

Studien zum Ramaneffekt

LXVI. Stickstoffkörper III

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ

korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

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

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 23. 2. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 25. 2. 1937)

Wir berichten über die Ramanspektren der folgenden Substanzen: Mono- und Tetramethyl-harnstoff, N-Methyl- und N-Dimethyl-acetamid, N-Methyl- und N-Dimethyl-carbaminsäure-äthylester, β -Amino-äthyliden-aceton, N-Methyl- und N-Dimethyl-amino-äthyliden-aceton. Wegen Aufnahmsschwierigkeiten (Lichtempfindlichkeit, Färbung, Fluoreszenz) sind die Ergebnisse für Methylharnstoff, Methylacetamid, Dimethyl-amino-äthyliden-aceton wenig befriedigend. Zahlenergebnisse im Anhang.

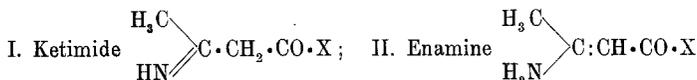
Diskussion der Ergebnisse.

An Hand von Figur 1, in der passende Beispiele des nun vorliegenden Beobachtungsmateriales zusammengestellt sind, soll die Diskussion geführt werden.

A. Die Ketimid-Enamin-Tautomerie des β -Amino-crotonsäure-esters (Nr. 7) haben wir schon an anderer Stelle¹ diskutiert, ohne jedoch zu einem endgültigen Schluß kommen zu können. Wir hatten gehofft, durch Bearbeitung eines ähnlichen Falles, des β -Amino-äthyliden-acetons (Nr. 3), weitere Anhaltspunkte für die Deutung der Spektren zu erhalten. Leider ist die Qualität der erhaltenen Streuspektren hier nicht so einwandfrei wie bei den Estern.

Zur Diskussion stehen zunächst die Formen:

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **67** (1934) 976.



mit X=R (Keton) und X=OR (Ester). Erstere Form hat eine C:N- und eine ungestörte, durch eine Methylengruppe vom Ein-

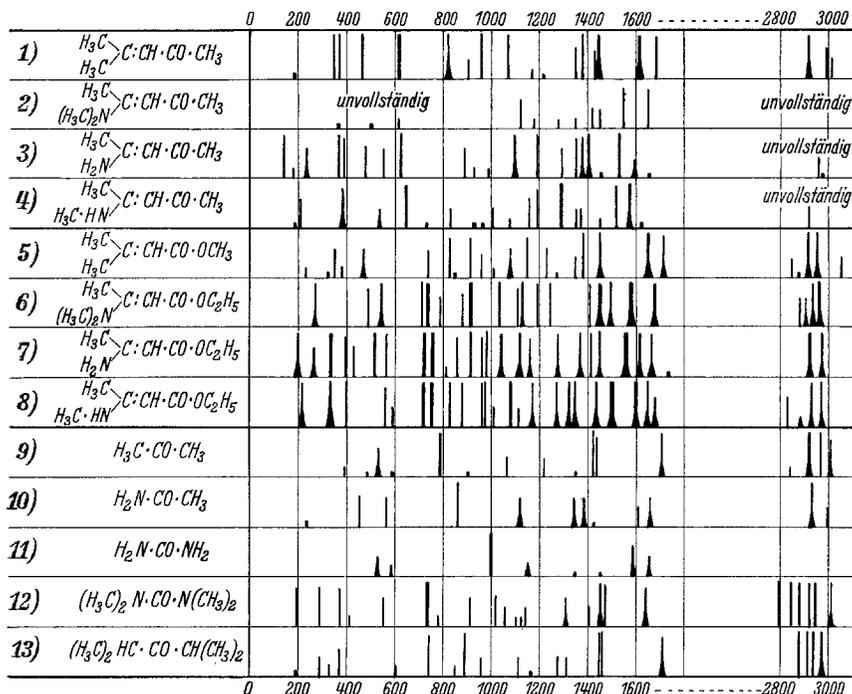


Fig. 1. Beispiele für die spektralen Veränderungen bei Einführung der Aminogruppe in das Molekül.

