

# Studien zum Ramaneffekt

Mitteilung LIX. Das Ramanspektrum organischer Substanzen  
(Stickstoffkörper II. Amino- und Oxyessigsäure und Ester)

Von

L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akad. der Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. 7. 1936; vorgelegt in der Sitzung am 2. 7. 1936)

Wir berichten in dieser Mitteilung über die Ramanspektren der folgenden Substanzen: Aminoessigsäure  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  (in Lösung und als Kristallpulver) und ihr Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, n-Butyl-Ester, wobei der Methylester wegen seiner Neigung zur Polymerisation nur als in Wasser gelöstes Chlorhydrat aufgenommen werden konnte; weiters Dimethylaminoessigsäure in wäßriger Lösung und ihr Methyl- und Aethyl-Ester; ferner Oxyessigsäure  $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  (geschmolzen und als wäßrige Lösung) und ihr Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, n-Butylester; Methoxyessigsäure und ihr Methyl- und Aethylester; und endlich Propionsäure  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  als wäßrige Lösung und ihr Isopropyl- und n-Butylester, sowie Chlor- und Bromessigsäure in wäßriger Lösung. Das sind insgesamt 21 Substanzen, von denen bisher nur Aminoessigsäure von WRIGHT-LEE<sup>1</sup> und EDSALL<sup>2</sup>, Oxyessigsäure von PEYCHÈS<sup>3</sup>, Propionsäure, Chlor- und Bromessigsäure im homogenen Zustand und als Lösung von uns selbst<sup>4</sup>, CHENG<sup>5</sup>, und von EDSALL<sup>2</sup> ernsthaft bearbeitet wurden.

Unser Ziel ist der Versuch, mit Hilfe der Schwingungsspektren einen Beitrag zur Frage nach der Struktur der Aminosäuren zu liefern. Als ersten Schritt auf dem Wege zu diesem Ziel haben wir uns die Aufgabe gestellt, vorwiegend die Ester der Aminoessigsäure mit anderen Estern vom Aufbau  $\text{X}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$

<sup>1</sup> N. WRIGHT, W. C. LEE, *Nature* **136** (1935) 300.

<sup>2</sup> J. T. EDSALL, *J. chem. Physics* **4** (1936) 1.

<sup>3</sup> J. PEYCHÈS, *Bull. Soc. chim. France* **2** (1935) 2195.

<sup>4</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL, A. PONGRATZ, *Z. physik. Chem. (B)* **21** (1933) 242.

<sup>5</sup> H. C. CHENG, *Z. physik. Chem. (B)* **24** (1934) 293.

zu vergleichen, um zu sehen, ob und wie sich in diesen aufnahmetechnisch verhältnismäßig leicht zugänglichen Fällen die Spektren der Körper mit  $X=\text{NH}_2$  von jenen mit  $X=\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  unterscheiden. Ferner war zu untersuchen, ob die Methylierung der  $\text{NH}_2$ - bzw.  $\text{OH}$ -Gruppe sich irgendwie auf die spektralen Eigenschaften charakteristisch auswirkt. Um endlich auch über die Säure selbst Anhaltspunkte zu verschaffen, wurden die mit  $X=\text{H}_2\text{N}$ ,  $\text{HO}$ ,  $\text{H}_3\text{C}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  substituierten Essigsäuren unter einigermaßen vergleichbaren Umständen, nämlich alle in wäßriger Lösung untersucht. Diesem Programm dienten die eingangs aufgezählten Messungen, deren Ergebnisse im Anhang zahlenmäßig zusammengestellt sind. Mit diesen Beobachtungen wurde bereits vor langem begonnen; die erste der hier verwendeten Aufnahmen auf Pl. Nr. 1664 stammt vom Februar 1935. Mittlerweile erschienen die erwähnten Arbeiten von WRIGHT-LEE<sup>1</sup> und EDSALL<sup>2</sup>; trotz dem Fortschritt, den insbesondere EDSALL erzielte, hielten wir die Fortsetzung der eigenen Untersuchung nicht für überflüssig.

### Diskussion der Ergebnisse.

#### 1. Die Ester der Oxy- und Amino-Essigsäure.

In den Figuren 1 und 2 sind die Ramanspektren der Ester der Amino- und Oxy-säuren denen anderer substituierter Säuren (Propion-, Mono-Chlor- und Mono-Bromessigsäure) gegenübergestellt. Jene Substanzen, bei denen der Substituent X am Anfang der Zeile in eckige Klammern gesetzt ist, konnten nur im gefilterten Licht beobachtet werden, wodurch die Vollständigkeit des Gebietes der  $\text{CH}$ -Valenzfrequenzen leidet. Spektrum Nr. 16 in Fig. 2 ist, weil am Chlorhydrat in wäßriger Lösung gewonnen, mit den Spektren der anderen Körper, die durchwegs als homogene Flüssigkeit beobachtet wurden, nicht ganz vergleichbar. In der jeweils ersten Zeile der 4 Felder der Figuren 1 und 2 sind unter der Anschrift  $\text{CO}\cdot\text{OR}$  ( $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ) jene Linien eingetragen, die man entsprechend den vergleichenden Betrachtungen CHENGs<sup>5</sup> (vgl. Fig. 5 seiner Arbeit) als charakteristisch für die betreffende Carboxalkylgruppe ansehen kann; jedoch ist für  $\text{R}=\text{CH}_3$  die bezügliche Aussage schon recht unpräzise, da zum Beispiel die Frequenz der bei 900 eingezeichneten Linie nicht mehr hinreichend unempfindlich gegen die Beschaffenheit des Substituenten Y in  $\text{Y}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$  ist.

Sind die zur Carboxalkylgruppe gehörigen Linien definiert und bekannt, so kann man aus der Lagenkonstanz der restlichen

Linien bei Konstanthaltung von Y und Variation von R Aussagen über ihre Zugehörigkeit zu Y machen. Man käme dann z. B. in den Chlor- und Bromessigestern zur Kenntnis jener für die Gruppe  $\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{C}$  und  $\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{C}$  charakteristischen Linien, die schon von CHENG auf diesem Weg agnosziert worden sind. Man würde, um ein gesichertes Beispiel anzuführen, auf diese Art die Angabe machen können, daß die Linie 1220 offenbar für die

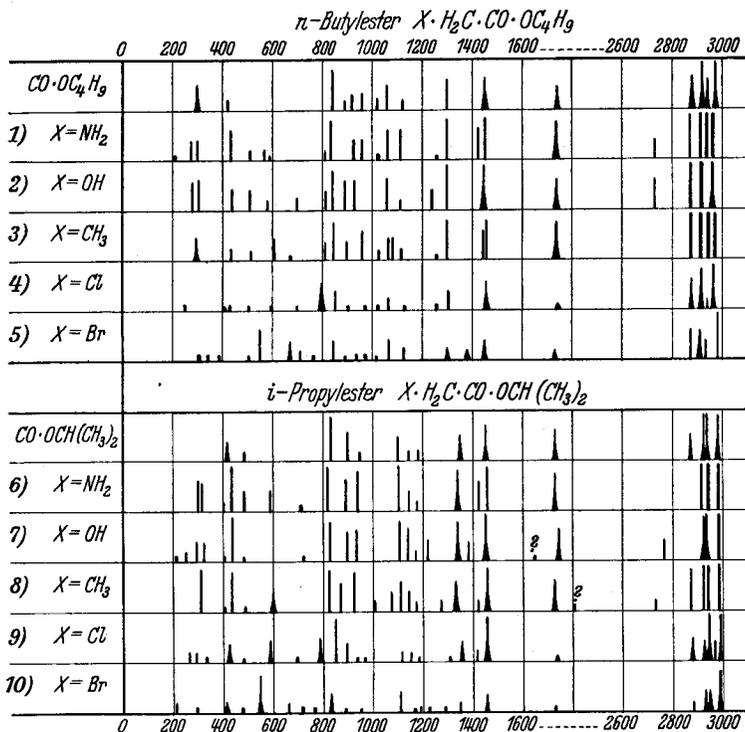


Fig. 1. *n*-Butyl- und *i*-Propylester substituierter Essigsäuren.

