

Vergleicht man in diesem Zusammenhang das ebenfalls mit der Impulsmethode untersuchte Verhalten tetracendotierter Anthracen-Einkristalle, so erkennt man deutliche Unterschiede⁴³: Das Dotierungsmittel Tetracen vermindert hier sowohl die Beweglichkeit als auch die Konzentration der Defekt-elektronen in starkem Maße.

Das heißt, bei organischen Halbleitern muß prinzipiell zwischen *zwei* verschiedenen *Dotierungseffekten* unterschieden werden, deren Kenntnis für die Weiterentwicklung spezieller organischer Halbleiter und für deren Theorie sehr wichtig ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß an organischen Farbstoff-Photoleitern eine Vielfalt von Problemen mit der Blitzlichtmethode geprüft werden kann. Neben den erwähnten Fragen sollen im weiteren vor allem strukturelle Einflüsse und hierbei besonders die evtl. Wirkung von Triplettzuständen auf den Leitungsprozeß untersucht werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

r_s-Struktur von Dimethylsulfoxid im Vergleich zur *r₀*-Struktur

W. FEDER, H. DREIZLER, H. D. RUDOLPH und V. TYPKE

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **24 a**, 266—278 [1969]; eingegangen am 15. Oktober 1968)

From 9 microwave rotational spectra of 7 isotopic species of dimethyl sulfoxide the *r_s*-structure of the molecule has been calculated. However, one H-atom is positioned so near a principal inertial plane that one coordinate could not be reliably determined. A special double substitution method aimed at improving this remaining coordinate was applied with limited success; *r₀*-structure calculations were performed and discussed based on differently chosen sets of isotopic spectra. The torsional fine structure due to the internal CH₃-rotation was reanalyzed with improved structural parameters.

Wir haben die Mikrowellenspektren der folgenden Isotope von Dimethylsulfoxid [(CH₃)₂SO, DMSO] gemessen und partiell zugeordnet*: [(CH₃)₂SO^{1, 2}, (CD₃)₂SO^{1, 2}, (CH₃)(CD₃)SO, (CH₂D)(CH₃)SO, (¹³CH₃)⁽¹²⁾CH₃SO, (CH₃)₂³⁴SO und (CH₃)₂S¹⁸O]. Die letztgenannte Substanz wurde von Frau E. SUTTER in unserem Labor präpariert, die restlichen Verbindungen von der Fa. Merck, Sharpe u. Dohme, Canada, gekauft und mehrfach gereinigt verwendet. Die zugehörigen 9 Spektren wurden im Frequenzbereich von 5,0 GHz bis 37,5 GHz vermessen. Die Messungen wurden an konventionellen Stark-Effekt-modulierten Spektrographen³⁻⁵ durchgeführt. Die gemessenen und zugeordneten Linien enthalten die Tab. 1 a bis 1 i; die Absorptionslinien von DMSO-Normal und -D6 sind in¹ und² enthalten. Die aus den Absorptionslinien berechneten Rotationskonstanten⁶ und Trägheitsmomente sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Mes-

<i>J</i> _{K-K+} — <i>J'</i> _{K'-K'}	<i>v</i> _{gem.} MHz	<i>v</i> _{ber.} MHz	<i>Δv</i> kHz
3 ₂₁ —3 ₁₂	6 090.729	hg, rk	6 090.845 — 116
4 ₃₁ —4 ₂₂	6 239.83		
2 ₁₁ —2 ₀₂	6 468.291	hg, rk	6 468.302 — 11
5 ₄₁ —5 ₃₂	7 175.60		
2 ₂₁ —2 ₁₂	8 610.713	hg, rk	8 610.679 34
3 ₃₁ —3 ₂₂	9 871.139	hg, rk	9 871.162 — 23
5 ₃₂ —5 ₂₃	9 949.44		
1 ₁₁ —1 ₀₀	10 509.864	hg, rk	10 509.752 112
4 ₂₂ —4 ₁₃	10 898.70		
4 ₄₁ —4 ₃₂	11 566.92		
3 ₁₂ —3 ₀₃	11 711.920	hg, rk	11 711.869 51
5 ₅₁ —5 ₄₂	13 665.29		
2 ₁₂ —1 ₀₁	18 149.305	hg, rk	18 149.277 27
2 ₂₁ —1 ₁₀	23 889.795	hg, rk	23 889.730 65
3 ₂₂ —2 ₁₁	31 529.157	hg, rk	31 529.256 — 99

Tab. 1 a. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von DMSO-D3 $v_T(CH_3) = 0$, $v_T(CD_3) = 0$. Gemessene Frequenzen $v_{\text{gem.}}$. Frequenzen nach dem Modell eines starren Kreisels $v_{\text{ber.}}$. Frequenzdifferenz $\Delta v = v_{\text{gem.}} - v_{\text{ber.}}$. hg: Linien wurden mit erhöhter Genauigkeit registriert (Frequenzfehler ≤ 50 kHz). rk: Linien wurden zur Berechnung der Rotationskonstanten benutzt.

* Abkürzungen für obige Reihenfolge: DMSO-Normal, DMSO-D6, DMSO-D3, DMSO-D1, DMSO-C13, DMSO-S34, DMSO-O18.

¹ H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforsch. **19 a**, 512 [1964].

² H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforsch. **20 a**, 30 [1965].

³ H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].

⁴ H. D. RUDOLPH u. H. SEILER, Z. Naturforsch. **20 a**, 1682 [1965].

⁵ H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. L. JAESCHKE u. P. WENDLING, Z. Naturforsch. **22 a**, 940 [1967].

⁶ Programm H 9; Autor HERBERICH.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

<i>J</i> _{K-K₊} - <i>J'</i> _{K'-K'₊}	<i>v</i> _{gem.} MHz		<i>v</i> _{ber.} MHz	<i>Δv</i> kHz	<i>δv</i> _{gem}	<i>δv</i> _{ber}
3 ₃₀ -3 ₂₁	5 505.205	hg, rk	5 505.236	- 31		
4 ₃₁ -4 ₂₂	6 228.06					
5 ₄₁ -5 ₃₂	7 167.72					
4 ₄₀ -4 ₃₁	A 8 008.633	hg			479	484
	E 8 008.154	hg				
2 ₂₁ -2 ₁₂	8 594.457	hg, rk	8 594.379	78		
6 ₅₁ -6 ₄₂	A 9 048.380	hg			614	549
	E 9 047.766	hg				
6 ₄₂ -6 ₃₃	A 9 263.565	hg			- 389	- 385
	E 9 263.954	hg				
3 ₃₁ -3 ₂₂	9 855.089	hg, rk	9 855.028	61		
5 ₃₂ -5 ₂₃	A 9 921.948	hg			- 501	- 526
	E 9 922.449	hg				
4 ₂₂ -4 ₁₃	A 10 869.873	hg			- 514	- 515
	E 10 870.387	hg				
5 ₅₀ -5 ₄₁	A 11 136.899	hg			670	700
	E 11 136.229	hg				
4 ₄₁ -4 ₃₂	11 551.65					
3 ₁₂ -3 ₀₃	11 683.36					
3 ₂₂ -3 ₁₃	12 491.613	hg, rk	12 491.652	- 39		
5 ₅₁ -5 ₄₂	13 648.78					
2 ₀₂ -1 ₁₁	17 167.017	hg, rk	17 166.957	60		
2 ₁₂ -1 ₀₁	18 118.039	hg, rk	18 117.959	79		
2 ₂₁ -1 ₁₀	23 847.430	hg, rk	23 847.545	- 115		
3 ₀₃ -2 ₁₂	25 230.738	hg, rk	25 230.766	- 28		
3 ₂₂ -2 ₁₁	31 474.141	hg, rk	31 474.129	12		
4 ₀₄ -3 ₁₃	32 940.34					
4 ₁₄ -3 ₀₃	32 972.20					

Tab. 1 b. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von DMSO-D₃ *v*_{T(CH₃)} = 1. *δv* Dublettaufspaltung der Rotationslinien auf Grund der internen Rotation. A und E Torsionsspezies.

<i>J</i> _{K-K₊} - <i>J'</i> _{K'-K'₊}	<i>v</i> _{gem.} MHz	<i>J</i> _{K-K₊} - <i>J'</i> _{K'-K'₊}	<i>v</i> _{gem.} MHz	<i>v</i> _{ber.} MHz	<i>Δv</i> kHz
3 ₃₀ -3 ₂₁	5 557.8	rk	6 ₅₁ -6 ₄₂	6 792.723	hg
3 ₂₁ -3 ₁₂	6 075.5	rk	5 ₄₁ -5 ₃₂	6 832.640	hg
4 ₃₁ -4 ₂₂	6 245.5		4 ₃₁ -4 ₂₂	7 060.448	hg
2 ₁₁ -2 ₀₂	6 447.7	rk	3 ₂₁ -3 ₁₂	7 389.720	hg, rk
5 ₄₁ -5 ₃₂	7 220.6		2 ₁₁ -2 ₀₂	7 730.100	hg, rk
4 ₄₀ -4 ₃₁	8 100.1		2 ₂₁ -2 ₁₂	8 621.721	hg, rk
2 ₂₁ -2 ₁₂	8 617.4	rk	3 ₃₁ -3 ₂₂	9 095.719	hg, rk
6 ₅₁ -6 ₄₂	9 152.4		4 ₄₁ -4 ₃₂	9 734.62	
6 ₄₂ -6 ₃₃	9 252.8		5 ₅₁ -5 ₄₂	10 541.04	
7 ₅₂ -7 ₄₃	9 335.6		1 ₁₁ -0 ₀₀	11 136.865	hg, rk
3 ₃₁ -3 ₂₂	9 897.		6 ₆₁ -6 ₅₂	11 513.85	
5 ₃₂ -5 ₂₃	9 897.		2 ₁₂ -1 ₀₁	19 399.745	hg, rk
1 ₁₁ -0 ₀₀	10 503.8	rk	2 ₂₁ -1 ₁₀	25 147.491	hg, rk
4 ₂₂ -4 ₁₃	10 849.7		3 ₂₂ -2 ₁₁	33 409.705	hg
4 ₄₁ -4 ₃₂	11 618.4				
3 ₁₂ -3 ₀₃	11 677.2	rk			
5 ₅₁ -5 ₄₂	13 745.0				
2 ₀₂ -1 ₁₁	17 168.8	rk			
2 ₁₂ -1 ₀₁	18 135.4	rk			
2 ₂₁ -1 ₁₀	23 879.8	rk			
3 ₀₃ -2 ₁₂	25 243.1	rk			
3 ₁₃ -2 ₀₂	25 453.0	rk			
3 ₂₂ -2 ₁₁	31 510.7	rk			
4 ₀₄ -3 ₁₃	32 960.8				
4 ₁₄ -3 ₀₃	32 990.3				

