

Studien zum Ramaneffekt

XXXI¹. Das Ramanspektrum organischer Substanzen
(Mehrfach substituierte Benzole III)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

A. PONGRATZ

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1933)

Wir sind der Meinung, daß der Weg zur endgültigen Lösung des Benzolproblems nur von der Empirie gewiesen und gangbar gemacht werden kann; nur durch Auffindung empirischer Gesetzmäßigkeiten kann der große verfügbare Spielraum in den Annahmen über Symmetrie und Kraftverteilung im Benzol so weit eingeschränkt werden, daß die schließlich notwendige theoretische Behandlung des Problems eine rationelle wird. Von dieser Meinung ausgehend, haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Schwingungsspektren von mehrfach substituierten Benzolen bei systematischer Variation von Art und Stellung der Substituenten aufzunehmen. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Ergebnisse der Untersuchung von kernsubstituierten Toluolen $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{X}$ mit $\text{X} = \text{CH}_3$ (Xylole), $\text{X} = \text{NH}_2$ (Toluidine), $\text{X} = \text{OH}$ (Kresole), $\text{X} = \text{CN}$ (Tolunitrile), $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ (Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-Toluole), $\text{X} = \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ und $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ (Ester der Toluylsäure); da für jede Substanz an ortho-, meta- und para-Stellung beobachtet wurde, sind dies insgesamt 30 verschiedene Spektren. Von diesen wurden die drei Toluole, Toluidine, Chlorbenzole sowie o-Tolunitril bereits von uns selbst oder von anderen Beobachtern (Literatur siehe Anhang) aufgenommen, hier aber der Einheitlichkeit wegen und weil meist Aufnahmen „mit Filter“ fehlten, wiederholt. Ferner haben wir, da

¹ Mitteilung XXX: K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL (Aldehyde und Ketone), Z. physikal. Chem., Abt. B, 1933, im Druck.

es endlich und schließlich doch auf einen Vergleich zwischen einfach und mehrfach substituierten Benzolen ankommen wird, auch einige der monosubstituierten Benzole $C_6H_5 \cdot X$, deren bisher aufgenommene Spektren uns nicht ganz einwandfrei erschienen, wiederholt. Und zwar die Körper mit $X = CH_3$, OH , CN , Br , $CO \cdot OCH_3$, $CO \cdot OC_2H_5$; neu ist die Aufnahme an Fluorbenzol mit $X = F$. Mittlerweile kam eine sorgfältige Arbeit von MURRAY-ANDREWS über halogenierte Benzole zu unserer Kenntnis, so daß wir uns die Wiederholung von Jodbenzol ersparen konnten.

Die an diesen insgesamt 37 Benzolderivaten gewonnenen Ramanspektren sind, wie üblich, im Anhang zusammengestellt: wenn irgend möglich, wurden Aufnahmen sowohl mit als ohne Filterung des eingestrahnten Erregerlichtes durchgeführt. In den Fällen, bei denen wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz nur Aufnahmen mit Filter angängig waren, sind die CH -Valenzfrequenzen im Gebiet um 3000 cm^{-1} bezüglich Realität und Intensität unsicher, da die zugehörigen verschobenen Linien in das Gebiet der Grün-Empfindlichkeitslücke der Platte zu liegen kommen und überdies häufig mit den dort befindlichen klassisch gestreuten Hg-Linien zusammenfallen.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Besprechung der Ergebnisse beschränkt sich vorläufig auf eine Aufzählung der bis jetzt gefundenen Regelmäßigkeiten; der Versuch einer Deutung dieser Regelmäßigkeiten im Zusammenhang mit der Struktur des Benzolkernes kann erst unternommen werden, bis die Ergebnisse der begonnenen Untersuchung der kernsubstituierten Xylole, Chlor- und Brombenzole vorliegen.

In den Fig. 1 und 2 sind zunächst die Ergebnisse zum Überblick graphisch dargestellt, wobei jedoch die Spektren der Benzolderivate mit dem komplizierter gebauten Substituenten $CO \cdot OR$ (Benzoessäure- und Toluylsäure-Ester) nicht eingetragen wurden. Bei jenen Spektren, bei denen nur mit gefiltertem Licht beobachtet werden konnte, wurde der Substituent X eingeklammert, also (X) am Anfang der Zeile. Die Reihenfolge $X = NH_2$, $OH \dots Br$, J wurde gewählt, um die Regelmäßigkeiten in der Verschiebung der meisten Linien beim Übergang von einem Derivat zum anderen besser hervortreten zu lassen; diese Reihenfolge entspricht dem Gange der Frequenzen ω_0 in den entsprechenden Methylderivaten $H_3C \cdot X$ (S. R. E. p. 154), d. i. den Werten:

$X = \text{NH}_2$	OH	F	CH_3	CN	Cl	Br	J
$\omega_0 = 1035$	1034	(1010)	990	917	712	594	522 cm^{-1}

Der eingeklammerte und noch nicht direkt im Ramaneffekt bestimmte Wert für $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{F}$ wurde durch Extrapolation erhalten, indem der bereits bekannte Wert ω_0 für $X = \text{J}, \text{Br}, \text{Cl}$ als Funktion der in ultraroter Absorption an Gasen bestimmten Werte ω_0' aufgetragen und die erhaltene Gerade bis $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{F}$ fortgesetzt wurde².

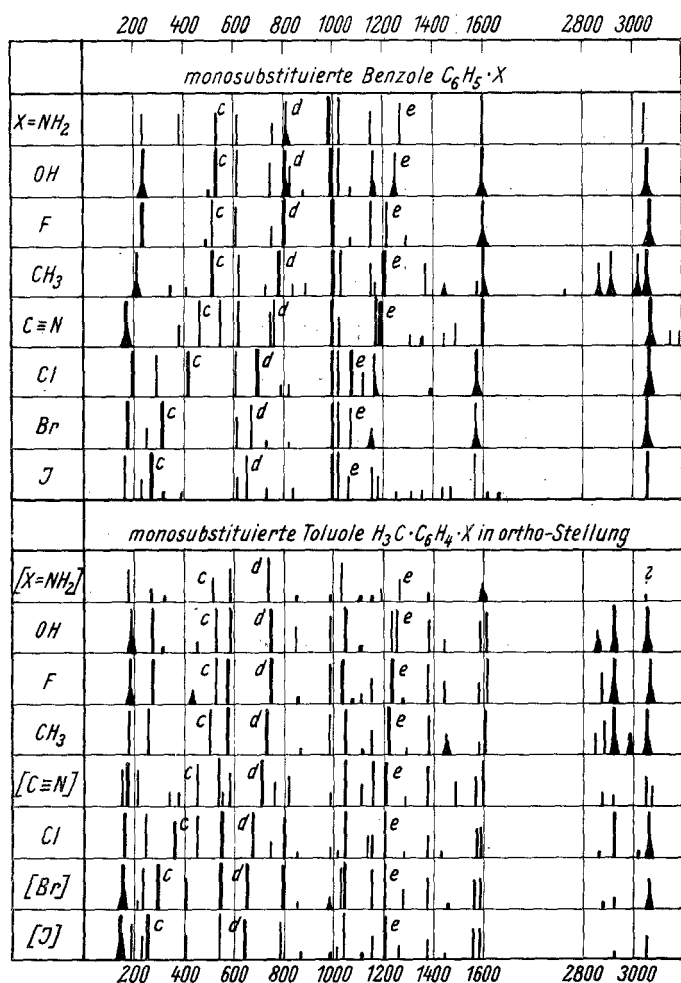


Fig. 1. Monosubstituierte Benzole und Toluole (ortho-Stellung).

² Ultrarot-Werte für gasförmiges $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{F}$ (1049) und $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{Cl}$ (732) von W. H. BENNET-C. F. MEYER, Physical. Rev. 32, 1928, S. 888, für $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{Br}$ (610) und $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{J}$ (532) von W. W. SLEATOR, Physical. Rev. 38, 1931, S. 147.

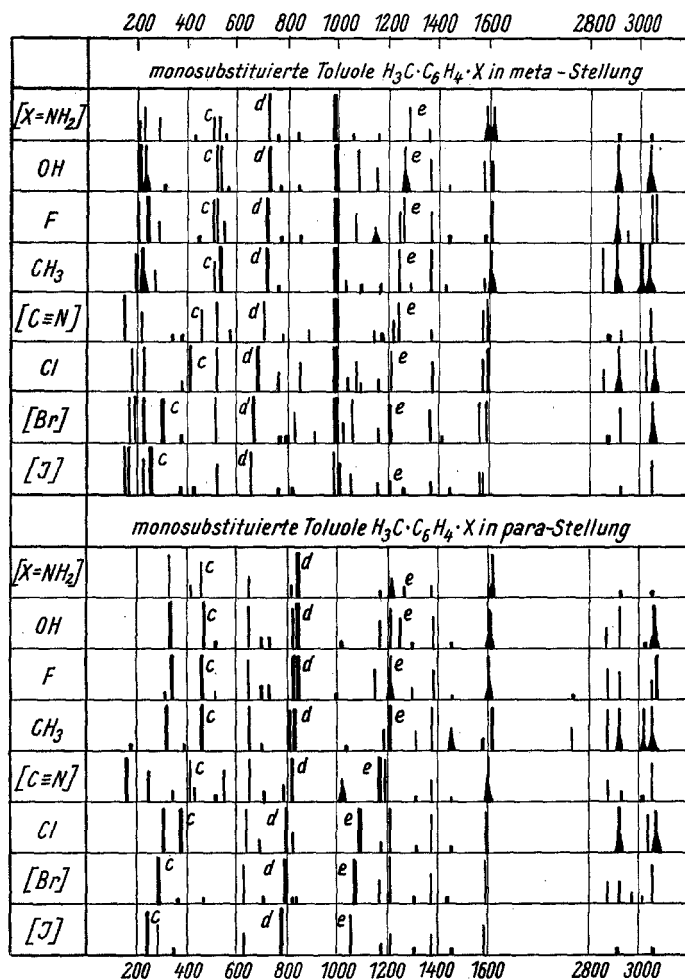


Fig. 2. Monosubstituierte Toluole (meta- und para-Stellung).

