

## 96. Schwingungsspektren und thermodynamische Eigenschaften von Trimethylenoxyd

von R. F. Zürcher<sup>1)</sup> und Hs. H. Günthard.

(30. III. 55.)

### 1. Einleitung.

Die einzige bisher bekannt gewordene eingehendere Untersuchung des *Raman*-Spektrums von Trimethylenoxyd wurde schon vor längerer Zeit von K. W. F. Kohlrausch & A. W. Reitz<sup>2)</sup> durchgeführt. Eine genauere Untersuchung des Infrarotspektrums ist bisher u. W. nicht veröffentlicht worden<sup>3)</sup>. Das Schwingungsspektrum dieses viergliedrigen Heterocyclus beansprucht jedoch in mehrfacher Hinsicht Interesse. Zur Bestimmung der Geometrie vorgenommene Elektronenstrahl-Beugungsversuche<sup>4)</sup> scheinen am besten mit der Symmetrie  $C_{2v}$  vereinbar zu sein, obgleich schwache Abweichungen von derselben wohl mittels Elektronenstreuversuchen nicht leicht auffindbar sein dürften. Besitzt die Molekel die Symmetrie  $C_{2v}$ , so gibt es eine nichtebene Deformationsschwingung des aus den schweren Atomen bestehenden Gerüsts, deren Frequenz und Potentialfunktion von Interesse ist. Hat jedoch die Molekel die niederere Symmetrie  $C_s$  und, wie zu erwarten, ein nur schwach gewinkeltes Gerüst, so dürften die beiden stabilen Konstellationen durch einen relativ niedrigen Potentialberg<sup>5)</sup> getrennt sein.

In der folgenden Abhandlung möchten wir über die Ergebnisse, die die erneute Untersuchung des *Raman*-Spektrums und die Messung des Infrarotspektrums mit mittlerer Auflösung ergaben, berichten.

### 2. Experimentelles.

2.1. Herstellung und Reinigung von Trimethylenoxyd<sup>6)</sup>. 1400 g 1,3-Trimethylen glykol wurden bei Zimmertemperatur mit 1445 g Acetylchlorid umgesetzt und das  $\gamma$ -Chlorpropylacetat durch Destillation in ca. 64-proz. Ausbeute aus der Reaktions-

<sup>1)</sup> Teil der Promotionsarbeit von R. F. Zürcher.

<sup>2)</sup> K. W. F. Kohlrausch & A. W. Reitz, Z. physikal. Chem. [B] **45**, 249 (1940).

<sup>3)</sup> G. M. Barrow & S. Searles, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1175 (1953), haben gemeinsame Merkmale in den Spektren von Trimethylenoxyden für diagnostische Zwecke angegeben.

<sup>4)</sup> P. W. Allen & L. E. Sutton, Acta Crystallographica **3**, 46 (1950). Private Mitteilung von W. Shand an die Verfasser.

<sup>5)</sup> G. W. Rathjens, N. K. Freeman, W. D. Gwinn & K. S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5634 (1953), haben die Existenz eines derartigen Potentials für die gegenseitige Umwandlung der beiden Konstellationen von Cyclobutan mit Symmetrie  $D_{2d}$  angenommen.

<sup>6)</sup> Literatur: C. G. Derick & D. W. Bissell, J. Amer. chem. Soc. **38**, 2482 (1916),  $n_D^{25} = 1,3897$ .

mischung abgetrennt. Der Ringschluss zu Trimethylenoxyd wurde mit Kalilauge (93,5-proz.) bei 160° im heterogenen System durchgeführt; das Trimethylenoxyd wurde unmittelbar nach Entstehung abdestilliert und zur Reinigung in einer kleinen *Podbielniak*-Kolonnen unter folgenden Bedingungen destilliert:

Kolonnenlänge 30 cm  
 Druck ca. 100 mm Hg  
 Theoretische Bodenzahl ca. 20  
 Rücklaufverhältnis ca. 50  
 Durchsatz ca. 200 cm<sup>3</sup>/h

Die Gesamtausbeute bei der Ringschlussreaktion betrug 40%, der Brechungsindex  $n_D^{20,5} = 1,3940$ .

Den HH. H. Grossmann und R. Dohner danken wir für die Herstellung und Destillation des Trimethylenoxyds.

## 2. 2. Messung des Schwingungsspektrums.

2.21. Das Infrarotabsorptionsspektrum des gasförmigen Trimethylenoxyds wurde im Bereich 400...3200/cm gemessen. Dabei kamen die folgenden Prismen und Spektrographen zur Anwendung:

KBr (400—700/cm) *Perkin-Elmer* double pass monochromator  
 NaCl (700—1250/cm) *Perkin-Elmer* double pass monochromator  
 CaF<sub>2</sub> (1250—1950/cm) *Perkin-Elmer* single pass monochromator  
 LiF (1950—3200/cm) *Perkin-Elmer* double pass monochromator

Bei allen Prismen wurden spektrale Spaltbreiten gewählt, die fast durchwegs wesentlich unter 3/cm lagen. Die Intensitätsmessungen dürften im ganzen Gebiet auf  $\pm 2\%$  abs. genau sein. Vor und nach jeder Aufnahme wurden die Spektrographen geeicht; als Eichgase dienen: CH<sub>3</sub>OH (KBr); CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> (NaCl); NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O (CaF<sub>2</sub>); H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, HCl, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> (LiF).

Die auf das Vakuum reduzierten Frequenzen dürften für Banden mit scharfen Maxima auf  $\pm 2/cm$  abs. genau sein, für Wellenzahlen grösser als 2500/cm auf  $\pm 5/cm$  abs. Die Schichtdicke betrug  $12,00 \pm 0,01$  cm; die verwendeten Drucke waren:

Kurve:	1	2	3	4	5	6
p (mm Hg):	5	10	25	50	100	230

Die gemessenen Transmissionskurven sind in Fig. 1 dargestellt.

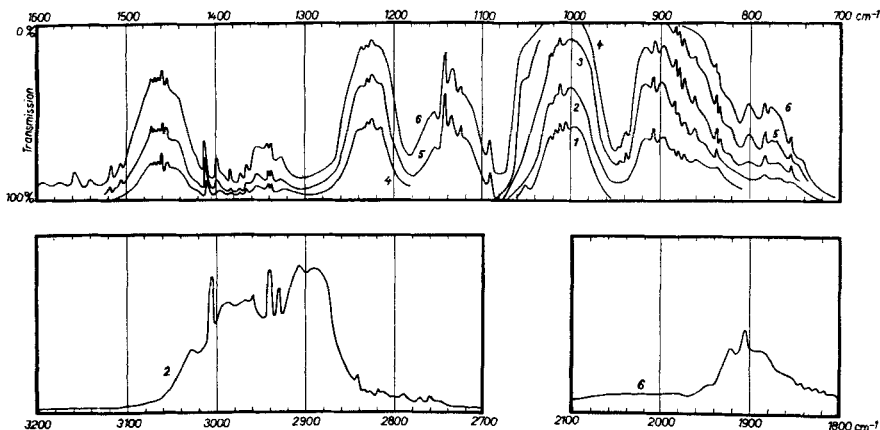


Fig. 1.

