

Studien zum Ramaneffekt

LXXXII. Stickstoffkörper 10 (α -Amino- sowie α -Oxy-propionsäure und Ester)

Von

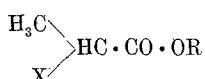
O. BURKARD und L. KAHOVEC

164. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. 1. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 1. 1938)

In der zweiten, die Ramanspektren von Stickstoffkörpern behandelnden Mitteilung¹ wurden die Spektren der Aminoessigsäure bzw. deren Ester verglichen mit den Spektren der Säuren und Säureester vom Typus $X \cdot H_2C \cdot CO \cdot OR$ mit $X = OH, CH_3, Cl, Br, OCH_3, N(CH_3)_2$; es ergab sich aus diesem Vergleich, daß der Ersatz von $X = CH_3$ durch $X = OH$ bzw. NH_2 den spektralen Typus der Ester ganz ungeändert läßt. Daraus sowie aus dem Umstand, daß die inneren Schwingungen der NH_2 -Gruppe in den Aminoessigsäureestern sich völlig analog verhalten wie in den aliphatischen Aminen, wurde geschlossen, daß die NH_2 -Gruppe in den Estern der Aminoessigsäure insoferne eine „normale“ sei, als sie ebenso wie die der gesättigten Alkylamine eine endständige CH_3 -Gruppe ohne wesentlichen Einfluß auf den spektralen Typus ersetzen könne. Dieser auf spektrale Analogien gestützte Schluß, daß es sich bei den Aminoessigsäureestern um Substanzen mit reinem Amincharakter handle, stimmt bekanntlich mit der chemischen Erfahrung überein. Es erschien uns wertvoll, die experimentelle Basis dieser Schlußfolgerung zu erweitern und analoge Versuche an einer zweiten Aminosäure und einigen ihrer Ester durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurden die Ramanspektren α -substituierter Propionsäureester



aufgenommen, und zwar von:

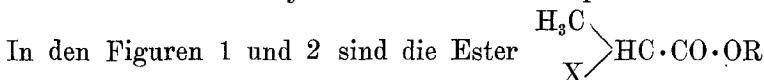
¹ L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 68 (1936) 359 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 145 (1936) 579.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
1. $X=NH_2$ (α -Aminopropionsäure)	mit R=H, CH_3 , C_2H_5 , $CH(CH_3)_2$, C_4H_9				
2. $X=N(CH_3)_2$ (N-Dimethylamino- propionsäure)		R=H, CH_3 , C_2H_5 , —, —			
3. $X=OH$ (α -Oxypropionsäure)	"	R=H, CH_3 , C_2H_5 , $CH(CH_3)_2$, C_4H_9			
4. $X=OCH_3$ (α -Methoxypropionsäure)	"	R=H, CH_3 , C_2H_5 , —, —			
5. $X=Cl$ (α -Chlorpropionsäure)	"	R=H, CH_3 , C_2H_5 , $CH(CH_3)_2$, C_4H_9			
6. $X=Br$ (α -Brompropionsäure)	"	R=H, CH_3 , C_2H_5 , $CH(CH_3)_2$, C_4H_9			

Dazu kommt noch der isobuttersaure *n*-Butylester. Von diesen 27 Substanzen wurden unseres Wissens bisher nur die Ramanspektren für 1*a* und 1*c* (WRIGHT-LEE² bzw. EDSALL³) sowie von 3*a* und 3*c* (PEYCHÉS⁴) angegeben. Der Vergleich mit ihren Ergebnissen erfolgt bezüglich des Alanins 1*a* weiter unten im Text, bezüglich der übrigen Substanzen (Alaninester 1*c*, Milchsäure 3*a*, deren Ester 3*c*) im Anhang, in dem die Herstellung der Substanzen und die zahlenmäßigen Ergebnisse zusammengestellt sind.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Die Ester der α -Oxy- und α -Amino-Propionsäure.



mit gleicher Kette R und variiertem X zusammengestellt; in der jeweils ersten Zeile der 4 Felder dieser Figuren sind wieder (vgl. die analogen Figuren 1 und 2 in der oben zitierten Arbeit über die substituierten Essigsäuren $X \cdot H_2C \cdot CO \cdot OR$) unter der Anschrift $CO \cdot OR$ (R= C_4H_9 , $CH(CH_3)_2$, C_2H_5 , CH_3) jene Linien eingetragen, die man, wie nun eine große Erfahrung bestätigt, als charakteristisch für die betreffende Carboxalkylgruppe ansehen kann. Wieder ergibt sich aus der vergleichenden Betrachtung der Figuren, daß der Ersatz der CH_3 -Gruppe durch die Oxy- oder Aminogruppe den spektralen Typus ungeändert läßt, woraus wieder geschlossen werden kann, daß die Aminogruppe in den Estern sich ebenso verhält wie in den aliphatischen gesättigten Aminen.

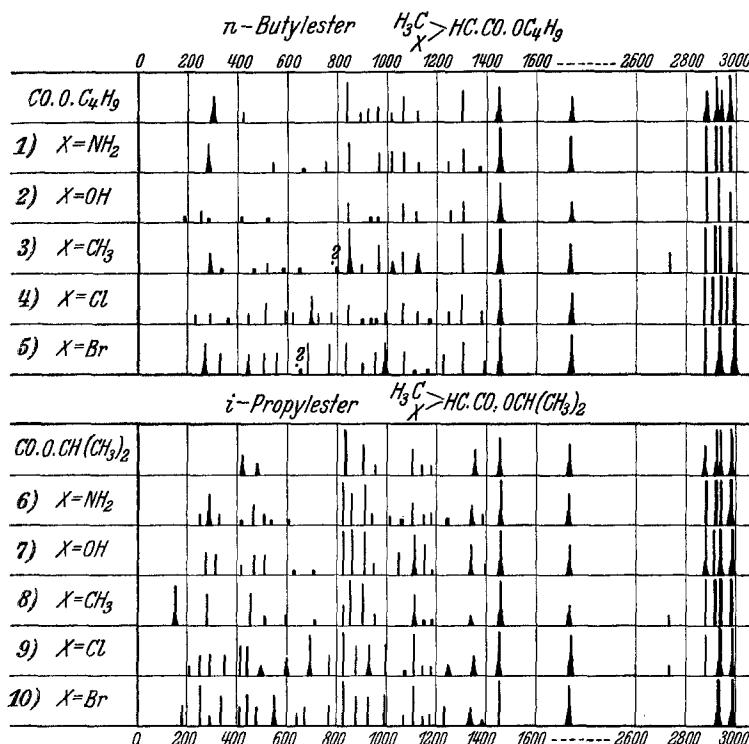
Zur selben Folgerung gelangt man beim nachfolgenden Vergleich der *NH*-Valenzfrequenzen der Aminogruppe in Aminosäureestern und aliphatischen Aminen (Normalwert):

² N. WRIGHT und W. C. LEE, Nature 136 (1935) 300; 139 (1937) 551.

