

162. Mikrowellenspektrum, Dipolmoment und Struktur von Cyclobutanon¹⁾

von A. Bauder, F. Tank und Hs. H. Günthard

(23. II. 63)

1. Einleitung

Die Eigenschaften von Vierring-Verbindungen sind hinsichtlich der Stabilität der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und der Grösse der Wechselwirkung zwischen nichtgebundenen Atomen von grösserem Interesse. Die Kohlenstoff-Bindungswinkel in diesen Molekeln weichen merklich vom Tetraederwinkel ab. Unter den Vertretern dieser Molekelgruppe ist Cyclobutanon für das Studium der Dynamik geeignet, da eine Reihe von isotop-substituierten Modifikationen relativ leicht zugänglich sind und das hohe Dipolmoment dieser Molekel die Beobachtung des Mikrowellenspektrums erlaubt. Insbesondere erhoben sich die Fragen, ob das Skelett des Cyclobutanons eben ist und ob die α -ständigen CH_2 -Gruppen lokale Symmetrie C_{2v} oder C_s aufweisen. Ferner besteht die Möglichkeit, aus Rotationsübergängen angeregter Schwingungszustände auf die Frequenz des im fernen Infrarot liegenden Grundtons ν_{24} zu schliessen, dessen hohe Anharmonizität zu speziellen Effekten Anlass gibt.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Mikrowellenspektren von 4 isotopen Modifikationen des Cyclobutanons im Grundzustand. Aus der Analyse der Mikrowellenspektren werden eine Reihe von strukturellen Parametern abgeleitet und gezeigt, dass das Skelett im Grundzustand eben ist.

2. Experimenteller Teil

2.1. *Synthese isotop-substituierter Cyclobutanone.* – a) *Cyclobutanon:* Cyclobutanon wurde durch Kondensation von Keten mit Diazomethan bei -80° hergestellt²⁾. Diese Reaktion³⁾ lieferte in guter Ausbeute Cyclobutanon, das durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde.

b) $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'-d_4$ -Cyclobutanon: Bei allen Ketonen lassen sich die α -ständigen Wasserstoffatome gegen Deuterium austauschen. Dieser Austausch wird durch Wasserstoffionen katalysiert. Durch fünfmaligen Austausch von Cyclobutanon in deuterioschwefelsaurer Lösung bei 80° wurde ein in α -Stellung vollständig deuteriertes Produkt erhalten³⁾. Der Gehalt an $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'-d_4$ -Cyclobutanon betrug 83 Mol%, wie auf Grund einer massenspektroskopischen Analyse festgestellt wurde⁴⁾. Der Rest bestand aus d_3 -Cyclobutanon.

c) $[^{13}\text{C}-1]$ -Cyclobutanon: Aus Bariumcarbonat, dessen Kohlenstoff zu 56% an ^{13}C angereichert war, wurde Kohlendioxid freigesetzt und mit Methylmagnesiumjodid zur Reaktion gebracht⁵⁾.

1) Enthält Teile der Dissertation von A. BAUDER.

2) K. FREI, Diss. ETH, Zürich 1960, Nr. 2991.

3) P. LIPP & R. KÖSTER, Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 2823 (1931); S. KAARSEMAKER & J. COOPS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 70, 1033 (1951).

4) Herrn Dr. J. SEIBL sei an dieser Stelle für diese Analyse bestens gedankt.

5) W. LAMPRECHT & H. REHBERG, Z. physiol. Chem. 307, 46 (1955).

Die Hydrolyse der GRIGNARD'schen Verbindung lieferte Essigsäure, deren Carboxylgruppe isotop substituiert war. Die entwässerte⁶⁾ Essigsäure wurde bei 900° und einem Druck von 0,02–0,05 Torr in einem mit Quarzscherben gefüllten Quarzrohr pyrolysiert⁷⁾. Das entstehende Keten wurde in einer Kühlfalle aufgefangen. Dieses Keten wurde wieder mit Diazomethan zu Cyclobutanon aufgebaut, das aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation fraktioniert wurde. Auf Grund des Reaktionsmechanismus⁸⁾ konnte erwartet werden, dass die isotope Substitution auf die Carbonylgruppe beschränkt blieb, was durch das Mikrowellenspektrum bestätigt wurde, wo neben dem ebenfalls vorhandenen normalen Cyclobutanon das [¹³C-1]-Cyclobutanon gefunden wurde.

d) β, β - d_2 -Cyclobutanon: Aus d_4 -Essigsäure (CD_3COOD)⁹⁾ wurde nach der gleichen Arbeitsvorschrift wie bei [¹³C-1]-Cyclobutanon d_2 -Keten hergestellt und mit Diazomethan kondensiert. Bei dieser Synthese wurde ein Gemisch verschiedener Deuterium-substituierter Cyclobutanone erhalten, dessen eine Hälfte aus dem gesuchten β, β - d_2 -Cyclobutanon bestand. Die andere Hälfte war ursprünglich α, α - d_2 -Cyclobutanon, das jedoch schon während der Aufarbeitung wegen der leichten Austauschbarkeit der α -Wasserstoffatome eine statistische Mischung aller möglichen α -substituierten Molekeln bildete.

