

**261. K. W. Fritz Kohlrausch und Reinhard Seka; Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XIII. Mitteil.: Naphthalinartig kondensierte Hetero-bicyclen.**

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

1) Im Anschluß an die vorangehende Mitteil. XII, in der wir die Spektren naphthalinartig kondensierter bicyclischer Kohlenwasserstoffe behandelten, berichten wir hier über analoge Hetero-Systeme. Im Anhang teilen wir die Raman-Spektren mit von: Cumaran, Cumaron, Benzoxazol, Anthranil, Indol, 2-Methyl-indol, Indazol, Benztriazol, Benzothiazol, Thionaphthen. Messungen an Cumaron, Indol, Methylindol, Thionaphthen wurden bereits von anderer Seite (Literatur im Anhang) durchgeführt; unsere diesbezüglichen Beobachtungen bilden eine Ergänzung insofern, als sie bei Indol und Thionaphthen nicht nur an der Schmelze, sondern auch am Krystallpulver ausgeführt wurden und bei Methylindol in aufnahm 技术ischer Hinsicht Verbesserungen brachten.

**Diskussion der Ergebnisse.**

2) Im Feld II der Abbild. 1 sind die Spektren jener aus Sechs- und Fünf-Ringen kondensierten bicyclischen Systeme zusammengestellt, in deren Fünf-Ring nur die nahezu gleich schweren Gruppen bzw. Atome CH, CH<sub>2</sub>, N, NH, O vorkommen; Thionaphthen und Benzothiazol wurden in die Abbild. nicht aufgenommen, da bei ihnen die Beteiligung des schweren Schwefel-Atoms an den Molekülschwingungen die Vergleichbarkeit stört und das ohnedies wenig übersichtliche Gesamtbild noch mehr verwirrt. Zum Vergleich wurden in Feld I drei typisch naphthalinartige, in Feld III drei typisch benzolartige Systeme eingetragen. In den Spektren der letzteren wurden die für die Ortho-Derivate charakteristischen Linien wieder (vergl. Mitteil. XII) mit den Buchstaben a—i, die zur Methylgruppe gehörigen Linien mit x gekennzeichnet. Der Vergleich der Felder I, II, III erlaubt einige qualitative Feststellungen:

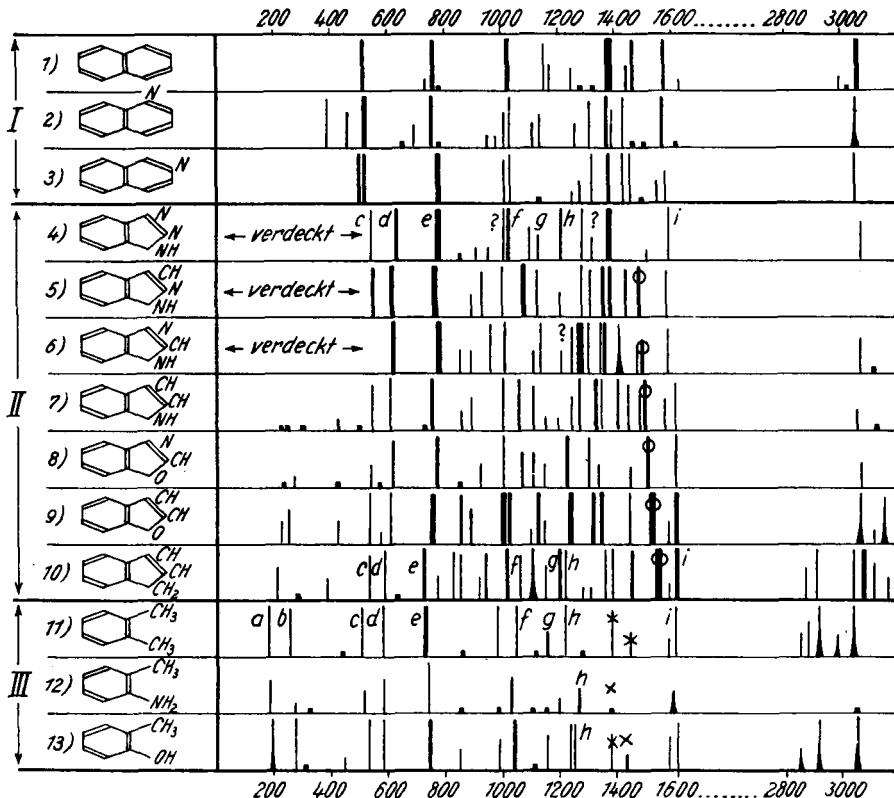
Von den den *o*-substituierten Benzolkern charakterisierenden Linien des Feldes III sind c, d, e, g, i auch im Feld II einwandfrei zu erkennen. Beziiglich der Linien f und h sind die Verhältnisse weniger durchsichtig; allerdings handelt es sich dabei um Linien, die erfahrungsgemäß auch im Ortho-Derivat eine andere Abhängigkeit vom Substituenten zeigen als die übrigen Linien, und schon bei Ersatz von CH<sub>3</sub> durch NH<sub>2</sub> oder OH Frequenzverschiebungen aufweisen. Überdies liegen sie in einem Frequenz-Gebiet, das beim Übergang zu Feld II sehr linienreich wird. Beides zusammen erschwert das Wiedererkennen.