2.22. Das *Raman*-Spektrum des flüssigen Trimethylenoxyds wurde mit einem selbstgebauten *Raman*-Spektrographen<sup>1)</sup> aufgenommen. Es wurden hierzu die folgenden Versuchsbedingungen gewählt:

Spaltweite 0,06 mm

Lineare Dispersion bei 4358 Å: 8 Å/mm; bei 4713 Å: 12,5 Å/mm

Kamera: Brennweite 70 cm, Öffnungsverhältnis f/5 max.

*Raman*-Rohr: 50 cm<sup>3</sup> Volumen

Belichtung: 4 General-Electric-Brenner AH 1 von je 400 W

Platten: Ilford HPS mit Pinselentwicklung

Belichtungszeit ca. 12 h

Für die Auswertung benutzten wir zwei Platten, die unter Anwendung der folgenden Filter erhalten wurden:

Platte 1: Erregerlinie: Hg—k

Filter: Konzentrierte Lösung von J<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>

Filter- und Kühlflüssigkeit: Verdünnte NaNO<sub>2</sub>-Lösung

Platte 2: Erregerlinie: Hg—e

Filter: Konzentrierte Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung +

konzentrierte Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung

Filter- und Kühlflüssigkeit: Konzentrierte NaNO<sub>2</sub>-Lösung

**Tabelle 1.**

*Raman*-Spektrum von Trimethylenoxyd

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>k</sub>	I <sub>e</sub>	Zuordnung	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>k</sub>	I <sub>e</sub>	Zuordnung
23871	0b		k-834	793		2b	e-1145
774	2sb		k-931	754	8b	5b	k-2951, e-1184
721	3sb		k-984	732	6b	2b	k-2973
675	9		k-1030	709		½	f-1286
565	1b		k-1140	699	6sb	½	k-3006
520	2sb		k-1185	657		2b	e-1281
489	6		i-1027	630	6b	4b	i-2886
422	1b		k-1283	596		3	e-1342
365	1		k-1340	564	5	2b	i-2952
324	½		i-1192	542	3	2b	i-2974
302	0		h-1033	515	3b	½	i-3001
251	4b		k-1454	480	0	5b	e-1458
208	4b		k-1497	438	1b	5b	e-1500
171	1		i-1345	382	0sb		h-2953
22705	½b		m-2887	20470		½	e-2468
631	½sb		l-2467	440		½	f-2555
237	½b		k-2468	377		½	e-2561
144	1		k-2561	269		1	e-2669
104	½	1	e-834	153	½	5	g-2886
037	3		k-2668	110	½	1	f-2885
009	1	5b	e-929, g-1030	065	4b	6b	e-2873
21966	2	6	g-1029	19989	3	6b	e-2946, f-3006
949	1	5b	e-989	966	1b	5b	e-2972
908	7	10	e-1030	937	1b	5b	e-3001
822	9sb	4b	k-2883				

<sup>1)</sup> Für die nähere Beschreibung siehe B. Messikommer, Dissertation ETH., Zürich 1954.

Die Messung der *Raman*-Frequenzen geschah durch Vergleich mit dem Eisenbogen auf dem Messmikroskop; sie dürfte für scharfe Linien mit einem Fehler von  $\pm 2/\text{cm}$  behaftet sein<sup>1)</sup>. Die Intensitäten wurden schätzungsweise in Klassen 1...10 eingeteilt. Für diese Arbeit haben wir die Angaben von *K. W. F. Kohlrausch & A. W. Reitz*, l. c., über den Depolarisationsgrad der *Raman*-Linien von Trimethylenoxyd verwendet<sup>2)</sup>.

Alle von uns gefundenen *Raman*-Linien und die Zugehörigkeit zu den Erregerlinien sind in Tab. 1 aufgeführt.

Die meisten der von uns gefundenen *Raman*-Linien sind bereits von *K. W. F. Kohlrausch & A. W. Reitz* angegeben worden. Als wichtigste Abweichungen von unseren Messungen möchten wir folgende erwähnen:

Die genannten Autoren geben *Raman*-Linien bei 233/cm und 600/cm an. Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob es sich hierbei um den später eingehend diskutierten Grundton  $\nu_{24}$  ( $b_2$ ) handelt. Diese beiden wenig gesicherten Linien konnten von uns trotz vielfacher Bemühungen nicht verifiziert werden, denn die Linie e-233/cm tritt bei uns nur auf Platte 1 mit den violetten Erregerlinien auf; sie wurde daher der Hg-m-Linie zugeordnet mit 2887/cm. Die Linie e-600/cm wurde von uns bereits im leeren Quecksilberdampfspektrum (Zündgas?) gefunden. Dadurch dürfte die Herkunft beider Linien vermutlich erklärt sein.

### 3. Diskussion.

3.1. Geometrie. Messungen mittels Elektronenbeugung an Trimethylenoxyd ergaben nach *W. Shand*, l. c., folgende Abstände:

$$\text{C}-\text{C } 1,54 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\text{C}-\text{O } 1,46 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$$

und Winkel:

$$\angle \text{C C O } 88,5^\circ \pm 3^\circ$$

$$\angle \text{C O C } 94,5^\circ \pm 3^\circ$$

Auf Grund einer Messung des Dipolmoments von Trimethylenoxyd in Benzol (2,01 D) bestimmten *J. S. Allen & H. Hibbert*<sup>3)</sup> den Sauerstoffvalenzwinkel zu  $94^\circ$ , in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Elektronenbeugung.

Diese Messungen erlauben den Schluss, dass Trimethylenoxyd die Symmetrie  $C_{2v}$ <sup>4)</sup> aufweist, d. h. dass in diesem Ring die schweren Atome in einer Ebene liegen. Zweifellos repräsentiert die Elektronenbeugung für die Unterscheidung zwischen ebenem oder

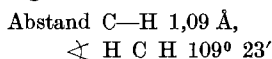
<sup>1)</sup> Um Einsicht in die Messgenauigkeit breiter und scharfer Linien zu erhalten, wurde eine Varianzanalyse ausgeführt, auf die hier jedoch nicht eingegangen werden kann.

<sup>2)</sup> Auf eigene Messungen werden wir später zurückkommen.

<sup>3)</sup> *J. S. Allen & H. Hibbert*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1398 (1934).