$\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{C}$ -Gruppe charakteristisch ist, denn sie tritt in allen Estern (und in der Säure selbst) auf und gehört nicht zur Esterkette.

Wir wollen auf die Angabe dieser Einzelheiten, deren Sicherheit dann gering ist, wenn die Frequenzen der beiden die CO-Gruppe substituierenden Ketten im gleichen Frequenzgebiet liegen, wie z. B. bei  $\text{X}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$  mit  $\text{X}=\text{NH}_2, \text{OH}, \text{CH}_3$ , hier nicht eingehen. Wir begnügen uns mit der für die vorliegenden Zwecke wesentlichen und hinreichenden Feststellung: Die Spektren der Figuren 1 und 2 zeigen fast ausnahmslos, daß der

Ersatz von  $X=CH_3$  in  $X \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OR$  durch  $X=OH$  und  $NH_2$  den spektralen Typus unverändert läßt. Daraus folgern wir, daß in den Estern der Aminosäuren eine insoferne „normale“ Aminogruppe  $NH_2$  vorhanden ist, als sie ebenso wie in den gesättigten Alkylaminen eine endständige Methylgruppe ohne wesentlichen Einfluß auf den spektralen Typus ersetzen kann.

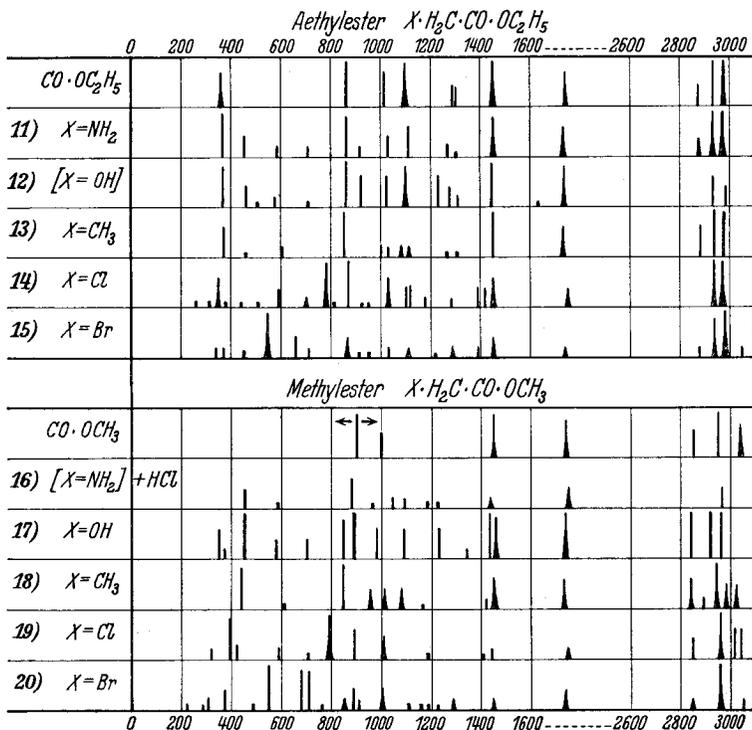


Fig. 2. Aethyl- und Methylester substituierter Essigsäuren.

In Übereinstimmung damit weisen die Aminosäure-Ester, abgesehen vom nicht vergleichbaren Fall des als Chlorhydrat aufgenommenen Methylesters, durchwegs zwei Linien im Frequenzgebiet der  $NH$ -Valenzschwingungen (sie sind in Fig. 1 und 2 der Platzersparnis wegen nicht eingezeichnet) auf:

n-Butylester	3330(4b)	3389(2)
i-Propylester	3327(4b)	3386(2)
Aethylester	3328(3b)	3408(1)
Mittel:	3328(4b)	3394(2)
Normalwerte der $NH_2$ -Gruppe	3313(3)	3367(1)

Bezüglich der „Normalwerte“ vergleiche man die vorangehende Mitteilung LVIII; die gegenüber diesen eintretende Er-

höhung der  $\text{NH}_2$ -Frequenzen ist wahrscheinlich durch die CO-Gruppe bedingt, denn in den Estern der Carbaminsäure  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$ , im Harnstoff  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  oder in Benzolderivaten, bei denen die Aminogruppe nicht durch die Methylengruppe von der Doppelbindung getrennt ist, werden die Frequenzerhöhungen noch merklich größer.

Eine weitere Bestätigung des Gesagten finden wir darin, daß sich das Spektrum des Esters bei Methylierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe ebenso ändert wie das Spektrum des Propionsäureesters beim Übergang zum Ester der Isobuttersäure; ebenso wie in Fig. 3 die Spektren Nr. 23 und 25 der Ester der Aminoessig-

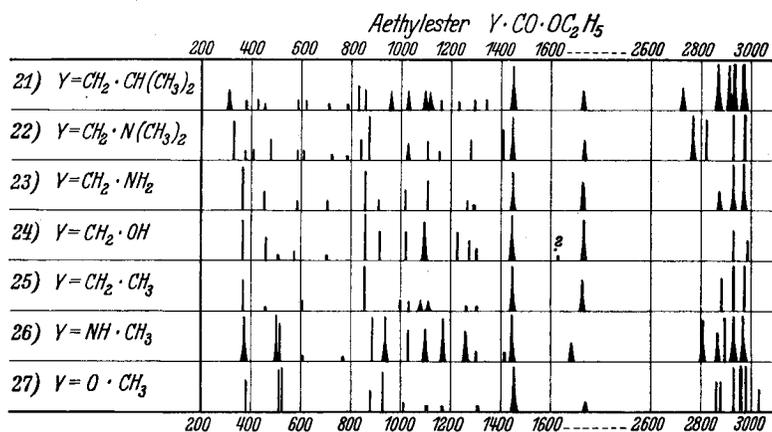


Fig. 3. Aethylester der folgenden Säuren: Nr. 21 Isobutter-, Nr. 22 Dimethylaminoessig-, Nr. 23 Aminoessig-, Nr. 24 Oxyessig-, Nr. 25 Propion-, Nr. 26 N-Methylcarbammin-, Nr. 27 Methoxyameisensäure.

säure und Propionsäure gleichen Typus haben, sind auch die Spektren Nr. 22 und 21 der Ester der Dimethylaminoessigsäure und Isobuttersäure von analogem Aufbau; nur im Gebiet der CH-Valenzfrequenzen tritt jene typische Veränderung ein, auf die auch beim Übergang von den aliphatischen primären zu den sekundären oder zu den tertiären Aminen in der vorhergehenden Mitteilung hingewiesen wurde; sie ist charakteristisch für den Ersatz des C-Atomes in der Gruppe  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  durch ein N-Atom. Etwas ganz Analoges tritt ein, wenn man von den Spektren Nr. 23 und 24 übergeht zu den Spektren der isomeren Moleküle Nr. 26 (N-Methyl-Carbaminsäure-Aethylester) und Nr. 27 (Methyl-Aethyl-Ester der Kohlensäure).