Mit Rücksicht darauf, daß sich trotz aller Verschiedenheiten in den Spektren des Feldes II mindestens die „Ortho-Linien“ c, d, e, g, i mit so großer Regelmäßigkeit einstellen, wird man, unbeschadet der noch offenen Frage nach dem Grade des Bindungs-Ausgleichs, nicht anstehen, dem Sechs-Ring dieser Systeme Benzol-Struktur zuzuerkennen. Insbesondere wird man diese Aussage auch auf Benzotriazol Nr. 4 ausdehnen, dessen Struktur — benzoid oder chinoid — erst kürzlich wieder in den Arbeiten von F. Krollpfeiffer, H. Pötz u. A. Rosenberg<sup>1)</sup> (Ultraviolett-Absorption) und von K. v. Auwers<sup>2)</sup> (Molekular-Refraktion) diskutiert wurde.

<sup>1)</sup> B. 71, 597 [1938].

<sup>2)</sup> B. 71, 604 [1938].

3) In diesem Zusammenhang sei gleich eine Bemerkung zum Spektrum des Anthraniols eingeschaltet, das, um den Überblick nicht zu stören, nicht in Abbild. 1, sondern unter Nr. 12 in Feld VI der Abbild. 2 zusammen mit den Spektren von Benzoxazol Nr. 11 und Cumaron Nr. 13 eingezeichnet ist.



Abbild. 1. Raman-Spektren von: 1) Naphthalin (kryst. geschr., gelöst); 2) Chinolin (fl.); 3) Isochinolin (fl.); 4) Benzotriazol (kryst.); 5) Indazol (kryst.); 6) Benzimidazol<sup>3)</sup> (kryst.); 7) Indol (kryst., geschr.); 8) Benzoxazol (geschr.); 9) Cumaron (fl.); 10) Inden (fl.); 11), 12), 13) o-Xylool, -Toluidin, -Kresol. Alles nach eigenen Beobachtungen, bis auf Nr. 2 u. 3; vergl. diesbezüglich: G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei<sup>4)</sup> sowie S. K. K. Jatkar<sup>5)</sup>.

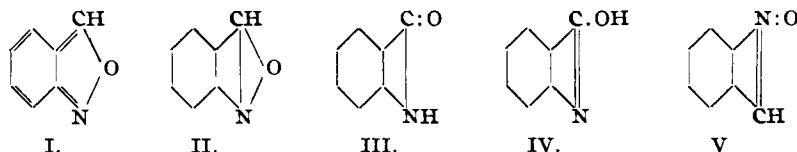
Hier zeigt der Vergleich der Spektren deutlich, daß es sich bei Nr. 12 um eine geänderte Struktur handeln muß. Zwar sind noch die Ortho-Linien c, d an der richtigen Stelle und im richtigen Intensitäts-Verhältnis vorhanden; die Intensität von e ist jedoch relativ viel zu gering, die Linien f und h fehlen vollständig, und die Linie i hat einen so hohen Frequenzwert ( $\Delta\nu = 1638$ ), wie er noch in keinem der bisher untersuchten (etwa 300) Benzol-Derivate vorgekommen ist (Höchstwert etwa 1620). Wir halten daher die Aussage, daß

<sup>3)</sup> K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, B. **71**, 985 [1938].

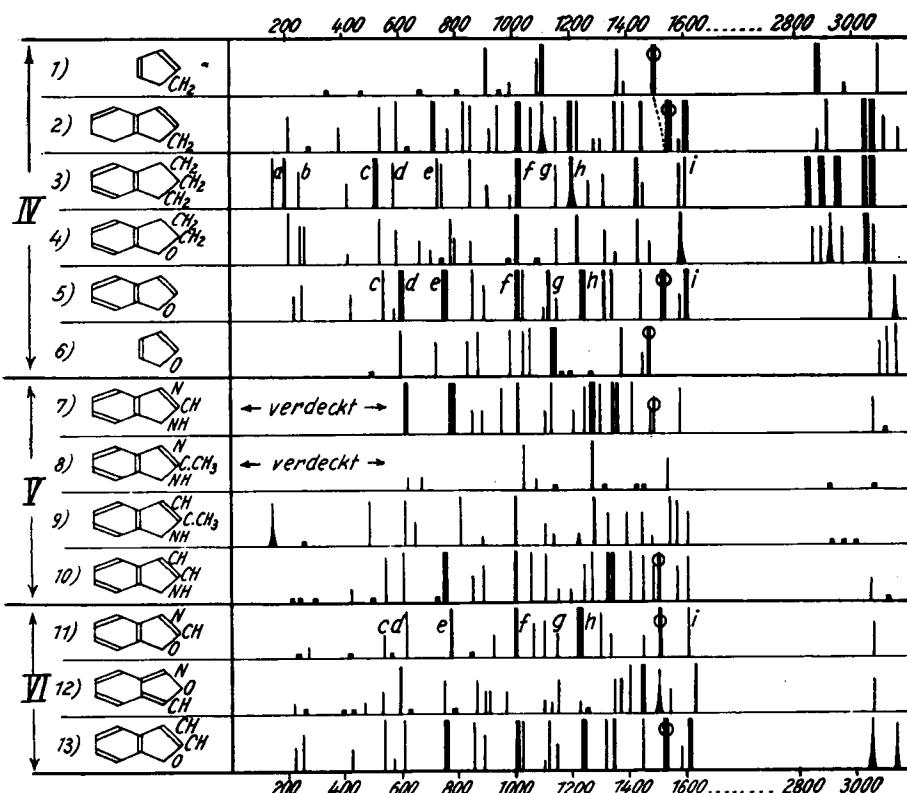
<sup>4)</sup> Mem. R. Accad. Sci. Ist. Bologna [9] **1** [1933/34].

