

218. Infrarot-Spektren von Cyclanen und Cyclanonen. III. Flüssigkeits- und Festkörperspektren der Cyclanone¹⁾ 2).

von Th. Bürer³⁾ und Hs. H. Günthard.

(13. IX. 57.)

1. Einleitung.

In der vorangehenden Arbeit²⁾ wurden die Infrarot-Spektren gewisser Konstellationstypen von Cyclanen in der Terminologie der Gruppenschwingungen diskutiert, wobei darauf hingewiesen wurde, dass die Cyclanone als Spezialfälle der Cyclane betrachtet werden können. In der vorliegenden Arbeit werden nun die experimentell beobachteten Infrarot-Spektren beschrieben und mit den aus dem Konzept der Gruppenschwingungen hervorgehenden Schwingungsspektren verglichen.

In der Reihe der Cyclanone $(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CO}$ wurden die Spektren der Vertreter mit 5 bis 15 Ringgliedern in flüssigem und festem Zustand im Temperaturbereich von $+60^\circ \dots -180^\circ$ untersucht. Ein erstes wesentliches Ziel der Arbeit bestand im Nachweis, dass die relativ wenig charakteristische Form der Infrarot-Spektren der höheren Cyclanone bei Zimmertemperatur durch das Vorliegen verschiedener Konstellationen verursacht wird. Da angenommen werden darf, dass bei tiefen Temperaturen (ca. -180°) nur noch eine Konstellation vorliegt, sollte das Aussterben einer oder mehrerer Konstellationen bei der Abkühlung beobachtet werden können. Aus dem gleichen Grunde schien es uns zweckmässig, eine Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden zu den Gruppenschwingungen und für die Diskussion von ev. Gesetzmässigkeiten und Individualitäten in dieser homologen Reihe auf die Tieftemperaturspektren zu beschränken.

Experimenteller Teil.

21. Substanzen. Es wurden die gleichen Substanzen wie im Teil I verwendet¹⁾.

22. Spektrograph. Die Aufnahme der Spektren erfolgte auf einem *Perkin-Elmer* IR.-Spektrographen Modell 21 mit Kochsalzprisma.

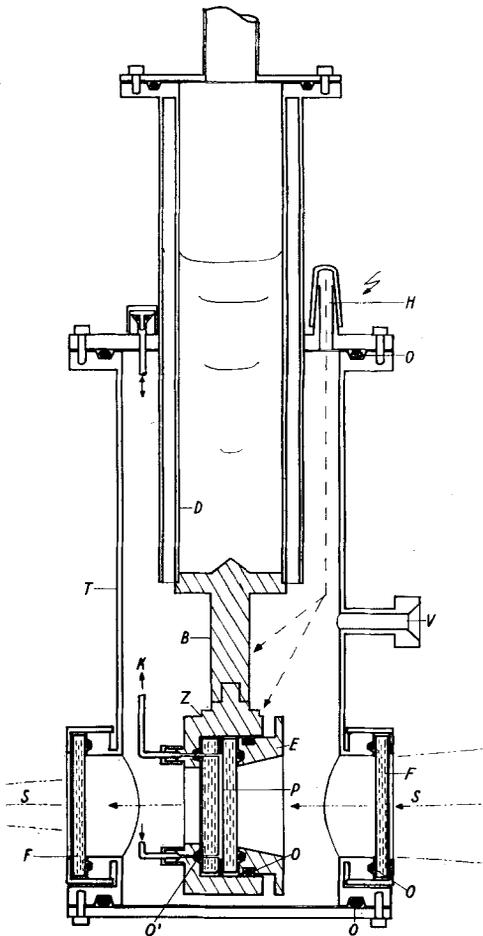
23. Präparationstechnik. — 231. Zelle für den Temperaturbereich $+100^\circ \dots -180^\circ$: Die verwendete Einrichtung wurde konstruiert für Messungen bei tiefen Temperaturen (vgl. Fig. 1). Sie besteht aus einer speziellen Flüssigkeitszelle (Z), die über einen Kupferbolzen (B) von 15 mm Durchmesser an einem metallischen *Dewar*-Gefäss (D) befestigt ist. Die untere Hälfte dieses *Dewar*-Gefässes mit der Zelle ist in einen evakuierbaren Topf (T) eingeschlossen, der auf der Höhe der Flüssigkeitszelle zwei Kochsalzfenster (F) besitzt.

¹⁾ I.: *Helv.* **39**, 356 (1956).

²⁾ II.: *Helv.* **40**, 2046 (1957).

³⁾ Enthält Teile der Dissertation von Th. Bürer.

Die eigentliche Substanzzelle besteht aus folgenden Teilen. Der Hohlzylinder (Z) aus Kupfer (55 mm Innendurchmesser, 8 mm Wandstärke, 30 mm Höhe) ist auf der einen Seite (Monochromatorseite) durch einen Boden bis auf ein Fenster von 15/30 mm abgeschlossen. Dieser Zylinder (Z) enthält die beiden Kochsalzplatten mit dazwischenliegender Trennfolie (Spacer), die den Plattenabstand fixiert. Das ganze Plattenpaket (P) wird durch



Monochromatorseite: links

B Kupferbolzen mit Heizwicklung

D Dewar-Gefäß

E Einsatzstück

F äussere Fenster

H Einführung für Heiz- und Messleitungen

K Einfüllkapillaren (heizbar)

Quellenseite: rechts

O Vakuum-O-Ringe

O' durchbohrter O-Ring

P Kochsalzplattenpaket mit Spacer

S Strahlenbündel des Spektrographen (konvergent)

T Vakuum-Topf

V Vakuum-Stützen

Z Kupferzylinder.

Fig. 1.

IR.-Tiefemperaturzelle.

ein ringförmiges Einsatzstück (E) (ebenfalls Kupfer) im Zylinder (Z) festgehalten. Das Einsatzstück ist in den Zylinder eingepasst und ermöglicht eine Pressung des Plattenpaketes mit Hilfe von 4 Schrauben. Der Innenraum der Zelle ist durch drei O-Ringe (O)⁴ vakuumdicht abgeschlossen (je ein O-Ring Plattenpaket/Zylinder, Plattenpaket/Einsatzstück, Einsatzstück/Zylinder). Zur Einfüllung der Substanz in flüssigem Zustand sind in den Boden des Zylinders (Z) zwei Stahlkapillaren (1 mm Innendurchmesser) eingelötet, die durch den durchbohrten O-Ring (O') führen. Sie münden in die beiden Bohrungen der

⁴) *Edwards* Vacuum-O-Rings.

monochromatorseitigen Kochsalzplatte. Diese beiden Stahlkapillaren können auf der Aussenseite der Zelle vakuumdicht entweder abgeschlossen oder mit Verlängerungen (K) gekuppelt werden, die durch den Deckel des Vakuumtopfes (T) führen. Das Dewar-Gefäss (D) besteht aus einem doppelwandigen Rohr; das Innere ist unten abgeschlossen durch einen Kupferboden, das Äussere ist in halber Höhe mit dem Deckel des Vakuumtopfes verschweisst. Dieser Deckel besitzt Durchführungen (H) für die Einfüllröhrchen, Heiz- und Thermolement-Leitungen. Der Vakuumtopf ist über eine Vakuumkupplung (V), Metallschlauch, Ausfriergefäss und Manometer mit einer Hochvakuumpumpe verbunden (Betriebsvakuum der Anlage ca. 0,005 mm Hg).

232. Heizung, Kühlung und Temperaturmessung. Die Heizung der Zelle erfolgt im offenen oder abgeschlossenen System elektrisch mit Hilfe von Heizwicklungen auf dem Verbindungsbolzen (B) zwischen Dewar-Gefäss und Zelle. Bei Temperaturen über 20° ist es natürlich zweckmässig, die Zelle ohne Vakuumtopf zu verwenden.

Die Kühlung erfolgt mittels Kühlmedien, die in das Dewar-Gefäss eingefüllt werden (je nach gewünschter Temperatur: Äthanol aus Kühlthermostat, Kohensäureschnee mit oder ohne Aceton, oder flüssige Luft). Die Wärmeübertragung vom Dewar-Gefäss auf den Kupferblock erfolgt rasch im Vergleich zu der vom Block auf das Plattenpaket resp. auf die dazwischenliegende Substanz. Bei Abkühlung mit flüssiger Luft, ausgehend von Zimmertemperatur, erreicht der Block nach etwa 60 Min. eine Temperatur von ca. -170° und nach weiteren 30 Min. -180°. Das Plattenpaket erreicht erst mit ca. 30 Min. Verzögerung diese Temperatur.