2.2. *Mikrowellenspektrographen.* Im folgenden sei der Aufbau des X-Band (8–12,4 GHz)- und des K-Band (18–26,5 GHz)-Spektrographen¹⁰⁾ kurz beschrieben. Die beiden Spektrographen zeigen einen analogen Aufbau und unterscheiden sich nur im Mikrowellenteil. Als Leistungsquellen wurden im X-Band ein X-13 Klystron, im K-Band verschiedene 2K33 Klystrons verwendet. Die zum Betrieb der Klystrons nötigen hohen Gleichspannungen lieferten elektronisch stabilisierte Netzgeräte. An die Konstanz dieser Netzgeräte sind hohe Anforderungen gestellt, um unerwünschte Modulationen auszuschliessen. Das Mikrowellensystem ist über einen Ferrit-Isolator (Uniline) an die Klystrons angeschlossen, um Rückwirkungen bei schlechter Anpassung auf die Klystrons zu vermindern. Eine Hälfte der Leistung wird in einem Richtungskoppler zur Frequenzmessung abgezweigt. Der restliche Teil passiert einen variablen Attenuator und gelangt im X-Band in die 6 m lange STARK-Zelle, die beidseitig mit Glimmerfenstern vakuumdicht gegen das übrige Mikrowellensystem abgeschlossen ist. Zur Evakuierung der STARK-Zelle und zum Einfüllen der Substanzen unter vermindertem Druck wurde ein Vakuumpumpstand mit einer Diffusionspumpe verwendet. Im K-Band wurde eine 2 m lange STARK-Zelle mit dem Querschnitt eines X-Band-Wellenleiters benützt, um die Verbreiterung der Absorptionslinien durch Wandeffekte zu verringern. Anfang und Ende dieser Zelle sind mit konischen Übergangsstücken für den Anschluss an den K-Band-Wellenleiter versehen. Als Detektor wurden Blättchen-Bolometer (Typ PRD 617) verwendet.

Zur groben Bestimmung der Mikrowellenfrequenz auf 1⁰/₁₀₀ diente ein Hohlraumresonator, dessen Resonanzkurve auf einem Kathodenstrahl-Oszillographen beobachtet wurde. Gleichzeitig konnte auf diesem Oszillographen auch die Einstellung des Klystrons kontrolliert werden. Für die präzise Frequenzmessung wurde ein Überlagerungsverfahren angewandt. Von einem stabilen 5 MHz Quarzoszillator, dessen Frequenz periodisch mit dem 100 kHz Normalton des Fernmelde-Instituts der Eidgenössischen Technischen Hochschule verglichen und nachgestellt wurde, wurden durch elektronische Vervielfachung zunächst 30 MHz und anschliessend 360 MHz hergestellt, die mit 30 MHz amplitudenmoduliert waren, um Seitenbänder zu erhalten. Durch Verzerrung dieses Signals an einer Mikrowellendiode (1N26) entstanden Harmonische, deren Frequenzen sich im Mikrowellengebiet in Abständen von 30 MHz folgten. Mit Hilfe der groben Frequenzbestimmung erfolgte die Zuordnung der Harmonischen. Ein Teil der Klystronleistung wurde auf der gleichen oder einer zweiten Mikrowellendiode mit diesen Harmonischen gemischt und die Differenzfrequenzen mit einem abstimmbaren Kurzwellenempfänger selektiv verstärkt und gemessen. Die Frequenzskala des Kurzwellenempfängers wurde periodisch geeicht.

⁶⁾ A. MURRAY & D. L. WILLIAMS, *Organic Synthesis with Isotopes*, p. 34, Interscience Publ. Inc., New York 1958.

⁷⁾ C. BAMFORD & M. DEWAR, *J. chem. Soc.* 1949, 2877.

⁸⁾ D. A. SEMENOW *et al.*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3221 (1956).

⁹⁾ A. MURRAY & D. L. WILLIAMS, *loc. cit.*⁶⁾, p. 1262.

¹⁰⁾ R. BÜHLER, *Diss. ETH*, Zürich 1958, Nr. 2845; A. WEHRLI, *Diss. ETH*, Zürich 1960, Nr. 2893.

Die horizontale Ablenkspannung des zweiten Kathodenstrahloszillographen, auf dem das Absorptionsspektrum wiedergegeben wurde, diente zur Frequenzmodulation des Klystrons, indem diese Spannung zur Reflektorspannung addiert wurde.

Der STARK-Modulator wurde synchron von einem 1 kHz Modulationsoszillator gesteuert. Jener erzeugt mit einer Thyratronschaltung die von 0–2000 V variable Rechteckspannung für die Elektrode in der STARK-Zelle. Damit waren Feldstärken bis 5000 V/cm erreichbar. Daneben wurde der Modulationsoszillator zur Steuerung der Leistungsmodulation des Klystrons herangezogen, um das Leistungsniveau in der STARK-Zelle zu messen und diese optimal abzustimmen.

Ein spezieller rauscharmer Vorverstärker wurde gebaut, der die am Bolometer im Takte der STARK-Modulation entstehenden Signale verstärkt; die weitere Verstärkung geschah in einem Hauptverstärker mit variablem Verstärkungsfaktor. Die Demodulation des Wechselspannungssignals erfolgte in einem phasempfindlichen Detektor, dessen Referenzsignal dem Modulationsoszillator entnommen wurde. Ein variables RC-Glied gestattete, die Empfangsbandbreite der Verstärkerkette der Aufnahmegeschwindigkeit des Mikrowellenspektrums anzupassen. Gleichzeitig konnten die bei der genauen Frequenzmessung entstehenden Eichmarken zum Absorptionssignal addiert werden, das auf dem Kathodenstrahloszillographen und einem Linienschreiber aufgezeichnet wurde.