<sup>4)</sup> *H. de Vries Robles*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **59**, 184 (1940), untersuchte das Minimum der Deformationsenergie des 4gliedrigen Ringes im Trimethylenoxyd unter der Voraussetzung, dass nur die Variation der Valenzwinkel, nicht aber der Bindungslängen und der *Pitzer*-Spannung einen Beitrag zur Deformationsenergie liefere. Unter diesen sicherlich zu engen Voraussetzungen resultierte natürlich ein planares Modell.

schwach gewinkelt Modell kein scharfes Kriterium. Es ist also wohl möglich, dass die Molekelsymmetrie nur  $C_s$  ist. Mit Rücksicht auf die bisher bekannten Daten ist immerhin die Annahme einer nur geringen Abweichung von  $C_{2v}$  berechtigt. Auf Grund derselben und der folgenden Annahmen bezüglich der Geometrie der  $CH_2$ -Gruppen:



(die lokale Symmetrie bei allen C-Atomen sei  $C_{2v}$ ), ergeben sich die 3 Hauptträgheitsmomente zu

$$\begin{aligned} J_A &= J_{xx} = 68,3 \cdot 10^{-40} \text{ gem}^2 \\ J_C &= J_{yy} = 125,6 \cdot 10^{-40} \text{ gem}^2 \\ J_B &= J_{zz} = 73,2 \cdot 10^{-40} \text{ gem}^2, \end{aligned}$$

falls die Ringebene in die  $xz$ -Ebene gelegt wird (Aufstellung nach *G. Herzberg*<sup>1)</sup>).

3.2. Theoretisches Schwingungsspektrum und Banden envelopes. Die Normalschwingungen von Trimethylenoxyd gehören wie folgt zu den irreduziblen Darstellungen von  $C_{2v}$ <sup>2)</sup>

$$8 A_1 + 4 A_2 + 6 B_1 + 6 B_2$$

Das vollständige Charactersystem von  $C_{2v}$  ist in Tab. 2 zusammengestellt, wobei im rechten Teil der Tab. die Zugehörigkeit der Komponenten des Dipolmomentvektors und Polarisierbarkeitstensors zu den irreduziblen Darstellungen und damit die *Raman*- und *Infrarot*-aktivität angegeben ist. Die letzte Kolonne gibt den Bandentyp an. Sie folgt aus den oben für das  $C_{2v}$ -Modell angegebenen Hauptträgheitsmomenten.

Tabelle 2.

	E	$C_2(z)$	$S(xz)$	$S(yz)$	Vektor-Komponente	Tensor-Komponente	Bandentyp
$A_1$	1	1	1	1	$M_z$	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	B
$A_2$	1	1	-1	-1	—	$\alpha_{xy}$	—
$B_1$	1	-1	1	-1	$M_x$	$\alpha_{xz}$	A
$B_2$	1	-1	-1	1	$M_y$	$\alpha_{yz}$	C

Die theoretisch zu erwartenden Banden envelopes wurden nach *R. M. Badger & L. R. Zumwalt*<sup>3)</sup> ermittelt (siehe Fig. 2). Darnach ist zu erwarten, dass die A- und B-Banden bei kleiner Auflösung sich sehr ähnlich sind. Dies hängt mit der Tatsache zusammen, dass zu-

<sup>1)</sup> *G. Herzberg*, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand Comp. Inc., N. Y. 1945.

<sup>2)</sup> Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen von  $C_{2v}$  nach *G. Herzberg*, l. c.

<sup>3)</sup> *R. M. Badger & L. R. Zumwalt*, *J. chem. Physics* **6**, 711 (1938). Der Asymmetrieparameter des von uns angenommenen Modells von Trimethylenoxyd beträgt  $S = (2B - A - C)/(A - C) = 0,71$ , der Parameter  $\varrho = (A - C)/B = 0,49$  mit  $A = \hbar/4\pi c J_A$  usw. und  $\hbar/4\pi c = 27,98 \cdot 10^{-40} \text{ gem}$ .

folge der geringen Unterschiede von  $J_A$  und  $J_B$  Trimethylenoxyd einen fast-symmetrischen Kreisel darstellt. Der Abstand der Maxima des P- und R-Zweiges liegt für beide Bandentypen bei ca. 30/cm. Die zentrale Lücke der B-Bande weist einen Abstand von ca. 6/cm für die beiden Q-Zweig-Maxima auf. Die C-Banden zeigen einen relativ starken Q-Zweig und niedere Flügel, deren Maxima vom Zentrum einen Abstand von ca. 19/cm haben.

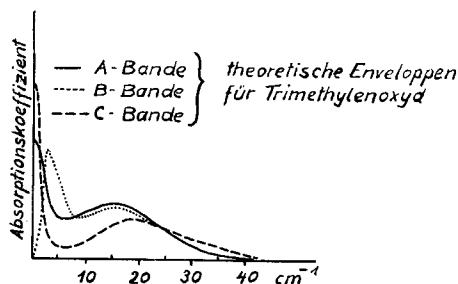


Fig. 2.

Nimmt man Gruppenschwingungen für die Beschreibung der Normalschwingungen als zulässig an, so verteilen sie sich auf die einzelnen Symmetrietypen gemäss Tab. 3.

Tabelle 3.

	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
CH-stretching . .	2	1	1	2
CH <sub>2</sub> -deformation .	2	0	1	0
CH <sub>2</sub> -wagging . .	1	0	2	0
CH <sub>2</sub> -twisting . .	0	2	0	1
CH <sub>2</sub> -rocking . . .	0	1	0	2
Ring . . . . .	3	0	2	1

Innerhalb der Gruppe  $C_{2v}$  gelten folgende Beziehungen für die Kombinationstöne:

$$\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)} = A_1 \text{ für alle } \Gamma^{(i)}; \Gamma^{(i)} \times a_1 = \Gamma^{(i)}$$

$$a_2 \times b_1 = B_2; a_2 \times b_2 = B_1; b_1 \times b_2 = A_2$$

3. 3. Zuordnung für das Modell  $C_{2v}$ . Aus Tab. 2 geht hervor, dass im Prinzip alle Grundtöne im Raman-Spektrum auftreten sollten, Schwingungen vom Symmetrietypus  $A_2$  dagegen infrarot-inaktiv sind. B-Banden gehören zu den totalymmetrischen Schwingungen. Diese, und nur diese, sollen polarisierte Raman-Linien liefern. Unter Benutzung der Auswahlregeln für die Gruppe  $C_{2v}$  ist eine fast durchwegs ungezwungene Zuordnung der beobachteten Infrarot-Banden und Raman-Linien wie folgt möglich.

Tabelle 4.

Infrarot-Banden und *Raman*-Linien und deren Zuordnung.

