

Geruch und Konstitution. II¹⁾

Synthese und RAMAN-Spektren von Amyloxyessigsäureestern

VON FRIEDRICH NERDEL, GERHARD HECK und GÜNTER PÖTZSCHER

Inhaltsübersicht

Es wird die Synthese der Methyl-, n- und i-Propyl-, n- und i-Butyl und der n- und i-Amylester der Amyloxyessigsäure beschrieben. Die Geruchsqualitäten und RAMAN-Spektren dieser Verbindungen werden untersucht und diskutiert. Ferner wird die Darstellung folgender Verbindungen beschrieben: Phenoxyessigsäuremethylester, Methoxyessigsäuremethylester, i-Amyloxymethyl-äthylketon, -n-propylketon und -n-butylketon.

In der ersten Mitteilung waren wir zu dem Ergebnis gekommen, daß die Molekülform und die Anwesenheit bestimmter osmophorer Gruppen für den Geruchseindruck verantwortlich sind. Diese Hypothese ist am besten mit einer chemischen Grundlage des Riechprozesses zu deuten, sie schließt aber auch physikalische Theorien nicht aus. W. C. UNGERER und R. B. STODDARD²⁾ nahmen an, daß innermolekulare Bewegungen bzw. Vibrationen der Atome in den Riechstoffmolekülen die Ursache für den Geruchseindruck sind. Dieser Ansicht schloß sich G. M. DYSON³⁾ an und brachte später den RAMAN-Effekt damit in Verbindung. Er ordnete bestimmten Gerüchen bestimmte RAMAN-Frequenzen im Gebiet von 1500 bis 3000 cm^{-1} zu, die er „osmic frequencies“ nannte. Dagegen wendet R. H. WRIGHT⁴⁾ ein, daß diese Frequenzen den funktionellen Gruppen (CO, OH, SH usw.) zuzuordnen sind, womit eine Schwingungstheorie überflüssig wäre. Seiner Meinung nach basiert der Geruch mehr auf dem Gesamtmolekül als auf der Anwesenheit funktioneller Gruppen, so daß die Gerüschwingungen unter 1100 cm^{-1} für den Geruch verantwortlich sind. Auch durch quantentheoretische Überlegungen versucht WRIGHT zu beweisen, daß nur RAMAN-Frequenzen unter 1100 cm^{-1} geruchsaktiv sein können. Er führt die Spektren einer Reihe bitter-

¹⁾ I. Mitt.: F. NERDEL u. J. SPAETH, *Angew. Chem.* **63**, 545 (1951).

²⁾ W. C. UNGERER u. R. B. STODDARD, *Perfum essent. Oil Rec.* **13**, 44 (1922).

³⁾ G. M. DYSON, *Perfum essent. Oil Rec.* **19**, 456 (1928).

⁴⁾ R. H. WRIGHT, *Nature* **173**, 831 (1954).

mandelartig riechender Stoffe an, die alle eine korrespondierende Frequenz um etwa 180 cm^{-1} besitzen. Falls diese Überlegungen überhaupt zutreffen, können sie nicht auf den RAMAN-Effekt beschränkt sein (was auch von WRIGHT nicht ausdrücklich behauptet wird). Es dürften ja sonst Moleküle, die keine RAMAN-Frequenzen unter 1000 cm^{-1} aufweisen, überhaupt nicht riechen. Bei der Blausäure und dem Schwefelwasserstoff liegt die niedrigste RAMAN-Frequenz bei 2100 bzw. 2615 cm^{-1} ; beide Verbindungen haben aber im Infrarotspektrum tieferliegende Frequenzen bei 700 bzw. 1300 cm^{-1} . Wir haben nun versucht, diese Hypothese durch die Untersuchung der RAMAN-Spektren der Amyloxyessigsäureester und zwar des Methyl-, Äthyl-, n- und i-Propyl-, n- und i-Butyl und n- und i-Amylesters zu stützen bzw. zu widerlegen, was uns allerdings nicht gelang. Diese Ester interessieren uns auch noch im Zusammenhang mit dem Problem Geschmack und Konstitution, hierüber werden wir an anderer Stelle berichten. Zur Auswertung der RAMAN-Spektren haben wir als Vergleichspräparate den Phenoxyessigsäuremethylester, den Methoxyessigsäuremethylester, sowie das i-Amyloxymethyläthylketon, das i-Amyloxymethyl-n-propylketon und das Amyloxymethyl-n-Butylketon dargestellt. Die Ester rufen zwei Geruchseindrücke hervor, die wir als Haupt- und Nebengeruch bezeichnen. Der Hauptgeruch, ein fruchtartiger Geruch, nimmt vom Methyl- zum Amylester ab und ist bei den Estern mit verzweigten Alkoholen stärker als bei denen mit unverzweigter Kette. Der Nebengeruch, ein paraffinartiger Geruch, zeigt den entgegengesetzten Gang. Falls also bestimmte RAMAN-Frequenzen für den Geruch verantwortlich sind, müßten bei jedem Ester mindestens zwei Linien auftreten, deren Intensität in den homologen Reihen ab- bzw. zunimmt. Trotz sorgfältiger Durchsicht aller Spektren haben wir keine Linien mit diesen Eigenschaften entdecken können.

