

Die Molekülspektren gesättigter Sechseringe.

(Cyclohexan, Pentamethylenoxyd, Piperidin, N-Methylpiperidin, Methylcyclohexan und Pentamethylensulfid.)

Von

H. Voetter und H. Tschamler.

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

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Die gesamten Molekülspektren der angeführten gesättigten Sechseringe lassen sich unter der Annahme der jeweils einfachsten zu erwartenden Molekülstruktur widerspruchlos deuten.

Cyclohexan besitzt eindeutig die Symmetrie D_{3d} („Sesselform“). Durch ein in den Ring eingeführtes Heteroatom oder durch eine CH_3 -Substitution wird die Symmetrie bis zu C_s erniedrigt. Daß auch in diesen Sechseringen die „Sesselform“ beibehalten bleibt, ist zwar nicht eindeutig feststellbar, jedoch als sehr wahrscheinlich anzunehmen.

Im Anschluß an die ausführlich behandelten gesättigten Fünferinge¹ haben wir eine analoge Analyse der Molekülspektren der im Titel genannten Substanzen und die Zuordnung der Frequenzen zu den einzelnen Normalschwingungen durchgeführt. Auch diese Verbindungen standen uns in sehr reiner Form zur Verfügung²; daher konnten die in der Literatur noch nicht bekannten Ultrarot- und Ramanspektren bestimmt, bzw. die bereits beschriebenen überprüft und ergänzt werden. Für die Meßmethodik und die verwendeten Apparaturen sei auf Anm. I verwiesen.

¹ H. Tschamler und H. Voetter, Mh. Chem. **83**, 302; 835; 1228 (1952).

² Die Reinstpräparate wurden uns in entgegenkommendster Weise von Herrn Prof. Dr. A. Müller (I. Chem. Laboratorium der Universität Wien) überlassen, wofür wir ergebenst danken.

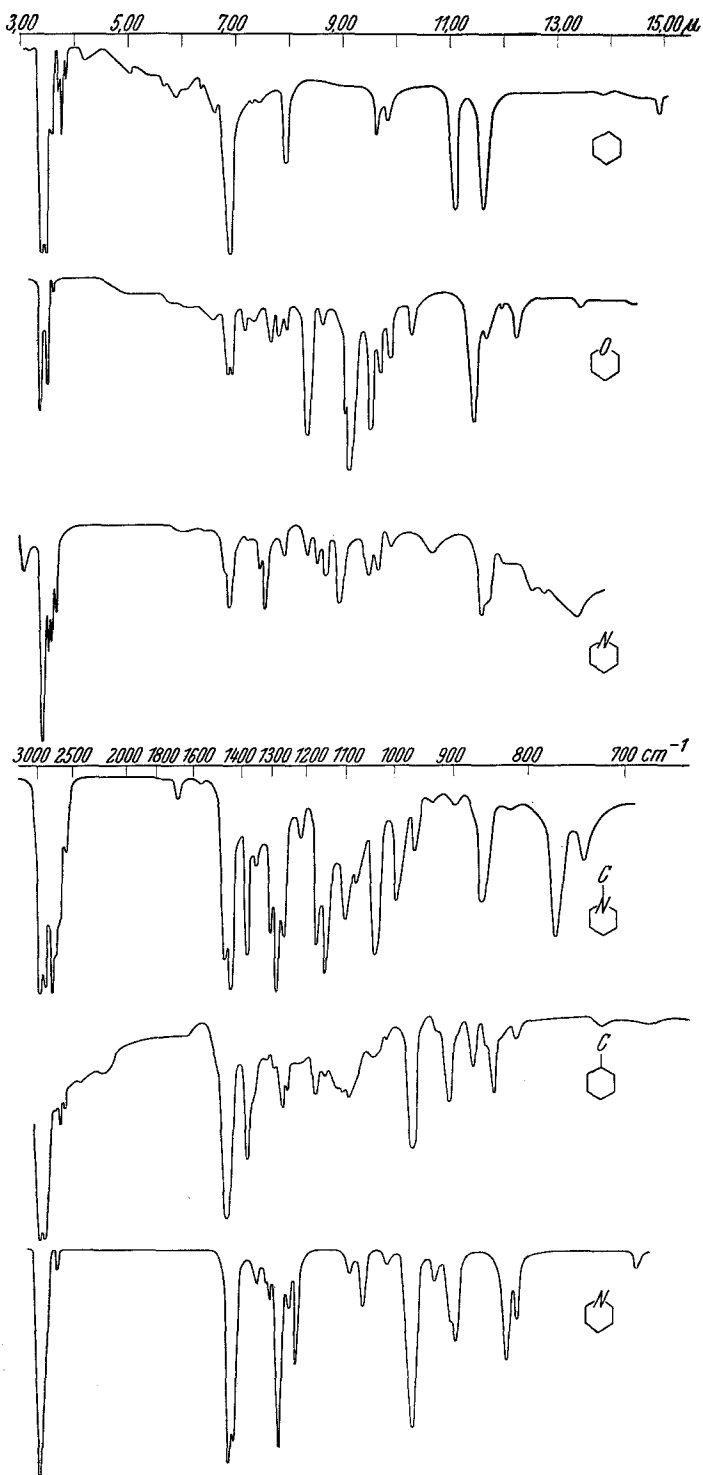


Abb. 1. Die Ultrarot-Spektren gesättigter Sechseringe zwischen 650 und 3300 cm^{-1} .

I. Meßergebnisse.

Vorbemerkung zu den Tabellen. Allgemein gilt für alle Tabellen dieses Abschnittes: In der Rubrik „Raman“ stehen in der 1. Spalte die beobachteten Frequenzen in cm^{-1} , in der 2. Spalte die Intensitäten und Beschaffenheit der Linien (b = breit, sb = sehr breit) und in der 3. Spalte der Depolarisationsgrad ρ ; in der Rubrik „Ultrarot“ stehen in der 1. Spalte die Frequenzlagen

Tabelle 1. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Cyclohexans.

Raman				Ultrarot	
F^A	K und W^B			eigene Aufnahme	
cm^{-1}	cm^{-1}	I	ρ	cm^{-1}	I
381		0,026	p		
423		0,047	0,8	527 ⁵	schw
				674	schw
				722	sschw
802		0,435	0,13	862	st
				901	st
				1015	m
1031		0,303	0,79	1039	m
1161		0,044	0,3	1259	st
1270		0,248	0,77	1342	schw
1351		0,040	0,8	1367	schw
1451		0,219	0,81	1452	sst
	1461	1		1511	schw
				1577	sschw
				1652	sschw
				1772	sschw
				1992	sschw
				2410	sschw
	2607	0 b		2610	schw
	2632	3			
	2666	5	p	2667	m
	2698	2		2701	schw
				2800	m
	2852	15 b	0,18	2857	sst
	2871	4			
	2888	6	dp		
	2905	6			
				2915	st
	2923	9	0,31		
	2938	12			

der Bandenmaxima und in der 2. Spalte deren Intensitäten (sschw = sehr schwach, schw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark).