Die Werte der CO-Frequenzen in den hier behandelten Estern sind die folgenden:

	X=NH <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Br
Methylester	—	1745	1741	1741	1734	1748	1740
Aethylester	1731	1736	1734	1749	1731	1750	1738
i-Propylester	1730	—	1745	—	1727	1738	1732
n-Butylester	1734	—	1738	—	1733	1739	1732
Mittel	1732	1740	1741	1745	1731	1744	1736

2. Die Amino- und Oxy-Essigsäure (Glykokoll und Glykolsäure).

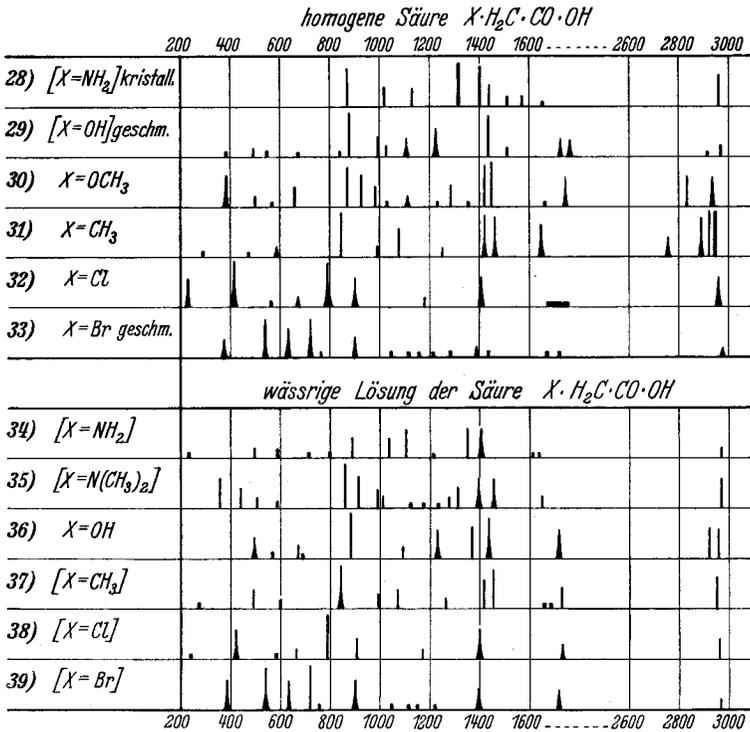


Fig. 4. Spektren substituierter Essigsäuren in homogenem Zustand und in wässriger Lösung.

Während die Ramanspektren der Ester der Aminosäure zu dem eindeutigen und mit der chemischen Erfahrung übereinstimmenden Schluß führen, daß es sich um Substanzen mit reinem Amincharakter handelt, liegen die Verhältnisse bei den Säuren wesentlich schwieriger. Die diesbezüglichen Ergebnisse unserer Beobachtungen sind in Fig. 4 zusammengestellt, doch halten wir es hier für nötig, im Fall der Amino- und Oxy-Essigsäure auch die Übereinstimmung der Erfahrungen *verschiedener* Beobachter zu diskutieren.

In Tabelle 1 sind alle uns bekannten Beobachtungsergebnisse über Glykokoll vereinigt. Bei den Beobachtungen an wäßriger Lösung fällt auf, daß WRIGHT-LEE<sup>1</sup>, die ihren Intensitäts-

Tabelle 1. Amino-Essigsäure  $H_2N \cdot H_2C \cdot CO \cdot OH$ .

Nr.	wäßrige Lösung			kristallisiert		Hydrochlorid
	W.-L. <sup>1</sup>	Eds. <sup>2</sup>	K. K.	Eds. <sup>2</sup>	K. K.	Eds. <sup>2</sup>
1	—	—	236(0)	—	—	—
2	506(3)	508(2b)	498(1)	507(1/2)	—	504(2b)
3	—	590(1)	587(1)	598(1)	—	559(0)
4	—	665(1)	709(1/2)	—	—	654(1)
5	—	—	800(0)	—	—	—
6	899(8)	897(3)	891(2)	891(2)	870(4)	871(4)
7	1036(4)	1033(1)	1029(2)	1033(1)	1020(2)	1049(2)
8	1112(2)	1122(1)	1099(3)	1112(1/2)	1130(2)	1111(1)
9	—	—	1210(0)	—	—	1260(1)
10	1332(8)	1331(3)	1348(3)	1323(3)	1320(7)	1315(2)
11	1411(10)	1412(3)	1407(3b)	1404(3)	1400(4)	—
12	1445(4)	1491(0)	—	1436(3)	1440(2)	—
13	—	—	—	—	1510(1)	1516(0)
14	—	—	—	—	1570(1)	—
15	—	1630(1sb)	1624(1/2dopp.)	—	1650(1/2)	1743(3sb)
16	—	2978(3b)	2972(00)	2968(3)	2960(3)	2973(4)
17	—	3018(1)	—	3002(1)	—	3014(1)

angaben nach zu schließen ein unerwartet kräftiges Spektrum erzielen, die Linien Nr. 3, 4, 15, 16 nicht fanden, dafür aber die Linie 12 angeben, die von den anderen Autoren nicht gefunden wurde. Auch die Beobachtungsergebnisse, die an Kristallpulver gewonnen wurden, stimmen nicht recht überein, wobei man allerdings der Schwierigkeit der Methode einiges zu Gute halten muß. Besonders verweisen wir darauf, daß in unserem Kristallpulverspektrum die Linie Nr. 10 zweifellos etwa doppelt so stark auftritt, als Linie Nr. 11 und diese wieder merklich stärker als 12, während die Intensitäten bei EDSALL ungefähr gleich sind.

Fast noch weniger gut erscheint im ersten Augenblick die Übereinstimmung der an gelöster Glykolsäure von uns und von PEYCHÈS<sup>3</sup> erhaltenen Ergebnisse. Doch dürfte die Ursache hier wohl ein systematischer Fehler sein; sieht man von Linie Nr. 12 ab, die wir für nicht gesichert halten, so liegen die Frequenzwerte des französischen Autors durchwegs um 8 bis 22, im Mittel um  $16\text{ cm}^{-1}$  höher als unsere. Korrigiert man um diesen Betrag, dann sind die Ergebnisse fast identisch.

Was zunächst das Spektrum der geschmolzenen Glykolsäure (Nr. 29 in Fig. 4) anbelangt, so fällt vor allem die deutliche Verdoppelung der CO-Frequenz auf, die beim Übergang zum Lösungsspektrum Nr. 36 sowohl als zum Spektrum der Methoxy-

Tabelle 2. Oxyessigsäure.

