

Zur Deutung des Molekülspektrums von Cyclopentan.

Von

H. Tschamler und H. Voetter.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien und dem Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 18. Juni 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Da sich bei den verschiedenen Autoren¹⁻⁵ die Frequenzzuordnungen in wesentlichen Punkten unterscheiden, soll versucht werden, eine Klärung dieses Problems herbeizuführen.

I. Experimentelle Ergebnisse.

A. Die Ramanspektren von Cyclopentan und Cyclodeuteropentan.

In Tabelle I sind der Reihe nach die Ergebnisse der Ramanaufnahmen des C_5H_{10} von K. W. F. Kohlbrausch und R. Seka⁶ (ergänzt von A. W. Reitz⁷), E. J. Rosenbaum und H. F. Jacobson⁸, M. R. Fenske, W. G. Braun, R. V. Wiegand, D. Quiggle, R. H. McCormick und D. H. Rank⁹ und von F. A. Miller und R. G. Inskoop³ angeführt; das Ramanspektrum des C_5D_{10} stammt von letztgenannten Autoren³.

¹ J. G. Aston, S. C. Schumann, H. L. Fink und P. M. Doty, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2029 (1941).

² J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer und R. Spitzer, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2483 (1947).

³ F. A. Miller und R. G. Inskoop, J. chem. Physics **18**, 1519 (1950).

⁴ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I/2, S. 224 und 289, 1951. (Bearbeiter R. Mecke und Mitarbeiter.)

⁵ H. Tschamler und H. Voetter, Mh. Chem. **83**, 302 (1952).

⁶ Ber. deutsch. chem. Ges. **69**, 729 (1936).

⁷ Z. physik. Chem. (B) **33**, 179 (1936); **38**, 381 (1938).

⁸ J. Amer. chem. Soc. **63**, 2841 (1941).

⁹ Anal. Chem. **19**, 700 (1947).

Auffallend und bemerkenswert ist, daß im *Ramanspektrum* des C_5H_{10} zwischen 880 und 290 cm^{-1} , wenn überhaupt, *nur äußerst schwache Frequenzen* gefunden werden konnten.

B. Die Ultrarotspektren von Cyclopentan und Cyclodeuteropentan.

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Frequenzen der Maxima der Absorptionsbanden stammen von *F. A. Miller* und *R. G. Inskeep*³. Dieselben Autoren haben auch Messungen für *gasförmiges* C_5H_{10} und C_5D_{10} durchgeführt; die Ergebnisse können jedoch nur beschränkt zu einer Diskussion herangezogen werden, weil erstens im wesentlichen nur eine 100-cm-Gaszelle mit 220 mm Dampfdruck von C_5H_{10} oder C_5D_{10} verwendet und zweitens auf eine präzise Bestimmung der Struktur der einzelnen Absorptionsbanden kein übermäßig großer Wert gelegt wurde.

Tabelle 2. Die Ultrarotspektren (3000 bis 400 cm^{-1}) von flüssigem Cyclopentan und Cyclodeuteropentan (C_5D_{10}).

Cyclopentan C_5H_{10} ³		Cyclodeuteropentan C_5D_{10} ³	
cm^{-1}	I	cm^{-1}	I
546	3	438	2
776	0	572	1
817	1	685	1
896	8	738	6
964	3	791	0
1033	1	943	1
1264	1b	997	1
1316	4	1064	6
1456	9	1111	1
2175	1	1155	3
2475	1	2125	10
2560	2	2220	10
2725	1	2283	2
2753	1		
2793	2		
2890	10		
2960	10		

II. Allgemeines.

Von grundsätzlicher Bedeutung ist, ob *Cyclopentan* einen *ebenen* bzw. *fast ebenen* (Symmetrie D_{5h} bzw. Pseudosymmetrie D_{5h}) oder einen *nicht ebenen* Ring (Symmetrie C_2) besitzt. Für einen *ebenen* oder zumindest *fast ebenen* Ring sprechen folgende Tatsachen: 1. *Elektronenbeugungsversuche* zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Annahme

eines ebenen Ringes¹⁰, 2. der C—C—C-Winkel in einem ebenen regelmäßigen Fünfeck ist gegenüber dem normalen C—C—C-Winkel der n-Paraffine um nur 1° 25' verändert, demnach der ebene Fünfeck praktisch *spannungsfrei*, und 3. im *Ramanspektrum* werden unterhalb 1400 cm⁻¹ nur 6 bis 8 Linien (davon *eine einzige* polarisiert) gefunden (siehe Tabelle 1), durchaus im Einklang mit der Erwartung unter Annahme der Symmetrie D_{5h} (vgl. Tabelle 3).

In diesem Sinne dürften alle Frequenzzuordnungen, die einen *nicht ebenen* Ring der Symmetrie C₂ annehmen^{2, 3}, vor allem wegen ihrer Diskrepanz mit den experimentellen Ergebnissen des *Ramaneffektes* (bei Symmetrie C₂ sollten unterhalb 1400 cm⁻¹ 24 Linien, davon 12 polarisiert, gefunden werden) auszuschließen sein.

Tabelle 3. Einordnung der Normalschwingungen des Cyclopentans nach Symmetrie D_{5h}.

