

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

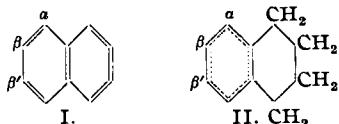
71. Jahrg. Nr. 8. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1551–1784 — 3. August

260. K. W. Fritz Kohlrausch und Reinhard Seka: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XII. Mitteil.: Naphthalinartig kondensierte bicyclische Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Physik. u. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]
(Eingegangen am 13. Juni 1938.)

A) Problemstellung.

1) Bei den naphthalinartig kondensierten Bicyclen unterscheidet K. Fries auf Grund der Vorarbeiten Th. Zinckes¹⁾ und eigener systematischer Untersuchungen²⁾ je nach dem chemischen Verhalten zwei Grenzfälle: Den „naphthoiden“ und den „benzoiden“ Typus³⁾. Aus den Unterscheidungsmerkmalen sei nur beispielsweise herausgegriffen: Nach Substitution einer Oxygruppe in β -Stellung steht beim naphthoiden Typus nur eine Ortho-Stellung, die α -Stellung, zur weiteren Substitution zur Verfügung; die andere (β')-Ortho-Stellung ist für Substitution direkt nicht erreichbar. Beim benzoiden Typus hingegen sind α - und β' -Stellung in dieser Hinsicht gleichberechtigt. Diese und viele andere Unterschiede, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, werden auf eine Verschiedenheit des Bindungs-Zustandes im reagierenden Ring-System zurückgeführt: Im naphthoiden Typus I (Beispiele: Naphthalin selbst sowie insbesondere Benzotriazol) sollen die Doppelbindungen etwa wie in der alten Erlenmeyerschen Naphthalin-Formel symmetrisch gruppiert und lokalisierbar sein, während ihnen im benzoiden Typus II (Beispiele: Tetralin, Hydrinden, Cumaran) etwa infolge „Oszillierens“ eine beständige Lage nicht mehr zugewiesen werden kann.



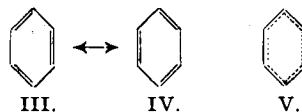
2) Diesem aus dem chemischen Verhalten gefolgerten Unterschied im Bindungszustand von Typus I und II entspricht, mindestens was die namen-

¹⁾ A. 311, 276 [1900]; 313, 251 [1900]; 370, 297 [1909].

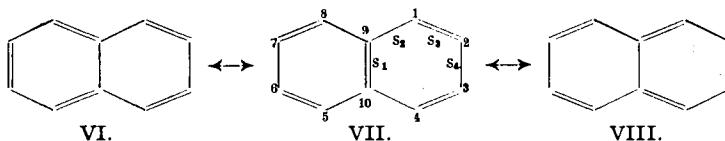
²⁾ K. Fries, A. 389, 305 [1912]; 404, 50 [1914]; 454, 121 [1927]; 511, 213 [1934]; 516, 248 [1935]; B. 65, 1494 [1932]; 69, 715 [1936].

³⁾ vergl. auch: L. F. Fieser u. W. C. Lothrop, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1459 [1935].

gebenden Grundkörper Naphthalin und Benzol anbelangt, das Ergebnis, zu dem die neuere theoretische Vorstellung von der „quantenmechanischen Resonanz“ oder von der „Mesomerie“ zwischen gleich möglichen Strukturen kommt. Unter Verzicht auf Exaktheit sei Anschauung und ungefähres Ergebnis in einfacher Weise geschildert⁴⁾. Für Benzol seien die Formen III und IV gleichberechtigt; dann entsteht ein (um die „Resonanzenergie“) energieärmerer und daher stabilerer „Resonanz-Mischling“ V, in dem beide Formen III und IV gleichartig vertreten sind. Das heißt, jede Ringbildung hat zu gleichen Teilen Einfach- und Doppelbindungs-Charakter. Da zu jedem Bindungscharakter eine bestimmte Atomentfernung gehört, so ist im Benzol die C—C-Distanz ein Mittelding zwischen der einer Einfachbindung (1.54 Å im Diamant) und der einer Doppelbindung (1.33 Å im Äthylen), nämlich laut Röntgenbefund 1.39 Å.



Im Naphthalin seien die Strukturen VI, VII, VIII gleichberechtigt:



Im entstehenden stabileren Resonanz-Mischling werden dann die Bindungen s_1 , s_2 , s_4 zu ein Drittel, die Bindungen s_3 zu zwei Drittel Doppelbindungs-Charakter aufweisen. Die genauere Rechnung (zitiert nach Robertson⁴⁾) ergibt für die Atomentfernungen: $s_1 = 1.42$ (!), $s_2 = s_4 = 1.40$, $s_3 = 1.38$ Å. Das bedeutet in Übereinstimmung mit der vom Chemiker gezogenen Folgerung, daß ein so vollständiger Bindungsausgleich wie in Benzol nicht stattfindet, daß vielmehr die vier symmetrisch gelegenen Bindungen s_3 durch verkürzten C—C-Abstand ausgezeichnet sind; an diesen im Molekül lokalisierten Stellen steht der Bindungscharakter dem einer Doppelbindung näher als an allen anderen Stellen⁵⁾.

3) Für den Molekül-Spektroskopiker erhebt sich nun die Frage, ob es möglich ist, im Schwingungs(Raman)-Spektrum Merkmale aufzuzeigen, mit deren Hilfe zwischen dem naphthoiden und benzoiden Bindungszustand eines bicyklischen Moleküls unterschieden werden kann. Die gestellte Aufgabe läuft offenbar darauf hinaus, festzustellen, ob und wie sich bei einem bestimmten Molekültypus — hier naphthalinartig kondensierte Bicyclen — der vollständige oder teilweise Ausgleich von Doppel- und Einfachbindungen im Schwingungs-Spektrum äußert.

⁴⁾ Man vergleiche etwa den instruktiven Aufsatz von I. M. Robertson, Journ. chem. Soc. London 1938, 131, und die dort angegebene Literatur.

⁵⁾ Als mittlerer C—C-Abstand folgt aus obigen Angaben der Wert 1.395 Å, während 1.41 Å röntgenographisch bestimmt wurde.