Von der folgenden Diskussion seien, da es sich uns vorwiegend um die Bekanntschaft mit den Schwingungen des substituierten Benzolringes handelt, die im Frequenzgebiet um 3000 liegenden CH-Valenzfrequenzen ausgeschlossen. Als Vorbild für die analytische Behandlung des restlichen Frequenzbereiches unter 1600 dienen die monosubstituierten Benzole (Fig. 1), bei denen eine Orientierung deshalb leicht fällt, da einige von ihnen bereits auf Polarisationsseigenschaften untersucht sind. In der folgenden Tabelle 1 sind die bezüglichen Ergebnisse von CABAN-

NES-ROUSSET³ (für $X = \text{NH}_2, \text{CH}_3, \text{Br}$) und SIMMONS⁴ (für $X = \text{CN}$ und Cl) zusammengestellt. „P“ oder „D“ bedeutet, daß keine genaue Bestimmung des Depolarisationsgrades ρ vorliegt, daß aber ρ sicher *kleiner* als $6/7 = 0.86$ ($P = \text{polarisiert}$), bzw. sicher *nicht kleiner* als $6/7$ ($D = \text{depolarisiert}$) ist. An der Ähnlichkeit der Werte für ρ lassen sich in Fig. 1 die zusammengehörigen Linien in den einzelnen Spektren leicht erkennen, auch wenn ihre Lage, wie bei den mit c, d, e bezeichneten Linien, mit dem Substituenten stark variiert. $\omega = 620, 1000, 1160, 1600$ sind die bekannten lagenbeständigen Linien des Benzols. In Tabelle 1 ist zu jedem Frequenzwert die Intensität in Klammern und darunter der Polarisationsgrad ρ angegeben.

Tabelle 1.

Polarisationsgrad der Ramanlinien.

X	220	c	620	d	1000	1020	1160	e	1600
NH_2	233 (3)	530 (3)	615 (3)	820 (5b)	993 (10)	1028 (5)	1153 (3)	1270 (4)	1600 (10)
	—	—	—	P	P	—	—	0.40	0.75
CH_3	217 (8b)	521 (7)	622 (4)	785 (12)	1002 (10)	1032 (6)	1153 (3)	1209 (8)	1603 (5b)
	0.86	P	D	0.07	0.06	P	—	P	0.86
CN	170 (8b)	460 (6)	624 (5)	765 (5)	998 (15)	1023 (3)	1178 (8)	1190 (8)	1597 (10)
	0.85	—	0.84	0.15	0.04	—	—	0.24	0.88
Cl	196 (10)	417 (8)	611 (8)	700 (8)	999 (12)	1020 (7)	1165 (4b)	1079 (6)	1580 (7b)
	0.87	0.32	0.89	0.13	0.06	0.19	0.88	0.10	0.87
Br	181 (7)	315 (8)	613 (3)	672 (5)	998 (12)	1019 (15)	1156 (4)	1068 (4)	1575 (5b)
	0.86	0.20	0.86	P	0.08	0.08	D	0.10	D

Ähnlich läßt sich auch in den kernsubstituierten Toluolen der Figuren 1 und 2 die Zusammengehörigkeit der Linien finden; man sondert zuerst die lagenkonstanten Frequenzen aus und urteilt über die Zusammengehörigkeit der Überbleibenden nach dem allerdings viel weniger sicheren Kriterium der Intensität; Polarisationsmessungen liegen unseres Wissens nur an *m*-Xylol (SIMMONS) vor und ihr Ergebnis bestätigt unsere Zuordnung.

³ J. CABANNES, A. ROUSSET, Ann. Physik 19, 1933, S. 229.⁴ L. SIMMONS, Soc. Scient. Fennica, Comm. Phys. Math. VI, Nr. 13, 1932.

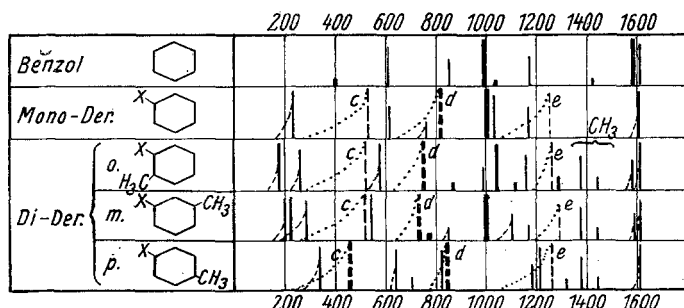


Fig. 3. Übersicht über den Spektraltypus bei Substitution des Benzols.

Zur weiteren Erleichterung des Überblickes ist das Resultat dieses Zuordnungsvorganges in Fig. 3 schematisch dargestellt. Die erste Zeile gibt das Benzolspektrum nach den neuen Messungen von GRASSMANN-WEILER⁵; die übrigen Zeilen enthalten den spektralen Typus bei Monosubstitution des Benzols bzw. des Toluols in *o*, *m*, *p*-Stellung. Zur Erklärung dieser Figur: Man kann in den Fig. 1 und 2 dreierlei Arten von Linien unterscheiden. *Erstens* solche, deren Lage sich bei Substitution überhaupt nicht ändert; z. B. 615, 1000, 1025, 1160 in Ar. X; oder 860, 990, 1040, 1110, 1165, 1375, 1440 in ortho-X-Toluol usw. Diese Linien sind in Fig. 3 mit ihrer gemittelten relativen Intensität in der üblichen Art eingezeichnet. *Zweitens* solche Linien, die ihre Lage bei Substitution zwar regelmäßig, aber nur schwach ändern; was dabei als „schwach“ und was als „stark“ angesehen wird, ist natürlich einigermaßen willkürlich. Diese Art von Linien hat in Fig. 3 einen seitlichen strichlierten Ansatz, dessen Fußpunkt anzeigt, bis wohin sich die Linie im Jodderivat verschiebt; Dicke und Höhe der Linie geben wieder ihre mittlere Intensität an. *Drittens* endlich solche Linien, die im Monoderivat durch ihren relativ hohen Polarisationsgrad (kleines ρ) und durch ihre relativ hohe Intensität, im Diderivat nur mehr durch die Intensität gekennzeichnet sind und welche starke Abhängigkeit der Lage vom Substituenten zeigen. Es sind dies die in Fig. 1 und 2 und in Tab. 1 mit den Buchstaben *c*, *d*, *e* bezeichneten Linien, die in Fig. 3 strichliert eingetragen wurden und einen punktierten Ansatz erhielten, der wieder den Verschiebungsbereich für die Substitution durch $X = \text{NH}_2$ bis $X = \text{J}$ angibt.

⁵ P. GRASSMANN, J. WEILER, Ztschr. Physik 86, 1933, S. 321.

Der einfache Gedanke, der dieser Einteilung zugrunde liegt, ist folgender: Ist die Frequenz *gänzlich unabhängig* von der Eigenart des Substituenten X, so kann man mit einiger Sicherheit sagen, daß der Substituent weder die für die Schwingung maßgebenden Bindungskräfte konstitutiv beeinflußt noch selbst an der Schwingung irgendwie teilnimmt. Sieht man dabei von Linien ab, die so wie die Frequenzen 1375 und 1440 oder 2220 cm^{-1} höchstwahrscheinlich oder sicher zu inneren Schwingungen der Substituenten selbst gehören (zur Methylgruppe CH_3 bzw. zur Zyangruppe CN), so muß es sich um Schwingungen des (C-C)-Ringes handeln. Und zwar um solche, bei denen das C-Atom der Bindung C—X entweder sich überhaupt nicht bewegt („Knoten“-Bildung; vgl. unsere Erklärung⁶ des Verhaltens der Linie 1000 bei Substitution) oder genau senkrecht zur Richtung der C-X-Bindung schwingt, so daß deren Federkraft f_x bei Kleinheit der Amplituden ganz unbeansprucht bleibt. Liegen Ring und Substituent in derselben Ebene, so würde dies für Schwingungsformen zutreffen, bei denen die C-Atome sich senkrecht zu dieser Ebene bewegen. Die Unabhängigkeit von der *Art* des Substituenten, zusammengenommen mit der noch näher zu erforschenden Abhängigkeit oder Unabhängigkeit von der *Stellung* der Substituenten läßt auf einen Einblick in die Schwingungsformen des Benzolringes hoffen.