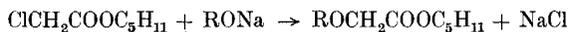
I. Synthese

Von den Estern der n- und i-Amyloxyessigsäure war bisher nur der Äthylester bekannt. T. CURTIUS⁵⁾ gewann diesen Ester aus Diazoessigester und Isoamylalkohol und fand Sdp.₇₆₀ $240\text{--}245^\circ$. SIEMENS⁶⁾, der diesen Ester aus i-Amyloxyessigsäurem Natrium und Äthyljodid in Äthanol hergestellt hat, gibt Sdp.₇₆₀ 212° an. Auch bei anderen Estern der Alkoxyessigsäuren werden von verschiedenen Autoren unterschiedliche Siedepunkte angegeben, beim Methoxyessigsäureäthylester z. B.

⁵⁾ T. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] **95**, 170 (1917).

⁶⁾ A. SIEMENS, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie **1861**, S. 451.

von L. SCHREINER⁷⁾ und A. FÖLSING⁸⁾). Wir vermuteten daher, daß bei der Darstellung dieser Ester Nebenprodukte gebildet werden, die von den gesuchten Estern nur schwer abgetrennt werden können. Von den beiden einfachen Darstellungswegen, 1. Veresterung und darauf Verätherung der Chloressigsäure und 2. Verätherung und folgende Veresterung, wurde von uns in Anlehnung an L. SCHREINER⁷⁾, A. FÖLSING⁸⁾, D. D. PRATT⁹⁾, H. SCHEIBLER¹⁰⁾ und S. DANILOW¹¹⁾ zunächst der 1. Weg beschritten. Wir fanden, daß die Veresterung und folgende Verätherung der Chloressigsäure mit den verschiedenen Alkoholen ohne Schwierigkeiten verlief, die Reindestillation der Ester jedoch trotz Anwendung guter Kolonnen nicht möglich war. Lediglich beim n-Butyl- und i-Amylester konnten konstant siedende Produkte isoliert werden, sonst nur Fraktionen mit mehr oder minder breitem Siedepunktsintervall. Da wir als Verunreinigung Amylalkohol vermuteten, wurden folgende Reinigungsmethoden versucht: 1. Destillation mit Borsäure; 2. Destillation mit Phthalsäureanhydrid; 3. Destillation mit p-Nitrobenzoylchlorid; 4. Stehenlassen über Calciumchlorid und 5. Reinigung durch Adsorption an Aluminiumoxyd. Der Erfolg dieser Operationen wurde an Hand der Brechungsindizes kontrolliert. Nur bei der unter 5. genannten Methode wurde eine merkliche Änderung des Brechungsindex gefunden. Dieser verschob sich aber in Richtung auf den Wert des Amylalkohols. Ließen schon diese Ergebnisse erkennen, daß eine wesentliche Verunreinigung durch Amylalkohol auszuschließen war, so zeigten die Ergebnisse der quantitativen alkalischen Verseifung dies noch deutlicher. Es wurden dabei Werte gefunden, die über 100% der Einwaage lagen. Dabei näherte sich der gefundene Wert um so mehr der 100%-Grenze, je größer das Molekulargewicht des veresterten Alkohols war. Dies ließ nur folgende Schlüsse zu: 1. Die Verunreinigung liefert einen Beitrag zum Titrationswert, es kann sich bei ihr nur um einen Ester handeln. 2. Die Zahlenwerte der Titrations zeigen, daß der Säureteil des verunreinigenden Esters ein kleineres Molekulargewicht als die Amyloxyessigsäure besitzen muß. Neben der alkalischen Verätherung des Chloressigsäurealkylesters mit Natriumisoamylat folgt also eine Umesterung, so daß als Folgereaktion dann zweifellos



⁷⁾ L. SCHREINER, Liebigs Ann. Chem. **197**, 8 (1879).