Tab. 1 c.
Absorptionslinien aus dem Rotationspektrum von DMSO-D₃ *v*_{T(CH₃)} = 1.Tab. 1 d. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von DMSO-C₁₃.

sungen ergaben, daß alle Isotope bis auf DMSO-O18 *b*- und *c*-Kreisel sind; die Isotopierung am O-Atom bewirkt eine Vertauschung der Achsen des mittleren und kleinsten Hauptträgheitsmoments: DMSO-O18 ist ein *a*- und *c*-Kreisel. Es wurden nur *b*- bzw. *a*-Übergänge vermessen, da die *c*-Übergänge wegen

$J_{K-K_+} - J'_{K'-K'_+}$	$\nu_{\text{gem.}}$ MHz	$\nu_{\text{ber.}}$ MHz	$\Delta\nu$ kHz
9 ₉₀ — 9 ₈₁	6 287.30		
9 ₈₁ — 9 ₇₂	6 820.25		
10 ₉₁ — 10 ₈₂	6 843.35		
8 ₇₁ — 8 ₆₂	6 885.76		
11 _{10,1} — 11 ₉₂	6 971.88		
7 ₆₁ — 7 ₅₂	7 022.16		
6 ₅₁ — 6 ₄₂	7 206.288 hg,	7 206.677	- 449
12 _{11,1} — 12 _{10,2}	7 221.04		
10 _{10,0} — 10 ₉₁	7 230.48		
5 ₄₁ — 5 ₃₂	7 416.028 hg	7 416.443	- 415
13 _{12,1} — 13 _{11,2}	7 600.04		
4 ₃₁ — 4 ₂₂	7 629.257 hg	7 629.459	- 202
3 ₂₁ — 3 ₁₂	7 825.496 hg, rk	7 825.528	- 32
2 ₁₁ — 2 ₀₂	7 987.797 hg, rk	7 987.715	82
11 _{11,0} — 11 _{10,1}	8 287.73		
2 ₂₁ — 2 ₁₂	8 345.136 hg, rk	8 345.094	42
3 ₃₁ — 3 ₂₂	8 528.119 hg, rk	8 528.241	- 122
4 ₄₁ — 4 ₃₂	8 773.470 hg	8 773.800	- 330
12 _{12,0} — 12 _{11,1}	9 443.65		
6 ₆₁ — 6 ₅₂	9 454.8		
7 ₇₁ — 7 ₆₂	9 892.1		
8 ₈₁ — 8 ₇₂	10 394.85		
9 ₉₁ — 9 ₈₂	10 961.82		
1 ₁₁ — 0 ₀₀	11 216.681 hg, rk	11 216.552	129
13 _{11,2} — 13 _{10,3}	11 394.8		
12 _{10,2} — 12 ₉₃	11 775.56		
11 ₉₂ — 11 ₈₃	12 153.71		
11 _{11,1} — 11 _{10,2}	12 285.1		
10 ₈₂ — 10 ₇₃	12 506.53		
9 ₇₂ — 9 ₆₃	12 816.45		
12 _{12,1} — 12 _{11,2}	13 037.51		
8 ₆₂ — 8 ₅₃	13 072.23		
5 ₃₂ — 5 ₂₃	13 506.05		
13 _{13,1} — 13 _{12,2}	13 845.8		
12 ₉₃ — 12 ₈₄	18 604.56		
10 ₇₃ — 10 ₆₄	18 853.20		
9 ₆₃ — 9 ₅₄	18 925.60		
8 ₅₃ — 8 ₄₄	18 974.44		
2 ₀₂ — 1 ₁₁	19 527.141 hg	19 526.950	191
2 ₂₁ — 1 ₁₀	25 214.893 hg, rk	25 214.802	91
3 ₁₂ — 2 ₂₁	33 268.234 hg, rk	33 268.322	- 88
3 ₂₂ — 2 ₁₁	33 649.641 hg, rk	33 649.656	- 15

Tab. 1 e. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von DMSO-S34.

der geringen Größe der c -Komponente des Dipolmoments verhältnismäßig schwach sind.

Die berechneten Trägheitsmomente reichen aus, um die vollständige r_s -Struktur von DMSO nach KRAITCHMAN⁷ und COSTAIN⁸ zu berechnen. Man erhält zunächst die r_s -Koordinaten der Tab. 3 (Spalte 1); aus diesen Koordinaten lassen sich die r_s -Strukturparameter der Tab. 4 (Spalte 1) berechnen.

Die zum Vergleich mit angegebenen r_0 -Werte stammen aus Rechnungen, die unten erläutert werden.

⁷ J. KRAITCHMAN, Amer. J. Phys. **21**, 17 [1953].

⁸ C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].

$J_{K-K_+} - J'_{K'-K'_+}$	$\nu_{\text{gem.}}$ MHz	$\nu_{\text{ber.}}$ MHz	$\Delta\nu$ kHz
6 ₅₁ — 6 ₅₂	5 758.35		
5 ₄₁ — 5 ₄₂	6 383.88		
13 _{11,2} — 13 _{11,3}	6 727.53		
4 ₃₁ — 4 ₃₂	6 925.15		
3 ₂₁ — 3 ₂₂	7 368.770 hg, rk	7 368.838	- 68
2 ₁₁ — 2 ₁₂	7 707.181 hg, rk	7 707.045	136
12 _{10,2} — 12 _{10,3}	7 831.64		
19 _{16,3} — 19 _{16,4}	7 832.82		
2 ₂₁ — 2 ₀₂	8 417.884 hg, rk	8 417.869	15
3 ₃₁ — 3 ₁₂	8 834.427 hg, rk	8 834.481	- 54
11 ₉₂ — 11 ₉₃	8 903.34		
18 _{15,3} — 18 _{15,4}	9 265.83		
4 ₄₁ — 4 ₂₂	9 461.04		
10 ₈₂ — 10 ₈₃	9 907.35		
17 _{14,3} — 17 _{14,4}	10 708.31		
1 ₀₁ — 0 ₀₀	10 743.051 hg, rk	10 742.955	96
9 ₇₂ — 9 ₇₃	10 813.20		
5 ₃₂ — 5 ₃₃	13 048.42		
4 ₂₂ — 4 ₂₃	13 252.66		
3 ₁₂ — 3 ₁₃	13 359.214 hg, rk	13 359.401	- 187
2 ₁₂ — 1 ₁₁	18 916.946 hg, rk	18 916.895	51
2 ₀₂ — 1 ₀₁	19 133.880 hg, rk	19 133.828	52
2 ₁₁ — 1 ₁₀	24 055.049 hg, rk	24 054.925	124
8 ₄₄ — 8 ₄₅	24 057.80		
8 ₅₄ — 8 ₃₅	24 068.18		
3 ₁₃ — 2 ₁₂	27 197.694 hg, rk	27 197.711	- 17
3 ₀₃ — 2 ₀₂	27 211.935 hg, rk	27 212.108	- 174
2 ₂₀ — 1 ₀₁	29 903.978 hg, rk	29 903.779	199
3 ₂₂ — 2 ₂₁	32 228.853 hg, rk	32 228.865	- 12
3 ₁₂ — 2 ₁₁	32 850.025 hg, rk	32 850.067	- 42
4 ₁₄ — 3 ₁₃	35 378.45		
4 ₀₄ — 3 ₀₃	35 380.12		
3 ₂₁ — 2 ₂₀	37 245.549 hg, rk	37 245.621	- 72

Tab. 1 f. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von DMSO-O18.

$J_{K-K_+} - J'_{K'-K'_+}$	$\nu_{\text{gem.}}$ MHz	$\nu_{\text{ber.}}$ MHz	$\Delta\nu$ kHz
4 ₃₁ — 4 ₂₂	6 666.00		
3 ₂₁ — 3 ₁₂	6 870.360 hg, rk	6 870.446	- 86
5 ₄₁ — 5 ₃₂	6 915.48		
2 ₁₁ — 2 ₀₂	7 321.315 hg, rk	7 321.267	48
2 ₂₁ — 2 ₁₂	8 971.173 hg, rk	8 971.093	80
3 ₃₁ — 3 ₂₂	9 896.507 hg, rk	9 896.569	- 62
1 ₁₁ — 0 ₀₀	11 074.475 hg, rk	11 074.404	71
4 ₄₁ — 4 ₃₂	11 146.292 hg	11 146.601	- 309
5 ₅₁ — 5 ₄₂	12 713.2		
2 ₁₂ — 1 ₀₁	19 158.467 hg, rk	19 158.445	22
2 ₂₁ — 1 ₁₀	25 139.241 hg, rk	25 139.173	68
3 ₂₂ — 2 ₁₁	33 223.130 hg, rk	33 223.213	- 83

Tab. 1 g. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von DMSO-D1 I.

