

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 147: Benzolderivate XXII: Abkömmlinge der Salicylsäure

Von

L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH

o. M. d. Akad. d. Wiss.

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

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 23. 6. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 24. 6. 1943)

Den Anstoß zur näheren Beschäftigung mit den Salicylsäure-Abkömmlingen gab vor zwei Jahren Herr Professor Dr L. ANSCHÜTZ (Brünn) durch die Anregung, die beiden von ihm hergestellten Disalicylide zu spektroskopieren und daraus, wenn möglich, eine Aussage über deren Struktur abzuleiten. Die Untersuchung wurde durchgeführt und unsere vorläufige Stellungnahme zu diesem Strukturproblem in der einschlägigen Veröffentlichung von ANSCHÜTZ-NEHER¹ angeführt. Doch stellte es sich damals als wünschenswert heraus, das zum Vergleich und zum Analogieschluß zu verwendende Erfahrungsmaterial durch Neuaufnahmen an Stoffen mit voraussichtlich verwandter aber vorgegebener Struktur zu erweitern.

Die äußeren Verhältnisse bewirkten eine starke Verzögerung in der Durchführung dieses Vorhabens; inzwischen hat sich, wie wir einer Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. ANSCHÜTZ entnehmen, die Lage insofern geändert, als noch weiteres Erfahrungsmaterial zur Beantwortung der Strukturfrage gesammelt wurde. Während das chemische Verhalten der beiden Disalicylide sich sehr wohl mit der Annahme von Stereoisomerie vereinbaren läßt, erscheinen die Ergebnisse der physikalischen Versuche widerspruchsvoll. Leider ist die Sicherheit der aus den Schwingungsspektren so vielatomiger Moleküle zu gewinnenden Aussagen zu gering, als daß von ihnen eine Entscheidung erwartet werden könnte.

Es sind nun die Spektren der folgenden Salicylsäure-Derivate bekannt: Der Säure selbst², ihres Methylesters³, Äthylesters⁴, Säurechlorids⁵ und von Salicylaldoxim⁶; dazu kommen die im

¹ L. ANSCHÜTZ u. R. NEHER, J. prakt. Chem. 2 **159** (1941) 264; vgl. auch die 2. Mitteilung von L. ANSCHÜTZ u. A. MAYER, ebenda 2 **159** (1942) 343.

² E. HERZ u. H. WITTEK, Mitteilung 144, Mh. Chem. **74** (1943) 271.

³ L. KAHOVEC u. J. WAGNER, Mitteilung 145, Mh. Chem. **74** (1943) 279.

⁴ K. W. F. KOHLRAUSCH u. W. STOCKMAYER, Mh. Chem. **66** (1935) 316.

⁵ L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 119.

⁶ L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **75** (1942) 1541.

Anhang zusammengestellten Messungsergebnisse an salicylsaurem *n*-Propyl-, *i*-Propyl-, *n*-Butyl-, Phenyl-Ester, an α - und β -Disalicylid (ANSCHÜTZ), Salicoyl-salicylsäure (Diplosal), Acetyl-salicylsäure (Aspirin) und deren Chlorid sowie an K-, Ca-, Mg-, Zn-Salicylat.

Diskussion der Ergebnisse.

A) Salicylsäure, Ester, Salze.

In Fig. 1 sind zunächst zur Vermittlung des für jede Diskussion unentbehrlichen Überblickes die Spektren der Salicylsäure und ihrer verhältnismäßig einfach gebauten Derivate, wie

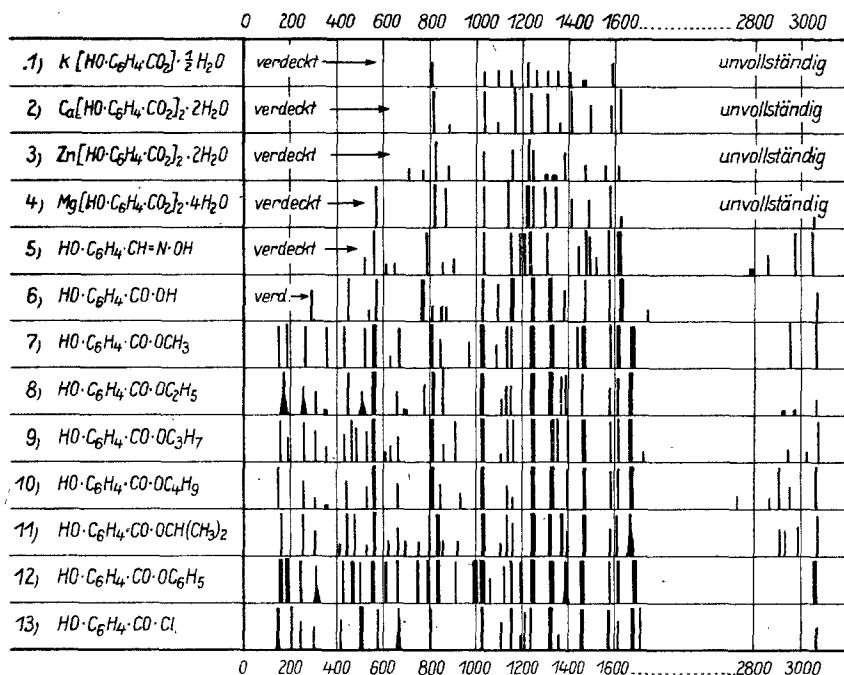


Fig. 1. Nr. 1—4 salicylsäure Salze, Nr. 5 Salicylaldoxim, Nr. 6 Salicylsäure. Nr. 1—6 Kristallpulveraufnahmen, Nr. 7—11 Alkylester. Nr. 12 Phenylester (Salol), Nr. 13 Salicoylchlorid. Nr. 7—13 Flüssigkeitsaufnahmen.

