

ARTHUR SIMON und GOTTFRIED HEINTZ
**Präparative und spektroskopische Untersuchungen
über cyclische Ester anorganischer Säuren¹⁾**

Aus der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Forschungsstelle Dresden,
und dem Institut für Chemie- und Kälteausrüstungen, Dresden

(Eingegangen am 27. Januar 1962)

Es wird über die Schwingungsspektren der Fünfringe Äthylencarbonat, Äthylensulfit, Äthylenselenit und Äthylentellurit berichtet. Die beiden letzten Verbindungen wurden erstmalig dargestellt. Aus den Spektren ließ sich die *cis*-Struktur der Äthylenglykolgruppe ableiten.

A. ÄTHYLENCARBONAT

Äthylencarbonat ist von C. J. BROWN²⁾ röntgenographisch und von C. L. ANGELL³⁾ IR- und Raman-spektroskopisch untersucht worden. Nach diesen Arbeiten ist der Fünfring in der festen Substanz gefaltet, in der Flüssigkeit eben. Spektroskopisch wird der Beweis der Strukturveränderung $C_2 \rightarrow C_{2v}$ mit der Verringerung der Bandenzahl in der Flüssigkeit an Hand des IR-Spektrums geführt. Wir haben die Messungen ANGELLS wiederholt und konnten die Ergebnisse bestätigen.

Wie schon ANGELL angibt, verschwinden beim Übergang zur Flüssigkeit die Banden 1008/cm, 1225/cm und 3030/cm, sämtlich zur Rasse A_2 gehörig. Im Raman-Spektrum beobachtet ANGELL die Linien 1225/cm und 3042/cm. Die 1008/cm finden weder er noch wir. Nach unseren Messungen ist die 3042/cm aber als Hg-Linie anzusprechen.

Das Festkörper-Raman-Spektrum sollte mit dem der Flüssigkeit identisch sein, was auch mit Näherung zutrifft. Die von uns aufgenommenen Raman-Spektren sind bezüglich der Frequenzuordnung der Tab. 1 zu entnehmen. Unsere Messungen sind dem Raman-Spektrum von ANGELL, das nicht vollständig ist, gegenübergestellt.

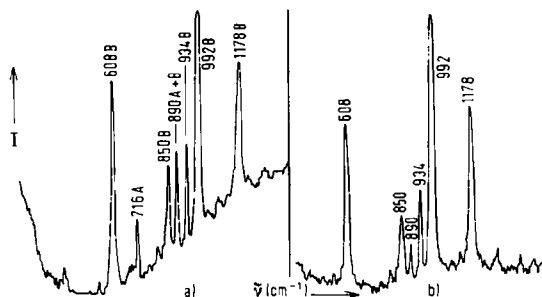
Im Gebiet der C=O-Frequenz beobachtet man mehrere Banden. ANGELL führt das Auftreten der Absorptionen bei 1785 und 1820/cm auf Fermi-Resonanz zwischen dem ersten Oberton der Pulsationsschwingung und der C=O-Valenzschwingung zurück. Wir konnten durch Verdünnungsreihen (IR) zeigen, daß die Bande bei 1785/cm lagekonstant bleibt, während die Absorption bei 1820/cm mit der Verdünnung um 20/cm ansteigt, was zweifellos eine Folge der verringerten Assoziation ist. Da weiterhin die Pulsationsschwingung bei 895/cm mit steigender Verdünnung (das Molekül wird ebener) im IR-Spektrum immer mehr an Intensität einbüßt, aber die von ANGELL als erster Oberton bezeichnete Frequenz bei 1785/cm mit derselben Intensität stehenbleibt, ist Fermi-Resonanz unwahrscheinlich. Folglich wird die Pulsationsschwingung im Raman-Spektrum in der verdünnten Lösung sehr stark, wie die Fotometer-Kurve einer Lösung von 10% Äthylencarbonat in Benzol gegenüber reinem Benzol (Abbild. 1) ausweist.

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. G. HEINTZ, Dresden 1961.

²⁾ Acta crystallogr. [Copenhagen] 7, 92 [1954].

³⁾ Trans. Faraday Soc. 52, 1178 [1956].

Die Linie 1785/cm fassen wir deshalb als Kombinationsschwingung auf. Möglichkeiten dazu sind mehrfach gegeben. Der C=O-Frequenz kommt somit nur die Bande bei 1820/cm zu.