Die Temperaturmessung erfolgt mittels Thermolementen und Kompensator (Vergleichslötstelle 0°). Es wurde je ein Thermolement in eine feine Bohrung des Kupferblocks (Z) und des Einsatzstückes (E) gesteckt. Die derart gemessenen Temperaturen gelten daher für den Kupferblock und nur dann auch für die Substanz in der Zelle, wenn die Temperatur über eine längere Zeit konstant gehalten wird oder sehr langsam und stetig variiert wird. Die erreichbare Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt $\pm 3^\circ$ bei Temperaturgradienten von max. 1°/Min.

233. Herstellung von Tieftemperaturpräparaten: Tieftemperaturpräparate müssen einerseits homogen temperiert (keine unterkühlten Bezirke etc.) und andererseits möglichst transparent und von gleichmässiger Schichtdicke (ohne Löcher oder Risse) sein. Die erste Forderung lässt sich erfüllen durch langsame Abkühlung. Es wurde festgestellt, dass durch die grosse Wärmekapazität des Kupferblockes und durch den langsamen Wärmeübergang Kupfer/Kochsalz diese Forderung weitgehend von selbst erfüllt ist. Immerhin konnten Unterkühlungen beim Schmelzpunkt und beim Umwandlungspunkt festgestellt werden. Die Herstellung von möglichst transparenten Präparaten ohne Risse war dagegen besonders bei Substanzen mit zwei festen Phasen äusserst schwierig, und es konnte keine allgemein gültige Regel zur Erreichung dieses Zieles gefunden werden. Es wurde nur festgestellt, dass nach mehrmaligem Abkühlen des gleichen Präparates aus der flüssigen Phase bis unter -100° die Transparenz des Tieftemperaturpräparates meistens noch eine halbe Std. anstieg. Im Gegensatz dazu ergab das Tempern von Tieftemperaturphasen immer Präparate mit zu geringer Transparenz für spektroskopische Zwecke.

Die Herstellung der Tieftemperaturpräparate erfolgte ausgehend von Zimmertemperatur durch direkte Abkühlung mit flüssiger Luft. Wenn der Kupferblock -180° erreicht hatte, wurde vor der Aufnahme des Spektrums mindestens noch eine halbe Std. abgewartet. Einzelne Präparate wurden auch etappenweise abgekühlt (Kühlthermostat, Kohensäureschnee, flüssige Luft) ohne dass Unterschiede in den Spektren bei -180° festzustellen waren.

24. Aufnahmetechnik. — 241. Normaltemperaturaufnahmen: Die Aufnahme der Spektren bei +20° und höher erfolgte unter den üblichen Bedingungen mit der Tieftemperaturzelle ohne Vakuumtopf. Es wurden folgende Spektrographeneinstellungen gewählt:

Aufnahmegeschwindigkeit: 50 ... 60 $\text{cm}^{-1}/\text{Min}$. Response: 1. Suppression: 2.

Spaltprogramm: 927 (spektrale Halbwertsbreite:

(20 cm^{-1} bei 4000 cm^{-1} ; 8 cm^{-1} bei 2000 cm^{-1} ; 3 cm^{-1} bei 1000 cm^{-1}).

Die Eichung der Frequenzskala erfolgte mit Ammoniakgas und atmosphärischem Wasserdampf.

242. Tieftemperaturaufnahmen: Da die Tieftemperaturpräparate immer grosse Reflexions- und Streulicht-Verluste ergaben, musste der Vergleichsstrahl mit Hilfe von Filtern aus Bronzedrahtnetzen ($T = 30 \dots 90\%$) ebenfalls geschwächt werden. Da die Streulichtverluste von der Lichtwellenlänge abhängen (grosse Verluste auf der kurzwelligen Seite), mussten diese Filter während der Aufnahme mehrmals gewechselt werden⁵⁾.

Für die Aufnahme der Spektren bei tiefen Temperaturen wurden Verstärkung, Spaltprogramm, Response und Suppression wie für die Normaltemperaturaufnahmen beibehalten, es war somit notwendig, die Aufnahmegeschwindigkeit wesentlich herabzusetzen; diese betrug jeweils ca. $10 \dots 20 \text{ cm}^{-1}/\text{Min.}$ (ca. 2 Stunden Aufnahmedauer für das ganze Spektrum). Die Eichung der Frequenzskala erfolgte wie bei den Normaltemperaturaufnahmen. Die Kompensation der Absorption durch Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxyd wurde durch die kurze Strecke im evakuierten Topf nicht gestört.

243. Aufnahmen zur Bestimmung von Schmelz- und Umwandlungspunkt: Bei der Abkühlung der Substanzen konnte jeweils die ungefähre Lage von Schmelz- und Umwandlungspunkt festgestellt werden. Zur genaueren Ermittlung wurden die Präparate nach Verbrauch oder Entfernung des Kühlmittels ohne Heizung langsam erwärmt ($1/4 \dots 1^\circ/\text{Min.}$) und in einem ausgewählten Bereich des Spektrums kontinuierlich spektroskopiert (cycling-program). Die Bestimmung des Umwandlungspunktes wurde für jede Substanz mindestens zweimal durchgeführt und ergab gute Übereinstimmung der Resultate. Die spektroskopischen Versuchsbedingungen entsprachen denjenigen für die Tieftemperaturaufnahmen.

3. Resultate.

31. Temperaturabhängigkeit der Infrarot-Spektren. Wie auf Grund der allgemeinen Erfahrung zu erwarten ist, wird die Kontur der Infrarot-Spektren der untersuchten Cyclanone bei sinkender Temperatur schärfer. Diese Änderung erfolgt durchwegs langsam und kontinuierlich (mit Ausnahme beim Passieren von Phasenumwandlungspunkten, vgl. weiter unten). Sie besteht im wesentlichen darin, dass breite Banden, deren Struktur eventuell nur durch Schultern angedeutet wird, immer deutlicher aufgespalten werden, wobei die Bandenintensitäten ungefähr erhalten und die Frequenzen innerhalb der Messgenauigkeit konstant bleiben, während die Halbwertsbreiten kleiner werden. Die Auswirkung der Temperaturerniedrigung auf das Spektrum könnte also etwa verglichen werden mit dem Effekt, den eine stetige Steigerung des Auflösungsvermögens des Spektrographen zur Folge hat⁶⁾.

Bei allen untersuchten Ketonen treten neben diesen langsamen Änderungen bei einer bestimmten Temperatur auch plötzliche Änderungen auf, die in vielen Fällen zu einem neuartigen Spektrum führen. Diese Änderungen betreffen sowohl Intensität als auch Frequenz und generelle Transparenz (sowohl im Infrarot als auch im Sichtbaren).

Bei einer ersten Gruppe der Cyclanone, zur Hauptsache umfassend die Ringe mit gerader Kohlenstoffatomzahl, nämlich 5-, 8-, 10-, 11-, 12- und 14-Ring, tritt diese Erscheinung wie zu erwarten beim

⁵⁾ In den Fig. sind die Spektren an diesen Stellen jeweils unterbrochen.

⁶⁾ Es besteht selbstverständlich kein solcher Zusammenhang, doch soll hier nicht näher auf den Grund dieser Erscheinung eingegangen werden.

Smp. ein. Bei den übrigen, im wesentlichen also bei den ungeradzah-
 ligen Ringen: 6-, 7-, 9-, 13- und 15-Ring, findet die Umwandlung
 durchwegs bei einer Temperatur statt, die wesentlich unterhalb des
 Schmelzpunktes liegt, während beim Schmelzpunkt keine merkliche
 Änderung festzustellen ist (mit Ausnahme von gewissen Verlusten in
 der Transparenz). Wir interpretieren dieses Verhalten der zweiten
 Gruppe als eine Umwandlung zweier fester Phasen ineinander [im
 folgenden bezeichnen wir die Hochtemperaturphase mit (sI) und die
 Tieftemperaturphase mit (sII)]. Die auf Grund der Änderung der
 Spektren ermittelten Werte für Umwandlungs- und Schmelzpunkt
 sind in der Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I.

Schmelzpunkte: (l) \leftrightarrow (s) ($^{\circ}$ C); Umwandlungspunkte: (sI) \leftrightarrow (sII) ($^{\circ}$ C).