etwa die Salze und Ester, eingetragen. Es handelt sich fast durchweg um sehr gut streuende Substanzen, die sogar unter den weniger günstigen Aufnahmebedingungen für das Kristallpulver noch das liefern, was wir ein „Balkenspektrum“ zu nennen pflegen: Eine Anzahl der Normalschwingungen ist so stark Raman-aktiv, daß man die Überexposition der zugehörigen Linien in Kauf nehmen muß, wenn man auch die restlichen schwachen

Linien auf die Platte bekommen will. Diese überstarken und dazu meist lagenkonstanten Linien geben der Figur 1 das für sie charakteristische Gepräge.

Um zu einigem Verständnis dieser Viellinienspektren zu gelangen, sei zunächst auf die Figuren 3 der Mitteilungen 144² und 145³ verwiesen, in denen der Versuch gemacht wurde, die Spektren der in ortho-Stellung kernsubstituierten Benzoesäure $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$ und ihres Methylesters $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$ durch Ausführung des spektralen Überganges in $X = NH_2, OH, OCH_3, CH_3, Cl, Br, J$ bis $X = H$ zu analysieren. Das dort erzielte Ergebnis gestattet es, über die Mehrzahl der charakteristischen, in Tab. 1 zahlenmäßig zusammengestellten Linien die folgenden einigermaßen gesicherten Aussagen zu machen:

1. Die Linien Nr. 6, 8, 12, 14, 15 der Tab. 1 gehören fast sicher, Linie Nr. 7 wahrscheinlich, Linie Nr. 13 vielleicht zu den ebenen Kettenschwingungen $\omega_2, \omega_4, \omega_3, \omega_7, \omega_8$ bzw. ω_1 bzw. ω_6 des Benzolkernes. Dazu ist zu bemerken, daß somit die Linie 12 von uns als Kettenschwingung gedeutet wird, während sie von BONINO-MANZONI⁷ als eine für die Bildung des inneren Chelatringes charakteristische Schwingung angesehen wird; wir sind diesbzgl. anderer Meinung, da sich sonst der spektrale Übergang in Figur 3 von Mitteilung 145³ nicht durchführen ließe. Auch der meta- und para-substituierte Oxybenzoesäure-Ester weist Frequenzen in diesem Gebiet auf, die ω_3 zugeordnet werden müssen. — Bei der Zuordnung von Linie 7 zu ω_1 und Linie 13 zu ω_6 sind es vorwiegend die Intensitätsverhältnisse, die uns unsicher machen. Insbesondere ist nicht zu verstehen, warum die sonst meist wenig intensive Frequenz ω_6 hier so abnorm stark auftritt. Andererseits kann diese Linie mindestens in den Molekülen Nr. 6, 12, 13 der Figur 1 oder in den Salzen Nr. 1 bis 4 keinesfalls als CH-Deformationsfrequenz der aliphatischen Esterkette erklärt werden.

2. Die Linien Nr. 10 und 11 sind als CH-Deformationschwingungen $\delta_{3,4}$ und δ_2 der aromatischen Methingruppen anzusehen, wobei man vielleicht etwas im Zweifel sein könnte, ob nicht $\delta_{3,4}$ aufgespalten und auch für Linie 9 verantwortlich zu machen ist; doch ist dies, beurteilt nach Fig. 3 in Mitteilung 145, nicht wahrscheinlich.

⁷ G. B. BONINO u. R. MANZONI-ANSIDEI, La Ric. Scient. VIII/2 (1937) Nr. 5, 9; Rend. Accad. Lincei 28 (1939) 259.

3. Die Linien Nr. 1, 2, 4, 5, 9, 16 verdanken ihren Ursprung dem Vorhandensein der Substituenten OH und CO·OR; Linie 1 und 2 kann mit einiger Sicherheit der Oxygruppe, Linie 9 und 16 der Carboxalkylgruppe zugeordnet werden.

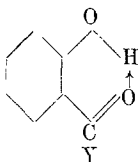
4. Die CO-Frequenzen der Substanzen ortho-X·C₆H₄·CO·Y erleiden bekanntlich (vgl. z. B. KAHOVEC-KOHLRAUSCH⁵⁾) im allgemeinen eine merkliche Erniedrigung $\Delta\omega$ dann, wenn X=OH

Tabelle 1. Lagenkonstante Linien in Salicylsäure und Estern HO·C₆H₄·CO·OR.