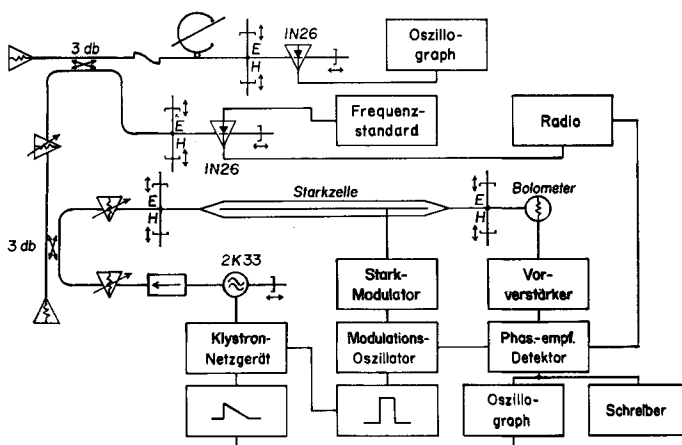


Fig. 1. Blockschema des K-Band-Spektrographen

Die Nachweisgrenze für eine Absorptionslinie wurde für den K-Band-Spektrographen experimentell ermittelt. Bei einer Bandbreite von 0,07 Hz und einem Signal-zu-Rauschverhältnis von 1 ergab sich eine untere Grenze für den Absorptionskoeffizienten von $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, die sich als weitgehend unabhängig von der Art des verwendeten Bolometers erwies.

2.3. *Frequenzstabilisation des Klystrons.* Durch weitere Einschränkung der Bandbreite des Verstärkersystems kann die Empfindlichkeit des Mikrowellenspektrographen auf Kosten der Aufnahmegeschwindigkeit gesteigert werden. Die natürliche Stabilität der Klystronfrequenz begrenzt jedoch die sinnvolle Aufnahmegeschwindigkeit nach unten. Einen Weg zur Umgehung dieser Einschränkung eröffnet die Frequenzstabilisation des Klystrons¹¹⁾. Die Frequenz muss dabei zur Aufnahme der Spektren stetig variiert werden können.

Als Fixpunkte zur Frequenzstabilisation dienten die einzelnen zur Klystronfrequenz benachbarten Harmonischen, die in der gleichen Weise wie für die genaue Frequenzmessung erzeugt wurden. Durch Überlagerung mit der Klystronfrequenz entstand die Differenzfrequenz zur Harmonischen, die im Kurzwellenempfänger selektiv verstärkt wurde. Im Frequenzdiskriminator des Empfängers wurden die Abweichungen der Differenzfrequenz zum eingestellten Wert in eine der Abweichung proportionale Spannung umgesetzt. Diese wurde in einem Operationsverstärker ver-

¹¹⁾ M. PETER & W. M. P. STRANDBERG, Proc. IRE 43, 869 (1955); A. NARATH & W. D. GWINN, Rev. sci. Instr. 33, 79 (1962).

stärkt und mit der richtigen Phasenbeziehung zur Reflektorspannung des Klystrons addiert, dabei die Frequenzabweichung korrigierend. Durch die Beschränkung der Bandbreite des Operationsverstärkers auf 2 Hz und Wahl einer geeigneten Transferfunktion wurde die Stabilität des Regelkreises gesichert. Bei einer Diskriminatorsteilheit von 20 kHz/V und einer Frequenzmodulationskonstanten von 1,6 MHz/V am Reflektor des Klystrons 2K33 und einem Verstärkungsfaktor von 25 im Operationsverstärker wurde ein Stabilisierungsfaktor von 2000 erreicht. Die gleiche Stabilisierung wurde auch im X-Band erhalten, wobei die geringere Modulationsempfindlichkeit des X-13 Klystrons von 500 kHz/V durch eine grössere Verstärkung im Operationsverstärker ausgeglichen wurde. Die Klystron-Netzgeräte mussten für diese Stabilisierung mit einem gleichstromgekoppelten Modulationseingang für die Reflektorspannung versehen werden. Beim mechanischen Durchstimmen des Kurzwellenempfängers mit Hilfe eines an den Skalaantrieb gekoppelten Synchronmotors wird die Klystronfrequenz um den gleichen Betrag mitgezogen, so dass die Forderung nach einer stetig variierbaren Frequenz erfüllt ist. Gleichzeitig wurden an vorgegebenen, genau gemessenen Punkten auf der Frequenzachse des Empfängers Spannungsimpulse zum Absorptionsspektrum addiert, das somit eine Frequenzzeichnung enthielt. Jetzt konnte auch die Bandbreite des Verstärkersystems auf 0,01 Hz verringert werden. Neben der verbesserten Empfindlichkeit wurde auch die Genauigkeit der Frequenzmessung erhöht, die ungefähr 10^{-6} beträgt.

