

Schwingungsspektren von Derivaten des Pentaerythrins

3. Mitteilung: Schwingungsspektren heterocyclischer Pentaerythritderivate

L. RATZ und G. GEISELER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. **23 a**, 2100—2105 [1968]; eingegangen am 11. September 1968)

The vibration behaviour of some pentaerythritol derivates with oxetane or 1,3-dioxane structure has been studied in the range between 4000 and 400 cm^{-1} . By comparison with the spectra of pentaerythritol and its halides it was possible to assign a great deal of the absorption bands to the different vibration types.

Wie unlängst gezeigt wurde, war es möglich, das Schwingungsverhalten der Pentaerythrittetrahalogenide durch Spektrenvergleich und Normalkoordinatenanalyse zu deuten¹. Die Ergebnisse ließen sich auf die wesentlich komplizierteren Schwingungsspektren der partiell halogenierten Pentaerythritderivate übertragen, so daß auch der größte Teil der Infrarotbanden dieser Verbindungen den zugrunde liegenden Schwingungstypen zugeordnet werden konnte². Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, zu klären, ob die an den Pentaerythrittetrahalogeniden gewonnenen spektroskopischen Erkenntnisse auch auf cyclische Derivate angewendet werden können. Von besonderem Interesse sind hierbei Veränderungen typischer Infrarotabsorptionen durch den intramolekularen Ringschluß.

Experimentelles

Darstellung der Substanzen

3.3-Bis-(fluormethyl)-oxetan: 3.3-Bis-(brommethyl)-oxetan wurde in Äthylenglykol mit trockenem Kaliumfluorid umgesetzt^{3, 4}. Das Rohprodukt ergab nach der Trocknung mit Magnesiumsulfat durch fraktionierte Destillation über Calciumhydrid reines Bis-(fluormethyl)-oxetan, Kp. 143,5 °C; Smp. 19 °C (korrig.).

3.3-Bis-(chloromethyl)-oxetan: Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Pentaerythrittrichlorid mit Kaliumhydroxid in äthanolischer Lösung^{5–7}. Nach der Abtrennung von Kaliumchlorid und Lösungsmittel

wurde das Reaktionsprodukt mehrmals im Vakuum fraktioniert, Kp. 85,5 °C/13 Torr; Smp. 19 °C.

3.3-Bis-(brommethyl)-oxetan: Die Darstellung und Reinigung des Bis-(brommethyl)-oxetans geschah analog der Herstellung des Chlorderivats^{5–9}, Kp. 111 °C/13 Torr, Smp. 25 °C.

3.3-Bis-(jodmethyl)-oxetan: Die Umsetzung von 3.3-Bis-(brommethyl)-oxetan mit Natriumjodid in Aceton führte in guter Ausbeute zur Jodverbindung^{5–7}. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation. Die bei 128 °C/5 Torr konstant siedende Verbindung wurde aus Petroläther umkristallisiert, Smp. 49 °C (korrig.).

3.3-Bis-(hydroxymethyl)-oxetan: Pentaerythritmonobromid wurde in alkoholischer Lösung mit Kaliumhydroxid umgesetzt¹⁰. Bei der anschließenden Vakuumdestillation ging die Hauptfraktion bei 123 °C/0,35 Torr über. Das Destillat ergab nach Vakuumsublimation reines Bishydroxymethyloxetan; Smp. 84 °C (korrig.).

3-Brommethyl-3-hydroxymethyl-oxetan: Durch Einwirkung von Kaliumhydroxid auf eine äquimolare Menge Pentaerythritdibromid entstand bevorzugt das monocyclische Oxetanderivat¹¹. Mehrfache Vakuumdestillation zur Abtrennung von Dioxaspiroheptan und anderen Nebenprodukten ergab ein reines Produkt mit einem Siedepunkt von 147–149 °C/12 Torr.

2.6-Dioxaspiroheptan: Die Umsetzung von Pentaerythritdibromid mit Kaliumhydroxid im Molverhältnis 1 : 2 ergab Dioxaspiroheptan als Hauptprodukt^{5, 12}. Zur Reinigung wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum destilliert und anschließend mehrmals aus Petroläther umkristallisiert, Smp. 89 °C (korrig.).