Zahl der Ringglieder	Smp.	Uwp.	Zahl der Ringglieder	Smp.	Uwp.
5	-55	-	11	15	-
6	-32	-54 ⁷⁾	12	59	-
7	-21	-50 ⁷⁾	13	28	-15
8	+42	-	14	53	-
9	27	-30	15	63	-45
10	25	-	-	-	-

In Fig. 2 sind die Spektren je eines charakteristischen Vertreters
 der beiden erwähnten Gruppen dargestellt und zwar mit je einem
 Spektrum der flüssigen Phase, der festen Phase wenig unterhalb des
 Schmelzpunktes und der festen Phase bei -180° . Z. B. erkennt man
 beim Cyclododecanon einen ausgeprägten Unterschied zwischen den
 Spektren bei 75° (l) und bei 10° (s), während zwischen 10° und -180°
 keine wesentlichen Änderungen mehr auftreten. Umgekehrt ist beim
 Cyclotridecanon kein Unterschied festzustellen zwischen den Spektren
 bei 30° (l) und bei 20° (sI), während die Spektren bei 20° und -180°
 (sII) stark verschieden sind.

Da Schmelzpunkt und besonders Umwandlungspunkt oft von
 starken Transmissionsänderungen des Präparates begleitet sind, die
 sich auf die Basislinie des Spektrums auswirken (vgl. experimenteller
 Teil), ist die Beurteilung von Änderungen in der Bandenintensität et-
 was unsicher, obschon im grossen ganzen reproduzierbare Banden-
 höhen erhalten wurden. In bezug auf die Frequenzen sind die Ände-
 rungen aus dem Vergleich der Fig. 3 und 4 mit 5 und 6 nicht durch-
 wegs deutlich erkennbar. In allen Fällen aber beobachteten wir bei
 geeigneter Aufnahmetechnik (cycling-program) eine Anzahl Banden

⁷⁾ Diese Werte stimmen überein mit denjenigen aus dielektrischen Messungen; vgl.
 T. Gäumann, U. Gugerli, C. Béguin & Hs. H. Günthard, *Helv.* **39**, 132 (1956).

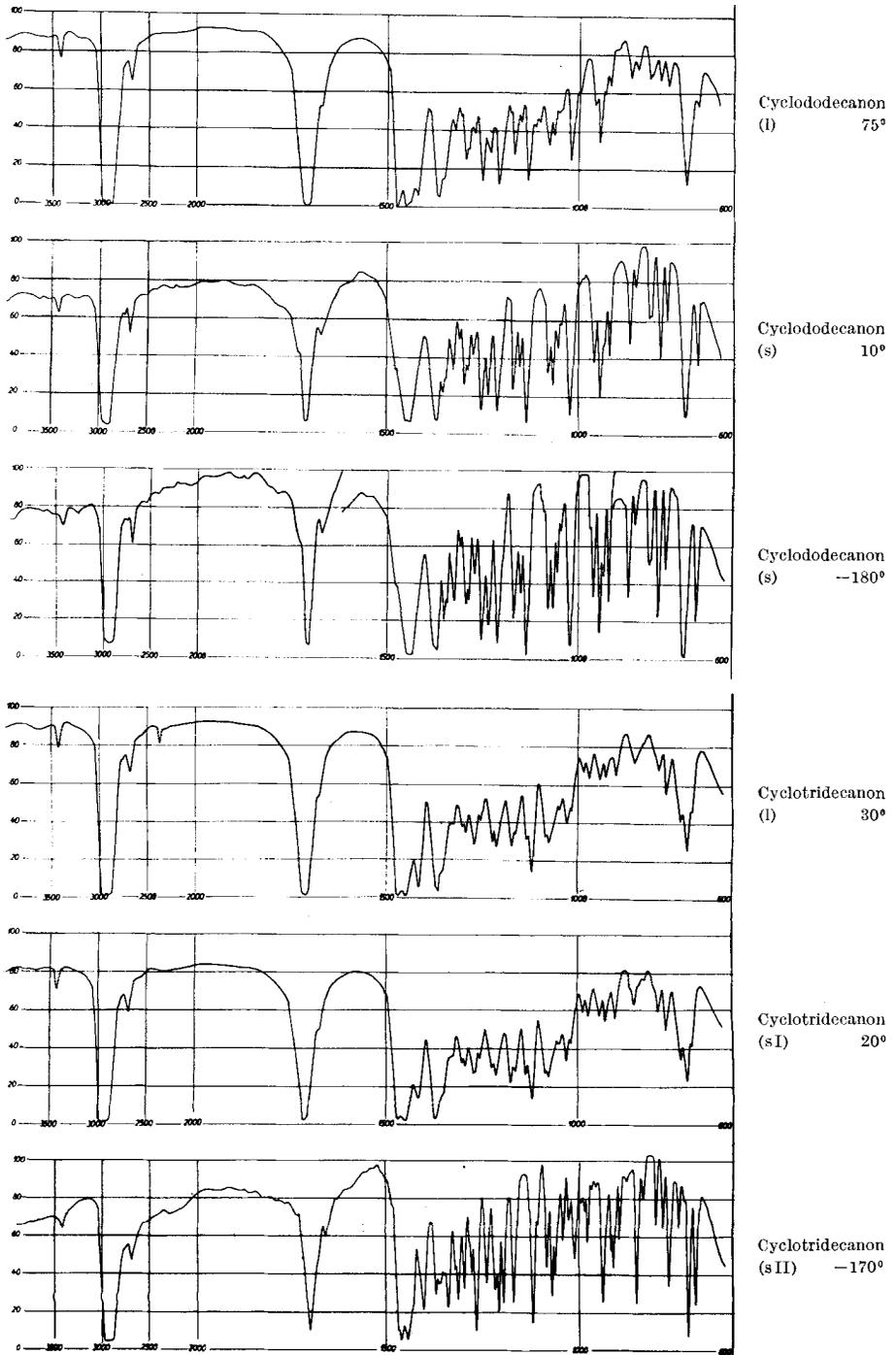


Fig. 2: Cyclododecanon (oben) und Cyclotridecanon (unten), Spektren bei verschiedenen Temperaturen; Prisma: NaCl, Schichtdicke 0,05 mm.

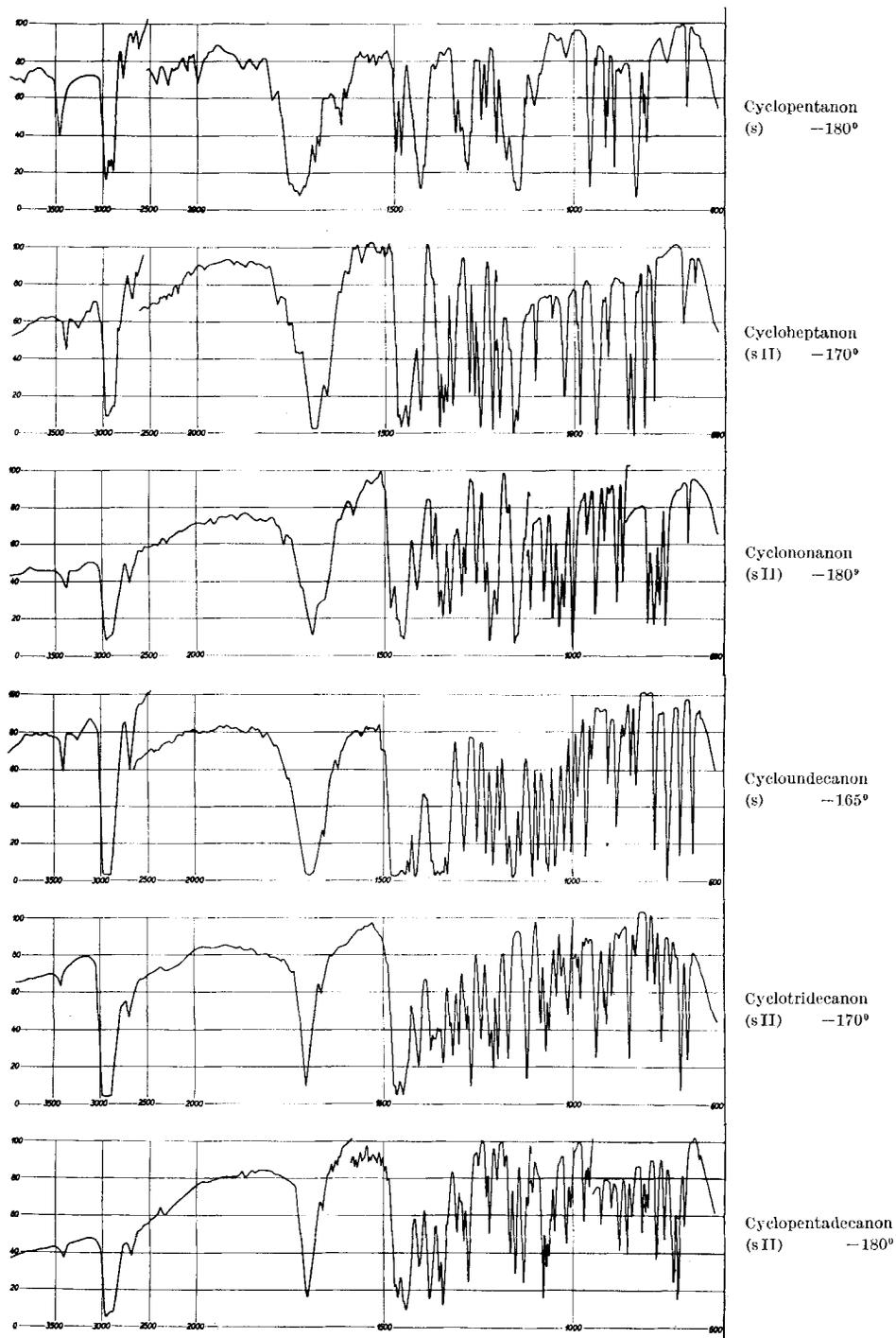


Fig. 3: Tieftemperaturspektren der ungeradzähligen Cyclanone; Prisma: NaCl, Schichtdicke 0,05 mm.