Rassen (Auswahl)	C—C—C-Gerüst		H—C—H- Dehnung		H—C—H- Knick.	H—C—C-Knick.		
	i. d. Ebene		a. d. Ebene			wagging	twisting	rocking
	Dehnung	Knick.	Knick.	antisym.	sym.			
$\nu A_1''$	ν_1				ν_2	ν_3		
$\nu A_1''$							ν_4	
$\nu A_2''$						ν_5		
$\nu A_2''$				ν_6				ν_7
$\nu E_1'$	$\nu_{8, 9}$				$\nu_{10, 11}$	$\nu_{12, 13}$	$\nu_{14, 15}$	
$\nu E_1'$				$\nu_{16, 17}$				$\nu_{18, 19}$
$\nu E_2''$	$\nu_{22, 23}$	$\nu_{24, 25}$			$\nu_{26, 27}$	$\nu_{28, 29}$	$\nu_{30, 31}$	$\nu_{20, 21}$
$\nu E_2''$			$\nu_{32, 33}$	$\nu_{34, 35}$			$\nu_{36, 37}$	$\nu_{38, 39}$

Tabelle 3 bringt die Einordnung der im allgemeinen Falle möglichen 39 Normalschwingungen (kurz: NS) des 15atomigen Moleküls *Cyclopentan* in die verschiedenen Rassen der Symmetrie D_{5h}. In diesem Falle sind erstens die NS der Rassen E₁', E₂', E₁'' und E₂'' zweifach entartet, zweitens die NS der Rassen A₁'', A₂' und E₂'' weder *Raman*- noch ultrarotaktiv und drittens gilt für die NS der Rassen A₁', A₂'', E₁', E₁'' und E₂' das Alternativverbot.

Als *allgemeine* Richtlinie für eine Frequenzzuordnung beim *Cyclopentan* sind einerseits in Analogie zum *Cyclopropan*¹¹ bzw. *Cyclobutan*¹²

¹⁰ R. Wierl, Ann. Physik 8, 521 (1931); 13, 453 (1932). — L. Pauling und L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. 59, 1223 (1937).

¹¹ J. W. Linnett, J. chem. Physics 6, 692 (1938). — G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, S. 352. 1949.

¹² T. P. Wilson, J. chem. Physics 11, 369 (1943). — H. Pajenkamp, Z. Elektrochem. 52, 104 (1948).

und andererseits zu den *n-Paraffinen*¹³ die C—H-Dehnfrequenzen im Spektralbereich zwischen 3000 und 2800 cm⁻¹, die H—C—H-Knickschwingungen zwischen 1500 und 1400 cm⁻¹, die H—C—C-Knickschwingungen zwischen 1350 und 800 cm⁻¹ und die NS des Kohlenstoffgerüsts zwischen 1200 und 400 cm⁻¹ zu erwarten.

Die verschiedenen bisher erschienenen *speziellen* Frequenzzuordnungen^{1, 3, 4, 5} der NS im (sich überschneidenden) Spektralbereich zwischen 1350 und 400 cm⁻¹ basieren im wesentlichen auf der Intensität der *Raman*- und Ultrarot-Frequenzen, auf dem Depolarisationsgrad der *Raman*linien und auf Analogieschlüssen zu Modellsubstanzen. Wir können einen Schritt weitergehen. Da von uns die Gleichungen für die Berechnung der *Gerüst*frequenzen des ebenen regulären Modells aus Kraftkonstanten und Wechselwirkungsgrößen aufgestellt wurden¹⁴, soll zunächst für die *Gerüsts*schwingungen diejenige Frequenzzuordnung als die wahrscheinlichste angesehen werden, die aus den vier Frequenzen die vernünftigsten Werte für die Kraftkonstanten und Wechselwirkungsgrößen liefert. Für die *C—H-Frequenzen* soll diejenige Frequenzzuordnung als zutreffend angesehen werden, die bei einem Vergleich C₅H₁₀/C₅D₁₀ einerseits die *E. Teller-O. Redlichsche* Produktregel am besten erfüllt und andererseits den beobachteten Intensitäten analoger Frequenzen möglichst gut entspricht.

III. Spezieller Teil.

A. Die C—C—C-Gerüstfrequenzen.

Soweit uns bekannt ist, sind bisher fünf Frequenzzuordnungen versucht worden, die in den Spalten (1) bis (5) der Tabelle 4 zusammengestellt sind.

Von den vier zu erwartenden NS ν_1 , $\nu_{8,9}$, $\nu_{22,23}$ und $\nu_{24,25}$ ist nur die vollsymmetrische Pulsationsschwingung ν_1 bei 886 cm⁻¹ bisher völlig sichergestellt.

Tabelle 4. Frequenzzuordnungen für das Kohlenstoffgerüst des Cyclopentans nach der Symmetrie D_{5h}.

NS	Rasse (Auswahl)	<i>G. Aston</i> ¹	<i>F. A. Müller</i> ³	<i>R. Mecke</i> ⁴		<i>H. Tschamler</i> ⁵	I	II	III
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)			
$\nu_{24,25}$	dpE ₂ '	967	283	285	?	546?	589	283	589
ν_1	pA ₁ '	886	886	886	886	886	886	886	886
$\nu_{8,9}$	E ₁ ' ^a	1050	545	1167	880	1030	1030	896	896
$\nu_{22,23}$	dpE ₂ '	1216	1030	1216	1283	1207	1207	1030	1030

¹³ R. S. Rasmussen, J. chem. Physics **16**, 712 (1948).

¹⁴ H. Voetter und H. Tschamler, Mh. Chem. **83**, 835 (1952).

Im einzelnen erscheinen die Frequenzzuordnungen (1) bis (5) als mit folgenden Mängeln behaftet:

(1) *G. Aston*: 1. Die als C—C—C-Knickschwingung $\nu_{24, 25}$ gedeutete Frequenz 967 cm^{-1} ist *höher* als die vollsymmetrische Pulsationsschwingung ν_1 , während normalerweise die vollsym. Pulsationsschwingung stets die *niederste aller C—C—C-Dehnfrequenzen* ist und die C—C—C-Knickschwingungen bei noch wesentlich niedrigeren Frequenzen liegen.

