

Zeit in Stunden	Verbrauch in cm ³ Hauptversuch	0,05-n. Thiosulfat Blindversuch
24	0,75	1,35
48	0,65	1,30
72	0,65	1,25

Verbraucht wurden somit 0,6 cm³ Thiosulfat, die, auf die Gesamtmenge umgerechnet, 9,1 mg Phtalmonopersäure entsprechen, was ziemlich genau dem Verbrauch von 1 Mol. Persäure (berechnet 8,87 mg für 18,6 mg Substanz) entspricht.

Die oben erwähnten Fraktionen 1c, 2a und b, 3a und b sowie 4, in welchen neben *i*-Solaniden eine ungesättigte Verbindung, wahrscheinlich Δ^5 -Solaniden, enthalten ist, werden noch untersucht.

Zusammenfassung.

Die Herstellung von Solanidin-*p*-toluolsulfonsäureester und dessen Reduktion zu 3,5-Cyclo-solanidan (*i*-Solaniden) mittels Lithium-aluminiumhydrid wird beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

222. Die Infrarotspektren von Kettenmolekeln der Formel R'CO(CH₂CH₂)_nCOR''.

II. Die Normalschwingungen des Symmetrietypus B_n

von H. Primas und Hs. H. Günthard.

(29. IX. 53.)

1. Einleitung.

Im ersten Teil dieser Arbeit¹⁾ haben wir die A_n-Schwingungen im Bereiche von 700 ... 1300 cm⁻¹ von Kettenmolekeln mit der Formel X(CH₂CH₂)_nX und der Symmetriegruppe C_{2n} theoretisch untersucht. Als Fortsetzung dieser Untersuchung teilen wir hier die Ergebnisse einer Normalkoordinatenanalyse der IR.-aktiven Schwingungen der Symmetrieklasse B_n mit. Den Berechnungen der Eigenfrequenzen wurden wiederum dieselben vereinfachenden Voraussetzungen (1) bis (5) von I zugrunde gelegt.

Insbesondere spalteten wir auch für die B_n-Normalschwingungen die hohen ν (CH)-Frequenzen als vom jetzigen Standpunkt aus uninteressant ab. Im Gegensatz jedoch zum Verfahren bei den A_n-Schwingungen berücksichtigten wir die tiefen Skelett-Deformationsschwingungen (für die Einteilung der Normalschwingungen vgl. Tab. 2 von I). Dies geschah hauptsächlich aus zwei Gründen, obwohl da-

¹⁾ Helv. **36**, 1659 (1953). Im folgenden wird diese Arbeit mit I bezeichnet.

durch die Normalkoordinatenanalyse numerisch beträchtlich umfangreicher wird. Erstens zeigte sich nämlich, dass die Wechselwirkung der bending-, wagging- und ν -Skelett-Normalschwingungen gegenseitig einen beträchtlichen Einfluss auf die Grösse der Eigenfrequenzen ausübt. Zweitens ist ohne Berücksichtigung der Deformationsschwingungen des Skeletts bei Wahl von Kraftkonstanten üblicher Grösse keine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Grundtönen dieser Schwingungsformen, insbesondere mit dem Muster der Verteilung in den betreffenden Frequenzbändern, zu erzielen¹⁾.

2. Normalkoordinatenanalyse.

2.1. Ausdrücke für die internen Koordinaten²⁾.

Bedeutung der Zeichen³⁾:

- A reziproker Wert des Kernabstandes CC
 λ reziproker Wert des Kernabstandes CH
 M reziproker Wert der Masse des C-Atoms
 μ reziproker Wert der Masse des H-Atoms

(betr. die benützten numerischen Werte dieser Grössen vgl. die erste Arbeit I, sowie die Voraussetzungen 1 ... 4 daselbst).

CH₂-wagging-Koordinate R^{IV}:

$$\begin{aligned} s_1 &= (A/2) (\sqrt{2} \mathbf{e}_1 - \sqrt{3} \mathbf{n}_{34}) \\ s_2 &= -(A/2) (\sqrt{2} \mathbf{e}_2 + \sqrt{3} \mathbf{n}_{34}) \\ s_3 = s_4 &= -(\lambda/2) \sqrt{3} \mathbf{n}_{34} \\ s_5 &= \sqrt{3} (\lambda + (A/3)) \mathbf{n}_{34} \end{aligned}$$

CH₂-bending-Koordinate R^{II}:

$$\begin{aligned} s_3 &= -(3/4) \sqrt{2} (\mathbf{e}_4 + (1/3) \mathbf{e}_3) \\ s_4 &= -(3/4) \sqrt{2} (\mathbf{e}_3 + (1/3) \mathbf{e}_4) \\ s_5 &= 2 \lambda (\mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_4) \end{aligned}$$

C-C-stretching-Koordinate R^I:

$$\begin{aligned} s_1 &= \mathbf{e}_1 \\ s_2 &= -\mathbf{e}_1 \end{aligned}$$

Die zu einem Satz äquivalenter interner Koordinaten R^I, R^{II}, R^{VI} gehörigen Symmetriekoordinaten sind für die angemessene Symmetriegruppe C_{2h} und die Darstellung B_u gegeben durch

$$\mathfrak{R}^A = 2^{-1/2} (\mathbf{R}_1^A + \mathbf{R}_2^A) \quad (A = \text{I, II, VI})^4)$$

¹⁾ Die Übertragung der einfachen *Born-Karman*'schen Theorie, wie sie von *J. Brown, N. Sheppard & D. H. Simpson*, Disc. Faraday Soc. **9**, 261 (1950), zu orientierenden Überlegungen angewandt wurden, und auch die Verbesserungen von *Pitzer*, J. Chem. Phys. **8**, 711 (1940), und *Kirkwood*, J. Chem. Phys. **7**, 506 (1939), welche die Wechselwirkung der Streck- und Biegeschwingungen des Skeletts berücksichtigen, dürften nach unseren Erfahrungen auch schon einfache Züge der Spektren nicht wiedergeben können.

²⁾ Bezeichnungen und Ausdrücke nach *Hs. H. Günthard, T. Gümman & E. Heilbronner*, Helv. **32**, 178 (1949).

³⁾ Weiter bezeichnet A* die konjugiert komplexe, \check{A} die transponierte und A[†] die adjungierte Matrix zu A.

⁴⁾ Die im Zentrum der Molekel liegende R^I ist bereits selbst eine Symmetriekoordinate.