Tabelle 2. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Pentamethylenoxyds.

Raman		Ultrarot			
K. und K. ⁶		B. und B. ⁷		eigene Aufnahme	
cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I
252	1				
396	1				
430	1				
454	2				
756	1 ?			746	schw
813	10	818	3	817	m
				837	schw
		856	4	855	m
		875	8	874	st
		969	3	971	m
1007	5	1012	6	1012	m
		1033	6	1033	m
1041	6 b	1050	8	1048	st
1090	1	1097	10	1093	sst
1153	3	1160	2	1158	m
1199	3	1202	7	1200	sst
1263	5	1256	3	1260	m
		1272	3	1277	m
1296	5	1296	3	1303	m
		1348	2	1352	schw
		1381	4	1385	schw
1436	6			1437	st
1455	2	1451	5	1457	st
				2758	sschw
2847	2 ?			2843	st
2928	3				
2955	3			2942	st

1. Cyclohexan (Abb. 1, Tabelle 1).

Das Ramanspektrum wurde von *K. W. F. Kohrausch* und *H. Wittek*³ überprüft und mit allen bis zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Daten verglichen. In den neueren Messungen von *M. R. Fenske* und Mitarbeitern⁴ mit einer automatischen Ramanapparatur müssen erst die von Hg f und Hg g erregten Spektrallinien (703, 743, 975, 1213 und 1397 cm⁻¹) ausgeschieden werden, bevor die quantitativen Ergebnisse

³ Z. physik. Chem., Abt. B 48, 177 (1941).

⁴ *M. R. Fenske, W. G. Braun, R. V. Wiegand, D. Quiggle, R. H. McCornick* und *D. H. Rank*, *Analyt. Chemistry* 19, 700 (1947).

Tabelle 3. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Piperidins.

Raman			Ultrarot	
K. und S. ³			eigene Aufnahme	
cm ⁻¹	I	ρ	cm ⁻¹	I
243	0	dp		
299	0			
400	1	p		
440	2 b	dp		
754	1	0,75	748	st, b
			782	m
791	1/2		791	m
817	10	0,37		
			827	m, b
			855	st
858	1	p	859	st
898	0			
			937	m, b
948	0			
1006	1	p	1009	schw
1034	4	0,38	1036	m
1050	5	0,89	1053	m
			1117	st
1146	3 b	0,89	1150	m
1163	1		1170	m
			1193	m
1263	4	0,85	1260	m
1283	4	0,54		
			1323	st
1340	1	dp	1333	m
			1384	schw
1440	6 b	0,88	1448	st
			1472	m
			1544	schw
			1717	sschw, b
			1898	sschw, b
2662	1 b	p		
2730	5	0,25	2726	m
2803	6 b	0,22	2802	st
2852	7	0,25	2857	st
2890	4	0,36		
2934	10 b	0,34	2934	sst
3030	4 sb			
3114	4 b			
			3280	m
3339	4	p		

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

Raman		Ultrarot	
eigene Aufnahme		eigene Aufnahme	
cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I
293	0 ?		
371	1		
432	0 ?		
462	1/2		
511	1		
543	1/2		
570	2		
651	1/2		
739	0 ?	741	m
774	5	759	sst
817	1/2	827	schw
860	3	859	st
917	0 b	900	schw
950	1	937	schw
972	0 ?	965	m
		997	st
1016			
1039	3 b	1036	sst
		1087	st
		1099	st
1145	1	1149	sst
		1163	st
1170	0	1167	sst
		1218	m
1261	1/2	1264	sst
1291	2	1282	st
1321	0	1298	sst
		1351	m
1380	0	1385	sst
1436	2	1445	sst
1471	2	1467	sst
		1582	sschw
		1686	schw
		2625	m
		2665	st
		2701	sst
		2739	sst
		2777	sst
		2841	sst
2876	1		
2950	1	2941	sst

für eine molekültheoretische Arbeit brauchbar sind. Unseren Überlegungen sind die Werte von *M. R. Fenske*⁴ zugrunde gelegt; die *Raman*-frequenzen über 1500 cm^{-1} sind den Angaben von *K. W. F. Kohlrausch*⁵ entnommen.

Das *Ultrarotspektrum* wurde von zahlreichen Autoren⁵ und auch von uns vermessen.

2. Pentamethylenoxyd (Abb. 1, Tabelle 2).

Das *Ramanspektrum* ohne Polarisationsmessungen haben *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrausch*⁶ aufgenommen.

Das *Ultrarotspektrum* wurde von *St. C. Burket* und *R. M. Badger*⁷ im Bereiche von 700 bis 1700 cm^{-1} aufgenommen; unsere eigene Aufnahme zeigt damit eine fast völlige Übereinstimmung, erweitert aber den Spektralbereich bis 3300 cm^{-1} .

3. Piperidin (Abb. 1, Tabelle 3).

Das *Ramanspektrum* mit Polarisationsmessungen stammt von *K. W. F. Kohlrausch* und *W. Stockmair*⁸.

Das *Ultrarotspektrum* wurde von uns neu aufgenommen.

4. N-Methylpiperidin (Abb. 1, Tabelle 4).

Raman- und *Ultrarotspektrum* sind unbekannt und wurden von uns gemessen. Das *Ramanspektrum* kann aus technischen Gründen möglicherweise nicht ganz vollständig sein (2 ccm Substanz).

5. Methylcyclohexan (Abb. 1, Tabelle 5).

Für das *Ramanspektrum* liegen unter anderem Messungen von *M. R. Fenske* und Mitarbeitern⁴ vor (die Frequenzen 668 und 715 cm^{-1} sind von Hg f und Hg g erregt und daher auszuschneiden); es wurde auch von uns aufgenommen.

Vom *Ultrarotspektrum* liegen vor der eigenen bereits zahlreich Messungen vor⁹; besonders wertvoll ist die Festlegung der Frequenzen 405 , 442 , 545 und 610 cm^{-1} durch *E. K. Plyler*¹⁰ mit Hilfe eines KRS-5-Prismas.

6. Pentamethylensulfid (Abb. 1, Tabelle 6).

Über das *Ramanspektrum* konnten wir in der Literatur nichts finden; es wurde daher von uns neu vermessen (Polarisationsmessungen konnten vorläufig nicht durchgeführt werden).

⁵ *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl., Bd. I/2, S. 44, und Bd. I/3, S. 558 (1951).

⁶ *Z. physik. Chem.*, Abt. B **35**, 29 (1937).

⁷ *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4397 (1950).

⁸ *Z. physik. Chem.*, Abt. B **31**, 382 (1936).

⁹ *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl., Bd. I/2, S. 46, und Bd. I/3, S. 559 (1951).

¹⁰ *J. Opt. Soc.* **37**, 746 (1947).

Tabelle 5. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Methylcyclohexans.