5.5-Bis-(brommethyl)-1,3-dioxan: Pentaerythritdibromid wurde in Gegenwart einer kleinen Menge Schwefelsäure als Katalysator mit der äquivalenten Menge 37-

¹ G. GEISELER u. L. RATZ, Z. Naturforsch. **21 a**, 1889 [1966].

² G. GEISELER u. L. RATZ, Z. Naturforsch. **22 a**, 1511 [1967].

³ E. GRYSKIEWIECZ-TROCHIMOWSKI u. O. GRYSKIEWIECZ-TROCHIMOWSKI, Bull. Soc. Chim. France, Mém. **1953**, 123.

⁴ Y. ETIENNE, Ind. Plast. Mod. **9**, 37 [1957].

⁵ T. W. CAMPBELL, J. Org. Chem. **22**, 1029 [1957].

⁶ F. GOVAERT u. M. BEYAERT, Mededel. Koninkl. Vlaam. Acad. Wetenschap. Belg. Kl. Wetenschap. **5**, 3 [1940].

⁷ F. GOVAERT u. M. BEYAERT, Natuurw. Tijdschr. Ghent **22**, 73 [1940].

⁸ M. BEYAERT u. F. GOVAERT, Proc. Koninkl. Akad. Wetenschap. Amsterdam, Sect. Sci. **42**, 776 [1939].

⁹ E. GOETHALS u. L. JOSSON-MERCKAERT, Bull. Soc. Chim. Belges **70**, 218 [1961].

¹⁰ F. GOVAERT u. M. BEYAERT, Proc. Koninkl. Akad. Wetenschap. Amsterdam, Sect. Sci. **42**, 790 [1939].

¹¹ F. GOVAERT u. P. CORNAND, Mededel. Koninkl. Vlaam. Acad. Wetenschap. Belg. Kl. Wetenschap. **14**, 6 [1954].

¹² BACKER u. KEUNING, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **53**, 812 [1934].



proz. wäßriger Formaldehydlösung umgesetzt¹³ und die organische Phase abgetrennt. Mehrfache Vakuumdestillation ergab ein reines Formal vom Siedepunkt 135,5 bis 136 °C/12 Torr; $n_D^{20} = 1,5363$.

2.4.8.10-Tetraoxospiroundecan: Das Diormal des Pentaerythrins wurde entsprechend den Angaben von SCHULZ und TOLLENS aus Pentaerythrit und 37-proz. wäßriger Formaldehydlösung durch Erwärmen in Gegenwart von Mineralsäure hergestellt¹⁴. Das Rohprodukt ließ sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser und anschließende Vakuumdestillation reinigen; Smp. 50 °C (korrig.).

Aufnahme der Spektren

Die Spektren im Bereich von 4000 – 400 cm⁻¹ wurden mit dem Doppelstrahlspektrometer UR 10 der Firma Carl Zeiß, Jena, aufgenommen. Die Bis-(halogenmethyl)-oxetane konnten als reine Verbindungen im flüssigen Zustand untersucht werden, während die übrigen Substanzen in Tetrachlorkohlenstoff gelöst werden mußten. Das Lösungsmittel wurde sorgfältig kompensiert. Im Falle des Bis-(hydroxymethyl)-oxetans fand die KBr-Technik Anwendung.

Die Infrarotspektren sind in den Abb. 1 – 3 wiedergegeben.

Ergebnisse

Für die Bis-(halogenmethyl)-oxetane müssen zwei Rotationsisomere in Betracht gezogen werden. Das eine ist durch die Anordnung der Halogenatome (X-Atome) in der Ebene der sie verbindenden Kohlenstoffatome gekennzeichnet, während in dem anderen Isomeren die Halogenatome in Bezug auf die Kohlenstoffebene in trans-Stellung angeordnet sind. Unter der Voraussetzung tetraedischer Bindungswinkel am Kohlenstoff ergibt sich für das Bis-(chloromethyl)-oxetan im ersten Fall ein Abstand der Halogenatome von 6,28 Å, während im zweiten Rotationsisomeren der Abstand nur 4,12 Å beträgt. Daraus kann geschlossen werden, daß nur eine Konformation stabil ist.