Die r_s -Koordinaten wurden mit einem Rechenprogramm⁹ berechnet, das außer den r_s -Koordinaten auch noch die partiellen Ableitungen der Koordinaten

⁹ Programm KREQT; Autoren: RUDOLPH, TYPKE,

$J_{K-K_+} - J'_{K'-K'_+}$	ν_{gem} MHz	ν_{ber} MHz	$\Delta\nu$ kHz
5 ₄₁ —5 ₃₂	6 500.40		
4 ₃₁ —4 ₂₂	6 728.22		
3 ₂₁ —3 ₁₂	7 035.998	hg, rk	7 036.088
2 ₁₁ —2 ₀₂	7 345.835	hg, rk	7 345.755
2 ₂₁ —2 ₁₂	8 142.934	hg, rk	8 142.872
3 ₃₁ —3 ₂₂	8 565.202	hg, rk	8 565.262
4 ₄₁ —4 ₃₂	9 134.249	hg	9 134.451
5 ₅₁ —5 ₄₂	9 852.373	hg	9 852.725
1 ₁₁ —0 ₀₀	10 982.786	hg, rk	10 982.701
2 ₁₂ —1 ₀₁	19 251.195	hg, rk	19 251.112
2 ₂₁ —1 ₁₀	24 679.798	hg, rk	24 679.694
3 ₂₂ —2 ₁₁	32 947.952	hg, rk	32 948.104

Tab. 1 h. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von DMSO-D1 II.

$J_{K-K_+} - J'_{K'-K'_+}$	$\nu_{\text{gem.}}$ MHz	ν_{ber} MHz	$\Delta\nu$ kHz
5 ₄₁ —5 ₃₂	6 697.36		
4 ₃₁ —4 ₂₂	6 754.		
3 ₂₁ —3 ₁₂	7 063.381	hg, rk	7 063.470
2 ₁₁ —2 ₀₂	7 475.875	hg, rk	7 475.809
2 ₂₁ —2 ₁₂	8 727.394	hg, rk	8 727.327
3 ₃₁ —3 ₂₂	9 410.192	hg, rk	9 410.251
4 ₄₁ —4 ₃₂	10 332.		
1 ₁₁ —0 ₀₀	11 000.367	hg, rk	11 000.287
5 ₅₁ —5 ₄₂	11 493.510	hg	11 494.341
2 ₁₂ —1 ₀₁	19 091.513	hg, rk	19 091.464
2 ₂₁ —1 ₁₀	24 909.768	hg, rk	24 909.682
3 ₂₂ —2 ₁₁	33 000.744	hg, rk	33 000.860

Tab. 1 i. Absorptionslinien aus dem Rotationsspektrum von DMSO-D1 III.

ten nach den Rotationskonstanten berechnet. Die in den Tabellen angegebenen Fehler der r_s -Werte (in Einheiten der vierten Stelle) wurden mit diesen partiellen Differentialquotienten nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fehlern der Rotationskonstanten berechnet¹⁰.

Bei den r_s -Koordinaten ist festzustellen, daß sie zwar im Hauptachsensystem H_B des Bezugsmoleküls

angegeben werden, daß aber das mit den r_s -Koordinaten berechnete Hauptachsensystem H_{rs} nicht mit H_B identisch ist. Spalte 2 der Tab. 3 enthält die r_s -Koordinaten nach Transformation in das Hauptachsensystem H_{rs} ; sie unterscheiden sich deutlich gegenüber den Werten der 1. Spalte. Weiter fällt die vergleichsweise große Unsicherheit in der Lagebestimmung der H I-Atome (vgl. Abb. 1) auf, die

DMSO	A [MHz]	B [MHz]	C [MHz]	χ
Normal	7036.509 (14)	6910.771 (19)	4218.774 (12)	0.91075
S 34	6999.125 (16)	6878.666 (18)	4217.427 (15)	0.91339
C 13	7005.350 (15)	6699.568 (21)	4131.465 (15)	0.78720
O 18	6887.924 (16)	6655.985 (12)	4086.970 (10)	0.83439
D 1 I	7032.384 (13)	6451.461 (23)	4042.020 (13)	0.61147
D 1 II	6848.496 (18)	6575.582 (28)	4134.205 (18)	0.79891
D 1 III	6954.698 (15)	6520.066 (25)	4045.589 (15)	0.70119
D 3	6689.989 (13)	5916.732 (20)	3819.763 (13)	0.46119
D 6	6027.836 (8)	5407.947 (10)	3482.058 (7)	0.51299
D 3($v(\text{CH}_3) = 1$)	6678.085 (10)	5904.844 (17)	3813.292 (8)	0.46018
D 3($v(\text{CD}_3) = 1$)	6688.08 (4)	5903.97 (5)	3815.61 (3)	0.45405
	I_a [amu · Å ²]	I_b [amu · Å ²]	I_c [amu · Å ²]	
Normal	71.8440 (1)	73.1512 (2)	119.8289 (3)	
S 34	72.2277 (2)	73.4926 (2)	119.8672 (4)	
C 13	72.1636 (2)	75.4573 (2)	122.3612 (4)	
O 18	73.3938 (2)	75.9513 (1)	123.6933 (3)	
D 1 I	71.8861 (1)	78.3591 (3)	125.0689 (4)	
D 1 II	73.8164 (2)	76.8800 (3)	122.2801 (5)	
D 1 III	72.6891 (2)	77.5346 (3)	124.9586 (5)	
D 3	75.5653 (2)	85.4409 (3)	132.3462 (5)	
D 6	83.8661 (1)	93.4793 (2)	145.1817 (3)	
D 3($v(\text{CH}_3) = 1$)	75.7000 (2)	85.6129 (3)	132.5708 (3)	
D 3($v(\text{CD}_3) = 1$)	75.587	85.626	132.490	

Tab. 2. Rotationskonstanten und Trägheitsmomente der Isotope von DMSO. Konversionsfaktor 505.531 GHz · AMU · Å². Zahlen in Klammern: Fehler in Einheiten der letzten Stelle.¹⁰ Nicht berücksichtigt ist der methodische Fehler und der Fehler des Konversionsfaktors.

		r_s	r_s^* ^b	r_{0I}	r_{0II}	r_{0III}	r_{0IV}
S	<i>a</i>	0.0 ^a	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>b</i>	+ 0.1432 (6)	+ 0.146	+ 0.148	+ 0.151	+ 0.151	+ 0.145
	<i>c</i>	+ 0.4202 (2)	+ 0.418	+ 0.419	+ 0.419	+ 0.419	+ 0.419
C	<i>a</i>	± 1.3425 (2)	± 1.343	± 1.349	± 1.349	± 1.349	± 1.343
	<i>b</i>	- 0.8664 (5)	- 0.862	- 0.867	- 0.869	- 0.870	- 0.867
	<i>c</i>	- 0.2227 (8)	- 0.228	- 0.226	- 0.226	- 0.225	- 0.222
O	<i>a</i>	0.0 ^a	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>b</i>	+ 1.4024 (2)	+ 1.407	+ 1.404	+ 1.402	+ 1.401	+ 1.402
	<i>c</i>	- 0.3667 (2)	- 0.365	- 0.367	- 0.368	- 0.369	- 0.367
H I	<i>a</i>	± 2.2553 (3)	± 2.255	± 2.286	± 2.286	± 2.271	± 2.261 ^c
	<i>b</i>	- 0.4311 (19)	- 0.428	- 0.340	- 0.338	- 0.346	(- 0.278)
	<i>c</i>	+ 0.0751 (30)	+ 0.071	- 0.034	- 0.036	+ 0.038	(- 0.004)
H II	<i>a</i>	± 1.2255 (2)	± 1.226	± 1.185	± 1.181	± 1.229	± 1.196 ^c
	<i>b</i>	- 0.9383 (5)	- 0.931	- 0.998	- 1.003	- 0.941	(- 0.949)
	<i>c</i>	- 1.3113 (1)	- 1.317	- 1.298	- 1.298	- 1.309	(- 1.321)
H III	<i>a</i>	± 1.3057 (4)	± 1.306	± 1.324	± 1.323	± 1.307	± 1.426 ^c
	<i>b</i>	- 1.8579 (4)	- 1.855	- 1.827	- 1.826	- 1.857	(- 1.880)
	<i>c</i>	+ 0.2349 (8)	+ 0.227	+ 0.295	+ 0.302	+ 0.243	(+ 0.227)

a Aus Symmetriegründen gesetzt; die KRAITCHMAN-Gleichungen ergeben: $a_S = \sqrt{-0.01} \text{ \AA}$, $a_0 = +0.011 \text{ \AA}$.

b Abweichung der r_s -Koordinaten vom Hauptachsensystem:

$$\sum m_i b_i = -0.289 \text{ amu \AA},$$

$$\sum m_i c_i = +0.206 \text{ amu \AA},$$

$$\sum m_i b_i c_i = -0.136 \text{ amu \AA}^2.$$

Die Koordinaten der zweiten Spalte (r_s^*) entstehen durch die Transformation der r_s -Koordinaten, die die vorstehenden Summen zum Verschwinden bringt.

c Die unterschiedliche Struktur der CH_3 -Gruppe und CD_3 -Gruppe in der r_{0IV} -Struktur erlaubt nicht die Festlegung des Drehwinkels bezüglich der Ebene $S-\text{C}-\text{SP}$. Die Koordinaten der H-Atome sind daher für einen willkürlichen Drehwinkel von -15° angegeben (s. Tab. 4).

Tab. 3. Koordinaten der Atome in DMSO bezogen auf das Hauptachsensystem von DMSO-Normal. Berechnung der Strukturen siehe Text. Zahlen in Klammern: Fehler in Einheiten der vierten Dezimalstelle, berechnet aus dem Fehler der Rotationskonstanten. Er erfaßt natürlich nicht den systematischen Fehler der Methode.