Die Wirkung dieses Ausgleichs sei zunächst an einem einfach zu behandelnden Fall, dem eines Sechs-Ring-Modells, besprochen. Werden die Ringmassen mit m , die Federkräfte für Doppel-, Einfach-, Ausgleichs-Bindung mit F, f, φ , die winkelerhaltenden Kräfte mit D bezeichnet, dann gelten die folgenden Frequenzformeln (M. van den Bossche-C. Manneback⁶) für die ebenen Schwingungen des trigonalen ebenen Sechs-Rings:

$\omega_{1,2}^2 + \omega_{5,6}^2 + \omega_{7,8}^2$	$= 2 F/m + 2 f/m + 9 D/m$	a)
$\omega_{1,2}^2 \cdot \omega_{5,6}^2 + \omega_{1,2}^2 \cdot \omega_{7,8}^2 + \omega_{5,6}^2 \cdot \omega_{7,8}^2$	$= 15 F^2/4 m^2 + 27 (F + f) D/2 m^2 + 45 D^2/4 m^4$	b)
$\omega_{1,2}^2 \cdot \omega_{5,6}^2 \cdot \omega_{7,8}^2$	$= 18 f F D/m^3 + 9 (F + f) D^2/m^3$	c)
$\omega_4^2 + \omega_8^2$	$= 2 F/m + 2 f/m$	d)
$\omega_4^2 \cdot \omega_8^2$	$= 3 F^2 f^2/m^4$	e)
ω_3^2	$= 12 D/m$	f)

Wertet man diese Formeln für die beiden interessierenden Fälle (Kekulé-Modell: $F = 2f$; ausgeglichenes Modell: $F = f = \phi$) aus, indem man passende Zahlenwerte für die Konstanten ($f/m = 0.656 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, $\phi/m = 3f/2m$, $D/m = 0.00848 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$) einsetzt, dann erhält man folgende Frequenzwerte:

$\omega_{1,2}$ ω_4 ω_3 $\omega_{5,6}$ $\omega_{7,8}$ ω_9
ausgeglichen: 606(dp,ia); 992(p,ia); 1008(v,ia); 1266(v,a); 1652(dp,ia); 1718(v,ia)
Kekulé: 592(dp,a); 912(p,ia); 1008(v,ia); 1152(dp,a); 1745(dp,a); 1762(p,ia).

Der Übergang zum Kekulé-Modell hat also zur Folge: ω_4 , $\omega_{5,6}$ gehen zu tieferen, $\omega_{7,8}$, ω_9 zu höheren Frequenzen über; und dies ist leicht einzusehen, denn im Extremfall dreier sehr schwacher Einfach- und dreier sehr starker Doppelbindungen müssen von den zu erwartenden 6 Valenzfrequenzen drei sehr tief und drei sehr hoch liegen⁷⁾. Jedoch sei ausdrücklich darauf verwiesen, daß dieser entstehende Frequenzunterschied speziell für das gewählte Modell gilt; hätte man etwa außer den Federn F, f zwischen den direkt verketteten Ringmassen überdies Federn zwischen den nicht direkt verketteten Massen zugelassen, die sich beim Übergang zum Kekulé-Modell z. B. nicht ändern, dann wäre der Frequenz-Unterschied anders, und zwar kleiner ausgefallen. Diesbezügliche Erwartungen lassen sich also nur aussprechen, wenn man das Kraftfeld im Molekül mindestens näherungsweise kennt. — Außer dem Frequenz-Unterschied tritt in obigem Beispiel eine wesentliche Änderung der Auswahlregeln ein, da das ausgeglichene Modell hexagonale Symmetrie mit Symmetrie-Zentrum, das Kekulé-Modell trigonale Symmetrie ohne Symmetrie-Zentrum besitzt. Die Auswahlregeln sind nur für ω_4 und ω_9 in beiden Fällen gleich⁸⁾.

Aus den am Beispiel des Benzols geschilderten Verhältnissen ergibt sich sofort, daß die Hoffnung darauf, im Falle des Naphthalins deutliche Unterscheidungs-Merkmale zwischen Ausgeglichenheit und Nicht-Ausgeglichenheit zu finden, sehr gering ist. Erstens ergibt sich kein Unterschied bezüglich der Symmetrie; das vollkommen ausgeglichene Modell hat die gleichen Symmetrieelemente wie das Kekulé-Modell, nämlich drei zueinander senkrechte Symmetrie-Ebenen (vergl. Abschnitt 6). Zweitens kann, wie oben erwähnt, eine gesicherte Erwartung bezüglich des Frequenz-Unterschiedes nur ausgesprochen werden, wenn das molekulare Kraftfeld mindestens näherungsweise bekannt ist. Selbst wenn man aber mit Rücksicht auf die guten Erfahrungen beim Benzol ein Valenzkraft-System (nur Kräfte F , f , D zwischen direkt verkettenen Atomen) als zur Beschreibung hinreichend ansieht, kommt drittens

⁶⁾ Ann. Soc. scient. Bruxelles (B) **54**, 230 [1934].

7) Die ω mit Doppelindex gehören zu „zweifach entarteten“ Schwingungen, bei denen zwei verschiedene Schwingungsformen i und j die gleiche Frequenz ω_{ij} haben.

⁸⁾ p, dp, v ... polarisiert, depolarisiert, verboten im Raman-Effekt; a, ia ... aktiv, inaktiv in ultraroter Absorption.

dazu, daß man die Frequenz-Formeln nicht mehr auswerten kann, da man es schon bei der Naphthalinkette (ohne H-Atome) mit Frequenz-Gleichungen fünften und vierten Grades zu tun bekommt. Endlich ist viertens vorauszusehen, daß der Unterschied überhaupt gering sein wird, wenn im Naphthalin wirklich so, wie in Abschnitt 2 geschildert wurde, nur eine Art Mittelding zwischen Erlenmeyerscher und ausgeglichener Struktur vorliegt.

4) Wenn nun auch die gestellte Frage — ausgeglichen oder nicht, benzoider oder naphthoider Bindungszustand — speziell beim einfachsten Grundkörper, beim Naphthalin, mit Hilfe der Schwingungs-Spektren allein kaum wird entschieden werden können, braucht man bezüglich anderer Körper, etwa solcher vom Typus des Indens oder Benzotriazols, die Hoffnung auf die Verwertbarkeit der Schwingungs-Spektren noch nicht aufzugeben. Es ist immerhin denkbar, daß ein systematisches Studium dieser so interessanten Körperklasse zu empirisch begründbaren Aussagen führt, die in diesen und anderen Belangen von einigem Nutzen sein könnten. Da durch die Ausarbeitung einer brauchbaren Krystallpulver-Methode⁹⁾ die äußere Möglichkeit für die Durchführung solcher Versuche gegeben war, haben wir diese Aufgabe in Angriff genommen, haben in einer vorangehenden Mitteilung (XI)¹⁰⁾ über die Spektren von Imidazol und einigen seiner Abkömmlinge berichtet, behandeln in der vorliegenden Mitteilung die Kohlenwasserstoffe *o*-Äthyl-toluol, Hydrinden, Inden, Tetralin, Δ^1 - und Δ^2 -Dihydronaphthalin und Naphthalin und gehen in der anschließenden Abhandlung zu den naphthalinartig kondensierten Heterocyclen über.

Mit Ausnahme von Äthyl-toluol, Indan und 2-Methyl-zimtsäure-ester wurden alle im Anhang mitgeteilten Spektren schon von anderen Beobachtern aufgenommen. Für die Wiederholung waren verschiedene Gründe bestimmend. Einerseits ist es für Vergleichszwecke fast unerlässlich, über eigene Messungen verfügen zu können, damit man bei unerwarteten und anscheinend widersprüchsvollen Ergebnissen die Kontrolle der Richtigkeit bis zurück zur Platte oder gar bis zur Substanz durchführen kann. Andererseits waren an dem bereits vorliegenden Beobachtungsmaterial manchmal Unstimmigkeiten oder offensichtliche Mängel festzustellen, so daß schon aus diesem Grunde Neubeobachtungen nötig waren.