Für Frequenzen, die Abhängigkeit von der Eigenart des Substituenten zeigen, ist die Zuordnung weniger eindeutig. Diese Abhängigkeit kann durch rein konstitutive Beeinflussung zustande gekommen sein, ohne daß X an der Bewegung teilnimmt. Oder es kann sich um Schwingungen handeln, an denen der Substituent beteiligt ist, wobei die Federkraft f_x je nach der betreffenden Schwingungsform in verschiedenem Maße in Anspruch genommen wird.

Nun wurde bei den *aliphatischen* Substanzen festgestellt⁷, daß sie bei Substitution durch $\text{X} = \text{SH}$, Cl , Br , J Frequenzen zeigen, die der Bindung C—X zugeordnet werden können und

⁶ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, *Monatsh. Chem.* **60**, 1932, S. 253; **61**, 1932, S. 426, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **141**, 1932, S. 747.

⁷ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, *Monatsh. Chem.* **61**, 1932, S. 369; 1932, S. 409; K. W. F. KOHLRAUSCH, H. KOPPER und R. SEKA, *Monatsh. Chem.* **61**, 1932, S. 397; K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL, *Monatsh. Chem.*, im Druck.

die unabhängig sind von den Bewegungsformen des restlichen Moleküls. Diese Linien sind durch relativ große Intensität und — soweit Messungen vorliegen — durch hohe Polarisation ausgezeichnet und zeigen eine typische Abhängigkeit von den Eigenschaften der Bindung CX: Die Quadrate ω^2 der zugehörigen Frequenzen lassen sich als lineare Funktion $\omega^2 = \alpha + \beta \omega_0^2$ der Quadrate von ω_0 , der für das Methylderivat $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{X}$ gefundenen Frequenzwerte, darstellen. Die Auffindung dieser für die Bindung C—X charakteristischen Linien hat weittragende Schlußfolgerungen ermöglicht. Die Bindungen C—CH₃, C—NH₂, C—OH nahmen jedoch eine Ausnahmstellung ein, da sie von den übrigen Bindungen der restlichen aliphatischen Kette nicht unterscheidbar waren.

Sollte es auch in *substituierten Benzolen* solche charakteristische C-X-Frequenzen geben, so wäre in Analogie hohe Polarisation, große Intensität und eine qualitativ ähnliche Abhängigkeit von den durch $\omega_0^2 \sim f_x/\mu_x$ charakterisierbaren Eigenschaften der Bindung CX zu erwarten. Ob und wie solche Linien bei mehrfacher Substitution beeinflusbar sind, läßt sich jedoch nicht voraussagen. Aus diesem Grunde wurden aus den X-abhängigen Linien der Figuren 1 und 2 jene mit gleichartig hohem Polarisationsgrad und stark betonter Abhängigkeit vom Substituenten ausgesondert, durch die Buchstaben *c*, *d*, *e* und durch Strichlierung in Fig. 3 hervorgehoben.

Der Versuch, einen einfachen Zusammenhang zwischen den Frequenzquadraten ω_c^2 , ω_d^2 , ω_e^2 und ω_0^2 herzustellen, gelingt nur für ω_d : bei den *c*-Linien stört immer das Chlorderivat den stetigen Charakter des Zusammenhanges, bei den *e*-Linien ist die Funktion überhaupt von ganz anderer Art. Für die *d*-Linien jedoch erhält man, wie Fig. 4 zeigt, eine gut erfüllte lineare Beziehung zwischen ω_d^2 und ω_0^2 . Die Konstanten dieser Beziehung sind:

$$\begin{array}{l} \text{Im substituierten Benzol} \quad \omega_d^2 = 35 \cdot 10^4 + 0.28 \omega_0^2 \\ \text{Im substituierten Toluol} \quad \left\{ \begin{array}{l} o \quad . . . \omega_d^2 = 36 \cdot 10^4 + 0.18 \omega_0^2 \\ m \quad . . . \omega_d^2 = 40 \cdot 10^4 + 0.13 \omega_0^2 \\ p \quad . . . \omega_d^2 = 58 \cdot 10^4 + 0.12 \omega_0^2 \end{array} \right. \end{array}$$

Ob aus diesem Verhalten der Linien *d* geschlossen werden darf, man habe es auch hier mit charakteristischen Frequenzen der C-X-Bindung zu tun, sei dahingestellt, bis weitere Erfahrungen vorliegen; wenn die Frage bejaht werden sollte, darf man auf

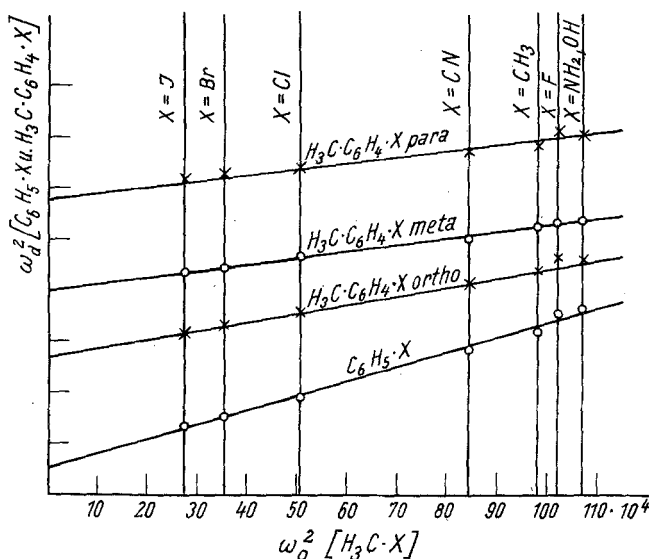


Fig. 4. ω_d^2 als Funktion $\omega_0^2 \sim \frac{f_x}{\mu_x}$

wertvolle quantitative Beiträge zur Erscheinung der „dirigierenden Wirkung der Substituenten“ hoffen. Wir begnügen uns vorläufig mit dem phänomenologischen Ergebnis, daß wenigstens für eine der X-abhängigen Linien eine quantitative Beschreibung gewonnen ist.

Endlich verweisen wir noch auf das merkwürdige Verhalten der Linie bei 1600 cm^{-1} , die wir⁶ der C=C-Doppelbindung des Kernes zuschrieben. Wie die Figuren 1, 2, 3 zeigen, ist sie in monosubstituierten Benzolen einfach und verbreitert¹ (Ausnahme Toluol), in kernsubstituierten Toluolen in Orthostellung doppelt (Ausnahme Toluidin), in Metastellung doppelt, in Parastellung einfach (Ausnahme Xylol). Ähnlichen uns bisher unverständlichen Eigentümlichkeiten werden wir bei den kernsubstituierten Xylole (H_3C)₂·C₆H₃·X begegnen.

Anhang.

1. *Toluol*, C₆H₅·CH₃ (Merck, schwefelfrei pro Analysi). Einmal in der Kolonne destilliert. Kp. 110.6° (Lit. 110°). Bisherige Beobachtungen: RAMAN-KRISHNAN, PRINGSHEIM-ROSEN, PETRIKALN-HOCHBERG, GANESAN-VEKATESWARAN, FUJIOKA, LANGER-MEGGERS, DAURE, SÖDERQVIST, REYNOLDS-WILLIAMS, NISI (S. R.

E. p. 329); HOWLETT⁸, MESNAGE⁹, WOOD¹⁰, BIRKENBACH-GOUBEAU¹¹. Pl.-Nr. 1162: m. F., $t=12$; Pl. Nr. 1163: o. F., $t=8$; auf schwachem Untergrund (Ugd.) ein sehr starkes Streuspektrum (Sp.) mit $n=63$ Linien. Ergebnis:

$\Delta\nu = 217$ (8b) ($f, \pm e, c$); 348 (1) (e, c); 405 (0) (e); 521 (7) ($k, f, \pm e, c, \pm b$); 622 (4) (k, i, e, c); 729 (1) (k, c); 785 (12) (k, i, g, e, c); 842 (1) (k, e); 892 (1) (k, e); 1002 (12) (k, i, f, e); 1032 (6) (k, e); 1153 (3) (k, e); 1176 (1) (e); 1209 (8) (k, e); 1377 (3) (k, f, e); 1444 (1b) (k, e); 1580 (1) (e); 1603 (5b) (k, e); 2731 ($1/2$) (k); 2867 (3b) (k, e); 2917 (10b) (q, p, k, i, e); 3026 (4b) (q); 3055 (10sb) (p, o, k, i, e).

2. *Phenol*, $C_6H_5.OH$ (Kahlbaum. D. A. B. 6). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. F.P. 40-20° (Lit. 41°), Kp. 181.9—182.1° (Lit. 181°, 183°). Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH, PETRIKALN-HOCHBERG, GANESAN-VENKATESWARAN, FUJIOKA (S. R. E. p. 330) CUJUMZELIS¹². Pl.-Nr. 1169: m. F., $t=12$; Pl.-Nr. 1170: o. F., $t=8$; Temperatur 55°; Ugd. s., Sp. s. st.; $n=52$.