R	1 Γ (OH)	2 Δ (OH)	3	4 OH	5 CO·OR	6 ω ₂	7 ω ₁	8 ω ₄
H	verdeckt	288 (3)	—	453 (5)	570 (7)	?	810 (1)	1031 (8)
CH ₃	147 (8)	263 (7)	—	437 (7)	562 (14)	664 (4)	807 (17)	1032 (12)
C ₂ H ₅	171 (8b)	254 (3b)	308 (2)	447 (5)	560 (10)	662 (2)	815 (8)	1028 (8)
C ₃ H ₇ <i>n</i>	154 (6b)	260 (4)	308 (3)	433 (3)	561 (10)	662 (2)	809 (10)	1030 (9)
C ₄ H ₉ <i>n</i>	152 (5)	254 (3)	307 (1/2)	445 (3)	562 (7)	663 (2)	816 (7)	1030 (9)
C ₃ H ₇ <i>i</i>	163 (7)	257 (5)	301 (2)	444 (5)	564 (9)	663 (2)	800 (6)	1031 (8)
C ₆ H ₅	159 (12)	246 (8)	315 (4b)	435 (5)	558 (10)	665 (7)	795 (7)	1030 (12)
R	9 CO·OR	10 δ _{3, 4}	11 δ ₂	12 ω ₃	13 ω ₆	14 ω ₇	15 ω ₈	16 ω (C:O)
H	—	1154 (9)	1247 (14)	1324 (12)	1474 (9)	1581 (8)	1633 (12)	
CH ₃	1134 (8)	1154 (6)	1250 (12)	1332 (12)	1466 (12)	1583 (8)	1614 (10)	1677 (10)
C ₂ H ₅	1132 (3)	1150 (3)	1244 (12)	1324 (11)	1460 (8)	1582 (3)	1612 (4)	1670 (10)
C ₃ H ₇ <i>n</i>	1137 (5)	1156 (5)	1247 (12)	1327 (9)	1467 (10)	1583 (5)	1614 (7)	1672 (10)
C ₄ H ₉ <i>n</i>	1141 (2)	1159 (1/2)	1248 (11)	1327 (10)	1467 (8)	1583 (4)	1614 (5)	1672 (9)
C ₃ H ₇ <i>i</i>	1141 (5)	1159 (4)	1250 (9)	1322 (8)	1469 (8)	1585 (3)	1609 (5)	1670 (8)
C ₆ H ₅	1127 (4)	1157 (9)	1246 (13)	1332 (14)	1464 (12)	1581 (9)	1614 (8)	1687 (14)

oder NH₂ ist. Für die ortho-Oxy-Derivate sind Beispiele in Tab. 2 zusammengestellt. Die 2. Spalte gibt die CO-Frequenzen der Stammkörper C₆H₅·CO·Y, während in der 3., 4. und 5. Spalte die CO-Frequenzen nach ortho-Substitution mit Methyl, Oxy, Methoxy enthalten sind. $\Delta\omega$ in der 6. Spalte ist die Frequenzerniedrigung beim Übergang vom Stammkörper zum ortho-Oxy-Derivat. Abgesehen von der nicht ganz geklärten CO-Verdopplung im Oxybenzaldehyd — in Tabelle 2 ist das Mittel aus 1642 (4) und 1662 (6) eingetragen — und von dem ebenfalls unaufgeklärten Auftreten von Trabanten (geklammerte Frequenzen) in den

Methoxyderivaten, erkennt man aus Tabelle 2, daß die Frequenzerniedrigung in den Oxykörpern verschwindet, wenn das H-Atom der Oxygruppe durch Substitution mit Methyl und Übergang zu den Methoxykörpern entfernt wird. Es ist also die H-Brücke, die die Frequenzerniedrigung bewirkt, und zwar durch Bildung eines „inneren Chelats“.



Daß es sich um innermolekulare und nicht um zwischenmolekulare H-Brücken handelt, wurde u. a. von ROLLA⁸ daran gezeigt, daß die CO-Frequenzen des o-Oxybenzaldehyds in Lösung unverändert bleiben.

Die Ausnahmestellung der Salicylsäure, für die $\Delta\omega = 0$ ist, kommt offenbar dadurch zustande, daß der $\omega(\text{CO})$ -Wert der Benzoesäure durch Dimerisierung über zwischenmolekulare

Tabelle 2. CO-Frequenzen in ortho- $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{Y}$.