2. Die Frequenz 1050 cm^{-1} (bei den anderen Autoren 1030 cm^{-1}) wird der C—C—C-Dehnfrequenz $\nu_{8, 9}$ zugeordnet, findet sich aber im Ultrarotspektrum des *flüssigen* Cyclopentans mit nur *sehr geringer* Intensität und *fehlt* im Ultrarotspektrum des *gasförmigen* Cyclopentans (trotz Verwendung einer Gaszelle von 100 cm Länge und einem Dampfdruck von 220 mm des C_5H_{10}) *völlig*³. Da dieselbe Frequenz im *Ramanspektrum* mittelstark auftritt und ohne Zweifel eine *Raman-aktive NS* darstellt, ist ihr Erscheinen im Ultrarotspektrum des *flüssigen* Cyclopentans wohl nur als ein Durchbruch der Auswahlregel im flüssigen Zustand anzusehen. Derselbe Effekt tritt auch bei C_5D_{10} auf; die schwach ultrarot-aktive Frequenz 947 cm^{-1} im *flüssigen* C_5D_{10} ist im Ultrarotspektrum des *gasförmigen* C_5D_{10} ebenfalls nicht vorhanden³. Da, wie später gezeigt wird, die der Raman-aktiven Frequenz 1030 cm^{-1} des C_5H_{10} entsprechende Linie im C_5D_{10} bei 937 cm^{-1} liegt, kommt die Frequenz 947 cm^{-1} im Ultrarotspektrum des flüssigen C_5D_{10} ebenfalls nur durch die Aufhebung des Auswahlverbotes im flüssigen Zustand zustande.

3. 1216 cm^{-1} als Dehnfrequenz $\nu_{22, 23}$ erscheint für eine *C—C-Ein-fachbindung* als verhältnismäßig hoch.

(2) *F. A. Miller* und *R. G. Inskeep*:

1. Mangels eindeutig feststellbarer Ramanfrequenzen zwischen 800 und 300 cm^{-1} wird 283 cm^{-1} als $\nu_{24, 25}$ angenommen. Diese äußerst niedere Lage einer „C—C—C-Knickschwingung in der Gerüstebene“, die normalerweise im Spektralbereich zwischen 600 und 400 cm^{-1} liegt, ist nicht zu begründen.

2. Die Frequenz 545 cm^{-1} als C—C—C-Dehnfrequenz $\nu_{8, 9}$ anzunehmen, steht im Widerspruch mit der allgemeingültigen Erfahrung, daß ν_1 stets die *niederste* aller auftretenden Dehnfrequenzen ist.

(3) *Landolt-Börnstein*, I. c. S. 224:

1. Für $\nu_{24, 25}$ gilt dasselbe wie bei *F. A. Miller*, Punkt 1.

2. Die Zuordnung der Frequenz 1167 cm^{-1} zu $\nu_{8, 9}$ läßt sich nicht überprüfen, da bei den neuesten Ultrarotmessungen keine Bande mit dieser Frequenz gefunden wird; außerdem gilt dasselbe wie bei *G. Aston*, Punkt 3.

3. Für $\nu_{22, 23}$ gilt dasselbe wie bei *G. Aston*, Punkt 3.

(4) *Landolt-Börnstein*, I. c. S. 289:

1. 1283 cm^{-1} wäre als $\nu_{22, 23}$ noch höher als bei *G. Aston* und bei der vorhergehenden Frequenzzuordnung und demnach noch unwahrscheinlicher.

(5) *H. Tschamler* und *H. Voetter*:

1. $\nu_{24, 25}$ sollte *Raman*-aktiv sein, 546 cm^{-1} ist jedoch ultrarotaktiv; eine Erklärung für diese Abweichung von den Auswahlregeln kann nicht gegeben werden.

2. Für $\nu_{8, 9}$ gilt dasselbe wie für *G. Aston*, Punkt 2.

3. Für $\nu_{22, 23}$ gilt dasselbe wie für *G. Aston*, Punkt 3.

Es ist daher *keine einzige* der vorliegenden Frequenzzuordnungen weitgehend befriedigend. Um nun die angeführten Mängel zu beseitigen, wurden drei neue, nämlich die in Tabelle 4 mit I, II und III angeführte Frequenzzuordnungen versucht. Frequenzzuordnung I verwendet für $\nu_{24, 25}$ die äußerst schwache *Raman*linie 589 cm^{-1} und ist sonst identisch mit der Zuordnung der Spalte (5) in Tabelle 4. Frequenzzuordnung II verwendet für $\nu_{8, 9}$ die stark ultrarotaktive Bande 896 cm^{-1} und ist sonst identisch mit der Zuordnung der Spalte (2) in Tabelle 4. Frequenzzuordnung III schließlich verwendet 589 cm^{-1} für $\nu_{24, 25}$ und ist sonst identisch mit Zuordnung II.