2.2. Reziproke der Matrix der kinetischen Energie. Teilt man die Matrix in der reziproken Form der kinetischen Energie T

$$2 T = \{\mathfrak{R}\}^t \mathfrak{G}^{-1} \{\mathfrak{R}\}$$

folgendermassen

$$\begin{pmatrix} \mathfrak{G}^{SS} & \mathfrak{G}^{SB} & \mathfrak{G}^{SW} & \mathfrak{G}^{SD} \\ \tilde{\mathfrak{G}}^{SB} & \mathfrak{G}^{BB} & \mathfrak{G}^{BW} & \mathfrak{G}^{BD} \\ \tilde{\mathfrak{G}}^{SW} & \tilde{\mathfrak{G}}^{BW} & \mathfrak{G}^{WW} & \mathfrak{G}^{WD} \\ \tilde{\mathfrak{G}}^{SD} & \tilde{\mathfrak{G}}^{BD} & \tilde{\mathfrak{G}}^{WD} & \mathfrak{G}^{DD} \end{pmatrix}$$

wobei die (n × n)-Submatrizen

- \mathfrak{G}^{WW} zum Raum der CH₂-wagging-VSK¹⁾,
- \mathfrak{G}^{BB} CH₂-bending-VSK,
- \mathfrak{G}^{SS} C-C-stretching-VSK,
- \mathfrak{G}^{DD} C-C-C-bending-VSK, und
- \mathfrak{G}^{MN} (M ≠ N) zu den Wechselwirkungsräumen

gehören, so findet man für die Matrixelemente:

$$\begin{aligned} \mathfrak{G} &= \tilde{\mathfrak{G}} \\ \mathfrak{G}_{kk}^{SS} &= 2 M \\ \mathfrak{G}_{k, k+1}^{SS} &= \mathfrak{G}_{k+1, k}^{SS} = -M/3 \\ \mathfrak{G}_{kk}^{BB} &= (8/3) M \lambda^2 + 2 \mu \lambda^2 \\ \mathfrak{G}_{kk}^{WW} &= [3 \lambda^2 + (5/6) A^2 + 2 A \lambda] M + (3/2) \lambda^2 \mu \\ \mathfrak{G}_{k, k+1}^{WW} &= \mathfrak{G}_{k+1, k}^{WW} = -A[\lambda + (1/3) A] M \\ \mathfrak{G}_{k, k+2}^{WW} &= \mathfrak{G}_{k+2, k}^{WW} = -(1/12) A^2 M \\ (1/14) \mathfrak{G}_{kk}^{DD} &= (1/8) \mathfrak{G}_{k, k \pm 1}^{DD} = \mathfrak{G}_{k, k \pm 2}^{DD} = 1/3 A^2 M \\ \mathfrak{G}_{k, k}^{SB} &= \mathfrak{G}_{k, k+1}^{SB} = (2^{3/2}/3) \lambda M \\ \mathfrak{G}_{kk}^{SW} &= -\mathfrak{G}_{k, k+1}^{SW} = -\sqrt{2} [\lambda + (1/3) A] M \\ \mathfrak{G}_{k+1, k}^{SW} &= -\mathfrak{G}_{k, k+2}^{SW} = (\sqrt{2}/3) \lambda M \\ \mathfrak{G}_{k, k+1}^{BW} &= -\mathfrak{G}_{k+1, k}^{BW} = -(2/3) \lambda A M \\ \mathfrak{G}_{kk}^{SD} &= \mathfrak{G}_{k, k \pm 1}^{SD} = \mathfrak{G}_{k, k+2}^{SD} = -(2^{3/2}/3) \lambda M \end{aligned}$$

Alle übrigen²⁾ Matrixelemente verschwinden^{2 a)}.

¹⁾ VSK: Valenz-Symmetriekoordinaten.

²⁾ Wir nahmen also auch in dieser Untersuchung keine Rücksicht auf die hievon verschiedenen Randglieder der ersten und letzten Zeile jeder Teilmatrix und beschränken uns somit auf genügend hohe Werte von n (n ≥ 5). Prinzipiell wäre wieder der Einfluss dieser Abweichungen mit Hilfe der Theorie variiert quadratischer Formen zu berechnen, wobei insbesondere die charakteristischen Zahlen in Näherung gegeben sind durch

$$\lambda'_j = \lambda_j + \sum_{\nu, \mu} U_{\nu j}^* A(\mathfrak{F}\mathfrak{G})_{\nu\mu} U_{\mu j} + \dots,$$

wobei U die die nicht variierte Matrix auf Diagonalform transformierende unitäre Matrix, A(\mathfrak{F}\mathfrak{G})_{νμ} die Variation z.B. des Elementes νμ von \mathfrak{F}\mathfrak{G} und λ_j eine charakteristische Zahl der nicht variierten Matrix ist. Dass dasselbe Verfahren bei Approximation der Matrizen \mathfrak{F}\mathfrak{G} durch leicht diagonalisierbare Matrizen zur Korrektur der charakteristischen Zahlen

2.3. Matrix der potentiellen Energie. Die Matrix \mathfrak{F} der potentiellen Energie sei wiederum als Diagonalmatrix angenommen

$$\mathfrak{F} = f^W \cdot E + f^B \cdot E + f^S \cdot E + f^D \cdot E$$

mit den Kraftkonstanten f^W , f^B , f^S , f^D für CH_2 -wagging, CH_2 -bending, C-C-stretching, resp. C-C-C-bending, für die folgende numerische Werte gewählt wurden:

Kraftkonstanten	diese Arbeit	Literaturwerte
f^W in 10^{-11} erg/rad ²	0,663	0,663 ¹⁾ , 0,579 ²⁾
f^B in 10^{-11} erg/rad ²	0,670	0,670 ¹⁾ , 0,679 ²⁾
f^S in 10^5 dyn/cm	4,50*)	4,50 ¹⁾ , 4,12 ³⁾
f^D in 10^{-11} erg/rad ² ⁵⁾	0,91	0,91 ³⁾

*) Nachträglich auf ca. 4,1 korrigiert, vgl. Kap. 4.4.