	X = H	X = CH ₃	X = OH	X = OCH ₃	$\Delta\omega$
$\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$	1633	1633	1633	1635	0
$\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$	1697	1688	1652!	(1661) 1684	45
$\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	1715	1715	1672	(1697) 1722	43
$\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$	1719	1716	1677	(1699) 1719	42
$\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$	1740	n. b.	1687	n. b.	53
$\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1727 (7) \\ 1772 (11) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1725 \\ 1770 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1712 (6) \\ 1681 (10) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1724 \\ 1776 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ 91 \end{array} \right\}$

n. b. . . . nicht bearbeitet; $\Delta\omega = \omega(\text{X} = \text{H}) - \omega(\text{X} = \text{OH})$

O-H . . . O-Brücken ebenso erniedrigt ist, wie dies in der Salicylsäure durch innermolekulare O-H . . . O-Brücken erfolgt. Die Ausnahmestellung der Säurechloride läßt sich nach unserem seinerzeitigen Vorschlag⁵ dadurch erklären, daß man im Benzoesäurechlorid $\omega(\text{CO}) = 1727$ zu assoziierten Molekülen (zwischenmolekulare C-H . . . O-Brücken) gehörig ansieht, die durch die Oxysubstitution nicht wesentlich beeinflußt werden, während die

⁸ M. ROLLA, Rend. Roma 1 (1940) 756.

nicht assoziierten Moleküle dabei innermolekulare O-H...O-Brücken bilden und die CO-Frequenz der konstitutiv bekanntlich sehr empfindlichen CO·Cl-Gruppe von 1772 auf 1681 erniedrigen. Dieser Auffassung entsprechen auch die in Tab. 2 eingetragenen Intensitätsverhältnisse.

5. Wie in anderen Phenylestern⁹ ist auch in Salol die CO-Frequenz *erhöht* gegenüber den für die Alkylester gültigen Werten. Es sind für diese eigenartige Erscheinung — Phenyl als direkter Substituent der CO-Gruppe *erniedrigt* bekanntlich die CO-Frequenz —, die demnächst an anderer Stelle eingehender besprochen werden soll, die folgenden Beispiele bekannt:

	Alkylester	Phenylester	$\Delta\omega$
Essigsäure	1735	1763	+28
Propionsäure	1733	1753	+20
Phenylessigsäure	1730	1761	+31
Benzoesäure	1715	1740	+25
Zimtsäure	1712	1742	+30
Salicylsäure	1672	1687	+15

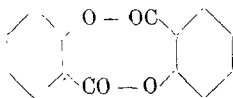
6. Was die salicylsauren Salze anbelangt, so ist bei ihnen der typische spektrale Unterschied gegenüber der Säure, der im Verschwinden der CO-Frequenz und im Neuauftreten von Linien um 1400 cm^{-1} besteht, durch zwei Umstände verwischt. Erstens liegt bei den aromatischen Fettsäuren die CO-Frequenz so tief, daß sie mit den C:C-Frequenzen des Ringes zusammenfällt, so daß das Verschwinden der ersteren nur einen Intensitätsunterschied zur Folge hat; zweitens ist das Frequenzgebiet um 1400 bereits durch andere Linien besetzt, so daß das Neuauftreten von Linien schwerer zu erkennen ist. Immerhin sind in Figur 1 die Intensitätsunterschiede der Linien um 1600 für Säure und Salz in die Augen springend.

B) Die Disalicylide.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, kann man bei so vielatomigen Molekülen kaum erwarten, daß aus dem Raman-spektrum die Struktur „abgeleitet“ werden kann. Man muß schon zufrieden sein, wenn man auf die Frage, ob das Raman-spektrum mit einer vorgegebenen Struktur vereinbar sei oder nicht, Antworten ablesen kann. — Das 26-atomige Molekül

⁹ G. V. L. N. MURTI u. T. R. SESHADRI, Proc. Indian Acad. Sci. **10** (1939) 307; **11** (1940) 32.

$[\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}]_2$ tritt (vergleiche die historische Darstellung der Verhältnisse bei L. ANSCHÜTZ ¹⁾) in zwei Formen auf, für die Stereoisomerie vorgeschlagen wird derart, daß in



der zentrale Achterring das eine Mal in der „Wannenform“ (flexibler Ring wie bei der Wannenform des Cyclohexans mit der Symmetrie C_2), das andere Mal in der „Sesselform“ (starrer Ring mit Symmetrie C_4) vorliegt; die letztere Konfiguration wird dem β -, die erstere dem α -Disalicylid zugeschrieben.

Die Auswahlregeln liefern folgende Erwartung:

für die Sessel- oder trans-Form:

zu i symm. ; im Ramanspektrum 36 polarisierte Linien

zu i antisymm. ; „ „ 36 verbotene Linien.

für die Wannen- oder cis-Form:

zu C_2 symm. ; im Ramanspektrum 36 polarisierte Linien

zu C_2 antisymm. ; „ „ 36 depolarisierte Linien.

In beiden Fällen gehören zu jeder der beiden Schwingungsklassen je 4 $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen im Gebiet um 3000, so daß im Frequenzgebiet unter 1800 cm^{-1} im ersten Fall 32, im zweiten 64 Linien zu erwarten wären. Nur ein Bruchteil (~ 12) davon wurde beobachtet; dies ist einerseits auf die Ungunst der Beobachtungsbedingungen zurückzuführen, andererseits darauf, daß viele der Eigenschwingungen der beiden gleichartigen Molekülhälften $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$ infolge der verhältnismäßig nur losen Koppelung so wenig verändert werden — vor allem die $\gamma(\text{CH})$ und $\delta(\text{CH})$ -Schwingungen —, daß die Zahl der unterscheidbaren Frequenzen durch zufällige Entartung stark herabgesetzt wird. Durch den letzteren Umstand wird vor allem der zu erwartende Unterschied in der Linienzahl zwischen den Spektren beider Formen sehr verringert.