Abbild. 1. Raman-Spektren a) von Äthylencarbonat (A) (10-proz. Lösung in Benzol (B)) und b) von reinem Benzol

Tab. 1. Raman-Spektren von Äthylencarbonat

eigene Messungen		Messung von ANGELL ³⁾	Zuordnung
(fest)	(fl.)	(fl.)	
	204 (1)		
	213 (1)		
	227 (1)		
	514 (1)		
574 (1)	568 (1)		C—C Deformation (in plane)
662 (1)	661 (1b)		C—C Deformation (out of plane)
689 (1)	682 (1)		
711 (5)	718 (8)	717 s dp	Skelett- Deformation
740 (1)	770 (1)		} CH rocking
788 (2)	789 (1)		
856 (1)	837 (3)		
892 (7)	894 (9)	900 s pol	C—C—O (Pulsation)
973 (2)	973 (4)	980 m dp	C—C—O asymm.
1058 (2b)			
1080 (1)	1071 (3)	1080 m dp	C—C Valenz
1140 (0)			
1190 (6)	1163 (1)		C—O und Skelett
1226 (6)	1225 (2)	1225 m dp	CH twisting
1308 (1)			
1374 (1)	1383 (1)		CH wagging
1476 (4)	1483 (5)		} CH bending
	1545 (1)		
1572 (1)	1581 (1)		} Komb. Obertöne
1612 (1)			
1760 (5)	1769 (3)	1770 m pol	} C=O Valenz
1785 (1b)	1794 (2)	1806 m ?	
1880 (1)	1859 (1b)		} CH Valenz
2926 (6)	2932 (6)	2938 m pol	
2989 (9)	3000 (5)	3003 m pol	
		3042 m dp	

Die C=O-Bande des Äthylencarbonats ist aber bei $\sim 1900/\text{cm}$ zu erwarten, wenn man nach einem Vorschlag von M. MARGOSHES, F. FILLWALK, V. A. FASSEL und R. E.

RUNDLE⁴⁾ die röntgenographisch²⁾ ermittelte Bindungslänge der C=O-Gruppe von 1,15 Å zugrunde legt. Diese hohe C=O-Frequenz tritt angenähert nur im Dampfspektrum³⁾ auf.

Im Vergleich zu anderen Carbonyl-Verbindungen findet man (Tab. 2), daß das Äthylencarbonat bei Berücksichtigung der Bande 1820/cm eine abnorm hohe Intensität aufweist, woraus man auf einen Resonanzeffekt schließen kann.

Tab. 2. Intensitätsmessungen an Carbonylverbindungen

Substanz	ν cm ⁻¹	Fläche cm ²	Konz. Mol.l ⁻¹	I_B 10 ⁴ ·cm ⁻² ·Mol ⁻¹ ·l
Aceton	1721	12.9	0.0698	1.65
Benzophenon	1669	14.9	0.0698	1.72
Dimethylcarbonat	1765	27.8	0.0698	3.22
Diäthylcarbonat	1755	27.8	0.0698	3.22
Äthylencarbonat	1820	25.6	0.0349	5.95

Die starke Depression beim Übergang vom gasförmigen zum flüssigen bzw. festen Zustand und den geringen Abstand der C=O- und der CH₂-Gruppen im Kristall führen BROWN²⁾ sowie R. KEMPPA und W. H. LEE⁵⁾ auf H-Brücken zurück.

Die Erklärung ist unplausibel, weil man dann auch für die CH-Frequenzen veränderte Werte finden müßte, was mit der Beobachtung nicht übereinstimmt. Vielmehr deutet das hohe Dipolmoment des Äthylencarbonats von 4.6 Debye⁶⁾ auf polare Assoziation hin.

Die Assoziation selbst erkennt man an den physikalischen Daten im Vergleich zum Dimethyl- und Diäthylcarbonat (Tab. 3).

Tab. 3. Viskosität, Oberflächenspannung und Molekulargewicht von Kohlensäureestern

Dimethylcarbonat	Diäthylcarbonat	Äthylencarbonat *)	Meßgröße
0.49	0.68	1.73	ν in cSt bei 35°
0.40	0.56	1.21	ν in cSt bei 55°
0.0045	0.006	0.026	dv/dT in cSt/Grad
1.0554	0.9576	1.3326	ρ bei 35°
1.0254	0.9304	1.3107	ρ bei 55°
0.52	0.65	2.3	η in cP bei 35°
0.41	0.52	1.58	η in cP bei 55°
0.0053	0.0065	0.036	$d\eta/dT$ in cP/Grad
29.00/561	25.90/640	51.74/843	σ/σ_M in Dyn/cm bei 35°
26.20/516	23.60/594	49.10/809	σ/σ_M in Dyn/cm bei 55°
2.25	2.3	1.7	$k\sigma$
1.03	1.00	1.56	Assoziationsgrad $f = (M_{exp}/M_{Formel})$ bei ~5% Äthylencarbonat in Benzol (kryoskopisch)

*) Äthylencarbonat wurde in unterkühlter Schmelze gemessen.

4) J. chem. Physics 22, 381 [1954].

5) J. chem. Soc. 1958, 1936.