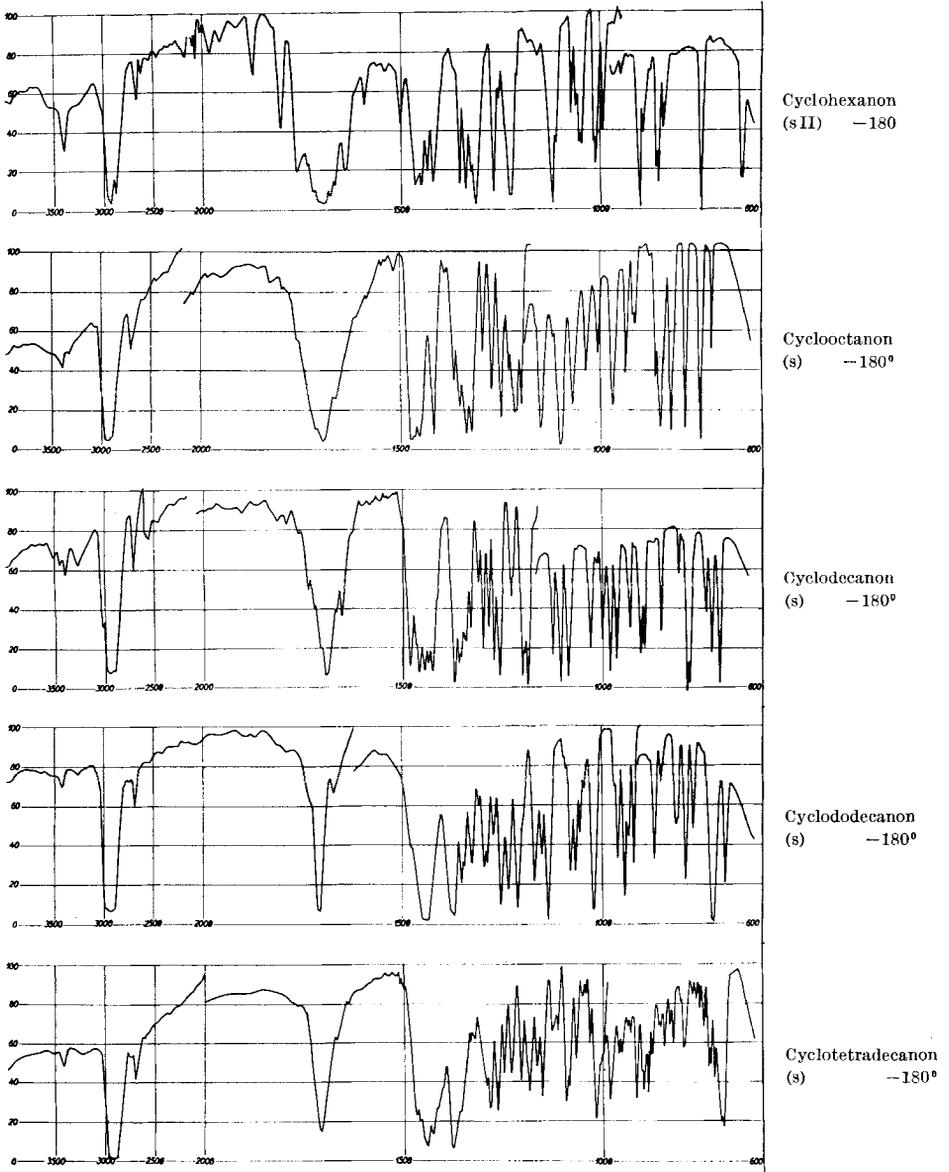


Fig. 4: Tieftemperaturspektren der geradzähligen Cyclanone; Prisma: NaCl, Schichtdicke 0,05 mm.

(speziell in der Region $1100 \dots 1300 \text{ cm}^{-1}$), die neu entstanden, während andere Banden verschwanden; daneben traten auch eindeutige Bandenverschiebungen von $5 \dots 20 \text{ cm}^{-1}$ auf. Wenn auch ein allgemeines Mass für diese Änderung der Spektren beim Schmelz- resp. Umwandlungspunkt kaum definiert werden kann, so können doch gewisse graduelle Unterschiede zwischen den einzelnen Cyclanonen fest-

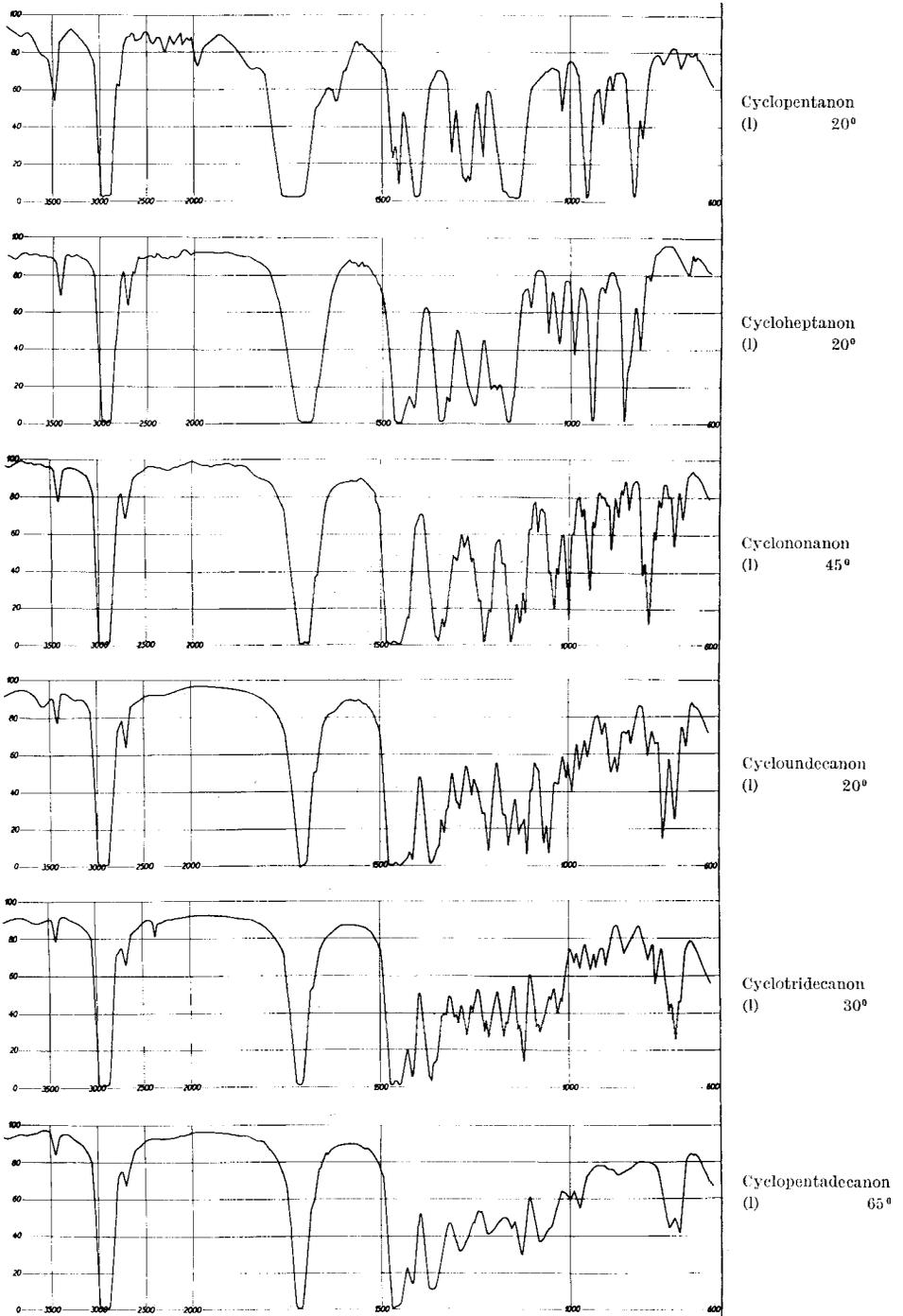


Fig. 5: Flüssigkeitsspektren der ungeradzahigen Cyclanone; Prisma: NaCl, Schichtdicke 0,05 mm.