Diese Zuordnungen sollen nun auf ihre Wahrscheinlichkeit geprüft werden. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß man für *Cyclopentan* als ein regelmäßiges ebenes Fünfmasspunktsystem mit Hilfe eines entsprechenden Potentialansatzes die vier Gerüstfrequenzen aus der Valenzkraftkonstante k_1 , der Valenzwinkelkraftkonstante k_2 , der Wechselwirkung benachbarter Valenzen (k_{11}), benachbarter Winkel (k_{22}) und benachbarter Valenzen und Winkel (k_{12}) berechnen kann¹⁴. Es können nun aus den verschiedenen Frequenzzuordnungen (Tabelle 4) die Kraftkonstanten berechnet und durch Vergleich der erhaltenen Werte mit den von anderen ähnlichen Modellsubstanzen her bekannten Kraftkonstanten Rückschlüsse auf die wahrscheinlichste Frequenzzuordnung gezogen werden. Da vier eingesetzten Frequenzen fünf daraus zu berechnende Kraftkonstanten gegenüberstehen, kann zu jedem Wertequadrupel der Frequenzen eine einparametrische Mannigfaltigkeit von Kraftkonstanten gefunden werden. Die Valenzkraftkonstante k_1 besitzt bei gesättigten Kohlenwasserstoffen nur Werte zwischen $3,5$ und $4,6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^{15}$, so daß man, wenn für k_1 Werte zwischen diesen Grenzen in die Frequenzgleichungen eingesetzt werden, die Kraftkonstanten k_2 , k_{11} , k_{22} bzw. k_{12} berechnen kann. Da ferner bei gesättigten Kohlenwasserstoffen die k_2 -Werte stets zwischen $0,6$ und $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ dyn} \cdot \text{cm}$ liegen¹⁵ und die Wechselwirkungsgrößen k_{11} , k_{22} bzw. k_{12} zahlenmäßig gegenüber k_1 und k_2 klein sein sollen, wobei positives und negatives Vorzeichen möglich ist (Verstärkung oder Schwächung der Hauptvalenzkräfte), ist von den ver-

¹⁵ *L. G. Bonner*, J. chem. Physics **15**, 293 (1947). — *Ch. O. Ahonen*, ibid. **14**, 625 (1946). — *D. A. Ramsay* und *G. B. B. M. Sutherland*, Proc. Roy. Soc. London (A) **190**, 245 (1947). — *P. Torkington*, J. chem. Physics **18**, 768 (1950).

schiedenen Frequenzzuordnungen diejenige als die wahrscheinlichste anzunehmen, welche die mit der Erfahrung am besten übereinstimmenden k_2 -, k_{11} -, k_{22} - und k_{12} -Werte liefert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt, wobei nur diejenigen der verwendeten k_1 -Werte angeführt sind, mit denen sich solche Werte der anderen Kraftkonstanten ergeben, deren Größen den Erwartungswerten am besten entsprechen.

Tabelle 5. Die aus den verschiedenen Frequenzzuordnungen berechneten Werte der Kraftkonstanten.

Frequenzzuordnung	k_1 10 ⁵ dyn/cm	k_2 10 ⁻¹¹ dyn. cm	k_{11} 10 ⁵ dyn/cm	k_{12} 10 ⁻³ dyn	k_{22} 10 ⁻¹¹ dyn. cm
<i>G. Aston</i> (1)	4,30	7,05	0,20	1,75	2,25
	4,50	5,91	0,10	1,46	1,78
<i>F. A. Miller</i> und <i>R. G. Inskeep</i> (2)	3,80	— 1,44	0,45	0,62	— 1,07
	4,00	1,82	0,35	1,72	0,78
<i>Landolt-Börnstein</i> (3)	4,50	0,37	0,10	— 0,58	0,05
	4,60	0,90	0,05	— 0,37	0,40
<i>H. Tschamler</i> und <i>H. Voetter</i> (5)	4,50	0,15	0,10	— 0,15	— 0,45
	4,60	0,61	0,05	0,04	— 0,14
I	4,50	0,49	0,10	— 0,05	— 0,34
	4,60	0,92	0,05	0,13	— 0,05
II	4,00	— 0,60	0,35	0	— 0,51
	4,20	1,15	0,25	0,56	0,42
III	4,00	1,00	0,35	0,46	0
	4,20	2,23	0,25	0,84	0,65
n-Paraffine; Cyclohexan	3,5—4,6	0,6—1,2			

Die *G. Aston*sche Frequenzzuordnung (1) liefert wesentlich zu hohe k_2 , k_{12} - und k_{22} -Werte.

Die *F. A. Miller*sche Frequenzzuordnung (2) ergibt vor allem viel zu große k_{12} -Werte.

Die von *Mecke* im *Landolt-Börnstein* vorgenommene Frequenzzuordnung (3) zeitigt nur für den höchsten zulässigen k_1 -Wert von $4,6 \cdot 10^5$ dyn/cm auch für die anderen Kraftkonstanten befriedigende Ergebnisse.

Die Frequenzzuordnung (5) von *H. Tschamler* und *H. Voetter* liefert auch nur für $k_1 \simeq 4,6 \cdot 10^5$ dyn/cm mit der Erwartung übereinstimmende Werte; der k_2 -Wert liegt dabei an seiner unteren Grenze.

Ebenso liefert Frequenzzuordnung I nur für $k_1 = 4,6 \cdot 10^5$ dyn/cm größenordnungsmäßig richtige Werte für die übrigen Kraftkonstanten.

Frequenzzuordnung II ergibt hohe k_{12} - und k_{22} -Werte.

Frequenzzuordnung III zeigt für $k_1 \simeq 3,95 \cdot 10^5$ dyn/cm das weitaus befriedigendste Ergebnis für die anderen Kraftkonstanten.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß für das ebene (oder fast ebene) reguläre Modell des *Cyclopentans* die Frequenzzuordnung III die wahrscheinlichste ist, daß aber auch die Frequenzzuordnungen (3) aus *Landolt-Börnstein*, (5) von H. Tschamler und H. Voetter und Frequenzzuordnung I möglich sind.

Berücksichtigt man dazu die vorher besprochenen Mängel der einzelnen Zuordnungen bezüglich Auswahl und Frequenzlage, so ist ohne Zweifel die Frequenzzuordnung III allen anderen überlegen.

Ihre Konsequenzen für *Cyclodeuteropentan* C_5D_{10} sind folgende: Die vollsymmetrische Pulsationsschwingung (*Raman*-aktiv, polarisiert) ν_1 liegt bei 802 cm^{-1} (Tabelle 1), die ultrarotaktive NS $\nu_{8,9}$ bei 738 cm^{-1} (Tabelle 2) und $\nu_{22,23}$, die *Raman*-aktive, depolarisierte NS bei 937 cm^{-1} (Tabelle 1). Diese Zuordnung erscheint im Lichte des Intensitätsvergleiches und der guten Erfüllung der Produktregel (siehe Tabelle 6) eindeutig.