B) Versuch zur Deutung des Naphthalin-Spektrums.

5) Im Hinblick auf die in Abschnitt 3 besprochene Problemstellung wird man es als selbstverständlich ansehen, daß zunächst einmal versucht werden muß, das Verständnis für die Spektren der Grundkörper Benzol und Naphthalin möglichst weit vorzutreiben. In bezug auf Benzol kann diese Aufgabe als gelöst angesehen werden. Dank der genauen Kenntnis einerseits des Raman-Spektrums und seiner Polarisationsverhältnisse, andererseits des Ultrarot-Spektrums, beide beobachtet sowohl an C_6H_6 als an C_6D_6 , und dank der gut ausgearbeiteten Schwingungs-Theorie kennen wir heute mit einer für die vorliegenden Zwecke hinreichenden Sicherheit die Bedeutung jeder einzelnen Spektral-Linie, d. h. ihre Zuordnung zu einer bestimmten Schwingungsform des Moleküls; daraus und aus den Spektren der Benzol-Derivate läßt sich die

⁹⁾ L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz u. J. Wagner, Ztschr. physik. Chem. (B) **39**, 431 [1938].

¹⁰⁾ K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, B. **71**, 985 [1938].

Aussage ableiten, daß der Benzolkern hexagonale Symmetrie mit ausgeglichenen Ringbindungen besitzen muß¹¹⁾.

Bei Naphthalin liegen die Verhältnisse wesentlich ungünstiger für die Analyse des Spektrums. Aus der Gegenüberstellung von Absorptions- und Raman-Spektrum konnte man zwar Aussagen über die Symmetrie des Moleküls (D_{2h} mit Symm.-Zentrum) gewinnen¹²⁾; mehr jedoch war damals ohne Kenntnis der Polarisationsverhältnisse und des Spektrums von „schwerem“ Naphthalin auf direktem Wege nicht zu erreichen, zumal die modellmäßige theoretische Behandlung wegen der Unhandlichkeit des Formel-Apparates, wie schon erwähnt, versagt. Mittlerweile wurde jedoch die Kenntnis des Raman-Spektrums merklich vervollständigt und das Benzol-Spektrum (s.o.) analysiert. Beides zusammen ermöglicht nun, mindestens hinsichtlich der Raman-Frequenzen, eine Deutung auf indirektem Wege, die allerdings so lange als eine versuchsweise gewertet werden muß, bis ihre Aussagen durch Bestimmung der Polarisations-Verhältnisse und des $C_{10}D_8$ -Spektrums bestätigt werden.

6) Das Raman-Spektrum des Naphthalins⁹⁾ weist folgende Frequenzen¹³⁾ auf (in Klammern die relative Intensität):
 $\Delta\nu = 512(10), 728(1), 763(12), 782(0), 1025(9), 1148(4), 1168(2), 1244(2), 1280(1/2), 1323(0), 1380(20), 1440(2), 1462(8), 1575(8), 1625(1), 2998(1), 3025(0), 3059(10).$

Welche Symmetrie-Eigenschaften die Schwingungsformen eines Moleküls $C_{10}H_8$ mit der Symmetrie D_{2h} haben, welche Auswahlregeln für sie gelten und wie sich die Ketten- und CH-Schwingungen auf die einzelnen Symmetrie-Klassen verteilen, ist aus der Tafel zu entnehmen¹⁴⁾.

	σ_x	σ_y	σ_z	i	Auswahl	Abzählung	Kette			CH			
$A_{1g} \dots \dots \dots$	s	s	s	s	p	ia	9 =	—	1 δ	4 ν	—	2 δ	2 ν
$A_{1u} \dots \dots \dots$	as	as	as	as	v	ia	4 =	2 γ	—	—	2 γ	—	—
$B_{1g} \dots \dots \dots$	as	as	s	s	dp	ia	8 =	—	2 δ	2 ν	—	2 δ	2 ν
$B_{1u} \dots \dots \dots$	s	s	as	as	v	M_z	4 =	2 γ	—	—	2 γ	—	—
$B_{2g} \dots \dots \dots$	as	s	as	s	dp	ia	3 =	1 γ	—	—	2 γ	—	—
$B_{2u} \dots \dots \dots$	s	as	s	as	v	M_y	8 =	—	2 δ	2 ν	—	2 δ	2 ν
$B_{3g} \dots \dots \dots$	s	as	as	s	dp	ia	4 =	2 γ	—	—	2 γ	—	—
$B_{3u} \dots \dots \dots$	as	s	s	as	v	M_x	8 =	—	1 δ	3 ν	—	2 δ	2 ν

Symmetrie, Auswahlregeln, Abzählung der Naphthalin-Schwingungen.

¹¹⁾ vergl. etwa den Bericht von K. W. F. Kohlrausch, Physik. Ztschr. **37**, 58 [1936]; ferner insbesondere die Arbeiten: K. W. F. Kohlrausch, Ztschr. physik. Chem. (B) **30**, 305 [1935]; C. Manneback, Ann. Soc. scient. Bruxelles (B) **55**, 237 [1935]; Ingold u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London **1936**, 912 ff.; R. C. Lord u. D. H. Andrews, Journ. physic. Chem. **41**, 149 [1937].

¹²⁾ K. W. F. Kohlrausch, B. **68**, 893 [1935].

¹³⁾ vergl. dazu auch die nach Fertigstellung der Arbeit erschienenen Beobachtungen von E. Canals u. P. Peyrot, Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 1179 [1938].

¹⁴⁾ In ihr sind σ_x , σ_y , σ_z die drei zu den Achsen x, y, z senkrechten Symmetrieebenen, wobei z senkrecht zur Molekül-Ebene, y durch die C-Atome 9 und 10 gelegt zu denken ist. Die Zeichen ν bzw. δ , γ bedeuten Valenz- bzw. Deformations-Schwingungen, die bei ν und δ in der Molekül-Ebene, bei γ senkrecht zu ihr ausgeführt werden. s ... symmetrisch, as ... antisymmetrisch.

Nach der Tafel sind nur die zum Symm.-Zentrum i symmetrischen Typen A_{1g} (polarisierte, meist intensive Linien) und B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} (depolarisierte, meist schwache Linien) im Raman-Spektrum erlaubt. Für die vorliegenden Zwecke interessiert vor allem das Frequenz-Gebiet unter 1700 cm^{-1} , in welchem die Ketten- sowie die $\gamma(\text{CH})$ - und $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen liegen. Laut Tafel sind in diesem Gebiet 7 starke (Typus A_{1g}) und 13 schwache Linien zu erwarten; beobachtet wurden 7 Linien mit Intensitäten $I > 4$, und 8 Linien mit $I < 4$, so daß 5 Linien — wahrscheinlich aus den Klassen B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} — fehlen.