<sup>5)</sup> Indian Journ. Physics **10**, 23 [1936].

die Anthranil-Kette anders aufgebaut ist als die Kette des Benzoaxazols oder die der übrigen Moleküle des Feldes II in Abbild. 1; für gesichert; wir können aber aus dem Spektrum allein nicht endgültig entscheiden, welche diese geänderte Struktur des Anthranils ist. Von den in der Literatur diskutierten Formeln:



halten wir allerdings vom spektroskopischen Standpunkt aus — also abgesehen von sonstigen, recht gewichtigen Argumenten — die auch in Nr. 12 von Abbild. 2 eingetragene, *o*-chinoide Form I für die wahrscheinlichste, da nur sie einen gestörten Sechs-Ring verlangt, und da überdies die Formen III und V zusätzliche Linien im Frequenz-Gebiet der Doppelbindung erwarten ließen, die in Wirklichkeit nicht auftreten.



Abbild. 2. Raman-Spektren von : 1) Cyclopentadien; 2) Inden; 3) Indan; 4) Cumaran; 5) Cumaron; 6) Furan; 7) Benzimidazol; 8) 2-Methyl-benzimidazol; 9) 2-Methyl-indol; 10) Indol; 11) Benzoaxazol; 12) Anthranil; 13) Cumaron.

4) Wir kehren zurück zur Diskussion der Spektren Nr. 4—10 in Abbild. 1 und wollen zusammenstellen, was sich außer dem bereits im Abschnitt 2 besprochenen Vergleich mit den „Ortho-Spektren“ noch an qualitativen Aussagen gewinnen läßt.

Zunächst sei auf folgenden Umstand hingewiesen: Während die Einführung eines N-Atoms in die Naphthalin-Kette (vergl. Abbild. 1, Nr. 1, 2, 3) oder die Einführung von NH<sub>2</sub>- bzw. OH-Gruppen in die Kette der Ortho-Derivate (vergl. Nr. 11, 12, 13) nur verhältnismäßig geringe spektrale Auswirkungen hat, ist die Einführung (vergl. Nr. 7 oder 9 mit Nr. 10) oder die Lagen-Vertauschung (vergl. Nr. 5 mit Nr. 6) von N- und O-Atomen im Fünf-Ring der Bicyclen von merklichen Veränderungen in den Spektren begleitet. Insbesondere ist hiervon das Frequenz-Gebiet zwischen 1200 und 1600 cm<sup>-1</sup> betroffen, in welchem starke Unterschiede in bezug auf Linienzahl, Frequenz-Höhe und Intensitäts-Verteilung auftreten. Dies weist zunächst darauf hin, daß sich die Strukturen der Moleküle von Feld II in Abbild. 1 untereinander stärker unterscheiden als die in den Feldern I und III. Daß sich ferner der spektrale Unterschied gerade in jenem Frequenz-Gebiet einstellt, in welchem sich, wie in Mitteil. XII, Abschnitt 3, am einfachen Beispiel des Cyclohexatriens gezeigt wurde, der Übergang vom nicht ausgeglichenen zum ausgeglichenen Doppelbindungs-System auswirkt, das beweist zwar nicht, aber spricht dafür, daß der sicher vorhandene Struktur-Unterschied der Heterobicyclen auf einen Unterschied in der Ausgeglichenheit der Doppelbindungen zurückgeht.

Diese Ansicht findet eine Stütze in folgendem: Die in Abbild. 1 gewählte Reihenfolge der Moleküle Nr. 4—10 wurde durch den Wunsch bestimmt, gerade im unübersichtlichen Frequenzgebiet 1200—1600 cm<sup>-1</sup> einen tunlichst stetigen und blickführenden spektralen Übergang herzustellen; diese nach rein spektralen Gesichtspunkten getroffene Ordnung entspricht nun recht gut der Reihung nach „Bindungs-Charakter“: Nach K. Fries ist Benztriazol Nr. 4 am stärksten „naphthoid“, und ihm zunächst stehen Indazol Nr. 5 und Imidazol Nr. 6. Nach Mitteil. XII andererseits ist Inden Nr. 10 rein benzoid.