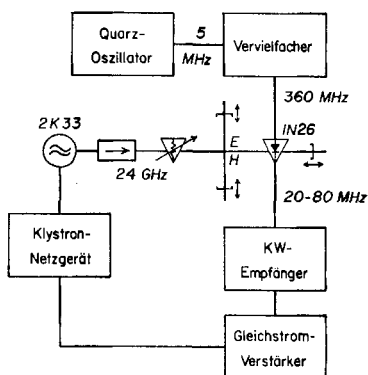


Fig. 2. Blockschema der Frequenzstabilisation des Klystrons

2.4. *Aufnahmebedingungen der Mikrowellenspektren.* Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Der Gasdruck wurde zwischen 20 und 100 mTorr (unkorrigierte Ablesung eines für Luft geeichten Piranimeters) gewählt, wobei Halbwertsbreiten der Absorptionslinien von 1–3 MHz gefunden wurden. Die Aufnahmegeschwindigkeit der Spektren wurde der Forderung nach einer kleinen Verzerrung der Linienformen angepasst. Zur genauen Frequenzbestimmung wurde der Mittelwert der Messung aus der Aufnahme der Spektren mit steigender und mit fallender Frequenz gebildet, um Laufzeitunterschiede zwischen Absorptionssignal und Frequenzzeichnungen auszugleichen.

3. Zusammenstellung der Messresultate

3.1. *Mikrowellenspektren der Isotop-isomeren Cyclobutanone.* Da Cyclobutanon eine tiefliegende Normalschwingung von $57,0 \text{ cm}^{-1}$ ¹²⁾ besitzt, die schon bei Zimmertemperatur voll angeregt ist, war ein linienreiches Spektrum mit verschiedenen Vibrationssatelliten zu erwarten. Daneben traten im betrachteten Frequenzgebiet auch Q-Übergänge mit hohen Quantenzahlen auf, die das Spektrum zusätzlich komplizierten. Die Frequenzen der Absorptionslinien, deren Zuordnung festgelegt werden konnte, sind in den Tabellen 1–4 für die verschiedenen Isotope zusammengefasst. Die Zuordnungen wurden anhand des STARK-Effekts überprüft. Diejenigen Über-

¹²⁾ Private Mitteilung von Prof. R. C. LORD.

gänge, deren STARK-Effekt zur Bestimmung des Dipolmoments ausgemessen wurde, sind besonders gekennzeichnet. Die Intensitäten der Übergänge und der Vergleich der Grösse $I_a + I_b - I_c$ von Cyclobutanon (9,964 amu. Å²) mit derjenigen von Trimethylenoxid (9,944 amu. Å²) im Vibrationsgrundzustand¹³⁾ zeigen, dass es sich hier um die Spektren des Grundzustandes handelt. Eine unabhängige Verifikation dieser Feststellung ist durch Intensitätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen möglich¹⁴⁾. In den Tabellen 1–4 sind die berechneten Übergangsfrequenzen angegeben, die aus den im nächsten Abschnitt zusammengestellten Rotationskonstanten in der Näherung des starren Rotators ermittelt wurden. Die Differenzen zwischen den gemessenen und den berechneten Frequenzen enthalten neben den Messfehlern noch systematische Abweichungen, die von der Vernachlässigung der Zentrifugalverzerrung herrühren.

Tabelle 1
Übergangsfrequenzen von Cyclobutanon

Übergang	gemessen MHz	berechnet MHz
0 ₀₀ – 1 ₀₁ *)	8 365,9	8 366,48
2 ₁₂ – 3 ₁₃ *)	23 284,63	23 282,23
2 ₀₂ – 3 ₀₃	24 563,2	24 563,32
2 ₂₁ – 3 ₂₂	25 096,9	25 099,45
4 ₁₄ – 4 ₁₃	11 500,39	11 502,68
6 ₁₆ – 6 ₁₅	23 485,7	23 488,70
9 ₂₈ – 9 ₂₇	25 157,6	25 154,75
12 _{3,10} – 12 ₃₉	24 624,3	24 619,66
15 _{4,12} – 15 _{4,11}	22 479,40	22 483,15

*) STARK-Effekt quantitativ analysiert.

Tabelle 3
Übergangsfrequenzen von
β,β-d₂-Cyclobutanon

Übergang	gemessen MHz	berechnet MHz
2 ₀₂ – 3 ₀₃	22 724,67	22 724,94
2 ₂₁ – 3 ₂₂	23 083,64	23 083,09
2 ₂₀ – 3 ₂₁	23 440,96	23 441,24
7 ₁₇ – 7 ₁₆	25 120,3	25 120,30

Tabelle 2
Übergangsfrequenzen von
α,α,α',α'-d₄-Cyclobutanon

Übergang	gemessen MHz	berechnet MHz
0 ₀₀ – 1 ₀₁	7 921,7	7 922,93
2 ₁₂ – 3 ₁₃ *)	21 716,76	21 717,91
2 ₂₁ – 3 ₂₂ *)	23 770,22	23 768,78
6 ₂₅ – 6 ₂₄	11 524,55	11 524,45
8 ₂₇ – 8 ₂₆	23 920,87	23 920,99

*) STARK-Effekt quantitativ analysiert.

Tabelle 4
Übergangsfrequenzen von [¹³C-1]-Cyclobutanon

Übergang	gemessen MHz	berechnet MHz
2 ₁₂ – 3 ₁₃	23 223,29	23 223,26
2 ₂₁ – 3 ₂₂	25 021,82	25 021,80

3.2. Rotationskonstanten und Trägheitsmomente. Ausgehend von den gemessenen Übergangsfrequenzen wurden die Rotationskonstanten mit Hilfe eines Rechenprogramms¹⁵⁾ für die elektronische Rechenmaschine der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ERMETH) so approximiert, dass die Summe der Streuungsquadrate zwischen den berechneten und gemessenen Übergangsfrequenzen minimal wird.