Die nach unserer Meinung wahrscheinlichste Aufteilung der beobachteten Frequenzen auf das Schema der Tafel ist die folgende.

Zum Typus A_{1g} (p, ia) gehören:

Die Ketten-Frequenzen: 763 (12), 1244 (2), 1380 (20), 1462 (8), 1575 (8)

Die CH-Frequenzen: $\delta(\text{CH}) = 1025$ (9), 1148 (4); $\nu(\text{CH}) = 3059$ (10).

Zum Typus B_{1g} (dp, ia) gehören:

Die Ketten-Frequenzen: 728 (1), 1323 (0), 1440 (2), 1625 (1)

Die CH-Frequenzen: $\delta(\text{CH}) = 1168$ (2), 1280 ($\frac{1}{2}$); $\nu(\text{CH}) = 2998$ (1), 3025 (0).

Zum Typus B_{2g} oder B_{3g} (dp, ia) gehören:

512 (10) $\sim \gamma$ -Kette?, 782 (0) $\sim \gamma(\text{CH})$?; sowie 5 weitere nicht beobachtete Frequenzen.

7) Bestimmend für diese Zuordnung waren außer den experimentellen Intensitäts-Verhältnissen gewisse Erwartungen, die man einerseits bezüglich der CH-Frequenzen, andererseits bezüglich der Ketten-Frequenzen aussprechen kann, wenn man die von der Tafel geforderten Schwingungsformen des Naphthalins ungefähr ermittelt und diese mit den analogen Formen des Benzols vergleicht.

Was die CH-Schwingungen anbelangt, so wird man fordern dürfen, daß jene, die in Benzol und Naphthalin zum gleichen Symmetrie-Typus gehören, auch im gleichen Frequenzgebiet liegen: denn die dynamischen Verhältnisse sind bei den CH-Bindungen der beiden Moleküle offenbar gleichartig, wie die Gleichheit der totalsymmetrischen $\nu(\text{CH})$ -Frequenz (3062 in C_6H_6 , 3059 in $C_{10}H_8$) zeigt; sind daher, wie dies bei gleichem Symmetrie-Typus zutrifft, die Bewegungsformen ähnlich, dann müssen es auch die Frequenzen sein. Daher wird man die nach der Tafel zum Typus A_{1g} gehörigen $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen im Gebiet um 1025 und 1145 suchen, da im Benzol die zu σ_y und σ_z symmetrischen $\delta(\text{CH})$ -Schwingungen diese Frequenzwerte aufweisen. Und analog wird man die zum Typus B_{1g} gehörigen $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen im Gebiet um 1176 und 1260 erwarten, da die zu σ_y antisymmetrischen $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen des Benzols diese Werte haben.

Was die Ketten-Frequenzen anbelangt, so kann man eine modellmäßig ermittelte Erwartung nur bezüglich der Summe der Frequenz-Quadrat für jeden Schwingungs-Typus aussprechen. Werden die zu den Bindungen s_1 , s_2 , s_3 , s_4 (vergl. VII) gehörigen Federkräfte mit f_1 , f_2 , f_3 , f_4 , die im Innern der Ringe wirkenden Deformationskräfte mit D , die außen an den C-Atomen Nr. 9 und 10 wirkenden mit d , die an den Stellen 1, 2, 9 sitzenden Massen mit m_1 , m_2 , m_9 und die Innenwinkel ebenda mit α_1 , α_2 , α_9 bezeichnet, dann gelten für die Summe der Frequenz-Quadrat folgende, von Hrn. F. Trenkler für uns abgeleitete Ausdrücke.

Für den Typus A_{1g} :

$$\sum_1^5 n^2 = \frac{2}{m_1} \left[f_1 + f_2 \cos^2 \alpha_0 + (2d + \frac{s_1 + s_3}{s_2} D) \sin^2 \alpha_0 \right] + \\ + \frac{1}{m_1} \left[f_2 + f_3 + (2d + \frac{s_1 + s_3}{s_2} D) - 2D \cos \alpha_1 + \frac{s_2 + s_4}{s_3} D \right] + \frac{1}{m_2} \left[f_3 + 2f_4 + \frac{s_2 + s_4}{s_3} D \right] \dots g)$$

Für den Typus B_{1g} :

$$\sum_1^4 n^2 = \frac{2}{m_1} \left[f_2 \sin^2 \alpha_0 + \frac{s_1 + s_3}{s_2} D \cos^2 \alpha_0 + 4D \left(\frac{s_2}{s_1} - \cos \alpha_0 \right) \right] + \\ + \frac{1}{m_1} \left[f_3 + f_4 + \frac{s_1 + s_3}{s_2} D - 2D \cos \alpha_1 + \frac{s_2 + s_4}{s_3} D \right] + \frac{1}{m_2} \left[f_3 + \frac{s_2 + s_4}{s_3} D + 4D \left(\frac{s_3}{s_4} - \cos \alpha_2 \right) \right] h)$$

Für die Auswertung der Formeln wurden mangels besseren Wissens die gegen f kleinen Größen D und d einander gleichgesetzt. Ferner zeigte sich, daß es nur wenig Unterschied ausmacht, ob man für ausgeglichenes Naphthalin (alle f , s , α untereinander gleich, $\alpha = 120^\circ$) auswertet oder für den folgenden speziellen Fall (vergl. Abschnitt 2):

$s_1 = 1.42$, $s_2 = s_4 = 1.40$, $s_3 = 1.38 \text{ \AA}$; $f_1 = 0.88 \varphi$, $f_2 = f_4 = 0.96 \varphi$, $f_3 = 1.04 \varphi$, wobei φ die zur Benzol-Bindung mit $s = 1.39$ gehörige Federkraft bedeutet, und f_1 , f_2 , f_3 nach der Badgerschen Formel bestimmt wurden; ferner: $\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_0 = 120^\circ$; $m_1 = m_2 = m = 13$ (d. i. C + H); $m_3 = 12m/13$. Man erhält, wenn man φ/m und D/m in cm^{-2} mißt:

$$\text{Für Typus } A_{1g}: \sum_1^5 \omega^2 = 7.39 \varphi/m + 15.56 D/m;$$

$$\text{Für Typus } B_{1g}: \sum_1^4 \omega^2 = 4.60 \varphi/m + 27.10 D/m;$$

Bildet man andererseits mit Hilfe der in Abschnitt 3 gegebenen Benzolformeln a bis f die Quadrat-Summe jener Frequenzen, die zu σ_y symmetrisch ($\omega_1, \omega_5, \omega_7, \omega_4, \omega_9$) bzw. antisymmetrisch ($\omega_2, \omega_6, \omega_8, \omega_3$) sind, dann erhält man mit $F = f = \varphi$:

$$\text{zu } \sigma_y \text{ symm.: } \sum_1^5 \omega^2 = 8 \varphi/m + 9 D/m; \text{ zu } \sigma_y \text{ antisymm.: } \sum_1^4 \omega^2 = 4 \varphi/m + 21 D/m.$$