Raman					Ultrarot	
cm ⁻¹	F. ⁴		eigene Aufnahme		eigene Aufnahme	
	I	e	cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I
186	0,024					
313	0,015		303	0		
339	0,012		336	0		
			372	0		
406	0,048	0,7	403	1	405 ¹⁰	
			426	0		
444	0,079	0,3	446	2	442 ¹⁰	
			517	0		
546	0,061	0,1	543	3	545 ¹⁰	
612	0,006		612	0	610 ¹⁰	
					673	sschw
771	0,286	0,17	772	10		
			788	1		
					814	schw
					834	schw
844	0,071	0,2			843	m
			857	4	851	schw
					871	m
					891	schw
					908	m
					925	schw
974	0,070	0,79	972	2	965	st
			1005	2 ?		
1037	0,122	0,92	1034	4	1033	schw
1064	0,044	1,0	1057	0		
1093	0,062	0,78	1088		1092	st
					1107	m
					1118	m
					1144	schw
1168	0,046	0,3	1157		1168	m
1210	0,037	0,6	1207	2		
			1248	2	1250	schw
1264	0,091	0,77	1266	3	1263	m
					1281	schw
1310	0,025	0,5	1307	2		
1350	0,046	0,65	1343	3	1344	m
			1358	0		
					1373	st
1449	0,170	0,67	1449	4	1449	sst
1458	0,156	0,65	1460	4		
					2100	sschw
					2200	sschw
					2583	schw
					2652	schw
			2859	5	2850	sst
			2929	6	2917	sst

Tabelle 6. Raman- und Ultrarotfrequenzen des Pentamethylensulfids.

Raman		Ultrarot			
eigene Aufnahme		S. ¹¹		eigene Aufnahme	
cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I
196	1				
252	0				
348	3				
400	3				
509	2	505	schw		
659	10	654	st		
692	4	685	schw	687	schw
816	3	814	m	813	m
		828	m	826	st
903	2	900	m	897	st
				905	schw
933	2	929	schw	930	schw
965	1/2	965	st	966	sst
1014	7	1014	schw	1014	schw
1064	1	1062	m	1077	schw
1092	1	1092	schw		
		1129	schw		
1143	1				
1219	1	1216	m	1224	st
1240	3	1239	schw	1242	m
1264	3	1269	st	1273	sst
1306	1	1298	schw	1299	m
				1312	schw
1356	1/2	1339	schw	1342	schw
1425	8			1425	sst
1443	5	1440	st	1439	sst
				2667	schw
2857	4			2857	sst
2895	4				
				2923	sst
2958	4				

Das *Ultrarotspektrum* zwischen 500 und 1500 cm⁻¹ wurde von *N. Sheppard*¹¹, bzw. zwischen 600 und 3500 cm⁻¹ von *N. J. Leonard* und *J. Figueras jr.*¹² bestimmt und konnte durch eine eigene Aufnahme bestätigt werden.

¹¹ Trans. Faraday Soc. 46, 429 (1950).

¹² J. Amer. Chem. Soc. 74, 917 (1952).

II. Versuch einer Frequenzzuordnung.

A. Die Gerüstfrequenzen.

1. Cyclohexan (Tabellen 1 und 8).

Nimmt man für *Cyclohexan* die „Sessel“form an¹³, so besitzt es die Symmetrie der Punktgruppe D_{3d} . Tabelle 7 bringt die allgemeine Einordnung der 48 möglichen Normalschwingungen des *Cyclohexans* nach Rassen, Auswahl und Abzählung der modellmäßigen Schwingungsformen.

Tabelle 7. Einordnung der 48 Normalschwingungen des Cyclohexans nach der Symmetrie D_{3d} .

Rasse	Auswahl	C—C—C-Gerüst		H—C—C-Knick			H—C—H-Knick	C—H-Dehnung
		Knick	Dehnung	rocking	twisting	wagging		
A_{1g}	p ia	1	1	1			1	2
A_{1u}	v ia		1		1	1		
A_{2g}	v ia				1	1		
A_{2u}	v a	1		1			1	2
E_g	dp ia	1	1	1	1	1	1	2
E_u	v a⊥	1	1	1	1	1	1	2

Man hat demnach im *Ramanspektrum* für das C—C-Gerüst zwei polarisierte und zwei depolarisierte Linien zu erwarten, und zwar je eine im Bereich der Knickfrequenzen (200 bis 700 cm^{-1}) und je eine im Bereich der Dehnfrequenzen (800 bis 1100 cm^{-1}). Es muß jedoch betont werden, daß die strenge Differenzierung, was die Schwingungsform betrifft, bei cyclischen Verbindungen nicht gegeben ist. Völlig sichergestellt ist, daß die vollsymmetrische Pulsationsschwingung des Gerüsts stets ihrer Frequenzlage nach als die niedrigste aller Dehnfrequenzen auftritt und eine stark polarisierte und sehr intensive Linie darstellt.

Im *Ramanspektrum* des *Cyclohexans* (Tabelle 1) sind diese vier Frequenzen unschwer aufzufinden (381, 423, 802 und 1031 cm^{-1}) im Einklang mit den Zuordnungen anderer Autoren¹⁴.

Im *Ultrarotspektrum* sind zwei Knickfrequenzen und eine Dehnfrequenz zu erwarten. Für letztgenannte Frequenz kommen nach den experimentellen Ergebnissen (Tabelle 1) nur die starken Banden bei 862 und 901 cm^{-1} in Frage. Nach dem von *R. S. Rasmussen*¹⁵ aufge-

¹³ *K. W. F. Kohlrausch* im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. IX/6, S. 333. 1943.

¹⁴ *Ch. W. Becket, K. S. Pitzer* und *R. Spitzer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2488 (1947).

¹⁵ *J. Chem. Physics* **11**, 249 (1943).

nommenen Ultrarotspektrum des *Cyclohexans* in Gasphase ist aber eine eindeutige Identifizierung möglich. Die Bande bei 901 cm^{-1} besitzt einen ausgeprägten P- und R-Zweig und ist damit als „Parallelbande“ anzusprechen¹⁶, während 862 cm^{-1} einen starken Q-Zweig aufweist und somit eine „Senkrechtbande“ ist¹⁶. Nach Tabelle 7 sollen die Frequenzen der Rasse A_{2u} die Form von „Parallelbanden“ und die der Rasse E_u die Form der „Senkrechtbanden“ besitzen. Die gesuchte Gerüstschwingung der Rasse E_u muß also 862 cm^{-1} sein.

Die beiden ultrarot-aktiven Gerüst-Knickfrequenzen konnten zwar mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln (Spektrometer mit NaCl-Prisma) nicht bestimmt werden. Da aber, besonders in Hinblick auf die zu erwartenden Analogien bei den anderen Sechseringen, die Kenntnis der Lage dieser beiden Knickfrequenzen wichtig ist, sei eine diesbezügliche *Berechnung* durchgeführt.