3. Mathematische Hilfsmittel.

3.1. Das hier vorliegende Eigenwertproblem kann nicht mit denselben Mitteln gelöst werden, wie dasjenige in Teil I. Die Wechselwirkungsterme erwiesen sich nämlich als so gross, dass die Löwdin'sche Störungsrechnung entweder divergiert oder viel zu langsam konvergiert. Statt, wie bei I, die Matrix $\mathfrak{F}^{1/2} \mathfrak{G} \mathfrak{F}^{1/2}$ durch Kontinuanten zu approximieren und mit Hilfe einer Störungsrechnung zu diagonalisieren, ist es auch möglich, die bei unserem Problem der Kettenschwingungen auftretenden Matrizen $\mathfrak{F}^{1/2} \mathfrak{G} \mathfrak{F}^{1/2}$ durch Zirkulanten zu approximieren. Die so entstehenden Matrizen sind dann leicht streng zu diagonalisieren, so dass keine Konvergenzschwierigkeiten einer Störungsrechnung auftreten.

3.2. Einige benutzte Sätze über Zirkulanten:

a) Die ω -Zirkulante n-ten Grades⁶⁾

$$F_n(\omega) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & & & & \\ & 0 & 1 & & & \\ & & & \ddots & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & 0 & 1 \\ \omega & & & & & & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2-1)$$

Verwendung finden kann, liegt auf der Hand. Vorläufig haben wir, hauptsächlich mit Rücksicht auf die mangelhafte Kenntnis der Potentialfunktion, hievon keinen Gebrauch gemacht.

^{2a)} Ohne hierfür eine numerische Rechtfertigung zu kennen, haben wir ferner die Kreuzungen \mathfrak{G}^{BD} und \mathfrak{G}^{WD} Null gesetzt. Der Frequenzabstand der CH_2 -bending- und CH_2 -wagging-Schwingungen von den Skelett-bending-Schwingungen ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) scheint dies jedoch zu erlauben, s. w. u.

¹⁾ Beobachtet an Malononitril, *F. Halverson & R. J. Francel*, *J. Chem. Phys.* **17**, 694 (1949).

²⁾ Beobachtet an Methylenechlorid, *J. C. Decius*, *J. Chem. Phys.* **16**, 214 (1948).

³⁾ Beobachtet an n-Propan, *O. Ahonen*, *J. Chem. Phys.* **14**, 625 (1946).

⁴⁾ Nach *G. Herzberg*, „Infrared and Raman Spectra“, S. 193.

⁵⁾ Dies entspricht der Kraftkonstante von *O. Ahonen*, l. c.

⁶⁾ Die Matrix $F_n(1)$ heisst auch *Frobenius'sche* Matrix.

hat die charakteristischen Zahlen¹⁾

$$\lambda(\omega) = \omega^{1/n} = |\omega|^{1/n} e^{2\pi i k/n} \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (3.2-2)$$

Die Matrizen $F_n(1)$ und $F_n(-1)$ sind normal:

$$F_n(\pm 1) \cdot \tilde{F}_n(\pm 1) = \tilde{F}_n(\pm 1) \cdot F_n(\pm 1) \quad (3.2-3)$$

und somit können $F_n(1)$ und $\tilde{F}_n(1)$ resp. $F_n(-1)$ und $\tilde{F}_n(-1)$ durch eine unitäre Transformation gleichzeitig auf Diagonalform gebracht werden.

b) Sind $P^{MN}(x)$ und $\bar{P}^{MN}(x)$ beliebige reelle Polynome des Argumentes x und ist $F_n = F_n(\pm 1)$ eine durch (32-1) definierte Zirkulante der Dimension $n \times n$, so ist die geteilte Matrix $Z(\pm 1)$ der Dimension $nH \times nH$

$$Z(\pm 1) = (Z^{MN}) \quad (M, N = 1, 2, \dots, H) \quad (3.2-4)$$

mit den n-reihigen Untermatrizen

$$Z^{MN} = P^{MN}(F_n) + \bar{P}^{MN}(\tilde{F}_n) \quad (3.2-5)$$

unitär ähnlich einer Matrix D^2)

$$D = (d^{MN}) \times A(\pm 1) \quad (3.2-6)$$

mit

$$d^{MN} = P^{MN}(\exp) + \bar{P}^{MN}(\exp) \quad (3.2-7)$$

und

$$A(+1) = i(\pi/n) \cdot \left. \begin{matrix} (2k \cdot \delta_{jk}) \\ A(-1) = i(\pi/n) \cdot \left. \begin{matrix} ([2k+1] \cdot \delta_{jk}) \end{matrix} \right\} \end{matrix} \right\} \quad (j, k = 1, 2, \dots, n). \quad (3.2-8a)$$

$$(3.2-8b)$$

Zur Berechnung der charakteristischen Zahlen der Matrix D (und damit der Matrix Z) bilden wir die Säkulargleichung

$$\det(D - \lambda E) = 0.$$

Diese Determinante zerfällt durch geeignete Zeilen- und Kolonnenvertauschungen sofort in lauter H -reihige Determinanten, und somit ist zur Berechnung der charakteristischen Zahlen λ_k von Z nur noch eine algebraische Gleichung H -ten Grades zu lösen:

$$\det(d^{MN} \sigma_k - \lambda_k \delta^{MN}) = 0 \quad (M, N = 1, \dots, H) \quad (3.2-9)$$

mit

$$\sigma_k(+1) = 2k \cdot \pi/n \quad \left. \begin{matrix} \\ \sigma_k(-1) = (2k+1) \cdot \pi/n \end{matrix} \right\} \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (3.2-10a)$$

$$(3.2-10b)$$

Da in den interessierenden Fällen $H = 3$ oder $H = 4$ ist, so ist die Eigenwertberechnung von Z damit sehr einfach.

3.3. Approximation von Kontinuanten durch Zirkulanten. Ersetzen wir in der zusammengesetzten Kontinuante Y

$$Y = (Y^{MN}) \quad (M, N = 1, 2, \dots, H) \quad (3.3-1)$$

mit

$$Y^{MN} = P^{MN}(C_n) + \bar{P}^{MN}(C_n) \quad \text{und} \quad C_n = F_n(0) \quad (3.3-2)$$

die elementare Kontinuante C_n durch die Zirkulante $F_n(1)$ oder $F_n(-1)$, so erhalten wir die Matrix Z (Gl. (32-4)), deren Eigenwertproblem nach dem Obigen streng lösbar ist. Es liegt daher nahe, das Eigenwertproblem der Matrix Y durch dasjenige der Matrix Z

¹⁾ Zum Beweise bilde man die n -te Potenz von F_n .