Diese Annahme wird durch die Anzahl der beobachteten Infrarotbanden gestützt. Das Rotationsisomere mit dem größeren Halogenabstand gehört zur Symmetriegruppe C_{2v} , dasjenige mit dem kleineren Halogenabstand dagegen zur Symmetriegruppe C_2 .

¹³ W. E. CONRAD, B. D. GESNER, L. A. LEVASSEUR, R. F. MURPHY u. H. M. CONRAD, J. Org. Chem. **26**, 3571 [1961].

¹⁴ M. SCHULZ u. B. TOLLENS, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 1892 [1954].

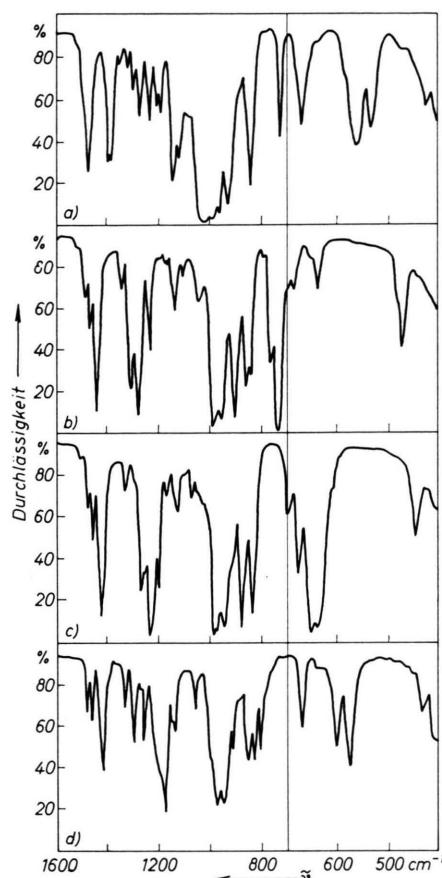


Abb. 1. Infrarotspektren der 3,3-Bis-(halogenmethyl)-oxetane; a) 3,3-Bis-(fluormethyl)-oxetan, b) 3,3-Bis-(chlormethyl)-oxetan, c) 3,3-Bis-(brommethyl)-oxetan, d) 3,3-Bis-(jodmethyl)-oxetan.

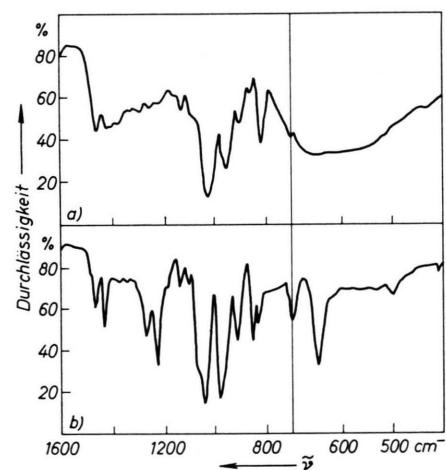


Abb. 2. Infrarotspektren der Hydroxylgruppen enthaltenden Oxetane; a) 3,3-Bis-(hydroxymethyl)-oxetan, b) 3-Brommethyl-3-hydroxymethyl-oxetan.

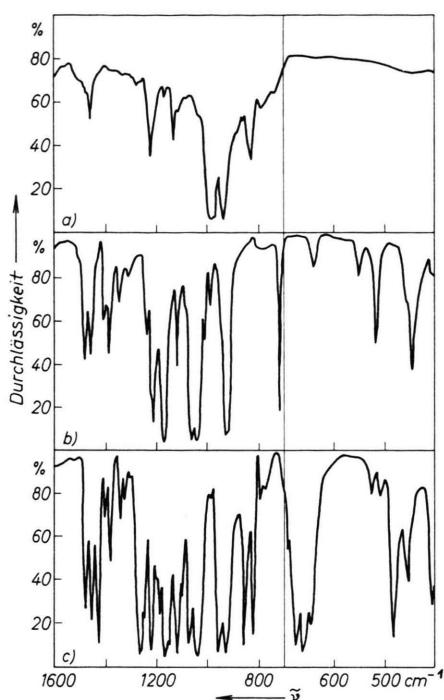


Abb. 3. Infrarotspektren der Spiroverbindungen und des Bis-(brommethyl)-1.3-Dioxans; a) 2.6-Dioxaspiroheptan, b) 2.4.8.10-Tetraoxaspiroundecan, c) 5.5-Bis-(brommethyl)-1.3-dioxan.