³ J. T. EDSALL, J. chem. Physics 4 (1936) 1.

⁴ J. PEYCHÉS, Bull. Soc. chim. France 2 (1935) 2195.

	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$		$\text{H}_3\text{C} > \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$	
Methylester . . .	—	—	3327 (3 b)	3373 (1)
Äthylester . . .	3328 (3 b)	3408 (4)	3318 (4 b)	3379 (2)
<i>i</i> -Propylester . .	3327 (4 b)	3386 (2)	3315 (3 b)	3375 (1)
<i>n</i> -Butylester . .	3330 (4 b)	3389 (2)	3325 (3)	3384 (2)
Mittelwerte:	3328 (4 b)	3394 (2)	3321 (3 b)	3378 (3/2)
Normalwerte:		3313 (3)	3367 (3/2)	

Fig. 1. *n*-Butyl- und *i*-Propylester α -substituierter Propionsäuren.

Die Werte der *CO*-Frequenzen in den α -substituierten Propionsäure-Estern sind:

X =	NH ₂	N(CH ₃) ₂	OH	OCH ₃	CH ₃	Cl	Br
Methylester . . .	1730	1736	1735	1746	1733	1744	1738
Äthylester . . .	1729	1727	1734	1741	1729	1743	1735
<i>i</i> -Propylester . .	1726	—	1733	—	1725	1736	1731
<i>n</i> -Butylester . .	1733	—	1734	—	1731	1740	1737
Mittel I:	1730	1732	1734	1744	1730	1741	1735
Mittel II:	1732	1740	1741	1745	1731	1744	1736

Mittel II bezieht sich auf die CO-Frequenzwerte in den substituierten Essigsäuren; diese letzteren Werte sind durchwegs etwas höher in Übereinstimmung mit der seinerzeitigen⁵ Fest-

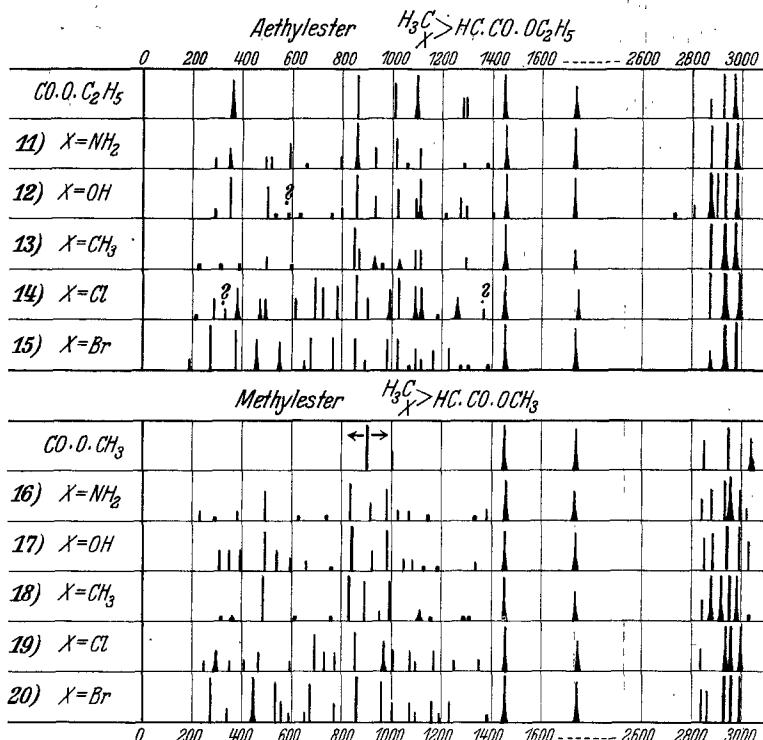


Fig. 2. Äthyl- und Methylester α -substituierter Propionsäuren.

stellung, daß Alkylsubstitution in α -Stellung (z. B. beim Übergang $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO} \rightarrow \text{H}_3\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO} \rightarrow (\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}\cdot\text{CO} \rightarrow (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}\cdot\text{CO}$) die CO-Frequenz des Esters erniedrigt.

2. Die α -Amino- und α -Oxypropionsäure (Alanin und Milchsäure).

In der folgenden Zusammenstellung werden zunächst die von uns erhaltenen Ergebnisse an Alanin (Zeile I und II) mit den von WRIGHT-LEE (Zeile III) bzw. von EDSALL (Zeile IV) mitgeteilten verglichen; erstere Autoren arbeiteten mit einem Zusatz von 8 % KJ zur 15 % igen wäßrigen Lösung. Die Angaben von Zeile I beziehen sich auf Kristallpulver, alle anderen auf wäßrige Lösungen.

⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 359.

I (Krist.)	—	—	—	—	696(0),	857(3),	919(0),	1030(1)
II (Lösg.)	287(00),	329(00),	—	521(1),	—	841(1),	920(0),	997(0)
III (Lösg.)	—	—	—	528(2),	—	851(6),	—	—
IV (Lösg.)	—	—	421(1),	533(2b),	—	846(5),	920(1),	1003(1)
I (Krist.)	1112(1),	1315(1),	1361(3),	—	1415(2),	1467(2),	1600(0),	—
II (Lösg.)	1102(0),	—	1357(0),	—	1406(1/2),	1459(0),	1605(0),	—
III (Lösg.)	—	1305(4),	1358(5),	1383(1),	1417(10),	1466(4),	—	1715(4)
IV (Lösg.)	1125(2b),	1310(1),	1352(2),	—	1416(2),	1467(2),	1636(1),	—
I (Krist.)	—	—	—	—	—	—	—	—
II (Lösg.)	—	—	—	—	—	—	—	—
III (Lösg.)	—	—	—	—	—	—	—	—
IV (Lösg.)	2893(1),	2949(4),	3003(1).	—	—	—	—	—

Vergleicht man die Lösungsergebnisse II, III, IV, so kann man sich zwar vorstellen, daß II bei günstigeren Aufnahmsbedingungen in IV übergeht; die Angaben in Zeile III jedoch lassen sich bezüglich der Intensitätsverhältnisse nicht mit II und IV vereinen. Ähnlich lagen die Verhältnisse bei dem von WRIGHT-LEE beobachteten Ramanspektrum des Glykokolls: Neben überstarken Linien das Fehlen von Linien mittlerer Intensität.