²⁾ Der Beweis folgt sehr leicht aus den Gleichungen (32-2), (32-3) und einem allgemeinen Satz über die charakteristischen Zahlen eines Polynoms, siehe z.B. *Courant & Hilbert*, „Methoden der mathematischen Physik“, Bd. 1, S. 19. In allen Formeln mit Matrizen $F_n(\pm 1)$ ist ausdrücklich immer dasselbe Vorzeichen verstanden. Ist U die F_n unitär auf Diagonalform transformierende Matrix, so ist die Stufenmatrix (U^{MN}) mit $U^{MN} = U \delta^{MN}$ die Z in die Gestalt D transformierende unitäre Matrix. Die leicht angebbaren Matrizen (U^{MN}) können z.B. für die Behandlung von Intensitätsfragen Verwendung finden.

³⁾ $A \times B$ bedeute das rechtsseitige direkte Matrizenprodukt von A mit B .

⁴⁾ \exp sei der Exponentialoperator, und das direkte Produkt ist zugleich als Operatorgleichung aufgefasst.

zu approximieren. Zu diesem Zwecke muss man zu der Matrix Y einige wenige Matrixelemente zufügen.

Folgende Sätze gestatten eine Abschätzung der dadurch entstehenden Verschiebung des Eigenwertspektrums (Y ist als symmetrische Matrix vorausgesetzt):

a) Ändert man in einer symmetrischen Matrix r Zeilen und entsprechende Kolonnen unter Erhaltung der Symmetrie in willkürlicher Weise ab, so ändert sich die Anzahl der Eigenwerte in irgendeinem Bereiche des Eigenwertspektrums um nicht mehr als $2r$ ¹⁾. (3.3-3)

b) Wegen

$$2Y = Z(+1) + Z(-1)$$

gilt für die charakteristischen Zahlen λ die Abschätzung²⁾

$$\max |\lambda(Y)| \leq \frac{1}{2} \max |\lambda(Z(+1))| + \frac{1}{2} \max |\lambda(Z(-1))| \quad (3.3-4)$$

c) Einen Überblick über die gesamte Verschiebung des Spektrums gibt die folgende Relation³⁾

$$\sum_j |\lambda_j(Y) - \lambda_j(Z)|^2 \leq \sum_{j,k} |Y_{jk} - Z_{jk}|^2 \quad (\text{wobei } \lambda_j \leq \lambda_{j+1}) \quad (3.3-5)$$

die zusammen mit physikalischen Überlegungen recht scharfe Abschätzungen erlaubt.

Diese Sätze zeigen insbesondere, dass bei gegebener Struktur der Matrix Y diese bei genügend grosser Zeilenzahl (d.h. in unserem Problem, bei genügend grosser Kettenlänge der Molekel) beliebig genau durch eine Zirkulante Z approximiert werden kann.

Durch eine geeignete Wahl von σ in Gl. (3.2-7) kann diese Approximation noch weiter verbessert werden. Die beiden Möglichkeiten von Gl. (3.2-10) der Wahl von σ sind nicht die einzigen. Vergleicht man die Matrix $Y + Y$ mit der Matrix $Z(+1) + Z(-1)$, so sieht man leicht, dass die Wahl von

$$\sigma = k\pi/n \quad (k = 1, \dots, n) \quad (3.3-6)$$

eine Approximation von mindestens derselben Güte liefert. Setzen wir in der Matrix Y die Kreuzterme gleich Null (nullte Näherung)

$$Y = Y^{11} + Y^{22} + \dots + Y^{nn}$$

so ist diese Matrix gemäss den Eigenwertformeln der ersten Arbeit diagonalisierbar, und es zeigt sich, dass man einen stetigen Anschluss an diese nullte Näherung nur dann erreichen kann, wenn man

$$\sigma = k\pi/(n+1) \quad (k = 1, \dots, n) \quad (3.3-7)$$

setzt. Der Unterschied von (3.3-6) und (3.3-7) ist für die hier vorliegenden Probleme ohne grössere Bedeutung. Wir vermuten, dass (3.3-7) eine sehr gute Näherung darstellt⁴⁾, und werden im folgenden immer diesen Ansatz verwenden.

4. Berechnung der Eigenschwingungen der Symmetrieklasse B_u .

4.0. Vorbemerkungen. Mit der in 2. behandelten Methode kann man die Eigenwerte der Matrix $\mathfrak{F}^{1/2} \mathfrak{G} \mathfrak{F}^{1/2}$ der Klasse B_u berechnen. Berücksichtigt man die C-C-C-bending-, C-C-stretching-, CH_2 -

¹⁾ *W. Ledermann*, Proc. Roy. Soc. A **182**, 362 (1943/44).

²⁾ Nach einer Abschätzung von *H. Wittmeyer*, Z. angew. Math. Mech. **16**, 287 (1936).

³⁾ *A. J. Hoffman & H. W. Wielandt*, Duke Math. J. **20**, 37 (1953).

⁴⁾ Wir haben das Eigenwertproblem der Klasse A_n , das wir in der ersten Arbeit mittels Kontinuanten und der *Löwdin'schen* Störungsrechnung lösten, ebenfalls mit der oben geschilderten Zirkulantenmethode behandelt und dabei eine gute Übereinstimmung erzielt (Übereinstimmung der Grenzen der Frequenzbereiche besser als 0,1%, Abweichung einzelner Linien bis ca. 0,5% der Frequenz).

wagging- und CH_2 -bending-Schwingungen, so hat man gemäss Gl. (3.2–9) Säkulargleichungen vierten Grades zu lösen. (Da die charakteristischen Zahlen langsam veränderliche Funktionen des Parameters σ sind, genügt es, nur ganz wenige der λ zu berechnen und dann graphisch zu interpolieren.) Trotzdem dies eine unschwer zu bewältigende numerische Aufgabe ist, haben wir lediglich folgende Probleme gelöst:

a) Berechnung der Skelett-stretching-, CH_2 -wagging- und der CH_2 - und Skelett-bending-Frequenzen ohne jede Wechselwirkung.

b) Berechnung der Skelett-stretching-, CH_2 -wagging- und CH_2 -bending-Frequenzen, mit Wechselwirkung untereinander, aber ohne Wechselwirkung mit der C–C–C-bending-Schwingung.

c) Berechnung der Skelett-stretching-, CH_2 -wagging- und C–C–C-bending-Frequenzen, mit gegenseitiger Wechselwirkung, aber ohne die CH_2 -bending-Schwingungen.