$\Delta\nu = 238$ (7b) (k, e, c); 504 ($1/2$) (k, e); 530 (6) (k, g, e, c); 616 (5) (k, e, c); 751 (3) (k, e, c); 810 (10b) ($k, g \pm e, c$); 826 (3) (k, e); 882 (00) (k, e); 998 (12) (k, i, f, e); 1025 (7) (k, i, e); 1068 (0) (k, e); 1162 (5b) (k, f, e, i); 1253 (4b) (k, e); 1599 (7b) (k, g, f, e); 3060 (12b) (p, o, k, i, e); 3518 (0sb?) (e).

3. *Benzonitril*, $C_6H_5.CN$ (Kahlbaum). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 190.3—190.7° (Lit. 190.7°). Bisherige Beobachtungen: PETRIKALN-HOCHBERG, DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. p. 331). Pl.-Nr. 1199: m. F., $t=12$; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1200: o. F., $t=7$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n=59$.

$\Delta\nu = 170$ (8b) ($\pm k, \pm e, c, \pm b$); 381 (2) (e, c); 460 (6) (e, c); 549 (5) (k, e, c); 624 (5) (k, i, e, c); 751 (3) (k, e, c); 765 (5) (k, f, e, c); 998 (15) (k, f, e); 1023 (3) (k, e); 1178 (8) (k, c); 1190 (8) (k, i, e); 1310 (1) (k, e); 1353 (0) (k, e ?); 1447 (1) (k, e); 1493 (2) (k, e); 1597 (10) (k, f, e); 2224 (12b) (q, p, o, k, i, f, e); 3071 (8b) (q, p, o, k, i, e); 3146 (1) (q, k); 3196 (q, k).

4. *Benzoësäure-Methylester*, $C_6H_5.CO.OCH_3$. Selbst hergestellt aus Benzoësäure (Kahlbaum für kalorimetrische Zwecke), Methylalkohol und konzentrierte Schwefelsäure. Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 199.9—200.1° (Lit. 198°, 199°). Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. p. 332). Pl.-Nr. 1197: m. F., $t=12$; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1198: o. F., $t=7\frac{1}{2}$; Ugd. s. st.; $n=60$ (3).

$\Delta\nu = 168$ (3) (e); 216 (5b) ($k, \pm f, \pm e, c$); 354 (5) ($k, \pm e, c$); 615 (6) (k, i, f, e, c); 674 (3) (k, e); 714 (1b) (k, e); 818 (8) (k, f, e, c); 967 (2) (e); 1001 (15) (k, g, f, e); 1025 (4) (k, e); 1108 (5b) (k, e); 1160 (5) (k, e); 1183 (4) (k, e); 1276 (8b) (k, e); 1314 (2) (k, e); 1451 (3b) (k, e); 1598 (14) (k, g, f, e); 1718 $\pm 8\frac{1}{2}$ (10b) (f, e); 2954 (4b) (q, p, k, e); 3071 (8b) (q, p, o, k, e).

5. *Benzoësäure-Äthylester*, $C_6H_5.CO.OC_2H_5$ (Kahlbaum). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.

⁸ L. HOWLETT, Canad. Journ. of Res. 5, 1931, S. 572.

⁹ P. L. MESNAGE, J. chim. phys. 2, 1931, S. 403.

¹⁰ R. W. WOOD, Physical. Rev. 38, 1931, S. 2168.

¹¹ L. BIRKENBACH, J. GOUBEAU, Ber. D. ch. G. 65, 1932, S. 1140.

¹² Th. CUJUMZELIS, Practica 7, 1932, S. 242 (vgl. Phys. Ber. 14, 1933, S. 236).

212·1°, Kp.¹³ 90·6° (Lit. 213°). Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. p. 332), GHOSH-KAR¹³. Pl.-Nr. 1193: m. F., $t = 12$; Ugd. s. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1194: o. F., $t = 8$; Ugd. m. st., Sp. s. st.; $n = 62$ (1).

$\Delta\nu = 188$ (6 b) ($\pm e, c$); 279 (1) ($\pm e$); 328 (5) ($i, \pm e, c$); 616 (6) (k, g, f, e, c); 672 (3) (k, e); 786 (2) (e, c); 806 (2) (k, e); 848 (6) (k, e, c); 1001 (12) (k, i, f, e); 1026 (4) (k, e); 1106 (4) (k, e); 1162 (4 b) (k, e); 1273 (8) (k, e); 1309 (1) (k, e); 1370 (2) (k, e); 1390 (2) (e); 1450 (3) (k, e); 1492 (1) (k, e); 1599 (10) (k, f, e); 1714 ± 9 (8 b) (f, e); 2931 (2 b) (g, k, e); 2975 (3 b) (g, p, k, e); 3071 (6 b) (q, p, o, k, e).

6. *Fluorbenzol*, F. C₆H₅ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation in der Kolonne. Kp. 84·6—84·8° (Lit. 85°). Pl.-Nr. 1002: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1003: o. F., $t = 8$; in beiden Fällen ein sehr kräftiges Streuspektrum auf sehr schwachem Untergrund. $n = 50$ (1).

$\Delta\nu = 239$ (10) (k, f, e, c); 495 ($\frac{1}{2}$) (e); 518 (5) ($k, g, f, \pm e, c$); 610 (4) (k, f, e, c); 753 (2) (k, e, c); 806 (8) (k, i, g, e, c); 1007 (15) (k, i, g, f, e); 1068 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1154 (6) (k, i, f, e); 1218 (5) (k, i, e); 1289 (0) (k, e); 1602 (4 b) (k, e); 3073 (12 b) (q, p, k, i, e); 3180 (0) (q, k).

7. *Brombenzol*, Br. C₆H₅ (Kahlbaum). Zweimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 156·2—156·8° (Lit. 156°). Bisherige Beobachtungen: PETRIKALN-HOCHBERG, DADIEU-KOHLRAUSCH, FUJIOKA, BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN, CLEETON-DUFFORD (S. R. E. p. 330), WOOD¹⁰, MURRAY-ANDREWS¹⁴. Pl.-Nr. 1020: m. F., $t = 12$; Ugd. s. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1046: o. F., $t = 8$; Ugd. im Blau s. st., Sp. s. st.; $n = 48$ (2).

$\Delta\nu = 181$ (7) ($\pm e, c, + b$); 255 (2) (k, e, c); 315 (8) ($k, i, f, \pm e, c$); 613 (2) (k, e, c); 672 (5) (k, i, e, c); 734 (0) (k, e); 820 (00) (k, e); 998 (12) (k, i, g, f, e); 1019 (5) (k, i, e); 1068 (4) (k, i, e); 1156 (2 b) (k, e); 1575 (5 b) (f, e); 3063 (10 b) (p, o, k, i, e); 3153 (3) (o, k).

Bezüglich der Hauptlinien gute Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen; MURRAY-ANDREWS fanden außerdem noch eine ganze Anzahl schwacher Linien, die aber auf unseren Aufnahmen trotz im übrigen vergleichbarer Intensität fehlen.

Xylol, H₃C. C₆H₄. CH₃. Bisherige Beobachtungen an den drei Isomeren: DADIEU-KOHLRAUSCH, DAURE, CZAPSKA, GANESAN-VENKATESWARAN (S. R. E. p. 333), WOOD¹⁰, BIRKENBACH-GOUBEAU¹¹.

8. *ortho-Stellung* (Kahlbaum). Zweimalige Destillation. Kp. 142·6 bis 142·7° (Lit. 142°). Pl.-Nr. 1123: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1124: o. F., $t = 8$; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n = 67$.

$\Delta\nu = 180$ (6) ($\pm e, c$); 256 (5) ($k, i, \pm e, c$); 506 (5) (k, i, f, e, c); 582 (7) ($k, i, \pm e, c$); 733 (10) ($k, i, g, f, \pm e, c$); 862 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 984 (4) (k, f, e); 1051 (7) (k, i, e); 1118 (00) (k, e); 1156 (2) (k, e); 1223 (7) (k, e, i); 1287 (0) (k, e); 1383 (4) (k, e); 1448 (2 b) (k, e); 1584 (1) (k, f, e); 1606 (5) (k, e); 2574 ($\frac{1}{2}$) (k); 2855 (2) (k); 2880 (3) (k, i, e); 2920 (7 b) (k, i, e); 2984 (2 b) (g, p, k, e); 3047 (7 b) (p, o, k, e).

Gegenüber den letzten Messungen von BIRKENBACH-GOUBEAU ergeben sich immer noch Unterschiede: die schwache Linie bei 1032 finden wir

¹³ I. C. GHOSH, B. C. KAR, J. physic. Chem. 35, 1931, S. 1735.

¹⁴ J. W. MURRAY, D. H. ANDREWS, J. physic. Chem. 1, 1933, S. 406.

nicht, wohl aber solche bei 1118, 1287, 2574; ferner hinreichend kräftige Linien bei 2880 und 2984; k -2574 fällt zusammen mit e -807; B.—G. geben eine Linie $\Delta\nu = 811$ an, die sie als Verunreinigung durch p -Xylol ansehen, während unsere m. F.-Aufnahme dartut, daß diese Linie nicht von Hge, sondern von Hgk erregt wird.