Die für *Cyclopentan* als $\nu_{24,25}$ angenommene Frequenz 589 cm^{-1} sollte in Erfüllung der Produktregel (vgl. Tabelle 6) für C_5D_{10} bei $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ liegen, wurde im *Ramanspektrum* von C_5D_{10} (Tabelle 1) jedoch nicht gefunden. Ob diese Frequenz im C_5D_{10} tatsächlich fehlt oder ob sie nur wegen ihrer zu erwartenden sehr geringen Intensität (589 cm^{-1} beim C_5H_{10} besitzt ja die Intensität 00) übersehen wurde, könnte nur eine präzise Neuvermessung dieses Spektralbereiches im *Ramanspektrum* ergeben. Daß diese „C—C—C-Knickschwingung in der Gerüstebene“ $\nu_{24,25}$ um 600 cm^{-1} zu erwarten ist, wird übrigens durch das Vorliegen dieser Frequenz in diesem Spektralbereich bei den anderen gesättigten Fünferingen⁵ (vgl. Abb. 1) und den Cyclopentyl-derivaten¹⁶ sehr bekräftigt.

Die im *Ramanspektrum* des C_5H_{10} gefundenen Linien 283 cm^{-1} (bei C_5D_{10} : 270 cm^{-1}) und 207 cm^{-1} möchten wir ν_{32} und ν_{33} zuordnen, wobei auch diese Frequenzlagen für die „C—C—C-Knickschwingungen aus der Gerüstebene“ durchaus in Übereinstimmung mit denen bei vier anderen gesättigten Fünferingen stehen (vgl. Abb. 1). Da bei streng gültiger Symmetrie D_{5h} $\nu_{32,33}$ *Raman*-verboten und ultrarotinaktiv ist, weist das Auftreten der beiden Frequenzen auf ein *nicht völlig ebenes* Kohlenstoffgerüst im C_5H_{10} hin (Pseudosymmetrie D_{5h}).

¹⁶ K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz und W. Stockmair, Z. physik. Chem. (B) **32**, 229 (1936).

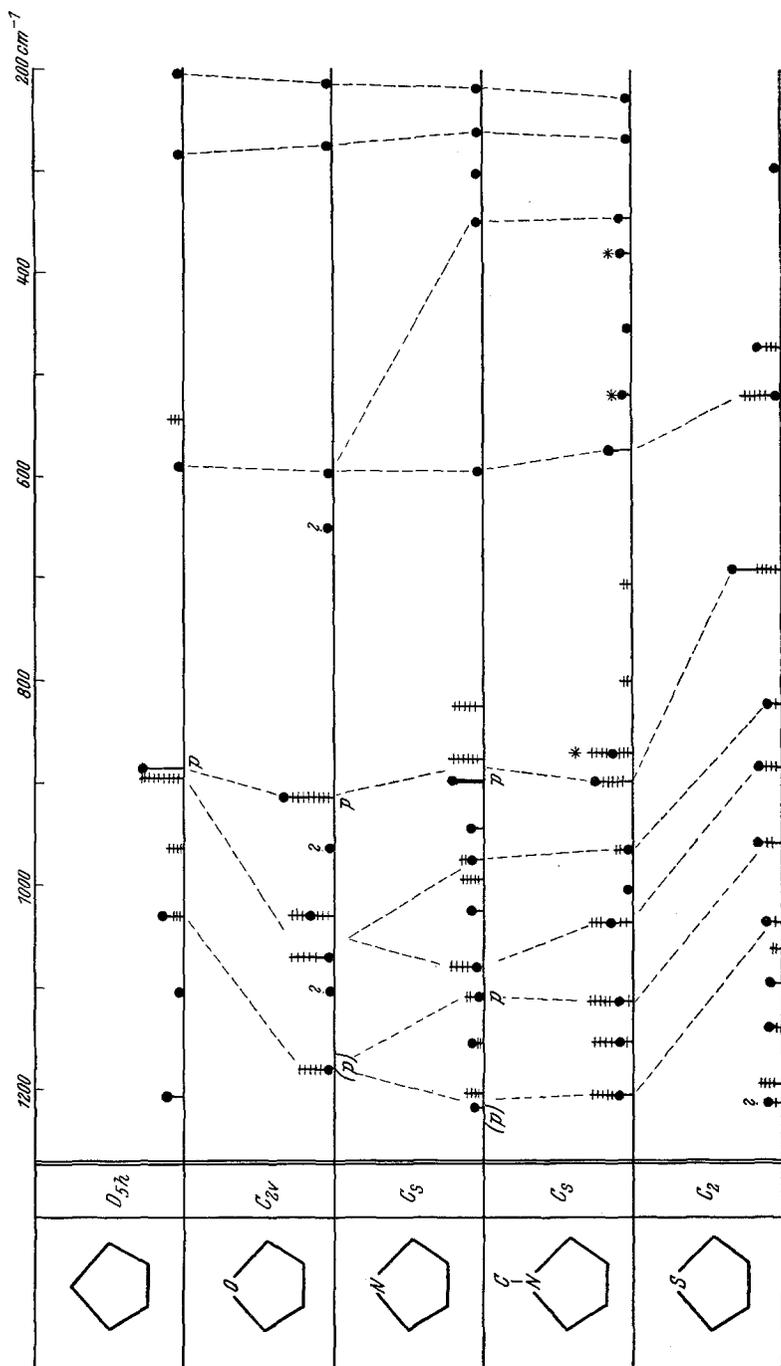


Abb. 1. Die Gerüstfrequenzen bei den gesättigten Fünferingen. (Die mit einem Stern versehenen Frequenzen beim N-Methylpyrrolidin sind auf Gerüstfrequenzen, hervorgerufen durch das CH_3 -Gruppe, zurückzuführen.)