Infrarot-Banden, gasförmig (cm <sup>-1</sup> )	Intensität	Zuordnung	Raman-Linien flüssig (cm <sup>-1</sup> )	Intensität und Polarisationsgrad	Bandenkontur	Symmetrietypus				
741 P 755 Q 772 R	w	$\nu_8 - \nu_{24}$	838	(1)	C	B <sub>2</sub>				
777					vw	$\nu_{17} - 2\nu_{24}$	A	B <sub>1</sub>		
784					m	$\nu_{21} - 2\nu_{24}$	C	B <sub>2</sub>		
801	m	$\nu_{12} - \nu_{24}$			A	B <sub>1</sub>				
822 P'	w	$\nu_7 - \nu_{24}$			838	(1)	C	B <sub>2</sub>		
834 Q'							m	$\nu_{23}$	C	b <sub>2</sub>
838 Q										
850 R										
862	m	$\nu_{16} - 2\nu_{24}$			A	B <sub>1</sub>				
875 Q 880 Q	m	$\nu_6 - 2\nu_{24}$					B	A <sub>1</sub>		
884									m	
898 P 908 Q 916 R	vs	$\nu_{18}$			931 986 1029 1140 1185 1229 1229 1283	(2b; 0,68) (4b; 0,84) (10; 0,09) (2b; 0,78 ?) (3b; 0,78) (½b) (½b) (2b)	A	b <sub>1</sub>		
939 Q 947 R							w	$\nu_8$ $\nu_{12}$	B	a <sub>1</sub> a <sub>2</sub>
1000 P 1007 Q'	m	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{15} - 2\nu_{24} \\ \nu_{11} - \nu_{24} \end{array} \right.$					A	B <sub>1</sub>		
1014 Q							s	$\nu_{22}$	C	b <sub>2</sub>
1018 Q 1024 Q	s	$\nu_7$					1029	(10; 0,09)	B	a <sub>1</sub>
1053	w	$\nu_6 - \nu_{24}$	C	B <sub>2</sub>						
1092	s	$\nu_{14} - 2\nu_{24}$	A	B <sub>1</sub>						
1118 P 1125 Q'	m	$\nu_8 + \nu_{24}$	1140 1185 1229 1229 1283	(2b; 0,78 ?) (3b; 0,78) (½b) (½b) (2b)			C	B <sub>2</sub>		
1134 Q							s	$\nu_{17}$	A	b <sub>1</sub>
1142 Q''	vs	$\nu_{21}$					C	b <sub>2</sub>		
1155 R''	w	$\nu_5 - \nu_{24}$					C	B <sub>2</sub>		
		$\nu_{11}$					1185	(3b; 0,78)	a <sub>2</sub>	
1215 P 1225 Q 1230 Q 1236 R	Q'	$\nu_{16}$ $\nu_6$					1229	(½b)	A	b <sub>1</sub>
								1229	(½b)	B
						$\nu_{10}$	1283	(2b)	a <sub>2</sub>	





3.31. CH-Streckschwingungen ( $\nu(\text{CH})$ ). Die Enveloppe der beobachteten Infrarotabsorption in der 3000/cm-Region scheint zunächst die Zentralzweige zweier C-Banden bei 3007/cm,  $\nu_{19}(\text{b}_2)$ , und 2940/cm,  $\nu_{20}(\text{b}_2)$ , und den Q-Zweig einer A-Bande bei 2930/cm,  $\nu_{13}(\text{b}_1)$ , erkennen zu lassen. Ferner lässt sich die mittelstarke Absorption zwischen 2950/cm und 2990/cm als Komposition von zwei B-Banden bei 2987/cm,  $\nu_1(\text{a}_1)$ , und 2962/cm,  $\nu_2(\text{a}_1)$ , und dem P- bzw. R-Zweig der vorerwähnten C-Banden darstellen. Es lässt sich allerdings bei 2987/cm keine B-Kontur erkennen, so dass die Fixierung einer B-Bande bei dieser Frequenz nicht sicher berechtigt ist.

Die Raman-Linien der 3000/cm-Region lassen sich wie folgt den Grundtönen zuordnen:

$$\nu_{19}(\text{b}_2) \quad 3001/\text{cm} \quad (5\text{b}; ?)$$

$$\nu_1(\text{a}_1) \quad 2972/\text{cm} \quad (6\text{b}; ?)$$

$$\nu_2(\text{a}_1) \quad 2951/\text{cm} \quad (7; \text{p})^1)$$

Für den nur Raman-aktiven Grundton  $\nu_9(\text{a}_2)$  scheint keine Raman-Linie aufzutreten; es kommt dafür vielleicht ein Teil der Intensität der polarisierten Raman-Linie bei 2883/cm in Frage, die zur Hauptsache von totalsymmetrischen ersten Obertönen der  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen herzurühren scheint. Die den Grundtönen  $\nu_{13}(\text{b}_1)$  und  $\nu_{20}(\text{b}_2)$  entsprechenden Raman-Linien scheinen ebenfalls nicht beobachtbar zu sein.

3.32.  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen ( $\delta(\text{CH}_2)$ ). Im Infrarotspektrum tritt erwartungsgemäss bei 1450/cm eine komplexe Bandengruppe auf. Deren Kontur lässt sich ungezwungen aus zwei B-Enveloppen mit zentraler Lücke bei 1473/cm ( $\nu_3(\text{a}_1)$ ) und bei 1458/cm ( $\nu_4(\text{a}_1)$ ) und dem Q-Zweig einer A-Bande (1465/cm,  $\nu_{14}(\text{b}_1)$ ) zusammensetzen<sup>2)</sup>.

Die im Frequenzband 1420...1520/cm auftretenden Raman-Linien bei 1455/cm (5b; 0,95) bzw. 1498/cm (5b; 0,84) ordneten wir wie folgt zu: die Raman-Linie bei 1455/cm kann als Überlagerung der Linien der Grundtöne  $\nu_3(\text{a}_1)$ ,  $\nu_4(\text{a}_1)$  und  $\nu_{14}(\text{b}_1)$  aufgefasst werden, wodurch der beobachtete Depolarisationsgrad  $\rho = 0,95$  (!) verständlich würde. Die Raman-Linie bei 1498/cm schreiben wir vorläufig dem Kombinationston  $\nu_{21}(\text{b}_2) + 2 \nu_{24}(\text{b}_2)$  zu, und zwar hauptsächlich weil bei 1498/cm keine deutlich identifizierbare B-Kontur im Infrarotspektrum zu beobachten ist. Wir möchten jedoch die Möglichkeit

<sup>1)</sup> Zahlreiche Beobachtungen weisen auf eine bemerkenswert starke Beeinflussung der Grundtonfrequenzen und Bandenveloppen durch den Aggregat-Zustand hin; siehe auch weiter unten. Damit dürfte der relativ hohe Unterschied der Frequenzen der Grundtöne  $\nu_1$  und  $\nu_2$  im Raman-Effekt der Flüssigkeit und in der Infrarotabsorption im Gaszustand zusammenhängen.

<sup>2)</sup> Eine näherungsweise durchgeführte Normalkoordinatenanalyse ergab keine Resonanzabstossung zwischen den Normalschwingungen  $\nu_{e3}$  und  $\nu_{e4}$ . Die vorige Zuordnung der Grundtöne  $\nu_3$  und  $\nu_4$  stützt sich hierauf.

offen lassen, dass es sich bei dieser *Raman*-Linie fraglichen Depolarisationsgrades ( $\rho = 0,84$ ) um einen der Grundtöne  $\nu_3$  oder  $\nu_4$  handelt<sup>1)</sup>.