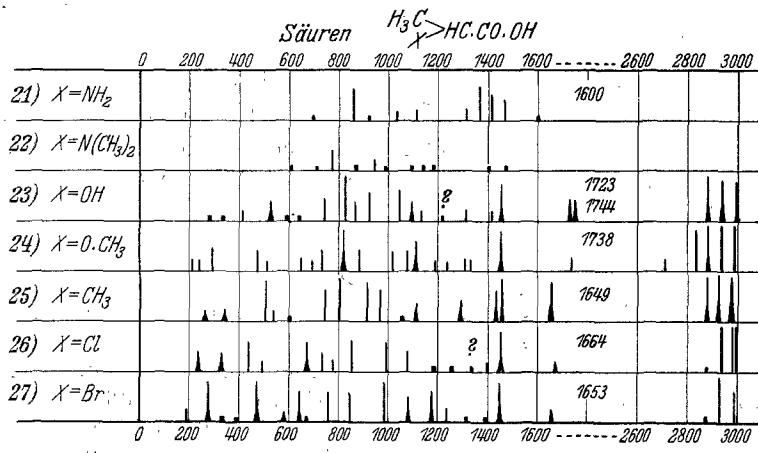


Fig. 3. Ramanspektren von α -substituierten Propionsäuren.

In Fig. 3 sind die Spektren der in dieser Mitteilung behandelten α -substituierten Propionsäuren zusammengestellt; bei den Substanzen mit $X = \text{NH}_2$ und $X = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ wurde am kristallinen Zustand bzw. an wässriger Lösung beobachtet, bei den übrigen

am homogenen Zustand. Wegen der Unübersichtlichkeit der Spektren können wir derzeit eine allgemeine Diskussion noch nicht durchführen. Doch sei auf einige Besonderheiten verwiesen.

EDSALL (loc. cit.) hat bereits darauf aufmerksam gemacht, daß sämtliche bisher untersuchten Aminosäuren eine kräftige Linie im Gebiet 1300—1400 zeigen, deren Intensität merklich zurückgeht, wenn die Carboxylgruppe so wie im Hydrochlorid nicht ionisiert ist. Dazu bemerken wir, daß nach den bisherigen Erfahrungen auch die vollständige Alkylierung des Stickstoffes dasselbe bewirkt; sowohl in N-Dimethyl-Glykokoll (vorangehende Mitteilung) als im N-Dimethyl-Alanin (vgl. Nr. 21 und 22 in Fig. 3) verschwindet die betreffende Linie. Auch dies liegt ganz im Sinne der üblichen Formulierung der Aminosäure als Zwitterion $\text{H}_3\overset{+}{\text{N}} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \overset{-}{\text{O}}$; in diesem ist die Carboxylgruppe im *Normalzustand* ionisiert. Diese Ionisierung fehlt sowohl im Aminosäure-Kation $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_3\overset{+}{\text{N}} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ (Chlorhydrat der Aminosäure, EDSALL) als auch in der nicht mehr zur inneren Ionisierung befähigten Säure $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$.

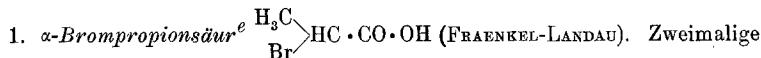
Auch der Vergleich der Spektren von Oxy- und Methoxy-propionsäure (Nr. 23 u. 24 in Fig. 3) führt zum selben Ergebnis wie bei den Spektren von Oxy- und Methoxyessigsäure. Die in den Oxysäuren auftretende Verdopplung der CO-Frequenz verschwindet bei Methylierung der Oxygruppe. Die für eine homogene Säure außergewöhnliche Höhe der CO-Frequenz (1730 statt des Normalwertes von etwa 1650) bleibt jedoch erhalten. Eine Diskussion dieses Verhaltens wird wohl erst nach systematischem Studium der Oxysäuren und ihrer verschiedenen Anhydride möglich sein.

Anhang.

Von den folgenden α -substituierten Propionsäuren bzw. Estern wurden die optisch inaktiven (*d*, *l*)-Derivate untersucht.

Die Darstellung der Ester der Chlor- und Brom-propion- bzw. der Iso-buttersäure erfolgte in bekannter Weise durch Einleiten von HCl-Gas in das Gemisch von Säure und entsprechendem absol. Alkohol. Der beim Eingießen in Wasser sich ausscheidende Ester wurde mit H_2O und Bicarbonatlösung gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und mehrmals destilliert. Die Ester der α -Amino-propionsäure (Alanin) wurden nach E. FISCHER gewonnen. In die heiße Suspension des Alanins im entsprechenden Alkohol wurde HCl-Gas bis zur Lösung eingeleitet, diese im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedampft, das im Rückstand befindliche Ester-Chlorhydrat in wenig H_2O gelöst, mit Äther überschichtet und unter Kühlung mit konz. Natronlauge und fester Pottasche zerlegt. Die

Ätherauszüge wurden mit K_2CO_3 getrocknet und der Ätherrückstand dreimal im Vakuum destilliert. Die Methoxy-propionsäure-ester wurden aus den entsprechenden Chlor- bzw. Brom-propionsäure-estern durch Erwärmung mit Na-Methylatlösung erhalten. Nach Zusatz von Äther wurde von den Salzen abfiltriert, das Filtrat der Destillation unterworfen und die Esterfraktion noch mehrmals destilliert.



Vakuumdestillation. $Sdp_{12} 97^{\circ}4 - 98^{\circ}1^{\circ}$; $Sdp_{760} 201 - 203^{\circ}$ (Lit. 205°); $n_{D,15} = 1.4742$. Pl.-Nr. 2298, m. F., $t = 14$, Ugd. s., Sp. s. st.; Pl. 2299, o. F., $t = 9$; wegen überstarken Ugd.s fast nur im Violett verwendbar. $n = 48$.

$\Delta\nu = 193 (1) (\pm e, c); 277 (4 b) (\pm e, c); 329 (00) (e); 389 (0) (e); 472 (4 b) (k, e, c); 579 (1 b) (e); 642 (3 b) (k, e, c); 673 (00) (e); 759 (3) (k, e, c); 846 (3) (k, e, c); 985 (4) (k, f, e); 1078 (2 b) (k, e); 1178 (3 b) (k, e); 1235 (1) (e); 1315 (00) (e); 1388 (0) (k, e); 1445 (4 b) (k, f, e); 1653 \pm 6 \frac{1}{2} (1 b) (e); 2739 (1) (k?); 2873 (0) (p, e) (?); 2931 (5) (q, p, o, k, e); 2985 (3) (q, p, o, k, e).$

2. $\alpha\text{-Brompropionsaures Methyl}$. $Sdp_{13} 43^{\circ}0 - 44^{\circ}0^{\circ}$; $Sdp_{760} 143 - 145^{\circ}$ (Lit. $Sdp_{15} 51^{\circ}5^{\circ}$, $Sdp_{760} 140 - 150^{\circ}$; $145 - 150^{\circ}$) $n_{D,22} = 1.4451$. Pl.-Nr. 2306, m. F., $t = 14$; Ugd.s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 2307, o. F., Ugd. st., Sp. st.; $n = 62$.