Das Potential wird, wie beim *Cyclopentan* beschrieben¹⁷, mit Wechselwirkungsgliedern benachbarter innerer Koordinaten angesetzt. Mit R als innerer Koordinate (vgl. Abb. 2), k_1 als Valenzkraftkonstante ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$), k_2 als Valenzwinkelkraftkonstante ($\text{dyn} \cdot \text{cm}$), k_{11} als Wechselwirkung benachbarter Valenzen ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$), k_{22} als Wechselwirkung benachbarter Winkel ($\text{dyn} \cdot \text{cm}$) und k_{12} als Wechselwirkung benachbarter Valenzen und Winkel (dyn) lautet dann der Potentialansatz:

$$\begin{aligned}
 2V = & k_1 [(R_{12})^2 + (R_{23})^2 + (R_{34})^2 + (R_5)^2 + (R_{56})^2 + (R_{61})^2] + \\
 & + k_2 [(R^1)^2 + (R^2)^2 + (R^3)^2 + (R^4)^2 + (R^5)^2 + (R^6)^2] + \\
 & + 2k_{11} [R_{12}R_{23} + R_{23}R_{34} + R_{34}R_{55} + R_5R_{56} + R_{56}R_{61} + R_{61}R_{12}] + \\
 & + 2k_{22} [R^1R^2 + R^2R^3 + R^3R^4 + R^4R^5 + R^5R^6 + R^6R^1] + \\
 & + 2k_{12} [R_{12}(R^1 + R^2) + R_{23}(R^2 + R^3) + R_{34}(R^3 + R^4) + \\
 & + R_5(R^4 + R^5) + R_{56}(R^5 + R^6) + R_{61}(R^6 + R^1)].
 \end{aligned}$$

Die Säkulargleichungen zur Berechnung der Normalschwingungsfrequenzen werden damit aus folgenden Matrizen gebildet¹⁸:

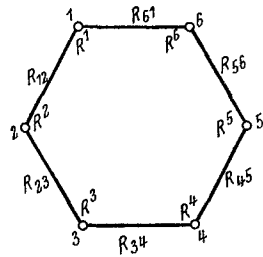


Abb. 2. Spezielle Bezeichnung der inneren Koordinaten R . ($R_{ij} \dots$ Änderung des Atomabstandes, $R^i \dots$ Änderung des Valenzwinkels).

¹⁶ R. M. Badger und L. R. Zumwald, J. Chem. Physics **6**, 711 (1938).

¹⁷ H. Voetter und H. Tschamler, Mh. Chem. **83**, 835 (1952).

¹⁸ Für die Durchführung solcher Rechnungen kann z. B. auf H. Voetter, „Über die Berechnung der Grundfrequenzen der Moleküle“ [Abhandlungen des Dokumentationszentrums für Technik und Wirtschaft, H. 15 (Wien, 1952)] hingewiesen werden.

Rasse	⊗-Matrix	⊗-Matrix
A _{1g}	$\begin{matrix} 4/3 \cdot \mu & -s \cdot \mu \cdot \sin \alpha \\ -s \cdot \mu \cdot \sin \alpha & 11/3 \cdot s^2 \cdot \mu \end{matrix}$	$\begin{matrix} k_1 + 2k_{11} & 2k_{12} \\ 2k_{12} & k_2 + 2k_{22} \end{matrix}$
A _{1u}	$8/3 \cdot \mu$	$k_1 - 2k_{11}$
A _{2u}	$9 \cdot s^2 \cdot \mu$	$k_2 - 2k_{22}$
E _g	$\begin{matrix} 7/3 \cdot \mu & -s \cdot \mu \cdot \sin \alpha \\ -4s \cdot \mu \cdot \sin \alpha & 15,5/3 \cdot s^2 \cdot \mu \end{matrix}$	$\begin{matrix} k_1 - k_{11} & 1/2 k_{12} \\ 2k_{12} & k_2 - k_{22} \end{matrix}$
E _u	$\begin{matrix} 5/3 \cdot \mu & -s \cdot \mu \cdot \sin \alpha \\ -3s \cdot \mu \cdot \sin \alpha & 7,5/3 \cdot s^2 \cdot \mu \end{matrix}$	$\begin{matrix} k_1 + k_{11} & k_{12} \\ 3k_{12} & k_2 + k_{22} \end{matrix}$

Mit $\mu = 1/m = \frac{6,023}{[\text{CH}_2]} = \frac{6,023}{14}$, $s = \frac{1}{\text{C-C-Abstand} (\text{\AA})} = \frac{1}{1,54}$ und $\alpha = 108^\circ$ (Tetraederwinkel) erhält man aus $|\otimes \cdot \otimes - \otimes \cdot \lambda| = 0$ die Wellenzahlen $\nu_i = 10^3 \cdot \sqrt{0,2815 \lambda_i}$ (cm⁻¹).

Mit den fünf den Rassen nach bereits sicher zugeordneten Frequenzen (A_{1g}: 381 und 802 cm⁻¹; E_g: 423 und 1031 cm⁻¹; E_u: 862 cm⁻¹) lassen sich nun aus den angegebenen Gleichungen die Kraftkonstanten und Wechselwirkungsgrößen berechnen:

$$\begin{aligned} k_1 &= 4,254 & k_{11} &= 0,191 & k_{12} &= 0,538 \\ k_2 &= 0,996 & k_{22} &= 0,034 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen dieser Werte der Kraftkonstanten in die entsprechenden Gleichungen der Rassen E_u und A_{2u} berechnen sich die beiden gesuchten ultrarot-aktiven Knickfrequenzen zu 216, bzw. 653 cm⁻¹. Somit kann offenbar die beobachtete Frequenz 674 cm⁻¹ (Tabelle 1) der Knick-schwingung des Gerüsts der Rasse A_{2u} zugeordnet werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß die oben erhaltenen Werte der Kraftkonstanten von gleicher Größe sind, wie diese bei vielen Kohlenwasserstoffen bereits gefunden wurden. Werden die obigen Werte der Kraftkonstanten in die entsprechenden Gleichungen für *Cyclopentan*¹⁷ eingesetzt, so erhält man für die C—C-Gerüstfrequenzen des Cyclopentans 586, 881, 892 und 1084 cm⁻¹, durchaus im Einklang mit den experimentell gefundenen Werten: 589, 886, 896 und 1030 cm⁻¹. Eine derartige Zuordnung beim Cyclopentan wurde von uns bereits als die *wahrscheinlichste* angesehen¹⁹ und erhält durch diese unabhängige Berechnung eine weitere Stütze.

2. Pentamethylenoxyd (Tabellen 2 und 8).

Die „Sesselform“ des Sechseringes ist nicht nur für *Cyclohexan*, sondern auch für *1,4-Dioxan* sichergestellt²⁰. Es ist demnach anzunehmen,

¹⁹ H. Tschamler und H. Voetter, Mh. Chem. 83, 1228 (1952).

²⁰ D. A. Ramsay, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 190, 562 (1947). — F. E. Malherbe und H. J. Bernstein, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4408 (1952).

daß auch die Sechseringe mit nur einem Heteroatom im Ring in der „Sesselform“ vorliegen. Da sich aber die Erwartungsspektren der „Sessel-“ und „Wannenform“ in diesem Falle (zum Unterschied von den hochsymmetrischen Molekülen Cyclohexan und 1,4-Dioxan) nur unwesentlich unterscheiden (beide Formen gehören zur Punktgruppe C_2), ist ein *Beweis* für die tatsächliche Struktur auf spektroskopischem Wege wohl nur schwer möglich. Eventuell könnten genaue Polarisationsmessungen der Pulsationsfrequenz im *Ramaneffekt* über diese Frage einigen Aufschluß geben.