1. Mesityloxyd; 2. N-Dimethyl-amino-äthyliden-aceton; 3. dasselbe, nicht methyliert; 4. dasselbe, mono-methyliert; 5. Dimethyl-acrylsäure-methylester; 6. N-Dimethyl-amino-crotonsäure-äthylester; 7. dasselbe nicht methyliert; 8. dasselbe monomethyliert; 9. Aceton; 10. Acetamid; 11. Harnstoff; 12. Tetramethyl-harnstoff; 13. Di-isopropyl-keton. Alle Beobachtungen stammen aus unserem Laboratorium. THATTE-JOGLEKAR² haben später Messungen an Harnstoff, Formamid, Acetamid, Benzamid mitgeteilt, die jedoch keine Verbesserung bedeuten, vielmehr unvollständig und stellenweise unrichtig sind; sie wurden nicht berücksichtigt.

fluß des Molekülrestes geschützte C:O-Gruppe; der Normalwert³ der zugehörigen C:O-Frequenz sollte für Ketone bei ungefähr 1710, für Ester bei 1734 liegen. Die in den Molekülen 1 bis 8

² V. N. THATTE u. M. S. JOGLEKAR, Phil. Mag. **19** (1935) 1116.

³ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. B **27** (1934) 176.

beobachteten Frequenzen im Gebiet der Doppelbindung sind im folgenden zusammengestellt.

1. Mesityloxyd	1619 (15)		1685 (5)	
2. N-Dimethyl-amino-äthyliden-aceton	1548 (4)		1648 (4)	
3. Amino-äthyliden-aceton	1527 (10)	1595 (2)	1661 (00)	
4. N-Methyl-amino-äthyliden-aceton	1517 (6)	1568 (8)	1618 (0)	
5. Dimethyl-acrylsaures Methyl	1653 (12)		1715 (5)	
6. N-Dimethyl- β -amino-crotonsaures Äthyl	1495 (6)	1575 (20)		1678 (15)
7. β -Amino-crotonsaures Äthyl		1560 (20)	1615 (12)	1663 (6) 1734 (0)
8. N-Methyl-amino-crotonsaures Äthyl	1504 (17)	1601 (17)	1648 (6)	1682 (3)

Mit Ausnahme von Nr. 7, wo sich eine ganz schwache Linie bei 1734 vorfindet, treten keine Linien auf, die die oben angegebenen Normalfrequenzen der CO-Bindung aufweisen. Man könnte also geneigt sein, die Ketimidform I von vornherein auszuschließen. Andererseits aber sind die Spektren von Nr. 3 und Nr. 7 so beschaffen, daß sie sich mit der Annahme nur einer einzigen, etwa der Enaminform II, nicht vereinbaren lassen. Man betrachte insbesondere (Spektrum 2 ist zu diesem Vergleich nicht vollständig genug) den Übergang von Nr. 6 nach Nr. 7: Trotzdem die Zahl der Atome um 6, die der Gruppen um zwei *abnimmt*, nimmt die Zahl der Frequenzen im Gebiet unter 1800 von 18 auf 24 *zu*; dabei handelt es sich in beiden Fällen um voll ausgebildete, gesicherte Streuspektren.

Ebenso wie die Zahl der Streulinien spricht die Lage der Doppelbindungslinien für die Existenz einer zweiten Molekülform. Wird die Enaminform durch Dimethylierung der NH_2 -Gruppe fixiert, dann lehrt Fig. 1 und obige Zahlenzusammenstellung, daß die C:C *und* die C:O-Frequenz beim Übergang von 1 nach 2 bzw. von 5 nach 6 erniedrigt wird; die Erniedrigung beträgt für erstere 71 bzw. 78, für letztere 37 bzw. 37 in Keton bzw. Ester. Nun ist es von anderen Erfahrungen her bekannt, daß die HC:CH-Gruppe einen konstitutiven Einfluß viel weniger abschirmt als eine CH_2 - oder gar CH_2-CH_2 -Gruppe. Es ist also verständlich, daß durch die Einführung des N-Atoms eine Erniedrigung der

CO-Frequenz bewirkt wird, obwohl N und CO hier nicht benachbart sind; immerhin ist es überraschend, daß die Erniedrigung von gleicher Größenordnung ist wie etwa beim Übergang von Nr. 9 nach 10 bzw. von Nr. 13 nach Nr. 12 der Fig. 1. Aber sicher ist es abwegig nun beim Übergang zu den Molekülen Nr. 3 und Nr. 7 anzunehmen, daß die Frequenzen 1595 und 1615 zur Carbonylgruppe der Enaminform gehören; denn da müßte die Entmethylierung der Aminogruppe eine weitere Frequenzerniedrigung um $1648 - 1595 = 53 \text{ cm}^{-1}$ im Keton und um $1678 - 1615 = 63 \text{ cm}^{-1}$ im Ester bewirkt haben.