¹³⁾ W. D. GWINN *et al.*, J. chem. Physics 34, 1319 (1961).

¹⁴⁾ Wir werden an anderer Stelle hierauf zurückkommen.

¹⁵⁾ F. K. KNEUBÜHL, Diss. ETH, Zürich 1959, Nr. 2861; F. K. KNEUBÜHL, T. GÄUMANN & Hs. H. GÜNTARD, J. mol. Spectroscopy 3, 349 (1959).

Dabei wurde nur in der Näherung des starren Rotators gerechnet und die Zentrifugalverzerrung vernachlässigt. Für ^{13}C -1]-Cyclobutanon konnten leider nur zwei Übergänge sicher identifiziert werden, so dass keine vollständige Approximation aller Rotationskonstanten möglich war. Die Rotationskonstante A konnte aber in diesem Fall aus Symmetriegründen nur innerhalb der durch die Änderung der Nullpunktschwingungen verursachten Abweichung von derjenigen des Cyclobutanons verschieden sein; deshalb wurde der Wert von Cyclobutanon übernommen und nur die Rotationskonstanten B und C approximiert. Dagegen musste hier von der Angabe einer Fehlergrenze Abstand genommen werden. Die übrigen Fehlergrenzen sind normalisierte Streuungen, wie sie durch die Rechnung aus der Summe der Fehlerquadrate hervorgehen. Zusätzlich ist noch die Streuung einer einzelnen Übergangsfrequenz angegeben. Alle Rotationskonstanten für die verschiedenen isotopen Molekeln sind in der Tabelle 5 zusammengefasst. Für die Umrechnung der Rotationskonstanten in die Trägheitsmomente wurde die Konstante $5,05531 \cdot 10^{11}$ amu. $\text{Å}^2 \cdot \text{Hz}$ verwendet und die Resultate in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 5. Rotationskonstanten

Molekel	A MHz	B MHz	C MHz	S MHz
Cyclobutanon	$11\,476,18 \pm 1,70$	$4\,761,93 \pm 0,37$	$3\,604,55 \pm 0,37$	3,46
$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -d ₄ -Cyclobutanon	$8\,600,41 \pm 2,52$	$4\,596,04 \pm 0,28$	$3\,326,88 \pm 0,23$	1,57
β, β -d ₂ -Cyclobutanon	$11\,053,40 \pm 8,45$	$4\,315,26 \pm 0,08$	$3\,379,10 \pm 0,08$	0,67
^{13}C -1]-Cyclobutanon	11 476,18*)	4 743,32	3 597,28	—

*) Annahme

Tabelle 6. Trägheitsmomente

Molekel	I_a amu. Å^2	I_b amu. Å^2	I_c amu. Å^2
Cyclobutanon	$44,0505 \pm 0,0065$	$106,1610 \pm 0,0083$	$140,2479 \pm 0,0143$
$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -d ₄ -Cyclobutanon	$58,7799 \pm 0,0172$	$109,9928 \pm 0,0067$	$151,9533 \pm 0,0108$
β, β -d ₂ -Cyclobutanon	$45,7353 \pm 0,0349$	$117,1495 \pm 0,0022$	$149,6053 \pm 0,0036$
^{13}C -1]-Cyclobutanon	44,0505	106,5775	140,5315

3.3. STARK-Effekt und Dipolmoment. Falls man voraussetzt, dass die Cyclobutanon-Molekel die Symmetrie C_{2v} besitzt, gibt es nur eine Komponente des Dipolmoments in der Richtung des kleinsten Trägheitsmoments. Diese Voraussetzung wird im folgenden noch eingehend diskutiert und begründet. Die Koeffizienten der STARK-Aufspaltung wurden soweit wie möglich aus den Tabellen von GOLDEN & WILSON¹⁶⁾ interpoliert, die übrigen mussten aus den Übergangsfrequenzen, die auf der ERMETH aus den approximierten Rotationskonstanten berechnet wurden¹⁵⁾, und den Linienintensitäten¹⁷⁾ bestimmt werden. Die Resultate für die untersuchten Übergänge sind in der Tabelle 7 aufgeführt. Die X- und K-Band-STARK-Zellen wurden mit dem STARK-Effekt von Kohlenoxysulfid (OCS) geeicht. Dieser Eichung lag ein Dipolmoment von OCS von 0,709 D zugrunde. Für jede Messreihe einer

¹⁶⁾ S. GOLDEN & E. BR. WILSON JR., J. chem. Physics 16, 699 (1948).

¹⁷⁾ R. H. SCHWENDEMAN & V. W. LAURIE, Tables of Line Strengths, Pergamon Press, London.

STARK-Komponente wurde eine Regressionsgerade berechnet. Aus den Regressionskoeffizienten und den Koeffizienten der STARK-Aufspaltung wurde das Dipolmoment bestimmt. Diese Resultate sind in der Tabelle 8 wiedergegeben. Die mit der Zahl der Messpunkte gewogenen Mittelwerte des Dipolmoments betragen für Cyclobutanon $2,98 \pm 0,06$ D und für $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -d⁴-Cyclobutanon $3,01 \pm 0,03$ D. Die beiden gefundenen Werte liegen innerhalb der Streuung, so dass der Unterschied nicht signifikant ist.