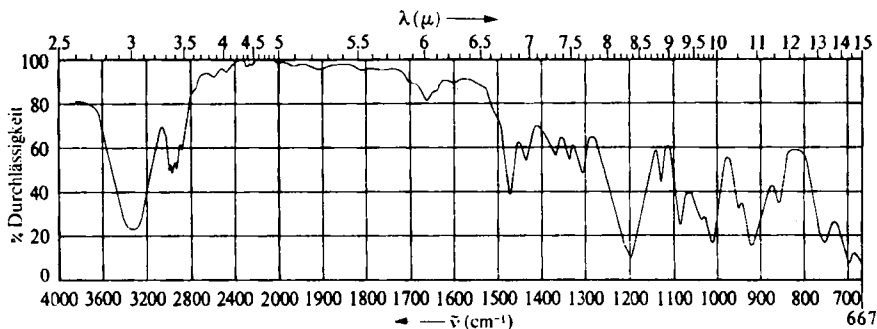
6) G. F. LONGSTER und E. F. WALKER, Trans. Faraday Soc. 49, 288 [1953].

B. ÄTHYLENSULFIT

Das IR-Spektrum des flüssigen Äthylensulfits wurde von H. H. SZMAND und W. EMERSON⁷⁾ sowie von P. B. D. DE LA MARE, W. KLYNE, D. J. MILLEN, J. G. PRITCHARD und D. WATSON⁸⁾ aufgenommen. Wir haben sowohl die feste wie auch die flüssige Verbindung IR-spektroskopisch untersucht und nahmen die Raman-Spektren der Flüssigkeit wie auch der Lösungen in CCl_4 auf. Beim Äthylensulfit ist von vornherein nur Symmetrie C_2 zu erwarten, weil das einsame Elektronenpaar am S-Atom eine Winkelung der Sulfitgruppe bedingt.

Die vorauszusehenden 24 Schwingungen erscheinen im Raman- und im IR-Festkörper-Spektrum, während das IR-Spektrum der Flüssigkeit nur 21 Banden aufweist. Dieser Befund zeigt, daß die Äthylenglykolgruppe die Eigensymmetrie C_{2v} behält, die jedoch beim Übergang zum Festkörper verschwindet. Im IR-Festkörper-Spektrum (Abbild. 2) kann man erwartungsgemäß vier CH-Frequenzen beobachten, von denen die bei 2975/cm aufgespalten ist. Von prinzipieller Bedeutung ist das Auftreten der CH-twisting-Schwingung bei 1215/cm in Form einer Schulter an der $\text{S}=\text{O}$ -Bande, die selbst um 10–15/cm abgesunken ist.

Das bei -80° aufgenommene Spektrum weist starke Wasserabsorptionen auf. Sie entstanden durch einen Luftenbruch während einer Aufnahme. Die Substanz selbst war wasserfrei, wie ein Kontrollspektrum nach Aufheizen der Küvette ergab.



Abbild. 2. IR-Spektrum von Äthylensulfit, kapillare Schicht in Kühlkuvette bei -80°

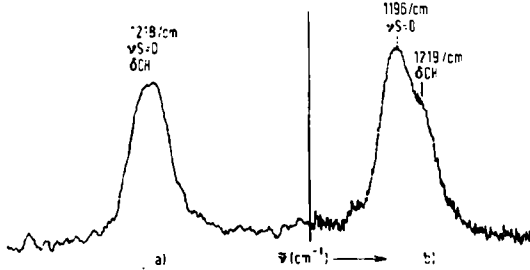
Durch Aufnahme einer 0.1 *m* Lösung von Äthylensulfit in CCl_4 läßt sich beweisen, daß die twisting-Schwingung 1215/cm in der Flüssigkeit nicht auftritt: die $\text{S}=\text{O}$ -Valenzfrequenz steigt ohne Aufspaltung an. Auch die weiter zu erwartende CH-rocking-Schwingung wird bei 1040/cm im festen Zustand beobachtet. Die Zuordnung der weiteren Frequenzen ist im einzelnen aus l. c.¹⁾ ersichtlich.

Im Raman-Spektrum beobachteten wir erwartungsgemäß vier CH-Valenz-Schwingungen (Tab. 4). Die CH-twisting-Schwingung liegt nahe bei der $\text{S}=\text{O}$ -Valenzfrequenz. Nur mit großer Dispersion lassen sich beide Frequenzen trennen. Untersucht man eine Lösung von Äthylensulfit in CCl_4 , so rücken die Frequenzen zusammen (Abbild. 3); ein Beweis dafür, daß die niedrigere die $\text{S}=\text{O}$ -Doppelbindungsfrequenz ist, die bei Verdünnung der Substanz mit unpolaren Lösungsmitteln erfahrungsgemäß ansteigt.