Man ist also genötigt, eine der beiden in Nr. 3 bei 1527 und 1595, in Nr. 7 bei 1560 und 1615 gelegenen Linien als nicht zur Enaminform gehörig anzusehen. Man wird sich wohl für die Linien 1595 (2) und 1615 (12) entscheiden; erstens wegen ihrer geringeren Intensität, zweitens weil insbesondere der Übergang 2 nach 3 dies nahelegt; und drittens, weil auch in Formamid, Acetamid und Harnstoff (vgl. Nr. 10 und 11), Propionamid Linien im Frequenzgebiet um 1600 auftreten, bei Dimethylierung der Aminogruppe verschwinden⁴ und als zur C:N-Bindung einer Iso- oder ψ -Form HN:C(OH)·R gehörig gedeutet werden können. Man beachte in diesem Zusammenhang den großen Unterschied der Spektren 9 und 11 und die große Ähnlichkeit der Spektren 12 und 13.

Es ergibt sich somit folgende Zuordnung:

In	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{X} \\ \diagup \\ \text{HN} \end{array}$	In	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{X} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$
	C:N		C:C
	C:O		C:O
Keton, X = CH ₃ :	1595 (2)	?	1527 (10b) 1661 (00)
Ester, X = OR:	1615 (12) 1734 (0).		1560 (20b) 1663 (6b)

Man sieht, daß die der Carbonylgruppe zugeordneten Linien mit einer Ausnahme unerwartet schwach sind. Dies ist ganz die gleiche Unstimmigkeit, auf die wir⁵ bei der Deutung der Spektren der enolisierungsfähigen Moleküle von Acetylaceton und Monomethyl-acetyl-aceton gestoßen sind. Wir haben schon damals darauf verwiesen, daß vielleicht die von HANTZSCH und SIDGWICK auf Grund gewisser Anomalien der Enole vorgeschlagene Ringform (engl. „chelated compound“, „Scheeren“-Verbindung), die in

⁴ Im dimethylierten Acetamid ist jedoch diesbezüglich eine Störung unbekanntem Ursprunges vorhanden.

⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1465.

den letzten Jahren sehr häufig in der Literatur erörtert wird, aus der Schwierigkeit heraushelfen könnte. In unserem Falle wären *beide* in Betracht kommenden Formen befähigt, eine Scheerenbindung einzugehen:



Bei Dimethylierung der Aminogruppe entfällt diese Möglichkeit für beide Formen, bei Monomethylierung entfällt nur Form I. Allerdings ist die *Zusatz-Annahme* nötig, daß diesen Konfigurationen keine oder eine nur sehr schwache C:O-Frequenz zukommt. Mit der Ausbildung solcher Ringformen erklären auch ERRERA-MOLLET⁶ und FREYMAN-FREYMAN⁷ das Fehlen der OH-Bande im Absorptionsspektrum des enolisierten Acetylacetons und Acetessigesters:



Aber selbst wenn mit der Existenz von Scheerenverbindungen gerechnet werden darf, kommen wir beim Versuch, die Spektren Nr. 4 und 8 zu deuten, zu Widersprüchen, die wir bisher nicht aufklären konnten. Im Monomethyl-amino-äthyliden-aceton Nr. 4 ist die vermutlich zur C:N-Bindung gehörige Linie 1568 (8) merklich stärker als die C:C-Frequenz 1517 (6); es müßte also die Ketimidform I relativ gegen die Verhältnisse im Molekül Nr. 3 an Häufigkeit zugenommen haben; da die Möglichkeit zur Bildung der Ringform Ia jetzt entfällt, müßte eine „normale“ CO-Frequenz um 1710 auftreten, was nicht zutrifft.