3.33.  $\text{CH}_2$ -wagging-Schwingungen ( $\gamma_w(\text{CH}_2)$ )<sup>2)</sup>. Für die Zuordnung der drei zu erwartenden wagging-Grundtöne dürfte namentlich der Bereich 1250...1380/cm in Frage kommen. Zunächst kann eine Infrarotbande bei 1340/cm mit deutlich erkennbarer B-Kontur, zusammen mit der *Raman*-Linie bei derselben Frequenz dem Grundton  $\nu_5$  ( $a_1$ ) zugeschrieben werden. Die Absorptionsmaxima der komplizierten Infrarotbanden zwischen 1360 und 1420/cm können (s. Tab. 5) alle als Kombinationstöne interpretiert werden, mit Ausnahme jedoch der Absorptionsbande mit A-Envelope bei 1367/cm. Zu dieser Bande dürften neben dem eben erwähnten Zentralzweig der gut ausgebildete P- und R-Zweig bei 1354/cm (zusammenfallend mit dem R-Zweig der B-Bande  $\nu_5$  ( $a_1$ ) bei 1340/cm) und bei 1373/cm bzw. gehören. Eine damit zusammenfallende *Raman*-Linie wurde bisher nicht beobachtet; wir ordnen die 1367/cm-Bande der  $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Schwingung  $\nu_{15}$  ( $b_1$ ) zu. Für die Zuordnung des dritten wagging-Grundtones  $\nu_{16}$  ( $b_1$ ) liegen weniger zwingende Gründe vor; immerhin ist deutlich, dass die komplizierte Bandenvelope bei 1230/cm eine Überlappung mehrerer Bandenformen ist. Man kann die Envelope relativ genau als Komposition einer A- und einer B-Bande erklären. Die bei 1229/cm beobachtete, sehr schwache *Raman*-Linie mit unbekanntem Depolarisationsgrad kann nicht eindeutig einem der Bestandteile des Infrarot-Bandenkomplexes bei 1230/cm zugeordnet werden, dürfte aber wohl mit mindestens einem derselben in Zusammenhang stehen. Wir entschieden uns für die Zuordnung des A-Bestandteils mit Zentralzweig bei 1225/cm zu  $\nu_{16}$  ( $b_1$ ).

3.34.  $\text{CH}_2$ -twisting-Schwingungen ( $\gamma_t(\text{CH}_2)$ ). Wenn zur Beschreibung der Normalschwingungen der Trimethylenoxydmolekel im Fingerprintgebiet die übliche Terminologie für die Schwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe überhaupt zulässig ist, so sind zwei der twisting-Schwingungen nur *Raman*-aktiv. Diese beiden können den *Raman*-Linien bei 1283/cm ( $\nu_{10}(a_2)$ ) und 1185/cm ( $\nu_{11}(a_2)$ ) zugeordnet werden, welche keine Koinzidenz mit Infrarotbanden zeigen. Nach den An-

<sup>1)</sup> In den Spektren des Äthylenoxyds bzw. des Cyclobutans werden ebenfalls für  $\delta(\text{CH}_2)$ -Grundtöne Frequenzen in der Gegend von 1500/cm als richtig angenommen, siehe z. B. Hs. H. Günthard, B. Messikommer & M. Kohler, *Helv.* **33**, 1809 (1950); H. W. Thompson & W. T. Cave, *Trans. Farad. Soc.* **47**, 946 (1951); K. S. Pitzer et al., l. c.

<sup>2)</sup> Bei der Zuordnung der Schwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe liessen wir uns in dieser Arbeit durch Vergleiche mit den Schwingungsspektren von Äthylenoxyd (H. W. Thompson et al., Hs. H. Günthard et al., l. c.), von Cyclobutan (K. S. Pitzer et al., l. c.) und den festen, offenkettigen Paraffinen (J. K. Brown, N. Sheppard & D. M. Simpson, *Disc. Farad. Soc.* **9**, 261 (1950)) leiten. Es ist allerdings zur Zeit noch nicht abgeklärt, ob in einer geschlossenen Kette dieselben Wechselwirkungen zwischen den  $\text{CH}_2$ -Gruppenschwingungen unter sich und mit den Skelettschwingungen auftreten wie in offenen  $\text{CH}_2$ -Ketten. Wir werden hierauf anlässlich der Besprechung der Resultate einer Normalkoordinatenanalyse der Trimethylenoxydmolekel zurückkommen.

gaben von *K. W. F. Kohlrausch & A. W. Reitz* soll die letztere *Raman*-Linie schwach polarisiert sein ( $\rho = 0,78$ ); der Vergleich der wahrscheinlichen Fehler der Polarisationsmessung benachbarter *Raman*-Linien lässt jedoch die Möglichkeit zu, dass die Linie depolarisiert ist. Wir halten daher vorläufig an der angegebenen Zuordnung fest. Die zur  $B_2$ -Darstellung zugehörige dritte  $\nu_t(\text{CH}_2)$ -Schwingung  $\nu_{21}(b_2)$  lässt sich zwanglos einer Infrarotbande mit C-Kontur bei 1142/cm zuordnen. Dieser Bande und evtl. gleichzeitig dem Grundton  $\nu_{17}(b_1)$  dürfte die *Raman*-Linie bei 1140/cm entsprechen, deren Depolarisationsgrad ( $\rho = 0,78$ ) von *K. W. F. Kohlrausch & A. W. Reitz* für zweifelhaft gehalten wird.

3.35.  $\text{CH}_2$ -rocking-Schwingungen ( $\nu_r(\text{CH}_2)$ ). Für die drei rocking-Schwingungen kann eine Zuordnung wie folgt getroffen werden. Obgleich bisher keine *Raman*-Linie für diesen Grundton beobachtet wurde, ordneten wir die Infrarotabsorption bei 1014/cm der Frequenz  $\nu_{22}(b_2)$  zu, deren Enveloppe einer C-Bande entsprechen dürfte. Der Grundton  $\nu_{12}(a_2)$  gehört wahrscheinlich zu der depolarisierten *Raman*-Linie bei 986/cm ( $\rho = 0,84$ ), welche mit keiner Infrarotbande zu koinzidieren scheint. Schliesslich kann man die Infrarotabsorption bei 836/cm mit deutlicher C-Kontur und die der Frequenz nach damit zusammenfallende *Raman*-Linie unbekannten Depolarisationsgrades bei 838/cm mit dem dritten  $\nu_r(\text{CH}_2)$ -Grundton  $\nu_{23}(b_2)$  identifizieren.

3.36. Skelettschwingungen. Von den 6 Ringschwingungen sind die totalsymmetrischen Grundtöne  $\nu_7(a_1)$  und  $\nu_8(a_1)$  leicht auffindbar, da bei 1029/cm und 931/cm polarisierte *Raman*-Linien beobachtet wurden. Dem Grundton  $\nu_7$  dürfte die Infrarotbande bei 1021/cm mit B-Enveloppe zuzuschreiben sein. Als zur *Raman*-Linie  $\nu_8$  gehörige Infrarotabsorption kann man die Infrarotbande bei 939/cm mit B-Kontur ansehen<sup>1)</sup>.