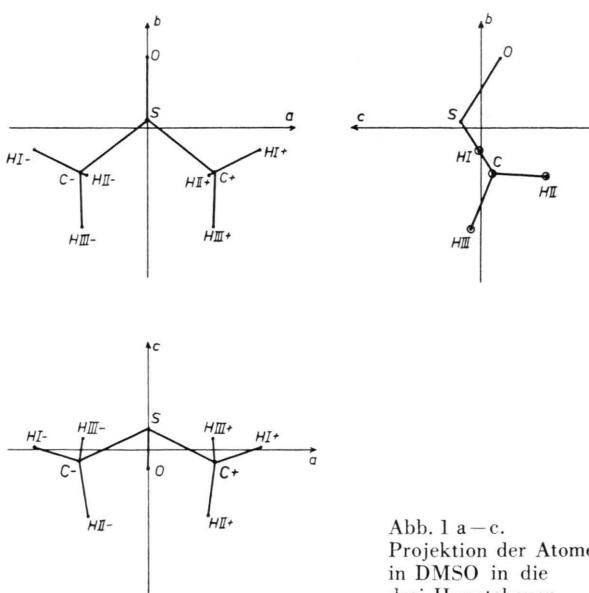


Abb. 1 a-c.
Projektion der Atome
in DMSO in die
drei Hauptebenen.

daher röhrt, daß die c -Koordinate klein¹¹ ist. Die r_s -Strukturparameter zeigen eine deutliche Asymmetrie der Methylgruppe; die Zuverlässigkeit dieser Aussage ist jedoch durch die unsichere Lagebestimmung der H I-Atome eingeschränkt. Die Versuche zur Klärung dieses Sachverhaltes liefern darauf hinzu, die r_s -Methode von KRAITCHMAN in geeigneter Weise zu erweitern.

Es wurden dabei zwei Wege eingeschlagen; beiden ist gemeinsam, daß nicht nur ein Atom substituiert wird, wie bei KRAITCHMAN, sondern zwei oder mehr. Bei einer Zweifachsubstitution werden wieder die Koordinaten eines einzelnen Atoms berechnet, während man bei einer Mehrfachsubstitution (mehr

¹¹ Mit einer Fehlerbetrachtung zu den Formeln von KRAITCHMAN kann man feststellen, daß eine kleine Koordinate eines Atoms mit einem großen Fehler behaftet ist. Diese Tatsache ist bekannt. Infolge der Struktur der Formeln von KRAITCHMAN kann sich aber die Unsicherheit auch auf die übrigen Koordinaten des gleichen Atoms übertragen, selbst wenn diese Koordinaten nicht klein sind (vgl. Tab. 3, Atom HI).

Abstände [Å]	r_s	r_{0I}	r_{0II}	r_{0III}	r_{0IV}^b
S—C	1.799 (5)	1.807 (31)	1.809 (9)	1.810 (10)	1.799 (6)
S—O	1.485 (6)	1.482 (50)	1.478 (15)	1.477 (17)	1.483 (10)
C—H I	1.054 (12)				
C—H II	1.097 (8)	1.092 (29)	1.094 (9)	1.093 (12)	1.112 (33)
C—H III	1.093 (8)				(1.101 für C—D)
H I—H II	1.800 (24)				
H I—H III	1.721 (17)	1.801	1.805	1.804	1.821
H II—H III	1.801 (8)				(1.809 für D—D)
Winkel					
C'—S—C	96°34' (2')	96°31' (6')	96°24' (2')	96°21' (12')	96°32' (1')
C—S—O	106°39' (2')	106°39'	106°41'	106°42'	106°43'
ξ	64°30' (3')	64°31' (4')	64°29' (1')	64°29' (1')	64°24' (2')
		0°c	0°c	1°58' (2')	6°21'
					(3°29' (2') für CD ₃)
ϑ		0°c	0°c	24°10' (4°51')	(26°42' (6') für CD ₃)
				50°39'	
S—C—H I	108°16' (6')			105°49'	
S—C—H II	108°10' (2')	107°51' (12')	107°41' (3')	107°56'	
S—C—H III	109°33' (3')			109°10'	
H I—C—H II	113°33' (5')				
H I—C—H III	106°36' (8')	111° 3'	111°11'	111°14'	109°59'
H II—C—H III	110°38' (4')				(110°26' für D—C—D)
Drehwinkel bzw.					
Ebene S—C—SP ^a		6°39' (58')	6°47' (1°31')	—21°16' (5°24')	
Drehw. bzw. Ebene					
C—S—C: H I	1° 0' (11')	6°39'	6°47'	3° 7'	
H II	122°28' (6')	126°39'	126°47'	122°16'	
H III	—116°52' (11')	—113°21'	—113°13'	—116°42'	

^a Positiv gezählt in Richtung zum O-Atom hin. SP ist der Schwerpunkt der drei H-Atome.

^b Die Drehlage der Methylgruppe läßt sich nicht festlegen.

c Annahme.

Tab. 4. Strukturparameter in DMSO für verschiedene Strukturrechnungen (vgl. Text). In Klammern steht der Fehler (in Einheiten der vierten Dezimale bei Bindungslängen), berechnet aus dem Fehler der Rotationskonstanten.

als zweifach) Aussagen über Strukturparameter einer Molekülgruppe als Ganzes erhält¹².

Bei den Rechnungen wurde davon ausgegangen, daß die unsichere Lage des H I-Atoms durch die Kleinheit der *c*-Koordinate bedingt ist. Dies läßt sich jedoch vermeiden, wenn ein anderes Isotop als Ausgangsmolekül für die r_s -Strukturbestimmung verwendet wird. Als geeignet erwies sich auf Grund von r_0 -Rechnungen das Isotop DMSO-D1 II (Deuterium in Stellung II). Im Hauptachsensystem dieses Isotops beträgt die *c*-Koordinate des H I⁺-Atoms etwa 0,17 Å; dies ist groß genug, um nach COSTAIN⁸ einen erträglich kleinen Fehler erwarten zu können. Daß gleichzeitig die *c*-Koordinate des H I[—]-Atoms nur 0,03 Å beträgt, sollte dabei nicht stören, da die

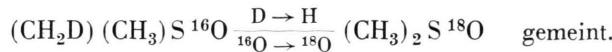
r_s -Methode ja nur die Koordinaten eines einzelnen Atoms bestimmt und man die Symmetrie des Moleküls voraussetzen kann. Falls sich also in dem neuen Hauptachsensystem die *c*-Koordinate von H I⁺ mit genügender Genauigkeit bestimmen läßt, sollte man eine genauere Koordinate im Hauptachsensystem des Normalmoleküls nach einer entsprechenden Koordinatentransformation erhalten.

Eine einfache Überlegung zeigt, daß zur üblichen r_s -Strukturbestimmung nach⁷ mit DMSO-D1 II⁺ als Ausgangsmolekül die Aufklärung von 9 weiteren Spektren erforderlich wäre. Um diesen großen experimentellen Aufwand zu umgehen, wurde versucht, das Problem mit dem vorliegenden Meßmaterial zu lösen, indem die r_s -Methode auf den Fall einer Zwei-

¹² Im Unterschied zu¹³; dort werden Mehrfachsubstitutionen ausgeführt an Atomen, die auf Grund der Symmetriegruppe des Gesamt moleküls äquivalent sind.

¹³ A. CHUTJIAN, J. Mol. Spectr. **14**, 361 [1964].

fachsubstitution erweitert wurde. Mit Zweifachsubstitution sind dabei Substitutionen vom Typ



Bezeichnet man mit \mathfrak{P} den (diagonalen) P -Tensor des Ausgangsmoleküls, hier DMSO-D1 II⁺, und mit \mathfrak{P}' den P -Tensor des zweifachsubstituierten Moleküls, beispielsweise DMSO-O18, bezogen auf das Hauptachsensystem des Ausgangsmoleküls, so erhält man auf demselben Weg wie in ⁷ für die Elemente von \mathfrak{P}' :

$$P_{xx}' = P_x + \mu_1 x_1^2 + \mu_2 x_2^2 + \mu_{12}(x_1 - x_2)^2, \quad P_{xy}' = \mu_1 x_1 y_1 + \mu_2 x_2 y_2 + \mu_{12}(x_1 - x_2)(y_1 - y_2) \quad (1)$$

usw., wobei

$$\mu_1 = \frac{M \cdot \Delta m_1}{M + \Delta m_1 + \Delta m_2}, \quad \mu_2 = \frac{M \cdot \Delta m_2}{M + \Delta m_1 + \Delta m_2}, \quad \mu_{12} = \frac{\Delta m_1 \cdot \Delta m_2}{M + \Delta m_1 + \Delta m_2};$$

$$\begin{aligned} \Delta m_1 & \text{ Massenänderung am Atom 1,} \\ \Delta m_2 & \text{ Massenänderung am Atom 2,} \\ M = \sum_i m_i & \text{ Masse des Ausgangsmoleküls.} \end{aligned}$$

$$\mathfrak{P} = \begin{pmatrix} P_x & 0 & 0 \\ 0 & P_y & 0 \\ 0 & 0 & P_z \end{pmatrix} \quad P\text{-Tensor des Ausgangsmoleküls}, \quad \mathbf{r}_k = \begin{pmatrix} x_k \\ y_k \\ z_k \end{pmatrix} \quad \text{Ortsvektor des Atoms } k.$$

Ähnlich wie Kraitchman erhält man daraus drei Gleichungen, die die unbekannten Ortsvektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 der substituierten Atome enthalten, bezogen auf das Hauptachsensystem des Ausgangsmoleküls:

$$\mu_1 \mathbf{r}_1^2 + \mu_2 \mathbf{r}_2^2 + \mu_{12}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 = P_x' - P_x + P_y' - P_y + P_z' - P_z = \text{spur } \mathcal{A}\mathfrak{P}, \quad (2 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} \varrho(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2)^2 - \mu_1 \mathbf{r}_1^+ \mathfrak{P} \mathbf{r}_1 - \mu_2 \mathbf{r}_2^+ \mathfrak{P} \mathbf{r}_2 - \mu_{12}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^+ \mathfrak{P}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \\ = P_x' P_y' - P_x P_y + P_x' P_z' - P_x P_z + P_y' P_z' - P_y P_z - \text{spur } \mathfrak{P} \cdot \text{spur } \mathcal{A}\mathfrak{P}, \end{aligned} \quad (2 \text{ b})$$

$$\begin{aligned} \varrho(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2)^+ \mathfrak{P}(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2) - \text{spur } \mathfrak{P} \{ \mu_1 \mathbf{r}_1^+ \mathfrak{P} \mathbf{r}_1 + \mu_2 \mathbf{r}_2^+ \mathfrak{P} \mathbf{r}_2 + \mu_{12}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^+ \mathfrak{P}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \} \\ + \mu_1(\mathfrak{P} \mathbf{r}_1)^2 + \mu_2(\mathfrak{P} \mathbf{r}_2)^2 + \mu_{12}(\mathfrak{P}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2))^2 = P_x' P_y' P_z' - P_x P_y P_z - (P_x P_y + P_x P_z + P_y P_z) \cdot \text{spur } \mathcal{A}\mathfrak{P} \end{aligned} \quad (2 \text{ c})$$

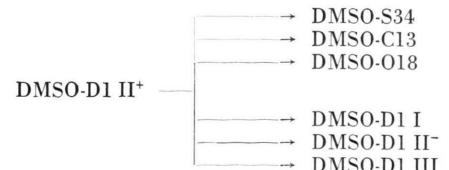
mit $\varrho = \mu_1 \mu_2 + \mu_1 \mu_{12} + \mu_2 \mu_{12}$.