Diese Aufteilung ergibt ein instruktives Bild über die auftretenden Wechselwirkungen und über die Ursache der beobachteten Bandfolgen. Durch Kombination der Resultate kann man leicht (und in guter Näherung) die gesamthaft zu erwartenden Bandfolgen diskutieren. Eine genauere Rechnung ist ohnehin nicht angebracht, da die IR.-aktiven C–C–C-bending-Frequenzen von den in Betracht fallenden Kettenmolekülen experimentell noch kaum untersucht sind und man somit für die Kraftkonstante dieser Schwingungen auf Schätzungen angewiesen ist.

4.1. Berechnung der Eigenfrequenzen ohne Wechselwirkung. Lässt man in der \mathfrak{G} -Matrix alle Kreuzterme weg, so findet man mit den in I angegebenen numerischen Konstanten für die einzelnen charakteristischen Zahlen die Ausdrücke¹⁾²⁾

$$\begin{array}{ll}
 \lambda_1 = 0,0413 (3 + 4 \Gamma + \Gamma^2) & (\text{C–C–C-bending}) \\
 \lambda_2 = 0,7500 - 0,2504 \Gamma & (\text{C–C-stretching}) \\
 \lambda_3 = 1,040 - 0,0792 \Gamma - 0,0076 \Gamma^2 & (\text{CH}_2\text{-wagging}) \\
 \lambda_4 = 1,223 & (\text{CH}_2\text{-bending})
 \end{array} \quad (4.1-1)$$

$(\Gamma = \cos \sigma)$

4.2. Berechnung ohne Berücksichtigung der C–C–C-bending-Schwingung. Berücksichtigen wir lediglich die C–C-stretching-, die CH_2 -wagging- und die CH_2 -bending-Schwingungen samt ihren Wechselwirkungen, so stimmt die gemäss Kap. 2 zu erhaltende Matrix dann genau mit der Matrix D der Gl. (32–6) überein, wenn man die Polynome $\text{P}^{\text{NM}}(\mathbf{x})$ wie folgt wählt

¹⁾ Die in der ersten Arbeit beschriebene „Kontinuantenmethode“ liefert wegen der durch Gl. (33–7) vorgenommenen Normierung in diesem Fall exakt dasselbe Resultat wie die „Zirkulantenmethode“ des Kap. 2.

²⁾ Hier und im folgenden bedeuten λ die charakteristischen Zahlen der $\mathfrak{F}^{1/2} \mathfrak{G} \mathfrak{F}^{1/2}$ Matrix, die mit der in cm^{-1} gemessenen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ durch $\lambda = 0,5889 \cdot 10^{-6} \tilde{\nu}^2$ zusammenhängen.

$$\begin{aligned}
P^{11}(x) &= \bar{P}^{11}(x) = f^S \cdot \left[\frac{1}{2} \mathcal{G}_{kk}^{SS} + \mathcal{G}_{k, k+1}^{SS} \cdot x \right] \\
P^{22}(x) &= \bar{P}^{22}(x) = f^B \cdot \frac{1}{2} \mathcal{G}_{kk}^{BB} \\
P^{33}(x) &= \bar{P}^{33}(x) = f^W \cdot \left[\frac{1}{2} \mathcal{G}_{kk}^{WW} + \mathcal{G}_{k, k+1}^{WW} \cdot x + \mathcal{G}_{k, k+2}^{WW} \cdot x^2 \right] \\
P^{12}(x) &= \sqrt{f^S f^B} \cdot \mathcal{G}^{SB} (1+x) \\
\bar{P}^{12}(x) &= 0 \\
P^{13}(x) &= \sqrt{f^S f^W} \cdot \left[\mathcal{G}_{kk}^{SW} (1-x) - \mathcal{G}_{k+1, k}^{SW} \cdot x^2 \right] \\
\bar{P}^{13}(x) &= \sqrt{f^S f^W} \cdot \mathcal{G}_{k+1, k}^{SW} \cdot x \\
P^{23}(x) &= -\bar{P}^{23}(x) = \sqrt{f^B f^W} \cdot \mathcal{G}_{k, k+1}^{BW}
\end{aligned}$$

und somit kann man die Matrix $\mathfrak{F}^{1/2} \mathcal{G} \mathfrak{F}^{1/2}$ mit Hilfe der im vorigen Kapitel entwickelten Theorie diagonalisieren.

Mit den angegebenen numerischen Werten für die Kraftkonstanten und den in I verwendeten Werten für Bindungslängen und Atommassen findet man damit für die charakteristischen Zahlen λ der Matrix $\mathfrak{F}^{1/2} \mathcal{G} \mathfrak{F}^{1/2}$ die kubische Gleichung:

$$\lambda^3 + \lambda^2 \cdot \sum_{m=0}^2 a_m \Gamma^m + \lambda \cdot \sum_{m=0}^3 b_m \Gamma^m + \sum_{m=0}^3 c_m \Gamma^m = 0 \quad (4.2-1)$$

mit

$a_0 = -3,0128$	$b_0 = 2,8682$	$c_0 = -0,8324$
$a_1 = 0,3296$	$b_1 = -0,6212$	$c_1 = 0,2554$
$a_2 = 0,0076$	$b_2 = -0,0724$	$c_2 = 0,0712$
	$b_3 = 0,0168$	$c_3 = -0,0176$

$\Gamma = \cos \sigma$

4.3. Berechnung ohne Berücksichtigung der CH₂-bending-Schwingung. Für die C-C-C-bending- und C-C-stretching-Schwingungen ist eine beträchtliche Wechselwirkung zu erwarten. Da zwischen den C-C-stretching- und CH₂-wagging-Schwingungen eine starke Kopplung besteht, berücksichtigen wir diese, lassen aber den als klein zu erwartenden Wechselwirkungsterm Skelett-bending und CH₂-wagging weg. Weiter ist für die Wechselwirkung CH₂-wagging und CH₂-bending (die aus Kap. 3.3 bekannt ist) durch das Hinzufügen der C-C-C-bending-Schwingung keine wesentliche Änderung zu erwarten, und somit lassen wir auch die CH₂-bending-Schwingungen weg, so dass wir wiederum eine nur kubische Gleichung erhalten. Die Polynome P^{NM} sind wie folgt zu wählen¹⁾:

$$\begin{aligned}
P^{11}(x) &= \bar{P}^{11}(x) = f^S \left[\frac{1}{2} \mathcal{G}_{kk}^{SS} + \mathcal{G}_{k, k+1}^{SS} \cdot x \right] \\
P^{22}(x) &= \bar{P}^{22}(x) = f^D \cdot \mathcal{G}_{kk}^{DD} [7 + 8x + x^2] \\
P^{33}(x) &= \bar{P}^{33}(x) = f^W \cdot \left[\frac{1}{2} \mathcal{G}_{kk}^{WW} + \mathcal{G}_{k, k+1}^{WW} \cdot x \right] \\
P^{12}(x) &= \sqrt{f^S f^D} \cdot \mathcal{G}_{kk}^{SD} [1 + x + x^2] \\
\bar{P}^{12}(x) &= \sqrt{f^S f^D} \cdot \mathcal{G}_{kk}^{SD} \cdot x \\
P^{13}(x) &= \sqrt{f^S f^W} \cdot \left[\mathcal{G}_{kk}^{SW} (1-x) - \mathcal{G}_{k+1, k}^{SW} \cdot x^2 \right] \\
\bar{P}^{13}(x) &= \sqrt{f^S f^W} \cdot \mathcal{G}_{k+1, k}^{SW} \cdot x
\end{aligned}$$

¹⁾ Dabei wurde noch das numerisch sehr kleine Matricelement $\mathcal{G}_{k, k+2}^{WW}$ gleich Null gesetzt, was eine ganz unwesentliche Vernachlässigung ist.

Damit erhält man für die charakteristischen Zahlen λ die kubische Gleichung:

$$\lambda^3 + \lambda^2 \sum_{m=0}^2 a_m \Gamma^m + \lambda \sum_{m=0}^3 b_m \Gamma^m + \sum_{m=0}^5 c_m \Gamma^m = 0 \quad (4.3-1)$$

$a_0 = -1,910$	$b_0 = 0,929$	$c_0 = -0,0877$
$a_1 = +0,1644$	$b_1 = 0,0682$	$c_1 = -0,0940$
$a_2 = -0,0413$	$b_2 = -0,1227$	$c_2 = 0,0943$
	$b_3 = -0,0808$	$c_3 = 0,0939$
		$c_4 = -0,0065$
		$c_5 = -0,0006$

$\Gamma = \cos \sigma$

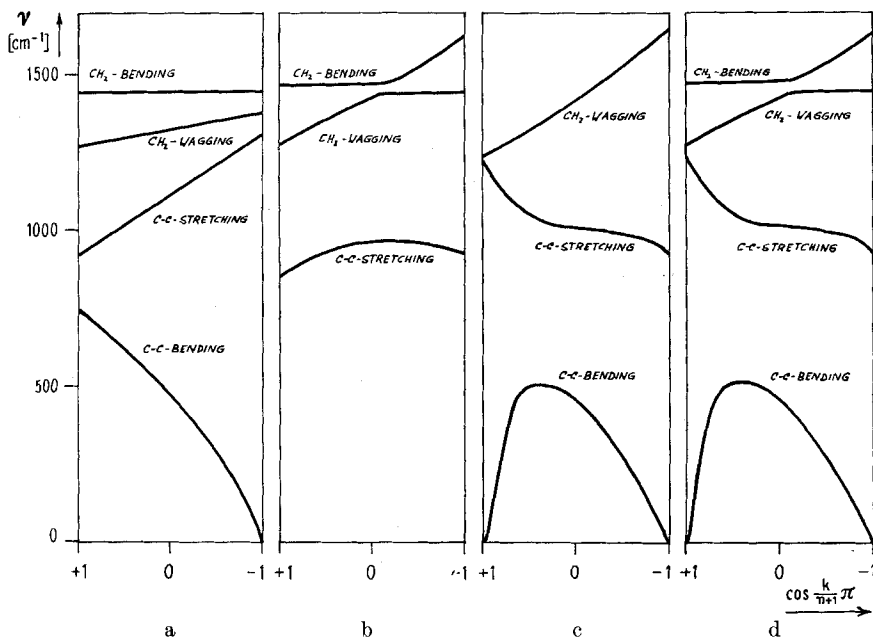


Fig. 1.

Wechselwirkung der B_n -Normalschwingungen von Molekeln des Typs $X-(CH_2CH_2)_n-X$ ($k = 1, 2, \dots, n$).

4.4. Resultate und Diskussion. In Fig. 1 sind die Resultate der ausgeführten Rechnungen graphisch dargestellt. Auf der Abszisse ist $\Gamma = \cos(k \pi / (n + 1))$ aufgetragen ($k = 1, \dots, n$; $2n =$ Zahl der C-Atome der Kette).

Fig. 1a zeigt die Bandenfolgen, die auftreten würden, wenn keine Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Schwingungstypen bestände.

Fig. 1b gibt das Resultat der Rechnungen von Kap. 3.2. Man findet eine überraschend starke Wechselwirkung zwischen den Skelett-

stretching- und den CH_2 -wagging-Schwingungen¹⁾. Ohne die Anwesenheit der CH_2 -bending-Schwingungen würden dadurch die wagging-Schwingungen bis über 1600 cm^{-1} angehoben. Jedoch liegt bei ca. 1450 cm^{-1} die ungestörte bending-Schwingung, und da es natürlich zu keiner Kreuzung der beiden Frequenzkurven kommen darf, übernimmt die CH_2 -bending-Schwingung den gegenüber 1600 cm^{-1} aufsteigenden Ast. Bei einer solchen Situation ist es kaum mehr sehr sinnvoll, von wagging- und bending-Schwingungen zu sprechen. Wenn man jedoch formal diese Terminologie beibehalten will, so ist – wie man durch ein „langsameres Einschalten“ der Wechselwirkung erkennt – die untere Kurve den CH_2 -wagging- und die obere Kurve den CH_2 -bending-Schwingungen zuzuordnen. Im folgenden sollen die Bezeichnungen wagging und bending immer in diesem, mehr formalen Sinne verstanden werden.

Fig. 1c zeigt das Resultat der Rechnungen von Kap. 3.3. Wie zu erwarten war, tritt zwischen den beiden tiefen Skelettfrequenzen (C–C–bending und C–C–stretching) eine starke Wechselwirkung ein, die insbesondere bei $I = +1$ ein sehr beträchtliches Mass annimmt. Es ist offensichtlich, dass bei Mitberücksichtigung der CH_2 -bending-Schwingungen für wagging/ CH_2 -bending dasselbe Bild wie in Fig. 1b auftreten würde. Dieses so zu erwartende Gesamtbild zeigt Fig. 1d und Fig. 2.