5) Im besonderen verweisen wir weiter auf das Verhalten der mit  $\sigma$  bezeichneten Linie in den Spektren (Feld II, Abbild. 1) der Heterocyclen. Bei Inden und Cumaron liegen Messungen an den Dihydrokörpern Indian und Cumaran vor (vergl. Feld IV, Abbild. 2, Nr. 3 und 4), und der Vergleich mit diesen Spektren, die untereinander erwartungsgemäß wenig verschieden sind, läßt den Schluß zu, daß es sich bei den  $\sigma$ -Linien einfach um Doppelbindungs-Frequenzen eines gespannten Fünf-Rings handelt: Denn beim Übergang von Nr. 3 nach 2 bzw. von Nr. 4 nach 5, also bei Einführung der Doppelbindung, tritt erstens diese Linie neu auf, zweitens erfolgt die bei Konjugation immer beobachtete Intensitätserhöhung sowohl der i- als der  $\sigma$ -Linie, und drittens spricht einerseits die anomale Niedrigkeit der Frequenz und andererseits das Auftreten erhöhter CH-Valenzfrequenzen für das Bestehen von Ringspannung. Daß diese Ringspannung kleiner, die  $\sigma$ -Frequenz also höher ist als in den Stammkörpern Cyclopentadien Nr. 1 und Furan Nr. 6, erklärt sich zwanglos daraus, daß in den Bicyclen die eine der beiden Doppelbindungen, weil nun zum ausgeglichenen Sechs-Ring gehörig, vergrößerten C:C-Abstand besitzt.

Geht man zu Abbild. 1, Feld II, zurück, so sieht man, wie sich diese, in Inden und Cumaron als Fünf-Ring-Doppelbindungs-Frequenz erkannte  $\sigma$ -Linie von unten nach oben zu niedrigeren Werten verschiebt, in Benzimidazol Nr. 6 wenig intensiv ist und in Benztriazol verschwindet. Gleichzeitig stellt man fest, daß die der Konjugation zugeschriebene Intensitäts-Rückwirkung auf die Ortho-Linie i von unten nach oben schwächer wird. Hätte man es nur mit der Frequenz-Verschiebung zu tun, so wäre darin deshalb nichts Unerwartetes zu erblicken, weil auch die analogen Fünf-Ringe selbst [vergl. Abbild. 2 in Mitteil. XI<sup>3)</sup>] etwas Ähnliches zeigen. Zusammen aber mit den übrigen Merkmalen spricht das Verhalten dieser Linien doch vielleicht ebenfalls für eine von unten nach oben erfolgende allmähliche strukturelle Veränderung, die allerdings beim Übergang zum Benzotriazol Nr. 4 sprunghaft wird.

6) Endlich erwähnen wir den augenfälligen Umstand, daß Benztriazol, das in chemischer Hinsicht dem Naphthalin am ähnlichssten ist, ihm auch seinem Schwingungs-Spektrum nach zweifellos am nächsten steht. Da es sich dabei aber um den Vergleich zweier dynamisch recht verschiedener Systeme (Sechs-Fünf-Ring mit der maximalen Symmetrie  $C_{2v}$  und Sechs-Sechs-Ring mit der Symmetrie  $D_{2h}$ ) handelt, kann man ohne quantitative Behandlung des Problems nicht entscheiden, ob diese spektrale Ähnlichkeit nicht auf einem Zufall beruht.

#### Schlußbemerkung.

Qualitative Betrachtungen, wie sie der vorstehenden Diskussion zugrunde liegen, haben stets etwas Umständliches und Unbefriedigendes an sich und machen es dem mit der Methodik weniger vertrauten Leser schwer, sich ein Urteil über die Zuverlässigkeit der gezogenen Schlüsse zu bilden. Es wird daher vielleicht gut sein, wenn wir das Wesentliche nochmals kurz zusammenfassen.

In den Spektren der in Rede stehenden Hetero-bicyclen Nr. 4 bis 10 in Abbild. 1 lassen sich folgende gesicherte, wenn auch nur qualitative Feststellungen machen: Einerseits weisen sie in den Linien c, d, e, f, g (h), i fast alle Merkmale auf, die für die Spektren von  $\sigma$ -substituierten Benzolen charakteristisch sind; in dieser Hinsicht sind die Spektren einander so ähnlich, daß wohl mit Recht auch auf Gemeinsamkeiten in der Struktur geschlossen werden darf derart, daß der Bau des Hetero-bicyclen dem der Ortho-Derivate ähnlich wird. Andererseits treten aber, da die Bicyclen ja keine Ortho-Derivate sind, naturgemäß Unterschiede gegenüber den Spektren der letzteren auf; in diesen Abweichungen nun sind die Spektren der einzelnen Heterocyclen durchaus individuell und deutlich verschieden voneinander. Daraus ist, wohl wieder mit Recht, zu schließen, daß innerhalb des durch die erste Feststellung gegebenen gemeinsamen Rahmens für die Struktur gewisse feinere Strukturunterschiede vorhanden sein müssen.