⁸⁾ A. FÖLSING, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 486 (1884).

⁹⁾ D. D. PRATT, J. chem. Soc. [London] **127**, 168 (1925).

¹⁰⁾ H. SCHEIBLER, Liebigs Ann. Chem. **458**, 36 (1927).

¹¹⁾ S. DANILOW, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1035 (1926).

maßgeblich in Erscheinung tritt. Prinzipiell könnte weiter der Ester ROCH_2COOR ($\text{R} = \text{Methyl, Äthyl, n- und i-Propyl, n- und i-Butyl, n- und i-Amyl}$) gebildet werden, jedoch wird diese Folgereaktion in nullter Näherung zu vernachlässigen sein. Hierdurch wird auch der Gang der Titrationswerte mit zunehmender Größe von R erklärt und die Tatsache, daß mit zunehmender Größe von R der Siedepunkt des Estergemisches sich einem konstanten Siedepunkt immer mehr nähert, denn, je mehr sich R dem Amylrest nähert, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von azeotropen Gemischen.

Es zeigte sich, daß bei dem zweiten einfachen Reaktionsweg, der Verätherung der Chloressigsäure mit Natrium-amylat und folgender saurer Veresterung, keine störenden Nebenreaktionen eintraten. Die Produkte waren bereits nach wenigen Destillationen rein. Die physikalischen Konstanten der so dargestellten Ester sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Bei den zu Vergleichszwecken hergestellten Verbindungen wurden der Phenoxyessigsäuremethylester durch saure Veresterung nach FRITSCHÉ¹²⁾, der Methoxyessigsäuremethylester durch Umsetzung von Natriummethylat mit Chloracetylchlorid nach L. SCHREINER⁷⁾, A. FÖLSING⁸⁾ und M. H. PALOMA¹³⁾ und die noch nicht beschriebenen i-Amyloxymethylalkylketone analog D. GAUTHIER¹⁴⁾ durch Überführung des i-Amylalkohols mit Paraformaldehyd und Chlorwasserstoff in den i-Amyl-chlormethyläther, Umsetzung mit $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ zum Nitril und Reaktion mit einer GRIGNARD-Verbindung und Verseifung, erhalten.

II. Molrefraktionen

Bei den Amyloxyessigsäureestern haben wir die Molrefraktionen MR_D bei 20° gemessen und mit den aus Gruppenrefraktionen nach A. J. VOGEL¹⁵⁾ berechneten Werten, bei denen alle „normalen“ Exaltationen bereits berücksichtigt sind, verglichen. Die Gegenüberstellung in den Tab. 1 und 2 zeigt, daß fast in allen Fällen Exaltationen erhalten werden. Die Effekte sind jedoch zu gering, um eine Deutung zuzulassen. Sie berechtigen lediglich zu der Aussage, daß eine besondere Wechselwirkung in dem System $-\text{O}-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ nicht auftritt.

¹²⁾ P. FRITSCHÉ, J. prakt. Chem. [2] **20**, 275 (1879).

¹³⁾ M. H. PALOMA, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1300, 1301 (1909)

¹⁴⁾ D. GAUTHIER, Ann. Chim. [8] **16**, 318 (1909).

¹⁵⁾ Vgl. J. R. PARTINGTON, An advanced Treatise on Physical Chemistry IV, S. 50 (Longmans, Green & Co., London — New York — Toronto 1953).