B. Die H—C—H- und H—C—C-Frequenzen.

1. Die H—C—H-Dehnfrequenzen.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, sind im Ultrarotspektrum *zwei* und im Ramanspektrum *drei* Frequenzen (davon *eine* polarisiert) im Spektralbereich von 3000 bis 2800 cm^{-1} zu erwarten.

Hiernach und mit Rücksicht auf die Bandenformen beim gasförmigen C_5H_{10} ³ werden die beiden im Ultrarotspektrum des flüssigen C_5H_{10} gefundenen Frequenzen 2960 und 2890 cm^{-1} den NS ν_6 bzw. $\nu_{10,11}$ zugeordnet. Die entsprechenden ultrarotaktiven NS im C_5D_{10} liegen völlig eindeutig bei 2220 und 2125 cm^{-1} .

Im Ramanspektrum des Cyclopentans ist offensichtlich durch *Fermi*-Resonanz mit $1453 \times 2 = 2906 \text{ cm}^{-1}$ eine Aufspaltung von ν_2 in die beiden stark polarisierten und gleich intensiven Linien 2944 und 2868 cm^{-1} eingetreten, so daß die tatsächliche Frequenzlage für ν_2 bei 2906 cm^{-1} anzunehmen ist. Bestärkt wird diese Annahme durch das gleichartige Verhalten bei C_5D_{10} , wo ebenfalls durch *Fermi*-Resonanz mit der zur Frequenz 1453 cm^{-1} bei C_5H_{10} analogen Linie $1064 \times 2 = 2128 \text{ cm}^{-1}$ eine Aufspaltung von ν_2 in die beiden stark polarisierten und gleich intensiven Linien 2151 und 2108 cm^{-1} anzunehmen ist (ν_2 liegt dann für C_5D_{10} bei 2121 cm^{-1}).

$\nu_{16,17}$ bzw. $\nu_{26,27}$ sind dann beim *Cyclopentan* den beiden Frequenzen 2966 und 2904 cm^{-1} , beim C_5D_{10} den Frequenzen 2214 und 2130 cm^{-1} zuzuordnen.

2. Die H—C—H-Knickschwingungen.

Nach Tabelle 3 sind im Ultrarotspektrum *eine* und im Ramanspektrum *zwei* Frequenzen (davon *eine* polarisiert) im Spektralbereich zwischen 1500 und 1400 cm^{-1} zu erwarten.

Im Ultrarotspektrum des *Cyclopentans* wird tatsächlich nur eine Frequenz bei 1456 cm^{-1} gefunden und ist daher eindeutig der NS $\nu_{12,13}$ zuzuordnen. Im C_5D_{10} könnte jedoch von vornherein hierfür die entsprechende Frequenz bei 1155 oder 1064 cm^{-1} angenommen werden. Für 1064 cm^{-1} als $\nu_{12,13}$ sprechen folgende triftige Gründe: 1. die wesentlich ähnlichere *Intensität* von 1064 cm^{-1} bei C_5D_{10} mit der Frequenz 1456 cm^{-1} bei C_5H_{10} und 2. die übereinstimmenden *Bandenformen* im Ultrarotspektrum des gasförmigen C_5H_{10} und C_5D_{10} ³.

Im Ramanspektrum des *Cyclopentans* werden bei 1487 und 1453 cm^{-1} wohl zwei Linien gefunden, es sind aber beide Frequenzen depolarisiert. Da die symmetrische H—C—H-Knickschwingung als stark polarisierte *Ramanlinie* erfahrungsgemäß eine der leichtest zu identifizierenden NS ist, ferner die Frequenz 1487 cm^{-1} mit nur geringer Intensität auftritt, nehmen wir für ν_3 und $\nu_{28,29}$ *dieselbe* Frequenzlage bei 1453 cm^{-1} an, was den hohen Depolarisationsgrad dieser Frequenz bedingen würde;

1487 cm^{-1} wäre hiernach ein Kombinationston. Bekräftigt wird diese Annahme offenbar auch dadurch, daß 1. beim C_5D_{10} zwischen oder oberhalb der beiden Frequenzen 1124 und 1064 cm^{-1} , deren eine ohne Zweifel der Frequenz 1453 cm^{-1} beim C_5H_{10} entsprechen muß, keine schwache Linie gefunden wird und daß 2. die Kombinationsschwingung aus Gerüst-Dehn- und Knickschwingung: $589 + 896 = 1485 \text{ cm}^{-1}$ (aktive Rasse E_2') die geforderte Frequenzlage besitzt. Dafür, daß ν_3 beim C_5D_{10} die Frequenz 1064 cm^{-1} ist, spricht, daß 1. die annähernd gleiche Frequenz im Ultrarotspektrum von C_5D_{10} der Frequenz 1456 cm^{-1} im C_5H_{10} entspricht, 2. daß die *Fermi*-Resonanz der Dehnfrequenz ν_2 offenbar ihre Entstehung von der *gleichen* NS im C_5H_{10} und C_5D_{10} herleitet und daß 3. mit 1064 cm^{-1} — als entsprechender Frequenz für 1453 cm^{-1} im C_5H_{10} — der für die Rasse A_1' zu erwartende Wert der Produktregel mit dieser Zuordnung gut übereinstimmt (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6. Frequenzzuordnung für Cyclopentan und Cyclo-deuteropentan nach der Symmetrie D_{5h} .