Der Grundton  $\nu_6(a_1)$  dürfte durch die B-Bande bei 1229/cm repräsentiert werden. Diese Annahme kann jedoch durch die sehr schwache *Raman*-Linie bei 1229/cm nicht eindeutig gestützt werden, da deren Depolarisationsgrad unbekannt ist. Diese *Raman*-Linie scheint wohl den Bestandteilen des Bandenkomplexes bei 1230/cm zuzugehören, aber eine engere Korrelation ist zurzeit nicht möglich (s. a. Abschnitt 3.33). Ferner müssen zwei der Skelettschwingungen zur Darstellung  $B_1$  gehören. Für diese Grundtöne wurden die beiden A-Banden  $\nu_{17}(b_1)$  und  $\nu_{18}(b_1)$  bei 1134/cm bzw. 908/cm in Betracht

<sup>1)</sup> Diese beträchtliche Abweichung der Infrarot- von der *Raman*-Frequenz ist wahrscheinlich eine Folge des ausgeprägten *Stark*-Effektes, welchen Trimethylenoxyd zu zeigen scheint. Bei den Infrarotbanden ist die Kontur aussergewöhnlich stark vom Gasdruck abhängig, siehe z. B. in Fig. 1 die Bandenkomplexe bei 1230 und 1010/cm. Natürlich trifft dies für die Unterschiede in den Spektren von Gas und Flüssigkeit in besonderem Masse zu.

gezogen. Die letztere Bande hat eine sehr deutliche A-Kontur; die Zuordnung von  $\nu_{17}$  ist jedoch etwas problematisch, da sie nahezu mit dem  $\text{CH}_2$ -twisting-Grundton  $\nu_{21}$  ( $b_2$ ) zusammenfällt (s. Abschnitt 3.34). Andererseits wurde bisher für  $\nu_{18}$  keine *Raman*-Linie gefunden, und bei  $\nu_{17}$  ist wegen der Koinzidenz mit  $\nu_{21}$  die Zuordnung der *Raman*-Linie bei 1140/cm nicht eindeutig durchzuführen.

Für die aus theoretischen und praktischen Gründen wichtige Ringschwingung  $\nu_{24}$  ( $b_2$ ), die die nichtebene Deformationsschwingung darstellt, dürfte eine sehr tiefe Frequenz zu erwarten sein<sup>1)</sup>. Es gelang uns bisher nicht, diesen Grundton im *Raman*-Spektrum nachzuweisen. Dennoch lässt sich  $\nu_{24}$  ( $b_2$ ) mit grosser Zuverlässigkeit der Frequenz 182/cm zuschreiben. Dieser Wert folgt aus der Analyse der Kombinationstöne. Zunächst ist für  $\nu_{24}$  starke Anharmonizität zu erwarten. Sodann bedingt der tiefe Wert der Frequenz von  $\nu_{24}$  eine starke Population des ersten und zweiten angeregten Niveaus. Damit erwächst auch die Möglichkeit, dass Kombinationstöne mit  $\nu_{24}$  beträchtliche Intensität besitzen. In Tab. 5 sind die als Kombinationstöne mit  $\nu_{24}$  betrachteten Infrarotbanden zusammengestellt; die Zahlen unterstützen in der Tat die Annahme einer Frequenz von 182/cm für  $\nu_{24}$ .

3.37. Kombinationstöne. Sämtliche Kombinationstöne zwischen 700/cm und 1600/cm wurden als Summen- oder Differenztöne mit dem Grundton, dem ersten oder dem zweiten Oberton der nichtebenen Ringdeformation  $\nu_{24}$  ( $b_2$ ) bei 182/cm zu deuten versucht. In dieser Weise scheinen mit Ausnahme eines scharfen Absorptionsmaximums bei 884/cm alle übrigen Infrarotbanden in diesem Gebiet erklärbar (siehe Tab. 5 zur Berechnung von  $\nu_{24}$ ). Es muss allerdings hervorgehoben werden, dass die Zuordnung nur in vereinzelten Fällen auf Grund der Bandenveloppe erfolgen konnte; in den übrigen Fällen wurde die Interpretation unter Beachtung der Auswahlregeln nur auf Grund einer frequenzmässigen Übereinstimmung vorgenommen. Die Infrarotabsorption bei 1385/cm ist der einzige Kombinationston, der nur mit Hilfe des zweiten Obertones von  $\nu_{24}$  erklärt werden kann. Seine Deutung bleibt daher etwas problematisch.

Der Bandenkomplex bei 1900/cm kann auf mannigfaltige Weise erklärt werden, falls auch ternäre Kombinationstöne in Betracht gezogen werden. Mit nur binären Kombinationen bleibt seine Deutung etwas unbefriedigend.

Die *Raman*-Linien mit den Frequenzen 2468, 2561 und 2668/cm sollten, da keine entsprechenden Infrarotabsorptionen gefunden wer-

<sup>1)</sup> K. S. Pitzer et al., l. c., nahmen für die analoge Ringschwingung des Cyclobutans eine Frequenz von 128/cm als Grundton an; die Argumentation, die zu dieser Annahme führte, erscheint jedoch nicht völlig gesichert. Eine direkte spektroskopische Messung liegt auch hier nicht vor. — K. W. F. Kohlrausch & A. W. Reitz, l. c., geben eine *Raman*-Linie bei 233/cm an. Es ist jedoch sehr fraglich, ob diese Frequenz mit  $\nu_{24}$  identisch ist. Vgl. die Diskussion am Ende des Abschnitts 2.22.

den konnten, alle der Darstellung  $A_2$  angehören. Für die Frequenz 2468/cm sind folgende zwei Kombinationen möglich:  $\nu_{14}(b_1) + \nu_{22}(b_2)$  und  $\nu_3(a_1) + \nu_{12}(a_2)$ ; für die Linie bei 2668/cm:  $\nu_3(a_1) + \nu_{11}(a_2)$ . Die *Raman*-Linie bei 2561/cm kann nur als ternärer Kombinationston  $\nu_7(a_1) + \nu_{15}(b_1) + \nu_{24}(b_2)$  erklärt werden. Die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Werten betragen rund 10/cm. Im Bandenkomplex zwischen 2860/cm und 2920/cm dürften sämtliche Kombinations- und Obertöne der drei  $\delta(\text{CH}_2)$ -Schwingungen zwischen 1440/cm und 1480/cm auftreten. Dabei ist es klar, dass die grosse Zahl der Kombinationsmöglichkeiten und das Auftreten von *Fermi*-Resonanz

Tabelle 5.  
Zur Berechnung von  $\nu_{24}(b_2)$

Zuordnung	$\Delta\nu$	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$\nu_8 - \nu_{24}$	939—755	184
$\nu_{17} - 2\nu_{24}$	1134—777	357
$\nu_{21} - 2\nu_{24}$	1142—784	358
$\nu_{12} - \nu_{24}$	986—801	185
$\nu_7 - \nu_{24}$	1021—834	187
$\nu_{16} - 2\nu_{24}$	1225—862	363
$\nu_6 - 2\nu_{24}$	1230—878	352
$\nu_{15} - 2\nu_{24}$	1367—1007	360
$\nu_{11} - \nu_{24}$	1185—1007	178
$\nu_6 - \nu_{24}$	1228—1053	175
$\nu_{14} + 2\nu_{24}$	1465—1092	373
$\nu_8 + \nu_{24}$	1125—939	186
$\nu_5 - \nu_{24}$	1340—1155	185
$\nu_{23} + 3\nu_{24}$	1385—838	547
$\nu_7 + 2\nu_{24}$	1399—1021	378
$\nu_6 + \nu_{24}$	1412—1228	184
$\nu_{21} + 2\nu_{24}$	1508—1142	366
$\nu_5 + \nu_{24}$	1520—1340	180