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

D_{3d}	Cyclohexan	C_2	Pentamethylenoxyd	Piperidin	N-Methylpiperidin		Methylcyclohexan		Pentamethylen-sulfid
					Ring	Rest	Ring	Rest	
E_u	(216)	A' A''	252	243 299	— 293		186 303		196 252
A_{1g}	381	A'	396	400	371	A'' 432	336	A'' 403	348
E_g	423	A' A''	430 454	440	462 511	A' 570	446 517	A' 543	400
A_{2u}	674	A'	—	—	651		612		509
A_{1g}	802	A'	813	817	774	A' 860	772	A' 844	659
E_u	862	A' A''	874	858 937	860 965		871 972		692 816
E_g	1031	A' A''	1007 1041	1034 1050	997 1036		1005 1057		903 1014
A_{1u}	verb.	A''	1093	1117	1099		1034		965

Da für *Pentamethylenoxyd* keine Polarisationsmessungen der Ramanfrequenzen vorliegen, muß die Zuordnung auf Grund der Frequenzlagen und -intensitäten allein versucht werden. Wegen der ähnlichen Massen von (CH_2) und (O) und der ähnlichen Größe des C—C—C- bzw. C—O—C-Winkels ist zu erwarten, daß die im *Cyclohexan* entarteten Normalschwingungen im Spektrum des *Pentamethylenoxyds* nur geringe Aufspaltung zeigen.

Die Zuordnung der Frequenzen der Tabelle 2 im Bereich der Knickschwingungen ist einfach und aus Tabelle 8 ersichtlich. Die Aufspaltung der Frequenz 423 cm^{-1} beim *Cyclohexan* ist beim *Pentamethylenoxyd*

tatsächlich gering (siehe Tabelle 8). Eine der ultrarot-aktiven Frequenz 674 cm^{-1} beim *Cyclohexan* analoge Raman- und ultrarot-aktive Frequenz im Spektrum des *Pentamethylenoxyds* ist nicht auffindbar. Da diese Frequenz nur mit geringer Intensität zu erwarten ist und ganz am Rand des Meßbereiches eines Spektrometers mit NaCl-Prisma liegen sollte, wurde sie offenbar nicht beobachtet. Es soll jedoch bemerkt werden, daß beim *1,4-Dioxan* eine starke ultrarot-aktive Bande bei 610 cm^{-1} , die der fraglichen Normalschwingung zuzuordnen ist, gefunden wurde²⁰ (*M.* und *B.*). In der gleichen Arbeit wurden auch mit Hilfe eines KRS-5-Prismas die niedrigsten Knickfrequenzen von *1,4-Dioxan* bei 273 und 283 cm^{-1} im Ultrarotspektrum eindeutig festgestellt.

Die Zuordnung der Frequenz 813 cm^{-1} als raman- und ultrarot-aktive Pulsationsschwingung ist eindeutig.

An Stelle der ultrarot-aktiven Frequenz 862 cm^{-1} beim *Cyclohexan* sind im *Pentamethylenoxyd* zwei ultrarot- und Raman-aktive Frequenzen zu erwarten. Experimentell findet man nur eine starke ultrarot-aktive Frequenz bei 874 cm^{-1} , ein Ergebnis, das unter Umständen auf die höher symmetrische „Sesselform“ hinweist. Die starken Ramanfrequenzen bei 1007 und 1041 cm^{-1} (beide auch ultrarot-aktiv) sind als weitere Gerüstschwingungen anzunehmen. Die höchste Gerüstdehnfrequenz ist beim *Pentamethylenoxyd* als gesättigtem Äther zwischen 1080 und 1120 cm^{-1} (antisymmetrische C—O—C-Dehnfrequenz bei gesättigten Kettenmolekülen) stark im Ultrarot- und schwach im Ramanpektrum zu erwarten²¹, so daß die Zuordnung der Frequenz 1093 cm^{-1} gegeben erscheint. Diese Zuordnung ist im wesentlichen die gleiche, wie sie auch *St. C. Burket* und *R. M. Badger*⁷ angeben, wobei von diesen Autoren für *Pentamethylenoxyd* Pseudosymmetrie D_{3d} angenommen wird.

3. Piperidin (Tabellen 3 und 8).

Die Zuordnung wird durch das Vorliegen von Polarisationsmessungen der *Ramanlinien* erleichtert.

Die Gerüstknickfrequenzen lassen sich zwanglos in Analogie zum *Cyclohexan* und *Pentamethylenoxyd* einreihen, wenn man die als breit vermerkte Ramanlinie bei 440 cm^{-1} als nicht aufgespalten annimmt. Die in der Gegend von 650 cm^{-1} zu erwartende Frequenz ist wohl aus gleichen Gründen wie beim *Pentamethylenoxyd* nicht beobachtet worden.

Die Zuordnung der Pulsationsfrequenz unterliegt keinem Zweifel (817 cm^{-1}).

Von den fünf restlichen Ringfrequenzen sollten alle ultrarot-aktiv und im Ramanspektrum drei depolarisiert (Rasse A'') und zwei polarisiert (Rasse A') sein. Die beiden polarisierten Ramanfrequenzen liegen bei

²¹ *H. Tschamler* und *R. Leutner*, Mh. Chem. **83**, 1502 (1952).

858 und 1034 cm^{-1} und sind beide auch ultrarot-aktiv. Von den drei depolarisierten Ramanlinien tritt offenbar nur eine bei 1050 cm^{-1} (auch ultrarot-aktiv) auf. Die höchste Ringschwingung ist eindeutig die starke Ultrarotfrequenz 1117 cm^{-1} . Für die noch fehlende fünfte Frequenz wird die ultrarote bei 937 cm^{-1} angenommen.

4. N-Methylpiperidin (Tabellen 4 und 8).

Durch das C-Atom der CH_3 -Gruppe wird die Zahl der Gerüstfrequenzen um drei vermehrt. Über den Zusammenhang dieser drei zusätzlichen Frequenzen mit den Spektrallinien von *Trimethylamin* kann auf eine frühere Arbeit¹ verwiesen werden.

Auch beim *N-Methylpiperidin* ist eine Zuordnung der experimentell bestimmten Frequenzen zu den Gerüstknickschwingungen ohne große Schwierigkeit möglich. Infolge der starken Störung der symmetrischen Form des Sechseringes durch die CH_3 -Substitution tritt die bei den vorhin behandelten Substanzen fehlende höchste Knickschwingung diesmal im Ramaneffekt bei 651 cm^{-1} auf.

Die beiden erwarteten hochsymmetrischen Schwingungen sind als stärkste Ramanlinien bei 774 und 860 cm^{-1} (auch ultrarot-aktiv) kenntlich.