9. *meta-Stellung* (Kahlbaum). Dreimalige Destillation. Kp. 137 bis 137.2° (Lit. 139°). Pl.-Nr. 1037: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1038: o. F., $t = 8$; Ugd. s. s., Sp. st.; $n = 72$ (2).

$\Delta\nu = 200$ (4) ($\pm e$); 224 (6) ($i, \pm e, c$); 276 (3) ($i, \pm e$); [310 ($\frac{1}{2}$) (e)]; 514 (4) (k, g, f, e, c); 538 (6) (k, f, e, c); [577 ($\frac{1}{2}$) (e)]; [645 (1) (k, e)]; 724 (10) (k, i, g, f, e, c); 770 ($\frac{1}{2}$) (k, e); [826 (3) (k, e, c)]; 998 (12) (k, i, f, e); 1033 (1) (k, e); 1094 (1) (k, e); 1167 (1) (e); [1202 (2) (k, e)]; 1247 (4) (k, e); 1262 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1375 (5) (k, e); 1448 (1 b) (k, e); 1592 (1) (k, e); 1613 (3) (k, e); 2571 (0) (k); 2731 ($\frac{1}{2}$) (k); 2866 (3) (k, e); 2916 (8 b) (g, p, k, i, e); 3014 (3) (g, k); 3048 (7 b) (k); 3217 (1 sb) ($k, ?$).

Die Linien $\Delta\nu = 310$ ($\frac{1}{2}$), 645 (1), 826 (3), 1202 (2), die mit den Hauptlinien von p -Xylol zusammenfallen, könnten einem Gehalt von etwa $\frac{1}{2}\%$ der Substanz an p -Xylol zuzuschreiben sein. Abgesehen davon stellen wir wieder Unstimmigkeiten gegenüber den Beobachtungen von B.—G. fest, bei denen die Linien $\Delta\nu = 200$ (4), 276 (3), 557 ($\frac{1}{2}$), 770 ($\frac{1}{2}$), 1094 (1), 2571 (0), 2731 ($\frac{1}{2}$) fehlen; zum Teil ist dies auf Zuordnungsfehler zurückzuführen. Die Linie $\nu = 21842$ z. B. wird von Hgk und Hge erregt und ist durch k -2863 und e -1096 zu erklären.

Um zu prüfen, ob die oben erwähnten, mit p -Linien zusammenfallenden Frequenzen tatsächlich einer geringen und durch Fraktionierung nicht entfernbaren Verunreinigung durch p -Xylol zuzuschreiben sind, wurde m -Xylol aus 1, 3-Dimethyl-5-Aminobenzol (J. G. Farben A. G.) durch Desamidieren der Diazoniumverbindung mit alkalischer Stannit-Lösung synthetisch hergestellt. Die wasserdampfdestillierte Verbindung wurde zweimal bei herrschendem Druck destilliert. Kp. 138.2 — 138.4 . Die in sonst ganz gleicher Art durchgeführten Aufnahmen mit und ohne Filter ergaben in der Tat ein mit dem oben angeführten fast identisches Raman-Spektrum, nur daß die fraglichen, in Klammern gesetzten Linien vollkommen fehlten; überdies fehlte aber auch die Linie 577, die anscheinend einer Verunreinigung durch o -Xylol zuzuschreiben ist.

10. *para-Stellung* (Kahlbaum). Einmalige Destillation. Kp. 137.3 — 137.4° (Lit. 138°). Pl.-Nr. 1120: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1121: o. F., $t = 8$; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n = 65$.

$\Delta\nu = 170$ ($\frac{1}{2}$) (e); 313 (7) ($k, i, f, \pm e, c$); 389 (0) (e, c); 460 (8) ($k, \pm e, c, + b$); 644 (6) ($k, f, \pm e, c$); 697 (0) (e); 811 (4) (k, i, e); 827 (12) ($k, i, g, f, \pm e, c$); 1036 (0) (e); 1182 (2) (k, e); 1204 (8) ($k, i, g, f, \pm e$); 1310 (2) (k, e); 1377 (6) (k, e); 1451 (2 sb) (k, e); 1575 (1) (k, e); 1616 (6) (k, e); 2736 (2) (k, e); 2867 (5) (k, e); 2920 (9 b) (g, p, k, i, e); 3017 (5 b) (g, k, e); 3052 (7 b) (p, k, e); 3214 (sb) (k).

Gegenüber dem letzten Befund von B.—G. ist anzuführen, daß, abgesehen von Unstimmigkeiten bei einigen schwachen Linien, die kräftigen Linien 1310 und 2736 bei ihnen fehlen; letztere ist bei B.—G. offenbar unrichtig als e -965 aufgefaßt, was aber unserer Filterbeobachtung widerspricht. Dagegen finden wir die Linie $\Delta\nu = 2996$ weder von k noch von i noch

von e erregt; von q, p, o erregt, fällt sie mit anderen Ramanlinien (k -314, q -3017, p -3054) zusammen, so daß dieser Befund von B.-G. nichts sicheres aussagt. Dagegen können wir, wieder im Gegensatz zu B.-G., die Angabe Woods¹ bestätigen, daß $\Delta\nu$ 1616 einen schwachen Trabanten hat.

Toluidin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Bisherige Beobachtungen: H. MŁODZIANOWSKA (S. R. E. p. 334); GANESAN-THATTE¹⁵ publizierten ein Jahr später das merkwürdige Ergebnis: „Die Spektren des meta- und para-Toluidins sind genau gleich dem der Orthoverbindung.“ In der gleichen Arbeit werden übrigen Beobachtungen an angeblich symmetrischem Xylidin mitgeteilt, von denen wir in Mitteilung XXVIII zeigen konnten, daß sie vermutlich einer unterexponierten Aufnahme an einem verunreinigten $(\text{NH}_2)_1(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_4$ -Xylidin entsprechen. Wir konnten die Aufnahmen an Toluidin nicht im ungefilterten Licht machen, da sich alle drei Isomeren schon im gefilterten Licht braunrot verfärbten. Daher sind die erzielten Spektren relativ schwach und bezüglich der CH-Valenzfrequenzen unvollständig. Gegenüber den Beobachtungen von MŁODZIANOWSKA ergaben sich Unterschiede, die wir aber, entsprechend unseren Erfahrungen an den Xylenen und Kresolen für reell halten.

11. *ortho-Stellung* (Kahlbaum). Einmalige Destillation bei herrschendem, dreimalige Destillation bei vermindertem Druck mit Zinkstaub. Kp.₁₇ 88·8; Kp. 200·1—200·3° (Lit. 201°). Pl.-Nr. 1121: m. F., $t = 10$; Ugd. keiner, Sp. s.; $n = 24$.

$\Delta\nu = 182$ (3) ($\pm e, c$); 272 (1) (e, c); 318 (0) (e); 514 (2) ($e, c, + b$); 584 (3) (e, c); 743 (6) (f, e, c); 848 (00) (e); 986 (0) (e); 1032 (3) (e); 1101 (00) (e); 1151 ($\frac{1}{2}$) (e); 1198 (1) (e); 1265 (2) (e); 1378 ($\frac{1}{2}$) (e); 1600 (2b) (e); 3047 (0) (e).

12. *meta-Stellung* (Kahlbaum). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck, einmalige bei vermindertem. Kp. 203·2—203·3° (Lit. 203°). Pl.-Nr. 1130: m. F., $t = 12$; Ugd. s. s., Sp. m.; $n = 26$.

$\Delta\nu = 214$ (2) (e); 233 (3) (e, c); 293 (2) (e); 428 (0) (e, c); 514 (2) (e, c); 538 (2) (e); 558 (0) (e); 731 (5) (f, e, c); 772 ($\frac{1}{2}$) (e); 852 (0b) (e); 991 (8) (f, e); 1072 (00) (e); 1165 ($\frac{1}{2}$) (e); 1291 (3) (e); 1374 (1) (e); 1595 (3b) (e); 1610 (3b) (e); 2921 (00) (e); 3051 (0) (e).

13. *para-Stellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem Druck unter Zugabe von Zinkstaub; unmittelbar vor der Aufnahme eine zweite Destillation bei vermindertem Druck mit Zinkstaubzusatz. Kp.₁₃ 84°, Kp. 200·5—200·7° (Lit. 200°). Während der Aufnahme zweimaliger Substanzwechsel. Pl.-Nr. 1151: m. F., $t = 9$; Temperatur 42°; Ugd. s. s., Sp. m.; $n = 21$.

$\Delta\nu = 327$ (4) ($\pm e, c$); 405 (1) (e, c); 456 (4) (e, c); 642 (2) (e, c); 817 (1) (e); 839 (6) (e, c); 1172 ($\frac{1}{2}$) (e); 1212 (2b) (e); 1268 (1) (e); 1375 (1) (e); 1615 (4b) (e); 2921 (00) (e); 3047 (0) ($e?$).