Die für beide Isomere zu erwartende Zahl von Normalschwingungen und ihre Aufteilung auf die einzelnen Schwingungstypen vermittelt Tab. 1. Deformationsschwingungen der C—C—X-, C—C—O- und C—C—C-Gruppierungen, die erfahrungsgemäß unter 400 cm^{-1} auftreten, wurden außer Acht gelassen. Die verhältnismäßig geringe Anzahl beobachteter Infrarotbanden zeigt, daß nur die Konformation mit der C_{2v} -Symmetrie existiert.

Schwingungs- typ	Punktgruppe C_{2v}	C_2
C—C	4	4
C—H	6	8
C—X	2	2
C—O	2	2
H—C—H	4	4
H—C—X	3	4
C—C—H	2	8
H—C—O	3	4
Summe	26	36

Tab. 1. Anzahl der Normalschwingungen für die zur Punktgruppe C_{2v} und C_2 gehörenden Rotationsisomeren der 3.3-Bis-(halogenmethyl)-oxetane.

Ein weiterer Hinweis für das Vorliegen nur einer Molekkelkonformation ist die Feststellung, daß sowohl eine Temperaturerhöhung auf 70°C als auch die Zugabe von Lösungsmitteln die Anzahl der Infrarotbanden und ihre Intensität nicht verändert.

Auf der Grundlage dieser Konformationsbetrachtungen erfolgte die Bandenzuordnung durch Vergleich der verschiedenen Spektren unter Einbeziehung der an acyclischen Verbindungen erhaltenen Ergebnisse. Die Resultate sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse

Das Infrarotspektrum des 3.3-Bis-(chlormethyl)-oxetans ist bereits durch die Arbeiten von HATANO und KAMBARA bekannt¹⁵. Weiterhin wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen über den Grundkörper der Verbindungsklasse, das Oxetan, durch ZÜRCHER und GÜNTHER durchgeführt¹⁶. Die Infrarotspektren der 3.3-Dialkyloxetane wurden von BARROW und SEARLES aufgenommen¹⁷. Die Zuordnungen dieser Autoren erstrecken sich jedoch ausschließlich auf wenige charakteristische Frequenzen des Oxetanringes und die CH_2 -Deformationen.

In keinem der erhaltenen Spektren sind die möglichen 6 CH-Valenzschwingungen zu beobachten, obwohl ihre Anzahl mit zunehmender Masse der Halogensubstituenten wächst. Zwischen 2890 und 2860 cm^{-1} findet sich in jedem Falle eine starke Absorptionsbande, die bei anderen sauerstoffhaltigen Pentaerythritderivaten ebenfalls beobachtet wurde. Sie kann daher den Methylengruppen zugeschrieben werden, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft zum Sauerstoff befinden. Die oberhalb 2900 cm^{-1} auftretenden Schwingungen sind wegen ihrer stärkeren Abhängigkeit von der Masse der Halogensubstituenten als charakteristisch für Halogenmethylgruppen zu betrachten.

Die Schwingungsfrequenzen der CH_2 -Deformationen zwischen 1500 und 1430 cm^{-1} liegen ohne Ausnahme höher als in acyclischen Verbindungen. Offenbar wirkt sich die Ringspannung auf die Methylengruppen der Seitenketten ähnlich aus wie auf diejenigen des Oxetanringes. Bei etwa 1350 cm^{-1} tritt in den Spektren der 3.3-disubstituierten Oxetan-

¹⁵ M. HATANO u. S. KAMBARA, J. Appl. Polymer Sci. **6**, 232 [1962].

¹⁶ R. F. ZÜRCHER u. H. H. GÜNTHER, Helv. Chim. Acta **38**, 849 [1955].