$\Delta\nu = 272 (5) (f, \pm e); 340 (1) (\pm e, c); 446 (5 b) (k, f, \pm e, e); 543 (4) (k, e); 555 (2) (e, c); 584 (1) (e); 650 (1) (e); 671 (4) (k, e); 764 (2) (k, e, c); 854 (5) (k, i, f, e, c); 956 (4) (k, f, e); 997 (2) (k, e); 1068 (2) (k, e); 1090 (1) (k, e); 1159 (2) (k, e); 1188 (1) (k, e); 1227 (2) (k, e); 1378 (0) (k, e); 1448 (5 b) (k, e); 1738 \pm 6 (4 b) (e); 2841 (3) (k); 2861 (3) (k); 2930 (8) (q, k, i, e); 2956 (7) (q, k, i, e); 2991 (8) (q, p, o, k, e).$

3. $\alpha\text{-Brompropionsaures Athyl}$. $Sdp_{15} 57^{\circ}3 - 58^{\circ}4^{\circ}$; $Sdp_{760} 160^{\circ}0 - 162^{\circ}0^{\circ}$ (Lit. 162°). $n_{D,18} = 1.4442$. Pl.-Nr. 2421, m. F., $t = 14$; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 2424, o. F., $t = 9$; Ugd. st., Sp. st.; $n = 58$.

$\Delta\nu = 186 (1) (\pm e, c); 270 (5) (\pm e); 376 (4) (f, e, c); 458 (3 b) (k, e, c); 547 (3 b) (e, c); 645 (1) (k, e); 674 (3) (k, e); 763 (3) (k, e, c); 856 (3) (k, f, e, c); 892 (1) (k, e); 980 (3) (k, e); 1018 (2) (k, e); 1065 (00) (e); 1094 (2) (k, i, e); 1118 (1) (k, e); 1161 (2) (k, e); 1225 (2) (k, e); 1275 (0) (e); 1303 (1/2) (k, e); 1386 (1/2) (k, e); 1450 (6) (k, e); 1735 \pm 6 (4 b) (e); 2871 (2 b) (k, e); 2933 (8 b) (q, o, k, i, e); 2978 (10 b) (q, o, k, i, e).$

4. $\alpha\text{-Brompropionsaures Isopropyl}$. $Sdp_{16} 64^{\circ}1 - 64^{\circ}8^{\circ}$; $Sdp_{760} 166^{\circ}4 - 167^{\circ}8^{\circ}$ (Lit. $Sdp_{760} 163 - 165^{\circ}$). $n_{D,17} = 1.4334$. Pl.-Nr. 2425, m. F., $t = 16$, Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 2428, o. F., $t = 10 \frac{1}{2}$; Ugd. s. st., Sp. st.; $n = 57$.

$\Delta\nu = 180 (2) (\pm e, c); 257 (4) (\pm e); 288 (1) (e, c); 337 (3) (e); 406 (2) (k, e); 441 (3) (k, e, c); 479 (2) (k, e); 547 (3 b) (e, c); 643 (1) (k, e); 678 (2) (k, e); 764 (2) (k, e); 822 (5) (k, e, c); 876 (3) (k, e); 925 (3) (k, e); 988 (3) (k, e); 1068 (1) (k, e); 1103 (4) (k, e); 1142 (1) (e); 1170 (1) (k, e); 1226 (2) (k, e); 1338 (2 b) (k, e); 1380 (1/2) (e); 1451 (5) (k, e); 1731 \pm 7 (4 b) (e); 2931 (10 b) (q, k, i, e); 2986 (10 b) (q, p, o, k, i, e).$

5. $\alpha\text{-Brompropionsaures n-Butyl}$. $Sdp_{12} 81^{\circ}5 - 82^{\circ}0^{\circ}$ (Lit. $Sdp_{760} 192 - 196^{\circ}$);

$n_{D, 19} = 1.4478$. Pl.-Nr. 2491, m. F., $t = 19$; Ugd. m., Sp. m.; Pl.-Nr. 2494, o. F., $t = 9$; Ugd. s. st., Sp. st.; $n = 54$.

$\Delta\nu = 263$ (3 b) ($\pm e$); 327 (2) ($\pm e$); 440 (2 b) ($\pm e, c, +b$); 504 (2) ($k, \pm e, +a$); 556 (2) (e); 648 ($1/2$) ($e?$); 678 (3) (k, e); 764 (3) (k, e, c); 837 (3) (k, e); 901 (1) (e); 948 (2) (k, e); 990 (3 b) (k, e); 1065 (2) (k, e); 1111 ($1/2$) (e); 1161 (0) (k, e); 1223 (2) (k, e); 1303 (3) (k, e); 1390 (1) (k, e); 1450 (6 b) (k, e); 1737 ± 6 (4 b) (e); 2874 (8) (p, k, i, e); 2931 (15 b) (q, p, k, i, e); 2988 (10 b) (q, p, k, i, e).

6. α -Chlorpropionsäure. $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \text{HC}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige

Vakuumdestillation. $Sdp_{15} 88.6-89.4^\circ$; $Sdp_{760} 185.2^\circ$ (Lit. $Sdp. 186^\circ$); $n_{D, 19} = 1.4364$. Pl.-Nr. 2296, m. F., $t = 14$; Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 2295, o. F., $t = 9$; Ugd. s. st., Sp. st.; $n = 45$.

$\Delta\nu = 229$ (2 b) (e); 322 (2 b) (e); 437 (3) (e, c); 497 (1) (k, e, c); 667 (3 b) (k, e); 726 (2) (k, e); 776 (1) (k, e); 853 (3) (k, e); 990 (3) (k, e); 1076 (2) (k, e); 1181 (0) ($k?$); 1251 ($1/2$) (k, e); 1341 (0) ($k?$); 1394 (1) (k, e); 1452 (4 b) (k, e); 1664 $\pm 4^{1/2}$ ($1/2 b$) (e); 2876 (1) (k, i, e); 2938 (7) (q, p, k, i, e); 2981 (6) (q, k); 2999 (6) (q, o, k, e).

7. α -Chlorpropionsäures Methyl. $Sdp_{760} 130.9-131.5^\circ$ (Lit. 132.5°); $n_{D, 16.4} = 1.4200$. Pl.-Nr. 2404 und 2410, m. F., $t = 14$; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 2405 und 2411, o. F., $t = 9$; Ugd. s. st., Sp. st.; $n = 50$.

$\Delta\nu = 243$ (1) (e); 298 (2 b) (e); 350 (1) (k, e); 407 (1) (k, e, c); 462 (2) (k, e, c); 596 (1) (k, e, c); 690 (4) (k, i, e); 722 (2) (k, e); 772 (2) (k, e, c); 852 (4) (k, e, c); 962 (3 b) (k, e); 1002 (2) (k, e); 1070 (2) (k, e); 1096 (1) (e); 1165 (1) (k, e); 1247 (1) (k, e); 1348 (1) (k); 1451 (6 b) (k, e); 1744 $\pm 5^{1/2}$ (3 b) (e); 2837 (2) (k); 2936 (12 b) (q, k); 2952 (12) (q, k, i, e); 2994 (8 b) (q, p, o, k, e).