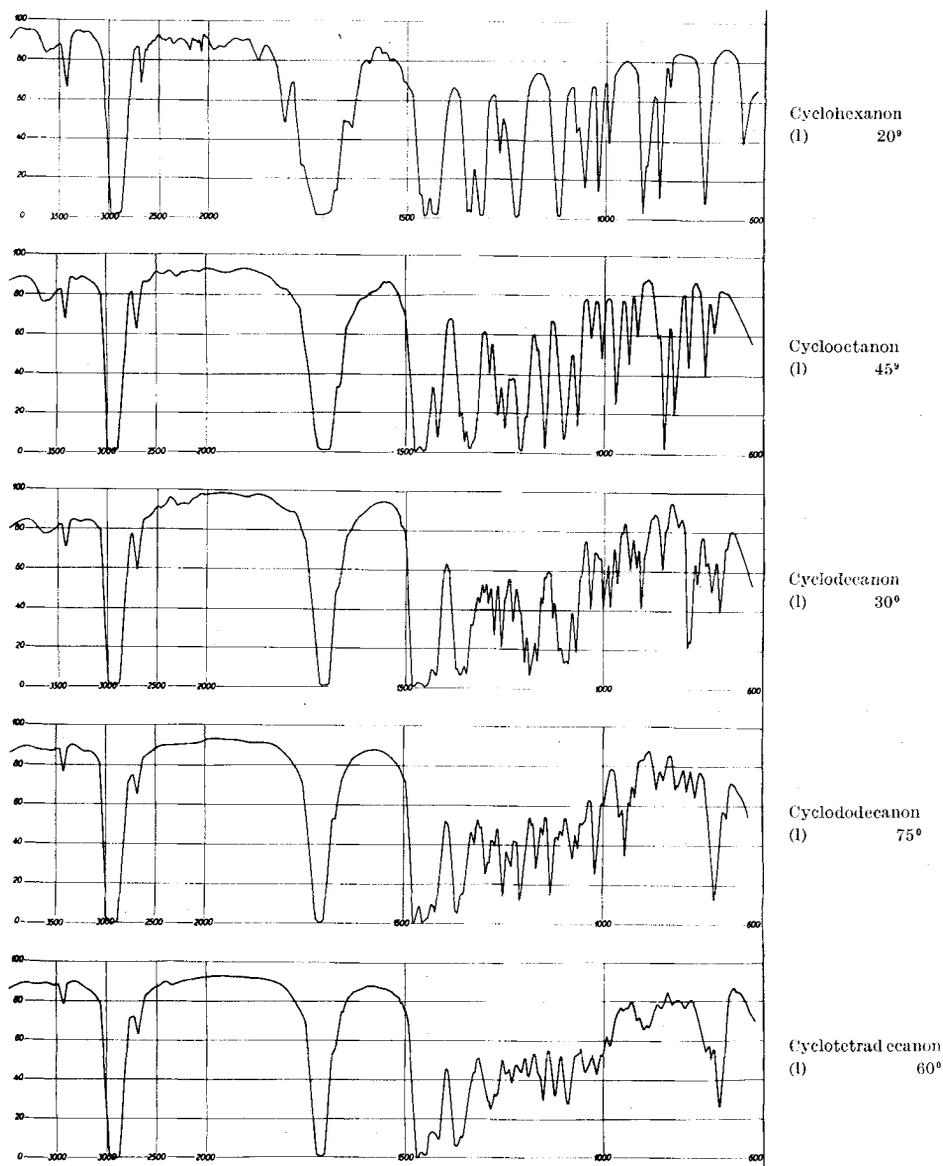


Fig. 6: Flüssigkeitsspektren der geradzähligen Cyclanone; Prisma: NaCl, Schichtdicke 0,03 mm.

gestellt werden (vgl. Fig. 3 und 4, Tieftemperaturspektren, mit Fig. 5 und 6, Flüssigkeitsspektren). Man erhält dabei etwa folgende Klassierung:

- | | |
|----------------------------------|---------------------------|
| Geringe Änderung beim Smp.: | 8-Ring |
| Mittelstarke Änderung beim Smp.: | 10-, 14-Ring |
| Starke Änderung beim Smp.: | 5-, 11-, 12-Ring |
| Sehr starke Änderung beim Uwp.: | 6-, 7-, 9-, 13-, 15-Ring |
| | (ohne Änderung beim Smp.) |

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass alle untersuchten Cyclanone im Temperaturbereich von $+60^{\circ}$ bis -180° zwei Spektren besitzen, wobei die Umwandlung reversibel beim Smp. erfolgt (5-, 8-, 10-, 11-, 12-, 14-Ring), oder bei einem Umwandlungspunkt unterhalb des Smp. (6-, 7-, 9-, 13-, 15-Ring). In dieser letzten Gruppe treten also zwei feste Phasen auf, wobei die Spektren der Hochtemperaturphase (sI) fast identisch sind mit denen der flüssigen Phase (l). In den (sI)-Phasen müssen demzufolge die Molekeln eine ähnliche freie Beweglichkeit besitzen wie in den Schmelzen.

32. Zuordnung. Obgleich die Infrarot-Spektren der festen Cyclanone bei tiefen Temperaturen kompliziert sind, scheint eine teilweise Zuordnung möglich. Man darf annehmen, dass bei einer Temperatur von -180° die Molekeln nur in einer einzigen Konstellation vorliegen. Ferner machen wir die allgemeine Annahme, dass die Infrarotspektren der kristallisierten Cyclanone als Schwingungsspektren der isolierten Molekel betrachtet werden dürfen⁸⁾.

Während die Zuordnung der Banden zu den $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen offensichtlich ist, müssen für die Interpretation des Fingerprintgebietes noch einige weitere Annahmen gemacht werden. Gemäss den in (II)²⁾ angestellten Überlegungen treten die Grundtöne, welche die Gruppenschwingungen mehr oder weniger gut approximieren, in allen irreduziblen Darstellungen auf. Die Grundtöne werden sich bei den einzig möglichen Symmetrien C_2 resp. C_s resp. C_1 wie folgt anordnen:

Tabelle II.

Gruppenschwingung	Frequenzbereich cm^{-1}	Spezies	Berechnete Anzahl Normalschwingungen
δ (CH_2)	1480...1390	A, B bzw. A', A''	$n-1$
γ_w (CH_2)	1390...1190	A, B bzw. A', A''	$n-1$
γ_t (CH_2)	1190...1100	A, B bzw. A', A''	$n-1$
N (CC)	1100... 890	A, B bzw. A', A''	n^*
γ_r (CH_2)	890... 680	A, B bzw. A', A''	$n-1$

^{*)} Die Anzahl der N(CC)-Normalschwingungen berechnet sich zu n , wobei zu berücksichtigen ist, dass an die N(CC)-, $\Delta(\text{CCC})$ - und T(CCCC)-Normalschwingungen zusammen 6 Nebenbedingungen gestellt sind.

Da hierbei Koinzidenzen von A- und B- resp. von A'- und A''-Grundtönen erlaubt sind, würde eine detaillierte Zuordnung die Zugehörig-

⁸⁾ Diese Annahmen sind trivial, wenn die Elementarzelle nur eine Molekel enthält. Befinden sich in der Elementarzelle mehrere gleichwertige Molekeln, so bedeutet die zweite Annahme eine willkürliche Festsetzung, während die erste noch zulässig ist. Sind endlich in der Elementarzelle nichtäquivalente Molekeln enthalten, so braucht auch die erste Annahme nicht zulässig zu sein.

keit der Grundtöne zu den genannten Spezies verlangen. Dieses Ziel liess sich nicht erreichen⁹⁾.

Da aber angenommen werden darf, dass die Resonanzabstossung der Grundtöne aller in Frage kommenden Spezies zu den gleichen in Tab. II angegebenen Frequenzregionen führt, kann die Identifizierung der beobachteten Grundtöne mit approximativen Gruppenschwingungen ohne Rücksicht auf die Spezies vorgenommen werden.

321. $\nu(\text{CH})$ - und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Regionen: Das Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrographen ist für eine Detailuntersuchung der $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen bei 3000 cm^{-1} und der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungen bei $1750\text{...}1700\text{ cm}^{-1}$ zu gering¹⁰⁾. Immerhin zeigen die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden eindeutig das Vorliegen einer komplizierten Enveloppe, wie früher bei der Messung der Halbwertsbreiten dieser Banden an Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff vermutet wurde.