¹⁷ G. M. BARROW u. S. SEARLES, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1175 [1953].

X = F	X = Cl	X = Br	X = J	Zuordnung
		3012 m	3009 st	C—H st
		2959 sst	2952 st	C—H st
			2941 sst	C—H st
2965 sst	2958 sst	2938 schw	2921 schw	C—H st (CH_2X)
2901 sch				
2888 sst	2875 sst	2873 sst	2866 st	CH st (Ring)
1494 sch	1492 schw	1489 schw	1484 m	CH_2 d
1474 sst	1471 m	1468 m	1466 m	CH_2 d
	1443 sst	1435 st	1424 st	CH_2 d
1359 sschw	1346 schw	1339 schw	1336 schw	CH_2 w (Ring)
			1298 m	
1400 st	1310 st	1279 st	1259 m	CH_2 w (CH_2X)
1387 st	1280 st	1240 sts	1200 st	CH_2 t (CH_2X)
1325 schw				
1300 schw				
1275 m	1236 m	1211 st	1177 sst	C—C st
1237 m	1195 sschw	1176 schw	1151 schw	
1210 m				
1197 m	1171 sschw			
1143 st	1143 schw	1141 schw	1136 m	C—C st (?)
1120 st	1110 sschw	1080 schw	1058 schw	
1089 sschw	1046 schw	1021 schw		
1041 sst				C—F st
1030 sst				C—F st
1019 sst				C—F st
1001 sst				C—F st
984 sst	987 st	983 sst	984 sst	C—O st
960 sst	956 sst	950 sst	944 sst	C—O st
		921 schw	912 m	C—C symm.
			857 schw	
928 sst	905 sst	881 sst	848 st	CH_2 r (CH_2X)
913 sch	858 st	860 m	800 st	
839 sst	841 st	837 sst	823 st	CH_2 r (Ring)
792 sschw		700 m		
	761 st			C—Cl st
	731 sst			C—Cl st
722 st	687 schw	679 st	671 m	
		655 sst		C—Br st
		640 sst		C—Br st
			608 st	C—J st
			581 st	C—J st
672 m	638 schw	608 schw		
637 sschw				
564 m	481 schw			
533 m	469 m	443 m	434 schw	
425 schw				
405 schw				

Tab. 2. Schwingungsspektren der 3,3-Bis-(halogenmethyl)-oxetane ($\text{XCH}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$) (Wellenzahlen der Infrarotbanden in cm^{-1}). Abkürzungen: Intensitäten: sschw = sehr schwach, schw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter. Zuordnungen: st = Valenzschwingung (stretching), d = Spreizschwingung (deformation), w = Nickschwingung (wagging), r = Schaukelschwingung (rocking), t = Torsionsschwingung (twisting).

derivate eine Bande auf, die von der Masse der Halogenatome nahezu unabhängig ist. Sie entspricht der CH_2 -Nickschwingung des unsubstituierten Oxetans, die bei 1367 cm^{-1} liegt¹⁶.

Die stärker variablen benachbarten Infrarot-Absorptionen sind auf Nick- und Torsionsschwingungen der CH_2X -Gruppen zurückzuführen. Auf Grund ihres Intensitätsverhältnisses und der Frequenzverschiebungen ist eine weitere Bande, die von 1275

cm^{-1} bei der Fluorverbindung bis 1177 cm^{-1} bei dem Jodederivat abfällt, als C—C-Valenzschwingung anzusehen. Wie bei den analogen Schwingungen der Pentaerythrittetrahalogenide muß jedoch mit einer Kopplung mit benachbarten Schwingungsfrequenzen gerechnet werden.