Somit wird:

$$\text{für Typus } A_{1g}: \sum_1^5 \omega^2 (\text{Naphthalin}) = \sum_1^5 \omega^2 (\text{Benzol}) - 0.61 \varphi/m + 6.56 D/m,$$

$$\text{für Typus } B_{1g}: \sum_1^4 \omega^2 (\text{Naphthalin}) = \sum_1^4 \omega^2 (\text{Benzol}) + 0.60 \varphi/m + 6.10 D/m.$$

Mit den für Benzol experimentell gegebenen Frequenzen $\omega_{1,2} = 606$; $\omega_4 = 992$; $\omega_3 = 1008$, $\omega_{5,6} = 1477$, $\omega_{7,8} = 1595$, $\omega_9 = 1595$ (letzterer Wert ist unsicher) kann man den Hauptbetrag der Naphthalin-Summe mit ziemlicher Sicherheit bestimmen und die in obigen Formeln noch auftretenden Zusatzgrößen aus Näherungswerten für φ/m und D/m ermitteln; mit $\varphi/m = 0.986 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ und $D/m = 0.00848 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ erhält man für die Zusatzgrößen die Werte -0.046 bzw. $+1.11$. Es ergibt sich so für Naphthalin die Gegenüberstellung zwischen erwarteter Summe der Frequenz-Quadrat und beobachteter Summe, wenn die in Abschnitt 6 vorgeschlagene Zuordnung angenommen wird:

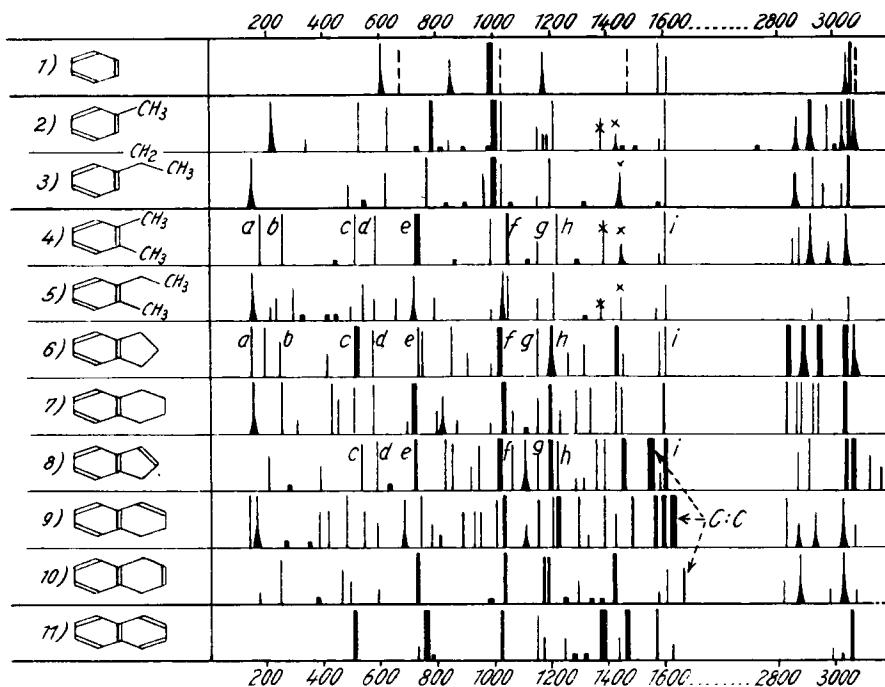
$$\text{Für Typus } A_{1g}: \sum_1^5 \omega^2 \text{ erwartet: } 8.61 - 0.05 = 8.56; \text{ beobachtet: } 8.65 \times 10^6,$$

$$\text{Für Typus } B_{1g}: \sum_1^4 \omega^2 \text{ erwartet: } 6.10 + 1.11 = 7.21; \text{ beobachtet: } 6.99 \times 10^6.$$

Zu bemängeln bei dieser Zuordnung, die also mit dem, was man bezüglich CH- und Ketten-Frequenzen voraussagen kann, hinreichend übereinstimmt, ist der Umstand, daß die sehr intensive Frequenz 512 als depolarisiert angesetzt werden muß.

C) Der spektrale Übergang Benzol→Naphthalin.

8) In der Abbild. kann verfolgt werden, wie sich die Raman-Spektren allmählich ändern, wenn durch Ansetzen von Methylgruppen an Benzol (Nr. 2 und 4), Verlängern der Seitenkette (Nr. 3 und 5), Schließen der Seiten-



Raman-Spektren von: 1) Benzol (gestrichelte Linien nur in u.r. Absorption beobachtbar), 2) Toluol, 3) Äthylbenzol, 4) *o*-Xylool, 5) *o*-Äthyl-toluol, 6) Indan, 7) Tetralin, 8) Inden, 9) und 10) Δ^1 - und Δ^2 -Dehydro-naphthalin, 11) Naphthalin.

kette zum Ring (Nr. 6 und 7) und Einführen von Doppel-Bindungen (Nr. 8, 9, 10) der strukturelle Übergang zum Naphthalin vollzogen wird. Das qualitative Verständnis der Spektren soll durch einige Bemerkungen erleichtert werden.

9) Die mit \times bezeichneten Linien bei 1380 und 1440—1450 gehören erfahrungsgemäß zu inneren Schwingungen (CH-Frequenzen) der gesättigten Seitenkette; insbesondere tritt die Linie 1380 stets auf, wenn eine oder mehrere Methylgruppen direkt am Benzolkern sitzen.

10) Beim Übergang zum Mono- und Ortho-Di-Derivat erleidet das Benzol-Spektrum typische Veränderungen. Insbesondere sind die Ortho-Derivate Nr. 4, 5 durch die mit a—i bezeichneten Linien charakterisiert, die sich, je nach den Eigenschaften des Substituenten mehr oder weniger verschoben, in allen Ortho-Abkömmlingen wiederfinden. Man kann daher (vergleiche

insbesondere den Bericht¹¹⁾ über die Spektren von Benzol und seinen Derivaten) sehr wohl von einem „Ortho-Spektrum“ sprechen. Auch ist die Zuordnung der Linien zu den Schwingungs-Formen zum Teil durchgeführt worden; eine tiefergehende Analyse ist im hiesigen Institut in Vorbereitung. Von diesen Linien a—i ist die zur δ -Schwingung einer aromatischen CH-Bindung gehörige Frequenz $g = 1155$ vollkommen lagenkonstant.

11) Auch Indan und Tetralin, bei denen die Seitenkette zum gesättigten Ring geschlossen wird, sind ihren Spektren nach als Ortho-Derivate aufzufassen. Sie unterscheiden sich untereinander in den Hauptlinien nur recht wenig, obwohl Nr. 6 von gleicher Symmetrie wie Nr. 4 ist, während in Nr. 7 durch die (wahrscheinliche) Unebenheit des Moleküls eine Symmetrie-Erniedrigung stattfindet¹⁵⁾.