8. α -Chlorpropionsäures Äthyl (FRAENKEL-LANDAU). Dreimalige Destillation. $Sdp_9 38.0-38.5^\circ$; $Sdp_{760} 144.0-146.0^\circ$ (Lit. 146°); $n_{D, 17.8} = 1.4173$. Pl.-Nr. 2504 m. F., $t = 14$; Ugd. s., Sp. st.; Pl. 2505, Ugd. s. st., Sp. s. st.; $n = 54$.

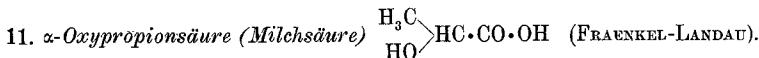
$\Delta\nu = 215$ (0) ($e?$); 285 (2) (e); 324 (1) ($e?$); 380 (3 b) (e, c); 465 (2 b) (k, e); 493 (2 b) (k, e); 609 (2) (k, e, c); 688 (4) (k, e); 719 (3) (k, e); 775 (3) (k, e, c); 857 (6) (k, e); 899 (2) (k, e); 991 (3 b) (k, e); 1025 (4) (k, e); 1089 (3 b) (k, i, e); 1115 (3 b) (k, e); 1180 (0) (k, e); 1258 (2 b) (k, e); 1365 (1) ($k?$); 1449 (7 b) (k, f, e); 1743 ± 6 (3 b) (e); 2871 (6) (k, p, e); 2936 (12 b) (q, p, o, k, i, e); 2985 (12 b) (q, o, k, i, e);

9. α -Chlorpropionsäures Isopropyl. $Sdp_{12} 46.1-46.9^\circ$; $Sdp_{760} 151.5-152.5^\circ$ (Lit. ?); $n_{D, 16.5} = 1.4156$. Pl.-Nr. 2419, m. F., $t = 16$; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 2420, o. F., $t = 10^{1/2}$, Ugd. m., Sp. st.; $n = 60$.

$\Delta\nu = 202$ (1) (e); 249 (2) (e); 289 (2) (e); 352 (2) (e, c); 410 (3) (k, e, c); 440 (3) (k, e, c); 494 (1 b) (k, e, c); 600 (2 b) (k, e, c); 696 (4 b) (k, e); 771 (2) (k, e, c); 824 (6) (k, e, c); 878 (3) (k, e); 929 (3 b) (k, e); 995 (3) (k, e); 1069 (0) (k, e); 1106 (4) (k, e); 1145 (1) (k, e); 1182 (1) (k, e); 1246 (1 b) (k, e); 1349 (2 b) (k, e); 1452 (7 b) (k, f, e); 1736 ± 8 (4 b) (e); 2732 (1) (k); 2873 (4) (k, e); 2934 (15 b) (q, o, k, i, e); 2985 (15 b) (q, o, k, i, e).

10. α -Chlorpropionsäures n-Butyl. $Sdp_{10} 71.6-72.6^\circ$; $Sdp_{760} 183.5-185.0^\circ$ (Lit. ?); $n_{D, 18.4} = 1.4262$. Pl.-Nr. 2438, m. F., $t = 17$; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 2439, o. F., $t = 11$; Ugd. s. st., Sp. st.; $n = 55$.

$\Delta\nu=230$ (1) (e); 289 (1) (e); 360 ($\frac{1}{2}$) (e); 441 (1) (e); 507 (2) (e, c); 588 (1) (e, c); 620 (1) (k, e); 693 (3) (k, e); 722 (1) (e); 776 (1) (k, e); 840 (2) (k, e); 900 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 935 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 952 (0) (k, e); 992 (1) (k, e); 1060 (2) (k, e); 1120 (1) (k, e); 1173 (0) (e); 1246 (1) (k, e); 1297 (3) (e); 1380 (1) (e); 1452 (6b) (k, f, e); 1740 ± 5.5 (3b) (e); 2873 (8) (k, e); 2908 (6) (q, k, e); 2935 (10) (q, p, o, k, i, e); 2962 (6) (q, k, c); 2990 (5) (q, p, o, k, e).



Zweimalige Destillation im Hochvakuum (0'02 mm, 115—125° Luftbad-Temperatur); wahrscheinlich verunreinigt durch das Lactid. $n_{D, 19}=1.4402$. Pl.-Nr. 2180 und 2192, m. F., t=18, Ugd. s., Sp. m.; Pl. 2195, o. F., Ugd. st., Sp. st.; n=47.

$\Delta\nu=279$ (0) (e); 335 (0) (e); 413 (0) (k, e, c); 526 (2b) (e, c); 587 (0) (e); 639 (0) (e); 740 (2) (k, e, c); 822 (5) (k, e, c); 863 (2) (k, e); 919 (3) (k, e); 1042 (3) (k, e); 1088 (2, dopp.?) (k, e); 1126 (1) (k, e); 1214 (0) (e?); 1308 (1) (k, e); 1405 (1) (e); 1455 (4b) (k, e); 1723 ± 5 (2b) (e); 1744 ± 6 (2b) (e); 2884 (5b) (p, k, e); 2943 (9b) (q, k, i, e); 2996 (7sb) (q, p, k, e).

Die angegebene Verdopplung der CO-Frequenz ist unsicher; sie wurde nur bei der Aufnahme o. F. bemerkt; das gewichtete Mittel wäre 1731 ± 12 (2b). PEYCHÈS⁶ fand für die wäßrige Lösung: $\Delta\nu=530$ (m), 748 (s), 825 (st), 864 (st) 922 (s), 998 (ss), 1039 (m), 1083 (s), 1126 (s), 1381 (s), 1446 (m), 1710 (m).

12. α -Oxypropionsaures Methyl (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation. Sdp.₇₆₀ 143°3—144°3° (Lit. 145°); $n_{D, 19}=1.4149$. Pl. 2170, m. F., Sp. 0'06, t=14; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 2171, o. F., Sp. 0'04, t=23, Ugd. st., Sp. st.; n=48.

$\Delta\nu=305$ (2) (e); 346 (2) (e, c); 393 (2) (e, c); 493 (4) (k, f, \pm e, c); 535 (2) (e); 591 (1) (e); 656 (1) (e); 757 (0) (k, e); 842 (8) (k, e, c); 917 (2) (k, e); 978 (4) (k, e); 1044 (1) (k, e); 1080 (1) (k, e); 1123 (0) (e); 1186 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1335 (1) (k, e); 1452 (4b) (k, e); 1735 ± 9 (4b) (e); 2844 (3) (k); 2886 (4) (k, e); 2947 (9, dopp.) (q, k, i, e); 2993 (7) (q, o, k, e); 3032 (3) (q, k).

13. α -Oxypropionsaures Äthyl (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation. Sdp.₇₆₀ 153°9—154°7° (Lit. 154°5°); $n_{D, 18}=1.4183$. Pl.-Nr. 2172, m. F., Sp. 0'06, t=18, Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 2173, o. F., Sp. 0'04, t=32; Ugd. m., Sp. st.; n=48.