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 78, 454 [1956].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 1813.

Die bei 1008/cm im Äthylencarbonat festgestellte CH-rocking-Schwingung wird durch eine starke Raman-Linie bei 1004/cm (C—C-Bindung) verdeckt.



Abbild. 3. Raman-Spektren a) von Äthylensulfit (10% in Tetrachlorkohlenstoff) und b) von reinem Äthylensulfit

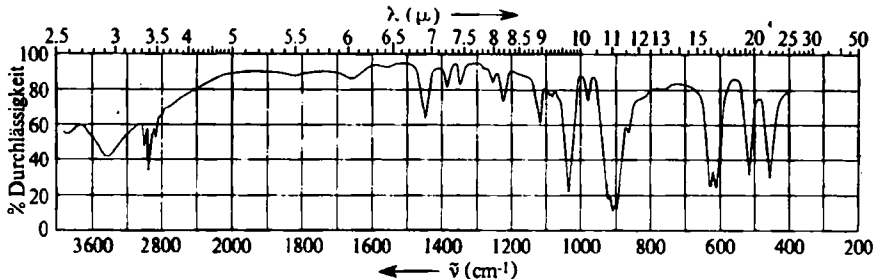
Die charakteristischen Schwingungen der Sulfitgruppe können auf Grund der geringen Kopplung mit der Äthylenglykolgruppe gut zugeordnet werden (Tab. 4).

Tab. 4. Raman-Spektrum des Äthylensulfits

Äthylensulfit flüssig	Zuordnung	Äthylensulfit flüssig	Zuordnung
380(3 b)	Skelett	1196(5)	S=O Valenz
463(5)		1219(2 b)	CH twisting
612(3)	δ S=O	1328(1 b)	CH wagging
663(2)	δ C—C	1355(1 b)	
686(2)	symm. S—O	1464(3)	CH bending
743(9)	asymm. S—O	1474(1)	
852(1)	CH rocking	2653(1 b)	CH Valenz?
907(5)	symm. C—C—O Valenz	2703(1 b)	
955(1)	asymm. C—C—O Valenz		
1004(3)	C—C Valenz	2909(7)	CH Valenz
1118(1 b)	CH (rocking)	2946(2)	
1139(1)	C—O Valenz	2979(6)	
		3024(6)	

C. ÄTHYLENSELENIT

Äthylenselenit wurde erstmalig von uns hergestellt und seine IR- und Raman-Spektren im festen wie auch flüssigen Zustand aufgenommen (Abbild. 4, Tab. 5).



Abbild. 4. IR-Spektrum von Äthylenselenit, fest (Schmelzfilm)

Tab. 5. Raman-Spektren von Äthylenselenit

Äthylenselenit		Zuordnung
flüssig	fest	
250(1)		Skelett
303(1b)		Se=O Deformation
355(2)		
453(3)	462(4)	} Skelett
526(2b)	532(6)	
611(1b)	618(2)	
635(4)	640(7)	
665(1)	668(0,5)	} Se—O Valenz
896(3)	890(8)	
932(4b)	917(3)	C—C—O Valenz
977(1)	977(1)	Se=O Valenz
1012(2)	1022(1b)	C—C—O, C—C
1108(1)		C—O
1158(1)	1207(1)	} CH Deformation
1225(1)	1234(1b)	
1324(1)	1333(1)	
1355(1)	1374(1)	
1458(2)	1444(1b)	
	1482(2)	
2888(3)	2894(5)	} CH Valenz
2932(1)	2945(4)	
2954(6)	2983(4)	
2993(6)	3012(4)	

Für die Struktur- und Frequenzvorhersagen gilt das beim Äthylensulfid festgestellte. Wir finden im Raman-Effekt nur 22 Schwingungen im flüssigen und 19 im festen Zustand, im IR 15 im flüssigen und 21 im festen Zustand. Der Grund dafür ist in Koizidenzen zu suchen, z. B. im Gebiet der Se=O-Doppelbindungs-Valenzfrequenz. Immerhin zeigt sich auch hier, daß der flüssige Zustand im IR weniger Frequenzen aufweist als der feste, was auf eine erhöhte Symmetrie in der Flüssigkeit hindeutet.

Die Zuordnung der Raman-Spektren ist in Tab. 5 gegeben. Im Gegensatz zum Sulfid zeigt das Spektrum des flüssigen Zustandes keine so markanten Änderungen gegenüber dem des Festkörpers, deshalb untersuchten wir Äthylenselenit auch in starker Verdünnung (2% in Benzol). Dabei ergab sich:

1. Im gelösten Zustand werden nur zwei CH-Valenzfrequenzen beobachtet; die in der kondensierten Phase vorhandene obere bei 3000/cm fällt in Analogie zum Äthylencarbonat weg.