Die Einordnung der anderen Frequenzen ist im Einklang mit den bereits besprochenen Spektren ohne weiteres möglich. Die starke Ramanfrequenz bei 1036 cm^{-1} ist außerordentlich diffus und beinhaltet sicher mehrere Normalschwingungen. Höchstwahrscheinlich ist auch die im Ultrarot bei 997 cm^{-1} erscheinende Ringfrequenz darin noch enthalten, so daß diese also auch raman-aktiv wäre, wie aus Analogie zum *Pentamethylenoxyd* und *Piperidin* zu erwarten ist. Die Frequenz 860 cm^{-1} wurde bei der Zuordnung in Tabelle 8 zweimal verwendet. Bei dem sehr ähnlich gebauten Molekül *Methylcyclohexan* sind diese Frequenzen getrennt und liegen bei 844 und 871 cm^{-1} .

5. Methylcyclohexan (Tabellen 5 und 8).

Im Anschluß an die bereits besprochenen Zuordnungen, insbesondere des *N-Methylpiperidins*, ergibt sich die Frequenzzuordnung für *Methylcyclohexan* von selbst.

Die Ringschwingung bei 1034 cm^{-1} ist hier nicht mehr die stärkste Ultrarotfrequenz, da kein Heteroatom im Ring vorhanden ist.

6. Pentamethylensulfid (Tabellen 6 und 8).

Wie schon beim *Tetrahydrothiophen* im Vergleich zu den anderen Fünferingen gezeigt wurde¹, verschieben sich wegen der wesentlich größeren Masse (S) gegenüber (CH_2) gewisse Frequenzen gegen kleinere Wellenzahlen. Ferner ist infolge der großen Masse des S-Atoms und des wesentlich kleineren Valenzwinkels (C—S—C) die Symmetrie des Sechseringes stark gestört und es treten deshalb auch nahezu alle Linien gleichzeitig im Ramaneffekt und im Ultrarotspektrum auf. Insbesondere

gilt dies für die Frequenz 509 cm^{-1} , die der höchsten Knickschwingung entspricht und die beim Oxyd und Imid nicht zu beobachten war. Die übrigen Knickschwingungen des Ringes lassen sich sinngemäß an die Zuordnungen der anderen gesättigten Sechseringe anschließen.

Die Pulsationsfrequenz ist wieder die intensivste Ramanlinie und liegt bei 659 cm^{-1} (auch ultrarot-aktiv).

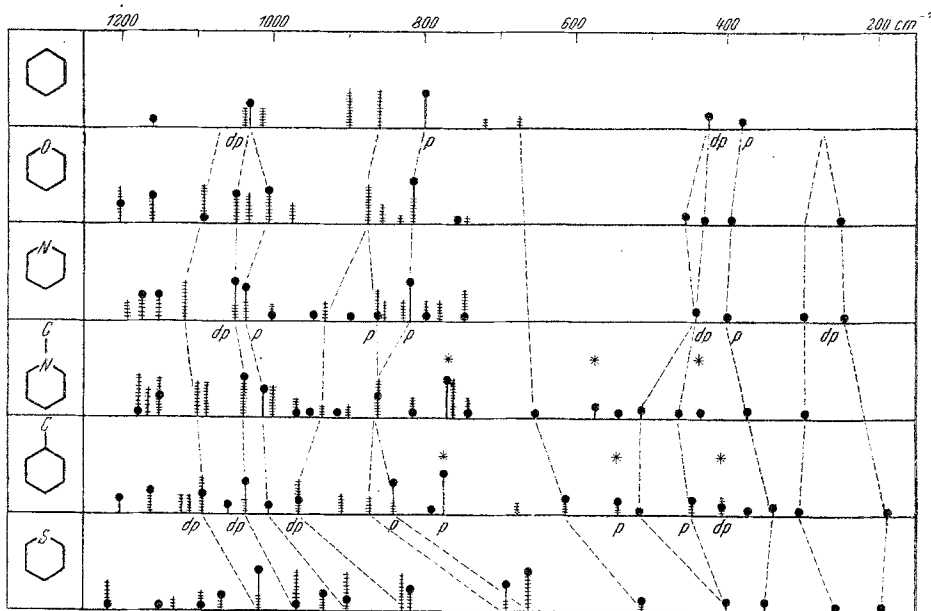


Abb. 3. Die Gerüstfrequenzen der Sechseringe. († Ramanfrequenz, ‡ Ultrarotfrequenz; die Höhe gibt die Intensität an. Die mit einem Stern versehenen Linien sind Gerüstfrequenzen, die vom C-Atom der CH_2 -Gruppe verursacht sind.)

Die höchste Dehnfrequenz ist wohl sicher die an ihrer Stärke kenntliche Ramanfrequenz 1014 cm^{-1} (auch ultrarot-aktiv). Die der antisymmetrischen C—S—C-Dehnfrequenz in Kettenmolekülen entsprechende Ringschwingung beim *Pentamethylensulfid* ist wohl auch hier die stärkste Ultrarotbande, aber wegen der starken Verschiebung nach niederen Wellenzahlen jetzt nicht mehr die höchste Ringschwingung. Diese Unterscheidung ist aber an sich nicht von grundsätzlicher Bedeutung, da beide Schwingungen derselben Rasse A'' angehören. Die Zuordnung der restlichen Gerüstfrequenzen zu 692 , 816 und 903 cm^{-1} erscheint zuletzt gegeben. —

Allgemein ist zu sagen, daß eine Frequenz, die im *Cyclohexan* nur Raman-aktiv ist, bei den anderen Sechseringen stark Raman- und nur

schwach (oder auch gar nicht) *ultrarot*-aktiv ist, bzw. daß nur *ultrarot*-aktive Frequenzen des *Cyclohexans* in den anderen Fällen stark *ultrarot*- und schwach *Raman*-aktiv werden (siehe Abb. 3).

B. Die H—C—C-Knickschwingungen.

Zu diesen Normalschwingungen gehören die „rocking“- (800 bis 1150 cm^{-1}), „twisting“- (1050 bis 1250 cm^{-1}) und „wagging“-Frequenzen (1150 bis 1380 cm^{-1}). Jede CH_2 -Gruppe liefert abzählungsmäßig je eine Frequenz der oben angegebenen Schwingungsformen, demnach insgesamt 18 für *Cyclohexan* und 15 für die übrigen hier diskutierten Sechseringe.

Beim *Piperidin* treten im betrachteten Spektralbereich zusätzlich 2 H—N—C-Knickfrequenzen, beim *N-Methylpiperidin* und *Methylcyclohexan* zusätzlich je 2 H—N—C- bzw. H—C—C-Frequenzen der CH_3 -Gruppe auf.

Wenn auch eine *strenge* Unterscheidung in „rocking“- , „twisting“- und „wagging“-Bewegungen besonders bei Molekülen mit niedriger Symmetrie nicht möglich ist, bleibt diese Einteilung jedoch aus systematischen Gründen für die versuchten Zuordnungen in Tabelle 9 beibehalten.