Diese feineren Strukturunterschiede möchten wir auf Unterschiede im Bindungs-Mechanismus bei im wesentlichen gleichbleibender Gesamt-Struktur zurückführen und begründen dies mit folgendem: Einerseits kann der bloße Austausch von  $\text{CH}_2$ -, O-, NH-Gruppen die beobachteten spektralen Unterschiede nicht bewirken, denn die Erfahrung lehrt, daß die Spektren der

Ketten von z. B. Propan, Dimethyläther, Dimethylamin<sup>6</sup>), oder von Piperazin, Piperidin, Cyclohexan, Pentamethylenoxyd, Dioxan, Morpholin<sup>7</sup>), oder von Naphthalin, Chinolin, Isochinolin, oder von Benzol, Pyridin usw. untereinander qualitativ von durchaus gleichem Typus sind. Andererseits spielt sich dieser spektrale Unterschied hauptsächlich im Frequenzgebiet 1200 bis 1600 cm<sup>-1</sup> ab, eben dort, wo sich bei ungesättigten Verbindungen die hohen und wesentlich vom Doppelbindungs-System abhängigen Ketten-Frequenzen befinden.

Einen schlüssigen Beweis dafür, daß es sich dabei gerade um jene Unterschiede im Bindungs-Charakter handelt, die der Chemiker mit den Begriffen „benzoider und naphthoider Bindungszustand“ verbindet, können wir nicht erbringen, wenn auch manches dafür zu sprechen scheint. Dieses Problem ist so schwierig und manches an den Spektren — man vergl. z. B. die in Feld V von Abbild. 2 ersichtlichen Unterschiede in den Spektren des 2-methylierten Imidazols und Indols — noch so unverständlich, daß wohl noch viel Erfahrungsmaterial gesammelt werden muß, bis eine hinreichend vertiefte Auslegung der Beobachtungen möglich sein wird.

#### Anhang.

1) Cumaran (2,3-Benzo-4,5-dihydro-furan) (Beilstein XVII, 50; Erg.-Bd. XVII, 22): Die Darstellung erfolgte (nach den Angaben von R. Stoermer u. F. Göhl<sup>8</sup>) bzw. v. Auwers<sup>9</sup>) ausgängig von o-Bromphenol über den [β-Brom-äthyl]-[2-brom-phenyl]-äther. Die Reinigung des leider nur in sehr geringer Menge erhaltenen Präparates erfolgte durch 2-malige Vakuumdestillation unter Wasserstoff. Sdp.<sub>12</sub> 72—73° (Lit. Sdp.<sub>13</sub> 73—74°);  $n_{D_{19.6}} \approx 1.5464$  (Lit.  $n_{D_{19}} = 1.5420$ ,  $n_{D_{20}} = 1.5727$ ,  $n_{D_{20}}^{10} = 1.543$ ). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.Nr. 2546, m.F., t = 12, Pl. 2547, m.F., t = 13; Pl. 2548 (mit Hgk- und Hge-durchlässigem, Hgq-absorbierendem Kaliumchromatfilter, abgekürzt F.C.), t = 8; Ugd.m. bis st., Sp.st., Sp.st.; n = 59. Aufnahme 2546 auf einer neuen Plattsorte ohne „Grünlücke“.

$\Delta\nu = 207$  (5) ( $\pm e, c, +b$ ), 247 (3) (e); 261 (3) (k,  $\pm e, c$ ); 418 (l) (k, e, c); 532 (4) ( $\pm e, c$ ); 591 (3) (k,  $\pm e, c$ ); 672 (2) (k, f, e); 706 (l) (e); 752 ( $1/2?$ ) (k, e); 780 (4) (k, e); 795 (2) (e); 848 (2) (e); 981 (0?) (k, e); 1016 (8) (k, e); 1087 (0) (k, e); 1153 (3) (k, e); 1227 (7) (k, e); 1324 (3) (k, e); 1360 (1) (e); 1442 (4) (k, e); 1480 (2) (e); 1597 (5 b) (2); 2858 (3) (k, e); 2885 (3?) (e); 2921 (4 b) (k, e); 2959 (3) (e); 3050 (10) (k, e); 3073 (3) (e).

2) Cumaron (Ges. f. Teerverwertung) (Beilstein XVII, 55; Erg.-Bd. XVII, 24): Reinigung durch 3-malige Destillation im Kohlendioxydstrom bei vermindertem Druck. Sdp.<sub>18</sub> 65° (Lit.<sup>11</sup>) Sdp.<sub>15</sub> 62—63°. Sdp.<sub>760</sub> 173—175°;  $n_{D_{17.8}} = 1.5641$  (Lit.<sup>11</sup>)  $n_{D_{22.7}} = 1.565$ ). Bisherige Beobachtung: R. Manzoni-Ansidei<sup>12</sup>). Pl.Nr. 2432, m.F., t = 12; Pl. 2433, o.F. t = 6; Ugd.m. bis st., Sp.s.st., n = 70.