$\Delta\nu=290$ (1) (e); 352 (4) (e, c); 499 (3) (k, e, c); 535 (00) (e?); 585 (0) (e?); 629 ($\frac{1}{2}$) (e); 756 ($\frac{1}{2}$) (e); 800 (1) (k, e); 859 (8) (k, i, e, c); 930 (2) (k, e); 1018 (3) (k, e); 1098 (2) (k, e); 1113 (4b) (k, e); 1209 (0) (k?); 1274 (2) (k, e); 1298 (1) (k, e); 1402 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1454 (6b) (k, e); $1734 \pm 11\frac{1}{2}$ (4b) (e); 2726 ($\frac{1}{2}$) (k); 2808 (1) (k); 2874 (8b) (k, e); 2900 (6) (k); 2936 (12) (q, o, k, i, e); 2981 (10b) (q, o, k, i, e).

PEYCHÈS fand nur: $\Delta\nu=1375$ (s), 1452 (st.), 1745 (m).

14. α -Oxypropionsaures Isopropyl. Darstellung aus Lactylmilchsäure und absolv. Isopropylalkohol, durch 4ständiges Erhitzen (160—170°) im geschlossenen Rohr; das Reaktionsprodukt wird fraktioniert und die Mittelfraktion noch zweimal destilliert. Sdp.₇₆₀ 158°6—161°0° (Lit. 166—168°); $n_{D, 19}=1.4107$. Pl.-Nr.

⁶ I. PEYCHÈS, Bull. Soc. chim. France 2 (1935) 2195.

2184, m. F., Sp. 0°06, t=18, Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 2186, o. F., Sp. 0°04, t=32, Ugd. st., Sp. st.; n=44.

$\Delta\nu = -274$ (2) ($\pm e$); 315 (2) (e); 417 (1) (e); 465 (2) (k, e); 508 (2) (k, e); 626 (0) (e); 703 (0) (e); 822 (6) (k, e); 859 (6) (k, e); 908 (6) (k, e); 943 (1) (k, e); 1048 (2) (k, e); 1111 (4b) (k, e); 1147 (3) (k, e); 1180 (1/2) (k, e); 1336 (3b) (k, e); 1394 (1) (k, e); 1455 (6b) (k, e); $1733 \pm 7\frac{1}{2}$ (3b) (e); 2876 (6b) (k, e); 2909 (4) (k); 2935 (12b) (q, k, i, e); 2985 (12b) (q, p, o, k, i, e).

15. α -*Oxypropionsaures n-Butyl* (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Vakuumdestillation. Sdp.₁₂ 75°0—75°4° (Lit. Sdp.₁₃ 83°); n_{D, 20}=1.4210. Pl.-Nr. 2176, m. F., Sp. 0°06, t=18; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 2177, o. F., Sp. 0°04; t=32; Ugd. im blau überstark. n=34.

$\Delta\nu = -186$ (1/2) (e); 253 (1) (e); 279 (0) (e); 408 (0) (k, e); 459 (00) (e); 517 (0) (e); 623 (00) (e); 838 (2) (k, e, c); 932 (1/2) (k, e); 958 (1/2) (k, e); 1058 (2) (k, e); 1112 (1) (e); 1256 (1) (k, e); 1301 (2) (k, e); 1447 (4b) (k, f, e); 1734±6 (2b) (e); 2878 (5) (p, k, i, e); 2931 (5) (q, k, e); 2974 (3) (q, p, e).

16. α -*Methoxypropionsäure* $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}\cdot\text{O} \\ | \\ \text{HC}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH} \end{matrix}$. Aus den Estern (über deren

Darstellung vgl. w. o.) durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge gewonnen; Dreimalige Vakuumdestillation. Sdp.₁₂ 93°6—94°6° (Lit. Sdp.₁₂ 95—96°); n_{D, 17}=1.4144. Pl.-Nr. 2480, m. F., t=14; Ugd. m., Sp. m.; Pl.-Nr. 2481, o. F., t=9, Ugd. st., Sp. st.; n=49.

$\Delta\nu = -211$ (1) (e); 240 (1) (e); 292 (2) ($\pm e$); 324 (0) (e); 376 (0) (e); 474 (2) (k, e); 510 (1) (k, e); 647 (1) (e); 693 (1) (e); 730 (2) (k, e); 820 (4b) (k, e); 882 (2) (k, e); 1016 (2) (k, e); 1068 (2) (k, e); 1110 (3b) (k, e); 1195 (1) (k, e); 1232 (1) (k, e); 1302 (1) (k, e); 1330 (1) (k, e); 1458 (4b) (k, f, e); 1738 (1b) (e); 2709 (1) (k); 2836 (4) (q, k, e); 2887 (6b) (k, i, e); 2941 (10) (q, k, i, e); 2993 (9b) (q, k, i, e).

17. α -*Methoxypropionsaures Methyl*. Sdp.₇₆₀ 129°9—131°0° (Lit. 125°5 bis 129°8°); n_{D, 20}=1.3975. Pl.-Nr. 2468 und 2469, m. F., t=16, Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 2470, o. F., t=10 $\frac{1}{2}$, Ugd. st., Sp. st.; n=35.

$\Delta\nu = -293$ (1) (e); 352 (1) (e); 465 (2) (k, e); 500 (1) (e); 636 (1) (e); 765 (0) (e); 838 (4b) (k, e); 877 (2) (k, e); 973 (2) (k, i, e); 1020 (1) (k, e); 1113 (1b) (e); 1182 (0) (e); 1343 (0) (e); 1453 (5b) (k, e); 1746±7 (2b) (e); 2830 (5b) (q, k, e); 2888 (4b) (k, e); 2945 (8b) (q, k, i, e); 2995 (6) (q, p, o, k, e).

18. α -*Methoxypropionsaures Athyl*. Sdp.₇₆₀ 133°0—135°5° (Lit. 135°5°); n_{D, 16}=1.3997. Pl.-Nr. 2476, m. F., t=16; Ugd. m., Sp. m.; Pl.-Nr. 2477, o. F., t=10 $\frac{1}{2}$; Ugd. st., Sp. st.; n=38.

$\Delta\nu = -266$ (2) (e); 299 (2) ($\pm e$); 365 (1) (e); 460 (1) ($\pm e$, c); 504 (2) (e); 838 (5) (k, e); 877 (2) (k, e); 974 (1) (k, e); 1023 (1) (e); 1119 (2) (k, e); 1166 (2) (k); 1358 (1/2) (e); 1457 (5b) (k, e); 1741±4 (2b) (e); 2714 (3) (k); 2831 (6) (q, k, e); 2880 (6) (k, e); 2901 (4) (k); 2946 (10b) (q, k, e); 2993 (8) (q, o, k, e).