I. Cyclohexan (Tabellen I und 9).

Wegen der hohen Symmetrie dieses Moleküls ist die Anzahl der aktiven H—C—C-Knickfrequenzen stark vermindert, was die Zuordnung sehr erleichtert. Nach Tabelle 6 ist von den H—C—C-Knickfrequenzen nur eine einzige *polarisierte* Ramanlinie („rocking“-) zu erwarten; sie ist eindeutig die Frequenz 1161 cm^{-1} . Ferner sind je eine *depolarisierte* Raman-aktive „rocking“- , „twisting“- und „wagging“-Frequenz der Rasse E_g zu erwarten; diesen kann man die Ramanlinien bei 1270 („twisting“) und 1351 cm^{-1} („wagging“) zuordnen. Die fehlende Raman-aktive „rocking“-Frequenz ist, da keine weiteren Ramanlinien vorhanden sind, verdeckt oder bisher nicht gefunden worden.

Von den H—C—C-Knickschwingungen ist im Ultrarotspektrum nur die „rocking“-Frequenz der Rasse A_{2u} (im Gasspektrum des *Cyclohexans* mit der Bandenform einer „Parallelbande“) zu erwarten. Nach dem experimentellen Ergebnis von *R. S. Rasmussen*¹⁵ ist die Frequenz 901 cm^{-1} die einzige in dem in Frage kommenden Spektralbereich, die der Bandenform nach eine „Parallelschwingung“ darstellt. Den drei *ultrarot*-aktiven H—C—C-Knickschwingungen (je eine „rocking“, „twisting“ und „wagging“) der Rasse E_u werden die Frequenzen 1015, 1039 und 1259 cm^{-1} zugeordnet, bewiesen durch ihre Bandenform („Senkrechtschwingungen“) im Gasspektrum des *Cyclohexans*¹⁵.

Tabelle 9. Die H—C—C-Knieckschwingungen der CH₂-Gruppen der gesättigten Sechseringe.

Schwingungsform	D _{3d}	Cyclohexan	C _s	Pentamethylenoxyd	Piperidin	N-Methylpiperidin	Methylcyclohexan	Pentamethylensulfid
„rocking“	A _{2u}	901	A''	756	754	741	788	—
	E _g	verdeckt	A'		782			—
	E _u	1015	A''	835	791	827	814	826
	A _{1g}	1161	A'	855	855	834		
„twisting“	E _u	1039	A''	1033	1006	1087	1092	1064
	A _{1u}	verb.	A'				1107	
	A _{2g}	verb.	A''	1153	1146	1145	1118	1092
	E _g	1270	A'	1199	1163	1170	1168	1129
		A''	1193		1218	1207	1143	
„wagging“	E _u	1259	A''	1263	1263	1261	1248	1219
	A _{1u}	verb.	A'	1277	1283	1282	1266	1240
	E _g	1351	A'	1296	1323	1291	1307	1264
	A _{2g}	verb.	A''	1352	1340	1351	1343	1306
			A''	1385	1384	1380	1373	1342
					H—N—C	H ₃ —C—N	H ₃ —C—C	
			A'	827	1016	(1034)		
			A''	898	1163	1144		

2. Pentamethylenoxyd (Tabellen 2 und 9).

Gegenüber der niedersten „rocking“-Frequenz 901 cm⁻¹ beim *Cyclohexan* ist diese beim *Pentamethylenoxyd* offenbar bis etwa 756 cm⁻¹ verschoben, eine Erscheinung, die sich auch bei allen anderen betrachteten Sechseringen zeigt. Eine derartige Frequenzlage als untere Grenze der „rocking“-Frequenzen für CH₂-Gruppen, ja sogar eine noch etwas niedrigere, wurde auch bei den n-Paraffinen eindeutig festgestellt (wird demnächst veröffentlicht).

Betrachtet man das *Molekülmodell* des Cyclohexans mit der Symmetrie D_{3d} („Sesselform“), dann stehen drei H-Atome der CH₂-Gruppen der

Kohlenstoffatome 1, 3 und 5 senkrecht aus der Hauptebene des C—C-Gerüsts bzw. 3 H-Atome der CH₂-Gruppen der Kohlenstoffatome 2, 4 und 6 senkrecht in entgegengesetzter Richtung. Diese Konstellation führt bei der „rocking“-Bewegung zu einer *starken Annäherung* von je drei H-Atomen, und es ist verständlich, daß dadurch die „rocking“-Frequenzen der CH₂-Gruppen gegenüber denen in einer Kette bzw. einem Ring mit Heteroatom oder Substitution verschoben sind.

Da einige Frequenzen weniger beobachtet wurden, als die Abzählung fordert, muß angenommen werden, daß einige Normalschwingungen zufällig entarten bzw. die Symmetriestörung noch nicht so stark ist, daß in allen Fällen Aufspaltung eintritt. Die vorgeschlagene Zuordnung ist aus Tabelle 9 ersichtlich.

3. Piperidin, N-Methylpiperidin, Methylcyclohexan, Pentamethylensulfid (Tabellen 3, 4, 5, 6 und 9).

Die Zuordnung der H—C—C-Knickschwingungen der CH₂-Gruppen kann weitgehend analog dem *Pentamethylenoxyd* durchgeführt werden, wobei die entsprechenden Frequenzen beim *Pentamethylensulfid* durchwegs etwas gegen kleinere Wellenzahlen verschoben sind:

Die höchste „wagging“-Frequenz tritt in den Spektren von *Pentamethylenoxyd*, *Piperidin* und *Pentamethylensulfid* nur schwach, hingegen im *N-Methylpiperidin* und *Methylcyclohexan* sehr stark auf, was auf die Überlagerung durch die symmetrische H—C—H-Knickfrequenz der CH₃-Gruppe zurückzuführen ist.

C. Die H—C—H-Knickschwingungen.

Jede CH₂-Gruppe liefert eine H—C—H-Knickfrequenz. Diese Normalschwingungen sind aber in der Regel so lagekonstant (um 1450 cm⁻¹), daß durch zufällige Entartungen stets viel weniger Frequenzen

Tabelle 10. Die beobachteten H—C—H-Knickschwingungen der CH₂-Gruppen.

Substanz	Beobachtet	
	Raman	Ultrarot
Cyclohexan	1451 1461	1452
Pentamethylenoxyd	1436 1455	1437 1457
Piperidin	1440 (b)	1448 1472
N-Methylpiperidin	1380 1436 1471	1385 1445 1467
Methylcyclohexan	1449 1460	1373 1449
Pentamethylensulfid	1425 1443	1425 1439

beobachtet werden, als nach der Abzählung zu erwarten sind. Außerdem liefert jede CH_3 -Gruppe zwei Normalschwingungen (antisymmetrische $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ -Knickfrequenzen) derselben Frequenzlage. Diese von den

Tabelle 11. Die beobachteten $\text{C}-\text{H}$ -Dehnfrequenzen der gesättigten Sechseringe.