$\Delta\nu = 223$  (2) (e); 253 (3) (k,  $\pm e$ ); 426 (2) (e, c); 538 (5) (k, i,  $\pm e, c$ ); 578 (l) (k, e); 607 (7) (k, i,  $\pm e, c$ ); 759 (12) (k, i, f,  $\pm e, c$ ); 857 (6) (k, f, e); 895 (3) (k, e); 1007 (10) (k, i, f, e); 1028 (6) (k, e); 1103 (l) (k, e); 1123 (8) (k, f, e); 1151 (2) (k, e); 1246 (12) (k, i, f, e); 1326 (8) (k, e); 1350 (8) (m, k, e); 1452 (5) (k, e); 1533 (15) (m, k, f, e); 1588 (2) (k, e); 1613 (12) (k, i, e); 3064 (7 b) (p, k, i, e); 3115 (l) (K?); 3148 (4 b) (q, o).

Abgesehen von einigen ganz schwachen Linien, die Manzoni-Ansidei teils anders zugeordnet, teils mehr beobachtet hat, und abgesehen von gewissen Unterschieden in der

<sup>6)</sup> vergl. etwa K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. Chem. **68**, 349 [1936].

<sup>7)</sup> L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrausch, Ztschr. physik. Chem. (B) **35**, 29 [1937].

<sup>8)</sup> B. **36**, 2876 [1903]. <sup>9)</sup> A. **415**, 103 [1918].

<sup>10)</sup> R. E. Rindfuß, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 669 [1919].

<sup>11)</sup> K. v. Auwers, A. **408**, 271 [1915].

<sup>12)</sup> Ric. scient. Progr. tecn. Econ. naz [2] 8. II. Nr. 3/4 [1937].

Schätzung der relativen Intensitäten, herrscht völlige Übereinstimmung zwischen seinem und unserem Ergebnis.

3) Benzoxazol (O.N-Methenyl-[2-amino-phenol]) (Beilstein, XXVII, 42; Erg.-Bd. XXVII, 213): Darstellung nach den Angaben von St. v. Niementowski<sup>13)</sup>. Es empfiehlt sich jedoch, das bei der trocknen Destillation von o-Aminophenol und Formamid erhaltenes Destillat in Äther aufzunehmen und mit Natriumsulfat zu trocknen. Nach dem Verjagen des Äthers erfolgte dann die Reinigung durch 3-malige Vakuumdestillation unter Wasserstoff. Sdp.<sub>12</sub> 65° (Lit. Sdp.<sub>760</sub> 183°); Schmp. 30.5° (Lit. 30—31°). Bisherige Beobachtung: Keine. Aufnahme an der Schmelze bei  $\vartheta = 48^\circ$ . Pl. 2530, m.F., t = 8, Pl. 2531, m.F.C., t = 5 $\frac{1}{2}$ ; Ugd.s. bis m., Sp.st.; n = 51.

$\Delta\nu = 234$  (1/2) (k, e); 268 (1) (k, i, e); 419 (1/2) (e, c); 540 (2) (k, e, c); 570 (1/2) (e); 620 (4) (k, e, c); 775 (8) (k, i, g, f, e, c); 853 (1/2) (k, e); 923 (2) (k, e); 1004 (6) (k, i, e); 1071 (3) (k, e); 1108 (3) (k, e); 1146 (2) (k, e); 1233 (11) (k, i, f, e); 1302 (4) (k, i, e); 1340 (2) (k, e); 1456 (2) (k, e); 1517 (8) (k, e); 1613 (6) (k, e); 1694 (00?) (e); 3070 (3) (k, e).

4) Anthranil ( $\beta,\gamma$ -Benzisoxazol) (Fraenkel-Landau) (Beilstein XXVII, 39; Erg.-Bd. XXVII, 212): Reinigung durch 4-malige Vakuumdestillation unter Wasserstoff. Sdp.<sub>12</sub> 93—93.5° (Lit.<sup>14)</sup> Sdp.<sub>11.5</sub> 94.4—94.5°).  $n_{D_{10.1}} \approx 1.5835$  (Lit.  $n_{D_{10.8}}^{14)}$  = 1.5879;  $n_{D_{10.8}}^{15})$  = 1.5861). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.Nr. 2539, m.F., t = 8, Ugd.s., Sp.m.; n = 33; schon bei Belichtung m.F. wird die Substanz schwach gelblich und verfärbt sich rasch bei Belichtung o.F.

$\Delta\nu = 212$  (1) (e, c); 261 (0) (e); 399 (1/2) (e); 430 (0) (e); 472 (1) (e, c); 534 (2) (e, c); 599 (4) (e, c); 637 (0) (e); 747 (3) (e, c); 789 (0) (e); 869 (3) (e); 900 (2) (e); 915 (2) (e); 972 (2) (e); 1106 (1) (e); 1137 (1) (e); 1154 (3) (e); 1231 (1) (e); 1258 (0) (e); 1350 (3) (f, e); 1376 (3) (e); 1402 (5) (e); 1451 (10) (e); 1513 (4b) (e); 1552 (2) (e); 1638 (5) (e); 3072 (3) (e).