In Fig. 2 sind die Spektren von Salol und Diplosal denen der beiden Disalicylide gegenübergestellt; im mittleren Frequenzgebiet besteht unbestreitbare Verwandtschaft. Dagegen sind bemerkenswerte Unterschiede im Gebiet 1400—1800 festzustellen; jedoch ist zu bedenken, daß zwischen den Molekülen Nr. 14 und 17 einerseits, 15, 16, 18 andererseits ein wesentlicher Unterschied insofern besteht, als sich in den ersteren Molekülen

innere oder äußere Chelatringe [Frequenzerniedrigung für $\omega(\text{CO})$] ausbilden können, in den letzteren aber nicht. Hiezu tritt der Umstand, daß sich in 14, 17, 18 die CO-Bindungen in die Ebene des Kernes einstellen und dadurch Mesomerie [neuerliche Frequenzerniedrigung für $\omega(\text{CO})$] ermöglichen können; in den Disalicyliden dagegen ist dies zwar für die flexible Wannenn-, nicht aber für die starre Sesselform durchführbar.

Was nun im besonderen die CO-Frequenzen anbelangt, kann man folgendes aussagen: Die Tatsache, daß nur eine einzige CO-Frequenz in Nr. 15 und 16 beobachtet wird, läßt darauf schließen, daß in beiden Formen die beiden CO-Gruppen erstens gleichartig substituiert und zweitens nicht etwa wie im Anhydrid eng gekoppelt sind; dies steht in Übereinstimmung mit der vor-

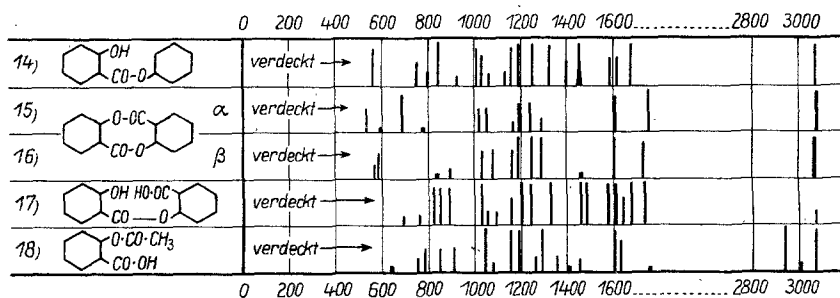


Fig. 2. Kristallpulverspektren von Nr. 14 Salol, Nr. 15 u. 16 Disalicylide, Nr. 17 Diplosal, Nr. 18 Aspirin.

geschlagenen Struktur. Aus dieser kann man umgekehrt eine Erwartung für die Frequenzhöhe ableiten: Diese sollte entweder — wenn Mesomerie möglich ist, also etwa bei der cis-Form — einen ähnlichen Wert (~ 1740 , vgl. A₅) wie im Phenylester der Benzoesäure aufweisen oder — wenn Mesomerie nicht möglich ist, wie etwa in der trans-Form — einen ähnlichen Wert (1750 bis 1760) wie im Phenylester der Essig-, Propion-, Phenyl-essig-säure. In der Tat wird in Nr. 16 $\omega(\text{CO}) = 1732$, in Nr. 15 $\omega(\text{CO}) = 1753$ gefunden. Ob dies hinreicht, entgegen der üblichen Ansicht das β -Disalicylid als die die Mesomerie ermöglichende cis-Form anzusprechen, bleibe dahingestellt. Im übrigen ist aber auch die Höhe der CO-Frequenz nicht im Widerspruch mit der vorgeschlagenen Struktur.

Wir haben zu danken: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten, bzw. für die

Gewährung eines Forschungsstipendiums (L. K.) und Herrn Prof. Dr. K. ANSCHÜTZ für die Überlassung der Disalicylide sowie des Disalicylsäure-Anhydrids, dessen Spektroskopierung aber leider nicht gelungen ist.

Anhang.

1. *Salicylsäure Salze*. Zur Reinigung der zur Aufnahme bestimmten Salicylate sei bemerkt: Die zum Umkristallisieren verwendete Aktivkohle wurde zwecks weitgehender Entfernung des stets — auch bei Analysenware — vorhandenen Eisens mit Salzsäure vorbehandelt. Trotzdem waren die erhaltenen wäßrigen Lösungen und meist auch die daraus auskristallisierenden Salze gefärbt. Durch nachfolgendes zweimaliges Umkristallisieren ohne Aktivkohle konnte diese Färbung beseitigt werden.

a) *K-salicylat* + $\frac{1}{2}$ H₂O. (HEYL.) Wassergehalt 3'8%; Theorie 4'9%. Aufnahme am Kristallpulver in Festkörper-Apparatur F. (Hge-Erregung): F₁ 624, t=54; Ugd. m., Sp. s.; Grenze des Kontinuums bei 560 cm⁻¹.