Zwischen 1000 und 900 cm^{-1} treten in den Infrarotspektren der Bis-(halogenmethyl)-oxetane zwei starke Banden auf, die den C—O-Valenzschwingun-

I	II	III	IV	V	Zuordnung
3580 m	3584 sch				O—H st
3420 st	3390 sst				O—H st (assoz.)
	2988 sch		2999 m	2996 st	C—H st
			2970 st		C—H st
2949 st	2950 st	2950 m	2952 m	2915 st	C—H st
			2905 m	2906 m	C—H st (Dioxan)
2879 st	2857 st	2878 m			C—H st(Oxetan)
			2850 st	2844 sst	C—H st(Dioxan)
			2766 st	2766 st	C—H st(Dioxan)
			2749 m	2751 sch	
			2732 m	2730 schw	
			2693 schw		
1476 sch		1489 sch	1483 m	1480 st	CH ₂ d
1468 m	1466 m	1470 m	1460 st	1461 st	CH ₂ d
1439 m	1429 m		1433 st		CH ₂ d(—CH ₂ X)
	1411 m		1404 schw	1401 m	
1379 sschw	1381 m		1384 m	1381 st	
1345 schw			1347 m	1344 schw	CH ₂ w
			1329 schw	1310 schw	CH ₂ w
1311 sch	1299 schw	1283 schw	1272 sst		CH ₂ w(—CH ₂ X)
1270 m	1271 schw		1256 sch		
1230 st	1227 sschw	1227 m	1229 sst	1236 m	CH ₂ t
				1220 schw	
1196 sch		1211 sch	1194 st	1210 st	C—C st
		1170 schw	1172 sst	1168 sst	C—O st
1143 sschw	1144 schw	1156 sch			
		1137 m	1126 sst		
1111 sschw	1108 sch	1111 schw	1104 m	1116 m	
1069 sch			1077 st	1062 sst	C—O st(Dioxan)
1042 sst	1037 st		1040 sst	1042 sst	C—O st
984 st	988 sch	980 sst		1009 m	
956 schw	969 st		961 sst	985 schw	C—O st
			932 sst	930 sst	C—O st
920 m	916 m	929 sst		918 sst	Ringatmung
858 m	876 schw		859 sst		Ringatmung
837 m	822 st	821 st	826 st		CH ₂ r(—CH ₂ X)
		769 schw			CH ₂ r(Ring)
		759 schw	794 schw		
701 m	714 m		695 sch	715 st	
			676 sst		C—Br st
645 st			662 sst		C—Br st
	660 st		646 st	640 schw	C—Br st
504 schw					C—C—O—H
			529 schw	553 schw	
			511 schw	512 st	
			483 st		
			456 m	459 sch	
			406 st	446 st	

Tab. 3. Schwingungsspektren einiger Oxetan- und 1.3-Dioxanderivate des Pentaerythrins (Wellenzahlen in cm⁻¹). I = 3-Brommethyl-3-hydroxymethyl-oxetan; II = 3,3-Bis-(hydroxymethyl)-oxetan; III = 2,6-Dioxaspiroheptan; IV = 5,5-Bis-(brommethyl)-1,3-dioxan; V = 2,4,8,10-Tetraoxaspiroundecan.

gen acyclischer Pentaerythritabkömmlinge entsprechen. Zu einem analogen Ergebnis kamen GUEPET und Mitarbeiter bei der Untersuchung von 3-Phenoxymethyl-3-hydroxymethyl-oxetanen¹⁸. — Über-

raschenderweise ist die Frequenz dieser Banden niedriger als in der acyclischen Reihe. Unterhalb 900 cm⁻¹ liegen die Schaukelschwingungen der CH₂-Gruppen, von denen die höherfrequenten eine stärkere Abhängigkeit von der Masse der Halogenatome erkennen lassen und deshalb für die CH₂X-

¹⁸ R. GUEPET, J. SEYDEN-PENNE, P. PIGANIOL u. P. CHABRIER, Bull. Soc. Chim. France 1961, 2081.

Gruppen charakteristisch sind. Bei der Jodverbindung kommen sich beide Schaukelschwingungen nahe, so daß mit einer Schwingungskopplung gerechnet werden muß. Die C – X-Valenzschwingungen finden sich in den üblichen Spektralbereichen; ihre Identifizierung bereitet keine Schwierigkeiten.

Die Infrarotspektren des 3-Brommethyl-3-hydroxymethyl-oxetans und des 3,3-Bis-(hydroxymethyl)-oxetans sind im wesentlichen ähnlich aufgebaut. Die Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden ergibt sich teilweise durch einen Vergleich mit den Spektren des Pentaerythrins und der 3,3-Bis-(halogenmethyl)-oxetane.