Ebenso unverständlich sind uns die Verhältnisse im Spektrum Nr. 8. Daß gegenüber Nr. 7 Veränderungen im Molekül eingetreten sind, die nicht nur durch den Zuwachs einer Methylgruppe erklärbar sind, erkennt man am ganzen Spektrum; es verschwinden kräftige Linien und statt ihrer treten neue auf. Insbesondere fehlt in der sonst einwandfreien Aufnahme die NH-Frequenz. Man wird also die Form II ausschließen und sich auf I und IIa beschränken müssen. Ferner hat auch hier die C:N-

⁶ J. ERRERA u. POL. MOLLET, J. de phys. et le Ra. 6 (1935) 281.

⁷ M. FREYMAN u. R. FREYMAN, J. de phys. et le Ra. 7 (1936) 506.

Frequenz 1601 (17) an Intensität gewonnen. Es müßten also viel Moleküle in Form I vorliegen; wohin gehören aber nun die restlichen Frequenzen 1648 (6) und 1682 (3), die weder zur Form I noch zu IIa passen?

Wir kommen somit trotz Erweiterung der Erfahrungsgrundlagen zu demselben Ergebnis wie früher: Aus dem Verhalten der Spektren beim Übergang von den Molekülen Nr. 1 bis 4 bzw. Nr. 5 bis 8 glauben wir mit Sicherheit den Schluß ziehen zu können, daß Amino-äthyliden-aceton und β -Amino-croton-ester *in mehr als nur einer Molekülform*⁸ vorkommen müssen. Beim Versuch, bestimmte Formen zur Erklärung des spektralen Befundes heranzuziehen, stoßen wir auf Widersprüche, deren Lösung uns bisher nicht gelungen ist.

B. Zahlenergebnisse.

a) Ist das N-Atom Substituent der Carbonylgruppe in der Konfiguration $N \cdot CO \cdot Y$, dann wird die C:O-Frequenz erniedrigt um Beträge, die sich je nach dem Substituenten Y innerhalb der Grenzen 7 bis 63 cm^{-1} bewegen, wenn jeweils auf die CO-Frequenz in $R \cdot CO \cdot Y$ als Normalwert bezogen wird (vgl. auch KOHLRAUSCH-PONGRATZ³):

b) Ist das N-Atom Substituent der Äthylengruppe in der Konfiguration

$$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C:CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{X} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array}$$

dann wird in den bisher bekannten Beispielen Nr. 2 und 6 bzw. 3 und 7 der Fig. 1 die C:C-Frequenz relativ gegen ihren Wert in der Konfiguration $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C:CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{X}$ erniedrigt um die Beträge 71 und 78 bzw. 89 und 93 cm^{-1} .

c) Wird in der Konfiguration $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$ die Methingruppe CH durch N ersetzt, dann tritt eine typische Veränderung (Erniedrigung) der CH-Valenzfrequenzen ein. (Vgl. dazu Beispiel 12

⁸ Herr Geheimrat v. AUWERS hat [Liebigs Ann. Chem. 527 (1937) 295] uns einen kleinen Vorwurf daraus gemacht, daß wir¹ schrieben, es sei aus dem spektrochemischen Verhalten des Körpers „der bestimmte Schluß“ gezogen worden, daß die Enamin-Form allein vorhanden sei; während die Spektrochemie niemals darüber Aufschluß geben könne, ob eine Substanz vollkommen einheitlich sei. Nachdem wir sehen, daß unsere Ausdrucksweise Anstoß erregt hat, geben wir natürlich zu, daß sie schlecht war. Wir hielten es für selbstverständlich, daß eine experimentell gewonnene ausschließende Aussage: „Ein Ding oder eine Erscheinung ist *nicht* vorhanden“, *grundsätzlich* nur innerhalb der Empfindlichkeitsgrenzen der Methodik gemeint sein kann.

und 13 der Fig. 1, sowie KOHLRAUSCH⁹ und KAHOVEC-KOHLRAUSCH¹⁰). Zahlenmäßig ergibt sich:

(H₃C)₂N nicht benachbart mit CO:

(H ₃ C) ₂ N·H	2776 (10)	2816 (6)	2890 (3)	2921 (8)	2964 (8)
(H ₃ C) ₂ N·CH ₃	2765 (10)	2815 (5)		2945 (5)	2970 (4)
(H ₃ C) ₂ N·NH ₂	2762 (8)	2812 (4)	2851 (1)	2947 (10)	2983 (3)
(H ₃ C) ₂ N·H ₂ C·CO·OR . .	2770 (6)	2820 (4)		2930 (4)	2974 (10)

(H₃C)₂N benachbart mit CO:

(H ₃ C) ₂ N·CO·OR . . .	2791 (1)	2871 (4)	2900 (2)	2932 (6)	2976 (4)
(H ₃ C) ₂ N·CO·R . . .	2815 (2)	2866 (1)		2936 (9)	2978 (4) 3026 (4)
(H ₃ C) ₂ N·CO·N(CH ₃) ₂ .	2795 (8)	2844 (7)	2879 (10)	2922 (9)	2945 (10) — 3010 (7)
(H ₃ C) ₂ N·CO·CH:CH·R	2810 (3)	2860 (5)	2913 (12)	2942 (12)	2966 (3) 3023 (8 b)

Bei diesen Zahlenangaben ist zu berücksichtigen, daß in einigen der angeführten Beispiele „normale“ CH-Frequenzen überlagert sind.

Nimmt man zu dem in *a*), *b*), *c*) Gesagten die bekannte Tatsache (vgl. etwa Lit. 7), daß die N·C-Bindung fester ist als die C·C-Bindung, dann kann man in folgender Art zusammenfassen:

Beim Übergang C^a—C^b—X nach N^a—C^b—X nimmt die Valenzfederkraft *a* zu, *b* dagegen ab; wobei letzteres bisher für N·C:O, N·C:C, N·C·H sicher gestellt erscheint.

d) Die NH-Frequenzen der Aminogruppe sind im allgemeinen mit Sicherheit nur zu bestimmen, wenn Aufnahmen o. F. und damit Erregung durch Hg*g* und Hg*k* möglich ist; von Hg*e* erregt fallen die NH-Frequenzen sehr häufig mit Quecksilberlinien (z. B. 19593) zusammen. Für die Konfiguration H₂N·CO liegen folgende brauchbare Beobachtungen vor.

Carbaminsäure-methylester .		3348 (2 <i>b</i>)	
Carbaminsäure-äthylester .		3348 (3 <i>b</i>)	
Formamid		3342 (1 <i>b</i>)	3372 (1 <i>b</i>)
Aminocrotonsäure-ester . .		3340 (5 <i>b</i>)	
Harnstoff	3218 (1 <i>b</i>)	3383 (3 <i>b</i>)	3462 (2 <i>b</i>)

⁹ K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) 145 (1936) 569; Mh. Chem. 68 (1936) 349.

¹⁰ L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II*b*) 145 (1936) 579; Mh. Chem. 68 (1934) 359.

Die ersten vier dieser fünf Beispiele scheinen den Normalfall darzustellen und die Normalwerte für die NH-Frequenzen einer mit einer Doppelbindung benachbarten NH₂-Gruppe zu geben. Es läßt sich nun folgende Übersicht geben:

Valenz-Frequenzen der Aminogruppe NH ₂ :			
In H ₂ N·R		3313 (3)	3367 (1)
H ₂ N·H ₃ C·CO·OR		3328 (4b)	3394 (2)
H ₂ N·CO·R			3346 (2b)
H ₂ N·NH ₂	3181 (10b)	3263 (7b)	3332 (7b)
H ₂ N·CO·NH ₂	3218 (1b)		3383 (3b) 3462 (2b)

Es ist also ein ganz beträchtliches Frequenzintervall von etwa 300 cm^{-1} , innerhalb dessen NH-Frequenzen auftreten. Sogar bei einer und derselben Substanz kann das Intervall groß sein; bei Harnstoff ist es mit 244 cm^{-1} am größten. Vielleicht hängt dies mit der Verschiedenheit der beiden Aminogruppen zusammen, von denen bekanntlich nur eine basische Eigenschaften hat.

