

Die Molekülspektren gesättigter Fünferinge*.

(Tetrahydrofuran, Tetrahydrothiophen, Pyrrolidin und N-Methylpyrrolidin.)

Von

H. Tschamler und H. Voetter.

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

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Während für die Dreieringe *Cyclopropan*¹, *Äthylenoxyd*², *Äthylensulfid*³, *Äthylenimin*^{3, 4} und *N-Methyläthylenimin*⁴ die Molekülspektren bekannt sind und eine Zuordnung der Normalschwingungen zu den entsprechenden Schwingungsformen weitgehend gesichert durchgeführt ist, sind *gesättigte Fünferinge* — mit Ausnahme des Cyclopentans⁵ — bisher noch wenig untersucht worden. Da uns die im Titel der Arbeit angeführten Substanzen in sehr reinem Zustand zur Verfügung standen⁶, wurden von ihnen Ultrarot- und teilweise auch Ramanspektren aufgenommen. Wegen des chemischen und spektroskopischen Interesses an solchen Ringsystemen soll eine Analyse der Molekülspektren versucht werden.

* Herrn Prof. Dr. A. Skrabal zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹ J. W. Linnett, J. chem. Physics **6**, 692 (1938). — G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, S. 352. 1949.

² G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, S. 340. 1949. — H. H. Günthard, B. Messikommer und M. Kohler, Helv. chim. Acta **33**, 1809 (1950). — H. W. Thompson und W. T. Cave, Trans. Faraday Soc. **47**, 946 (1951).

³ H. W. Thompson und W. T. Cave, Trans. Faraday Soc. **47**, 951 (1951).

⁴ H. T. Hoffman jr., G. E. Evans und G. Glockler, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3028 (1951).

⁵ F. A. Miller und R. G. Inskeep, J. chem. Physics **18**, 1519 (1950).

⁶ Herrn Prof. Dr. A. Müller (I. Chem. Lab. d. Univ. Wien) sagen wir für die Überlassung der Präparate unseren besten Dank.

I. Meßmethodik.

Das Ramanspektrum des *Tetrahydrothiophens* wurde mit der normalen Anordnung nach *K. W. F. Kohrausch* und mittels eines Spektrographen mit *Försterlingschem* Dreiprismensatz bestimmt [Anregung mit Hg e und k; Filter: verd. NaNO_2 mit sehr wenig Rhodamin 6 GDN extra; Plattenmaterial: Super Fulgur (*Raman*), (*Guilleminot*)]. Die Ausmessung erfolgte mit einem *Zeißschen* Schnellphotometer; die Intensitäten sind geschätzt⁷.

Die Messung der Ultrarotspektren erfolgte mit einem Infrarot-Spektrometer der Fa. *Perkin-Elmer* (Modell 12 C) im Bereich zwischen 2,7 und 15μ (NaCl-Prisma) mit automatischer Spaltveränderung; da sämtliche Substanzen flüssig sind, wurden sie zwischen NaCl-Fenstern mit der nicht definierten, ungefähren Schichtdicke von einigen 0,001 mm aufgenommen.

II. Meßergebnisse.

A. *Tetrahydrofuran*.

Das Ramanspektrum wurde einerseits von *K. W. F. Kohrausch* und *A. W. Reitz*⁸, andererseits von *H. Luther*, *F. Lampe*, *J. Goubeau* und *B. W. Rodewald*⁹ bestimmt. Die beiden Messungen unterscheiden sich nur darin, daß die bei den Autoren *K.* und *R.* angeführten Linien 651 und 1104 cm^{-1} mit den Intensitäten (0, ?) von *H. Luther* und Mitarb. nicht gefunden werden konnten.

Das Ultrarotspektrum wurde von uns gemessen. Das Bild des Spektrums bei *O. D. Shreve*, *M. R. Heether*, *H. B. Knight* und *D. Swern*¹⁰ stimmt mit unserer Aufnahme in den starken Banden völlig überein.

Tabelle 1 bringt die beobachteten Frequenzen im Raman- und Ultrarotspektrum; in Abb. 1 (A) ist das Ultrarotspektrum abgebildet.

Allgemein gilt für alle Tabellen dieses Abschnittes: in der Rubrik „Raman“ stehen in der 1. Spalte die beobachteten Frequenzen, in der 2. Spalte die Intensitäten (b = breit; sb = sehr breit) und in der 3. Spalte der Depolarisationsgrad ρ ; in der Rubrik „Ultrarot“ stehen in der 1. Spalte die Frequenzlagen der Bandenmaxima und in der 2. Spalte deren Intensitäten (sschw = sehr schwach; schw = schwach; m = mittel; st = stark; sst = sehr stark).

B. *Tetrahydrothiophen*.

Das Ramanspektrum ist in der Literatur nicht aufzufinden und wurde daher von uns bestimmt (siehe Tabelle 2; in Spalte 3 der Rubrik „Raman“ bedeuten die Buchstaben e, f, g, k, i die Hg-Linien, mit denen die beobachteten Frequenzen der 1. Spalte angeregt wurden). Polarisationsmessungen konnten leider nicht durchgeführt werden.

⁷ Wir danken Herrn Pd. Dr. *M. Stein* (Phys.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. Wien) für die uns zur Verfügung gestellte Apparatur.

⁸ Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 249 (1940).

⁹ Z. Naturforsch. **5a**, 34 (1950).

¹⁰ Analyt. Chem. **23**, 277 (1951).