$\Delta\nu$ = 811 (2), 1039 (1), 1100 (1), 1151 (1), 1223 (2), 1261 (1), 1305 (1), 1354 (1), 1404 ($\frac{1}{2}$), 1471 (0), 1589 (2). —

b) *Ca-salicylat* + 2 H₂O. (HEYL.) Verliert bei ca. 170° (1 At) das Wasser. Wassergehalt 11'1%; Theorie 10'3%. Aufnahme am Kristallpulver: F₁ 618, t=50; Ugd. m., Sp. m.; Grenze 615 cm⁻¹.

$\Delta\nu$ = 820 (5) (f, e); 883 ($\frac{1}{2}$); 1041 (6) (f, e); 1096 ($\frac{1}{2}$); 1164 (5); 1238 (4d); 1311 (4d); 1361 ($\frac{1}{2}$); 1408 (7b); 1496 (3); 1568 (3); 1626 (6). —

c) *Zn-Salicylat* + 2 H₂O. (HEYL.) Verliert das Wasser oberhalb 130°. Wassergehalt 10'3%; Theorie 9'6%. Aufnahme am Kristallpulver: F₁ 604, t=63; Ugd. m., Sp. m.; Grenze 604 cm⁻¹.

$\Delta\nu$ = 706 ($\frac{1}{2}$); 768 ($\frac{1}{2}$?); 824 (4); 878 (1); 1036 (3) (f, e); 1160 (2); 1229 (5); 1243 (3); 1305 (0); 1342 (0); 1386 (3); 1473 (1d); 1560 (1d); 1618 (1d). —

d) *Mg-salicylat* + 4 H₂O. (HEYL.) Verliert das Wasser oberhalb 150°. Wassergehalt 17'9%; Theorie 19'4%. Aufnahme am Kristallpulver: F₁ 614, t=48; Ugd. mst., Sp. mst.; Grenze 512 cm⁻¹; F₂ 292 (Hgk-Erregung), t=86; Ugd. st., Sp. s. —

$\Delta\nu$ = 568 (5) (e); 818 (6) (k, g, f, e); 867 (4) (e); 1037 (6) (k, f, e); 1140 (6) (k, f, e); 1222 (9) (k, e); 1244 (8) (k, e); 1299 (6) (k, e); 1344 (8) (k, e); 1410 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1486 (3) (k, e); 1580 (8) (k, e); 1622 ($\frac{1}{2}$?) (k); 3054 ($\frac{1}{2}$) (k). —

2. *Salicylsäure-ester*. Die Spektren der Säure selbst, ihres Methyl- und Äthylesters wurden in den Mitteilungen 144², 145³, 48⁴ bekanntgegeben. Die nachstehend angeführten Ester wurden in üblicher Weise aus der Säure und dem betreffenden Alkohol mittels HCl dargestellt und mehrmals im Vakuum destilliert.

a) *n-Propylester*: Sdp.₁₂ 115—116°; Sdp.₇₆₀ 245—246° [Lit. Sdp.₇₆₀ 238—240°]; n_{D, 15°} = 1'5180. Aufnahme an der Flüssigkeit in der Normalapparatur: N 3296, t=12, m. F.; N 3297, m. F., t=27 (verengerter Spalt); N 3298, m. F. C., t=10; Ugd. m., Sp. mst.; n=57.

$\Delta\nu$ = 154 (6b) ($\pm e$, e); 187 (2) (e?); 260 (4) ($\pm e$, e); 308 (3) (e); 357 (1) (e); 433 (3) (e); 465 (5) (e, c); 472 (4) (e); 528 (3) (e); 561 (10) (f, e, c); 615 ($\frac{1}{2}$?) (e); 632 (1) (e); 666 (2) (e); 809 (10) (k, i, g, f, e, c); 862 (1) (e); 908 (5) (k, e); 1030

(9) (*k, i, f, e*); 1102 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1137 (5) (*k, e*); 1156 (5) (*k, e*); 1247 (12) (*k, f, e*); 1327 (9) (*k, e*); 1347 (5) (*k, e*); 1400 (6) (*k, e*); 1467 (10) (*k, e*); 1583 (5) (*k, e*); 1614 (7) (*k, e*); 1672 (10) (*e*); 1723 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 2943 (1) (*e*); 3032 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 3077 (5) (*k, e*). —

b) *i-Propylester*: Sdp.₁₂ 106°8'–108°2'; Sdp.₇₆₀ 233–235° [Lit. Sdp?]; $n_{D, 17} = 1.5129$. Aufnahmen mit engerem Spalt: N 3301, m. F., $t = 27$; N 3302, m. F. C., $t = 15$; Ugd. m., Sp. mst.; $n = 70$.