Anhang.

1. *Methyl-Harnstoff* H₃C·HN·CO·NH₂ (FRAENKEL-LANDAU). 5 g wurden in 30 cm^3 Leitfähigkeitswasser gelöst und ultrafiltriert. Auf Platte Nr. 1647 wurde eine Aufnahme mit gefiltertem Erregerlicht (m. F.) und der Expositionszeit t=38 Stunden gemacht; auf sehr starkem kontinuierlichen Untergrund (Ugd. s. st.) ergab sich ein schwaches Streuspektrum (Sp. s.) mit n=7 Streulinien.

$\Delta\nu=515$ ($\frac{1}{2}$) (e); 604 (0) (e, c); 910 (4b) (f, e); 1165 (1) (e); 1413 (2) (e); 1595 ($\frac{1}{2}$?) (e).

Dieses Ergebnis ist wenig befriedigend und jedenfalls unvollständig.

2. *Tetramethyl-Harnstoff* (H₃C)₂N·CO·N(CH₃)₂. Herstellung aus N-Dimethyl-Harnstoff-Chlorid (FRAENKEL-LANDAU) in benzolischer Lösung durch Einleiten von trockenem Dimethyl-Amin. Nach Abdestillieren des Benzols in der Kolonne wird einmal bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck destilliert. Sdp. 166°0 bis 167°2 (Lit. 165—167°). Pl.-Nr. 1501, m. F., t=14; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1502, o. F.; Ugd. m., Sp. st.; n=62.

$\Delta\nu=197$ (2) (e, c); 286 (4) ($\pm e$); 373 (4) (f, e, c); 413 (1) (e); 550 (3) (e, c); 735 (10) (k, g, f, e, e); 779 (1) (k, e); 915 (3) (k, f, e); 1021 (3) (k, f, e); 1058 (2) (k, e); 1101 (1) (k, e); 1125 (1) (e); 1142 (2) (k, e); 1313 (3b) (k, f, e); 1406 (2) (k, e); 1455 (8b) (k, e); 1473 (5) (k, e); 1639±9 (4b) (k, e); 2582 (1) (k); 2653 ($\frac{1}{2}$) (k); 2795 (8) (g, k); 2844 (7) (g, k, e); 2879 (10) (k, i, e); 2922 (9) (k, e); 2945 (10b) (g, k, i, e); 3010 (7b) (g, o, k, e).

3. *N-Methyl-Acetamid* H₃C·HN·CO·CH₃. Herstellung durch Einleiten von Methylamin in Essigsäureanhydrid; zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₉ 83°6—84°0; die Substanz bleibt auch bei Zimmertemperatur flüssig.

Sdp.₇₆₀ 201'7—204'7° (Lit. 202—205°). Nach der Bestrahlung m. F. und o. F. ergibt sich bei der nachträglichen Destillation ein tiefer siedender Vorlauf, was vielleicht ein Zeichen teilweiser Zersetzung infolge Bestrahlung sein kann. Pl.-Nr. 1424, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1425, o. F., t=9¹/₂; Ugd. s. bis m., Sp. m. bis st.; n=46.

$\Delta v=438$ (2) (*k, e, c*); 623 (4) (*k, f, e, c*); 660 (1) (*k, e*); 878 (5) (*k, i, g, f, e, c*); 914 (4) (*k, e*); 1001 (4) (*k, e*); 1157 (1) (*k, e*); 1304 (3) (*k, e*); 1370 (1) (*k, e*); 1407 (3) (*k, i, e*); 1429 (3) (*k, e*); 1464 (2) (*k, e*); 1631 (00) (*e*); 1756 (00?) (*e*); 2733 (0) (*k*); 2810 (¹/₂) (*k*); 2935 (8) (*g, k, e*); 2970 (4) (*g, p, k*); 3020 (2) (*g, k*); 3311 (¹/₃) (*g, k*).

4. *N-Dimethyl-Acetamid* (H₃C)₂N·CO·CH₃. Die Substanz wurde zweimal durch Einleiten von trockenem Dimethylamin in Essigsäure-anhydrid hergestellt und nach Reinigung durch je zweimalige Destillation aufgenommen. Sdp. 168'4 bis 169'4° (Lit. 165'5°). Pl.-Nr. 1399, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1398, o. F., t=9; Pl.-Nr. 1409, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1410, o. F., t=9; Ugd. s. bis st., Sp. st.; n=51.