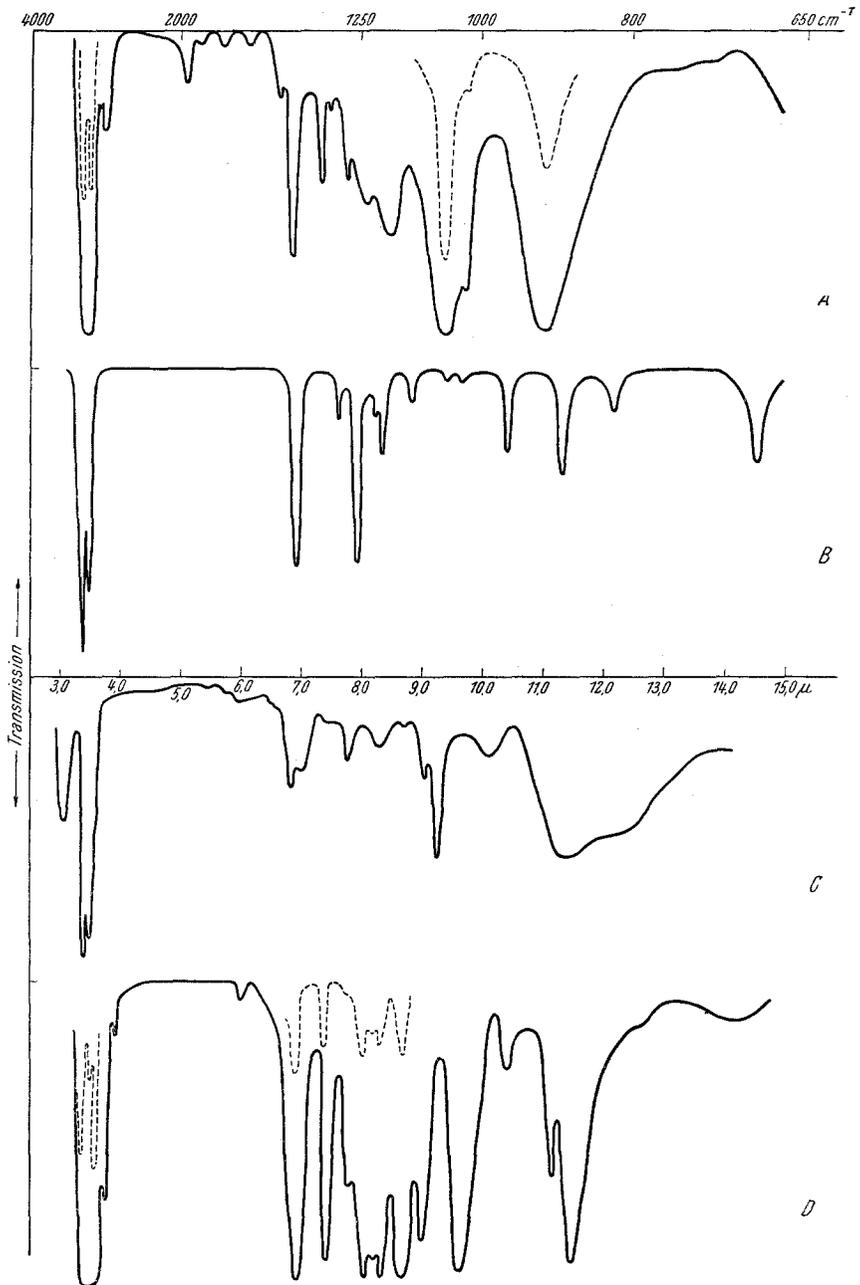


Abb. 1. Ultrarotspektren von Tetrahydrofuran (A), Tetrahydrothiophen (B), Pyrrolidin (C) und N-Methylpyrrolidin (D).

Vom Ultrarotspektrum lag bisher nur ein Bild¹¹ vor; es wurde deshalb von uns aufgenommen [Tabelle 2 und Abb. 1 (B)]. Die in Tabelle 2 mit einem Stern versehenen Frequenzen und deren Intensitäten wurden der Literatur entnommen¹¹. Es sei noch bemerkt, daß weder dort noch bei unserer Aufnahme zwischen 1450 und 2860 cm^{-1} auch nur schwache Banden beobachtet werden konnten.

C. Pyrrolidin.

Aufnahmen des Ramanspektrums liegen von *K. W. F. Kohlrausch* und *A. W. Reitz*⁸ vor; das Ultrarotspektrum wurde nur im *nahen* Ultrarot photographisch aufgenommen¹², was für unsere Diskussion nicht verwendbar ist. Abb. 1 (C) zeigt das von uns bestimmte Ultrarotspektrum, Tabelle 3 bringt eine Zusammenstellung der Raman- und Ultrarotfrequenzen.

D. N-Methylpyrrolidin.

Die Ramanfrequenzen in Tabelle 4 stammen von *K. W. F. Kohlrausch* und *A. W. Reitz*⁸; das Ultrarotspektrum wurde von uns aufgenommen [Abb. 1 (D) und Tabelle 4].

Tabelle 1. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Tetrahydrofurans.

Raman ^{8, 9}			Ultrarot	
(cm^{-1})	I	ρ	(cm^{-1})	I
215	0			
276	$\frac{1}{2}$, b			
596	$\frac{1}{2}$, b			
651	0, ?			
913	12	0,10	910	sst
964	$\frac{1}{2}$, ?			
1028	5, b	0,89	1031	sst
1071	1	0,88	1069	sst
1104	0, ?			
1174	1, b	0,69	1180	st
1234	3, sb	0,77	1238	m
			1290	m
			1338	schw
			1367	m
1452	4, b	0,81	1460	st
1486	4, b	0,89		
			1508	schw
			1634	sschw
			1754	sschw
			1867	sschw
			1961	schw
2656	$\frac{1}{2}$		2666	m
2717	2		2724	m
2865	10, sb	0,20	2865	sst
2938	5, sb	0,35		
			2958	sst
2975	5, sb	0,35		

E. Cyclopentan.

Von uns wurden keine Messungen durchgeführt, da aber Cyclopentan das Modell für die gesättigten Fünferinge darstellt, wurden die beobachteten Raman- und Ultrarotfrequenzen von *F. A. Miller* und *R. G. Inskip*⁵ in Tabelle 5 wiedergegeben; diese Autoren haben auch eine Zuordnung der auftretenden Frequenzen zu den entsprechenden Normalschwingungsformen durchgeführt.

¹¹ Landoldt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. I/3 (Erg.-Bd. zu I/2), S. 651. 1951.

¹² O. Merkelbach, Z. angew. Photogr. Wiss. Techn. 1, 33 (1939).

III. Versuch einer Frequenzzuordnung.

A. Allgemeines.

In dem Spektrum eines nichtlinearen Moleküls sind $3N - 6$ ($N =$ Zahl der Atome) Normalschwingungen zu erwarten. Ob alle oder nur gewisse

Tabelle 2. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Tetrahydrothiophens.

Raman			Ultrarot	
(cm^{-1})	I	angeregt	(cm^{-1})	I
296	0	e		
472	5	e, f, k	470*	m
520	1, b	e, k	517*	st
690	20	e, f, g, k, i	687	m
822	1	e, k	820	schw
883	4	e, f, k	881	m
958	3	e, k	958	m
1037	2	e, k, i	1036	sschw
			1063	sschw
1094	2	e, k		
1140	1	e, k	1131	schw
			1197	m
1217	?	k	1213	schw
1257	$1/2$	e, k	1259	st
1281	$1/2$	e, k		
			1308	schw
1444	5	e, k	1441	st
			2864	st
2917	2	e, k, i	2933	sst
2956	3	e, k, i		
2967	3	e, k, i		

Grundschrwingungen auch experimentell gefunden werden können, hängt von den Symmetrieeigenschaften des betrachteten Moleküls ab; je höher die Symmetrie, desto weniger, je niedriger die Symmetrie, desto mehr Normalschwingungen sind beobachtbar. Mit Erhöhung der Symmetrie verschärfen sich auch die „Auswahlregeln“, das heißt es können in den den speziellen „Punktgruppen“ zugehörigen „Rassen“ nicht mehr die Ramanfrequenzen auch im Ultrarot und umgekehrt die Ultrarotfrequenzen im Ramaneffekt immer beobachtet werden; bei

gewissen „Punktgruppen“ besteht sogar das Alternativverbot (entweder Raman- oder Ultrarotaktiv), ja es können sogar die Normalschwingungen einer bestimmten „Rasse“ — bei hoher Symmetrie des betrachteten Moleküls — sowohl Raman-verbotten als auch Ultrarot-inaktiv sein [vgl. hierzu: *K. W. F. Kohlrusch*, „Der Smekal-Raman-Effekt“, Erg.-Bd., § 7, S. 35 (1938)].