Nr.	K. K. geschmolz.	K. K. gelöst	P. gelöst	Nr.	K. K. geschmolz.	K. K. gelöst	P. gelöst
1	390(0)	—	314( <i>s</i> )	10	1103(3 <i>b</i> )	1090(1)	1106( <i>m</i> )
2	494(1)	497(2 <i>b</i> )	517( <i>st</i> )	11	1229(2 <i>b</i> )	1228(3)	1250( <i>m</i> )
3	547( $\frac{1}{2}$ )	565(0)	575( <i>s</i> )	12	1371(2?)	1371(3?)	1372( <i>s</i> )
4	673(0)	668(1)	677( <i>m</i> )	13	1434(4)	1432(4 <i>b</i> )	1449( <i>st</i> )
5	—	683(00)	—	14	1507(1)	—	—
6	841( $\frac{1}{2}$ )	—	—	15	1723(2)	1717(3 <i>b</i> )	1733( <i>st</i> )
7	880(5)	883(5)	898( <i>s. st</i> )	16	1763(3)	—	—
8	895(2)	—	—	17	2916(0)	2921(3)	—
9	1026(1)	—	—	18	2964(1)	2956(3)	—

essigsäure Nr. 30 verschwindet. Da es nun nicht von der Hand zu weisen ist, daß sich bei dem stundenlangen Erhitzen über den Schmelzpunkt das Diglycolid, d. i. der bei 86° schmelzende cyclische Doppelster, gebildet haben kann, bedarf dieser Fall noch der näheren Untersuchung und scheidet vorläufig von der Diskussion aus.

In gelöster Glykolsäure wird eine gegenüber dem um 1650 gelegenen Normalwert stark erhöhte CO-Frequenz gefunden. PEYCHES führt dies auf eine konstitutive Wirkung der OH-Gruppe zurück. Aber auch die Spektren Nr. 37, 38, 39 der anderen Säurelösungen, insbesondere das der Propionsäure, zeigen abnormal erhöhte Werte (vgl. auch EDSALL), so daß die Sonderstellung der Oxyssäure verloren geht.

EDSALL stellt sich in seiner sehr aufschlußreichen Abhandlung<sup>2</sup> auf den Standpunkt, daß der in Lösung beobachtete erhöhte Wert insoferne der Normalwert der CO-Frequenz sei, als er zum isolierten *einfachen Molekül* gehöre, während in der *homogenen* Substanz die beobachtete Erniedrigung und Verwaschenheit der CO-Frequenz auf Assoziation und Bildung von *Doppel-molekülen* zurückzuführen sei. Ist dies zutreffend, dann müßte die Methoxyessigsäure (vgl. Nr. 30) in dieser Hinsicht eine Ausnahmstellung einnehmen. Im *ionisierten Molekül* R·CO·O<sup>-</sup> *verschwindet bekanntlich die zur CO-Bindung gehörige Linie.*

Im speziellen Fall des Glykokolls formuliert EDSALL das zum Spektrum der wäßrigen Lösung gehörige Molekül als Zwitterion  ${}^+\text{H}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}^-$  (PFEIFFER), während zum Spektrum des in Wasser (mit Überschuß von HCl) gelösten Hydrochlorides infolge Zurückdrängung der Ionisation der Carboxylgruppe das Kation  ${}^+\text{H}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  mit voll ausgebildeter Carboxylgruppe und ihrem Normalwert der CO-Frequenz gehören soll.

Diese Ansichten EDSALLS sind bestechend und scheinen aus vielen Schwierigkeiten heraushelfen zu können. Wir möchten aber in Hinblick auf die noch zu geringe Ausdehnung des Erfahrungsmateriales es derzeit vermeiden, Stellung zu nehmen. Dieser ganze Fragenkomplex bedarf der systematischen Untersuchung über den Einfluß von Konzentration und Natur der gelösten Säure und über den Einfluß der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels auf die Eigenschaften des Säure-Spektrums und insbesondere der CO-Frequenz.

### Anhang.

1. *Aminoessigsäure-n-butylester*  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_4\text{H}_9$ . Darstellung durch Veresterung der Säure mit n-Butylalkohol und HCl-Gas; aus dem entstandenen Chlorhydrat wird der Ester mittels NaOH und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Freiheit gesetzt. Zweimalige Destillation im Vakuum. Sdp.<sub>3</sub> 73'0—73'6° (Lit. Sdp.<sub>5</sub> 65°, Sp.<sub>8—11</sub> 55—58°, Sdp.<sub>18</sub> 81—85°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1987, m. F., Sp. 0'06, t=14; Pl.-Nr. 1988, o. F., Sp. 0'04, t=20; Ugd. m. bis st., Streuspektrum stark; n=57.

$\Delta\nu = 169(0)(e)$ ; 206(0)(e, c); 277(2)(e); 300(2)(e); 435(3)(k, e, c); 510(1)(k, e, c); 570(1)(e<sup>2</sup>); 585(0)(e); 807(1)(k, i, e); 836(4)(k, e, c); 930(2)(k, e); 962(2)(e); 1020(0)(k, e); 1060(3)(k, e); 1115(3)(k, e); 1262(0)(k, e); 1298(4)(k, e); 1432(3)(k, e); 1450(5)(k, e);  $1734 \pm 8(4b)(e)$ ; 2730(2)(p, k); 2873(5)(k, e); 2909(10)(g, k, e); 2935(8)(g, k, i, e); 2963(8)(g, p, k, e); 3330(4b)(g, p, k); 3389(2)(g, p, k).

2. *Oxyessigsäure-n-butylester*  $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_4\text{H}_9$  (FRAENKEL-LANDAU). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.<sub>15</sub> 85'2° (Lit. Sdp.?). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1921 m. F., Sp. 0'06, t=14; Pl. Nr. 1922, o. F., Sp. 0'04, t=24; Ugd. m., Sp. m. st.; n=46.

$\Delta\nu = 166(2)(e)$ ; 282(3)(e); 305(3)(e); 440(2)(k, e, c, +a); 512(2)(k, e, c); 582(1)(e<sup>2</sup>); 697(1)(e); 815(2)(k, e, c); 840(4)(k, i, e, c); 892(3)(k, e); 930(3)(k, e); 1058(3)(k, e); 1114(1)(k, e); 1238(2)(k, e); 1298(5)(k, e); 1445(6b)(k, e);  $1738 \pm 12(3b)(e)$ ; 2727(3)(k); 2870(8)(k, e); 2909(10b)(g, p, k, i, e); 2960(8b)(g, p, k, i, e).

3. *Propionsäure-n-butylester*  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_4\text{H}_9$ . Darstellung durch Erhitzen von Propionsäure-Anhydrid mit n-Butylalkohol. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, die Esterschicht mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und nach dem Trocknen zweimal destilliert. Sdp. 145'3—146'3° (Lit.

146, 145<sup>4</sup><sup>0</sup>). Bisherige Beobachtung: HIGH<sup>6</sup>. Pl.-Nr. 1995, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1996, o. F., t=9; Ugd. m., Sp. st.; n=52.

$\Delta\nu = 156(2)(e?)$ ; 294(2b)(e); 434(1)(k, e, c); 515(1)(k, e, c); 602(2b)(k, e, c); 672(0)(e); 738(0)(e?); 806(2)(k, e); 845(4)(k, e, c); 898(2)(k, e); 960(3)(k, e); 1025(1)(k, e); 1064(2)(k, e); 1084(2)(k, e); 1118(1)(k, e); 1258(0)(k, e); 1300(4)(k, e); 1385(0)(k, e?); 1440(3)(k, e); 1458(5)(k, e); 1733 $\pm$ 6(4b)(e); 2876(7)(k, e); 2908(10)(g, k, e); 2940(10)(g, k, i, e); 2970(8)(g, k, e).