12) Wird, so wie in Nr. 8, 9, 10, eine Doppelbindung in die geschlossene Seitenkette eingeführt, dann werden die Verhältnisse unübersichtlicher. Einige der charakteristischen Ortho-Linien sind noch erhalten; man wird die insbesondere für Moleküle vom Typus Nr. 8 gültigen diesbezüglichen Regelmäßigkeiten deutlicher an Abbild. 1 der nachfolgenden Mitteilung XIII erkennen. Im Frequenzbereich um 1600 zeigen die drei Spektren Unterschiede, die bezeichnend sind für die Struktur der Moleküle: Die starke Intensitäts-erhöhung der hier auftretenden Linien stellt sich bekanntlich immer ein, wenn es sich so wie in Nr. 8 und 9 um Systeme mit konjugierten Doppelbindungen handelt; gleichzeitig tritt stets eine Erniedrigung der C:C-Frequenz ein, wie dies an dem ähnlich gebauten 2-Methyl-zimtsäure-äthylester (Anhang) und in der Abbild. beim Vergleich von Nr. 10 und Nr. 9 zu erkennen ist. Eine weitere Vertiefung der C:C-Frequenz ist in Nr. 8 zu beobachten und wegen der Spannung im ungesättigten Fünfer-Ring auch zu erwarten¹⁶⁾; zur gespannten HC:CH-Gruppe gehören die erhöhten CH-Frequenzen mit $\Delta\nu > 3100$. Dieses ganz reguläre Verhalten, nämlich wie ein *o*-substituiertes Benzol mit einer konjugierten Doppelbindung in der Seitenkette, spricht für die Richtigkeit der Strukturformeln von Nr. 8 und 9. Man wird daraus folgern, daß es sich ebenso wie bei Nr. 6 und 7 auch bei Nr. 8 und 9 um Moleküle von „benzoidem Typus“ handeln wird. Ein diesbezüglicher chemischer Nachweis ist ja, da wegen der Reaktionsfähigkeit des ungesättigten Systems der Benzol-Teil nur sehr unvollkommen untersuchbar ist, bis jetzt nicht erfolgt.

13) Beim Übergang zum Naphthalin Nr. 11 tritt nun eine für das Raman-Spektrum so wirkungsvolle, mit Linienverbot verbundene Erhöhung der Symmetrie ein, daß mit qualitativen Vergleichen allein nichts erreicht werden kann. Bei so eng gekoppelten gleichartigen und fast ausgeglichenen Systemen, wie die beiden Hälften der Naphthalin-Kette darstellen, wäre es gänzlich

¹⁵⁾ Im Spektrum des Tetralins sind nicht die geringsten Anzeichen dafür zu bemerken, daß in beobachtbarer Menge neben der Normalform noch andere Formen auftreten, bei denen die drei Doppelbindungen des Systems auf beide Kerne verteilt sind. (Vergl. G. Schroeter u. K. Thomas, Ztschr. physiol. Chem. **101**, 266 [1918]; F. Straus u. L. Lemmel, B. **54**, 29 [1921]; H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 62 [1933].)

¹⁶⁾ K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, B. **69**, 729 [1936]; L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrausch, Ztschr. Elektrochem. **43**, 285 [1937].

unstatthaft, irgendwelche Linien herauszugreifen und sie den Schwingungen bestimmter Teile dieser Kette zuzuordnen; immer ist es die Schwingung der ganzen Kette, deren durch Symmetrie- und Kraftfeld bestimmte Form die Frequenzhöhe definiert. Hier könnte, wenn überhaupt, nur eine strenge Analyse des Spektrums weiterhelfen; auf die Schwierigkeiten, die dem entgegenstehen, haben wir in Abschnitt 3 verwiesen.

D) Anhang.

1) *o*-Äthyl-toluol (Beilstein V, 396, Erg.-Bd. V, 192): Darstellung nach der Pittigschen Synthese aus *o*-Brom-toluol (Kahlbaum) und Äthylbromid (Merk) mit Na in ätherischer Lösung. Nach Aufarbeitung 4-malige Destillation bei vermind. Druck. Sdp.₁₀ 54—55.5°, Sdp.₇₃₁ 165° (Lit. Sdp. 164.8—165°); $n_{D18.8} = 1.5228$ (Lit. $n_{D15.7} = 1.506$). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.Nr. 2511, m.F., t = 12, Ugd.s., Sp.m.; Aufnahme o.F. wegen Fluorescenz unbrauchbar; n = 32.

$\Delta\nu = 150$ (6b) ($\pm e, c$); 209 (1) (e); 239 (2) (e, c); 296 (3) ($\pm e$); 326 ($\frac{1}{2}e$) (e); 408 ($\frac{1}{2}e$) (e); 447 ($\frac{1}{2}e$) (e); 497 (1) (e); 538 (3) (e, c); 582 (2) (e, c); 655 (2) (e); 719 (4b) (e); 793 (2) (e); 993 (1) (e); 1033 (4b) (e); 1049 (4) (e); 1153 (2) (e); 1209 (5) (e); 1318 ($\frac{1}{2}e$) (e); 1376 (2) (e); 1450 (2) (e); 1570 (1) (e); 1604 (3) (e); 2922 (1) (e); 3047 (2) (e?).

2) Indan (Hydrinden) (Ges. f. Teerverwertung) (Beilstein V, 486; Erg.-Bd. V, 234): Reinigung durch 3-malige Destillation bei vermindertem Druck im Kohlendioxydstrom. Sdp.₁₃ 66.5° (Lit. Sdp.₇₆₀ 177°). $n_{D17.8} = 1.5381$ (Lit. $n_{D18.4} = 1.5388$, $n_{D20.8} = 1.5351$). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.Nr. 2435, m.F., t = 12; Pl. 2436, o.F., t = 8; Ugd.m. bis st., Sp.s.st.; n = 74.

$\Delta\nu = 151$ (6) ($\pm k, \pm e$); 194 (7) (+k, +f, $\pm e, c$); 242 (3) (e); 416 (2) (e, c); 516 (10) (k, i, f, +e, c); 579 (4) (k, e, c); 738 (6) (k, i, f, e, c); 751 (4) (k, e); 850 (7) (k, e, c); 905 (2) (k, e); 993 (1) (k, e); 1024 (12) (k, i, f, e); 1152 (4) (k, e); 1203 (8b) (k, e); 1262 (2) (k, e); 1318 (3) (k, e); 1436 (9) (k, f, e); 1455 (2) (e); 1584 (4) (k, e); 1602 (5) (k, e); 2843 (10) (q, k, e); 2889 (10b) (k, e); 2948 (15b, dopp?) (q, p, k, i, e); 3040 (12b) (q, o, k, i, e); 3072 (9b) (q, p, o, k, e).