Tabelle 1
Physikalische Konstanten, Molrefraktionen und Analysen der Ester $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{OCH}_2\text{COOR}$

-R	Sdp.-mm Hg	n_D^{20}	D_4^{20}	MR_D beob.	MR_D ber.	ΔMR_D	Kohlenstoff		Wasserstoff	
							gef.	ber.	gef.	ber.
-Methyl	86,8 ₁₃	1,4173	0,9469	42,62	42,43	+0,19	61,13	59,98	9,82	10,07
-Äthyl	107,0 ₂₅	1,4183	0,9272	47,38	47,08	+0,30	61,63	62,04	11,23	10,40
-n-Propyl	118,0 ₁₇	1,4202	0,9185	51,89	51,72	+0,17	63,73	63,79	10,95	10,71
-n-Butyl	122,0 ₁₂	1,4248	0,9148	56,52	56,37	+0,15	64,44	65,30	11,02	10,96
-n-Amyl	134,0 ₁₂	1,4278	0,9160	60,73	61,02	-0,29	66,08	66,63	11,82	11,18
-i-Propyl	107,5 ₁₅	1,4172	0,9116	51,95	51,72	+0,23	63,37	63,79	10,70	10,71
-i-Butyl	115,5 ₁₃	1,4217	0,9092	56,50	56,37	+0,13	65,36	65,30	11,02	10,96
-i-Amyl	128,0 ₁₂	1,4266	0,9146	60,69	61,02	-0,33	65,59	66,63	11,03	11,18

Tabelle 2
Physikalische Konstanten, Molrefraktionen und Analysen der Ester $i\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{OCH}_2\text{COOR}$

-R	Sdp.-mm Hg	n_D^{20}	D_4^{20}	MR_D beob.	MR_D ber.	ΔMR_D	Kohlenstoff		Wasserstoff	
							gef.	ber.	gef.	ber.
-Methyl	79,0 ₁₂	1,4160	0,9452	42,53	42,43	+0,10	60,10	59,98	10,12	10,07
-Äthyl	89,0 ₁₃	1,4170	0,9262	47,31	47,08	+0,23	62,22	62,04	10,38	10,40
-n-Propyl	100,8 ₁₃	1,4192	0,9182	51,85	51,72	+0,13	64,08	63,79	10,75	10,71
-n-Butyl	117,0 ₁₃	1,4233	0,9133	56,43	56,37	+0,06	65,55	65,30	11,14	10,96
-n-Amyl	131,3 ₁₄	1,4262	0,9044	61,20	61,02	+0,18	66,71	66,63	11,34	11,18
-i-Propyl	93,5 ₁₃	1,4160	0,9115	51,73	51,72	+0,01	63,19	63,79	10,75	10,71
-i-Butyl	111,8 ₁₆	1,4210	0,9078	56,50	56,37	+0,13	64,76	65,30	11,15	10,96
-i-Amyl	122,5 ₁₃	1,4250	0,9011	61,30	61,02	+0,28	66,30	66,63	11,37	11,18

III. RAMAN-Spektren

Von den *i*-Amyloxyessigsäureestern, sowie den zu Vergleichszwecken hergestellten *i*-Amyloxymethylketonen wurden die RAMAN-Spektren in Substanz aufgenommen und auf gemeinsame Schwingungstypen und Anomalien hin untersucht. Da man sich das RAMAN-Spektrum einer Verbindung $R-CO-X$ in grober Näherung durch Superposition der Spektren von R , X und $C=O$ entstanden denken kann, haben wir bei den untersuchten Verbindungen $R-CO-OR'$ und $R-CO-R'$ eine Zuordnung der gefundenen RAMAN-Linien zum Seitenkettenrest R und zur $\nu_{C=O}$ -Frequenz versucht.

Die Mittelwerte der Wellenzahlen der der Seitenkette der *i*-Amyloxyessigsäureester zugeschriebenen Linien und ihre versuchte, qualitative Zuordnung zeigt die Tab. 3.

Allgemein ist der Bereich der Gerüstschwingungen bei den *i*-Amyloxyessigsäureestern und den untersuchten *i*-Amyloxymethylalkylketonen wesentlich linienreicher als bei den entsprechenden *n*-Alkylestern und Ketonen, eine Erscheinung, die auf die Kettenverzweigung zurückgeführt werden kann.

