = Br.

*Ortho*: Fp. 159 bis 160° (Lit. 156°). F<sub>2</sub>, Pl. 502,  $t = 48$ . —  $\Delta\nu = 670$  (1), 790 (1), 1038 (5 *b*), 1133 (3 *b*), 1162 (3), 1214 ( $\frac{1}{2}$ ), 1280 ( $\frac{1}{2}$ ), 1405 (3), 1469 (2), 1593 (8), 3065 (10), 3136 (1 *b*), 3172 (2), 3339 (2).

*Meta*: Fp. 134° (Lit. 134,5°), F<sub>2</sub>, Pl. 474,  $t = 47$ ; F<sub>2</sub>, Pl. 475,  $t = 47$ . —  $\Delta\nu = 676$  (1), 826 ( $\frac{1}{2}$ ), 1003 (5), 1070 (1), 1128 (0), 1160 (3), 1395 (2), 1434 (3), 1475 (1), 1561 (2), 1597 (7), 3072 (7), 3139 (1 *b*), 3182 (0), 3326 (2).

*Para*: Fp. 187,8° (Lit. 186, 190°). F<sub>1</sub>, Pl. 748,  $t = 61$ ; F<sub>2</sub>, Pl. 516,  $t = 36$ . —  $\Delta\nu = 714$  (0 ?), 788 (4), 1077 (5), 1151 (5), 1424 (5), 1483 (1), 1597 (8), 3070 (6), 3171 ( $\frac{1}{2}$  ?), 3341 (1). —

*Benzamid* (X = H), Kristallpulver, vgl. Herz-Kahovec-Kohlrausch. —  $\Delta\nu = 478$  (1 ?), 619 (1), 773 (3), 1002 (8), 1028 (2), 1146 (6), 1174 (0), 1413 (3), 1449 (1), 1497 (1), 1567 (2), 1602 (8), 3060 (11), 3145 (3 *b*), 3349 (3 *b*).