2. Die Se=O-Doppelbindungsfrequenz erhöht sich auf 960/cm, ein Zeichen für die in Lösung vorliegende geringere Assoziation. Daher wird die Bande sehr scharf.

3. Die CH-rocking-Schwingung bei 978/cm fehlt in der verdünnten Lösung.

4. Die twisting-Schwingung wird nicht registriert, weil alle CH-Frequenzen in diesem Gebiet im Lösungsspektrum schwach sind.

Auch beim Äthylenselenit ist also der Strukturwandel der Äthylenglykolgruppe von $C_2 \rightarrow C_{2v}$ beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand sehr wahrscheinlich.

Durch die große Masse und die Polarität der Se=O-Doppelbindung kann eine Stabilisierung der Äthylenglykolgruppe erfolgen, die einem Strukturwechsel entgegenwirkt.

Die Feststellung, daß eine Lösung von Äthylenselenit in Wasser beim Eindampfen den cyclischen Ester zurückbildet, veranlaßte uns, zu untersuchen, ob ein Halbester existiert. Dazu nahmen wir IR-Spektren der Lösungen von 1 Mol Äthylenselenit in 1 bzw. 2 Mol Wasser auf.

Auch in der Lösung mit 2 Mol Wasser ist noch die cyclische Verbindung vorhanden. Besonders deutlich erkennt man das an den Banden bei 460, 520 und 1040/cm.

Die entstandene selenige Säure manifestiert sich hauptsächlich in der Bande bei 2400/cm. Die Absorptionen des bei der Hydrolyse entstehenden Glykols fallen größtenteils mit Absorptionen des Äthylenselenits zusammen. Lediglich die Glykolbande bei 1090/cm ist in den Hydrolyseprodukten einwandfrei nachweisbar.

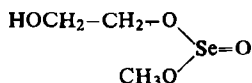
Neue Banden, die auf einen Halbester schließen lassen, treten nicht auf. Die Darstellung des Halbesters durch Hydrolyse oder durch Schmelzen von seleniger Säure und Glykol gelang uns nicht. Beim Versuch, die Mischung einzudampfen, bildet sich stets der neutrale, cyclische Ester. Im Gegensatz zu den isolierbaren Monoalkylseleniten $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{Se}(\text{O}) \cdot \text{OH}$ ist bei unseren Substanzen die Bildung der Halbester unwahrscheinlich, weil beim Versuch, diese Verbindungen zu isolieren, sofort Weiterkonden-



sation zum cyclischen Ester eintritt.

Wir haben ferner versucht, eine Mischung von 1 Mol Äthylenselenit und 1 Mol Wasser mit Diazomethan umzusetzen.

Es sollten entweder der methylierte Halbester:



oder Dimethylselenit entstehen.

Tatsächlich haben wir aber aus der Reaktionsmischung nur Methanol, Äthylenselenit und eine geringe Menge öligen Rückstandes — bestehend aus gelöstem Äthylenselenit und einer Komponente, die eine $\text{C}=\text{O}$ -Bindung enthält — isoliert.

Die große Veresterungstendenz der selenigen Säure bewirkt, daß primär entstandenes Dimethylselenit bei Gegenwart von Glykol (das bei der Hydrolyse entsteht) sofort wieder unter Methanolabspaltung umestert. Demzufolge wäre auch ein Monoäthylenglykolselenit sehr unbeständig und kaum isolierbar. Es kann im Gleichgewicht mit vorliegen, obwohl im Spektrum keine Anhaltspunkte dafür zu finden sind.

Das cyclische Selenit zeigt eine starke Viskositätserhöhung gegenüber den Dialkylestern und dem Äthylensulfit.

Dort führen wir das Fehlen der Assoziation auf die Gegenwart des einsamen Elektronenpaares am S zurück, eine Erklärung, die auch beim Selenit zutreffend sein sollte, wenn nicht ein weit höheres Dipolmoment vorliegt, das die Wirkung des einsamen Elektronenpaares überkompensiert.

Wir stellten deshalb Messungen des Dipolmomentes an und bedienten uns zur Auswertung einmal der Methode nach J. CZEKALLA⁹⁾ (a) bzw. nach G. HEDESTRAND¹⁰⁾ und zum anderen der Messung der Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation (b). Als Ergebnis erhielten wir für Äthylenselenit nach (a) 3.35 Debye und nach (b) 3.87 Debye. Trimethylselenit weist ein Moment von 2.5 bzw. 3.02 Debye auf.