Als Besonderheiten sind hier zu diskutieren: Die im Bereich der Gerüstschwingungen liegenden Linien 825, 913, 1033 und 1140 cm^{-1} sind starken Lageschwankungen unterworfen. Die Linie 825 cm^{-1} tritt in allen Estern¹⁶⁾ $R-CO-OR'$ auf, bei denen R die homologe Reihe der *n*-Paraffine durchläuft, ihre Zuordnung zur Seitenkette kann als gesichert gelten. Bei den restlichen drei Schwingungen liegt die Vermutung nahe, daß ihre Lage stark vom Alkoholrest OR' abhängig ist. Die Linie 771 cm^{-1} ist sehr schwer zuzuordnen. Sie fehlt in den Estern der *n*-Paraffinreihe, z. B. beim Oenanthsäure- und Caprylsäureäthylester¹⁷⁾. Andererseits tritt beim 2-Methylhexan¹⁸⁾ bei 784 cm^{-1} eine Linie auf, die auf die Kettenverzweigung zurückgeführt wird. Diese Linie liegt bei den meisten Isoparaffinen im Bereich von 785–795 cm^{-1} . Andererseits treten in den Spektren des Phenoxyessigsäuremethylesters und des Anisols¹⁹⁾, sowie beim Phenol und Phenetol²⁰⁾ zwei Linien bei 790 und 1240 cm^{-1} auf, die Schwingungen der Phenoxygruppierung zugeordnet werden. Es muß

¹⁶⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH u. F. KÖPPL, Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 370 (1934).

¹⁷⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL u. A. PONGRATZ, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 359 (1933).

¹⁸⁾ E. J. ROSENBAUM, A. V. GROSSE u. H. F. JACOBSON, J. Amer. chem. Soc. **61**, 689 (1939).

¹⁹⁾ O. PAULSEN, Mh. Chem. **72**, 265 (1939); K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **76**, 231 (1947).

²⁰⁾ L. KAHOVEC u. A. W. REITZ, Mh. Chem. **69**, 363 (1936).

daher offen bleiben, ob die Linie 771 cm^{-1} durch eine durch Kettenverzweigung bedingte Schwingung, oder durch eine Schwingung der Alkoxygruppierung verursacht wird. Auch bei den *i*-Amyloxymethylalkylketonen fanden wir diese Schwingung im Bereich von $769\text{--}773\text{ cm}^{-1}$. Die Linie um 2100 cm^{-1} ist eine Kombinations- oder Oberschwingung.

Der Vergleich der Spektren des *i*-Amyloxyessigsäuremethylesters mit den Spektren des Methoxyessigsäure-²¹⁾ und Phenoxyessigsäuremethylesters zeigt, daß die Frequenzen $330, 380, 440, 890$ und 990 cm^{-1} wahrscheinlich durch den Rest OCH_3 verursacht werden.

Besondere Beachtung verdient bei den untersuchten Estern die Lage der $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenz. Ihr Mittelwert liegt bei aliphatischen Estern um 1735 cm^{-1} . Wir fanden bei allen untersuchten Estern der *i*-Amyloxyessigsäure im Mittel einen Wert um 1754 cm^{-1} . Auch der Methoxyessigsäure- und der Phenoxyessigsäuremethylester und die untersuchten *i*-Amyloxymethylalkylketone zeigen eine anomale Lage dieser Frequenz.

Die Erfahrung an den RAMAN-Spektren von Carbonylverbindungen zeigt, daß eine stark polare C—X-Bindung in α -Stellung zur C=O-Gruppierung eine Verschiebung der C=O-RAMAN-Frequenz nach höheren Werten bewirkt. Die gleiche Verschiebung wird zum Teil, wie O. BURKHARD und L. KAHOVEC²²⁾ zeigten, auch bei Methoxyestern gefunden. α -Alkoxyester mit längerer Alkylkette sind dagegen bisher nicht untersucht worden. Andererseits zeigten J. GOUBEAU und R. HEERDT²³⁾ und H. WOLFF²⁴⁾, daß die $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenz von Ketonen in unpolaren Lösungsmitteln mit wachsender Verdünnung einem Grenzwert zustrebt, der einer Verschiebung um etwa 30 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen entspricht. Sie diskutieren als Ursache eine Entassoziaton der in Substanz vorhandenen Dipolkomplexe. Vielleicht ist in diesem Zusammenhang die anomale Lage der $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenz der von uns untersuchten Ester darauf zurückzuführen, daß bei diesen Verbindungen bereits in Substanz keine Dipolassoziaton auftritt.