322. N(CC)-Region: Als Ausgangspunkt für eine versuchsweise Zuordnung im Fingerprintgebiet scheint sich am besten das für die N(CC)-Grundtöne zu erwartenden Frequenzband zu eignen. In den Tieftemperatur-Spektren der Ketone mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen zeigt nämlich diese Region eine auffällige Abgrenzung in Form zweier Gebiete mit nur schwachen Banden bei $1130\text{...}1100\text{ cm}^{-1}$ bzw. bei $880\text{...}910\text{ cm}^{-1}$. In dem dazwischen gelegenen Frequenzband treten in den Spektren der n-gliedrigen Ketone fast durchwegs genau n Banden mittlerer bis starker Intensität auf. Es liegt nahe, diese Bandengruppe als N(CC)-Grundtöne anzusprechen.

In den Spektren der geradzahligen Ketten¹¹⁾¹²⁾ konnten in der N(CC)-Region bisher nur wenige Banden zugeordnet werden. Die Mehrzahl der IR.-Absorptionen dieser Gruppenschwingungen in den Kohlenwasserstoffketten scheinen schwach zu sein. Man kann dies an Hand eines Molekelmodells in der Terminologie der Bindungsmomente wie folgt interpretieren: Eine reine N(CC)-Gruppenschwingung ist infrarot-inaktiv, da mit der Streckung einer unpolarisierten CC-Bindung keine Änderung des Dipolmomentes verknüpft ist. In den Kohlenwasserstoffen kommt somit die Infrarot-Aktivität der N(CC)-Schwingungen infolge deren (mechanischen) Kopplung an die $\delta(\text{CH}_2)$ -, $\gamma_w(\text{CH}_2)$ - und ev. $\gamma_r(\text{CH}_2)$ -Schwingungen zustande¹³⁾.

Nimmt man nun an, dass die Existenz einer Ketogruppe in der Molekel influenzierte Dipolmomente in den CC-Bindungen des Ringes

⁹⁾ Zu einem gewissen Grade könnten hierzu Messungen des Dichroismus der beobachteten Banden herangezogen werden.

¹⁰⁾ Wir werden später auf eine genauere Untersuchung der Struktur dieser Banden zurückkommen.

¹¹⁾ J. K. Brown, N. Sheppard & D. M. Simpson, Disc. Faraday Soc. **9**, 261 (1950); Quart. Reviews **7**, 19 (1953).

¹²⁾ I. R. Nielsen & A. H. Woollett, J. chem. Physics **26**, 1391 (1957).

¹³⁾ Für gewisse Fälle wurde dies für das Bindungsmoment-Modell gezeigt bei H. Primas & Hs. H. Günthard, Helv. **36**, 1791 (1953); **38**, 1254 (1955).

zur Folge hat, welche sich mit einer gewissen Fortpflanzungskonstanten fortpflanzen, so werden die N(CC)-Grundtöne auch ohne Wechselwirkung mit andern (aktiven) Grundtönen aktiv¹⁴).

Daraus ergibt sich eine zwangslose Erklärung für die relativ hohe Intensität der Banden der N(CC)-Region der Ringe mit $n = 7$ bis 13. Bei den höheren Ringen tritt mit wachsender Zahl n eine Annäherung des Verhaltens an die offenen langen Ketten ein: der exponentielle Abfall des influenzierten Dipolmomentes mit wachsendem Abstand von der polarisierenden Gruppe bewirkt, dass bei wachsendem n eine steigende Anzahl von CC-Bindungen praktisch unpolarisiert sind und der Anteil der polarisierten CC-Bindungen an den N(CC)-Normalschwingungen immer weniger in Erscheinung tritt. Die Wahl einer oberen Grenze von 1100 cm^{-1} im Mittel für die N(CC)-Region wird auch nahegelegt durch Beobachtungen an den IR.-Spektren der Cyclane¹⁵). In diesen fehlt die sehr starke Bandengruppe bei $1130..1160\text{ cm}^{-1}$, die in den Spektren der Cyclanone bereits der $\gamma_t(\text{CH}_2)$ -Region zugeordnet wird¹⁶).

323. $\gamma_w(\text{CH}_2)$ - und $\gamma_t(\text{CH}_2)$ -Regionen: Gemäss Tab. II bilden die $\gamma_t(\text{CH}_2)$ - und $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Regionen den Anschluss an die N(CC)-Region auf der hochfrequenten Seite; es scheint daher angebracht diese Regionen anschliessend zu diskutieren. Die untere Grenze der $\gamma_t(\text{CH}_2)$ -Region ist bereits im vorhergehenden Abschnitt festgelegt worden bei ca. 1100 cm^{-1} , und die obere Grenze der $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Region ist durchwegs durch eine markante Lücke in den Spektren bei 1390 cm^{-1} gegeben¹⁷). Zur Abgrenzung der $\gamma_w(\text{CH}_2)$ von der $\gamma_t(\text{CH}_2)$ -Region soll wiederum das Bindungsmoment-Modell zu Hilfe genommen werden. In einem n -gliedrigen Cyclan sind danach n $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Banden mit vergleichbarer Intensität zu erwarten. Die Einführung der Ketogruppe dürfte neben der Polarisierung der CC-Bindungen ebenfalls eine Polarisierung der CH-Bindungen bewirken, die ebenfalls mit wachsendem Abstand von der CO-Gruppe exponentiell abfällt. Die Erhöhung der Bandenintensität durch den Einfluss der CO-Gruppe erfolgt somit sehr einseitig. Wir erwarten demnach in einem n -gliedrigen Cyclanon $n-1$ $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Banden verschiedener Intensität.

Zur Erklärung der Intensität der $\gamma_t(\text{CH}_2)$ -Banden müssen wir in unserem Bindungsmoment-Modell eine weitere Annahme machen.

¹⁴) Für den Fall der offenen Ketten wurde dieser Effekt theoretisch nachgewiesen: H. Primas & Hs. H. Günthard, unveröffentlicht.

¹⁵) Vgl. eine demnächst erscheinende Untersuchung der IR.-Spektren der Cyclane ((IV) dieser Reihe).

¹⁶) Für die geradzahigen n -Alkane wird als obere Frequenzgrenze für die N(CC)-Schwingungen ca. 1150 cm^{-1} angenommen; vgl. ¹¹). In diesen fehlt jedoch aus Gründen der Symmetrie die starke Resonanzabstossung zwischen $\gamma_t(\text{CH}_2)$ und N(CC), die bei den Cyclanonen berücksichtigt werden muss.

¹⁷) Ähnliche Werte für die obere Grenze der $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Schwingungen in festen n -Alkanen nehmen auch Brown, Sheppard & Simpson an. Lit. siehe ¹¹)¹²).

Damit überhaupt (CH_2)-Twisting-Schwingungen aktiv werden, muss (abgesehen von mechanischer Kopplung) eine Komponente des resultierenden Dipolmomentes der CH_2 -Gruppe senkrecht zur Twisting-Achse existieren, was nur durch eine unsymmetrische Polarisierung der beiden CH -Bindungen der CH_2 -Gruppe möglich ist. Eine solche Senkrecht-Komponente wird in erster Näherung um so grösser sein, je näher die CH_2 -Gruppe bei der CO -Gruppe liegt und je stärker die Twisting-Achse von der Ebene $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ abweicht. Auf Grund dieser Vorstellung folgt eine noch ungleichmässige Intensitätsverteilung auf die Twisting-Banden der α -ständigen und eventuell noch der β -ständigen CH_2 -Gruppen als bei den $\text{N}(\text{CC})$ - und den $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Schwingungen, wobei die Geometrie der Umgebung der CO -Gruppe einen bestimmenden Einfluss besitzt. Obschon die berechnete Anzahl der Banden in der Twisting-Region eines n -gliedrigen Cyclanons $n-1$ beträgt, lässt sich kaum abschätzen, wieviel davon neben den $\gamma_w(\text{CH}_2)$ - und $\text{N}(\text{CC})$ -Banden im Spektrum tatsächlich erkennbar sind.