19. α -*Aminopropionsäure* $\begin{matrix} \text{H}_2\text{N} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{HC}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH} \end{matrix}$ (FRAENKEL-LANDAU). Umkristallisiert aus Wasser (dem einige Tropfen verd. HCl zugesetzt wurden) und Tierkohle, Schmp. 291° unter Zersetzung (Lit. Schmp. 295°). Die Substanz wurde mit der „Fest-

siedende“ Lösungsmittelkombination aus Aceton und Benzylalkohol umkristallisiert.

körper-Apparatur“ („Reflexionsmethode“) im festen Zustand sowie als wäßrige gesättigte (ca. 20 %) Lösung aufgenommen; letztere wurde mit einigen Tropfen HCl versetzt, mit Tierkohle 10 Minuten bei 70° geschüttelt und nach dem Abkühlen durch Blaubandfilter filtriert. Letztere Aufnahmen in der Normalapparatur Pl. 2517, m. F., t=56; auf schwachem Untergrund ein sehr schwaches Spektrum. Das Intensitätsverhältnis von Ugd. und Sp. ließ keine Verbesserung durch Verlängerung der Expositionszeit erwarten. Die Aufnahmszeit für die feste Substanz (F. Pl. 273) betrug 72 Stunden. Die Ergebnisse sind im Text zahlenmäßig zusammengestellt und mit den Angaben anderer Autoren verglichen.

20. *α-Aminopropionsaures Methyl*. Sdp.₁₂ 39°5—41°5° (Lit. Sdp.₁₅ 38—41°); n_{D, 16}=1.4220. Pl.-Nr. 2474, m. F., t=14 $\frac{1}{2}$; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 2475, o. F., t=9; Ugd. m., Sp. st.; n=51.

$\Delta\nu$ =227 (1) (e); 292 (1 $\frac{1}{2}$) (e); 380 (1) (k, e, c); 491 (3) (k, e, c); 623 (0) (e); 739 (1 $\frac{1}{2}$) (e); 834 (4) (k, e, c); 914 (2) (k, e); 983 (3) (k, i, e); 1021 (1) (k, e); 1063 (1) (k, e); 1144 (1 $\frac{1}{2}$) (k, e); 1328 (1 $\frac{1}{2}$) (e); 1377 (1) (e); 1456 (4 b) (k, e); 1730+6 $\frac{1}{2}$ (3 b) (e); 2841 (2) (k); 2878 (3) (k, e); 2929 (4) (g, k); 2952 (7 b) (g, k, e); 2992 (3) (g, p, k, e); 3020 (1) (k); 3327 (3 b) (g, k, e); 3373 (1) (q, p, o, k).

21. *α-Aminopropionsaures Athyl*. Sdp.₁₂ 49°0—50°0° (Lit. Sdp.₁₁ 48°). n_{D, 17}=1.4207. Pl.-Nr. 2472, m. F., t=14; Ugd. s., Sp. m.; Pl. 2473, o. F., t=9; Ugd. m., Sp. st.; n=51.

$\Delta\nu$ =289 (1) (e); 342 (3 b) (e, c); 497 (1) (k, e); 515 (1) (k, e); 585 (2) (e, c); 654 (0) (e?); 794 (1) (k, e); 856 (6 b) (k, e, c); 932 (2) (k, e); 1018 (3) (k, e); 1060 (0) (k, e); 1108 (2) (k, i, e); 1269 (1) (k, e); 1382 (0) (k, e); 1454 (5 b) (k, e); 1729±6 (4 b) (e); 2876 (6) (p, k, e); 2935 (12) (g, o, k, i, e); 2978 (10 b) (q, o, k, i, e); 3318 (4 b) (q, k, e); 3379 (2) (q, p, o, k).

EDSALL fand folgendes Spektrum: 353 (2), 501 (2), 628 (0), 670 (0), 757 (1 $\frac{1}{2}$), 794 (1), 860 (5 b), 934 (2), 1021 (3), 1107 (3), 1268 (1), 1319 (1), 1456 (5), 1740 (3), 2880 (1), 2937 (6), 2987 (6), 3003 (6), 3318 (3), 3395 (2). Die Unterschiede gegenüber unseren Angaben bestehen hauptsächlich in den von uns nicht beobachteten Frequenzen 1319 (1), 3003 (6) sowie in der Verschiedenheit der Frequenzwerte für die CO- (1740 statt 1729) und der einen NH-Frequenz (3395 statt 3379).

22. *α-Aminopropionsaures Isopropyl*. Sdp.₁₂ 54° (Lit.?); n_{D, 16}=1.4162, Pl.-Nr. 2478, m. F., t=16, Ugd. m., Sp. m.; Pl.-Nr. 2479, o. F., t=10 $\frac{1}{2}$, Ugd. st., Sp. st.; n=63.

$\Delta\nu$ =251 (1) (e); 284 (3 b) (\pm e); 323 (1) (e); 416 (1 $\frac{1}{2}$) (e); 463 (2) (k, e, c); 506 (1) (k, e); 537 (1 $\frac{1}{2}$) (e, c); 604 (0) (e, c); 820 (4) (k, f, e); 857 (3) (k, e); 908 (4) (k, e); 940 (1) (k, e); 1012 (1) (k, e); 1057 (1 $\frac{1}{2}$) (k, e); 1100 (2) (k, e); 1144 (1) (k, e); 1181 (1) (k, e); 1239 (0) (e); 1261 (1 $\frac{1}{2}$) (k); 1339 (2 b) (k, e); 1385 (1) (k, e); 1455 (6 b) (k, e); 1726±6 (3 b) (e); 2879 (8) (k, i, e); 2921 (8) (q, k, i); 2937 (12 b) (q, k, e); 2983 (12 b) (q, p, o, k, i, e); 3315 (3 b) (q, k, e); 3375 (1) (q, p, k).

23. *α-Aminopropionsaures n-Butyl*. Sdp.₁₁ 78°0—78°5° (Lit. Sdp.₁₆ 81°5—82°); n_{D, 19}=1.4260. Pl.-Nr. 2488, m. F., t=16; Ugd. s., Sp. m.; Pl. Nr. 2489, o. F.; t=10 $\frac{1}{2}$; Ugd. st., Sp. st.; n=47.

$\Delta\nu = -278$ (2 b) (e); 538 (1) (e); 661 (0) (e?); 750 (1) (e?); 842 (3) (k, e); 963 (2) (k, e); 1017 (2) (k, e); 1068 (2) (k, e); 1122 (1) (k, e); 1239 (1) (k, e); 1303 (2) (k, e); 1370 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1454 (7 b) (k, e); 1733 \pm 6 (3 b) (e); 2874 (10) (p, k, i, e); 2915 (12) (q, k, e); 2935 (12) (q, o, k, i, e); 2972 (8 b) (q, p, o, k, i, e); 3325 (3) (q, p, k, e); 3384 (2) (p, o, k).