Beschreibung der Versuche

Amyloxyessigsäuren: In isomerenfreies Na-Amylat in Xylol, dargestellt nach J. W. BRÜHL²⁵⁾ wurde die äquivalente Menge Chloressigsäure²⁶⁾ eingetragen. Die ge-

²¹⁾ Vgl. L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **68**, 370 (1936).

²²⁾ O. BURKHARD u. L. KAHOVEC, Mh. Chem. **71**, 342 (1938).

²³⁾ J. GOUBEAU u. R. HEERDT, Naturwiss. **35**, 93 (1948).

²⁴⁾ H. WOLFF, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 965 (1952).

²⁵⁾ J. W. BRÜHL, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2068 (1904).

²⁶⁾ H. G. RULE, W. HAY u. J. PAUL, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1356.

bildete Amyloxyessigsäure wurde durch Ansäuern der Reaktionslösung isoliert. Sie wurde durch Umfällen gereinigt und im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 87% n-Amyloxyessigsäure Sdp.₁₅ 137°
i-Amyloxyessigsäure Sdp.₁₇ 125,5°.

Veresterung der Amyloxyessigsäuren: Die Veresterung erfolgte analog M. SOMMELET²⁷) in Alkohol in saurem Medium. Zur Rektifikation der Ester wurde eine kontaktgesteuerte Kolonnenapparatur verwendet. Die physikalischen Eigenschaften sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Phenoxyessigsäuremethylester: Die Darstellung erfolgte nach FRITSCHÉ¹²). Ausbeute: 88%, Sdp.₁₄ 130°, n_D²⁰ 1,5155, D₄²⁰ 1,1493, MR_D ber. 43,64, MR_D gef. 43,46.

Methoxyessigsäuremethylester: Die Darstellung erfolgte analog SCHREINER⁷) durch Umsetzung von Chloracetylchlorid mit Na-Methylat in Methanol. Ausbeute: 90%, Sdp.₇₅₅ 129–130°, n_D²⁰ 1,3960, D₄²⁰ 1,0505, MR_D ber. 23,97, MR_D gem. 23,73.

i-Amyl-chlormethyl-äther: Der Äther wurde analog E. WEDEKIND²⁸) und H. W. LUCIEN u. C. MASON²⁹) aus isomerenfreiem i-Amylalkohol, Paraformaldehyd und HCl-Gas hergestellt. Ausbeute: 65%, Sdp.₁₅ 51–52°.

i-Amyloxyacetonitril: Die Verbindung wurde analog M. SOMMELET³⁰) durch Umsetzung von i-Amylchlormethyläther mit Cu₂CN₂ gewonnen. Ausbeute: 55%, Sdp.₁₄ 74°.

i-Amyloxymethyl-äthylketon: Zu einer siedenden ätherischen Lösung von 44 g Äthylmagnesiumbromid wurde unter Rühren eine ätherische Lösung von 42 g i-Amyloxyacetonitril zuge tropft. Die Reaktionslösung wurde auf Eis-Schwefelsäure gegossen und der Rückstand der ätherischen Schicht im Vakuum rektifiziert. Ausbeute: 51%, Sdp.₁₄ 82°, n_D²⁰ 1,4203, D₄²⁰ 0,8778, MR_D ber. 45,42, MR_D gef. 45,61 (2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 112°).

C₉H₁₈O₂ (158,2) ber. C 68,31 H 11,97
gef. C 68,43 H 11,37.

Analog wurden hergestellt: i-Amyloxymethylpropylketon, Sdp.₁₅ 34°, n_D²⁰ 1,4227, D₄²⁰ 0,8747, MR_D ber. 50,03, MR_D gef. 50,12. (2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 109°).

C₁₀H₂₀O₂ (172,3) ber. C 69,72 H 11,70
gef. C 70,06 H 11,73.

i-Amyloxymethylbutylketon: Sdp.₁₄ 108°, n_D²⁰ 1,4268, D₄²⁰ 0,8723, MR_D ber. 54,65, MR_D gef. 54,83 (2,4-Dinitrophenylhydrazon Schmp. 87°).

C₁₁H₂₂O₂ (186,3) ber. C 70,91 H 11,91
gef. C 70,40 H 11,99.

RAMAN-Spektren: Zur Aufnahme der RAMAN-Spektren wurde der Glasspektrograph 105a der Firma Fuess, Berlin, verwendet.