Beim Vergleich der Tieftemperaturspektren scheint es nun möglich, eine Abgrenzung zwischen $\gamma_w(\text{CH}_2)$ - und $\gamma_t(\text{CH}_2)$ -Region derart festzulegen, dass die $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Region ungefähr $n-1$ Banden enthält, während der $\gamma_t(\text{CH}_2)$ -Region nur noch einzelne oder gar nur eine einzige Bande zugeordnet wird. Die Unsicherheiten dieses empirischen Befundes können auf folgende Gründe zurückgeführt werden: das Bindungsmoment-Modell erlaubt keine quantitativen Aussagen über den Einfluss der CO -Gruppe ohne Kenntnis der Geometrie der Molekel; im weiteren ist der Einfluss einer mechanischen Kopplung verschiedener Gruppenschwingungen untereinander ohne detaillierte Rechnung schwer abzuschätzen; schliesslich sind beim Vorliegen der Symmetrie C_s resp. C_2 Koinzidenzen von verschiedenen Gruppenschwingungen möglich.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass ein grosser Einfluss der Geometrie in der Umgebung der CO -Gruppe auf die Twisting-Region zu erwarten ist. Tatsächlich stellen wir beim Vergleich der Spektren fest, dass gerade in diesem Bereich die grössten Änderungen auftreten beim Übergang von der flüssigen Phase zur Tieftemperaturphase. Überdies fällt auf, dass in mehreren Fällen (besonders bei ungeradzahligen Cyclanonen) eine bedeutende Ähnlichkeit in der Struktur und der Intensität besteht zwischen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und der $\gamma_t(\text{CH}_2)$ -Region in den Tieftemperaturspektren.

Die $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Region der Tieftemperaturspektren ist charakterisiert durch 2 Bandengruppen, die bei den Ringen mit $n = 6 \dots 11$ deutlich getrennt sind, während bei den grösseren Ringen diese Aufteilung allmählich verschwindet. Bei den geradzahligen Ringen und beim 11-Ring besteht die obere Bandengruppe aus einem geschlossenen Block mit wenig beobachtbaren Aufspaltungen und grösserer Inten-

sität als die zweite Bandengruppe. Bei den übrigen Ringen ist die Intensität ungefähr gleich auf die beiden Bandengruppen verteilt. In allen Fällen sind in diesem Bereich ungefähr $n-1$ Banden festzustellen, wobei je etwa die Hälfte auf die beiden Bandengruppen entfällt.

324. $\delta(\text{CH}_2)$ -Region: Wir ordnen den Frequenzbereich 1480... 1390 cm^{-1} der CH_2 -bending-Region zu¹⁸). Die berechnete Anzahl Banden in diesem Bereich beträgt $n-1$ für ein n -gliedriges Cyclanon. Die Spektren zeigen für die flüssige Phase (und für Lösungen) im allgemeinen nur etwa drei Banden; erst bei tiefen Temperaturen tritt in den meisten Fällen eine Aufspaltung auf, wobei aber die berechnete Anzahl Banden in keinem Fall erreicht wird.

Aus Vergleichen mit einzelnen partiell deuterierten Ring-Ketonen wurde der Schluss gezogen, dass jeweils die letzte starke Bande auf der tieferfrequenten Seite den α -ständigen CH_2 -Gruppen zuzuordnen ist¹⁹). In den Spektren der Cyclanone mit 6, 7, 8, 9, 11, 13 und 15 Ringgliedern existiert eine solche Bande zwischen 1402 und 1414 cm^{-1} , die deutlich von der ganzen Bandengruppe abgetrennt ist, während in den übrigen Fällen alle CH_2 -bending-Banden zu einem geschlossenen Block gehören. In der Fig. 7 ist die Frequenzlage dieser speziellen $\delta(\text{CH}_2)$ -Bande als Funktion der Ringgliederzahl aufgetragen. Beim 10-, 12- und 14-Ring liess sich eine den α - CH_2 -Gruppen entsprechende Bande nicht mit Sicherheit zuordnen.

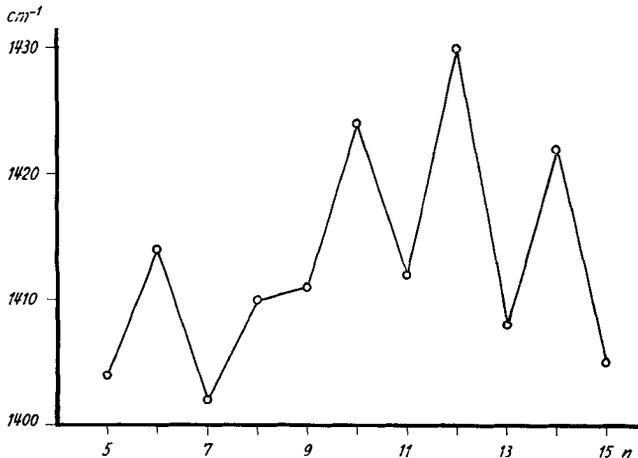


Fig. 7.

Frequenz der $\delta(\text{CH}_2)$ -Banden der CH_2 -Gruppen in α -Stellung zur CO-Gruppe.

¹⁸) Vgl. z. B. Übersicht über die Zuordnung an n -Alkanen von *R. N. Jones & C. Sandorfy*, *Technique of org. Chemistry (A. Weissberger)*, Vol. IX, pp. 338–351.

¹⁹) Vgl. *S. A. Francis*, *J. chem. Physics* **19**, 942 (1951); *R. N. Jones & A. R. H. Cole*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5648 (1952); *R. N. Jones, A. R. H. Cole & B. Nolin*, *ibid.* **74**, 5662 (1952).

325. $\gamma_r(\text{CH}_2)$ -Region: Die CH_2 -rocking-Region bildet den Abschluss des Spektrums im Kochsalzbereich. Die obere Frequenzgrenze bei 890 cm^{-1} wurde bei der Diskussion der $\text{N}(\text{CC})$ -Region festgelegt; die untere Frequenzgrenze scheint bei 680 cm^{-1} zu liegen. Mit Ausnahme des 6-Ringes wurden unterhalb dieser Frequenz im Kochsalzgebiet keine weiteren Banden mehr festgestellt.

In der CH_2 -rocking-Region bestehen gewisse Ähnlichkeiten unter den mittleren Ringen (7-, 8-, 9-, 10-, 11-Ring) mit einer mehr oder weniger markanten Vierergruppe als Abschluss auf der tieferfrequenten Seite; bei den grösseren Ringen tritt mit wachsender Zahl n eine Annäherung des Verhaltens an das der offenen langen Ketten¹⁸⁾ ein, indem sich der Schwerpunkt der Bandengruppe bezüglich Intensität bei $700 \dots 720\text{ cm}^{-1}$ immer stärker ausprägt.

326. Übersicht über die getroffene Zuordnung: In der Tab. III ist die Abgrenzung der Frequenzbereiche der Gruppenschwingungen für die einzelnen Cyclanone im Detail dargestellt und in der Tabelle IV sind die genauen Frequenzen der bedeutenden Banden in den Tieftemperaturspektren für den Bereich von $1500 \dots 650\text{ cm}^{-1}$ aufgeführt und den entsprechenden Gruppenschwingungen zugeordnet. Da das Cyclopentanon auf Grund seiner Geometrie einen ganz speziellen Fall in dieser homologen Reihe darstellt, wurde bei ihm vorläufig von einer analogen Zuordnung der Banden abgesehen.

Tabelle III.

Einteilung in Regionen der Gruppenschwingungen.

n	$\delta(\text{CH}_2) \dots \gamma_w(\text{CH}_2) \dots \gamma_t(\text{CH}_2) \dots \text{N}(\text{CC}) \dots \gamma_r(\text{CH}_2)$
5	
6	... 1375 1200 1085 920 630 cm^{-1}
7	1385 1180 1110 880 670
8	1390 1175 1125 890 705
9	1385 1185 1090 900 680
10	1390 1210 1150 880 685
11	1395 1190 1125 925 665
12	1400 1185 1105 900 680
13	1390 1185 1100 860 680
14	1390 1215 1105 870 670
15	1390 1195 1100 870 680
Mittel	1390 1190 1100 890 680

33. Allgemeiner Vergleich der Tieftemperaturspektren. Die Cyclanone unterscheiden sich von den Cyclanen¹⁵⁾ dadurch, dass sie in den Tieftemperaturspektren im Bereich von $1500 \dots 650\text{ cm}^{-1}$ durchwegs viele und starke Banden aufweisen, wobei die Bandenzahl mit zunehmender Ringgrösse nicht wesentlich ansteigt. Um diesen Sachverhalt quantitativ zu erfassen, wurde eine Zählung der Banden

vorgenommen im Bereich von $1390 \dots 650 \text{ cm}^{-1}$, welcher nach unserer Zuordnung die folgenden Gruppenschwingungen enthält: $\gamma_w(\text{CH}_2)$, $\gamma_t(\text{CH}_2)$, $\text{N}(\text{CC})$ und $\gamma_r(\text{CH}_2)$. Als Kriterium für die Erkennbarkeit einer Bande wurde festgelegt, dass sie mindestens die Höhe des p-t-p noise level²⁰⁾ erreichen muss. Als Vergleichsmass für die Bandenzahl wurde die Anzahl Normalschwingungen für diese Schwingungsformen berechnet. Wir bemerken dazu, dass für die möglichen Symmetrieklassen C_1 , C_s oder C_2 alle Spezies IR.-aktiv sind. Die derart berechnete Bandenzahl ist in Fig. 8 als Funktion der Ringgliederzahl dargestellt