Der Vektor \mathbf{r}_2 kann in unserem Fall als bekannt vorausgesetzt werden, da die r_s -Koordinaten des D II⁺-Atoms im Hauptachsensystem von DMSO-D1 II⁺ aus den Trägheitsmomenten von DMSO-Normal und DMSO-D1 II bei der Substitution DMSO-D1 II⁺ → DMSO-Normal nach den einfachen Kraitchman-Gleichungen berechnet werden können. Das Gleichungssystem (2) genügt also zur Berechnung des einen unbekannten Vektors \mathbf{r}_1 .

Eine explizite Lösung von (2) konnte nicht gefunden werden; die Komponenten des Vektors \mathbf{r}_1 wurden daher auf numerischem Wege nach dem Newton-Verfahren iterativ berechnet ¹⁴.

Die Anfangswerte der Iteration wurden mit einem Programm ¹⁵ gewonnen, das die Transformation eines beliebigen kartesischen Koordinatensystems auf das Hauptachsensystem durchführt. Tab. 5 faßt die Ergebnisse nach Gleichungssystem (2) einer ganzen Anzahl verschiedener Zweifachsubstitutionen

zusammen, alle vom Molekül DMSO-D1 II⁺ ausgehend und zu den Molekülen führend, bei denen genau das Atom gegenüber dem Normalmolekül isotop substituiert ist, dessen Koordinaten berechnet werden sollen, also:



Es ist bemerkenswert, daß für die zweite, vierte und sechste der hier aufgeführten Zweifachsubstitutionen die Berechnung tatsächlich bei zwei verschiedenen Lösungen konvergiert, die gerade den Koordinaten des Atoms in plus- und minus-Position entsprechen. Außerdem liefert das Verfahren auch das richtige Ergebnis für die Zweifachsubstitution DMSO-D1 II⁺ → DMSO-D1 II⁻, für die die rechte Seite von (2)

¹⁴ Programm TRS 2; Autor: TYPKE.

¹⁵ Programm TS 1; Autor: TYPKE.

verschwindet. Für die Koordinaten des S-Atoms konnte keine Konvergenz der Iteration erreicht werden; dies ist vermutlich eine Folge der Mängel der r_s -Methode, aus der im Falle der einfachen Substitution DMSO-Normal \rightarrow DMSO-S34 eine imaginäre a -Koordinate für das S-Atom resultiert; es könnte sein, daß auch Gleichungssystem (2) für die Zweifachsubstitution DMSO-D1 II $^+$ \rightarrow DMSO-S34 nur mit komplexen Werten gelöst werden kann.

	$r_{s2}(\text{D1 II}^+)$	$r_s(\text{D1 II}^+)$	$r_{s2}(\text{Normal})$
S	<i>a</i>	—	— 0.098
	<i>b</i>	—	+ 0.138
	<i>c</i>	—	+ 0.432
C^+	<i>a</i>	+ 1.572	+ 1.572 + 1.342
	<i>b</i>	— 0.207	— 0.207 — 0.867
	<i>c</i>	— 0.140	— 0.140 — 0.223
C^-	<i>a</i>	— 0.854	— 0.854 — 1.343
	<i>b</i>	— 1.355	— 1.355 — 0.866
	<i>c</i>	— 0.228	— 0.228 — 0.223
O	<i>a</i>	— 0.615	— 0.604 — 0.013
	<i>b</i>	+ 1.263	+ 1.269 + 1.402
	<i>c</i>	— 0.387	— 0.387 — 0.366
H I^+	<i>a</i>	+ 2.199 (10)	+ 2.199 + 2.255
	<i>b</i>	+ 0.579 (25)	+ 0.580 — 0.432
	<i>c</i>	+ 0.176 (31)	+ 0.176 + 0.075
H I^-	<i>a</i>	— 1.877	— 1.876 — 2.255
	<i>b</i>	— 1.348	— 1.349 — 0.431
	<i>c</i>	+ 0.028	+ 0.029 + 0.074
D II^+ (H II^+)	<i>a</i>	(+ 1.541) ^a	(+ 1.541 (+ 1.226) ^a
	<i>b</i>	(— 0.333)	(— 0.333 — 0.938) ^a
	<i>c</i>	(— 1.230)	(— 1.230 — 1.311) ^a
H II^-	<i>a</i>	— 0.674	— 0.673 — 1.226
	<i>b</i>	— 1.380	— 1.380 — 0.938
	<i>c</i>	— 1.310	— 1.310 — 1.312
H III^+	<i>a</i>	+ 1.943	+ 1.943 + 1.305
	<i>b</i>	— 1.115	— 1.115 — 1.858
	<i>c</i>	+ 0.341	+ 0.341 + 0.235
H III^-	<i>a</i>	— 0.417	— 0.416 — 1.306
	<i>b</i>	— 2.231	— 2.231 — 1.858
	<i>c</i>	+ 0.256	+ 0.256 + 0.234

$$D = \begin{pmatrix} 0,903 & -0,427 & -0,041 \\ 0,428 & 0,904 & 0,010 \\ 0,033 & -0,026 & 0,999 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{r}_0 = \begin{pmatrix} -0,020 \\ 0,004 \\ 0,016 \end{pmatrix};$$

$$\mathbf{r}(\text{D1 II}^+) = D \cdot \mathbf{r}(\text{Normal}) + \mathbf{r}_0.$$

^a Die Koordinaten von D II^+ bzw. H II^+ wurden benutzt zur Berechnung der zweifachsubstituierten Koordinaten r_{s2} , zur Berechnung der Drehmatrix D und zur Berechnung der Ursprungsverschiebung \mathbf{r}_0 .

Tab. 5. Koordinaten der Atome in DMSO.

Spalte 1: Im Hauptachsensystem von DMSO-D1 II $^+$. Die Koordinaten $r_{s2}(\text{D1 II}^+)$ wurden gewonnen durch verschiedene Zweifachsubstitutionen nach Gl. (2) (s. Text). — **Spalte 2:** Im Hauptachsensystem von DMSO-D1 II $^+$. Die Koordinaten $r_s(\text{D1 II}^+)$ wurden gewonnen durch Transformation der r_s -Koordinaten von Tab. 3 unter Benutzung der o. a. Transformation. — **Spalte 3:** Im Hauptachsensystem von DMSO-Normal. Die Koordinaten $r_{s2}(\text{Normal})$ wurden gewonnen durch Anwendung der inversen Transformation auf die Koordinaten der Spalte 1. Man vergleiche die Spalten 1 und 2 bzw. die Spalte 3 mit Tab. 3. Zahlen in Klammern siehe Fehler Tab. 3.

Die erste Spalte der Tab. 5 enthält die nach (2) berechneten Koordinaten der Atome, bezogen auf das Ausgangsmolekül DMSO-D1 II $^+$; zum Vergleich sind in der zweiten Spalte die in das gleiche Bezugssystem transformierten, nach den einfachen KRAITCHMAN-Gleichungen berechneten r_s -Koordinaten der Tab. 3 angegeben. Die Transformation $\mathbf{r}(\text{D II}^+) = D \cdot \mathbf{r}(\text{Normal}) + \mathbf{r}_0$ ist eindeutig bestimmt durch die r_s -Koordinaten von H II^+ bzw. D II^+ in dem r_s -System von DMSO-Normal bzw. DMSO-D1 II $^+$ und durch die Ursprungsverschiebung \mathbf{r}_0 (Abb. 2). Die Ursprungsverschiebung \mathbf{r}_0 ist gege-

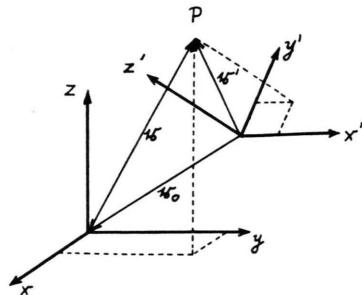


Abb. 2. Zur Eindeutigkeit der Transformation $\mathbf{r}' = D \cdot \mathbf{r} + \mathbf{r}_0$. Bei fest vorgegebenen Koordinatenwerten von P in beiden Koordinatensystemen ist die Transformationsmatrix D eindeutig bestimmt, wenn \mathbf{r}_0 zusätzlich vorgegeben wird.

ben durch die Koordinaten von D II^+ und die Massenänderung $\Delta m_{\text{D} \rightarrow \text{H}}$. Allerdings wird dabei vorausgesetzt, daß die r_s -Systeme auch die Hauptachsensysteme sind. Diese Bedingung ist nicht streng erfüllt, wie man aus Tab. 3 entnehmen kann; damit lassen sich wohl die geringfügig verschiedenen Ergebnisse erklären. Zum Vergleich mit Tab. 3 enthält die dritte Spalte von Tab. 5 die mit der inversen Transformation $\mathbf{r}(\text{Normal}) = D^{-1}(\mathbf{r}(\text{D II}^+) - \mathbf{r}_0)$ in das r_s -System von DMSO-Normal transformierten Koordinaten der ersten Spalte von Tab. 5. Die Über-

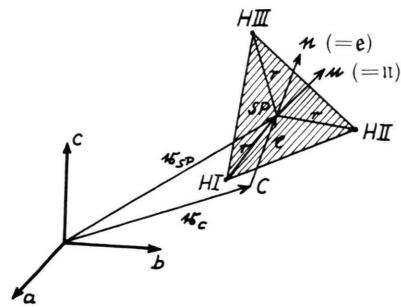
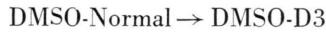


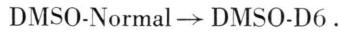
Abb. 3. Zu den Modellrechnungen für die Methylgruppe nach Gl. (3) und (4).

einstimmung der auf beiden Wegen gefundenen Koordinaten muß als gut bezeichnet werden. Der Weg wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da sich für das H I^+ -Atom etwas größere Fehlerschranken ergaben als nach der einfachen r_s -Methode.