Rasse	NS	C_5H_{10}		C_5D_{10}		Produktregel	
		cm^{-1}	I	cm^{-1}	I	$\pi_{\text{theor.}}$	$\pi_{\text{exp.}}$
A_1'	ν_1	886	9	802	9	2,00	2,06
	ν_3	1453	4b	1064	3b		
	ν_2	2906	10	2129	8		
A_2''	ν_7	964	3	685	1	1,87	1,88
	ν_6	2960	10	2220	10		
E_1'	$\nu_{8,9}$	896	8	738	6	2,64	2,58
	$\nu_{14,15}$	1316	4	1155	3		
	$\nu_{12,13}$	1456	9	1064	6		
	$\nu_{10,11}$	2890	10	2125	10		
E_1''	$\nu_{20,21}$	1104	1	778	1	2,44	2,45
	$\nu_{18,19}$	1207	3sb	937	5b		
	$\nu_{16,17}$	2966	9sb	2214	6sb		
E_2'	$\nu_{24,25}$	589	00	(\sim 490)		2,83	(2,83)
	$\nu_{22,23}$	1030	5b	937	5b		
	$\nu_{30,31}$	1283	2b	1124	4b		
	$\nu_{28,29}$	1453	4b	1064	3b		
	$\nu_{26,27}$	2904	4b	2130	2		

3. Die H—C—C-Knickschwingungen.

Nach Tabelle 3 sind zu erwarten: a) von den „wagging“-Frequenzen *eine* im Ultrarotspektrum und *eine* im Ramanspektrum zwischen 1350 und 1200 cm^{-1} , b) von den „twisting“-Frequenzen nur *eine* Linie im Ramanspektrum im Spektralbereich zwischen 1250 und 1100 cm^{-1} und

c) von den „rocking“-Frequenzen *eine* im Ultrarotspektrum und *eine* im Ramanpektrum zwischen 1100 und 800 cm^{-1} .

Es werden daher die beiden Frequenzen 1316 und 964 cm^{-1} im Ultrarotspektrum des *Cyclopentans* den NS $\nu_{14,15}$ bzw. ν_7 zugeordnet. Die entsprechenden Frequenzen im C_5D_{10} sind dann 1155 und 685 cm^{-1} , eine Zuordnung, die 1. die *Intensitäten* der Frequenzen, 2. die für 1316 cm^{-1} bei gasförmigem C_5H_{10} und für 1155 cm^{-1} bei gasförmigem C_5D_{10} gleichen *Bandenformen*³ berücksichtigt und 3. die *Produktregel* für die ultrarot-aktiven Rassen A_2'' und E_1' gut erfüllt (vgl. Tabelle 6).

Den *drei* im Ramanpektrum von C_5H_{10} zu erwartenden H—C—C-Knickschwingungen $\nu_{30,31}$, $\nu_{18,19}$ und $\nu_{20,21}$ sind völlig eindeutig die Frequenzen 1283, 1207 und 1104 cm^{-1} zuzuordnen. Die entsprechenden Ramanlinien im Spektrum von C_5D_{10} liegen bei 1124, 937 und 778 cm^{-1} . Die Zuordnung der beiden letztgenannten Frequenzen wird durch die sehr gute Erfüllung der *Produktregel* der Rasse E_1'' bestätigt (siehe Tabelle 6). Daß die NS $\nu_{30,31}$ mit 1283 cm^{-1} bei C_5H_{10} der Frequenz 1124 cm^{-1} bei C_5D_{10} entspricht, findet offenbar eine Stütze darin, daß auch bei der ultrarotaktiven Rasse E_1' $\nu_{14,15}$ bei C_5D_{10} im Vergleich zu $\nu_{12,13}$ die höhere Frequenz zukommt, ein Ergebnis, das sich nun ebenso für die Raman-aktive Rasse E_2' zwanglos für C_5D_{10} zwischen $\nu_{30,31}$ und $\nu_{28,29}$ ergibt.

C. Oberton- und Kombinationsschwingungen.

Nicht berücksichtigt wurden bei der besprochenen Frequenzzuordnung einerseits die Ramanlinien 1021, 2048 und 2304 cm^{-1} bei C_5D_{10} und ander-

Tabelle 7. Oberton- und Kombinationsschwingungen.

Cyclopentan				Cyclodeuteropentan (C_5D_{10})			
cm^{-1}	I	Zuordnung	akt. Rasse	cm^{-1}	I	Zuordnung	akt. Rasse
Ultrarot				Raman			
546	3	?		1021	1	$2\nu_{24,25} \sim 1020$	A_1'
776	0	—		2048	2	$\nu_{18,19} + \nu_{30,31} = 2061$	A_1', E_2' E_1''
817	1	$\nu_{20,21} - \nu_{32} = 821$	A_2''	2304	2	$2\nu_{14,15} = 2310$	A_1', E_2'
1264	1	—		Ultrarot			
2175	1	$\nu_{8,9} + \nu_{30,31} = 2179$	E_1'	438	2	?	
		$\nu_7 + \nu_{18,19} = 2171$	E_1'	572	1	—	
2475	1	$\nu_{22,23} + \nu_{28,29} = 2483$	E_1'	791	0	$\nu_{28,29} - \nu_{32} = 794$	A_2''
		$\nu_3 + \nu_{22,23} = 2483$	E_1'	997	1	$\nu_{10,11} - \nu_{30,31} = 1001$	E_1'
2560	2	$2\nu_{30,31} = 2566$	E_1'	1111	1	—	
		$\nu_{12,13} + \nu_{20,21} = 2560$	A_2''	2283	2	$\nu_{14,15} + \nu_{30,31} = 2279$	E_1'
2725	1	$\nu_{28,29} + \nu_{30,31} = 2736$	E_1'				
2753	1	$\nu_7 + 2\nu_{8,9} = 2756$	A_2''				
2793	2	$\nu_1 + \nu_{14,15} + \nu_{24,25} = 2791$	E_1'				