Tabelle 7. STARK-Effekt-Koeffizienten $\Delta\nu = (A + BM^2)\mu_a^2 E^2$

Molekel	Übergang	A*)	B*)
Cyclobutanon	$0_{00}-1_{01}$	16,109	—
	$2_{12}-3_{13}$	— 0,2320	2,1556
$\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -d ₄ -Cyclobutanon	$2_{12}-3_{13}$	— 0,2485	2,0214
	$2_{21}-3_{22}$	1,5178	102,5720

*) in Hz · cm²/V² · D².

Tabelle 8. Regressionskoeffizienten und Dipolmomente

Molekel	Übergang	Komponente	Regress.- koeff. Hz · cm ² /V ²	STARK- Koeff. *)	Dipol- moment D
Cyclobutanon	$0_{00}-1_{01}$	0	146,7	16,109	3,018
		± 2	75,292	8,3904	2,996
	$2_{12}-3_{13}$	± 1	15,623	1,9236	2,850
		0	— 2,298	— 0,2320	3,147
$\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -d ₄ -Cyclobutanon	$2_{12}-3_{13}$	± 2	70,625	7,8369	3,002
		± 1	15,756	1,7728	2,981
	$2_{21}-3_{22}$	0	14,555	1,5472	3,067

*) in Hz · cm²/V² · D².

4. Struktur von Cyclobutanon

4.1. *Grundlagen.* Da bei der Bestimmung der Struktur einer Molekel aus den gemessenen Trägheitsmomenten des Vibrationsgrundzustandes die Einflüsse der Nullpunktsschwingungen grössere Fehler als die Messungenauigkeiten verursachen, müssen verschiedene Punkte beachtet werden. Die Rotationskonstanten sind Funktionen der effektiven Atomkoordinaten r_e , und nicht der Gleichgewichtskordinaten r_0 , die nur bei sehr einfachen Molekeln bei Kenntnis aller Normalschwingungen berechnet werden können. Bei einer isotopen Substitution ändern sich jedoch die effektiven Koordinaten von leichten Atomen zum Teil bis zu 0,05 Å, da sich die Normalschwingungen ändern; im Gegensatz dazu bleiben die Gleichgewichtskordinaten bis zu einer hohen Näherung konstant. KRAITCHMAN¹⁸⁾ hatte deshalb vorgeschlagen, aus den Änderungen der Trägheitsmomente bei isotoper Substitution eines Atoms die sogenannten Substitutionskoordinaten r_s dieses Atoms zu bestimmen. Wie COSTAIN¹⁹⁾ später anhand von Beispielen zeigte, sind die Substitutionskoordinaten fast unabhängig ($\pm 0,002$ Å) bei verschiedener isotoper Substitution und kommen zudem sehr nahe an die Gleichgewichtskordinaten heran. Das bedingt

¹⁸⁾ J. KRAITCHMAN, Amer. J. Physics 27, 17 (1953).

¹⁹⁾ C. C. COSTAIN, J. chem. Physics 29, 864 (1958).

jedoch, dass jedes Atom durch ein Isotop ersetzt wird, was oft nicht möglich ist. Sobald man aber die Schwerpunktsbedingung und das Trägheitsmoment selbst für die Berechnung der Struktur verwenden muss, enthalten die damit bestimmten Koordinaten erhebliche systematische Fehler. Bei sehr kleinen Substitutionskoordinaten (0,15 Å) versagt selbst diese Methode, und man ist gezwungen, durch eine weitere Verfeinerung der Methode nach PIERCE²⁰⁾ mehrfach Isotop-substituierte Molekeln zu messen.

4.2. *Symmetrie von Cyclobutanon.* Zuerst musste abgeklärt werden, ob Cyclobutanon die Symmetrie C_s , C_2 oder C_{2v} besitzt, da nur auf Grund dieser Kenntnis die Zahl der Parameter, die die Struktur festlegen, bestimmt werden konnte. Es zeigte sich, dass die STARK-Aufspaltung des Übergangs $2_{12}-3_{13}$ von Cyclobutanon einen wichtigen Anhaltspunkt bei der Klärung dieser Frage ergeben musste. Falls die Symmetrie C_s vorliegen würde, gäbe es eine Komponente des Dipolmoments sowohl in der Richtung des kleinsten wie in der Richtung des grössten Trägheitsmoments. Aus den Linienintensitäten und den Übergangsfrequenzen wurden die folgenden Koeffizienten für die STARK-Aufspaltung berechnet:

$$\Delta\nu = [(-0,2320 + 2,1556 M^2) \mu_a^2 + (-9,2778 - 0,1924 M^2) \mu_c^2] E^2$$