3) Inden (Ges. f. Teerverwertung): (Beilstein V, 515; Erg.-Bd. V, 248). Reinigung durch 3-malige Destillation bei vermindertem Druck im Kohlendioxydstrom, Sdp.₁₂ 70.8° (Lit. Sdp.₇₆₀ 181°); $n_{D17.6} = 1.5763$ (Lit. $n_{D18.5} = 1.5773$; $n_{D18.1} = 1.5739$). Bisherige Beobachtung: T. Hayashi¹⁷⁾, G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei¹⁸⁾, R. Matsuno u. K. Han¹⁹⁾, R. Manzoni-Ansidei u. E. Lucchi²⁰⁾ (hier auch Deuterium-Inden). Pl.Nr. 2430, m.F., t = 12; Pl. 2431, o.F., t = 8; Ugd.m., Sp.s.st., n = 94.

$\Delta\nu = 204$ (3) (+k, $\pm e, c$); 282 (0) (e); 383 (2) (e, c); 535 (4) (k, $\pm e, c$); 591 (5) (k, $\pm e, c$); 630 (0) (k, e); 726 (8) (k, f, $\pm e, c$); 767 (2) (k, e, c); 831 (5) (k, e, c); 856 (4) (k, e); 918 (2) (k, e); 944 (4) (k, e); 1017 (10) (k, e); 1065 (4) (k, e); 1110 (7b) (q, k, e); 1152 (3) (k, e); 1202 (10) (q, p, o, k, e); 1223 (6) (q, k, e); 1286 (1) (k, e); 1311 (1) (k, e); 1360 (7) (q, k, e); 1391 (5) (q, k, e); 1455 (8) (q, p, k, e); 1550 (15) (q, p, m, k, f, e); 1586 (1) (k, e); 1607 (12) (q, p, o, k, e); 2876 (2) (k); 2908 (8) (q, p, k); 3044 (8) (k, i, e); 3069 (10) (q, p, k, i, e); 3115 (3) (q, p, o, k); 3162 (2) (q, k, i).

Unsere Ergebnisse unterscheiden sich von den seitens Matsuno und Han sowie Manzoni und Lucchi mitgeteilten nur mehr in unwesentlichen Einzelheiten.

¹⁷⁾ Scient. Pap. Inst. physic. chem. Res. **23**, 274 [1934].

¹⁸⁾ Mem. R. Accad. Sci. Ist. Bologna [9] **1** [1933/34].

¹⁹⁾ Bull. chem. Soc. Japan **11**, 321 [1936].

²⁰⁾ Ric. scient. Progr. tecn. Econ. naz. [2] **8**, I, Nr. 9/10 [1937].

4) Tetralin (Beilstein V, 492; Erg.-Bd. V, 236): Bisherige Beobachtungen: G. B. Bonino u. P. Cella²¹), S. K. Mukerji²²), C. S. Venkateswaran²³), R. Matsuno u. K. Han²⁴). Der Umstand, daß sich bei einigen Linien auffällige Intensitäts-Unterschiede in den Angaben der einzelnen Autoren bemerkbar machten, brachte uns auf die Vermutung, daß nicht mit hinreichend reinen Substanzen gearbeitet worden sei. Wir haben daher drei Präparate verschiedener Herkunft untersucht und in der Tat trotz vorhergehender sorgfältiger Reinigung — fraktionierter Vakuum-Destillation, Stehenlassen der Mittelfaktion mehrere Tage lang über CaCl_2 , neuerlicher 2-maliger Vakuum-Destillation — ähnliche Intensitäts-Unterschiede bei den betreffenden Linien gefunden. Die drei Präparate: I (Kahlbaum), II (österr. Heilmittelstelle), III (Deutsche Hydrierwerke, Rodleben) gingen zwar bei 14 mm Druck innerhalb weniger Zehntel-Grade über, zeigten aber in obiger Reihenfolge abnehmenden Brechungsexponenten und gleichzeitig zunehmende Intensität jener Streu-Frequenzen, die im Tetralin-Spektrum, sei es von Hgk, sei es von Hge erregt, zu den Raman-Linien $\Delta\nu = 759, 1377, 1458$ führen. Da nun einerseits ein ganz gleicher Gang des Brechungsexponenten durch Zugabe von 0.8—1.5% Naphthalin zu Präparat III erzielt werden konnte, und da andererseits obige Raman-Linien die stärksten des Naphthalin-Spektrums sind, so schließen wir, daß sie einer Verunreinigung des Tetralins durch Naphthalin angehören. — Unsere Aufnahmen waren: Präparat I. Pl. 2596, m.F., $t = 12$; Pl. 2597, o.F., $t = 6$; $n = 68$; Präparat II: Pl. 2598, m.F., $t = 12$; Pl. 2599, o.F., $t = 9$; $n = 73$; Präparat III. Pl. 2602, m.F., $t = 12$; Pl. 2603, o.F., $t = 8$; $n = 75$. Letzteres Präparat war das einzige, das bei Belichtung o.F. keinen starken Untergrund gab.

Wir haben nun unsere 6 Streu-Spektren mit denen der anderen Beobachter zusammengezogen und aus einem gemittelten Streuspektrum mit $n = 103$ Streulinien das folgende Raman-Spektrum abgeleitet.

$\Delta\nu = 109 (5)*, 156 (8b), 256 (5), 309 (1), 428 (5), 452 (3), 506 (4): 558 (0?)^*, 578 (5), 697 (1), 722 (10), [759 (1)], 801 (2), 815 (3b), 864 (1), 902 (1)*, 983 (1), 1036 (12), 1065 (2), 1114 (0), 1155 (3), 1197 (8), 1229 (2), 1288 (4), 1339 (4), [1377 (4)], 1430 (6), 1446 (4), [1458 (3)*], 1496 (0)*, 1578 (3), 1599 (6), 2836 (6), 2864 (7), 2881 (7), 2906 (6)*, 2923 (5), 2939 (7), 3021 (3)*, 3042 (8).$

Die mit Stern bezeichneten Linien wurden von uns nicht gefunden; die eckig geklammerten halten wir für Naphthalin-Linien.

5) Δ^1 -Dihydronaphthalin (Beilstein V, 519; Erg.-Bd. V, 249): Wir hatten zunächst ein Präparat von Fraenkel-Landau mit der unklaren Bezeichnung „2,3-Dihydro-naphthalin“ spektroskopiert. (Pl. 2612, m.F., $t = 10$; Pl. 2614, o.F., $t = 8$; $n = 83$.) Da das Ergebnis weder mit den von T. Hayashi¹⁷) für 1,2-Dihydro-naphthalin noch mit den von G. B. Bonino u. P. Cella²⁴) für 1,4-Dihydro-naphthalin angegebenen Spektren übereinstimmte, haben wir das Präparat synthetisch über ein sorgfältig umkristallisiertes ac- α , β -Dibrom-tetralin²⁵) hergestellt; es wurde nach den Angaben von F. Straus u. W. Ekkard²⁶) entbromt und das so erhaltene Δ^1 -Dihydro-naphthalin durch 2-malige Vakuum-Destillation gereinigt. Sdp.₁₈ 83—83.5° (Lit. Sdp. 84—85°); $n_{\text{D}20} = 1.5817$; (Lit.²⁷) $n_{\text{D}20} = 1.5824$ bzw. 1.5811).