Nimmt man bei den gesättigten Fünfferringen als höchste Symmetriefform einen ebenen Fünfferring an, so gehört den Symmetrieelementen nach *Cyclopentan* zur Punktgruppe D_{5h} (C_5^2 , C_2 , σ_h), *Tetrahydrofuran*, *Tetrahydrothiophen* und *Pyrrrolidin* zu C_{2v} (C_2 , σ_h) — wobei bei *Pyrrrolidin* angenommen wird, daß das H-Atom am Stickstoff in einer Symmetrieebene senkrecht zur Gerüstebene liegt — und *N-Methylpyrrrolidin* zu C_s (σ_h). Diese allgemeine Zuordnung der gesättigten Fünfferringe zu den

Tabelle 3. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Pyrrolidins.

Raman ⁸			Ultrarot	
(cm ⁻¹)	I	e	(cm ⁻¹)	I
219	0			
262	1/2			
303	1/2, b			
349	1/2			
593	1/2			
			827	st (Schulter)
			877	st
898	6, b	0,11		
920	2, b			
975	1, b	0,84	977	m (Schulter)
			995	m
1025	2, b			
1083	1/2	0,80	1080	st
1108	1/2	0,52	1105	m
1155	0		1149	schw
			1205	m
1218	1, sb	0,70		
1286	1/2, b	0,84	1282	m
1334	0, ?		1333	schw
			1418	m
1452	4, b	0,81	1457	m
1482	2, b		1482	schw (Schulter)
			1538	sschw
			1667	sschw
			1754	sschw
			1834	sschw
2820	3, b			
2872	5, b	0,21	2865	sst
2912	3, b			
2958	4, sb	0,37	2950	sst
			3267	st
3304	2, b	p		
3351	2, b	p		

Tabelle 4. Raman- und Ultrarotfrequenzen des N-Methylpyrrolidins.

Raman ⁸		Ultrarot	
(cm ⁻¹)	I	(cm ⁻¹)	I
228	1/2		
268	1/2		
347	2		
379	2		
454	0		
518	1		
573	5		
		707	schw
		801	schw
872	4	875	sst
899	6	899	st
965	0, ?	965	m
1005	1		
1036	4	1042	sst
1113	2	1117	sst
1153	2	1155	sst
1205	2	1207	sst
		1227	sst
1243	2	1247	sst
1285	2	1290	st
1336	2		
		1355	sst
1390	1/2		
1420	1		
1450	4, b	1455	sst
1476	3, b		
		1672	sschw
		2557	sschw
2690	1	2694	st
2773	8, sb		
		2800	sst
2838	2		
		2855	st
2876	2, b		
2910	3		
2940	5, b		
2972	4, b	2975	sst

verschiedenen Punktgruppen nach den verlangten Symmetrieelementen wird durch Abb. 2 (a, b, c) veranschaulicht.

Nach Festlegung der Punktgruppen läßt sich eine Abzählung der zu jeder bestimmten Rasse gehörigen Zahl von Normalschwingungen durchführen und dann die Gesamtzahl der Raman- und Ultrarot-aktiven Normalschwingungen festlegen.

Zur Erleichterung der Schwingungsanalyse sollen auch hier die Schwingungsmöglichkeiten der schweren Atome („Gerüstschwingungen“)

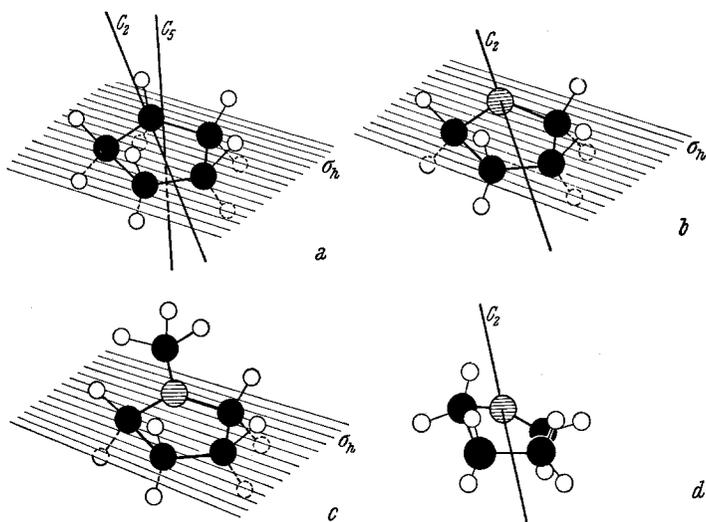


Abb. 2. Die möglichen Symmetrien für Modelle gesättigter Fünferinge.

Tabelle 5. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Cyclopentans.

(cm ⁻¹)	Raman ^a		Ultrarot ^b	
	I	e	(cm ⁻¹)	I
207	0			
283	0		546	3
			776	0
			817	1
886	9	0,25	896	8
			964	3
1030	5, b	0,86	1033	1
1104	1			
1207	3, sb		1264	3, sb
1283	2, b		1316	4
1453	4, b	0,87	1456	9
1487	1	0,81	2175	1
			2585	1
			2725	1
			2753	1
			2793	2
2868	10	0,30	2890	10
2904	4, b	0,52		
2944	10, sb	0,46		
2966	9, sb	0,43	2960	10

als Teil der Gesamtschwingungen diskutiert werden. So bringt Tabelle 6 für jede Substanz in der 1. Zeile die in den angeführten Punktgruppen auftretende *Gesamtzahl* der Normalschwingungen und außerdem die in der Gesamtzahl enthaltene *Zahl von Gerüstschwingungen*; in der 2. Zeile ist die im Raman-, in der 3. Zeile die im Ultrarot erlaubte Zahl von Normalschwingungen (wiederum im Gesamten und im Gerüst) für die bezeichneten Punktgruppen angegeben.

Daß von den 39 Normalschwingungen des *Cyclopentans* bei Zuordnung zur Symmetrie D_{5h} nur insgesamt 23 auftreten (siehe Tabelle 6), hat seine Ursache darin, daß 16 Normalschwingungen in „Rassen“ fallen, die zweifach entartet sind (zwei Normalschwingungen haben dieselbe Frequenzlage), also bei der

Tabelle 6. Gesamtzahl, bzw. Zahl der Raman- und UR-aktiven Normalschwingungen der Punktgruppen D_{5h} , C_{2v} und C_s (oder C_2) für die gesättigten Fünferinge.

Substanz	Auswahl	D_{5h}		C_{2v}		C_s oder C_2	
		gesamt	Gerüst	gesamt	Gerüst	gesamt	Gerüst
Cyclopentan		23	5	39	9	39	9
	Raman-aktiv	11	3	39	9	39	9
	UR-aktiv	6	1	31	8	39	9
Tetrahydrofuran				33	9	33	9
	Raman-aktiv			33	9	33	9
	UR-aktiv			26	8	33	9
Tetrahydrothiophen				33	9	33	9
	Raman-aktiv			33	9	33	9
	UR-aktiv			26	8	33	9
Pyrrolidin				36	9	36	9
	Raman-aktiv			36	9	36	9
	UR-aktiv			29	8	36	9
N-Methylpyrrolidin						45	12
	Raman-aktiv					45	12
	UR-aktiv					45	12

Summierung zur Gesamtzahl der Grundschwingungen doppelt gezählt werden müssen.