$\Delta\nu = 163$ (7) ($\pm e, c$); 257 (5) ($\pm e, c$); 301 (2) (*e*); 410 (1?) (*e*); 444 (5) (*k, e, c*); 478 (6) (*k, e, c*); 528 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 564 (9) (*k, i, f, e, c*); 623 (1) (*e*); 663 (3) (*e*); 699 (1) (*e*); 754 (1) (*e*); 800 (6) (*k, i, e, c*); 838 (10) (*k, e, c*); 860 (1) (*e*); 920 (1) (*k, e*); 1031 (8) (*k, i, f, e*); 1102 (1) (*k, e*); 1141 (5) (*k, e*); 1159 (4) (*e*); 1250 (9) (*k, i, e*); 1322 (8) (*k, i, e*); 1367 (8) (*k, i, e*); 1395 (2) (*k, e*); 1469 (8) (*k, e*); 1585 (3) (*k, e*); 1609 (5) (*k, e*); 1670 (8*b*) (*e*); 2907 (2) (*k?*); 2928 (2) (*k, e*); 2984 (3) (*k, e*); 3071 (6) (*k, e*). —

c) *n-Butylester*: Sdp.₁₂ 131° [Lit. Sdp.?] $n_{D, 18.5} = 1.5116$; Aufnahmen: N 3304, m. F., $t = 12$; N 3305, m. F. C., $t = 7$; Ugd. m., Sp. mst.; $n = 49$. —

$\Delta\nu = 152$ (5) ($\pm e, c$); 254 (3) ($\pm e, c$); 307 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 355 (0) (*e*); 445 (3) (*e, c*); 528 (2?) (*e, c*); 562 (7) (*k, f, e, c*); 663 (2) (*e*); 816 (7) (*k, e, c*); 845 (2) (*e*); 882 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 935 (1) (*e*); 1030 (9) (*k, e*); 1141 (2) (*k, e*); 1159 ($\frac{1}{2}$) (*k*); 1248 (11) (*k, f, e*); 1327 (10) (*k, e*); 1400 (5) (*k, e*); 1467 (8) (*k, e*); 1583 (4) (*k, f, e*); 1614 (5) (*k, e*); 1672 (9) (*e*); 2729 (1) (*k*); 2869 ($\frac{1}{2}$) (*k*); 2910 (7) (*k, e*); 2960 (2) (*k*); 3070 (6) (*k*). —

d) *Phenylester* (Salol) (Apothekerware). Zweimal im Hochvakuum (0°02 mm, $\sim 150^\circ$ Luftbadtemperatur) destilliert. Schmp. 41–42° [Lit. das gleiche]. Aufnahmen am unterkühlten Zustand in der Normalapparatur: N 3373, m. F., $t = 7$; N 3373*a*, m. F. C., $t = 4$; N 3374, m. F. C., $t = 1\frac{1}{2}$; Ugd. m., Sp. st., $n = 54$. — Aufnahmen am Kristallpulver: F₁ 637, $t = 41$; Ugd. s., Sp. m., Grenze 454 cm⁻¹; F₂ 363, $t = 24$; Ugd. m., Sp. m. —

I (Schmelze) $\Delta\nu = 159$ (12) ($\pm e$); 187 (11) ($\pm e$); 246 (8) (*k, e*); 315 (4*b*) (*e*);
II (Krist. Pulv.) $\Delta\nu = \longleftarrow \text{verdeckt} \longrightarrow$

I 435 (5*b*) (*k, e*); 470 (9) (*k, \pm e*); 502 (6) (*k, e*); 558 (10) ($\pm e$); 613 (8) (*k, e*);
II $\longleftarrow \text{verdeckt} \longrightarrow$ 560 (4) (*e*); 609 ($\frac{1}{2}$) (*e*);

I 665 (7) (*k, e*); 748 (8) (*k, f, e*); 795 (7) (*k, e*); 840 (10) (*k, e*); 915 (5) (*k, e*);
II — ; 750 (2) (*k, e*); 800 (1) (*k, e*); 843 (5) (*k, e*); 922 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*);

I 1000 (10) (*k, e*); 1030 (10) (*k, e*); 1064 (2) (*k, e*); 1127 (4) (*k, e*); 1157 (9) (*k, e*);
II 1002 (4) (*k, e*); 1033 (3) (*k, e*); 1063 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1129 (1) (*e*); 1154 (4) (*k, e*);

I 1195 (10) (*k, e*); 1246 (13) (*k, e*); 1332 (14) (*k, e*); 1394 (7*b*) (*k, e*);
II 1193 (4) (*k, e*); 1250 (6) (*k, e*); 1327 (5) (*k, i, f, e*); 1400 (2) (*k, e*);

I 1464 (12) (*k, e*); 1581 (9) (*k, e*); 1614 (8) (*k, e*); 1687 (14) (*e*); 3061 (10*b*) (*k, e*).
II 1460 (5*b*) (*k, e*); 1583 (3) (*k, e*); 1615 (3) (*k, e*); 1678 (7) (*e*); 3071 (6*d*) (*k*).

In bezug auf die Frequenzwerte stehen diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Angaben von VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM¹⁰; die Intensitätsverteilung dagegen ist recht verschieden.

¹⁰ S. VENKATESWARAN und S. BHAGAVANTAM, Indian. J. Physics 7 (1933) 585.