Kresol $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. An dieser Substanz wurde unseres Wissens noch nicht beobachtet. *o*- und *p*-Kresol blieben nach Einfüllen in das Versuchsgefäß unterkühlt flüssig.

14. *ortho-Stellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.₁₃ 79·8°, Kp. 190·9° (Lit. 190°). Pl.-Nr. 1136: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1137: o. F., $t = 8$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 57$.

¹⁵ A. S. GANESAN, V. N. THATTE, Ztschr. Physik 70, 1931, S. 131.

$\Delta v = 190$ (6b) ($\pm e, c$); 274 (5) ($\pm e$); 305 (0) (k, e); 445 (1) (e, c); 530 (5) (k, i, e, c); 584 (6) ($k, \pm e, c$); 749 (12) ($k, i, g, f, \pm e, c$); 847 (2) (k, e); 989 (3) (k, f, e); 1044 (8) (k, i, e); 1110 (0) (k, e); 1156 (3) (k, e); 1238 (4b) (k, e); 1256 (4b) (k, e); 1380 (3) (k, e); 1438 (1) (k, e); 1588 (3) (k, e); 1614 (4) (k, e); 2855 (2b) (k); 2920 (7b) (q, p, o, k, e); 3057 (7sb) (p, o, k, i, e); 3203 (1b) ($k?$).

15. *meta-Stellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. $201.7-202.4^\circ$ (Lit. 201°). Pl.-Nr. 1109: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1110: o. F., $t = 8$; Ugd. m., Sp. s. st.; $n = 56$.

$\Delta v = 214$ (6) ($\pm e, c$); 239 (6b) (e, c); 307 (0) (e); 521 (5) ($k, e, c, + a$); 541 (5) ($k, \pm e, c$); 563 ($1/2$) (k, e); 735 (8) ($k, i, f, \pm e, c$); 777 (0) (k, e); 833 (0) (k, e); 998 (10) (k, i, g, f, e); 1084 (4) (k, e); 1160 (2) (k, e); 1277 (5b) (k, i, f, e); 1378 (3) (k, e); 1448 (0) (k, e); 1592 (3) (k, e); 1610 (3) (k, e); 2923 (6b) (q, p, o, k, e); 3051 (9sb) (p, o, k, i, e).

16. *para-Stellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. $202.0-202.1^\circ$ (Lit. 202°). Pl.-Nr. 1140: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1141: o. F., $t = 5\frac{1}{2}$; wegen Trübung der Substanz wurde die Exposition abgebrochen. Ugd. s. s., Sp. s. st.; $n = 55$.

$\Delta v = 337$ (6) ($k, f, \pm e, c$); 464 (6) ($k, f, \pm e, c, + b$); 507 (0) (e); 646 (5) (k, f, e, c); 700 (1) (k, e); 736 (1) (k, e); 825 (4) (k, i, e); 841 (9) ($k, i, f, \pm e, c$); 1016 (00) (e); 1170 (3) (k, f, e); 1213 (4) (k, e); 1251 (3) (k, e); 1296 (0) (k, e); 1380 (3) (k, e); 1450 (0b) (e); 1608 (4b) (k, e); 2866 (2) (k, e); 2921 (5) (q, p, k, e); 3018 (0) (e); 3055 (7b) (p, k, i, e); 3189 (1b) ($k?$).

Fluortoluol $\text{F.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$. Ist bisher noch nicht gemessen worden.

17. *ortho-Stellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. Kp. 114° (Lit. $113.4-113.6^\circ$). Pl.-Nr. 1092: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1093: o. F., $t = 8$; Ugd. s. s., Sp. s. st.; $n = 65$.

$\Delta v = 185$ (8b) ($\pm e, c, + a$); 274 (7) ($k, \pm e, c$); 428 (1b) (e); 530 (6) ($k, i, f, e, c, + b$); 576 (7) ($k, \pm e, c$); 747 (12) (k, i, g, f, e, c); 848 ($1/2$) (k, e); 986 (4) (k, f, e); 1037 (7) (k, e); 1071 ($1/2$) (k, e); 1110 (1) (k, e); 1149 (2) (k, e); 1233 (8) (k, i, e); 1277 ($1/2$) (k, e); 1381 (4) (k, e); 1441 (2) (k, e); 1583 (2) (k, e); 1618 (6) (k, e); 2479 (1) ($k?$); 2873 (3) (k, e); 2926 (8b) (q, p, o, k, e); 3069 (10b, vielleicht doppelt) (q, p, o, k, i, e).

18. *meta-Stellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. Kp. 115.7 bis 115.8° (Lit. 115°). Pl.-Nr. 1094: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1095: o. F., $t = 8$; Ugd. s., Sp. s. st.; $n = 62$ (1).

$\Delta v = 209$ (4) ($\pm e, c$); 243 (8) ($k, \pm e, c, + a$); 298 (2) ($\pm e$); 444 (00) (e, c); 512 (4) (k, e); 527 (6) ($k, \pm e$); 552 (2) (e); 728 (10) ($k, i, g, f, \pm e, c$); 775 ($1/2$) (k, e); 852 (00) (e); 1003 (12) (k, i, g, f, e); 1078 (3) (k, e); 1153 (1b) (k, e); 1254 (3) (k, e); 1266 (5) (k, e); 1379 (3) (k, e); 1445 (0) (k, e); 1590 ($1/2$) (e); 1618 (4) (k, e); 2609 (00) (k); 2922 (6b) (q, p, o, k, e); 2963 (1) (k); 3053 (7) (p, o, k, i, e); 3077 (5) (p, o, k, i, e).

19. *para-Stellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. Kp. 116 bis 117° (Lit. $115.8-116^\circ$). Pl.-Nr. 1096: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1097: o. F., $t = 8$; Ugd. s. s., Sp. s. st.; $n = 59$.

$\Delta v = 311$ (0) (e); 342 (8) ($k, i, g, \pm e, c$); 455 (7) ($k, f, \pm e, c, + b$); 501 ($1/2$) (e); 642 (4) (k, e, c); 698 (1) (k, e); 728 (1) (k, e); 824 (7) ($k, i, \pm e$); 843 (9) (k, i, f, e, c); 995 (0) (e); 1158 (3) (k, f, e); 1213 (6b) ($k, \pm e$); 1294 (1) (e); 1380

(3) (k, e); 1456 (0) (k, e); 1605 (4b) (k, e); 2739 (0) (k); 2872 (3) (k, e); 2926 (3) (q, p, k, e); 3048 (2) (k, e); 3073 (9) (q, p, o, k, i, e); 3207 (0) (k ?).

Chlortoluol $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Bisherige Beobachtungen: SCISLOWSKI (S. R. E. p. 335), HIGH¹⁶; gegenüber diesen Beobachtungen bringen die folgenden Messungen bei der ortho- und para-Form etwas mehr Einzelheiten, stimmen aber in den Hauptlinien mit beiden Beobachtern überein; bezüglich der meta-Form, wo die Angaben von SCISLOWSKI und HIGH stark differieren, bestätigen unsere Messungen die von HIGH mitgeteilten Zahlen.

20. *ortho-Stellung* (Kahlbaum). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. $158 \cdot 3 - 159 \cdot 3^\circ$ (Lit. 159°). Pl.-Nr. 1048: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1049: o. F., $t = 8$; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n = 68$ (1).

$\Delta\nu = 166$ (8) ($\pm e, c$); 247 (5) ($\pm e, c$); 365 (3) ($f, \pm e, c$); 447 (4) ($k, i, \pm e, c, + a$); 552 (7) ($k, f, e, c, + a$); 675 (6) ($k, i, f, \pm e, c$); 745 (1) (k, e, c); 803 (4) (k, e, c); 852 (00) (e); 989 (1) (k, i, e); 1016 (0) (k, e); 1043 (8) (k, i, e); 1132 (2) (k, e); 1156 (2) (k, e); 1204 (5) (k, e); 1279 ($1/2$) (k, e); 1378 (2) (k, e); 1426 (0) (e); 1574 (3) (k, e); 1591 (3) (k, e); 2859 (0) (k); 2926 (5) (q, p, o, k, e); 3013 (0) (k); 3062 (7b) (p, o, k, i, e).

21. *meta-Stellung* (Kahlbaum). Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck, Kp. $161 \cdot 8 - 161 \cdot 9^\circ$ (Lit. 162°). Pl.-Nr. 1102: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1103: o. F., $t = 8$; Ugd. s., Sp. s. st.; $n = 69$ (1).

$\Delta\nu = 188$ (6) ($\pm e, c, + b$); 230 (7) ($\pm e, c, + b$); 387 (1) (e); 417 (7) ($i, \pm e, c, + a$); 522 (6) ($k, i, f, \pm e, c$); 683 (7) ($k, i, g, f, e, + a$); 771 (2) (k, f, e); 855 (3) (k, e); 996 (10) (k, i, g, f, e); 1046 (1) (k, e); 1080 (3) (k, i, e); 1097 (1) (k, e); 1165 (1) (k, e); 1216 (4) (k, i, e); 1379 (3) (k, e); 1582 (3) (k, e); 1600 (4) (k, e); 2862 (2) (k, e); 2921 (7b) (q, p, k, e); 3031 (4) (q, e); 3060 (7sb) (q, p, o, k, i, e).