eine Verwischung der einzelnen Konturen und eine Verbreiterung des Frequenzbereichs zur Folge haben. Bemerkenswert sind folgende Übereinstimmungen zwischen Infrarotabsorptionen und *Raman*-Linien in den beiden Bereichen: Die *Raman*-Linie bei 1455/cm (5b; 0,95!) weist eine mittlere Intensität auf, wie auch die Infrarotabsorptionen der Deformationsschwingungen relativ schwach sind. Dies lässt auf einen starken Entzug von Intensität durch die binären Kombinationstöne schliessen. Sie zeigen eine starke Intensität, was durch die ihnen in globo zugeordnete kräftige *Raman*-Linie bei 2883/cm (8b; p?) unterstrichen wird. Bezeichnend ist auch der Polarisationsgrad der beiden Linien, indem nämlich die der Summe der Kombina-

tions- und Obertöne zugeordnete Linie mit einem bedeutend grösseren Anteil an totalsymmetrischen Schwingungen wahrscheinlich polarisiert ist, wogegen die Linie bei 1455/cm sicher depolarisiert ist.

3.4. Diskussion der Spektren für die Struktur  $C_8$ . Wie bereits im Abschnitt 3.1 betont, liegen zur Zeit keine Molekeldata vor, die eindeutig für das  $C_{2v}$ -Modell sprechen<sup>1)</sup>. Es ist daher angebracht, die obige Zuordnung auch für den Fall kurz zu diskutieren, dass die Molekel bei genügend tiefer Temperatur nur die Symmetrie  $C_8$  besitze und bei Zimmertemperatur infolge höherer Anregung der nichtebenen Deformationsschwingung ein Gemisch von  $C_8$ - und  $C_{2v}$ -Molekeln vorliege<sup>2)</sup>).

Die irreduziblen Darstellungen von  $C_8$  und  $C_{2v}$  stehen im Zusammenhang



Für das  $C_8$ -Modell wären alle Normalschwingungen infrarot- und *Raman*-aktiv, und zwar gilt für deren Anzahl:

$$\Gamma = 14 A' + 10 A''.$$

Bisher wurden unter 1500/cm höchstens 4 polarisierte *Raman*-Linien beobachtet, während die übrigen 7 gefundenen Linien sehr wahrscheinlich depolarisiert sind. Zu erwarten wären für ein  $C_8$ -Modell unterhalb 1500/cm 10  $A'$ - und 8  $A''$ -Linien. Das *Raman*-Spektrum scheint also eher für ein  $C_{2v}$ -Modell zu sprechen. Da die beiden Konstellationen wohl nur wenig voneinander verschiedene Grundtonfrequenzen haben dürften, sind die heute vorliegenden spektroskopischen Kenntnisse kaum ausreichend, um über eine Zusammensetzung der Flüssigkeit aus  $C_8$ - und  $C_{2v}$ -Molekeln qualitativ Aufschluss zu geben. Eine solche Mischung würde dann vorliegen, wenn die Höhe des Potentialberges, welcher die beiden äquivalenten Gleichgewichtslagen der  $C_8$ -Form trennt, von der Grössenordnung 200/cm wäre. Dies folgt aus der statistischen Besetzung des ersten und zweiten angeregten Niveaus der nichtebenen Deformationsschwingung  $\nu_{24}$  ( $b_2$ ) bei Zimmertemperatur<sup>4)</sup>. Wir verzichten daher auf eine eingehendere Untersuchung der Frage, ob das beobachtete Infrarotspektrum sich für den Nachweis einer oder beider Konstellationen heranziehen lässt. Zweifellos enthält dieses Spektrum manche Züge, die zwar durch ein  $C_{2v}$ -Modell natürlich erklärt werden können, die aber auch das Vorhandensein einer  $C_8$ -Form nicht ausschliessen. Beispielsweise sind die sehr komplexen Konturen zwischen 730 und 900/cm

<sup>1)</sup> Wir hoffen, diese Frage in absehbarer Zeit durch das Studium des Mikrowellen- oder Protonenresonanzspektrums entscheiden zu können.

<sup>2)</sup> Dies wäre z. B. der Fall, wenn die Potentialkurve für die nichtebene Deformationsfrequenz eine ähnliche wie die von K. S. Pitzer, l. c., für Cyclobutan diskutierte Form (mit zwei Minima) besässe.

<sup>3)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Wir verdanken eine persönliche Mitteilung von Dr. W. D. Gwinn über die Resultate der Untersuchung des Mikrowellenspektrums von Trimethylenoxyd. Darnach besitzt diese Molekel die Symmetrie  $C_{2v}$ .

<sup>4)</sup> Obgleich die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Bandenveloppen prinzipiell eine Unterscheidung zwischen den beiden Formen  $C_8$  und  $C_{2v}$  zulassen würde, haben wir aus verschiedenen Gründen hievon keinen Gebrauch gemacht. Zunächst ist die Bandenkontur in den meisten Fällen recht komplex, so dass ohne Zuhilfenahme einer exakten Theorie der Temperaturabhängigkeit derselben kaum ein Fortschritt zu erzielen wäre. Das gilt auch für die Prüfung der von uns angenommenen Interpretation der Kombinationstöne, deren Unterscheidung von Grundtönen beider Formen erforderlich wäre. Schliesslich ist in diesem Zusammenhang die Kenntnis des bereits mehrfach erwähnten Stark-Effekts in der Absorption des Gases wichtig. Es scheint uns, dass auf anderem Wege die prinzipielle Frage nach der Symmetrie von Trimethylenoxyd mit mehr Aussicht auf Erfolg behandelt werden kann.

nicht ohne weiteres aus A-, B- und C-Konturen zusammensetzen, und ähnlich verhält es sich mit den Obertönen zwischen 1360/cm und 1420/cm.

Wir fügen noch einige Bemerkungen über die für ein  $C_s$ -Modell zu erwartenden Bandenkonturen an. Behält man bei der Aufstellung der Molekel in einem körperfesten Koordinatensystem für  $\Delta$  COC die bereits beim  $C_{2v}$ -Modell angewandte bei, so kann die Knickung des Skeletts bei festen Bindungslängen durch Angabe der y-Koordinate des mittleren C-Atoms beschrieben werden. Wählt man für diese den Wert 0,1 Å, so entspricht dies einem Winkel zwischen den Normalen auf  $\Delta$  COC und  $\Delta$  CCC von  $5^\circ 12'$ . Für dieses Modell ergibt sich ein Trägheitstensor (in  $10^{-40}$  gcm<sup>2</sup>)

$$J = \begin{pmatrix} 67,0 & 0 & 0 \\ & 125,4 & \\ & & 72,0 \end{pmatrix}$$

mit der Hauptachsenform

$$J' = \begin{pmatrix} 67,0 & 0 & 0 \\ & 125,5 & \\ & & 71,9 \end{pmatrix}$$

und dem Hauptachsenwinkel  $3^\circ 9'$  zwischen der Normalen auf  $\Delta$  COC und der Achse des grössten Trägheitsmomentes. Es folgt hieraus, dass die hybriden Bandenkonturen eines solchen Modells nur wenig von den bereits beschriebenen eines  $C_{2v}$ -Modells abweichen werden.