Der zahlenmäßige Vergleich von D_{5h} , C_{2v} und C_s (oder C_2) wurde auch deshalb in Tabelle 6 festgehalten, weil sich aus der Abzählung der experimentell gefundenen Frequenzen schon ein Hinweis auf die richtige Punktgruppe ergeben kann. Dies ist z. B. beim *Cyclopentan* sehr schön zu sehen, da ja dann, wenn *Cyclopentan* die der Punktgruppe D_{5h} entsprechende Symmetrie tatsächlich besitzt, im Ultrarotspektrum *nur eine einzige Gerüstfrequenz* auftreten darf, während dann, wenn *Cyclopentan* zu C_{2v} gehört, bereits 8 Gerüstfrequenzen im Ultrarotspektrum erlaubt sind. Während der Unterschied der Symmetrie D_{5h} und C_{2v} (einerseits durch Aufspaltung der zweifach entarteten Normalschwingungen und andererseits durch die geänderten Auswahlregeln) *zahlenmäßig* sehr beträchtlich ist, ist die Änderung von C_{2v} nach C_s (oder C_2) zahlenmäßig nur klein und läßt keine eindeutige Vorhersage über die Symmetrieeigenschaften aus dem Vergleich Theorie/Experiment zu.

Ob eine Normalschwingung Raman- (polarisiert oder depolarisiert) -aktiv oder -verboten und (oder) Ultrarot-aktiv oder -inaktiv ist, das heißt die Festlegung der Auswahlregeln der Frequenzen eines bestimmten Moleküls, hängt von den Symmetrien (symmetrisch oder antisymmetrisch) der von der Punktgruppe geforderten „Rassen“ ab. Es sind daher bei

Versuchen, Molekülspektren zu deuten, nicht nur die *zahlenmäßigen* Vergleiche der Normalschwingungen der verschiedenen Punktgruppen von Bedeutung (siehe Tabelle 6), sondern auch die bei den Übergängen $D_{5h} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_s$ (oder C_2) zwangsläufigen Änderungen der „Rassen“ und Auswahlregeln. Diese Übergänge, soweit sie für unsere Arbeit von Bedeutung sind, bringt Tabelle 7.

Tabelle 7. Übergänge der „Rassen“ und „Auswahl“ der Punktgruppen D_{5h} , C_{2v} , C_s und C_2 .

D_{5h}	C_{2v}	C_s	C_2
$pA_1' ia$	pA_1^a	pA'^a	pA^a
$vA_1'' a$	dpB_2^a	pA'^a	dpB^a
vC'^a	pA_1^a	pA'^a	pA^a
	dpB_1^a	$dpA'' a$	dpB^a
$dpD' ia$	pA_1^a	pA'^a	pA^a
	dpB_1^a	$dpA'' a$	dpB^a
$dpC'' ia$	dpB_2^a	pA'^a	dpB^a
	$dpA_2 ia$	$dpA'' a$	pA^a
$vD'' ia$	dpB_2^a	pA'^a	dpB^a
	$dpA_2 ia$	$dpA'' a$	pA^a
$vA_2' ia$	dpB_1^a	$dpA'' a$	dpB^a
$vA_2'' ia$	$dpA_2 ia$	$dpA'' a$	pA^a

In Tabelle 7 bedeuten bei den einzelnen „Rassen“ die *links* hochgestellten Kleinbuchstaben die Auswahlregeln für die Ramanfrequenzen ($v =$ verboten; $p =$ polarisiert; $dp =$ depolarisiert), die *rechts* hochgestellten Kleinbuchstaben die Auswahlregeln für die Ultrarotfrequenzen ($a =$ aktiv; $ia =$ inaktiv).

So ersieht man z. B. aus Tabelle 7, daß die „Rasse“ D' der Punktgruppe D_{5h} , die Raman-verbotten und Ultrarot-inaktiv ist, beim Übergang in die Punktgruppe C_{2v} in die Rassen B_2 (Raman-depolarisiert, Ultrarot-aktiv) und A_2 (Raman-depolarisiert, Ultrarot-inaktiv) aufspaltet; beim weiteren Übergang zu C_s geht die Rasse B_2 in A' (Raman-

polarisiert, Ultrarot-aktiv), die Rasse A_2 in A'' (Raman-depolarisiert, Ultrarot-aktiv) über.

Bei Betrachtung der Rassenübergänge von $D_{5h} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_s$ (oder C_2) macht sich nicht nur der Übergang $D_{5h} \rightarrow C_{2v}$ (so wie der zahlenmäßige Unterschied), sondern auch der Übergang $C_{2v} \rightarrow C_s$ (oder C_2) stark bemerkbar und kann zu einer Zuordnung, ob C_{2v} oder C_s (oder C_2), eindeutig herangezogen werden.

Wird der Fünfferring als nicht ganz eben angesehen, so wird die Symmetrie erniedrigt; es können aber bei verhältnismäßig geringen Abweichungen die Auswahlregeln und Entartungen trotzdem teilweise noch erhalten bleiben. Nach *K. W. F. Kohlrausch* spricht man dann von „Pseudosymmetrie“; z. B. untersuchte *K. W. F. Kohlrausch*¹³ Cyclopentylverbindungen und stellte dabei fest, daß trotz der durch die Substitution bewirkten Symmetrierniedrigung die Entartungen und Linienverbote im Ramanspektrum des Cyclopentans nur zum kleinen Teil aufgehoben werden.

B. Spezielle Auswertung der Meßergebnisse.

1. *Gerüstfrequenzen.* Der Ring ist aus fünf Massepunkten aufgebaut, für die 9 Normalschwingungen möglich sind. Von diesen sind *drei* besonders eindeutig charakterisiert, und zwar *eine*, die die vollsymmetrische Pulsationsfrequenz des Ringes darstellt, und *zwei*, die durch Schwingungen senkrecht zur Ringebene hervorgerufen werden. Die restlichen 6 Normalschwingungen sind modellmäßig Kombinationen von Dehn- und Knickschwingungen (annähernd 4 Dehn- und 2 Knickschwingungen).

Ohne Heranziehung der Molekülspektren lassen sich über die Struktur des Gerüsts (ebener oder nichtebener Fünfferring) schon gewisse Aussagen machen, wenn die Atomabstände C—C, C—O, C—S oder C—N (wahrscheinliche Werte: 1,54; 1,43; 1,75; 1,47 Å), bzw. die Winkel C—C—C, C—O—C, C—S—C oder C—N—C (wahrscheinliche Werte: 109,5°; 111°; 100°; 108°) betrachtet werden. Die diesbezüglichen speziellen Literaturangaben für die gesättigten Fünfferringe sind allerdings sehr lückenhaft. Zieht man geeignete *Modelle* zu einer Vervollständigung des Materials heran (siehe obige Werte), so kommt man zu folgendem Ergebnis: bei *Tetrahydrofuran* kann der Ring von der ebenen Form nur wenig abweichen (Pseudosymmetrie D_{5h} ; Übergang zu C_{2v}), *Tetrahydrothiophen* kann infolge des großen Atomabstandes C—S und des kleinen Winkels C—S—C auf keinen Fall (ohne besonderen Zwang) eben sein [wahrscheinliche Symmetrie: C_2 (siehe Abb. 2, d)], *Pyrrolidin* und *N-Methylpyrrolidin* sollten einen fast ebenen Ring besitzen [Pseudo-

¹³ *Eucken-Wolff*, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. IX/6, S. 331. 1943.

symmetrie D_{5h} ; die Symmetrie wird jedoch beim *Pyrrolidin* durch den Imin-Wasserstoff, beim *N-Methylpyrrolidin* durch die am N-Atom sitzende CH_3 -Gruppe stark gestört (Symmetrie C_s). *Cyclopentan* besitzt offenbar einen fast ebenen Ring (Pseudosymmetrie D_{5h} ; Übergang zu C_2).