22. *para-Stellung* (Kahlbaum). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck, Kp. $160 \cdot 6 - 161 \cdot 2^\circ$ (Lit. 162°). Pl.-Nr. 1056: m. F., $t = 12$; Pl.-Nr. 1051: o. F., $t = 8$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 51$ (1).

$\Delta\nu = 307$ (8) ($k, f, \pm e$); 376 (12) ($f, \pm e, c$); 634 (5) (k, f, e, c); 692 (1) (k, e); 796 (12) ($k, i, g, f, \pm e, c$); 822 (2) (k, i, e); 1090 (12) (k, i, f, e); 1177 (1) (k, e); 1208 (7) (k, e); 1303 (0) (k, e); 1379 (4) (e); 1454 (0) (e); 1595 (8) (k, g, f, e); 2924 (8b) (q, p, k, e); 3031 (4) (q, k); 3064 (10b) (q, p, k, i, e).

Bromtoluol $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Bisherige Beobachtungen: keine. Nur bei para-Bromtoluol gelang eine Aufnahme auch ohne Filter, die allerdings wegen Substanz-Verfärbung zu wünschen übrig ließ; bei den beiden anderen Formen waren nur Aufnahmen im gefilterten Licht möglich.

23. *ortho-Stellung* (Kahlbaum). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck, Kp. $180 \cdot 8 - 181 \cdot 4^\circ$ (Lit. 182°). Pl.-Nr. 1105: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. s. st., $n = 41$.

$\Delta\nu = 154$ (10b) ($f, \pm e, c$); 217 ($1/2$) (e); 236 (4) (e, c); 296 (8) ($f, \pm e, c, + a$); 411 (2) ($\pm e, c$); 544 (7) ($f, \pm e, c$); 656 (6) ($f, \pm e, c$); 796 (f, e, c); 852 (0) (e); 986 (1b) (e); 1030 (4) (g, e); 1043 (6) (e); 1156 (4) (e); 1204 (5) (e); 1274 (2) (e); 1378 (3) (e); 1456 (0) (e); 1567 (3) (e); 1593 (3) (e); 2875 (0) (e); 2927 (1) (e); 3061 (3b) (e).

¹⁶ M. F. HIGH, Physical. Rev. 38, 1931, S. 1837.

24. *meta-Stellung* (Kahlbaum). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck, Kp. $182.2-183.4^{\circ}$ (Lit. 183.6°). Pl.-Nr. 1104: m. F., $t=12$; Ugd. s., Sp. s. st., $n=39$.

$\Delta n = 171$ (7) ($\pm e, c$); 197 (5) ($\pm e, c$); 225 (6) ($\pm e, c$); 306 (9) ($f, \pm e, c$); 378 (0) (e); 518 (6) ($\pm e, c$); 667 (7) ($f, \pm e, c$); 770 ($1/2$) (e); 789 ($1/2$) (e); 831 (3) (e); 915 (1) (e); 990 (10) (f, e); 1022 (2) (e); 1065 (5) (e); 1162 (1) (e); 1206 (4) (e); 1365 (3) (g, e); 1411 (0) ($e?$); 1567 (4) (e); 1596 (4) (e); 2874 (1) (e); 2923 (3) (e); 3051 (4b) (e).

25. *para-Stellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck, Kp. $183.3-183.6^{\circ}$ (Lit. 183.7°); F. P. 23.4° (Lit. 26.5°). Pl.-Nr. 1107: m. F., $t=12$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1108: o. F., $t=1\frac{2}{3}$, abgebrochen wegen Braunfärbung; Ugd. m., Sp. s., $n=40$.

$\Delta n = 291$ (10) ($\pm f, \pm e$); 363 (0) (e); 462 (0) (e, c); 631 (4) (k, e, c); 702 ($1/2$) (e); 792 (9) (k, f, e, c); 819 (0) (e); 840 ($1/2$) (e); 1069 (7) (k, e); 1170 (2) (e); 1209 (5) (k, e); 1300 ($1/2$) (e); 1374 (3) (k, e); 1436 (00) (e); 1588 (5) (k, e); 2870 (2) (k, e); 2920 (2) (k, e); 2972 (2) (k, e); 3028 ($1/2$) (k); 3056 (4) (k, i, e); Jodtoluol $J.C_6H_4.CH_3$. Bisherige Beobachtungen: keine.

26. *ortho-Stellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck, Kp.₁₃ $81.8-82.0^{\circ}$; Kp. $210.9-211.4^{\circ}$ (Lit. 204 oder 211 oder bei 726 mm 207°). Pl.-Nr. 1143: m. F., $t=10$; Ugd. s., Sp. s. st., $n=41$.

$\Delta n = 143$ (7b) ($\pm e, c, b$); 191 (3) ($\pm e, a$); 230 (2) (e); 252 (9) ($k, \pm e, c, + b$); 403 (2) ($\pm e, c$); 538 (6) ($f, \pm e, c$); 644 (4) (f, e, c); 790 (4) (g, f, e, c); 864 (0) (e); 987 (00) (e); 1013 (1) (e); 1043 (5) (f, e); 1109 (00) (e); 1157 (2) (f, e); 1203 (4) (e); 1258 (1) (e); 1376 (2) (e); 1442 (0) (e); 1560 (3) (e); 1586 (3) (e); 2922 (0) (e); 3052 (2) (e).

27. *meta-Stellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Entfärbung mit feuchtem Natriumbisulfit, Trocknung mit $CaCl_2$ und gründliche Filtrierung vor der Aufnahme. Zweimaliger Substanzwechsel während der Aufnahme, Kp.₁₃ $83.8-84.0^{\circ}$, Kp.₇₃₅ $211.4-211.8^{\circ}$ (Lit. Kp.₇₃₅ 213.5°). Pl.-Nr. 1149: m. F., $t=11$; Ugd. s., Sp. s. st., $n=37$.

$\Delta n = 158$ (5) ($\pm e, c$); 171 (6) ($\pm e, c, b$); 222 (3) ($\pm e, c$); 259 (10) ($\pm e, c$); 375 (00) (e); 418 (00) (e); 522 (3) (e, c); 657 (4) (e, c); 762 (00) (e); 819 ($1/2$) (f, e); 990 (5) (g, f, e); 1007 (3) (e); 1057 (2) (e); 1162 (1) (f, e); 1203 (1) (f, e); 1259 (0) (e); 1375 (1) (e); 1446 (00) (e); 1565 (2) (e); 1580 (2) (e); 2923 (0) (e); 3052 (3) (e).

28. *para-Stellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck, Entfärbung mit trockenem Natriumbisulfit, Trocknung mit Chlorkalzium und neuerliche Destillation knapp vor der Aufnahme. Einmaliger Substanzwechsel während der Aufnahme, Kp.₁₃ $84.2-84.6^{\circ}$, Kp.₇₃₅ $211.6-211.9^{\circ}$ (Lit. Kp.₇₃₅ 213.5°). Pl.-Nr. 1150: m. F., $t=10\frac{1}{2}$, Temperatur 42° ; Ugd. s., Sp. m., $n=25$.

$\Delta n = 244$ (8) ($f, \pm e, c$); 278 (3) ($\pm e, c$); 351 (00) (e); 628 (2) (f, e, c); 782 (6) ($e, c, + b$); 1054 (4) (f, e); 1177 (1) (e); 1204 (3) (e); 1304 (00) (e); 1376 (2) (e); 1449 (00) (e); 1587 (3) (e); 2911 (00) (e); 3051 (0) (e).

Tolunitril $N \equiv C.C_6H_4.CH_3$. Bisherige Beobachtungen: nur für ortho-Stellung, DADIEU (S. R. E. p. 336). Unsere Aufnahmen erfolgten nur im gefilterten Licht.

29. *ortho-Stellung* (Kahlbaum). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck, Kp_{20} 93·4—94°, Kp 202·8—205·2° (Lit. 203—204°). Pl.-Nr. 1118: m. F., $t=11$; Ugd. m., Sp. s. st., $n=43$.

$\Delta\nu = 159$ (10sb) ($\pm e, c$); 217 (4) ($\pm e, c$); 342 (1) (e); 380 (1) ($\pm e, c$); 456 (5) ($\pm e, c$); 540 (6) ($\pm e, f, c$); 557 (1) (e); 587 (3) (e, c); 714 (9) (e, c); 759 (2) (e, c); 816 (3) (e, c); 991 (1) (e?); 1045 (8) (f, e); 1108 (2) (e); 1159 (5) (e); 1208 (10) (e); 1287 (1) (e); 1377 (4) (e); 1486 (3) (f, e); 1571 (3) (e); 1599 (9) (e); 2225 (12b) (f, e); 2876 (1) (e); 2922 (1) (e); 3050 (3) (e); 3070 (2) (e).

Aus der weniger stark exponierten Aufnahme DADIEU⁸ ergibt sich, daß $\Delta\nu = 159$ eine Doppellinie 150 (4), 169 (8) ist.