Rechnungen mit Mehrfachsubstitution (mehr als zweifach) wurden nur durchgeführt für die Substitutionen



und



Anlaß zu den Rechnungen gab das Ergebnis der r_s -Strukturbestimmung, wonach die Methylgruppe von der S-C-Bindungsrichtung abgeknickt und selbst asymmetrisch ist (vgl. Tab. 4 und 6 und Abb. 4). Dieses Ergebnis ist allerdings unsicher auf Grund der ungenauen Lagebestimmung der H-I-Atome. Die Mehrfachsubstitution wurde nur benutzt, um Aussagen über die Stellung der Methylgruppen zum

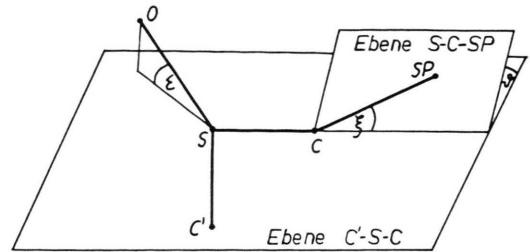


Abb. 4. Knickwinkel ξ , Diederwinkel θ und Winkel ε in DMSO. SP bezeichnet den Schwerpunkt der drei H-Atome. Die Figur ist nicht maßstabgetreu.

Molekülrumpf zu erhalten; Aussagen über eine Asymmetrie waren nur in beschränktem Umfang möglich, da eine Erweiterung der r_s -Methode nur im Rahmen eines in den Freiheitsgraden der H-Atome eingeschränkten Modells für die Methylgruppe möglich war (siehe auch unten). Diese Einschränkungen waren notwendig, da sich auf Grund der oben angeführten Mehrfachsubstitutionen nur 6 Gleichungen vom Typ der Kraitchman-Gleichungen aufstellen las-

	π und ϵ aufgrund der r_s -Koordinat.	π und ϵ nach Gl. (3) berechnet	$\pi \parallel \epsilon$; nach Gl. (4) berechnet	$\pi \parallel \epsilon$; aufgrund $r_{0\text{III}}$ Struktur	$\pi \parallel \epsilon$; aufgrund $r_{0\text{IV}}$ Struktur
a)					
π	$\begin{cases} \lambda_a \\ \lambda_b \\ \lambda_c \end{cases}$	$\begin{cases} +0.757 (7) \\ -0.544 (10) \\ -0.363 (2) \end{cases}$	$\begin{cases} +0.770 \\ -0.527 \\ -0.360 \end{cases}$	$\begin{cases} +0.767 \\ -0.548 \\ -0.335 \end{cases}$	$\begin{cases} +0.766 \\ -0.537 \\ -0.355 \end{cases}$
ξ_π		$1^\circ 12' (5')$	$2^\circ 23' (40')$	$1^\circ 55'$	$1^\circ 58'$
θ_π		$41^\circ 55'$	$30^\circ (15^\circ)$	$19^\circ 20'$	$24^\circ 10'$
ϵ	$\begin{cases} e_a \\ e_b \\ e_c \end{cases}$	$\begin{cases} +0.730 (24) \\ -0.604 (15) \\ -0.320 (30) \end{cases}$	$\begin{cases} +0.758 \\ -0.524 \\ -0.389 \end{cases}$	$\begin{cases} +0.767 \\ -0.548 \\ -0.335 \end{cases}$	$\begin{cases} +0.766 \\ -0.537 \\ -0.355 \end{cases}$
ξ_ϵ		$-3^\circ 23' (5')$	$2^\circ 55' (10')$	$1^\circ 55'$	$1^\circ 58'$
θ_ϵ		$66^\circ 52'$	$67^\circ (10^\circ)$	$19^\circ 20'$	$24^\circ 10'$
r_{sp}	$\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$	$\begin{cases} +1.596 \\ -1.076 \\ -0.334 \end{cases}$	$\begin{cases} +1.602 \\ -1.046 \\ -0.356 \end{cases}$	$\begin{cases} +1.601 \\ -1.052 \\ -0.336 \end{cases}$	$\begin{cases} +1.602 \\ -1.048 \\ -0.343 \end{cases}$
r	$\begin{cases} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \end{cases}$	$\begin{cases} 1.009 \\ 1.054 \\ 1.010 \end{cases}$	1.037	1.040	1.041
I_z		3.174	3.255	3.272	3.279
b)					
π	s	80.5	81.7	81.1	81.3
V_3	[cal/Mol]	2869	2842	2809	2811
σ	[kHz]	23	19	24	22
ϵ	s	77.2	81.4	81.1	81.3
V_3	[cal/Mol]	2754	2832	2809	2811
σ	[kHz]	51	18	24	22

Tab. 6 a. Strukturparameter der Methylgruppe in DMSO-Normal auf Grund verschiedener Modelle. Richtungskosinus der S-C-Bindungssachse auf Grund der r_s -Struktur zum Vergleich der drei ersten Spalten: $\bar{\lambda}_a = +0,746$; $\bar{\lambda}_b = -0,562$; $\bar{\lambda}_c = -0,357$. Zahlen in Klammern siehe Fehler Tab. 3.

Tab. 6 b. Angaben zum Hinderungspotential (s, V_3). Sie wurden unter Zugrundelegung dieser Strukturen aus den Aufspaltungen des Grundzustandes von DMSO-Normal berechnet. $\sigma = [\Sigma (\delta v_i^{\text{exp}} - \delta v_i^{\text{ber}})^2 / N]^{1/2}$. Auswertung der Torsionsfeinstruktur bei Torsionsachse parallel zu π und ϵ .

sen, die jedoch nicht ausreichen zur Bestimmung der 9 Parameter, die die Methylgruppe charakterisieren (etwa die 9 Lagekoordinaten der drei H-Atome). Es wurde daher noch die Bedingung gestellt, daß die drei H-Atome in der durch sie definierten Ebene ein gleichseitiges Dreieck bilden sollen. Durch diese Bedingung läßt sich die Anzahl der zu bestimmenden Parameter auf 6 reduzieren. Der größeren Über-

sichtlichkeit wegen wurde ein Gleichungssystem aus 7 Gleichungen mit 7 Unbekannten abgeleitet. Diese Unbekannten sind der Ortsvektor des Schwerpunktes der drei H-Atome \mathbf{r}_{sp} mit den Komponenten a , b und c , der Abstand der H-Atome von ihrem Schwerpunkt r , sowie die drei Richtungskosinus des Normalvektors \mathbf{n} auf der Ebene der drei H-Atome λ_a , λ_b und λ_c (Abb. 3).

Dieses Gleichungssystem lautet:

$$P_x' - P_x + P_y' - P_y + P_z' - P_z = \mu \mathbf{r}_{sp}^2, \quad (3a)$$

$$P_x' P_y' - P_x P_y + P_y' P_z - P_y P_z + P_z' P_x - P_z P_x = \mu \{ \mathbf{r}_{sp}^2 (\text{spur} \mathbf{P} + 3 \Delta m r^2) - \mathbf{r}_{sp}^+ \mathbf{P} \mathbf{r}_{sp} \} + \frac{3}{2} \Delta m r^2 \{ \frac{3}{2} \Delta m r^2 + \text{spur} \mathbf{P} - \mu (\mathbf{r}_{sp} \times \mathbf{n})^2 - \mathbf{n}^+ \mathbf{P} \mathbf{n} \}, \quad (3b)$$

$$P_x' P_y' P_z' - P_x P_y P_z = \mu \{ P_x P_y P_z \mathbf{r}_{sp}^+ \mathbf{P}^{-1} \mathbf{r}_{sp} - \frac{3}{2} \Delta m r^2 (\mathbf{r}_{sp}^+ \mathbf{P} \mathbf{r}_{sp} - \mathbf{r}_{sp}^2 \cdot \text{spur} \mathbf{P} + (\mathbf{r}_{sp} \times \mathbf{n})^+ \mathbf{P} (\mathbf{r}_{sp} \times \mathbf{n})) + \frac{3}{2} \Delta m r^2 \{ P_x P_y + P_y P_z + P_z P_x - P_x P_y P_z \mathbf{n}^+ \mathbf{P}^{-1} \mathbf{n} - \frac{3}{2} \Delta m r^2 (\mathbf{n}^+ \mathbf{P} \mathbf{n} + \mu (\mathbf{r}_{sp}^2 + (\mathbf{r}_{sp} \times \mathbf{n})^2)) \}, \quad (3c)$$

$$P_x'' - P_x = 6 \Delta m a^2 + 3 \Delta m r^2 (1 - \lambda_a^2), \quad (3d)$$

$$P_y'' - P_y + P_z'' - P_z = \varrho (b^2 + c^2) + 3 \Delta m r^2 (1 + \lambda_a^2), \quad (3e)$$