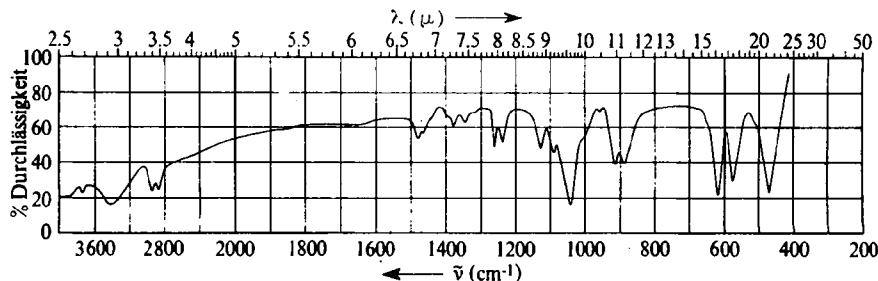
Dieses, mit den Sulfiten vergleichbare Dipolmoment (Äthylensulfit 3.65 Debye) zeigt aber, daß das Molekül eine Struktur mit niedrigerem Molekülmoment haben muß, weil das Gruppenmoment der Se=O-Doppelbindung höher als das der S=O-Doppelbindung sein wird.

B. A. ARBOUSOW¹¹⁾ hat für das Äthylensulfit gezeigt, daß man 3 Formen mit Momenten von 2.04–4.72 Debye erwarten kann. Dabei weist der am stärksten gefaltete Ring das geringste Molekülmoment auf. Wir nehmen deshalb an, daß auch das Äthylenselenit eine starke Faltung des Ringes besitzt. Die Assoziation hingegen läßt sich nur so erklären, daß sich die Moleküle in Substanz mit ihren Se=O-Dipolen aneinander lagern, so daß nicht das Molekül-, sondern das Gruppenmoment für die Assoziation maßgebend zu sein scheint.

D. ÄTHYLENTELLURIT

Äthylentellurit wurde von uns erstmalig dargestellt. Die Analyse ergibt eine bicyclische Struktur vom Spirantyp. Spektroskopisch sollte sich dieses Molekül wie ein einfacher Fünfring verhalten, da eine Kopplung über das schwere Tellur nicht merklich sein kann. Für die Symmetrie des Moleküls gibt es mehrere Möglichkeiten: a) Ringe in einer Ebene: D_{2h} ; b) Ringe um 90° verdreht: C_{2v} ; c) Molekül am Te-Atom geknickt: C_s .

Wegen des freien Elektronenpaares am Te dürfte die Form c am wahrscheinlichsten sein. Demzufolge wären bei 17 Massenpunkten 45 Schwingungen zu erwarten. Diese Zahl wird bei weitem nicht erreicht, ein Beweis dafür, daß die Schwingungen der beiden Ringe zufällige Entartung zeigen. Das IR-Spektrum (Abbild. 5) hat 16 Banden, das Raman-Festkörperspektrum (Tab. 6) 18 Linien.



Abbild. 5. IR-Spektrum von Äthylentellurit, fest in KBr

⁹⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 145 [1956].

¹⁰⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 2, 428 [1929].

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France 1960, 1311.

Die CH-Valenzfrequenzen treten im IR bei 2860 und 2950/cm — wie auch in anderen Ringen — auf. Bei genauerer Betrachtung des Originalspektrums zeigt es sich, daß diese beiden CH-Frequenzen vielfach aufgespalten sind. Wir nehmen an, daß es sich hierbei um Aufhebung von Entartungen durch die Wirkung von Kristallfeldern handelt. Im Raman-Spektrum finden wir alle vier CH-Frequenzen, wobei die stärkste (bei 2942/2953/cm) aufgespalten ist.

Nach der Verminderung der Frequenzzahl im IR-Spektrum muß man auf eine Symmetrieerhöhung in der Äthylenglykolgruppe schließen, obwohl im festen Zustand derartige bei den von uns untersuchten Verbindungen nicht beobachtet wurde.

Tab. 6. Raman-Spektrum von kristallisiertem Äthylentellurit

Zuordnung			Zuordnung
240(2b)		1227(2)	} CH Deformation
283(1b)		1245(2)	
376(2)		1329(0)	
456(1b)	Ringdeformation	1459(3)	
580(3)	Te—O Valenz?	1588(0)	
612(2)	Ringdeformation		} CH Valenz
913(0)	C—C—O Valenz	2850(1)	
1043(0)	C—C Valenz	2890(2)	
		2942(3)	
		2953(2)	
		2970(3)	

Da im Äthylentellurit ein größeres Dipolmoment wegen des Fehlens der Te=O-Doppelbindung infolge der Ausbildung von Doppelringen nicht erwartet werden kann, ist hier auf eine planare Struktur zu schließen.

Die Schwingungen unterhalb 400/cm haben wir mangels Vergleichsmaterials über die Te—O-Bindung bei der Zuordnung außer Betracht gelassen.