Tabelle 8. Normalschwingungen des Gerüsts bei den verschiedenen gesättigten Fünfferringen.

Gerüst- schwingung	Punktgruppe				Tetra- hydro- furan	Tetra- hydro- thiophen	Pyrr- olidin	N-Methyl- pyrrolidin		Cyclo- pentan
	D_{5h}	C_{2v}	C_s	C_2				Ring	Rest	
Aus der Ebene	D''	B_2	A'	B	215	—	219	228	268	207
		A_2	A''	A	276					
[Knickung]	D'	B_1	A''	B	596	472	349	347	518	546?
		A_1	A'	A		520	593	573	379	
Vollsymm. Pulsations- frequenz	A_1'	A_1	A'	A	913	690	898	899	872	886
[Dehnung]	C'	A_1	A'	A	1028	822	1025	1036		1030
		B_1	A''	B	1071	883	1083			
	D'	A_1	A'	A	1174	958	1218	1153		1207
		B_1	A''	B		1037		1205		

a) *Tetrahydrofuran* (hierzu Tabellen 1 und 8).

Auf Grund der Atomabstände und Winkel, bzw. der ähnlichen Massen von CH_2 und O kann man *Tetrahydrofuran* in erster Näherung als regelmäßiges Fünfeck auffassen (Pseudosymmetrie D_{5h}). Die nach der Punktgruppe D_{5h} für das Gerüst als entartet zu erwartenden Frequenzen der Rassen C' , D' und D'' sollten deshalb auch im *Tetrahydrofuran*, wenn überhaupt, dann nur geringe Aufspaltung zeigen. Erfahrungsgemäß liegen die Gerüstschwingungen gesättigter Kohlenwasserstoffe zwischen 200 und 1200 cm^{-1} und sind starke Linien im Raman- und teilweise auch im Ultrarotspektrum.

Die Zuordnung der Frequenz 913 cm^{-1} zur vollsymmetrischen Pulsationsfrequenz ist eindeutig; sie ist stets im Ramanspektrum die intensivste, stark polarisierte Linie. Da nur Pseudosymmetrie D_{5h} vorliegt, ist diese Frequenz auch Ultrarot-aktiv.

Die beiden zur Ringebene senkrechten Normalschwingungen der Rasse D'' (bei eindeutiger Symmetrie D_{5h} : Raman-verboten, Ultrarot-inaktiv) liegen sicher sehr nieder ($< 300 cm^{-1}$); wir ordnen die Linien 215 und 276 cm^{-1} diesen Schwingungen zu, um so mehr, als bekannt ist,

daß schon bei sehr geringen Symmetriestörungen diese Normalschwingungen aktiv werden.

Weiters ergibt eine Abschätzung, daß die Knickschwingungen der Rasse D' zwischen 300 und 600 cm^{-1} , die Dehnfrequenzen der Rasse C' zwischen 950 und 1100 cm^{-1} und die der Rasse D' zwischen 1100 und 1200 cm^{-1} zu erwarten sind. Wir ordnen die Frequenzen 596, 1028, 1071 und 1174 cm^{-1} diesen Schwingungsformen zu, wobei die Frequenzen 596 und 1174 cm^{-1} wegen der Pseudosymmetrie D_{5h} offenbar nicht aufgespalten sind.

b) *Tetrahydrothiophen* (hierzu Tabellen 2 und 8).

Dieser Fünfering ist sicher nicht eben; dies sollte sich auf die Knickschwingungen durch Aufspaltung auswirken und alle Frequenzen Raman- und Ultrarot-aktiv machen. Wegen der doppelten Masse des S-Atoms — und natürlich auch wegen der geänderten Kräfte im Molekül — sind die Normalschwingungen des Gerüsts im Vergleich zum Tetrahydrofuran gegen niedrigere Wellenzahlen verschoben zu erwarten.

Die vollsymmetrische Pulsationsfrequenz liegt bei 690 cm^{-1} ; diese Zuordnung wird bestätigt durch Messungen von *Yu. K. Yur'ev*, *V. M. Tatevskii* und *J. P. Gragerov*¹⁴, die im Ramanspektrum von α - und β -substituierten Tetrahydrothiophenen stets diese charakteristische, intensive Linie bei 690 cm^{-1} finden.

Die *nichtebenen* Normalschwingungen im *ebenen* Fünfering sind Torsionsfreiheitsgrade; beim *stark nichtebenen* Ring, wie beim *Tetrahydrothiophen*, gehen diese Bewegungen in Winkeldeformationsschwingungen über. Daher kann die Wellenzahl trotz der großen Masse des S-Atoms erhöht sein.

Nach obigen Überlegungen ist die Zuordnung der Frequenzen 296, 472, 520, 822, 883, 958 und 1037 cm^{-1} — auch in Analogie zum Tetrahydrofuran — gegeben.

c) *Pyrrolidin* (hierzu Tabellen 3 und 8).

Der Ring ist als weitgehend eben anzusehen, jedoch ist wegen des Imin-Wasserstoffatoms und der dadurch bedingten Asymmetrie des Gesamtmoleküls eine Aufspaltung der entarteten Schwingungen zu erwarten. Wegen der annähernden Gleichheit der Massen NH und CH_2 sollten keine wesentlichen Unterschiede in den Frequenzlagen zu denen des Tetrahydrofurans auftreten.

Die vollsymmetrische Pulsationsfrequenz liegt bei 898 cm^{-1} , die beiden „nichtebenen“ Gerüstschwingungen bei 219 und 262 (oder 303) cm^{-1} . Die beiden Knickschwingungen sind den Linien 349 und 593 cm^{-1} zuzuordnen. Die Dehnfrequenzen lassen sich zwanglos nach

¹⁴ Chem. Abstr. 43, 8887 (1949).

der Frequenzzuordnung des Tetrahydrofurans als 1025, 1083 und 1218 cm^{-1} (letztere zufällig entartet?) einordnen.

d) *N*-Methylpyrrolidin (hierzu Tabellen 4, 8 und 9).