HIGH fand nur die Linien 281, 1288, 1450, 1737, 2917.

4. *Aminoessigsäure-isopropylester*  $H_2N \cdot H_2C \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$ . Darstellung aus der Säure analog zu Nr. 1; zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.<sub>15</sub> 58<sup>0</sup>--58<sup>2</sup><sup>0</sup> (Lit. Sdp.<sup>?)</sup>. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 1919, m. F., Sp. 0<sup>0</sup>06, t=14; Pl.-Nr. 1920, o. F., Sp. 0<sup>0</sup>04, t=20; Ugd. m., Sp. st.; n=51.

$\Delta\nu = 168(1)(e?)$ ; 301(3)(e, c); 316(3)(e, c); 407(1)(e); 437(5)(k, e, c); 485(2)(k, e); 585(2)(e, c); 707(0)(e?); 821(5)(k, e, c); 897(3)(k, e); 940(4)(k, e); 1107(5)(k, e); 1146(2)(k, e); 1178(1)(k, e); 1338(4b)(k, e); 1425(3)(k, e); 1457(6)(k, e); 1730 $\pm$ 9(4b)(e); 2917(8)(g, k, e); 2943(9)(g, k, e); 2984(10)(g, p, o, k, e); 3327(4b)(g, k, e); 3386(2)(g, p, k).

5. *Oxyessigsäure-isopropylester*  $HO \cdot H_2C \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$ . Herstellung aus der Säure und Isopropylalkohol durch mehrtägiges Erhitzen auf 100<sup>0</sup> bei Gegenwart von entwässertem  $CuSO_4$ ; Entfernen der unveränderten Säure mit festem Natriumbicarbonat. Einmalige Dest. bei vermindertem, einmal bei gewöhnlichem Druck. Sdp. 162<sup>2</sup>--164<sup>7</sup><sup>0</sup> (Lit. Sdp. 164<sup>0</sup>). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 1960, m. F., Sp. 0<sup>0</sup>04, t=31; Ugd. s.; Pl.-Nr. 1961, o. F., Sp. 0<sup>0</sup>04, t=20; Ugd. s. st., Sp. st.; n=40.

$\Delta\nu = 213(0)(e)$ ; 251(1)(e); 297(2)(e); 326(2)(e); 401(0)(e); 438(4)(k, e, c); 483(0)(e); 720(0)(e); 824(4)(k, e, c); 896(3)(k, e); 937(3)(k, e); 1107(4)(k, e); 1142(3)(k, e); 1176(1)(e); 1221(2)(e); 1344(4b)(k, e); 1382(2)(e); 1452(6b)(k, e); 1650(0)(e?); 1745 $\pm$ 7(3b)(e); 2765(2)(k); 2934(10, dopp.)(g, k, e); 2986(8)(g, p, o, k, e).

6. *Propionsäure-isopropylester*  $H_3C \cdot H_2C \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$ . Darstellung analog zu Nr. 3; die zwischen 100<sup>0</sup> und 130<sup>0</sup> übergehende Fraktion wurde mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt und nach dem Trocknen mit  $Na_2SO_4$  noch zweimal destilliert. Sdp.<sub>76</sub> 108<sup>5</sup>--110<sup>1</sup><sup>0</sup> (Lit. Sdp.<sub>749</sub> 103--111<sup>0</sup>). Bisherige Beobachtung: HIGH<sup>6</sup>. Pl.-Nr. 1990, m. F., Sp. 0<sup>0</sup>06, t=14; Pl. Nr. 1991, o. F., Sp. 0<sup>0</sup>04, t=20; Ugd. m., Sp. st.; n=58.

$\Delta\nu = 161(2)(e?)$ ; 315(4)(f,  $\pm e$ ); 407(<sup>1</sup>/<sub>2</sub>)(e); 436(4)(k, e, c); 490(0)(k, e, c); 600(2b)(k, e, c); 826(4)(k, e, c); 872(3)(k, e); 926(4)(k, e); 1008(1)(k, e); 1075(2)(k, e); 1110(3)(k, e); 1143(2)(k, e); 1177(1)(k, e); 1271(1)(k); 1332(2b)(k, e); 1418(1)(k, e); 1454(6b)(k, e); 1727 $\pm$ 6<sup>1</sup>/<sub>2</sub>(3b)(e); 1808(0)(e??); 2729(1)(k); 2875(6)(k, e); 2922(10)(g, k); 2940(10)(g, k, i, e); 2985(10)(g, p, o, k, i, e).

HIGH<sup>6</sup> findet nur 13 Ramanlinien.

7. *Aminoessigsäure-äthylester*  $H_2N \cdot H_2C \cdot CO \cdot OC_2H_5$ . Aus dem Chlorhydrat des Esters (FRAENKEL-LANDAU) durch Alkali in Freiheit gesetzt, mit Aether geschüttelt und der Aetherrückstand zweimal bei vermindertem Druck destilliert. Sdp.<sub>18</sub> 57<sup>6</sup><sup>0</sup> (Lit. Sdp.<sub>18</sub> 56--58<sup>0</sup>). Bisherige Beobachtungen: Keine. Pl.-Nr.

<sup>6</sup> M. E. HIGH, Physic. Rev. 38 (1931) 1837.

1896, m. F., Sp. 0'06,  $t=14$ ; Ugd. s. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 1897, o. F., Sp. 0'04  $t=20$ ; abgebrochen wegen beginnender Polymerisation; Ugd. m., Sp. st.;  $n=37$ .

$\Delta\nu = 366(5)(f, e, c)$ ;  $454(2)(e, c)$ ;  $586(1)(e, c)$ ;  $706(1)(e)$ ;  $860(4)(k, f, e, c)$ ;  $915(1)(k, e)$ ;  $1023(2)(k, e)$ ;  $1110(3)(k, e)$ ;  $1267(1)(e)$ ;  $1298(1/2)(e)$ ;  $1452(4b)(k, e)$ ;  $1731 \pm 8(3b)(e)$ ;  $2876(2b)(k, e)$ ;  $2932(8b)(g, k, i, e)$ ;  $2973(8b)(g, k, e)$ ;  $3328(3b)(g, k, e)$ ;  $3408(2)(g, k, e)$ .

8. *Dimethyl-aminoessigsäure-aethylester*  $(H_3C)_2N \cdot H_2C \cdot CO \cdot OC_2H_5$ . Darstellung aus Chloressigsäure-Aethylester und benzolischer Dimethylamin-Lösung. Zweimalige Destillation bei gewöhnlichem Druck. Sdp.  $150-151'2^\circ$  (Lit. Sdp.  $149-150^\circ$ ). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1914, m. F., Sp. 0'06,  $t=14$ ; Pl.-Nr. 1915, o. F., Sp. 0'04,  $t=20$ ; Ugd. s. bis m., Sp. st.;  $n=44$ .