E. DIE *cis*-FORM DER ÄTHYLENGLYKOLGRUPPE

Bei der Äthylenglykolgruppe sind die folgenden Formen zu diskutieren: *cis*-, *trans*- und *gauche*-Form. Das Spektrum der *trans*-Form ist aus linearen kristallisierten Polyestern des Äthylenglykols, das der *gauche*-Form vom freien Glykol her bekannt.

Die *cis*-Form (C_{2v}) ist bei den untersuchten Fünfringen nur im flüssigen bzw. gelösten Zustand gegeben, nur beim Tellurit scheint, wegen des geringen zu erwartenden Dipolmomentes, bereits im festen Zustand die *cis*-Form vorzuliegen.

A. SIMON und R. PAETZOLD¹²⁾ zeigten, daß die Kopplung der Alkyle mit den SOC- bzw. SeOC-Gerüsten bei den Dialkylsulfiten und -seleniten gering ist und die Zuordnung der Frequenzen ermöglicht.

Beim Äthylensulfid und -selenit trifft Analoges zu, so daß die Isolierung des Spektrums der *cis*-Form der Äthylenglykolgruppe erleichtert ist. Allerdings besitzt das Sulfid eine etwas stärkere Kopplung der S—O-Einfachbindungen ($\Delta\nu$ beim Dialkylester 35—40/cm, beim Ring 60—70/cm), während die Verhältnisse beim Selenit umgekehrt liegen (60—70/cm im Dialkylester, 25—35/cm beim Ring). Möglicherweise ist die Kopplung beim Äthylenselenit wegen der stärkeren Faltung des Ringes geringer.

¹²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 303, 79 [1960].

Bei der *cis*-Form treten zwei CH-Valenzfrequenzen im IR auf, im Raman-Effekt vier, wobei deren Frequenzhöhe etwas abhängig von der Masse des Säurerestes ist (Tab. 7).

Tab. 7. Raman-Frequenzen verschiedener Ester des Äthylenglykols

Äthylensulfid	Äthylselenit	Äthyltellurit
2909 (7)	2888 (3)	2850 (1)
2946 (2)	2932 (1)	2890 (2)
2979 (6)	2954 (6)	2942/2953 (3)
3024 (5)	2993 (6)	2970 (3)

Da sich im Raman-Effekt die *cis*-Form nicht von der *gauche*-Form unterscheiden läßt, diskutieren wir im folgenden nur die IR-Frequenzen.

Wir finden im Äthylensulfid eine starke bending-Schwingung bei 1480/cm, im Gebiet von 1400–1500/cm die einzige CH-Deformationsschwingung. Sie tritt in gleicher Höhe auf beim Äthylselenit und – wegen der zwei Ringe – beim Tellurit wenig aufgespalten. Beim Äthylencarbonat liegt sie etwas höher (1490/cm). Die zweite bemerkenswerte Gruppe liegt zwischen 1300 und 1400/cm, beim Sulfid in Form zweier gleich intensiver Banden bei 1345 und 1365/cm, beim Selenit 1335 und 1360/cm, beim Tellurit 1345 und 1375/cm (die obere etwas aufgespalten). Bei Äthylencarbonat finden wir hier eine starke Bande bei 1400/cm und eine schwächere bei 1430/cm.

Eine twisting-Schwingung etwa 1225/cm ist bei C_{2v} im IR inaktiv, die zweite, die im Gebiet von 1100–1130/cm zu erwarten ist, wird in allen Fünfringen mit mittlerer Intensität beobachtet.

Von den weiter vorauszusehenden CH-rocking-Schwingungen ist eine bei 1000 bis 1100/cm im IR inaktiv. Sie wird aktiv, wenn das Molekül unsymmetrisch wird.

Die zweite, sicher tiefer liegende rocking-Schwingung tritt im Äthylensulfid bei 870/cm, im Selenit bei 855/cm auf. Sie fehlt im Tellurit und Äthylencarbonat.

Bei der Prüfung der Skelettschwingungen auf Spezifität für die *cis*-Struktur der Äthylenglykolgruppe ergibt sich, daß eine Bande bei 465/cm im Sulfid, Selenit und Tellurit erscheint.

Weiterhin ist eine Bande bei 625/cm im Sulfid und Tellurit zu beobachten, während diese im Selenit durch die Se–O-Einfachbindung verdeckt wird.

Für die *cis*-Form der Äthylenglykolgruppe ergibt sich somit:

1. Zwei CH-Valenzfrequenzen bei 2860–3000/cm
2. Eine starke Bande zwischen 1450 und 1500/cm
3. Zwei mittelstarke, scharf getrennte Banden bei 1330–1380/cm
4. Eine twisting-Bande bei 1100–1130/cm
5. Eine rocking bei 855–870/cm
6. Charakteristische Skelettdeformationen der Äthylenglykolgruppe bei 465 und 625/cm.