$\Delta v=423$ (2*b*) (*k, i, e, c*); 472 (1) (*k, e*); 595 (3*b*) (*k, e, e*); 736 (6) (*k, i, f, e, c*); 870 (4) (*k, i, f, e, c*); 960 (2) (*k, e*); 1020 (1) (*k, e*); 1190 (1) (*k, e*); 1357 (1) (*k, e*); 1418 (4*b*) (*k, e*); 1453 (4*b*) (*k, e*); 1501 (2) (*k, e*); 1606 (3) (*k, e*); 1640 (2) (*e*); 1717 ± 7¹/₂ (2) (*e*); 2815 (2) (*k*); 2866 (1) (*k*); 2936 (9*b*) (*g, k, i, e*); 2978 (4) (*g, k, i, e*); 3026 (4) (*g, k*).

5. *N-Methyl-carbaminsäure-äthylester* H₃C·HN·CO·OC₂H₅ (FRAENKEL-LAN-DAU). Dreimalige Destillation, davon zweimal im Vakuum. Sdp. 169'8—171'0° (Lit. 170°). Pl.-Nr. 1343, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1344, o. F., t=9¹/₂; Ugd. s. bis m., Sp. m. bis st.; n=54.

$\Delta v=171$ (2) ($\pm e$); 376 (6*b*) (*f, \pm e, e*); 502 (6*b*) (*k, e, c*); 517 (4) (*e, e*); 606 (¹/₂) (*e, c*); 773 (¹/₂) (*f, e, c*); 887 (6) (*k, e, c*); 942 (5*b*) (*k, e*); 1030 (3) (*k, e*); 1102 (3*b*) (*k, e*); 1169 (4*b*) (*k, e*); 1263 (2*b*) (*k, e*); 1300 (1) (*k, e*); 1416 (1) (*e*); 1451 (5*b*) (*k, e*); 1685 ± 7 (2*b*) (*e*); 2806 (4*b*) (*g, k*); 2873 (3*b*) (*p, k, e*); 2897 (6) (*k*); 2934 (8*b*) (*g, o, k, i, e*); 2973 (8*b*) (*g, o, k, i, e*); 3344 (2*b*) (*g, k*).

6. *N-Dimethyl-carbaminsäure-äthylester* (H₃C)₂N·CO·OC₂H₅. Herstellung analog L. SCHREIBNER (J. prakt. Chem. (2) 21, 125) aus der wäßrigen Lösung von Dimethylamin und Chlor-kohlensäure-äthylester. Sdp. 144'4—144'8 (Lit. 139 bis 140°). Pl.-Nr. 1656, m. F., t=14; Pl.-Nr. 1657, o. F., t=9; Ugd. m. bis st., Sp. st.; n=49.

$\Delta v=186$ (1) ($\pm e$); 251 (1) (*e*); 358 (3) ($\pm e, e$); 538 (2) (*k, e, c*); 608 (1) (*e*); 622 (1) (*k, e, c*); 739 (0) (*k, e*); 783 (1) (*k, e, c*); 843 (3) (*k, e, c*); 884 (¹/₂) (*k, e*); 995 (2*b*) (*e*); 1013 (4) (*k, e*); 1270 (1) (*k, e*); 1306 (¹/₂) (*k, e*); 1388 (1) (*k, e*); 1446 (3*b*) (*k, e*); 1493 (¹/₂) (*e*); 1695 ± 6¹/₂ (¹/₂) (*e*); 2791 (1) (*k*); 2871 (4) (*k, e*); 2900 (2) (*g, k*); 2932 (6*b*) (*g, k, e*); 2976 (4*b*) (*g, p, k, e*).

7. β -Amino-Äthyliden-aceton

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$$

Herstellung (COMBES,

C. R. Acad. Sci. Paris 108, 1252) aus Acetyl-aceton und gasförmigen Ammoniak dreimalige Destillation unter vermindertem Druck. Sdp. 213'0—214'8° (Lit. 209°);