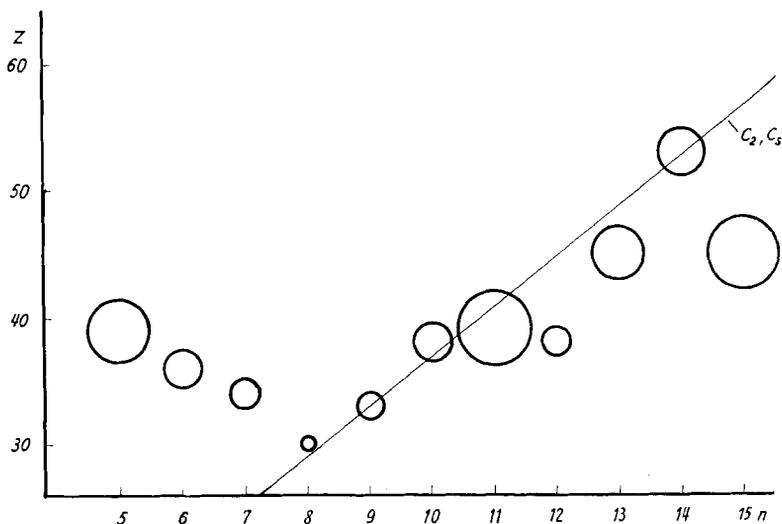


Fig. 8.

Anzahl Infrarot-Banden der Tieftemperaturspektren im Bereich $1390 \dots 650 \text{ cm}^{-1}$.

und führt in dem gewählten Koordinatensystem zu einer Geraden mit der Steigung 4 Banden/Ringglied. Die Mittelwerte der Bandenzahlen aus mehreren Zählungen sind in der Fig. 8 als Kreise dargestellt, deren Radius ein Mass für die Streuung darstellt (mittlerer Fehler der Einzelmessung bei Zählung durch 3 unabhängige Experimentatoren). Wie die Fig. 8 zeigt, entsprechen die Zählresultate für die Ringe mit $n = 8 \dots 11$ den Erwartungen, während die kleineren Ringe zuviel und die grösseren Ringe zu wenig Banden aufweisen. Es muss berücksichtigt werden, dass bei den grösseren Ringen das Auflösungsvermögen des Spektrographen nicht mehr genügt, um alle Grundtöne aufzulösen. Andererseits wird bei den kleineren Ringen eine grosse Zahl von

²⁰⁾ Standen N-Spektren mit gleicher noise-Varianz σ^2 für den Nachweis einer Bande zur Verfügung, so galt eine Bande als vorhanden, wenn ihre Transmission $\geq \sigma^2/\sqrt{N-1}$. Siehe hiezu *Lawson & Uhlenbeck, Threshold Signals, MIT Radiation Laboratory Series, Vol. 24, p. 163, McGraw-Hill Book Comp., New York 1950.*

Summen-, Differenz- und Obertönen im Spektrum beobachtet. Wenn wir nämlich annehmen, dass die Dichte bei -180° für alle Cyclanone ungefähr gleich ist (bei 20° betragen sie durchwegs ca. 0,95 g/ml), so ändert sich unter unseren Versuchsbedingungen (konstante Schichtdicke!) die molare Schichtdicke der Präparate umgekehrt proportional zu den Molekulargewichten, d. h. ca. um den Faktor 3 zwischen den Ringen mit $n = 5 \dots 15$.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass bei den tiefen überhaupt möglichen Symmetrien auf Grund der Bandenzahlen natürlich kein Entscheid über die vorliegende Symmetrie (C_s oder C_2) gefällt werden kann. Andererseits aber sind den Spektren der Tieftemperaturphasen doch einige Hinweise zu entnehmen, die die aus Modellbetrachtungen stammende Vermutung stützen, dass für die ungeradzahligen Ringe die Symmetrie C_2 und für die geradzahligen Ringe C_s wahrscheinlicher ist. Da aber neben einigen Regelmässigkeiten in der homologen Reihe ganz ausgeprägte Individualitäten anzutreffen sind, genügen die heute bekannten Daten nicht für eine Beurteilung des geometrischen Aufbaus der Cyclanone in fester Phase. Für die wahrscheinlich aus mehreren Konstellationen bestehenden flüssigen Phasen trifft dies erst recht zu.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt No. 721). Auch danken wir Herrn Professor V. Prelog für die überlassenen Substanzen und mannigfache Hilfe bei synthetischen Arbeiten.

SUMMARY.

The infrared spectra of a homologous series of cyclanones $(CH_2)_{n-1}CO$ with $n = 5 \dots 15$ have been investigated in the rocksalt region at temperatures between $-180^{\circ} \dots +60^{\circ}$ in liquid and solid state. Each of these cyclanones shows at least two infrared spectra, which transform into each other either at the melting point ($n = 5, 8, 10, 11, 12, 14$) or at a first order transition point ($n = 6, 7, 9, 13, 15$). The last group exists in two solid phases (sI) and (sII). The infrared spectra of the liquid phase and the solid phase (sI) are almost identical, indicating thereby that in these two phases the cyclanone molecules have similar freedom of orientation and exist probably in a number of conformations.

An attempt is made to make an assignment for the observed infrared absorption bands of the higher members of these series in the solid state at low temperature. These spectra seem to exhibit clearly distinct regions for the group vibrations as CH-stretching-, C=O-stretching-, CH_2 -bending-, -wagging-, -twisting-, -rocking- and CC-stretching-vibrations. For the CH_2 -wagging and -rocking vibrations and the CC-stretching-vibrations a number of bands has been observed which would be expected for C_s or C_2 symmetry. For these vibrations a rather detailed assignment is suggested. No decision for one of the very probable symmetric groups C_s or C_2 has been achieved.

The intensity of the infrared bands is discussed in terms of a bond moment model, containing bond moments induced by the polar keto group.

A number of regularities in the infrared spectra of the even and odd membered cyclanones as well as pronounced individualities have been found. With increasing ring size ($n \geq 14$) the spectra become similar to those of *n*-alkanones.

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

219. Über die Aufzeichnung von Brechungsindex-Gradienten-Kurven ($\frac{dn}{dx}$ /x-Diagrammen) mittels einer neuartigen Phasenplatte.

10. Mitteilung über Elektrophorese¹⁾

von E. Wiedemann.

(26. VII. 57.)

In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde über die interferometrische Aufzeichnung von Brechungsindex-Gradienten-Kurven ($\frac{dn}{dx}$ /x-Diagrammen) berichtet.

Die dort angegebene Einrichtung erlaubte diese Aufzeichnung erstmals unter Verwendung von nur 2–3 mm breiten Lösungsschichten und erwies sich damit für Elektrophorese- und Ultrazentrifugen-Messungen als geeignet. Untersuchungen über eine weitere Ausbildung dieses Messverfahrens sind im Gange, und es ist damit zu rechnen, dass demnächst sein Anwendungsbereich erweitert und seine Empfindlichkeit noch erhöht werden.

Es sei hier über eine neue Einrichtung zur diagrammatischen Aufzeichnung von Brechungsindex-Gradienten-Kurven ($\frac{dn}{dx}$ /x-Diagrammen) berichtet, deren Empfindlichkeit um etwa eine Zehnerpotenz niedriger als der mit interferometrischen Messmethoden erreichbare Höchstwert von $1/50 \lambda^2$) anzunehmen ist. Die nachstehend beschriebene Phasenplatten-Einrichtung hat sich als äusserst einfach im Gebrauch erwiesen; sie übertrifft die Empfindlichkeit von $2-3 \lambda$ des direkten Liniendiagramms zufolge des kaum mehr störenden Einflusses der Beugungsbilder um fast eine Zehnerpotenz³⁾ und gestattet

¹⁾ 9. Mitteilung vgl. *Helv.* **35**, 2314 (1952).

²⁾ *H. Svensson*, *Acta Chem. Scand.* **5**, 72 (1951).

³⁾ *H. J. Antweiler*, *Mikrochem.* **36/37**, 561 (1950); vgl. hierzu auch: *O. Armbruster*, *W. Kossel & K. Strohmaier*, *Z. Naturforschg.* **6a**, 510 (1951), und *E. Wiedemann*, *Helv.* **35**, 2314 (1952).