5) Indol (2,3-Benzopyrrol) (Merck) (Beilstein XX, 306; Erg.-Bd. XX, 122). Reinigung durch 2-malige Vakuum-Destillation und Überdestillieren in das Raman-Rohr, alles im Wasserstoffstrom. Schmp. 52—53° (Lit. 53°). Bisherige Beobachtung: G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei<sup>16)</sup> (an der Schmelze). Pl.Nr. 2503, 2506, 2507, 2510, alle m.F., t = 14, 12, 12, 4; Aufnahmetemperatur 62—67°; Pl.F. 274, t = 48. Aufnahme am Krystallpulver in der „Festkörper-Apparatur“: kein merklicher spektraler Unterschied zwischen Schmelze und Krystallpulver. Aufnahme o.F. wegen Verfärbung unmöglich.

$\Delta\nu = 219$  (1/2) (e); 242 (1/2) (e, c); 299 (00?) (e); 424 (1) (e, c); 503 (1/2) (e); 544 (4) (e, c); 607 (5) ( $\pm$ e, c); 733 (0) (e); 757 (11) (f,  $\pm$ e, c); 858 (2) (e); 896 (3) (e); 1006 (8) (f, e); 1061 (6) (e); 1116 (4) (e); 1154 (1) (e); 1200 (1) (e); 1245 (3) (e); 1276 (5) (e); 1335 (7) (e); 1350 (6) (e); 1410 (5) (e); 1452 (4) (e); 1488 (3) (e); 1507 (11) (e); 1576 (3) (e); 1613 (4) (e); 3060 (2) (e); 3122 (1/2) (e); 3404 (00) (e).

In bezug auf alle stärkeren Linien gute Übereinstimmung mit Bonino-Manzoni.

6) 2-Methyl-indol (Fraenkel-Landau) (Beilstein XX, 311; Erg.-Bd. XX, 125): Reinigung durch 2-malige Hochvakuum-Destillation, Sdp.<sub>1</sub> 125—127° (Lit. Sdp.<sub>760</sub> 272°), Schmp. 58—59° (Lit. 60°). In H<sub>2</sub>-Atmosphäre in das Raman-Rohr überdestilliert und dieses abgeschmolzen. Schon bei Bestrahlung mit gefiltertem Licht verfärbt sich die anfangs schwach gelbliche Substanz nach Bräun. Bisherige Beobachtung: G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei<sup>14)</sup>. Pl.Nr. 2639, m.F., t = 12; Aufnahmetemperatur  $\vartheta = 65^\circ$ ; Ugd.m., Sp.st., n = 32.

$\Delta\nu = 151$  (4b) (+f,  $\pm$ e); 258 (1/2) (e); 490 (4) (f,  $\pm$ e, c); 612 (4) ( $\pm$ e, c); 653 (2) (e); 814 (5) (f, e, c); 887 (1) (e); 1006 (7) (f, e); 1107 (2) (e); 1140 (1) (e); 1227 (1b) (e); 1282 (6) (e); 1336 (3) (e); 1395 (3) (e); 1452 (3) (e); 1492 (1) (e); 1552 (7) (e); 1579 (4) (e); 1618 (3) (e); 2921 (00) (e); 2957 (00) (e); 3003 (00) (e).

Bonino-Manzoni fanden: 805 (1/2), 985 (1), 1007 (3/2), 1030 (1), 1107 (1/2), 1276 (2), 1339 (0), 1448 (1/2), 1493 (1/2), 1551 (3), 1580 (3/2), 1611 (1), 2836 (2), 2945 (1), 3058 (1).

<sup>13)</sup> B. 30, 3064 [1897]. <sup>14)</sup> R. Anschütz u. O. Schmidt, B. 35, 3472 [1902].

<sup>15)</sup> J. W. Brühl, B. 36, 3642 [1903].

<sup>16)</sup> Ric. scient. Progr. tecn. Econ. naz. [2] 6. I. Nr. 11/12 [1935].

7) Indazol (Benzopyrazol) (Beilstein XXIII, 122; Erg.-Bd. XXIII, 32). Die Darstellung erfolgte nach der von K. v. Auwers<sup>17)</sup> verbesserten Methode von P. Jacobson u. L. Huber<sup>18)</sup> über das N-Nitroso-[benz-o-toluidid]. Zur Reinigung wurde zuerst das Chlorhydrat des Indazols in wäßriger Lösung mit Tierkohle behandelt, dann die freie Base aus Wasser in Gegenwart von Tierkohle umkristallisiert und 3-mal im Hochvakuum sublimiert. Schmp. 150°; (Lit. 148°, 149°). Bisherige Beobachtung: Keine. Aufnahme am Krystallpulver: Pl. F. 271,  $t = 48$ . Erregung nur durch Hge, Fehlen des Frequenz-Bereichs  $\Delta\nu = 0$  bis  $\Delta\nu \approx 520$ .

$\Delta\nu = 543$  (5), 618 (8), 770 (15), 897 (2), 936 (4), 1001 (7), 1077 (10), 1124 (4), 1203 (2), 1283 (5), 1314 (4), 1355 (10), 1387 (8), 1441 (4), 1486 (8), 1581 (4).