Die zur Erweiterung des Analogiematerials aufgenommenen Spektren von Fünfringen der phosphorigen Säure stützen die hier getroffenen Zuordnungen. (Das ausführliche Material ist in der Dissertat. G. HEINTZ¹⁾ zusammengestellt.)

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Präparate

Äthylencarbonat wurde mit „Reinheit für analytische Zwecke“ bezogen, mußte aber wegen starker Fluoreszenz mehrfach fraktioniert werden, ehe Raman-Spektren zu erhalten waren. Sdp.₇₆₀ 237°, Sdp.₁₁ 114°, Sdp.₄ 90–91°, Sdp.₂ 85°; Schmp. 36–37°; n_D^{25} 1.4212; d_4^{25} 1.3326; M 88.03, R_D 16.755 (ber. 15.616).

Äthylensulfit stellten wir nach W. W. CARLSON und L. H. CRETCHER¹³⁾ aus Thionylchlorid und Äthylenglykol her. Es ist auch aus Äthylenoxyd und SO₂ durch Überleiten über einen auf 200° erhitzten Kontakt nach H. U. SCHMMLER¹⁴⁾ zu gewinnen. Sdp.₇₆₀ 174°; Sdp.₃₉ 89°; n_D^{20} 1.4460; d_4^{20} 1.3776; Schmp. –17°; M 108.08.

Äthylenselenit wurde zuerst aus SeOCl₂ und Dinatriumglykolat dargestellt. Später fanden wir einen einfacheren Weg durch Umsetzung von SeO₂ mit Glykol: 1 Mol SeO₂ wird in 1 Mol Äthylenglykol unter Erwärmen gelöst und die heiße Lösung sofort i. Vak. destilliert. Bei langsamem Arbeiten treten Oxydation und Abscheidung von Selen ein. Sdp.₃ 115°; Schmp. 64–65°; n_D^{20} 1.5472; d_4^{20} 2.1224.

C ₂ H ₄ O ₃ Se (155.0)	Ber. C 15.48	H 2.60	Se 50.96
	Gef. C 15.95, 16.05	H 2.66, 2.85	Se 51.21, 51.00
	Mol.-Gew. 156 (kryoskop. in Benzol)		

Äthylentellurit gewannen wir analog durch Umsetzen von TeO₂ mit Äthylenglykol. Eine Destillation ist wegen Zersetzung nicht angebracht; vielmehr reinigt man das nach Abkühlen der Lösung ausfallende weiße, kristalline Material durch mehrfache Vak.-Sublimation. Schmp. 209–210°.

C ₄ H ₈ O ₄ Te (247.7)	Ber. C 19.38	H 3.23	Te 51.54
	Gef. C 19.89, 20.03	H 3.44, 3.50	Te 51.48, 51.52
	Mol.-Gew. 252 (ebullioskop. in Acetonitril)		

Apparate

Die IR-Spektren nahmen wir mit dem UR 10-Gerät der Fa. Carl Zeiss, Jena, auf. Für die Kühlaufnahmen benutzten wir eine Küvette eigener Konstruktion, welche zur Wärmeisolation Metallzylinder aufweist, die evakuiert werden.

Für die Raman-Festkörperaufnahmen verwendeten wir eine Metall-Interferenzfilterapparatur eigener Konstruktion, die mit 6 Hg-Niederdruckbrennern nach G. HEINTZ und A. SIMON¹⁵⁾ bestückt ist. Die Substanzen wurden in Form von Hohlkegeln nach G. HEINTZ und A. SIMON¹⁶⁾ zur Aufnahme gebracht.

Das Stalagmometer nach TRAUBE hatte einen Kapillarendurchmesser von 0.84 mm und ein Volumen von 6.1455 ccm.

Als Refraktometer benutzten wir das Zeiss'sche Gerät nach ABBE.

Das Viskosimeter nach UBELLOHDE hatte eine Kapillare I mit $K = 0.009994 \approx 0.01$. Die Laufzeit wurde mit der Hagenbachschen Korrektur für die Bewegungsenergie versehen.

Zur Messung der Dipolmomente bedienten wir uns des Dipolmeters DMOI nach SLEVOGT der Wiss.-Techn. Werkst. Weilheim¹⁷⁾ mit der Zelle DFL 1. Zur Eichung wurden Benzol/Chlorbenzol-Gemische verwandt.

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 1952 [1947].

¹⁴⁾ Dtsch. Pat. (DDR) 11344 [1956]; C. 1957, 7787.

¹⁵⁾ Z. physik. Chem. [Leipzig] 216, 67 [1961].

¹⁶⁾ Sympos. über Makromoleküle Wiesbaden 1959 IC6.

¹⁷⁾ Wir haben Herrn Prof. Dr.-Ing. SCHWABE, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Techn. Universität Dresden, für die Zurverfügungstellung der Geräte zu danken.