seits die Ultrarotfrequenzen 546, 776, 817, 1264, 2175, 2475, 2560, 2725, 2753 und 2793 cm^{-1} bei C_5H_{10} und 438, 572, 791, 997, 1111 und 2283 cm^{-1} bei C_5D_{10} . Es sei bemerkt, daß diese Frequenzen nur sehr geringe Intensität besitzen und daher besonders die Frequenzangaben für die Bandenmaxima mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind. Eine Ausnahme bildet nur die ultrarotaktive Frequenz 546 cm^{-1} bei C_5H_{10} (438 cm^{-1} bei C_5D_{10}), die sich aus den aktiven NS nicht kombinieren läßt und daher aus einer Kombination verbotener NS allein oder verbotener mit erlaubten NS entstanden sein sollte. Eine versuchsweise Deutung der anderen oben angeführten Frequenzen ist in Tabelle 7 zusammengestellt.

D. Die Molwärme von Cyclopentan.

Nimmt man zu den oben diskutierten aktiven NS für die inaktiven NS die Werte $\nu_4 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_5 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{34, 35} \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{36, 37} \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{38, 39} \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ an, so kann man mit Hilfe der statistischen Thermodynamik die Molwärme C_p berechnen³ und mit den experimentell gefundenen Werten von C_p vergleichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. Berechnete (*) und experimentelle C_p -Werte von Cyclopentan für den festen und gasförmigen Zustand.

Molwärmern (cal)				
fest			gasförmig	
56° K	100° K	140° K	353° K	539° K
8,34*	14,32*	21,49*	24,38*	38,92*
8,55	14,40	21,60	24,42	38,63

Somit ergibt sich sowohl für den festen als auch den gasförmigen Zustand eine hinreichende Übereinstimmung in den $C_{p(\text{ber})}$ - und $C_{p(\text{exp})}$ -Werten.

E. Die Entropie.

Einen direkten Vergleich der statistisch berechneten Entropie des *Cyclopentans* für die Symmetrien C_1 und C_5 ($S_{(C_1, C_5)}$), C_2 und C_{2v} ($S_{(C_2, C_{2v})}$) bzw. D_{5h} ($S_{D_{5h}}$) mit den aus kalorimetrischen Messungen erhaltenen Entropiewerten (S_{exp}) bringt Tabelle 9.

Auf dem Befund der Differenz von $\sim 5,4 \text{ Cl}$. zwischen S_{exp} und $S_{D_{5h}}$ basiert die Ansicht verschiedener Autoren^{1, 2}, daß *Cyclopentan* ein *nicht-ebenes* Kohlenstoffgerüst besitzt, jedoch offensichtlich im Widerspruch zu den Ergebnissen der Elektronenbeugungsversuche und unserer Deutung des Molekülspektrums, die stark für ein zumindest *fast ebenes* Kohlenstoffgerüst sprechen.

Tabelle 9. Berechnete und kalorimetrisch gemessene Entropiewerte (in Clausius) für gasförmiges Cyclopentan.

Entropie	260° K	298° K
$S_{\text{Transl. + Rot.}}$	62,73	63,82
$S_{\text{Schwingung}}$	3,98	5,41
$S_{(C_1, C_5)}$	66,71	69,23
$S_{(C_2, C_{2V})}$	65,33	67,85
$S_{(D_{5h})}$	62,14	64,66
S_{exp}	67,60	70,06

Es sei bemerkt, daß die Annahme noch niedriger Frequenzen für $\nu_{32, 33}$ als 283 und 207 cm^{-1} zwar den Entropieanteil $S_{\text{Schwingung}}$ erhöhen würde und damit die Differenz zwischen S_{exp} und $S_{D_{5h}}$ verringert oder sogar beseitigt werden könnte, dies aber zwangsweise zu einer Diskrepanz bei den Molwärmern führen würde.

Als Ergebnis der gesamten Diskussion möchten wir für *Cyclopentan* ein *weitgehend ebenes Kohlenstoffgerüst* vorschlagen, in dem Sinne, daß der Übergang von der strengen Symmetrie D_{5h} zur Pseudosymmetrie D_{5h} sich spektral nur im schwachen Auftreten einzelner Linien, sonst aber nicht bemerkbar macht, hingegen sich bei der Entropie in vollem Ausmaß auswirkt.

Einer von uns (*H. Tschamler*) möchte besonders Herrn Prof. Dr. *R. Mecke*, Vorstand des Phys.-chem. Institutes der Universität Freiburg/Breisgau, für die lebenswürdige Aufnahme in seinem Institut und für wertvolle Diskussionen seinen ergebensten Dank sagen.

Zusammenfassung.

Die Deutung des Molekülspektrums von *Cyclopentan* ist unter der Voraussetzung eines *fast ebenen Kohlenstoffgerüsts* (Pseudosymmetrie D_{5h}) mit Rücksicht auf die Auswahlregeln, Kraftkonstanten, Wechselwirkungsgrößen, Analogiebetrachtungen zu anderen gesättigten Fünferingen, weiters im Vergleich zu C_5D_{10} in Bezug auf die Intensitäten, die Bandenformen im gasförmigen Zustand und die Erfüllung der Produktregel ohne innere Widersprüche möglich.

Während die aus den Normalschwingungen berechneten Molwärmern mit den experimentell bestimmten hinreichend übereinstimmen, tritt zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Entropiewerten eine beachtliche Differenz auf. Als Erklärung hierfür wird angenommen, daß sich eine kleine Abweichung von einem *ebenen Kohlenstoffgerüst* spektral fast nicht bemerkbar macht, sich hingegen bei der Entropie in vollem Ausmaß auswirkt.