Bei Voraussetzung eines ebenen Ringes hat *N*-Methylpyrrolidin die Symmetrie C_s . Das Gerüst dieses Moleküls kann man sich aus dem von Pyrrolidin und Trimethylamin zusammengesetzt denken. Trimethylamin hat die Symmetrie C_{3v} mit den Gerüstfrequenzen 365 und 827 cm^{-1} in der Rasse A_1 , bzw. 423 und 1036 cm^{-1} in der Rasse E^{15} . Zum Gerüstspektrum des Pyrrolidins kommen beim *N*-Methylpyrrolidin gemäß des Zuwachses um eine Masse 3 Normalschwingungen neu hinzu. Diese entsprechen bis zu einem gewissen Grad den Knickschwingungen (analog A_1 : 365 und E : 423 cm^{-1}) und der Dehnfrequenz (analog A_1 : 827 cm^{-1}) im Trimethylamin. Man hat somit zwei nahe benachbarte Frequenzen zwischen 800 und 900 cm^{-1} — (stark im Ultrarot- und intensiv sowie stark polarisiert im Ramanspektrum) — zu erwarten, und zwar einerseits die Pulsationsfrequenz des Fünferinges und andererseits die vollsymmetrische Dehnfrequenz von Trimethylamin. Die antisymmetrische Dehnfrequenz 1083 cm^{-1} von Pyrrolidin wird vermutlich durch den Einfluß der entarteten Linie 1036 cm^{-1} von Trimethylamin soweit erniedrigt, daß zufällige Entartung mit der entsprechenden symmetrischen Frequenz eintritt. Diese Übergänge Pyrrolidin/Trimethylamin/*N*-Methylpyrrolidin sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9. Gerüstschwingungen des Pyrrolidins, Trimethylamins und *N*-Methylpyrrolidins.

Gerüstschwingung	Punktgruppe			Pyrrolidin	Trimethylamin	N-Methylpyrrolidin
	C_{3v}	C_{2v}	C_s			
Aus der Ebene		B_2 A_2	A' A''	219 303 (262)		228 268
[Knickung]		B_1 A_1	A'' A'	349 593		347 573
	E A		A'' A'		423 365	518 379
Vollsymm. Atemfrequenz	A	A_1	A' A'	898	827	899 872
[Dehnung]	E	A_1 B_1 A_1 B_1	A' A'' A' A''	1025 1080 } 1218	1036	} 1036 1153 1209

¹⁵ K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Erg.-Bd., S. 144. 1938.

Die Zuordnung der Frequenzen 228, 268, 347, 379, 518, 573, 872, 899, 1036, 1153 und 1205 cm^{-1} zu Gerüstschwingungen ist eindeutig und steht völlig im Einklang mit den bereits besprochenen Fünferingen.

e) *Cyclopentan* (hierzu Tabellen 5 und 8).

Man sollte zwar annehmen, daß *Cyclopentan* die Symmetrie D_{5h} zukommt, doch ordnen sich in Analogie zu den anderen gesättigten Fünferingen *sechs* Frequenzen 207, 283, 546, 886, 1030 und 1207 cm^{-1} zweifellos Gerüstschwingungen zu. Dies steht jedoch im Widerspruch zur Abzählung für D_{5h} (vgl. Tabelle 6).

Daß die in die Rasse D' (Raman-verboten, Ultrarot-inaktiv) fallenden nichtebenen Gerüstschwingungen (207 und 285 cm^{-1}) beobachtet wurden, weist offenbar darauf hin, daß der Ring nicht eben sein kann.

Die Knickschwingung der Rasse D' sollte Raman-depolarisiert und Ultrarot-inaktiv sein; sie ist zwischen 350 und 600 cm^{-1} zu erwarten. In diesem Bereich wird aber *nur eine einzige, nur Ultrarot-aktive* Frequenz (545 cm^{-1}) gefunden¹⁶. Da die Rasse D' in D_{5h} bei jeder niederen Symmetrie (C_{2v} , C_s , C_2) in Rassen aufspaltet, die Raman- und Ultrarot-aktiv sind, ist das Auftreten der Frequenz 545 cm^{-1} unerklärlich und eine Zuordnung — außer in bezug auf die Analogie zu den anderen Fünferingen — willkürlich. Versuche, dieser Normalschwingung des Gerüsts eine andere Frequenz zuzuordnen, schlagen wegen der Diskrepanz zwischen statistisch berechneten und experimentell bestimmten Werten der spezifischen Wärmen völlig fehl⁵.

Die Frequenz 886 cm^{-1} ist eindeutig die vollsymmetrische Pulsationsfrequenz des Ringes; sie dürfte bei Symmetrie D_{5h} *nur* im Ramanpektrum (polarisiert) auftreten; daß die Pulsationsschwingung auch intensivst Ultrarot-aktiv ist, ist ein weiterer Beweis für ein unebenes Gerüst beim *Cyclopentan*.

Die Dehnfrequenz der Rasse C' in D_{5h} sollte Raman-verboten, aber Ultrarot-aktiv sein. Daß nur eine Frequenz 1028 cm^{-1} gefunden wird, die sowohl im Ramaneffekt (ganz schwach polarisiert) als auch im Ultrarotspektrum auftritt, hat wohl folgende Ursache: Bei niederer Symmetrie als D_{5h} spaltet die Rasse C' stets in eine Rasse, die Raman-(polarisiert)-erlaubt und Ultrarot-aktiv ist, und eine zweite Rasse, die Raman-(depolarisiert)-erlaubt und Ultrarot-aktiv ist, auf. Bei zufälliger Entartung würde sich dann eine schwach polarisierte Raman- und Ultrarot-aktive Frequenz ergeben, so wie dies beim *Cyclopentan* offenbar der Fall ist.

Die Dehnfrequenz der Rasse D' bei 1207 cm^{-1} ist eindeutig und steht auch im Einklang mit den geforderten Auswahlregeln.

¹⁶ Vollständigkeitshalber sei bemerkt, daß *K. W. F. Köhler* und *R. Seka* [Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 729 (1936)] im Gegensatz zu allen anderen Autoren, die das Ramanspektrum des *Cyclopentans* bestimmt haben⁵, eine äußerst schwache Linie bei 589 cm^{-1} mit der Intensität (00) feststellten.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich bei einer sinngemäßen Übertragung des Potentialansatzes von Cyclohexan, der mit zwei Kraftkonstanten eine durchaus befriedigende Zuordnung des Gerüstspektrums von Cyclohexan ermöglicht¹⁷, auf *Cyclopentan* eine Frequenzzuordnung, wie sie in Tabelle 8 aus Analogie zu den anderen gesättigten Fünferingen erfolgte, ergibt. Daran ändert auch der Übergang von der Annahme eines ebenen zu einem schwach gewellten Ring der Symmetrie C_2 im wesentlichen nichts.

Unserer Meinung nach ist eine nach allen Richtungen (Symmetrie, Auswahlregeln, Produktregel⁵ und thermodynamische Daten⁵) hin völlig befriedigende Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den Gerüstschwingungen mit dem bisher vorliegenden experimentellen Material nicht möglich.