²⁷) M. SOMMELET, Ann. Chim. [8] **9**, 490 (1906).

²⁸) E. WEDEKIND, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1383 (1903).

²⁹) H. W. LUCIEN u. C. MASON, J. Amer. chem. Soc. **71**, 258 (1949).

³⁰) M. SOMMELET, Ann. Chim. [8] **9**, 503 (1906).

Tabelle 3
 RAMAN-Linien der Seitenkette der i-Amyloxyessigsäureester

(cm ⁻¹)	relat. geschätzte Intensität	Linienstruktur	Zuordnung	Bemerkungen
243	1/2		Ketten- deformation	Bei Estern mit groß. R' gerade noch erkennbar
261	1/2		Ketten- deformation	
587	1	breit, verwaschen	Kettenvalenz	
714	1	breit, verwaschen	Kettenvalenz	
771	3	scharf	Kettenvalenz	
825	3	doppelt ?	Kettenvalenz	wenig lagekonstant
913	1	breit	Kettenvalenz	wenig lagekonstant
953	2	scharf	Kettenvalenz	
987	1		Kettenvalenz	
1033	1	verwaschen	Kettenvalenz	wenig lagekonstant
1105	2			
1140	2	breit, verwaschen	Kettenvalenz	wenig lagekonstant
1303	2	breit, verwaschen		
1341	2			
1431	1	scharf	δCH_2	
1455	8	breit	δCH_2	
2100	1	scharf	Oberschw.	
2869	10	scharf	CH-Valenz	
2904	8	scharf	CH-Valenz	
2937	5	scharf	CH-Valenz	
2970	10	scharf	CH-Valenz	

Bandentabellen der RAMAN-Spektren

Isoamyloxyessigsäure-methylester.

= 244 (1/2), 262 (1/2), 300 (1, bv), 330 (00 ?), 390 (1, v), 425 (00 ?), 457 (00 ?), 590 (1, bv), 711 (1, bv), 773 (4, s), 822 (1, v), 845 (1, v), 886 (6, bs), 911 (0, s), 955 (2, bv, dopp.), 990 (2, s), 1036 (1, v), 1103 (2), 1136 (2), 1191 (1, bv), 1229 (0, s), 1290 (00, v), 1308 (1/2, v), 1341 (1, v), 1430 (1, s), 1453 (8, b), 1755 (2, bv, dopp.), 2100 (1, s.), 2866 (12), 2904 (4), 2940 (4), 2982 (10).

Isoamyloxyessigsäure-äthylester.

= 246 (1/2), 261 (1/2), 300 (00), 334 (0), 370 (0, s), 587 (1, bv), 714 (1, bv), 769 (4, s), 812 (1, v), 827 (1, v), 865 (4, bs), 913 (2, bv), 950 (2, bv), 987 (00 ?), 1031 (2, bv), 1103 (4, bv), 1137 (1, s), 1169 (1, s), 1199 (00 ?), 1301 (1, bv, dopp.), 1338 (1, bv), 1432 (1, s), 1454 (8, b), 1754 (2, bv, dopp.), 2099 (1, s), 2865 (16, b), 2899 (6), 2936 (10), 2964 (12).

Isoamyloxyessigsäure-isopropylester.

= 240 (1/2), 260 (1/2), 295 (00), 348 (00 ?), 413 (1, bv), 583 (1, bv), 713 (1/2), 735 (1, bv), 773 (3, s), 822 (2, s), 836 (2, s), 899 (3, s), 930 (1 1/2), 947 (1 1/2), 983 (1/2, s), 1033 (1, bv), 1106 (4), 1146 (2), 1181 (1), 1234 (0), 1290 (0), 1304 (0), 1344 (4, b), 1433 (1, s), 1453 (8, b), 1753 (2, bv), 2871 (16, s), 2903 (2), 2943 (8), 2990 (6).

Isoamyloxyessigsäure-propylester.

- = 246 (1/2), 262 (1/2), 386 (00 ?), 585 (1, bv), 716 (1, Band), 771 (3, s), 822 (2, b, dopp.), 868 (1, s), 956 (1), 987 (1, s), 1005 (00 ?), 1041 (3, bv), 1065 (0), 1099 (2, bv), 1140 (2), 1177 (1), 1195 (0), 1287 (1), 1301 (1, b), 1348 (2, bv), 1428 (1, s), 1455 (8, b), 1757 (2, bv, dopp.), 2102 (1, s), 2872 (14), 2905 (5), 2934 (10), 2969 (12).