Wie man sieht, ist der STARK-Effekt der Komponente $M = 0$ sehr empfindlich auf einen allfälligen Beitrag von μ_c , während bei den anderen Komponenten der Einfluss um eine Grössenordnung kleiner ist. Es musste daher nur geprüft werden, ob das Dipolmoment, das aus der Komponente $M = 0$ bestimmt wurde, signifikant grösser war, als das, das aus den übrigen Komponenten bestimmt wurde. Aus der Tabelle 8 ist ersichtlich, dass das Dipolmoment dieser Komponente wohl grösser ist als die übrigen, dass der Unterschied aber eine Sicherheitsschwelle von 95% nicht erreicht und wohl zufällig grösser sein dürfte. Somit ist die Symmetrie C_s sehr unwahrscheinlich. In anderer Form ausgedrückt, bedeutet dieses Resultat, dass der Kohlenstoffring eben ist. Als obere Schranke der Abweichung der Planarität kann ein Abstand des β -Kohlenstoffatoms von der Ebene der übrigen Kohlenstoffatome von 0,09 Å abgeschätzt werden. Andererseits sind auf Grund der Betrachtung des Inertialdefekts $\Delta = I_a + I_b - I_c - 12 m_H \cdot c_H^2$ die Symmetrien C_s und C_2 auszuschliessen, da sie zu unplausiblen Werten für die Wasserstoff-Koordinaten führen würden. Für den Inertialdefekt von Cyclobutanon wurde $-0,112 \text{ amu} \cdot \text{Å}^2$ gefunden, was im Einklang mit den bis heute bekannten Werten von planaren viergliedrigen Ringen steht¹³⁾. Die gefundene Symmetrie C_{2v} bedingt ein ebenes Ringgerüst. Die Planarität ist in dem Sinne zu verstehen, dass der Vibrationsgrundzustand über einer allfälligen zentralen Barriere der Potentialfunktion der Ringdeformationsschwingung liegt. Da die Amplitude dieser Nullpunktsschwingung grosse Beträge erreicht, sind kleine stabile Abweichungen von der Planarität sehr unwahrscheinlich. Dieselbe Symmetrie wurde auch bei der Analyse der Normalschwingungen im Infrarot- und RAMAN-Spektrum vermutet²⁾. Es gibt daher neun unabhängige Parameter für die Struktur von Cyclobutanon.

4.3. *Substitutionskoordinaten.* In allen vier gemessenen isotopen Molekeln wurde die Symmetrie durch die Substitution nicht geändert, da jeweils ein ganzer Satz

²⁰⁾ I. PIERCE, J. mol. Spectroscopy 3, 575 (1959); L. PIERCE & L. C. KRISHER, J. chem. Physics 32, 1619 (1960).

äquivalenter Atome substituiert wurde. Als Trägheitsprodukte sind die folgenden Grössen definiert:

$$P_a = 1/2 (I_b + I_c - I_a) \quad (a, b, c \text{ zyklisch vertauschbar}) \quad (1)$$

Die Differenzen zwischen den entsprechenden Trägheitsprodukten des Cyclobutanons P_i und einer isotop-substituierten Molekel P_i' führen auf einfache Funktionen der Substitutionskoordinaten (a_s, b_s, c_s) des substituierten Satzes äquivalenter Atome.

$$P_a' - P_a = [M \cdot \Delta m / (M + \Delta m)] a_s^2 \quad (2)$$

$$P_b' - P_b = \Delta m \cdot b_s^2 \quad (3)$$

$$P_c' - P_c = \Delta m \cdot c_s^2 \quad (4)$$

Dabei bedeutet M das Molekulargewicht von Cyclobutanon und Δm die totale Massenänderung bei der isotopen Substitution. Die Resultate für diese Substitutionskoordinaten sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9. r_s -Koordinaten

Atom	a_s Å	b_s Å	c_s Å
H $_{\alpha}$	$-0,326 \pm 0,026$	$1,675 \pm 0,005$	$0,923 \pm 0,009$
H $_{\beta}$	$-2,184 \pm 0,008$	0*)	$0,908 \pm 0,019$
C1	0,595	0*)	0*)

*) aus Symmetriegründen.

4.4. Struktur von Cyclobutanon. Mit den vier gemessenen isotopen Cyclobutanon-Molekeln konnten sechs Substitutionskoordinaten bestimmt werden. Da man zur Berechnung der Substitutionskoordinaten die Schwerpunktsbedingung nicht verwenden darf, sind noch weitere vier unbekannt, wovon drei in der Richtung des kleinsten Trägheitsmoments. Bei Benutzung von Schwerpunktsbedingung und Trägheitsprodukten können noch drei Koordinaten berechnet werden, die aber die Genauigkeit der Substitutionskoordinaten nicht erreichen. Eine Koordinate auf der Achse des kleinsten Trägheitsmoments liess sich mit den vorhandenen Isotop-substituierten Molekeln nicht bestimmen, so dass man gezwungen war, eine Annahme für einen Parameter zu treffen. Es erwies sich als günstig, die Bindungslänge der α -Wasserstoffatome willkürlich festzulegen. Dieser Willkür sind jedoch enge Schran-

Tabelle 10. Koordinaten bei Wahl eines C-H-Abstand von 1,110 Å

Atom	a Å	b Å	c Å
O	1,796	0*)	0*)
C $_{\alpha}$	$-0,468$	1,075	0*)
C $_{\beta}$	$-1,582$	0*)	0*)

*) aus Symmetriegründen.