2. Die $H-C-C$ -Knickschwingungen der CH_2 -Gruppen. Zu diesen Normalschwingungen gehören die „wagging“- , „rocking“- und „twisting“-Bewegungen¹⁸; erfahrungsgemäß liegen für CH_2 -Gruppen die „rocking“- zwischen 900 und 1150 cm^{-1} , die „twisting“- zwischen 1050 und 1250 cm^{-1} und die „wagging“-Frequenzen zwischen 1150 und 1350 cm^{-1} . Beim Cyclopentan sind 15, bei den anderen gesättigten Fünferingen 12 derartige Normalschwingungen möglich. Es sei vorweggenommen, daß bei sämtlichen Fünferingen weniger Frequenzen gefunden werden, als nach den Symmetrieverhältnissen zu erwarten sind, so daß bei einem Versuch einer Frequenzzuordnung verschiedentlich ein zufälliges Zusammenfallen zweier ihrer Entstehungsursache nach gleicher oder völlig verschiedener Normalschwingungen zu einer gemeinsamen Frequenzlage (unter Umständen charakterisiert durch die Intensität oder die Bandenbreite) angenommen werden muß.

a) *Cyclopentan* (hierzu Tabellen 5 und 10).

Schon aus der geringen Zahl von beobachteten Frequenzen in diesem Spektralbereich ist zu erkennen, daß Entartungen und Linienverbote vorliegen müssen. Es scheint sich demnach die Symmetriestörung beim Gerüst auf die $C-H$ -Schwingungen nicht auszuwirken. Mit der Symmetrie D_{5h} sind für die drei Typen von Normalschwingungen 3 Raman- und 2 Ultrarotfrequenzen erlaubt. Dementsprechend wurden die Linien 1030, 1104, 1283 (alle drei nur Raman-aktiv), bzw. 964 und 1316 cm^{-1} (beide nur Ultrarot-aktiv) zugeordnet.

Da naturgemäß die Unterschiede in den „rocking“- , „twisting“-

¹⁷ D. A. Ramsay und G. B. M. Sutherland, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 190, 245 (1947).

¹⁸ Da in der deutschsprachigen Literatur keine einheitlichen Bezeichnungen für diese Schwingungsformen vorliegen, sollen die der angelsächsischen Länder verwendet werden.

Tabelle 10. H—C—C-Knickschwingungen der CH₂-Gruppen in den gesättigten Fünferingen.

Schwingungsform	D _{5h}	Cyclopentan	Symmetrie		Tetrahydrofuran	Tetrahydrothiophen	Pyrrolidin	N-Methylpyrrolidin
			C _{2v}	C _s				
„rocking“	A ₁ ''	964	A ₂	A''	964 —	(958) 1140	975 1155	965 (1153)
	C''	(1030)	B ₂	A'	(1028)	1063?	995?	(1036)
	D''	v			—	1131	(1155)	1153
„twisting“	A ₂ ''	v	A ₂	A''	1104 (1238)	(1094)? 1217	(1108) 1205?	1113 (1227)?
	C''	1104	B ₂	A'	—	1094	1108	(1113)
	D''	v			(1174)	1197?	(1205)?	1227?
„wagging“	A ₂ '	v	A ₁	A'	1238 1338?	1257 1281?	— (1286)	1243 (1285)
	D'	1283	B ₁	A''	1290?	(1257)	1286	1285
	C'	1316			1367?	1308?	1334	1336?

Allgemein gilt für Tabelle 10: Frequenzangaben in einer Klammer bedeuten verdeckte Linien; Frequenzen mit einem Fragezeichen sind in bezug auf die geforderten Auswahlregeln unsicher.

und „wagging“-Bewegungen nur modellmäßig streng voneinander getrennt sind, variieren die Frequenzzuordnungen der zwischen 900 und 1350 cm⁻¹ beobachteten Linien bei den verschiedenen Autoren⁵. Wir haben unserer Zuordnung die nach der geringen Zahl gefundener Linien zu erwartenden strengen Auswahlregeln (Alternativverbot) zugrunde gelegt.

b) *Tetrahydrofuran* (hierzu Tabellen 1 und 10).

Gemäß der Symmetrie C_{2v} sollten 12 Ramanlinien und davon 8 Frequenzen im Ultrarotspektrum auftreten. Das Ramanspektrum zeigt hingegen (selbst unter Mitzählung der zum Gerüst zugeordneten Frequenzen) im Bereiche zwischen 900 und 1400 cm⁻¹ *nur* 7 Linien (Ultrarot-aktiv: 8 Frequenzen). Es ist daher offenbar anzunehmen, daß entweder für die C—H-Schwingungen noch die Auswahlregeln einer Pseudosymmetrie D_{5h} gültig sind oder aber zufällige Entartungen zweier oder mehrerer Normalschwingungen gleicher oder verschiedener Entstehungsursachen vorliegen. Um diese Begründung zu erhärten, wurde das Ramanspektrum aufgenommen; die von uns gefundenen Frequenzen stimmen mit den Daten von *K. W. F. Kohlrausch* völlig überein. Bemerkenswert ist jedoch die übermäßige Breite (etwa 15 cm⁻¹) der Linien bei 1028 und 1234 cm⁻¹.

Die in Tabelle 10 durchgeführte Zuordnung erfolgte einerseits im Anschluß an Cyclopentan und andererseits an die Ergebnisse der anderen Fünferinge.

c) *Tetrahydrothiophen* (hierzu Tabellen 2 und 10).

Infolge des nichtebenen Ringes (Symmetrie C_2) sind hier prinzipiell alle Normalschwingungen Raman- und Ultrarot-aktiv (insgesamt 12) zu erwarten. Die Zuordnung ist ohne Schwierigkeiten möglich und schließt sich der beim Cyclopentan und Tetrahydrofuran an.

d) *Pyrrolidin* (hierzu Tabellen 3 und 10).

Durch den Imin-Wasserstoff ist die Symmetrie auf C_s erniedrigt, so daß alle 12 möglichen Frequenzen Raman- und Ultrarot-aktiv sein sollten. Die Zuordnung der beobachteten Linien 975, 995, 1108, 1155,

Tabelle 11. Die beobachteten H—C—H-Knickschwingungen der CH_2 -Gruppen.

Substanz	Beobachtet	
	Raman	Ultrarot
Cyclopentan	1453 1487	1456
Tetrahydrofuran	1452 1486	1460
Tetrahydrothiophen	1444	1441
Pyrrolidin	1452 1482	1418 1457 1482
N-Methylpyrrolidin	1420 1450 1476	1455

1205, 1286 und 1334 cm^{-1} zu den H—C—C-Knickschwingungen ist durchaus verständlich. Ein Hinweis dafür, daß *Pyrrolidin* die Symmetrie C_s besitzt, liegt offenbar darin, daß die Frequenz 1108 cm^{-1} polarisiert (0,52) ist.

Neben den H—C—C-sind noch zwei H—N—C-Knickschwingungen zu erwarten; wir ordnen die Frequenzen 827 und 920 cm^{-1} diesen Normalschwingungen zu, um so mehr, da bekannt ist, daß 1. von den H—N—C-Knickfrequenzen

eine immer im Ultrarot- ($\sim 800\text{ cm}^{-1}$) und eine im Ramanspektrum ($\sim 950\text{ cm}^{-1}$) auftritt und 2. diese beiden Frequenzen stets im Ultrarotspektrum bei zirka 1740 cm^{-1} eine Kombinationsschwingungsbande ergeben (vgl. III/5).

e) *N-Methylpyrrolidin* (hierzu Tabellen 4 und 10).

In Analogie zu den bereits besprochenen Fünferingen ist die Zuordnung der Frequenzen 965, 1036, 1113, 1153, 1227, 1243, 1285 und 1336 cm^{-1} zu H—C—C-Knickschwingungen der CH_2 -Gruppen gegeben.