$$P_y'' P_z'' - P_y P_z = \varrho (P_y c^2 + P_z b^2) + 3 \Delta m r^2 \{ P_y (1 - \lambda_c^2) + P_z (1 - \lambda_b^2) \} + 3 \varrho \Delta m r^2 \{ b^2 + c^2 - (\lambda_c b - \lambda_b c)^2 \} + 9 (\Delta m r^2)^2 \lambda_a^2, \quad (3f)$$

$$1 = \lambda_a^2 + \lambda_b^2 + \lambda_c^2 = \mathbf{n}^2, \quad (3g)$$

wobei

P_x' usw. Eigenwerte des P -Tensors von DMSO-Normal,

P_x'' usw. Eigenwerte des P -Tensors von DMSO-D3,

P_x''' usw. Eigenwerte des P -Tensors von DMSO-D6,

$$\mu = \frac{3 M \cdot \Delta m}{M + 3 \Delta m}, \quad \varrho = \frac{6 M \cdot \Delta m}{M + 6 \Delta m}, \quad \Delta m = m_D - m_H.$$

$$\text{Ortsvektor zum Schwerpunkt der drei H-Atome: } \mathbf{r}_{sp} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix};$$

$$\text{Ortsvektor zum C-Atom: } \mathbf{r}_c = \begin{pmatrix} a_c \\ b_c \\ c_c \end{pmatrix}; \quad \mathbf{x} = \mathbf{r}_{sp} - \mathbf{r}_c = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix};$$

$$\text{Einheitsvektoren: } \mathbf{n} = \begin{pmatrix} \lambda_a \\ \lambda_b \\ \lambda_c \end{pmatrix}; \quad \mathbf{e} = \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|} = \begin{pmatrix} e_a \\ e_b \\ e_c \end{pmatrix}.$$

Das Gleichungssystem (3) gestattet Aussagen über eine Asymmetrie der Methylgruppe nur insoweit, als die Richtung des Vektors \mathbf{e} vom C-Atom zum Schwerpunkt der drei H-Atome und die Richtung der Normalen \mathbf{n} auf der Ebene der drei H-Atome nicht zusammenfallen müssen. Schließt man eine Asymmetrie dieser Art aus zu Gunsten eines Modells der Methylgruppe, das zwar C_{3v} -symmetrisch ist, d. h. $\mathbf{n} \parallel \mathbf{e}$, bei dem die Symmetriechse aber nicht mit der S-C-Bindungsrichtung zusammenfallen muß, so läßt sich die Anzahl der Unbekannten in (3) auf 4 reduzieren. In dem neuen Gleichungssystem verbleiben als Unbekannte der Abstand r der H-Atome von ihrem Schwerpunkt und der Vektor \mathbf{x} mit den Komponenten x , y und z (s. oben). Mit der Zusatzbedingung der Symmetrie gilt $\lambda_a = e_a = x/|\mathbf{x}|$ usw., und man erhält das Gleichungssystem:

$$P_x' - P_x + P_y' - P_y + P_z' - P_z = \mu (\mathbf{x} + \mathbf{r}_c)^2 + 3 \Delta m r^2, \quad (4a)$$

$$P_x'' - P_x = 6 \Delta m (x + a_c)^2 + 3 \Delta m r^2 (y^2 + z^2) / |\mathbf{x}|^2, \quad (4b)$$

$$P_y'' - P_y + P_z'' - P_z = \varrho \{ (y + b_c)^2 + (z + c_c)^2 \} + 3 \Delta m r^2 (1 + x^2/\xi^2), \quad (4 \text{ c})$$

$$\begin{aligned} P_y'' P_z'' - P_y P_z = & \varrho \{ P_y (z + c_c)^2 + P_z (y + b_c)^2 \} + 3 \Delta m r^2 \{ P_y (1 - z^2/\xi^2) + P_z (1 - y^2/\xi^2) \} \\ & + 3 \varrho \Delta m (r^2/\xi^2) \{ (y(y + b_c) + z(z + c_c))^2 \\ & + x^2 ((y + b_c)^2 + (z + c_c)^2) \} + (3 \Delta m r^2)^2 x^2/\xi^2. \end{aligned} \quad (4 \text{ d})$$

Bezeichnungen wie bei Gleichungssystem (3).

Die Gleichungssysteme (3) und (4) wurden wie (2) auf numerischem Wege gelöst. Die Ergebnisse dieser Rechnungen enthält Tab. 6. Dort sind die Größen r_s , π , ϵ und r aufgeführt, die sich aus der r_s -Struktur, nach den Gleichungssystemen (3) und (4) und aus verschiedenen r_0 -Rechnungen ergeben. Zusätzlich sind dort die Winkel aufgeführt, die die Abknickung der Methylgruppe von der S-C-Bindungsrichtung beschreiben, und zwar der Knickwinkel ξ und der Dieder-Winkel ϑ sowohl für die Richtung ϵ vom C-Atom zum Schwerpunkt der drei H-Atome als auch für die Normalenrichtung π auf der Ebene der drei H-Atome (vgl. Abb. 4).

Zum Vergleich der Ergebnisse der oben angeführten r_s -Strukturbestimmungen wurden umfangreiche Rechnungen nach der r_0 -Methode durchgeführt¹⁶. Insgesamt waren dies die folgenden Rechnungen:

Optimalisierung von Strukturparametern mit den Rotationskonstanten:

1. aller gemessenen Isotope DMSO-Normal, -S34, -C13, -O18, -D1 I, -D1 II, -D1 III, -D3, -D6; ohne Abknickung der Methylgruppe (r_{0I} -Struktur, 7 Parameter);

2. von DMSO-Normal, -S34, -C13, -O18, -D3, -D6; ohne Abknickung der Methylgruppe; der Drehwinkel der Methylgruppe bezüglich der Ebene S-C-SP (Abb. 4) wurde anschließend berechnet mit den Rotationskonstanten von DMSO-D1 I, -D1 II, -D1 III bei sonst festgehaltener Struktur (r_{0II} -Struktur, 6+1 Parameter);

3. von DMSO-Normal, -S34, -C13, -O18; ohne Abknickung der Methylgruppe (vgl. 1. und 2.); die Strukturparameter ändern sich in Richtung auf die r_{0IV} -Struktur (s. unten); (nicht in die Tabelle aufgenommen);

4. aller gemessenen Isotope DMSO-Normal, -S34, -C13, -O18, -D1 I, -D1 II, -D1 III, -D3, -D6; mit Abknickung der Methylgruppe (r_{0III} -Struktur, 9 Parameter);

5. von DMSO-Normal, -S34, -C13, -O18; mit Abknickung der Methylgruppe; mit den Rotationskon-

stanten von DMSO-D3, -D6 wurde bei festgehaltener Struktur des Molekülgerüsts C_2SO und der CH_3 -Gruppe in DMSO-D3 aus der vorhergehenden Rechnung eine (unterschiedliche) Struktur für die CD_3 -Gruppe berechnet; die verschiedenen Strukturdaten für die CH- und CD-Bindung erlauben keine Anpassung des Drehwinkels der Methylgruppe mit den Rotationskonstanten von DMSO-D1 I, -D1 II und -D1 III; (r_{0IV} -Struktur, 8+4 Parameter);

6. von DMSO-Normal, -S34, -C13, -O18, -D3, -D6; mit Abknickung der Methylgruppe; die Rechnung führt zu keinem Anpassungsminimum;

		r_{0I}	r_{0II}^b	r_{0III}	r_{0IV}^a				
	<i>A</i>	+	423	— 141	+	382	— 134		
Normal	<i>B</i>	—	769	— 812	—	803	— 33		
	<i>C</i>	—	331	— 452	—	337	— 93		
	<i>A</i>	+	515	+	31	+	554	— 189	
S 34	<i>B</i>	—	734	— 847	—	837	+	27	
	<i>C</i>	—	164	— 232	—	115	+	6	
	<i>A</i>	+	307	— 135	+	374	—	145	
C 13	<i>B</i>	+	1194	+	1324	+	1491	— 24	
	<i>C</i>	+	267	+	280	+	456	— 72	
	<i>A</i>	—	680	— 582	—	461	—	16	
O 18	<i>B</i>	+	1183	— 355	—	286	—	151	
	<i>C</i>	—	30	— 582	—	664	—	98	
	<i>A</i>	—	550	+	82	+	386	— 1	
D 3	<i>B</i>	+	376	— 384	—	557	—	13	
	<i>C</i>	+	309	+	44	+	160	— 20	
	<i>A</i>	—	1672	— 686	—	756	+	70	
D 6	<i>B</i>	+	1134	+	167	+	415	+	55
	<i>C</i>	+	595	+	213	+	537	+	39
	<i>A</i>	—	1384	— 1958	—	1301	—		
D 1 I	<i>B</i>	+	5739	+	5747	+	357	—	
	<i>C</i>	+	1876	+	1773	—	207	—	
	<i>A</i>	+	1715	— 1584	—	346	—		
D 1 II	<i>B</i>	—	5955	— 6657	+	115	—		
	<i>C</i>	+	279	+	132	+	146	—	
	<i>A</i>	+	589	+	721	—	51	—	
D 1 III	<i>B</i>	—	1355	— 1696	+	161	—		
	<i>C</i>	—	2341	— 2596	—	329	—		
	σ_1		751	527	612		86		
	σ_2		1872	1944	574		—		

Tab. 7. Abweichungen (in kHz) der Rotationskonstanten nach verschiedenen r_0 -Strukturen von den experimentellen Rotationskonstanten. Gewinnung der Strukturen siehe Text.

^a Gesonderte Berechnung für die CD_3 -Gruppe in den Isotopen DMSO-D3 und -D6.

^b Die Drehstellung der Methylgruppe wurde gesondert berechnet (s. Text).

$$\sigma = [(\sum_i (\Delta A_i^2 + \Delta B_i^2 + \Delta C_i^2)) / 3 N]^{1/2}.$$

¹⁶ Programm TSROA; Autor: TYPKE.