$\Delta\nu = 331(4)(f, \pm e, c)$ ;  $377(1)(e, c)$ ;  $406(1)(e)$ ;  $478(2)(e, c)$ ;  $584(1)(e, c)$ ;  $608(1)(e, c)$ ;  $732(1/2)(e?)$ ;  $789(1/2)(e?)$ ;  $839(2)(k, e)$ ;  $877(5)(k, e)$ ;  $1032(2b)(k, e)$ ;  $1108(2)(k, e)$ ;  $1156(1)(k, e)$ ;  $1280(2)(k, e)$ ;  $1410(3)(k, e)$ ;  $1447(6b)(k, e)$ ;  $1472(3)(k?)$ ;  $1736 \pm 9(2b)(e)$ ;  $2770(6b)(g, k)$ ;  $2820(4)(g, k)$ ;  $2930(4)(g, k, i, e)$ ;  $2974(10)(g, p, k)$ .

9. *Oxyessigsäure-aethylester*  $HO \cdot H_2C \cdot CO \cdot OC_2H_5$ . Darstellung analog wie Nr. 5. Zweimalige Destillation. Sdp.  $159-161^\circ$  (Lit. Sdp.  $160^\circ$ ). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1934, m. F., Sp. 0'04,  $t=30$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n=22$ .

$\Delta\nu = 172(1/2)(e)$ ;  $367(4)(e, c)$ ;  $460(2)(e, c)$ ;  $505(1/2)(e)$ ;  $574(1)(e)$ ;  $704(1)(e)$ ;  $861(6)(f, e, c)$ ;  $920(3)(e)$ ;  $1019(3)(e)$ ;  $1099(4b)(e)$ ;  $1229(3)(e)$ ;  $1274(2)(e)$ ;  $1306(1)(e)$ ;  $1446(8b)(f, e)$ ;  $1631(0)(e?)$ ;  $1734 \pm 15(1/2)(4b)(e)$ ;  $2933(3)(e)$ ;  $2985(2)(e)$ .

10. *Methoxyessigsäure-aethylester*  $H_3C \cdot O \cdot H_2C \cdot CO \cdot OC_2H_5$  (FRAENKEL-LAN-DAU). Zweimalige Destillation. Sdp.  $132'1-134'5^\circ$  (Lit. Sdp.  $131^\circ$ ). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1936, m. F., Sp. 0'06,  $t=14$ ; Ugd. s.; Pl.-Nr. 1937, o. F., Sp. 0'04,  $t=20$ ; Ugd. st., Sp. st.;  $n=43$ .

$\Delta\nu = 339(2)(e)$ ;  $480(3)(k, e, c)$ ;  $580(1)(e)$ ;  $694(1/2)(e)$ ;  $844(3)(k, e)$ ;  $887(5)(k, e)$ ;  $928(3)(k, e)$ ;  $988(1)(k, e)$ ;  $1018(1)(k, e)$ ;  $1128(1)(k, e)$ ;  $1159(1)(k)$ ;  $1185(1)(k, e)$ ;  $1286(2)(k, e)$ ;  $1384(2)(k)$ ;  $1426(3)(k, e)$ ;  $1454(6b)(k, e)$ ;  $1749 \pm 8(1/2)(4b)(e)$ ;  $2828(8)(g, k, e)$ ;  $2884(6)(k, e)$ ;  $2926(5)(g, k)$ ;  $2954(12)(g, k, i, e)$ ;  $2994(3)(g, k)$ .

11. *Aminoessigsäure-methylester-chlorhydrat*  $HCl \cdot H_2N \cdot H_2C \cdot CO \cdot OCH_3$  in wäßriger Lösung (etwa 50%). Die Säure wurde wie üblich mit  $H_3C \cdot OH$  und  $HCl$  verestert und das Chlorhydrat aus Alkohol umkristallisiert. Schmp.  $175-176^\circ$  (Lit.  $175^\circ$ ,  $175-176^\circ$ ). Für die erste Aufnahme wurde die Lösung. (Leitfähigkeitswasser) nur durch Blaubandfilter filtriert; für die zweite Aufnahme wurde die Lösung vor der Filtration mit gereinigter Tierkohle bei  $70^\circ$  behandelt. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1974, m. F.,  $t=14$ ; Ugd. st., Sp. m.; Pl.-Nr. 1979, m. F.,  $t=14$ ; Ugd. s., Sp. m.;  $n=16$ . Das Ergebnis ist wenig befriedigend.

$\Delta\nu = 159(2)(e)$ ;  $451(2)(e, c)$ ;  $585(0)(e)$ ;  $880(3)(f, e)$ ;  $962(0)(e)$ ;  $1047(1)(e)$ ;  $1095(1)(e)$ ;  $1192(0)(e)$ ;  $1323(0)(e)$ ;  $1443(1b)(e)$ ;  $1751(1)(e)$ ;  $2966(1)(e)$ ;  $3418(3)(e, Hg?)$ .

12. *Dimethyl-aminoessigsäure-methylester*  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ . Aus chloressigsäurem Methyl und Dimethylamin wurde das Chlorhydrat des Esters dargestellt und aus diesem der Ester mittels  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Freiheit gesetzt. Einmalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp. 135—136° (Lit. Sdp. 135°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1902, m. F.,  $t=14$ ; Pl.-Nr. 1903, m. F.,  $t=26$ ; Ugd. s. s., Sp. m.;  $n=22$ .

$\Delta v = 166$  (1) ( $e?$ ); 294 (0) ( $e$ ); 349 (3) ( $e, c$ ); 430 (0) ( $e$ ); 477 (2) ( $e, c$ ); 600 ( $1/2$ ) ( $e, c$ ); 725 (0) ( $e$ ); 830 (2) ( $e$ ); 880 (3  $b$ ) ( $e$ ); 982 (1) ( $e$ ); 1040 (1) ( $e$ ); 1154 (2) ( $e$ ); 1171 (2) ( $e$ ); 1265 (1) ( $e$ ); 1410 (2) ( $e$ ); 1447 (4  $b$ ) ( $e$ );  $1745 \pm 7.5$  (2 $b$ ) ( $e$ ); 2951 (2) ( $e$ ).

13. *Oxyessigsäure-methylester*  $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ . Darstellung aus glykolsäurem Na, Chloressigsäure-Methylester und absol. Methanol im geschlossenen Rohr bei 160°. Zweimalige Destillation des Reaktionsproduktes. Sdp. 148.9—151.4° (Lit. Sdp. 151.2°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1972, m. F., Sp. 0.06,  $t=17$ ; Pl.-Nr. 1973, o. F., Sp. 0.04,  $t=20$ ; Ugd. m. bis st., Sp. st.;  $n=37$ .

$\Delta v = 351$  (3) ( $e$ ); 376 (1) ( $e$ ); 452 (10) ( $k, i, \pm e, c$ ); 577 (2) ( $i, e$ ); 700 (2) ( $e$ ); 845 (4) ( $k, f, e$ ); 888 (10) ( $k, e$ ); 981 (3) ( $k, e$ ); 1090 (3) ( $k, e$ ); 1232 (3) ( $k, e$ ); 1341 (1) ( $e$ ); 1435 (5  $b$ ) ( $k, e$ ); 1461 (4  $b$ ) ( $k, e$ );  $1741 \pm 7.5$  (5  $b$ ) ( $e$ ); 2841 (6) ( $k, i$ ); 2918 (8) ( $g, k, e$ ); 2958 (10) ( $g, p, k, i, e$ ).