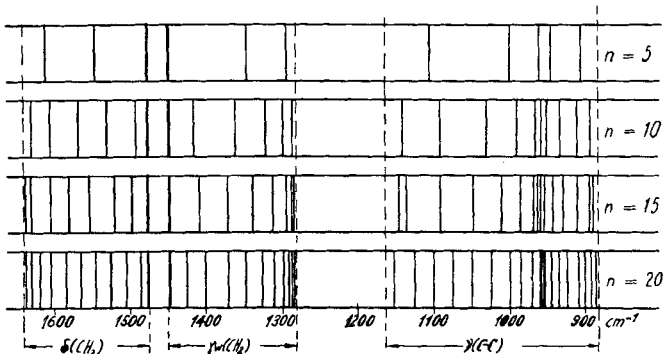


Fig. 2.

Berechnete*) $\delta(\text{CH}_2)$ -, $\gamma_w(\text{CH}_2)$ - und $\nu(\text{C-C})$ -Frequenzen von $\text{X}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{X}$.

*) Die beiden dick ausgezogenen Linien bei ca. 1450 und 1475 cm^{-1} repräsentieren je $\approx n/2$, innerhalb der Zeichengenauigkeit zusammenfallende Normalfrequenzen. Bei den $\nu(\text{C-C})$ -Schwingungen wurden die mit dem Faktor $0,95$ korrigierten Werte verwendet.

¹⁾ Diese starke Wechselwirkung zeigt, dass bei Kettenmolekeln zur Berechnung der Eigenfrequenzen der Skelettschwingungen die alleinige Berücksichtigung der Schwingungen des Skelettes – wie oft gehandhabt – in keiner Weise zulässig ist. Die starke Frequenzabstossung der CH_2 -bending- und CH_2 -wagging-Schwingungen ist in der Tat merkwürdig gross. Wir haben bisher nicht untersucht, ob durch passende Wahl der Potentialfunktion der bis auf ca. 1600 cm^{-1} hinauf verlaufende Zweig der Frequenz nach wieder erniedrigt werden kann. Unseres Wissens sind bisher bei Molekeln des Typs $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{X}$ noch keine so hohen Frequenzen beobachtet worden.

Vergleich mit den experimentellen Resultaten von *Brown, Sheppard & Simpson*¹⁾.

a) *C-C-stretching-Schwingungen*. Die folgende Tabelle gibt die Grenzfrequenzen und die Zentrumsfrequenz [(Zahl der Linien mit $\tilde{\nu} < \tilde{\nu}_Z$ gleich der Zahl der Linien mit $\tilde{\nu} > \tilde{\nu}_Z$). $\tilde{\nu}_Z$ ist leicht zu berechnen, indem man in den Eigenwertformeln $\Gamma = 0$ setzt] nach *Brown-Sheppard-Simpson (BSS)*¹⁾ (beobachtet an n-Paraffinen bis C₁₄) und nach unserer Rechnung.

$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	BSS	I Rechnung	II
Maximum	1150 cm ⁻¹	1227 cm ⁻¹	1165 cm ⁻¹
Minimum	890	931	884
Zentrum	950 ÷ 960	1010	960

Kolonne I gibt das Resultat der Rechnung von Kap. 3.2. Die Werte liegen gegenüber *BSS* systematisch zu hoch, was durch eine Verkleinerung der C-C-stretching-Kraftkonstante korrigiert werden kann. Approximativ haben wir dies in Kolonne II berücksichtigt, indem wir die Werte von Kolonne I mit 0,95 multiplizierten, was eine vorzügliche Übereinstimmung mit *BSS* ergibt²⁾. Ferner ergibt sich für die $\nu(\text{CC})$ -Frequenzen ein stark unsymmetrisches Verteilungsmuster. Für die Werte n = 5, 10, 15 und 20 vgl. hierzu die Fig. 2, die diese Verteilung wiedergibt. Die von *BSS* empirisch bisher zugeordneten $\nu(\text{CC})$ -Serien stehen mit diesen Verteilungen in Einklang, soweit sich ein Vergleich durchführen lässt. Insbesondere für n = 7³⁾ (n-Tetradecan) ergibt sich:

empirisch (Zuordnung von <i>BSS</i> *)	. 1114	1060	891 cm ⁻¹
berechnet (für n = 7)	. 1115	1045	985	960	952	925	895 cm ⁻¹

Die ferner im Infrarot-Spektrum des n-Tetradecans beobachteten Linien bei 1040, 1031, 1012 und 978 cm⁻¹ wurden bisher nicht zugeordnet. Zumindest bei den beiden letzteren dürfte es sich um $\nu(\text{C-C})$ -Schwingungen handeln. Zudem erscheint nach Fig. 2 das Gebiet oberhalb 1000 cm⁻¹ in bezug auf die Verteilung der $\nu(\text{CC})$ -Normalfrequenzen wesentlich einfacher als zwischen 880 und 1000 cm⁻¹. Dies ist also schon ohne die Berücksichtigung der in letzterem Band liegenden und γ_r -Methylfrequenzen der Fall.

¹⁾ *J. Brown, N. Sheppard & Miss D. M. Simpson, Disc. Faraday Soc.* **9**, 261 (1950).

²⁾ Diese Korrektur entspricht ungefähr der Wahl von $4,1 \cdot 10^5$ dyn/cm für die $\nu(\text{CC})$ -Kraftkonstante an Stelle des Wertes von $4,5 \cdot 10^5$ dyn/cm, der den obigen Rechnungen zugrunde liegt. Der Wert $4,1 \cdot 10^5$ dyn/cm ist durchaus annehmbar. Zum Beispiel wählten *BSS* (l. c.) bei ihren orientierenden Rechnungen den Wert $4,0 \cdot 10^5$ dyn/cm und *O. Ahonen*, l. c., fand bei n-Propan den Wert $4,1 \cdot 10^5$ dyn/cm.