7. mehrere Versuche, bei denen Bindungslängen und Bindungswinkel für jede CH-Bindung einzeln (unter Erhaltung der Spiegelsymmetrie) zur Anpassung freigegeben wurden, führten zu singulären Gleichungssystemen.

Die berechneten Strukturparameter und Koordinaten für die Strukturen r_{0I} – r_{0IV} sind in den Tab. 3 und 4, die Winkel ξ und ϑ (vgl. Abb. 4) in Tab. 6 enthalten.

Als Kriterium für die Güte der berechneten r_0 -Struktur benutzt man die Wiedergabe der experimentellen Rotationskonstanten: Tab. 7 enthält die Abweichungen der aus den Strukturen berechneten Rotationskonstanten von den experimentellen, sowie die Standardabweichung σ , einmal ausschließlich der Rotationskonstanten von DMSO-D1 I, -D1 II, -D1 III (σ_1) und einmal einschließlich (σ_2). Vergleicht man in Tab. 7 zunächst die Werte von σ_2 für die Strukturen r_{0I} und r_{0III} , die sich in ihrer Berechnung nur dadurch unterscheiden, daß bei r_{0III} eine Abknickung der Methylgruppe zugelassen wurde, so spricht die sehr viel geringere Standardabweichung der r_{0III} -Struktur für die Richtigkeit der Annahme einer Abknickung. Vergleicht man weiterhin die σ_1 -Werte, so sieht man, daß die Rechnungen r_{0I} – r_{0III} , in denen deuterierte Substanzen neben nichtdeuterierten Substanzen verwendet wurden, sehr viel größere

Standardabweichungen ergeben als die r_{0IV} -Struktur, in der die deuterierten Isotope getrennt behandelt wurden. Dies könnte zunächst eine Folge davon sein, daß eine größere Zahl von Parametern an eine geringere Zahl von Rotationskonstanten angepaßt wurde (r_{0III} : 27 Rotationskonstanten, 9 Parameter; r_{0IV} : 12 + 6 Rotationskonstanten, 8 + 4 Parameter). Es zeigt sich jedoch, daß sich die r_{0IV} -Struktur noch durch weitere Eigenschaften auszeichnet: außer der guten Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Rotationskonstanten, liefert sie die besten Strukturwerte zum Problem der internen Rotation (s. unten) in DMSO-Normal (Grundzustand) und DMSO-D3 (erster angeregter Torsionszustand der CH_3 -Gruppe) (Tab. 6 und 8); zusätzlich stimmen die r_{0IV} -Strukturparameter für das Molekülgerüst C_2SO nahezu mit den r_s -Strukturparametern überein (Tab. 4). Dagegen erhält man unterschiedliche Strukturparameter für die CH_3 -Gruppe und die CD_3 -Gruppe: der Bindungsabstand CD ist um 0,01 Å kürzer als der Bindungsabstand CH und die Winkel ξ und ϑ sind für die CD_3 -Gruppe etwa um die Hälfte kleiner als für die CH_3 -Gruppe (Tab. 4 und 6).

Der Tab. 3 kann man entnehmen, daß sich die weitgehende Übereinstimmung der r_s - und r_{0IV} -Struktur für das Gerüst C_2SO sogar auch auf die r_{0IV} - und r_s -Koordinaten erstreckt. Daraus kann

	$\pi \parallel e$ nach Gl. (4) berechnet	$\pi \parallel e$ nach r_{0II} -Struktur	$\pi \parallel e$ nach r_{0III} -Struktur	$\pi \parallel e$ nach r_{0IV} -Struktur
$\pi(\text{CH}_3)$	λ_a + 0.379	+ 0.363	+ 0.394	+ 0.446
	λ_b – 0.859	– 0.858	– 0.844	– 0.797
	λ_c – 0.345	– 0.364	– 0.363	– 0.408
$\pi(\text{CD}_3)$	λ_a [– 0.946]	[– 0.935]	[– 0.939]	[– 0.940]
	λ_b – 0.087	– 0.124	– 0.091	– 0.062
	λ_c – 0.313	– 0.333	– 0.332	– 0.335
CH_3	ξ_n ϑ_n $r[\text{\AA}]$ 1.040	$1^{\circ}55'$ $19^{\circ}12'$ 0° ^a 1.042	0° ^a $24^{\circ}10'$ $1^{\circ}58'$ 1.041	$1^{\circ}58'$ $24^{\circ}10'$ $6^{\circ}21'$ 1.051
	CD_3	ξ_n ϑ_n $r[\text{\AA}]$ 1.040	$[0^{\circ}]^b$ $[1^{\circ}55']^b$ $[19^{\circ}12']^b$ 1.042	$[1^{\circ}58']^b$ $[24^{\circ}10']^b$ $3^{\circ}29'$ 1.044
		3.272	3.284	3.279
$I_a(\text{CH}_3)$	[amu \AA^2]			3.343
	[6.540]	[6.563]	[6.554]	[6.590]
$I_a(\text{CD}_3)$				
	85.8	86.0	85.1	82.5
V_3 [cal/Mol]	2954	2950	2923	2781
	52	59	46	31

^a Annahme. ^b Gleiche Zahlenwerte wie bei CH_3 nach Voraussetzung.

Tab. 8. Hinderungspotential (s, V_3) der internen Rotation, berechnet aus der Dublettaufspaltung der Rotationslinien von DMSO-D3 auf Grund der internen Rotation der CH_3 -Gruppe [$v(\text{CH}_3)=1, v(\text{CD}_3)=0$]. Die benötigten Strukturparameter wurden aus verschiedenen Strukturrechnungen gewonnen. Es wurde gesetzt $\lambda_g \equiv \lambda_{\text{IRg}}$. Geklammerte Werte gehen nicht in die Potentialberechnung ein.

man schließen, daß die Abweichung eines aus den r_s -Koordinaten (und den dazugehörigen Massen) errechneten Hauptachsensystems von dem Hauptachsensystem der Ausgangsmoleküle DMSO-Normal (bezüglich dessen nach KRAITCHMAN und COSTAIN die r_s -Koordinaten angegeben werden), im wesentlichen durch die H-Atome verursacht wird. Man vergleiche dazu die Spalten 1 und 2 der Tab. 3. Die Verringerung des CH-Abstandes bei Deuterierung um 0,01 Å in der r_0 _{IV}-Struktur zeigt, daß die Voraussetzung der r_s -Methode, wonach sich der Einfluß der Schwingungen eines Atoms auf die effektiven Bindungsabstände und -winkel bei einer Substitution vernachlässigbar ändert, für die H-Atome in DMSO erwartungsgemäß nur schlecht erfüllt ist: durch die große relative Massenänderung wird der Schwingungsanteil an den Trägheitsmomenten so stark geändert, daß sich der Einfluß auf die r_s -Koordinaten nicht mehr durch die bei der Berechnung auftretenden Differenzbildungen in genügender Weise heraushebt. Dies bedeutet eine starke Abhängigkeit der Verlässlichkeit der r_s -Koordinaten von der relativen Massenänderung $\Delta m/m$ des substituierten Atoms; in DMSO sind die Werte von $\Delta m/m$: $^{32}\text{S} \rightarrow ^{34}\text{S}$ 6,2%; $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ 8,4%; $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ 12,5%; H → D 99,8%. Bei DMSO kann man also feststellen, daß die r_0 -Methode bei dem gleichen Meßaufwand nahezu die gleichen Ergebnisse liefert wie die r_s -Methode, wenn man sich auf die Substitution von schweren Atomen ($\Delta m/m$ klein) beschränkt.

Weiterhin ist zu erwähnen, daß die nach Gleichungssystem (4) berechneten „ r_s “-Werte für die Größen r_{SP} , r und π recht gut mit den entsprechenden Werten der r_0 _{III}-Struktur übereinstimmen (Tab. 6); für beide Rechnungen ist dasselbe Strukturmodell für die Methylgruppe vorausgesetzt.

¹⁷ C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959].

Eine Möglichkeit zur Kontrolle der berechneten Strukturen bietet weiterhin die Untersuchung der internen Rotation der Methylgruppen. Die Aufspaltung der Rotationslinien wird außer durch die Höhe des Hinderungspotentials wesentlich bestimmt durch das Trägheitsmoment I_a der Methylgruppe um die Torsionsachse, sowie durch die Richtungskosinus λ_{IRg} der Torsionsachse gegen das Hauptachsensystem. Mit bekannten I_a und λ_{IRg} läßt sich aus gemessenen Frequenzaufspaltungen die Höhe des Hinderungspotentials V_3 berechnen¹⁷.

Legt man die berechneten Strukturen zugrunde, so erhält man aus den gemessenen Frequenzaufspaltungen von DMSO-Normal im Grundzustand¹⁸ die Größen s , V_3 und σ ¹⁹, die in Tab. 6 enthalten sind. Man sieht, daß auch hier die r_0 _{IV}-Struktur die beste Anpassung liefert ($\sigma = 8$ kHz). Dies gilt auch für die Dublettaufspaltung von DMSO-D3 im ersten angeregten Torsionszustand der CH_3 -Gruppe: Tab. 8 enthält die Werte von I_a und λ_{IRg} auf Grund der berechneten Strukturen und die damit aus den Frequenzaufspaltungen der Tab. 1 b berechneten Werte von s , V_3 und σ ¹⁹. Das Gewicht dieser letzten Rechnungen wird allerdings durch die zugrunde gelegte Voraussetzung eingeschränkt, daß I_a für angeregte Torsionszustände gleich dem I_a des Grundzustandes ist und daß die „top-top“-Wechselwirkung zwischen der CH_3 -Gruppe und der CD_3 -Gruppe vernachlässigt werden darf.

Wir danken Frau E. SUTTER für präparative Arbeiten. Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für gewährte Sachmittel. Die umfangreichen Rechnungen wurden an den Rechenanlagen Siemens 2002 und IBM 7040 des Rechenzentrums der Universität Freiburg durchgeführt.

¹⁸ H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforsch. **20a**, 1431 [1965].

¹⁹ Programm SPLIT 3; Autor: RUDOLPH.