24. *Isobuttersaures n-Butyl* $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$. Darstellung aus Säure und entsprechendem Alkohol; zweimalige Vakuumdestillation. $\text{Sdp}_{12} 49^\circ\text{O} - 49^\circ\text{8}^\circ$ $\text{Sdp}_{760} 154^\circ\text{5} - 155^\circ\text{5}^\circ$ (Lit. ?); $n_{D, 18^\circ} = 1.4028$. Pl.-Nr. 2493, m. F., $t = 14$; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 2492, o. F., $t = 10\frac{1}{2}$, Ugd. m., Sp. st.; $n = 49$.

$\Delta\nu = -285$ (2 b) (e); 328 ($\frac{1}{2}$) (e); 458 ($\frac{1}{2}$) (e, c); 515 (1) (e, c); 577 (0) (e); 646 ($\frac{1}{2}$) (e?); 795 ($\frac{1}{2}$) (e?); 844 (5 b) (k, e, c); 898 (1) (e?); 962 (3) (k, e); 1014 (1) (e); 1058 (2) (k, e); 1116 (2 b) (k, e); 1299 (4) (k, e); 1453 (7 b) (k, e); 1731 \pm 6 (3 b) (e); 2726 (2) (k?); 2870 (12) (k, e); 2912 (5) (q, k, e); 2933 (12) (q, k, i, e); 2969 (10 b) (q, p, o, k, i, e).

25. *N-Dimethyl- α -Aminopropionsäure* $\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$. Herstellung: Ein Mol Brompropionsäure wurde mit 3 Mol wäßriger Dimethylaminlösung mehrere Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Darauf wurde eingedampft und mit bekannter Menge Barytlauge erhitzt, um alles Amin zu vertreiben. Nach dem Ausfallen des Ba mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure wurde das Filtrat eingedampft und das auskristallisierte Chlorhydrat der Dimethylaminopropionsäure aus Alkohol umkristallisiert. Die wäßrige Lösung derselben wurde mit einem geringen Überschuß Ag_2CO_3 geschüttelt, das Filtrat mit Tierkohle erhitzt und nach nochmaligem Filtrieren eingedampft. Der trockene Rückstand wurde zwecks Entfernung etwa vorhandenen Alanins mit absol. Alkohol behandelt, vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Nach dem Sublimieren im Hochvakuum (0°3 mm , $140 - 150^\circ$ Luftbadtemperatur) Schmp. = 189° (Lit. Schmp.?). Auch diese Substanz wurde im festen Zustand und in wäßriger Lösung aufgenommen; letztere wurde aus 1.35 g Substanz und 2.5 cm³ H₂O hergestellt wie im Falle von Nr. 20. Aufnahmen: Normalapparatur: Pl.-Nr. 2519, m. F., $t = 72$; Ugd. m., Sp. s.; Festkörperapparatur: F. Pl.-Nr. 276 und 277, $t = 74$ bzw. 72; Ugd. m., Sp. s. Das recht dürftige Ergebnis lautet:

fest: $\Delta\nu = - - - - 607$ ($\frac{1}{2}$), 709 ($\frac{1}{2}$), 774 (2), 871 (0),
Lösg.: $\Delta\nu = 378$ (0), 514 ($\frac{1}{2}$), 563 ($\frac{1}{2}$), 599 (0), 726 (0), 822 ($\frac{1}{2}$), —
fest: $\Delta\nu = 942$ (1), 999 ($\frac{1}{2}$), 1091 (00), 1140 (0), 1181 (00), — 1403 (00)
Lösg.: $\Delta\nu = 926$ (2), 1020 (1), 1092 (1), — — 1370 ($\frac{1}{2}$) 1397 (1),
fest: $\Delta\nu = 1471$ ($\frac{1}{2}$), — —
Lösg.: $\Delta\nu = 1453$ (2), 2973 (0), 3256 (0?).

26. *α -Dimethylaminopropionsaures Methyl*. Herstellung aus brompropionsaurem Methyl und benzolischer Dimethylaminlösung (2 Mol, 20% ig) unter Kühlung und Schütteln. Hierauf wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, die Benzolschicht abgetrennt, die wäßrige Lösung noch mit Äther gewaschen und nach Zusatz von überschüssigem K₂CO₃ der freie Ester mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit K₂CO₃ getrocknet und der Ätherrückstand dreimal im Vakuum destilliert. $\text{Sdp}_{12} 37^\circ\text{5} - 38^\circ\text{5}^\circ$ (Lit. Sdp. ?); $n_{D, 21} = 1.4163$. Pl.-Nr. 2495, m. F., $t = 14$; Pl.-Nr. 2496, o. F., $t = 14$; Ugd. s.—m., Sp. m.—st.; $n = 53$.

$\Delta\nu=$ —238 (0) (e); 278 ($\frac{1}{2}$) (e); 369 (2) ($\pm e, c$); 433 (0) (e, c); 520 (4) (k, e, c); 629 (0) (e); 753 (3) (k, e, c); 793 (k, e); 843 (4) (k, e, c); 955 (3) (k, e); 983 (2) (k, e); 1043 (3) (k, e); 1108 (1) (k, e); 1156 (0) (k, e); 1211 (0) (k, e); 1446 (5b) (k, e); 1472 (3) (k, e); $1736 \pm 5\frac{1}{2}$ (2b) (e); 2785 (5) (q, k); 2833 (4) (q, k, e); 2876 (3) (k, e); 2945 (10b) (q, o, k, i, e); 2985 (7b) (q, o, k, i, e).

27. α -Dimethylaminopropionsaures Äthyl. Der Methylester Nr. 26 wurde mit alkohol. Kalilauge verseift und die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit HCl eingedampft. Ohne Abtrennung der anorgan. Salze wurde der Rückstand in absolutem Äthylalkohol suspendiert und HCl-Gas eingeleitet. Die weitere Aufarbeitung geschah ähnlich wie bei den Aminopropionsäureestern. Dreimalige Vakuumdestillation. Sdp.₁₁ 48°0—48°5° (Lit. Sdp.₇₆₀ 156°5°); n_{D, 20}=1.4161. Pl.-Nr. 2501, m. F., t=16; Ugd. m., Sp. st.; Pl.-Nr. 2502, o. F., t=10 $\frac{1}{2}$, Ugd. st., Sp. sst., n=43.

$\Delta\nu=$ —258 (2) (e?); 290 (2) (e); 344 (2) (e); 420 ($\frac{1}{2}$) (e?); 521 (3) (k, e, c) 606 ($\frac{1}{2}$) (e?); 753 (3) (e); 795 (3) (k, e); 852 (4b) (k, e); 964 (3) (k, e); 1021 (2) (e); 1043 (3) (k, e); 1108 (3b) (k, e); 1161 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1213 (1) (e); 1273 ($\frac{1}{2}$) (e); 1449 (6sb) (k, e); $1727 \pm 6\frac{1}{2}$ (3b) (e); 2776 (6b) (q, k); 2825 (3) (q, k); 2877 (6b) (k, e); 2934 (12b) (q, k, i, e); 2978 (10b) (q, o, k, i, e).