30. *meta-Stellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck unter Zusatz von Tierkohle. $Kp_{17.5}$ 94·8—95·4°, Kp 213·7—213·9° (Lit. 208—210°, 212—214°). Die Substanz ist schwach gelbstichig und verfärbt sich selbst im gefilterten Licht bis braungelb. Pl.-Nr. 1132: m. F., $t=12$; Ugd. s., Sp. st.; $n=35$.

$\Delta\nu = 159$ (7) ($\pm e, c, \pm b$); 220 (3) ($\pm e, c$); 338 (00) (e); 385 ($\frac{1}{2}$) (e, c); 459 (3) (e, c); 522 (4) (e, c); 576 (1) (e, c); 707 (4) (e, c); 791 (00) (e); 896 (1) (e); 995 (8) (f, e); 1149 (1) (f, e); 1169 (0) (e); 1226 (2) (e); 1245 (4) (e); 1376 (1) (e); 1583 (3) (e); 1597 (4) (e); 2232 (10) (g, f, e); 2877 (0) (e?); 2928 (1) (e); 3053 (3) (e).

31. *para-Stellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck, Kp_{13} 89°, Kp 217·0—217·1° (Lit. 218°). Die Substanz ist nach der Aufnahme, die bei 44° erfolgte, braunstichig. Pl.-Nr. 1146: m. F., $t=11$; Ugd. m., Sp. s. st.; $n=39$.

$\Delta\nu = 161$ (7) ($\pm e, c$); 252 (3) ($\pm e, c$); 345 (1) ($\pm e$); 410 (4) ($\pm e, c$); 437 (1) (e); 516 (0) (e); 549 (3) (f, e, c); 648 (4) (f, e, c); 705 (1) (e); 797 (2) (e); 819 (8) (e, c); 1020 (0b) (e); 1172 (10) (f, e); 1194 (4) (e); 1309 (00) (e); 1378 (2) (e); 1445 (0) (e); 1604 (10) (g, f, e); 2228 (10) (f, e); 2875 (2) (e); 2926 (1) (e); 3007 (00) (e); 3048 (4) (e).

Toluylsäuremethylester $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$. Bisherige Beobachtungen: keine. Die Herstellung der Toluylsäureester erfolgte in allen Fällen aus der zugehörigen (von Fraenkel-Landau bezogenen) Toluylsäure und Methyl- bzw. Äthylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure.

32. *ortho-Stellung*. Vorbehandlung: Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp 214·7—215·3° (Lit. 213°; 207—208°). Pl.-Nr. 1211: m. F., $t=12$; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1210: o. F., $t=7$; Ugd. st., Sp. s. st., $n=68$ (2).

$\Delta\nu = 125$ (4) ($\pm k, e$); 186 (2) ($\pm e, c, + a$); 246 (5b) (k, e, c); 337 (1) (e); 390 (3) (e, c); 556 (6) (e, c); 662 (5) (k, i, e); 785 (9) (k, f, e, c); 830 (1) (k, e); 968 (3b) (k, e); 993 (2) (k, e); 1052 (8) (k, e, i); 1084 (1) (k, e); 1162 (4) (k, i, e); 1197 (5) (k, e); 1257 (6) (k, e); 1299 (4b) (k, e); 1382 (4) (k, e); 1439 (3b) (k, e); 1490 (3b) (k, e); 1576 (4) (k, e); 1602 (8) (k, e); 1716 $\pm 7\frac{1}{2}$ (8b) (f, e); 2903 (2) (k, e); 2950 (3) (q, p, k, e); 3025 (2) (q, k); 3073 (4b) (q, p, o, k).

33. *meta-Stellung*. Vorbehandlung: Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck, Kp 221·0—221·6° (Lit. 220·5—221·0°). Pl.-Nr. 1185: m. F., $t=11$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1186: o. F., $t=8$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n=59$ (2).

$\Delta v = 227$ (6) ($\pm e, c$); 294 (2) ($\pm e$); 348 (4) ($k, \pm e, c, +b$); 534 (3) ($k, f, \pm e, c$); 668 (4) (k, f, e); 786 (6) (k, e, c); 811 (0) (e); 977 ($1/2$) (k, e); 1003 (8) (k, i, e); 1101 (2) (k, c); 1163 (3) (k, e); 1281 (8) (k, i, e, c); 1297 (4) (k, e); 1380 (2) (k, e); 1439 (3b) (k, e); 1592 (5) (k, e); 1611 (5b) (k, e); 1715 ± 8 (8b) (f, e); 2872 (2) (k, e); 2917 (5) (q, k, e); 2952 (5) (q, p, k, e); 3052 (3b) (p, o, k, e).

34. *para-Stellung*. Vorbehandlung: Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.₁₅ 103·2—103·5°, Kp. 222·3—222·9° (Lit. 217°). Pl.-Nr. 1181: m. F., $t = 11\frac{1}{2}$; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1182: o. F., $t = 6$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 59$ (1).

$\Delta v = 296$ (6b) ($k, f, \pm e$); 333 (4) ($k, g, \pm e, c$); 635 (6) (k, f, e, c); 783 (3) (k, e, c); 835 (10) (k, i, e, c); 933 (1) (k, e); 976 (1) (k, e); 1020 (0) (e); 1110 (4) (k, e); 1178 (4) (k, e); 1208 (5) (k, e); 1278 (8b) (k, e); 1378 (3) (k, e); 1444 (3sb) (k, e); 1507 (2) (e); 1611 (12b) (k, f, e); 1717 $\pm 11\frac{1}{2}$ (9b) (f, e); 2768 (1) (e); 2872 (1) (p, k, e); 2921 (4) (q, k, e); 2949 (2) (q, k, e); 3071 (4) (q, p, o, k, i, e).

Toluylsäureäthylester $H_3C.C_6H_4.CO.O C_2H_5$.

35. *ortho-Stellung*. Vorbehandlung: Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.₁₄ 104·8, Kp. 226·8—227·1° (Lit. 227°). Pl.-Nr. 1205: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1206: o. F., $t = 7$; Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 63$.

$\Delta v = 163$ (4) ($\pm e, c$); 227 (4b) (e, c); 309 (2b) ($\pm e$); 385 (2b) (e, c); 558 (6) (f, e, c); 660 (5) ($k, f, +e$); 772 (4) (k, e); 784 (5) (k, e, c); 854 (3) (k, e); 875 (3) (k, e); 1008 (1) (e); 1052 (8) (k, e); 1098 (2b) (k, e); 1162 (4) (k, i, e); 1200 (5) (k, e); 1256 (6b) (k, e); 1294 (4) (k, e); 1383 (4b) (k, e); 1452 (4b) (k, e); 1490 (3) (k, e); 1576 (4) (k, e); 1601 (8) (k, e); 1715 $\pm 9\frac{1}{2}$ (8b) (f, e); 2932 (4) (q, o, k, i, e); 2971 (3) (q, k, e); 3070 (4b) (q, p, o, k).

36. *meta-Stellung*. Vorbehandlung: Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 233·7—234·1° (Lit. Kp.₇₁₀ 224·5—226·5°, Kp.₁₅₀ 231°, Kp.₁₅₀ 234—235°). Pl.-Nr. 1203: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1204: o. F., $t = 7$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 65$ (1).

$\Delta v = 178$ (4b) ($\pm e, c$); 224 (5b) (k, e, c); 325 (3) ($\pm e, c$); 495 (1) (e); 531 (3) (k, f, e, c); 663 (4) (k, f, e); 760 (3) (k, f, e, c); 793 (3) (k, e, c); 809 (3) (k, e); 859 (3) (k, e); 907 (1) (k, e); 1001 (9) (k, i, g, f, e); 1098 (4b) (k, e); 1163 (2) (k, e); 1278 (8) (k, e); 1298 (3) (k, e); 1375 (4b) (k, e); 1442 (4b) (k, e); 1460 (4b) (k, e); 1586 (4) (k, e); 1606 (6) (k, e); 1718 $\pm 8\frac{1}{2}$ (8b) (f, e); 2927 (5b) (p, k, e); 2975 (3b) (p, k, e); 3058 (3b) (p, o, k, e).

37. *para-Stellung*. Vorbehandlung: Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.₁₂ 107·4—108·4°, Kp. 234·4 bis 234·7° (Lit. 235·5°). Pl.-Nr. 1183: m. F., $t = 12$; Ugd. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1184: o. F., $t = 7$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 52$.

$\Delta v = 286$ (1) (e); 310 (4) ($f, \pm e$); 636 (6) (k, e, c); 792 (6b) (k, g, f, e, c); 855 (8) (k, i, e, c); 1017 (0) (k, e); 1105 (5b) (k, e); 1175 (5) (k, e); 1208 (6) (k, e); 1274 (8) (k, e); 1300 ($1/2$) (k, e); 1374 (4b) (k, e); 1452 (3b) (k, e); 1505 (1) (e); 1610 (12) (k, f, e); 1712 ± 9 (9b) (f, e); 2725 (00) (k); 2925 (6b) (p, o, k, e); 2972 (1) (q, k, e); 3073 (5) (q, p, o, k, e).