³⁾ Indem n = 7 für ein Modell X(CH₂CH₂)_nX von n-Tetradecan als richtig betrachtet wird. Um eine strenge Übereinstimmung zu erhalten, müsste man den Einfluss der Randglieder berücksichtigen.

b) CH_2 -wagging- und CH_2 -bending-Schwingungen. BSS haben die bei 1240 und 1300 cm^{-1} auftretenden Banden den CH_2 -wagging- und die um 1450 ... 1470 cm^{-1} auftretenden Linien den CH_2 -bending-Schwingungen zugeordnet.

Unsere Analyse ergibt folgendes Resultat:

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	ber. emp. ¹⁾		ber. emp. ¹⁾	
	CH_2 -wagging		CH_2 -bending	
Maximum	1445 cm^{-1}	\approx 1380	1640 cm^{-1}	
Minimum	1280	\approx 1250	1480	1480
Zentrum	1440	—	1480	1480

Wie bereits bemerkt²⁾, breiten sich die CH_2 -wagging-Schwingungen über ein breites Band aus, welches unter dem Einfluss der Resonanz zu Resonanzabstossung mit den CH_2 -bending-Schwingungen führt. Der dadurch entstehende Zweig hoher Frequenz bis 1600 cm^{-1} scheint bisher empirisch nicht festgestellt worden zu sein. Durch passende Wahl der Kraftkonstanten und eventuell von Kreuztermen in der Potentialmatrix liesse sich das Zentrum und die untere Grenzfrequenz der CH_2 -wagging-Normalschwingungen noch etwas verschieben und eine bessere Übereinstimmung erzielen. Für die Verteilung dieser Schwingungen³⁾ zwischen unterer Grenzfrequenz und Zentrum erhält man das in Fig. 2 dargestellte Bild. Danach sind im Innern dieses Bereiches Bandenfolgen mit zum Teil fast konstantem Frequenzabstand zu erwarten. Damit dürfte die Herkunft der vielfach bei Kettenmolekeln des Typs $X(CH_2CH_2)_nY$ zwischen 1200 und 1350 beobachteten Bandenfolgen abgeklärt sein, indem es sich bei diesen um einen Teil der CH_2 -wagging-Grundtöne zu handeln scheint⁴⁾.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Für die Durchführung einer Normalkoordinatenanalyse der B_n -Normalschwingungen von Kettenmolekeln des Typus $X(CH_2CH_2)_nX$ mit der Symmetriegruppe C_{2n} und hohen Werten von n ($n \geq 5$) wurde ein spezielles mathematisches Verfahren entwickelt. Dasselbe besteht in der Approximation der Matrizen $\mathfrak{F}^{1/2} \text{ \& } \mathfrak{F}^{1/2}$ mittels Frobenius-scher Matrizen oder Zirkulanten. Dadurch wird ein einfacher Weg zur

¹⁾ Brown, Sheppard & Miss Simpson, l. c.

²⁾ Siehe Seite 1800, Fussnote 1.

³⁾ Berechnet mit der Approximation 4.2.

⁴⁾ Wir haben bisher den Versuch einer Deutung der Intensitätsverteilung in diesen Bandenfolgen nicht unternommen, obwohl die benutzten mathematischen Methoden der Approximation der Matrizen $\mathfrak{F}^{1/2} \text{ \& } \mathfrak{F}^{1/2}$ (an Stelle der bekannten Approximationsmethode der Eigenwerte) dies erlauben würden. Eine solche Deutung bedarf wohl besserer Kenntnisse der Potentialmatrizen und Potentialkurven, als wir sie zur Zeit besitzen.

Berechnung der Eigenfrequenzen eröffnet, indem diese als Wurzeln von Gleichungen niedrigen Grades (≤ 4) gefunden werden können. Das Verfahren gestattet auch die Wechselwirkungsterme der Matrizen $\mathfrak{F}^{1/2}$ & $\mathfrak{F}^{1/2}$, herrührend von den CH_2 -bending-, CH_2 -wagging-, C–C-stretching- und C–C–C-bending-Schwingungen zu berücksichtigen und dadurch die Normalfrequenzen erheblich zuverlässiger zu berechnen.

Die berechneten Normalfrequenzen stehen in guter Übereinstimmung mit den empirisch für gradzahlige n-Paraffine im festen Zustand getroffenen Zuordnungen von *Brown, Sheppard & Simpson*. Sie erlauben, die zwischen 1200 und 1320 cm^{-1} beobachteten Bandenfolgen von Molekeln des Typs $\text{XCO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{COX}$ als CH_2 -wagging-Grundtöne zu deuten.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

223. Über Steroide.

120. Mitteilung¹⁾.

Totalsynthetische Versuche in der Steroidreihe IV. Zur Umwandlung von 6-Ring- in 5-Ring-Ketone

von P. Wieland, G. Anner und K. Miescher.

(10. X. 53.)

Die oxydative Aufspaltung von Ring-Ketonen zu den entsprechenden Dicarbonsäuren ist bei Steroidverbindungen wiederholt beschrieben worden. Dieses Verfahren spielt insbesondere bei der Umwandlung von D-Homo-Steroidketonen in die D-5-Ring-Ketone eine wichtige Rolle²⁾. Im Zusammenhang mit der Totalsynthese ungesättigter D-Homo-Steroide³⁾ interessierten wir uns für ein Verfahren, bei dem die Ringspaltung ohne Anwendung von Oxydationsmitteln durchgeführt werden kann.

Als geeignet für diesen Zweck schien uns die *Beckmann'sche* Umlagerung von α -Isonitrosoketonen, eine Methode, die beim Abbau von Fettsäuren erfolgreich angewendet worden ist⁴⁾. Es ist uns in der Tat gelungen, dieses Verfahren auf die Steroidreihe zu übertragen. Am Beispiel der Überführung des $\Delta^{8,14}$ -1,7-Dioxo-8,11-dimethyl-dodeca-

¹⁾ 119. Mitt., siehe Exper. **9**, 371 (1953).

²⁾ Siehe z. B. *M. W. Goldberg & S. Studer*, Helv. **25**, 1553 (1942); *W. S. Johnson, D. K. Banerjee, W. P. Schneider & C. D. Gutsche*, Am. Soc. **72**, 1426 (1950).

³⁾ *P. Wieland, H. Ueberwasser, G. Anner & K. Miescher*, Helv. **36**, 1231 (1953).

⁴⁾ *G. Darzens & C. Mentzer*, C. r. **213**, 268 (1941); *W. G. Dauben, E. Hoerger & J. W. Petersen*, Am. Soc. **75**, 2347 (1953).