Die zwei H—C—N-Knickfrequenzen der am N-Atom sitzenden CH_3 -Gruppe sind dann bei 801 und 1005 cm^{-1} anzunehmen, im Einklang mit der Erfahrung, daß H—C—C-Knickschwingungen der CH_3 -Gruppe immer bei etwas kleineren Wellenzahlen liegen als die der CH_2 -Gruppen.

3. Die H—C—H-Knickschwingungen der CH₂-Gruppen. Diese Normalschwingungen sind, stets weitgehend Lage konstant, zwischen 1400 und 1490 cm⁻¹ im Raman- und Ultrarotspektrum zu finden. Bei *Cyclopentan* sind fünf (unter Annahme der Symmetrie D_{5h} nur 2 Raman- und 1 Ultrarot-aktiv erlaubt), bei den anderen Fünferingen vier möglich. Es ist allgemein bekannt, daß bei den H—C—H-Knickschwingungen von CH₂-Gruppen durch zufällige Entartungen (auch bei niedrigen Symmetrieverhältnissen im Molekül) stets weniger Frequenzen beobachtet werden, als möglich sind. Tabelle 11 zeigt dasselbe Verhalten für die gesättigten Fünferinge.

Die CH₃-Gruppe des *N-Methylpyrrolidins* besitzt eine „symmetrische“

H—C—H-Knickschwingung (Raman: 1390 cm⁻¹; Ultrarot: 1355 cm⁻¹) und eine „antisymmetrische“ mit stets gleicher Frequenzlage wie die der CH₂-Gruppen.

4. Die C—H-Dehnfrequenzen. Bei allen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Naphthenen liegen diese Normalschwingungen zwischen 2800 und 3000 cm⁻¹; sie sind stets die intensivsten

Linien im Raman- und Ultrarotspektrum dieses Absorptionsbereiches. Beim *Cyclopentan* sind 10, bei *Tetrahydrofuran*, *Tetrahydrothiophen* und *Pyrrolidin* 8 und beim *N-Methylpyrrolidin* 11 Grundschiebungen möglich. Tatsächlich aber werden (wie bei den H—C—H-Knickschwingungen der CH₂-Gruppen) stets durch zufällige Entartungen wesentlich weniger beobachtet, als nach der jeweiligen Symmetrie erlaubt sind. Eine Zusammenstellung der bei den untersuchten Fünferingen beobachteten C—H-Dehnfrequenzen bringt Tabelle 12.

Beim *N-Methylpyrrolidin* wurden die Frequenzen 2690 (Raman-

Tabelle 12. Die beobachteten C—H-Dehnfrequenzen der gesättigten Fünferinge.

Substanz	Beobachtet	
	Raman	Ultrarot
Cyclopentan	2868	2890
	2904	
	2944	2960
	2966	
Tetrahydrofuran	2865	2865'
	2938	2958
	2975	
Tetrahydrothiophen	2917	2864
	2956	2933
	2967	
Pyrrolidin	2820	2865
	2872	
	2912	
	2958	2950
N-Methylpyrrolidin	2690?	2694?
	2773?	2800
	2838	
	2876	2855
	2910	
	2940	2975
	2972	

und Ultrarot-aktiv) und 2773 cm^{-1} (Raman-aktiv) wegen ihrer Intensitätswerte zu den C—H-Dehnfrequenzen gezählt, obwohl sie ihrer Lage nach zu nieder sind (Oberton- oder Kombinationsschwingungen?; vgl. III/5).

Es sei festgehalten, daß es durchaus möglich ist, daß nicht alle der in Tabelle 12 angeführten Frequenzen Normalschwingungen sind, da durch *Fermi*-Resonanz neue starke Linien auftreten können, wie dies gerade in diesem Absorptionsbereich in anderen Fällen (z. B. Benzol) oftmals beobachtet wurde.

Die Frequenz 3267 cm^{-1} (Ultrarot; Raman: 3304 cm^{-1}) beim *Pyrrolidin* ist eindeutig der N—H-Dehnfrequenz zuzuordnen.

5. *Oberton- und Kombinationsschwingungen.* Oberton- und Kombinationsschwingungen sind im Ramanspektrum wegen ihrer meist geringen Intensität nur selten beobachtbar, hingegen sind derartige Banden im Ultrarotspektrum meistens vorhanden. Da diese Banden fast immer nur sehr geringe Intensität aufweisen, sind die Frequenzangaben für die Bandenmaxima mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Wir haben zu einer versuchsweisen Deutung der restlichen, nicht zu Normalschwin-

Tabelle 13. Zuordnung der restlichen beobachteten Frequenzen bei den gesättigten Fünferingen zu Oberton- oder Kombinationsschwingungen.

Substanz	Beobachtet		Oberton oder Kombination
	Raman	Ultrarot	
Tetrahydrofuran		1508	$596 + 913 = 1509$
		1634	$596 + 1031 = 1627$
		1754	$276 + 1486 = 1762$ oder (und)
			$596 + 1174 = 1770$
		1867	$910 + 964 = 1874$
		1961	$910 + 1031 = 1941$
		2656 2717	2666 2724
Pyrrolidin		1538	$262 + 1286 = 1548$
		1667	$827 \times 2 = 1654$ oder (und)
			$593 + 1083 = 1676$
		1754	$877 \times 2 = 1754$ oder (und)
			$827 + 920 = 1747$ $917 \times 2 = 1834$
N-Methylpyrrolidin	454		$228 \times 2 = 456$
		707	$347 \times 2 = 694$
		1672	$518 + 1153 = 1671$
		2557	$1207 + 1355 = 2562$

gungen zugeordneten Banden die Möglichkeiten von Obertönen und Kombinationsschwingungen (als Summe oder Differenz zweier Normalschwingungen) herangezogen. Eine Zusammenstellung findet sich in Tabelle 13.

Zusammenfassung.

Der Versuch einer Analyse der Molekülspektren von gesättigten Fünfferringen (*Cyclopentan*, *Tetrahydrofuran*, *Tetrahydrothiophen*, *Pyrrolidin*, *N-Methylpyrrolidin*) ergibt:

1. *Cyclopentan*, *Tetrahydrofuran*, *Pyrrolidin* und *N-Methylpyrrolidin* besitzen einen nur wenig von der ebenen Form abweichenden Ring.

2. *Tetrahydrothiophen* ist als nichtebener Fünfferring anzunehmen.

3. Bei *Tetrahydrothiophen*, *Pyrrolidin* und *N-Methylpyrrolidin* ist eine Zuordnung der Frequenzen zu den Normalschwingungen in Übereinstimmung mit der Erwartung ohne Schwierigkeiten möglich. Bei *Tetrahydrofuran* gelingt dies nur, wenn man annimmt, daß a) diesem Fünfferring näherungsweise die Pseudosymmetrie D_{5h} zukommt und b) einige zufällige Entartungen vorliegen. Die Frequenzzuordnung beim *Cyclopentan* ist teilweise in Analogie zu den anderen untersuchten Fünfferringen möglich, teilweise bestehen noch unaufgeklärte Schwierigkeiten bezüglich der Auswahlregeln.