14. *Methoxy-essigsäure-methylester*  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ . Darstellung aus Na-Methylat (Verwendung von Na, das sorgfältig von Petroleum befreit wurde!) und Chloressigsäuremethylester. Das Reaktionsprodukt wird isoliert und zweimal bei gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp. 129.7—131.1° (Lit. Sdp. 129.8—130.4°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1984, m. F., Sp. 0.06,  $t=14$ ; Pl.-Nr. 1985, o. F., Sp. 0.04,  $t=20$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n=43$ .

$\Delta v = 334$  (1) ( $e$ ); 383 (3  $b$ ) ( $e, c, +b$ ); 430 ( $1/2$ ) ( $e$ ); 475 (2) ( $k, e, c$ ); 570 (1) ( $e$ ); 698 (1) ( $e$ ); 842 (2) ( $k, e$ ); 886 (5) ( $k, e$ ); 927 (3) ( $k, e$ ); 987 (2) ( $k, e$ ); 1021 (2) ( $k, e$ ); 1128 (1) ( $k, e$ ); 1179 (2) ( $k, e$ ); 1289 (2) ( $k, e$ ); 1434 (4) ( $k, e$ ); 1463 (5  $b$ ) ( $k, e$ );  $1747 \pm 8$  (3  $b$ ) ( $e$ ); 2833 (5) ( $q, o, k, e$ ); 2917 (2) ( $e??$ ); 2951 (8) ( $g, k, i, e$ ); 2996 (4) ( $g, k, e$ ).

15. *Aminoessigsäure*  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ .

a) *An wässriger Lösung* (ca. 23%) wurden neun Aufnahmen gemacht und alles Mögliche versucht, die Qualität der Spektren durch Verbesserung der Vorbehandlung der Substanz untergrundfrei zu machen. Der Erfolg war gering. Es wurde mit Präparaten von FRAENKEL-LANDAU und von KAHLBAUM gearbeitet; letztere erwiesen sich als etwas geeigneter. In allen Fällen wurde das käufliche Präparat in Leitfähigkeitswasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt, welche Prozedur meist mehrfach wiederholt wurde. Für die Aufnahmen Nr. 1664/65 wurde die Lösung (wieder selbstverständlich Leitfähigkeitswasser) ultrafiltriert. Für die Aufnahme 1879 wurde das wie oben gereinigte Glykokoll überdies im Hochvakuum sublimiert, die Lösung ultrafiltriert. Für die Aufnahme 1883 wurde der so dargestellten Lösung nach dem Vorschlag von WRIGHT-LEE<sup>1</sup> KJ zugesetzt. Für die Aufnahme 1916 wurde das Glykokoll noch über sein Silbersalz gereinigt in der Hoffnung, auf diesem Wege die Fluoreszenten Beimengungen zu entfernen; die Lösung wurde mit Tierkohle behandelt und durch Blaubandfilter filtriert. Für die Aufnahme Nr. 1923/1924 wurde der gleiche Vorgang eingehalten, die Lösung aber ultrafiltriert. Für die Aufnahme 1968 wurde das gereinigte

Glykokoll in Leitfähigkeitswasser gelöst und die Lösung mit Tierkohle bei 65° 10 Minuten lang behandelt; nach dem Abkühlen wurde zweimal durch das gleiche Filter filtriert, beim zweitenmal direkt in das Ramanrohr. Für die Aufnahme 1978 wurde gleichartig vorgegangen, die Tierkohle vor ihrer Verwendung durch Auskochen mit Lauge, Säure und Wasser gereinigt.

Eine wesentliche Verbesserung in der Qualität der Spektren wurde jedoch nicht erreicht. Die Expositionszeiten lagen je nach der verwendeten Spaltbreite (0'04 bis 0'06) zwischen 24 und 65 Stunden. Es wurde nur m. F. exponiert. Das aus den neun Aufnahmen abgeleitete Ergebnis ist im Folgenden so dargestellt, daß die der Frequenz und ihrer Intensität beigesetzte römische Ziffer angibt, auf wieviel dieser 9 Platten die betreffende Linie gefunden wurde.

$\Delta\nu = 163$  (3?) (IX); 236 (0) (VI); 498 (1) (IX); 587 (1) (VIII); 709 ( $\frac{1}{2}$ ) (VI); 800 (0) (V); 891 (2) (IX); 1029 (2) (IX); 1099 (3) (IX); 1210 (0?) (IV); 1348 (3) (VII); 1407 (3b) (VIII); 1612 ( $\frac{1}{2}$ ) (IV); 1636 ( $\frac{1}{2}$ ) (II); 2972 (00) (III).

Der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren ist im Text durchgeführt.

b) *An Kristallpulver* wurde mit einer im hiesigen Institut von Herrn CONRAD-BILLROTH ausgearbeiteten neuen Methode beobachtet, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden wird. Bei ihr wird das Spektrum des von der *Oberfläche* des Pulvers gestreuten Lichtes aufgenommen. Das einermal wurde 20 Stunden, das andere Mal — nach Verbesserung der Lichtausbeute — 10 Stunden exponiert. Da die Anordnung noch provisorisch war und mit kleiner Dispersion gearbeitet wurde, sind die Frequenzangaben nicht so genau wie sonst. Es ergab sich:

$\Delta\nu = 870$  (4); 1020 (2); 1130 (2); 1320 (7); 1400 (4); 1440 (2); 1510 (1); 1570 (1); 1650 ( $\frac{1}{2}$ ); 2960 (3).

16. *Dimethylaminoessigsäure*  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  in wäßriger Lösung. Darstellung aus Chloressigsäure und wäßriger Dimethylamin-Lösung über das Chlorhydrat; die mittels Silbercarbonat gewonnene freie Säure wird mit absol. Alkohol in der Kälte behandelt, die Lösung vom ungelösten Glykokoll abfiltriert und der Rückstand zweimal sublimiert (0'01 mm Hg, 140—150° Luftbadtemperatur). Schmp. 177—182° (Lit. 157—160°). 2'98 g werden in 3 cm<sup>3</sup> Leitfähigkeitswasser gelöst, 10 Minuten bei 75° mit gereinigter Tierkohle geschüttelt und durch Blaubandfilter filtriert. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1917 und und 2025, beide m. F., t=21; Ugd. m., Sp. m.; n=20.

$\Delta\nu = 167$  (1) (e<sup>?</sup>); 355 (3) (e, c); 460 (2) (e, c); 506 (1) (e, c); 587 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 859 (5) (f, e); 915 (3) (e); 989 (2) (e); 1010 (2) (e); 1138 (0) (e); 1176 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 1229 ( $\frac{1}{2}$ ) (e); 1279 (1) (e); 1313 (2) (e); 1397 (3b) (e); 1455 (3b) (e); 1649 (1) (e<sup>?</sup>); 2968 (3) (e).

17. *Oxyessigsäure*  $\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  (FRÄNKEL-LANDAU). Zweimaliges Umkristallisieren aus gereinigtem Essigester. Schmp. 78'5° (Lit. Schmp. 79°). Bisherige Beobachtung: PEYCHÈS<sup>3</sup> in wäßriger Lösung.

a) geschmolzen ( $\vartheta = 90^\circ$ ). Pl.-Nr. 1956, m. F., Sp. 0'06, t=14; Pl.-Nr. 1958, m. F., Sp. 0'04, t=30; n=15. Bei der folgenden Aufnahme wurde die geschmolzene Substanz sorgfältig vor Luftfeuchtigkeit geschützt. Pl.-Nr. 1986, m. F., Sp. 0'06, t=14; Ugd. s. st., Sp. st.; n=17.