Aufnahme auf Pl. 2630, m.F., $t = 10$; Pl. 2631, o.F., $t = 6$; $n = 88$.

²¹) Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. **18**, 784 [1931].

²²) Philos. Mag. Journ. Science **19**, 1079 [1935].

²³) Proceed. Indian Acad. Sciences (A) **2**, 279 [1935].

²⁴) Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. **15**, 572 [1932].

²⁵) J. v. Braun u. G. Kirschbaum, B. **54**, 601 [1921].

²⁶) A. **444**, 154 [1925].

²⁷) K. v. Auwers, B. **46**, 2988 [1913]; Sakuziro Kimura, C. **1931** II, 3476.

$\Delta v = 138$ (5) ($\pm k, e$); 166 (6b) ($\pm e, c$); 268 ($1/2$) (e?); 350 ($1/2$) (e?); 380 (3) ($\pm e, c$); 415 (3) ($\pm e, c$); 481 (5) (k, $\pm e, c$); 544 (3) (k, $\pm e, c$); 582 (2) (k, $\pm e, c$); 685 (4b) (k, e); 742 (7) (k, g, f, e, c); 780 (2) (k, e); 808 (1) (k, e, c); 882 (3) (k, e); 932 (3) (k, e); 958 (3) (k, e); 1008 (4) (k, e); 1036 (7) (k, e); 1110 (2b) (k, e); 1158 (4) (k, e); 1205 (6) (k, e); 1224 (10) (k, i, e); 1300 (5) (k, e); 1327 (1) (k, e); 1393 (6) (k, e); 1429 (3) (k, e); 1486 (7) (k, e); 1570 (9) (k, e); 1598 (8) (k, e); 1629 (15b) (k, e); 2828 (4) (q, k, e); 2875 (2b) (k, e); 2934 (2b) (q, p, k, e); 3036 (8b) (q, p, o, k, e); 3067 (2) (p, o, k, e).

Der Vergleich dieses Spektrums mit dem des Fraenkel-Landauschen Präparates und dem von Hayashi mitgeteilten zeigte: Erstens, daß Hayashis Angaben überhaupt unbrauchbar sind, und zweitens, daß das Fr.-L.-Präparat ein Δ^1 -Dihydronaphthalin, vielleicht verunreinigt durch Spuren von Δ^2 -Dihydronaphthalin, ist.

6) Δ^2 -Dihydronaphthalin (Beilstein V, 518; Erg.-Bd. V, 249): Die Darstellung erfolgte durch Hydrierung des Naphthalins mit Natrium in Gegenwart von Äthylalkohol; die Reinigung wurde nach den Angaben von F. Straus u. L. Lemmel²⁸⁾ an der Quecksilber-Verbindung durch Umkristallisieren aus Benzol durchgeführt. Ihre Zersetzung ergab das Δ^2 -Dihydronaphthalin, das vor der Aufnahme noch 2-mal bei verminderter Druck destilliert wurde. Sdp.₁₂ 86.5° (Lit. Sdp.₁₇ 94.5°), Schmp. 24.5° (Lit. 24.5—25.0°). $n_{D_{20}} = 1.5593$ (Lit.²¹) $n_{D_{20}} = 1.5607$). Aufnahme auf Pl. 2626, m.F., t = 10; Pl. 2627, o.F., t = 7; n = 58.

$\Delta v = 173$ (1) (e, c); 248 (4) (e, c); 382 ($1/2$) (e); 462 (3) (k, e, c); 498 (2) (k, i, e); 593 (1) (k, e, c); 732 (9) (k, i, f, e, c); 983 (0) (k, e); 1039 (9) (k, i, g, f, e); 1168 (4) (k, i, f, e); 1193 (4) (k, i, e); 1233 ($1/2$) (k, e); 1297 (2) (k, e); 1343 (0) (e); 1381 (0) (e); 1425 (6) (k, e), 1579 (1) (e); 1601 (3) (k, e); 1665 (3) (e); 2820 (2) (q, e); 2879 (5b) (p, k, e); 2983 (1) (q, e); 3033 (8b) (q, o, k); 3074 (1) (q, k, e).

Bezüglich der Hauptlinien besteht Übereinstimmung mit den Angaben von Bonino-Cella²⁴⁾.

7) 2-Methyl-zimtsäure-äthylester (β -o-Tolyl-acrylsäure-äthylester) $H_3C.C_6H_4.CH:CH.CO_2.C_2H_5$ (Beilstein IX, 617; Erg.-Bd. IX, 256): Da nur geringe Mengen von o-Tolyl-aldehyd zur Verfügung standen, wurde aus dem Aldehyd zuerst die 2-Methyl-zimtsäure durch Kondensation mit Malonsäure in Gegenwart von Pyridin und etwas Piperidin dargestellt. Zur Veresterung wurde die Säure mit absol. Äthylalkohol und etwas Schwefelsäure erhitzt. Der gewonnene Ester wurde durch Destillation zuerst im Vakuum, dann im Hochvakuum gereinigt. Sdp.₁₂ 144—145° (Lit. Sdp.₁₂ 148.4°), $n_{D_{20}} = 1.5552$ (Lit. $n_{D_{20}} = 1.554$ bzw.²⁹⁾ 1.5539). Pl. 2589, m.F., t = 12; Pl. 2590, m.F., t = 7.5; Pl. 2591, o.F., t = 5; n = 75.

$\Delta v = 180$ (4b) ($\pm e$); 289 ($1/2$) (e); 445 (3) (k, f, $\pm e, c$); 498 (1) ($\pm e$); 518 (1) (k, e); 542 (1) (k, e); 581 (1) (e?); 599 (3) (k, $\pm e, c$); 710 (4b) (k, e); 760 (1) (e); 781 (1) (k, e, c); 842 (3) (k, e); 865 (3) (k, e); 984 (5b) (k, f, e); 1050 (7) (k, e); 1103 (3) (k, e); 1167 (8) (k, e); 1176 (8) (k, e); 1220 (15) (k, i, e); 1265 (4) (k, e); 1292 (7) (k, e); 1314 (3) (k, e); 1378 (2) (e); 1452 (4b) (k, e); 1486 (4b) (k, e); 1600 (20) (q, o, k, f, e); 1631 (20b) (q, p, m, k, f, e); 1708 $\pm 7^{1/2}$ (10b) (e); 2923 (1) (q, e); 2978 ($1/2$) (q, e); 3073 ($1/2$) (e).

Bisherige Beobachtungen: keine.

²⁸⁾ B. 46, 232 [1913].

²⁹⁾ K. v. Auwers, A. 413, 265 [1917].