Das Infrarotspektrum des 5,5-Bis-(brommethyl)-1,3-dioxans enthält eine Vielzahl von intensiven Absorptionsbanden, die nur zum geringen Teil in Beziehung zu den Schwingungsfrequenzen des 3,3-Bis-(brommethyl)-oxetans gesetzt werden können. Zur Interpretation des Schwingungsverhaltens sind jedoch Ergebnisse verwendbar, die von mehreren Autoren bei infrarotspektroskopischen Untersuchungen des 1,3-Dioxans¹⁹ und acyclischer Formale²⁰ gewonnen wurden.

Für den 1,3-Dioxanring ist eine starke Absorptionsbande bei 2766 cm^{-1} sowie mehrere schwächere Banden zwischen 2750 und 2700 cm^{-1} charakteristisch. Sechs intensive Infrarotabsorptionen zwischen 1180 und 970 cm^{-1} werden wahrscheinlich von CO-Valenzschwingungen verursacht. Die starke Doppelbande um 950 cm^{-1} kann den Vibratoren des Dioxanringes zugeschrieben werden. Eine ähnliche Infrarotabsorption wurde von RAMSAY²¹ sowie von STAIR und NIELSEN²² beim Trioxan festgestellt und als Atmungsfrequenz des Ringes identifiziert; sie ist mit CH_2 -Schaukelschwingungen gekoppelt.

Das 2,6-Dioxanspiroheptan beansprucht in der Reihe der Oxetanderivate besonderes Interesse, da die Verzerrung des Bindungswinkels an dem zentralen Kohlenstoffatom durch den heterocyclischen 4-Ring nicht entsprechend dem Thorpe-Ingold-Effekt durch eine Vergrößerung des gegenüberliegenden Bindungswinkels ausgeglichen werden kann. Die Infrarot- und Raman-Spektren des Dioxanspiroheptans wurden bereits von SIRKAR und Mitarbeitern²³ aufgenommen. Die Zuordnungen dieser Autoren wurde auf der Grundlage eines Vergleiches mit den Infrarotspektren des Pentaerythrins und des 3,3-Bis-(hydroxymethyl)-oxetans ergänzt.

Die C – H-Valenz- und die CH_2 -Deformationsschwingungen verhalten sich in allen drei Spektren weitgehend analog. Die Frequenz der CH_2 -Deformationsschwingungen ist gegenüber denen weniger gespannter Ringsysteme deutlich erhöht. In den übrigen Spektralgebieten sind teilweise beträchtliche Abweichungen gegenüber den Vergleichsspektren festzustellen, so daß eine Zuordnung nur teilweise erfolgen kann.

Das Infrarotspektrum des 2,4,8,10-Tetraoxaspiro-undecans zeigt erwartungsgemäß mehr Übereinstimmung mit dem Spektrum des Bis-(brommethyl)-1,3-dioxans als mit dem des Dioxanspiroheptans. Die für den Dioxanring charakteristischen Banden in der Nähe von 2750 cm^{-1} , bei 1168 , 1062 und 1042 cm^{-1} sind wie bei dem Dioxanderivat den C – H- und den C – O-Valenzschwingungen zuzuordnen. Vermutlich gehört auch die schwächere Absorption bei 1116 cm^{-1} zu dieser Gruppe. Die starke Doppelbande bei 930 und 918 cm^{-1} kann der Ringatmung zugeschrieben werden.

¹⁹ P. A. LAURENT u. P. TARTE, Bull. Soc. Chim. France, Mém. **1958**, 883.

²⁰ E. D. BERGMANN u. S. PINHAS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **71**, 161 [1952].

²¹ D. A. RAMSAY, Trans. Faraday Soc. **44**, 289 [1948].

²² A. T. STAIR u. J. R. NIELSEN, J. Chem. Phys. **27** 402 [1957].

²³ S. C. SIRKAR, F. L. VÖELZ u. F. F. CLEVELAND, J. Chem. Phys. **23**, 1684 [1955].