Die Ergebnisse sind verschieden.

Pl.-Nr. 1956/1958:  $\Delta v=170$  (2); 371 (00); 497 (1); 586 (0); 707 (1); — 878 (4);  
 Pl.-Nr. 1980:  $\Delta v=150$  (2); 379 (0); 494 (1); 547 ( $1/2$ ); 673 (0); 841 ( $1/2$ ); 880 (5);  
 — 1020 (1); 1122 (2); 1218 (2); 1371 (2); 1432 (3);  
 895 (2); 1026 (1); 1103 (2b); 1229 (3b); — 1434 (4);  
 1531 (1); 1663 (2); 1751  $\pm$  7 (2); — 2949 (0);  
 1507 (1); 1723 (2); 1763  $\pm$  7 (2); 2916 (0); 2964 (1).

b) in wäßriger Lösung: 3g der Substanz werden in 1'5 cm<sup>3</sup> Leitfähigkeitswasser gelöst und nach Behandlung mit aktiver Kohle durch dichtes Filter filtriert. Pl.-Nr. 2000, m. F., Sp. 0'06, t=14; Pl.-Nr. 2004, o. F., Sp. 0'04, t=20, Ugd. bei Aufnahme o. F., s. st.; n=25.

$\Delta v=497$  (2b) (k, e); 565 (0) (e); 668 (1) (k, e); 683 (00) (e); 883 (5) (k, e); 1090 (1) (k, e); 1228 (3b) (k, e); 1371 (3) (k); 1433 (4b) (k, e); 1717  $\pm$  8 $1/2$  (3b) (e); 2921 (3) (q, o, e); 2956 (3) (q, e).

18. *Methoxyessigsäure* H<sub>3</sub>CO·H<sub>3</sub>C·CO·OH. Herstellung durch Verseifen des Äthylesters mit NaOH; wie üblich isoliert und zweimal destilliert, Sdp. 202—203'6° (Lit. Sdp. 203—204°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl.-Nr. 1976, m. F., Sp. 0'06, t=14, Ugd. s.; Pl.-Nr. 1977, o. F., Sp. 0'04, t=20, wegen überstarken Untergrundes in Blau unbrauchbar. n=29.

$\Delta v=158$  (2?) (e); 386 (3b) (e, e); 500 (1) (e); 565 ( $1/2$ ) (k, e); 659 (2) (k, e); 871 (4) (k, e); 925 (3) (e); 982 (2) (e); 1027 ( $1/2$ ) (e); 1108 (1b) (k, e); 1237 (0) (e); 1285 (2) (k, e); 1353 ( $1/2$ ) (e); 1420 (4) (e); 1450 (5) (k, e); 1666 (0) (e); 1741  $\pm$  7 (3b) (e); 2828 (3) (q, e); 2936 (3b) (q, p, e).

19. *Propionsäure* H<sub>3</sub>C·H<sub>3</sub>C·CO·OH in wäßriger Lösung. Die käufliche Säure wird zweimal destilliert und in Leitfähigkeitswasser gelöst, Sdp. 140'4—141'4° (Lit. Sdp. 141°). Die Aufnahmen Pl.-Nr. 2016, m. F., t=14 für 5 g Säure in 1 cm<sup>3</sup> Wasser und Pl.-Nr. 2017, m. F., t=20 für 5 g in 2 cm<sup>3</sup> werden mit den seinerzeit an der wasserfreien Säure gewonnenen Aufnahmen Nr. 802, m. F. und 803, o. F. verglichen:

802/803 wasserfrei:  $\Delta v=291$  (00b); 472 ( $1/2$ b); 594 (1b); 844 (7); 991 (1); 1076 (3);  
 2016 gelöst { : 280 (0); 495 (2b); 594 (2b); 841 (5); 1002 (3); 1075 (3);  
 2017 gelöst { : 271 (0); 495 (1); 601 (0); 842 (4b); 992 (1); 1072 (2);  
 1253 (1); 1418 (4b); 1460 (4b); 1651  $\pm$  12 (3b); —  
 1261 (1); 1421 (3); 1458 (4); 1649 (0); 1675 (0);  
 — 1412 (2); 1455 (3); 1660 (0); 1684 (0);  
 — 2756 (2sb); 2888 (4b); 2921 (6); 2944 (12);  
 1725 (2); — — — 2944 (3);  
 1720 (1); — — — 2948 (2);  
 2986 (8b)  
 2989 (1)  
 2991 (1)

20. *Chloressigsäure* ClH<sub>2</sub>C·CO·OH in wäßriger Lösung. Die käufliche Säure wird zweimal destilliert; Sdp. 188'8—189'4° (Lit. Sdp. 185—187°); 5 g werden in 1'5 cm<sup>3</sup> Leitfähigkeitswasser gelöst und die filtrierte Lösung wird auf Pl.-Nr. 2019, m. F., t=30 aufgenommen. Im folgenden wird das Ergebnis mit dem seinerzeit auf Pl.-Nr. 887/888 an der wasserfreien Säure gewonnenen verglichen.

Pl.-Nr. 887/888, wasserfrei:  $\Delta\nu=168$  (2*b*); 232 (3*b*); 414 (6*sb*); 561 ( $\frac{1}{2}$ *b*); 669 (1*sb*);

Pl.-Nr. 2019, gelöst:  $\Delta\nu=157$  (1); 241 ( $\frac{1}{2}$ ); 425 (3*b*); 585 (0<sup>?</sup>); 663 (1);

790 (10*sb*); 901 (3*sb*); 1181 (1); 1405 (3*sb*);

791 (7); 907 (2); 1168 (1); 1401 (3)

1670—1760 ( $\frac{1}{2}$ ); 2957 (3*b*).

1711 (1); 2963 (2).

21. Bromessigsäure  $\text{BrH}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  in wäßriger Lösung. Das käufliche (FRAENKEL-LANDAU) Präparat wird zweimal destilliert. Sdp.  $206.6^\circ$  (Lit. Sdp.  $208^\circ$ ). 6 g werden in  $1\text{ cm}^3$  Leitfähigkeitswasser gelöst und die gefilterte Lösung wird auf Pl.-Nr. 2027, m. F.,  $t=20$  aufgenommen. Das Ergebnis wird im folgenden mit dem von H. C. CHENG<sup>5</sup> an der geschmolzenen Säure erhaltenen verglichen:

geschmolzen:  $\Delta\nu=165$  (3); 370 (2*b*); 540 (4*b*); 632 (3*b*); 722 (4*b*); 760 (0);

Pl.-Nr. 2027, gelöst:  $\Delta\nu=190$  (1); 384 (3*b*); 540 (5*b*); 636 (3*b*); 721 (4); 761 ( $\frac{1}{2}$ );

901 (2*b*); 1039 (00); 1109 (0); 1154 (0); 1211 ( $\frac{1}{2}$ ); 1278 (0);

898 (3*b*); 1043 (00); 1111 (0); 1146 (0); 1218 ( $\frac{1}{4}$ ); —

1392 (1*b*); 1428 (00); 1676 (0); 1714 (00); 2974 ( $\frac{1}{2}$ *b*);

1396 (2*b*); — — 1715 (2*b*); 2963 (1).