8) Benztriazol (Azimino benzol) Beilstein XXVI, 38; Erg.-Bd. XXVI, 9: Herstellung nach dem Verfahren von A. Ladenburg<sup>19)</sup>. Das nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Rohprodukt wurde zuerst im Vakuum destilliert und 2-mal aus Benzol umkristallisiert; hierauf 9-malige Sublimation im Hochvakuum. Schmp. 100—100.5° (Lit. 99—100°). Bisherige Beobachtungen: Keine. Aufnahme am Krystallpulver: Pl. F. 269, F. 272,  $t = 48$ .

$\Delta\nu = 541$  (5), 633 (8), 783 (15), 858 (0), 912 (1), 956 (1) (fraglich, weil zusammenfallend mit f-1013), 1008 (7), 1024 (10), 1101 (3), 1128 (2), 1208 (6), 1283 (6), 1320 (2) (fraglich, zusammenfallend mit f-1377); 1385 (15b), 1517 (1), 1595 (6), 3073 (3).

9) Thionaphthen (2,3-Benzo-thiophen) (Fraenkel-Landau) (Beilstein XVII, 59; Erg.-Bd. XVII, 25). Reinigung durch Vakuumdestillation; der im Destillat nicht erstarrnde Anteil wurde abgegossen und der feste Rückstand, stets in Wasserstoffatmosphäre, noch 3-mal bei verminderter Druck destilliert, beim drittenmal direkt in das Raman-Rohr. Sdp.<sub>12</sub> 88°; (Lit. Sdp. 220—221°). Schmp. 32° (Lit. 30°, 30—31°, 32°). Bisherige Beobachtungen: G. B. Bonino u. R. Manzoni-Ansidei<sup>4)</sup> sowie R. Manzoni-Ansidei<sup>12)</sup>. Aufnahme am Krystallpulver: Pl. F. 275,  $t = 48$ ;  $n = 18$ . Aufnahmen an der Schmelze bei  $\theta = 50^\circ$ : Pl. Nr. 2512, m.F.,  $t = 4$ ; Pl. 2513, m.F.,  $t = 8$ ; Ugd.s., Sp.st., Pl. 2514, m.F.C.,  $t = 5\frac{1}{2}$ , Ugd.s.st., Sp.s.st.,  $n = 53$ .

$\Delta\nu = 207$  (1) ( $\pm e, c$ ); 338 (2) (e, c); 413 (1) (k, e, c); 489 (5) (k, f,  $\pm e, c$ ); 524 (3) (k, e, c); 664 (1) (k, e); 706 (4) (k, e); 794 (4) (k, e, c); 860 (1) (k, e); 881 (1/2) (e); 1013 (5) (k, e); 1053 (2) (k, e); 1090 (2) (k, e); 1130 (3) (k, e); 1204 (4) (k, e); 1312 (7) (k, f, e); 1340 (0) (e); 1420 (4) (k, e); 1447 (1) (e); 1497 (12) (k, e); 1559 (2) (k, e); 1592 (4) (k, e); 3020 (1) (k?); 3053 (4b) (k, e); 3078 (2) (k?).

Kein spektraler Unterschied zwischen Schmelze und Krystallpulver. Gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen Manzonis, der um einige schwache Linien [insbesondere  $\Delta\nu = 3105$  (2)] mehr beobachtete.

10) Benzthiazol (S,N-Methenyl-[2-amino-thiophenol]) (Beilstein XXVII, 43; Erg.-Bd. XXVII, 213): Herstellung nach den Angaben von A. Reissert<sup>20)</sup> über den Thioxanilsäureester und die Benzthiazolcarbonsäure. Dreimalige Destillation bei verminderter Druck in Wasserstoffatmosphäre, zuletzt direkt in das Aufnahmehrör, das abgeschmolzen wurde. Sdp.<sub>12</sub> 104—105° (Lit. Sdp.<sub>780</sub> 229—230°, 231°),  $n_{D_{10}, s} \approx 1.6410$  (Lit. keine Angabe). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. 2550, 2551, beide m.F.,  $t = 8$ ; Ugd.m., Sp.st.;  $n = 40$ . Aufnahme 2551 auf grünempfindlicher Platte. Aufnahme o.F. nicht möglich wegen Verfärbung.

$\Delta\nu = 208$  (3) ( $\pm e, c$ ); 225 (1) (e); 293 (1/2) (e); 352 (4) ( $\pm e, c$ ); 422 (1/2) (e, c); 503 (8) (f,  $\pm e, c$ ); 527 (3) (e); 580 (1/2) (e); 667 (2) (e); 705 (6) (e); 758 (1/2) (e); 802 (6) (e, c); 872 (00) (e); 1012 (8) (f, e); 1064 (3) (e); 1122 (5) (e); 1156 (1) (e); 1196 (7) (e); 1289 (10) (f, e); 1314 (10) (e); 1423 (10) (f, e); 1464 (10b) (e); 1558 (6) (f, e); 1590 (1) (e); 3069 (15b) (e); 3120 (8) (e, Hg!).

<sup>17)</sup> B. 52, 1335 [1919].

<sup>18)</sup> B. 41, 662 [1908].

<sup>19)</sup> B. 9, 221 [1876].

<sup>20)</sup> B. 37, 3712, 3713, 3731 [1904]; 38, 3432 [1905].