Substanz	Beobachtet	
	Raman	Ultrarot
Cyclohexan		2800
	2852	2857
	2888	
	2905	2915
	2930	
Pentamethylenoxyd	2847	2843
	2928	
	2955	2942
Piperidin	2730	2726
	2803	2802
	2852	2857
	2890	
	2934	2934
	3030	
	3114	
N-Methylpiperidin		2665
		2701
		2739
		2777
		2841
	2876	
	2950	2941
Methylcyclohexan	2859	2850
	2929	2917
Pentamethylensulfid	2857	2857
	2895	
	2958	2923

$\text{H}-\text{C}-\text{H}$ -Knickschwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen herrührenden Frequenzen können kaum unterschieden werden.

Die symmetrische $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ -Knickschwingung der CH_3 -Gruppe hingegen liegt für gewöhnlich um 1375 cm^{-1} und tritt beim *N-Methylpiperidin* bzw. *Methylcyclohexan* im Ultrarotspektrum bei 1385 bzw. 1373 cm^{-1} auf.

In Tabelle 10 sind die beobachteten $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ -Knickschwingungsfrequenzen der untersuchten Sechseringe zusammengestellt.

D. Die $\text{C}-\text{H}$ -Dehnfrequenzen.

Diese Normalschwingungen liegen bei allen gesättigten Kohlenwasserstoffen zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} und sind sehr intensive Frequenzen im Raman- und Ultrarotspektrum. Die Abzählung fordert für jedes H -Atom eine solche $\text{C}-\text{H}$ -Frequenz, tatsächlich werden aber durch zufällige Entartungen wesentlich weniger beobachtet. Eine Zusammenstellung der bei den untersuchten Sechserin-

gen beobachteten $\text{C}-\text{H}$ -Dehnfrequenzen bringt Tabelle 11.

Beim *Piperidin* wurden verhältnismäßig starke Frequenzen bei 2730 (Raman- und ultrarot-aktiv) und 3114 cm^{-1} (Raman-aktiv) gefunden. Die Zugehörigkeit zu den $\text{C}-\text{H}$ -Dehnfrequenzen ist nicht sicher.

Die N—H-Dehnfrequenz der Imingruppe im *Piperidin* liegt im Ramanspektrum bei 3339 cm^{-1} und im Ultrarotspektrum bei 3280 cm^{-1} . Eine ähnliche Diskrepanz der Lage der Iminfrequenz zwischen Raman-

Tabelle 12. Zuordnung der restlichen beobachteten Frequenzen bei den gesättigten Sechseringen zu Oberton- und Kombinationschwingungen.

Substanz	Beobachtet		Zuordnung	Aktive Rasse
	Raman	Ultrarot		
Cyclohexan		527	$901 - 381 = 520$	A_{2u}
		722	$1161 - 423 = 738$	E_u
		1342	$423 + 901 = 1324$	E_u
		1511	$2852 - 1351 = 1501$	E_u
		1577	$2857 - 1270 = 1587$	E_u
		1652	$381 + 1259 = 1640$	E_u
			$802 + 862 = 1664$	E_u
		1698	$674 + 1031 = 1705$	E_u
			$802 + 901 = 1703$	A_{2u}
		1772	$2800 - 1031 = 1769$	E_u
		1992	$862 + 1161 = 2023$	E_u
		2410	$1161 + 1259 = 2420$	E_u
		2607	$1161 + 1451 = 2612$	A_{1g}
			$1259 + 1351 = 2610$	E_u
			$1161 + 1452 = 2613$	E_u
	2632	$1270 + 1351 = 2621$	A_{1g}	
	2698	$2 \times 1351 = 2702$	A_{1g}	
		$1259 + 1451 = 2710$	F_g	
		$1259 + 1452 = 2711$	E_u	
Pentamethylenoxyd		2758	$2 \times 1385 = 2770$	
Piperidin		1544	$440 + 1117 = 1557$	
		1717	$827 + 898 = 1725$	
			$2 \times 860 = 1720$	
		1898	$860 + 1034 = 1894$	
	2662		$1283 + 1384 = 2667$	
		$1323 + 1340 = 2663$		
N-Methylpiperidin	543		$293 + (250) = 550$	
		900	$432 + 462 = 894$	
	917		$2 \times 462 = 924$	
	1321		$462 + 860 = 1322$	
		1582	$432 + 1149 = 1581$	
		1686	$651 + 1036 = 1687$	
	2625	$1149 + 1467 = 2616$		
		$1167 + 1445 = 2612$		

(Fortsetzung der Tabelle 12.)

Substanz	Beobachtet		Zuordnung	Aktive Rasse
	Raman	Ultrarot		
Methyleyclohexan	372		$2 \times 186 = 372$	
	426		$1207 - 772 = 435$	
			$1266 - 844 = 422$	
		673	$2 \times 336 = 672$	
		851	$303 + 543 = 846$	
			$403 + 446 = 849$	
		891	$2 \times 446 = 892$	
		925	$303 + 612 = 915$	
			$403 + 517 = 920$	
		1144	$303 + 844 = 1147$	
			$543 + 612 = 1155$	
		1281	$446 + 844 = 1290$	
			$517 + 772 = 1289$	
		1358	$517 + 844 = 1361$	
	Pentamethylensulfid		2100	$2 \times 1092 = 2184$
		bis 2200		
		2583	$1207 + 1373 = 2580$	
		2652	$1210 + 1449 = 2659$	
			$1273 + 1373 = 2646$	
		905	$400 + 509 = 909$	
		1312	$2 \times 660 = 1320$	
		2667	$1219 + 1443 = 2662$	

effekt und Ultrarotspektrum ist auch beim *Pyrrolidin* beobachtet worden¹.

Wie im *N-Methylpyrrolidin*¹ werden auch im *N-Methylpiperidin* auffallend starke Linien bei für C—H-Dehnfrequenzen außergewöhnlich niedrigen Wellenzahlen (2665, 2701, 2739 und 2777 cm^{-1}) beobachtet, ohne daß man ihr Auftreten erklären und begründen kann.

E. Oberton- und Kombinationsschwingungen.

Eine Deutung der noch nicht zugeordneten Frequenzen (vgl. Tabellen 1 bis 6) kann mit Hilfe von Obertönen oder Kombinationen versucht werden. Solche Frequenzen treten im Ultrarotspektrum fast immer, im Ramanspektrum selten auf. Da die ultrarot-aktiven Obertöne oder Kombinationsschwingungen meistens nur geringe Intensität aufweisen, sind die Angaben über ihre Frequenzlagen stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Eine Zusammenstellung der restlichen Frequenzen als *erste Obertöne* oder *Kombinationen zweier aktiver Normalschwingungen* findet sich in Tabelle 12.

Sämtliche bekannte Frequenzen können hiermit gedeutet werden. Nur beim *Cyclohexan* konnten nicht alle Frequenzen unter der Annahme des Vorliegens von ersten Obertönen oder nur Zweierkombinationen identifiziert werden (Raman: 2666 und 2871 cm^{-1} ; Ultrarot: 1367 und 2667 cm^{-1}) und es ist anzunehmen, daß diese Frequenzen entweder a) Obertöne oder Kombinationen von verbotenen Normalschwingungen oder b) Obertöne oder Kombinationen von erlaubten und verbotenen Normalschwingungen oder schließlich c) höhere Kombinationen sind.