#### 4. Thermodynamische Funktionen von Trimethylenoxyd.

4.1. Der Berechnung der thermodynamischen Funktionen von Trimethylenoxyd wurden die folgenden Annahmen zugrunde gelegt.

4.11. Für die Rotationsanteile wurde die Symmetrie  $C_{2v}$  angenommen. Da dieser Symmetriegruppe die Symmetriezahl 2 zukommt, führt deren Wahl zu einem Entropieanteil von  $R \ln 2$ . Um fast genau diesen Betrag wäre die Entropie der (reinen)  $C_s$ -Form höher. Die Hauptträgheitsmomente sind bereits im Abschnitt 3.1. angegeben; ihr Produkt beträgt  $62,79 \cdot 10^{-116}$  g<sup>3</sup> cm<sup>6</sup>. (Beim  $C_s$ -Modell ist diese Grösse  $60,46 \cdot 10^{-116}$  g<sup>3</sup> cm<sup>6</sup>.) Die Rotationsanteile wurden in der Näherung des starren Rotators berechnet; die Kernspinanteile wurden weggelassen und die Wechselwirkung Rotation-Schwingung vernachlässigt.

4.12. Zur Berechnung der Schwingungsanteile wurde die Näherung des harmonischen Oszillators gewählt, obgleich die Schwingung  $\nu_{24}$  ( $b_2$ ), den zahlreichen Kombinationstönen nach zu schliessen, zu einem beträchtlichen Mass anharmonisch sein muss. Aus der (indirekten) Bestimmung des Obertons  $2\nu_{24}$  liess sich jedoch kein zuverlässiger Anhaltspunkt für die Anharmonizitätskonstanten gewinnen. Die Grundtöne des  $C_{2v}$ -Modells sind in Tab. 6 zusammengestellt.

4.13. Es wurde angenommen, dass die Molekel einheitlich aus  $C_{2v}$ -Molekeln zusammengesetzt ist.

4.14. Für die Formeln und Werte der Naturkonstanten siehe *G. Herzberg*, l. c.

**Tabelle 6.**  
Zuordnung für die Grundtöne.

Typus	Schwingung Nr.	Angenäherte Schwingungsform	Zuordnung (cm <sup>-1</sup> )
A <sub>1</sub>	1	CH-stretching	2987
	2	CH-stretching	2962
	3	CH <sub>2</sub> -deformation	1473
	4	CH <sub>2</sub> -deformation	1458
	5	CH <sub>2</sub> -wagging	1340
	6	Ring	1230
	7	Ring	1021
	8	Ring	939
A <sub>2</sub>	9	CH <sub>2</sub> -stretching	(3000)
	10	CH <sub>2</sub> -twisting	1283
	11	CH <sub>2</sub> -twisting	1185
	12	CH <sub>2</sub> -rocking	986
B <sub>1</sub>	13	CH-stretching	2930
	14	CH <sub>2</sub> -deformation	1465
	15	CH <sub>2</sub> -wagging	1367
	16	CH <sub>2</sub> -wagging	1225
	17	Ring	1134
	18	Ring	908
B <sub>2</sub>	19	CH-stretching	3007
	20	CH-stretching	2940
	21	CH <sub>2</sub> -twisting	1142
	22	CH <sub>2</sub> -rocking	1014
	23	CH <sub>2</sub> -rocking	838
	24	Ring	182

4.2. Thermodynamische Funktionen (ideales Gas, p = 1 Atm.),  
s. Tab. 7.

**Tabelle 7.**

T °K	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$ cal/grad · mol	$\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ cal/grad · mol	S <sup>0</sup> cal/grad · mol	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> cal/grad · mol
298,16	2,111	1,244	63,399	14,20
300	2,139	1,257	63,489	14,29
400	3,827	2,091	68,296	19,44
500	5,865	3,159	73,174	24,37
600	7,982	4,407	77,989	28,59
700	10,055	5,802	82,681	32,12
800	12,011	7,274	87,171	35,07
900	13,835	8,797	91,453	37,58
1000	15,524	10,343	95,526	41,71

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit.



## SUMMARY.

The vibrational spectra of trimethylene oxide are discussed in relation to the molecular symmetry groups  $C_{2v}$  and  $C_s$ . The information available at present seems to support a  $C_{2v}$  model rather than a  $C_s$  model. An assignment for all of the 24 fundamentals is suggested, including the very low nonplanar ring deformation frequency. Furthermore the statistically calculated thermodynamic functions of gaseous trimethylene oxide are calculated.

Laboratorium für Organische Chemie  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

## 97. Glykoside von *Xysmalobium undulatum* R.Br.<sup>1)</sup>

Zweite Mitteilung.

Glykoside und Aglykone, 144. Mitteilung<sup>2)</sup>

von H. R. Urscheler und Ch. Tamm.

(7. IV. 55.)

### Glykoside der Wurzeln.

*Xysmalobium undulatum* R. Br. ist eine besonders in Südafrika heimische Asclepiadacee, deren Wurzeln sehr glykosidreich sind. Aus dem rohen Glykosidgemisch lässt sich in relativ guter Ausbeute das krist. „Xysmalobin“<sup>3)</sup> isolieren, das aber ein Mischkristallisat darstellt<sup>4)</sup>. Die Trennung des „Xysmalobins“ sowie der amorphen Glykosidgemische erwies sich als äusserst schwierig. Wie früher erwähnt<sup>4)</sup>, ist das heute käufliche Präparat „Uzaron“ chemisch von dem rohen Glykosidgemisch aus *Xysmalobium undulatum* nicht zu unterscheiden<sup>5)</sup>. *Tschesche & Brathge*<sup>6)</sup> gelang es, aus „Uzaron“ nach Acetylierung und wiederholter Chromatographie der Acetate in

<sup>1)</sup> Auszug aus der Diss. H. R. Urscheler, die demnächst erscheint.

<sup>2)</sup> 143. Mitt. O. Schindler, Helv. **38**, 538 (1955).

<sup>3)</sup> Maria G. Breyer-Brandwijk, Trans. of the Royal Soc. of South Africa **14**, 353 (1928); Chem. Zbl. **1928** II, 1578.

<sup>4)</sup> H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. **34**, 46 (1951).

<sup>5)</sup> Nach Angaben von Herrn Prof. T. Reichstein wurde ihm inzwischen von zwei weiteren gut informierten Persönlichkeiten aus Südafrika bestätigt, dass die Wurzeln von *Xysmalobium undulatum* dort entweder ausschliesslich oder wenigstens als Hauptbestandteil (neben anderen Wurzeln) zur Herstellung der „Uzara“-Medizin verwendet werden und heute noch einen gesuchten Artikel darstellen, der in gewissen Mengen regelmässig exportiert wird.

<sup>6)</sup> R. Tschesche & K. H. Brathge, Chem. Ber. **85**, 1042 (1952).