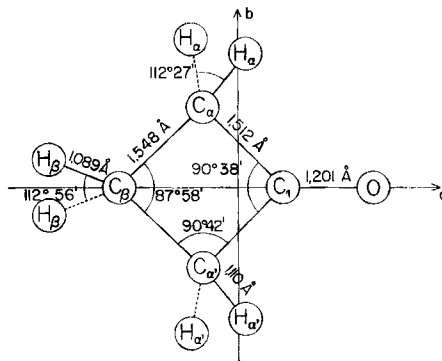
ken gesetzt, wenn man nicht zu wenig plausiblen Werten für die übrigen Parameter gelangen will. In Tabelle 10 sind die Koordinaten für diejenige Bindungslänge der α -Wasserstoffatome aufgeführt, die den genannten Forderungen am besten gerecht wurde. Aus allen Koordinaten wurden die Bindungslängen und -winkel berechnet und in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11. *Struktur von Cyclobutanon*

d (C1-O)	1,201 Å	\angle (H_α -C $_\alpha$ -H $_\alpha$)	112° 27'
d (C1-C $_\alpha$)	1,512 Å	\angle (H_β -C $_\beta$ -H $_\beta$)	112° 56'
d (C $_\alpha$ -C $_\beta$)	1,548 Å	\angle (C $_\alpha$ -C1-C $_{\alpha'}$)	90° 38'
d (C $_\alpha$ -H $_\alpha$)	1,110 Å*)	\angle (C1-C $_\alpha$ -C $_\beta$)	90° 42'
d (C $_\beta$ -H $_\beta$)	1,089 Å	\angle (C $_\alpha$ -C $_\beta$ -C $_{\alpha'}$)	87° 58'
		δ	12° 42'

*) Annahme.

Besonders bemerkenswert ist es, dass die Ebene, die durch die beiden α -Wasserstoffatome und das α -Kohlenstoffatom bestimmt wird, mit der Winkelhalbierenden des α -Kohlenstoff-Ringwinkels den Winkel δ einschliesst und gegen die Ketogruppe gewandt ist. Der gefundene Wert dieses Winkels ist sehr ungenau, doch ist die endliche Abweichung von der lokalen Symmetrie C_{2v} als solche gesichert. Die Bindungslänge der CO-Bindung ist kürzer als in Molekeln mit offener Kette. Infolge der durch die Ringspannung verkleinerten Kohlenstoffwinkel sind die Winkel zwischen den Wasserstoffatomen grösser als der Tetraederwinkel, eine Tatsache, die auch bei andern Molekeln beobachtet wurde. Die für Cyclobutanon gefundene Struktur lässt sich sehr gut mit derjenigen von Trimethylenoxid vergleichen¹³).

Fig. 3. *Struktur von Cyclobutanon*

Wir danken der F. HOFFMANN-LAROCHE-STIFTUNG für die grosszügige Unterstützung beim Bau der Mikrowellenspektrographen und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 1248, 1948) für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Herrn Dr. NEU vom Institut für Hochfrequenztechnik, Herrn Dr. GÄUMANN vom Laboratorium für physikalische Chemie für ihre wesentlichen Beiträge zur Konstruktion der Spektrometer sowie den Herren Dr. A. WEHRLI und Dr. R. BÜHLER für ihre Mitwirkung bei einzelnen Messungen.

SUMMARY

The microwave spectra of cyclobutanone and of three isotopically substituted cyclobutanone molecules have been measured and the rotational constants determined. From the observation of the STARK effect it could be concluded that the four-membered carbon ring must be planar. Further it was possible to calculate the structure of cyclobutanone from the moments of inertia, with only one arbitrary assumption. STARK effect measurements yielded a value of 2,98 D for the dipole moment of cyclobutanone.

Laboratorium für physikalische Chemie,
Institut für Hochfrequenztechnik,
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

163. Thermodynamik der Färbevorgänge¹⁾

I. Absorptionsmodelle

Some comments on a recent publication by B. MILIĆEVIĆ and F. KERN bearing the same title

von R. McGreggor

(29. III. 63)

MILIĆEVIĆ & KERN²⁾ have recently presented a general discussion of the thermodynamics of dyeing with particular reference to disperse dyeing. This represents a most welcome attempt to apply a rigorous approach to this problem, and in addition embodies some interesting, new ideas. I feel that the following comments on this work might however provoke a useful discussion in which some of the more interesting aspects of MILIĆEVIĆ & KERN's paper can be amplified.

(a) *General equations describing dyeing equilibria.* For equilibrium in the distribution of a dyestuff between dyebath and fibre, the authors have written²⁾

$$a_F^\Phi/a_F^\sigma = \exp\left(\frac{A_F^\circ}{RT}\right) \quad (1)$$

which can conveniently be related to the absolute activities λ_F° for the reference states employed by writing

$$a_F^\Phi/a_F^\sigma = \exp\left(\frac{A_F^\circ}{RT}\right) = \frac{(\lambda_F^\circ)^\sigma}{(\lambda_F^\circ)^\Phi} \quad (2)$$

so that A_F° is determined by the reference state employed in defining the relative activity a_F of the dye in each phase.

Now in the absence of any explicit statement to the contrary, it is implicit in equations²⁾ (16) and (23) that λ_F° refers to the same quantity. By normal convention, λ_F° in equation (16) would refer to a property of the pure solute because here a perfect solution is under discussion. Also in equation (23) the parameter h can only be

¹⁾ Veröffentlicht laut besonderem Beschluss des Redaktionskomitees.

²⁾ B. MILIĆEVIĆ & F. KERN, *Helv.* 44, 2049 (1961).