Isoamyloxyessigsäure-isobutylester.

- = 582 (1, bv), 716 (1, bv), 772 (3, s), 826 (4, b, dopp.), 914 (2), 953 (2), 1036 (1), 1058 (0), 1085 (1), 1107 (3, b), 1143 (3), 1180 (2, b), 1301 (2, b), 1345 (3, b), 1433 (1, s), 1459 (8, b), 1758 (2, bv), 2095 (1, s), 2875 (12, s), 2903 (8), 2941 (3, s), 2967 (10, b).

Isoamyloxyessigsäure-butylester.

- = 593 (1, bv), 716 (2, bv, dopp.), 771 (3, s), 822 (2), 846 (2), 911 (2, bv), 957 (3, s), 996 (2, s), 1058 (3), 1107 (4, b), 1131 (2), 1199 (1), 1302 (3, b), 1340 (2), 1432 (1, s), 1455 (8, b), 1752 (2, bv), 2104 (1, s), 2870 (12), 2907 (10), 2939 (3), 2966 (10).

Isoamyloxyessigsäure-isoamylester.

- = 593 (1, bv), 718 (2, bv), 769 (3, s), 825 (3, b, dopp.), 906 (2, b), 949 (2), 985 (1, s), 1024 (0 ?), 1051 (0 ?), 1080 (1), 1105 (3), 1138 (3), 1181 (1, s), 1204 (1), 1299 (2, bv), 1334 (3, bv), 1429 (1), 1454 (8, b), 1752 (2, bv), 2099 (1, s), 2868 (12, b), 2902 (8), 2930 (5), 2963 (12).

Isoamyloxyessigsäure-amylester.

- = 584 (1, bv), 717 (1, bv), 772 (3, s), 828 (3, b, dopp.), 903 (2, b), 949 (2, b), 983 (1), 1074 (3), 1107 (3), 1148 (1), 1302 (2, b, dopp.), 1339 (2, b), 1431 (1), 1454 (8, b), 1753 (2, bv) 2102 (1, s), 2865 (12, b), 2902 (10), 2936 (3, s), 2962 (12).

Isoamyloxymethyl-äthylketon.

- = 595 (0 ?), 769 (3, s), 838 (3, b), 915 (0 ?), 948 (1), 1009 (1 ?), 1105 (2), 1169 (1, s), 1238 (0 ?), 1305 (2), 1339 (2), 1452 (6, b), 1721 (2, b), 2872 (10).

Isoamyloxymethyl-propylketon.

- = 599 (0), 704 (1), 772 (3, s), 824 (1), 846 (1), 953 (1), 1005 (2), 1054 (1), 1104 (3), 1138 (1, s), 1302 (1), 1346 (1), 1452 (6, b), 1726 (2, b), 2871 (10), 2909 (4), 2968 (6).

Isoamyloxymethyl-butylketon.

- = 601 (1), 703 (1), 773 (3, s), 827 (2, b), 955 (1), 1004 (1), 1058 (3), 1303 (2), 1105 (3), 1139 (1), 1351 (1), 1454 (6, b), 1727 (2, b), 2873 (10), 2905 (6), 2970 (8).

Phenoxyessigsäure-methylester.

- = 251 (1, b), 367 (1), 516 (3, sehr b), 616 (3, b), 713 (1, b), 758 (0), 793 (4, bs), 835 (1), 898 (2), 1001 (10, bs), 1031 (3, s), 1075 (2), 1108 (3), 1169 (1), 1223 (1), 1241 (1), 1387 (0 ?), 1446 (3, b), 1517 (0 ?), 1541 (0 ?), 1598 (7, b), 1754 (1, b), 2842 (1), 2936 (2), 2952 (4), 3070 (5).

Methoxyessigsäure-methylester.

- = 384 (1, b), 845 (2, b), 888 (3, s), 929 (2), 995 (1), 1020 (1), 1380 (1, b), 1433 (1), 1462 (2, b), 1752 (1, b), 2839 (5), 2953 (8), 2994 (1).

Berlin, Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1958.