3. α -Disalicylid (L. Anschütz, Brünn). Ohne weitere Vorbehandlung; Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 531, $t=57$; F_1 535, $t=80$; Ugd. m., Sp. m.; Grenze 440 cm^{-1} ; F_2 257, $t=34$; F_2 261, $t=53$; Ugd. mst., Sp. m. —

$\Delta\nu=537$ (2) (e); 597 (0) (e); 687 (4) (k, i, e); 774 (0) (k, e); 1020 (2) (k, e); 1059 (2) (k, e); 1165 ($1/2$) (k, e); 1196 (3) (k, e); 1238 (3) (k, e); 1290 (1) (k, e); 1604 (4) (k, e); 1753 (6) (f, e); 3075 (12) (k, e); 3146 ($1/2$) (k). —

4. β -Disalicylid (L. Anschütz, Brünn). Vor den ersten Aufnahmen keine Vorbehandlung: F_1 533, $t=60$, Ugd. st., Sp. m., Grenze 465 cm^{-1} ; F_2 260, Ugd. st., Sp. m. — Hierauf Umkristallisieren mit Aktivkohle aus abs. Alkohol; Schmp. 200 [Lit. Schmp. 199–200°]: F_1 538, $t=60$, Ugd. m., Sp. mst., Grenze 446 cm^{-1} ; F_2 264, Ugd. mst., Sp. st. — Die Spektren vor und nach der Reinigung sind identisch.

$\Delta\nu=517$ (1?) (e); 593 (2) (e); 840 (0) (k, e); 899 ($1/2$) (k, e); 1031 (3) (k, e); 1080 (3) (k, e); 1162 (3) (k, e); 1189 (5) (k, e); 1245 (5) (k, e); 1292 (4) (k, i, e); 1466 (0) (k, e); 1602 (6) (k, g, f, e); 1732 (4 b) (e); 3073 (10) (k). —

5. *o*-Salicyl-salicylsäure (Diplosal) (HEYL). Einmal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. $148-149^\circ$ [Lit. Schmp. $147-148^\circ$]. Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 608, $t=66$, Ugd. m., Sp. mst., Grenze 569 cm^{-1} ; F_2 293, $t=59$, Ugd. m., Sp. s. —

$\Delta\nu=690$ ($1/2$) (e); 762 ($1/2$) (k, e); 825 (4) (k, e); 851 (4) (e); 898 (4) (k, e); 1034 (6) (k, e); 1060 (1) (e); 1098 (1) (e); 1158 (3) (k, e); 1202 (7) (k, e); 1246 (7) (k, e); 1332 (7) (k, f, e); 1463 (5) (k, f, e); 1484 (5) (e); 1578 (5) (k, e); 1612 (7) (k, e); 1643 (3) (e); 1679 (6) (e); 1738 (5) (e); 3068 (1) (k, e). —

6. Acetyl-salicylsäure (Aspirin) (Apothekerware DAB 6 krist.). Ohne Vorbehandlung aufgenommen; Schmp. 136° [Lit. Schmp. 135°]: F_1 599, $t=58$, Ugd. m., Sp. mst., Grenze 550 ; F_2 297, $t=61$, Ugd. st., Sp. m. —

$\Delta\nu=639$ (0?) (k); 756 (1) (k, e); 786 (2) (k, e); 849 (2) (e); 908 (2) (e); 1048 (5) (k, e); 1080 ($1/2$) (k); 1153 (6) (k, e); 1188 (6) (k, e); 1262 (1) (k); 1294 (5) (k, e); 1360 (1) (k, e); 1404 (0?) (k); 1457 ($1/2$) (k); 1604 (7) (k, f, e); 1630 (3) (k, e); 1755 (0) (e); 2938 (5) (k); 3008 ($1/2$) (k); 3074 (6) (k, e). —

7. Acetylsalicylsäurechlorid. Dargestellt aus Acetylsalicylsäure und Thionylchlorid. 3mal im Vakuum destilliert. Sdp.₀₅ 104° [Lit. Sdp.₁₂ 135°]. Aufnahmen an der Flüssigkeit: N 8836 und 3388, m. F., $t=12$ u. 14, 3387, o. F., $t=8$. Ugd. m., Sp. st., $n=70$.

$\Delta\nu=147$ (12) (e); 200 (4) (e); 255 (2) (e); 290 (6) (k, e); 321 (5) ($\pm$ e); 404 (9) (k, i, $\pm$ e); 462 (9) (k, e); 498 (8) (k, e); 558 (10) (k, e); 698 (11) (k, i, f, e); 678 (4) (k, e); 709 (1) (k, e); 733 (7) (k, e); 767 (3) (k, e); 807 (7) (k, e); 884 (2) (k, e); 914 (6) (k, f, e); 1010 (2) (e); 1040 (12) (k, g, f, e); 1160 (11) (k, i, f, e); 1194 (11) (k, e); 1220 (10) (k, i, e); 1304 (7) (k, e); 1323 (5) (k, e); 1367 (2) (k, e); 1477 (9) (k, f, e); 1576 (4) (k, e); 1600 (14) (k, g, f, e); 1682 (1?) (e); 1768 (12) (e); 2943 (4) (e); 3078. (10) (k, e). —