

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 99: Ester ein- und mehrbasischer Carbonsäuren

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SABATHY

korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 2. 1939)

Im Anhang dieser Mitteilung sind die Ramanspektren folgender Carbonsäureester zahlenmäßig angegeben: *i*-Propyl-, *n*-Butyl-, *n*-Amyl-, Trichlormethyl-Ester der Chlorkohlensäure; Di-*n*-Propyl-, Di-*i*-Propyl-, Di-*n*-Butyl-, Di-*n*-Amyl-Ester der meta-Kohlensäure; Diaethyl-Ester der tertiär-Butyl-Malonsäure; Tetra-Aethyl-Ester der 1,1—2,2-Aethan-, der 1,1—3,3-Propan-, der 1,1—4,4-Butan-, der 1,1—5,5-Pentan-, der 1,1—2,2-Cyclobutan-tetracarbonsäure; Isopropyl-Ester der *n*-Buttersäure. Mit einer Ausnahme (Chlorkohlensaures Trichlormethyl) sind die Ramanspektren dieser 15 Ester unseres Wissens noch nie bearbeitet worden. Die Messungen wurden durchgeführt um gewisse Lücken in dem im hiesigen Institut systematisch gesammelten Beobachtungsmaterial über Carbonsäureester auszufüllen.

Da dieses Beobachtungsmaterial einer zusammenfassenden Bearbeitung unterzogen werden soll, sei hier nur kurz auf Folgendes verwiesen:

1. In allen vergleichbaren Fällen liegt die CO-Frequenz in den Chlorameisensäure-Estern $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$ etwas tiefer als in den Säurechloriden $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}$, während sie in den Essigsäure- oder meta-Kohlensäure-Estern, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OR}$ und $\text{CO}(\text{OR})_2$, höher liegt als in den analogen Ketonen $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}$ oder $\text{CO}(\text{CH}_2\text{R})_2$. Der Unterschied verschwindet beim Vergleich von Ameisensäure-Ester und Aldehyden. Dies zeigt Tabelle 1, deren unterste Zeile die mittlere Differenz $\bar{\Delta} = \text{CO}(\text{Carboxalkyl}) - \text{CO}(\text{Carbonyl})$ angibt. Bezüglich der Zahlenwerte, die durchwegs im hiesigen Institut gewonnen wurden, vergleiche man KOHLRAUSCH-KÖPPL¹ (Ketone, Aldehyde), KOHLRAUSCH-PONGRATZ² (Säurechloride, Ester der Ameisen- und Chlorameisensäure), CHENG³ (Ester der Essigsäure).

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL, Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 370.

² K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 373.

³ H. C. CHENG, Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 293.

2. Die hier durchgeführten Messungen ermöglichen den Vergleich des spektralen Typus von $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}$ (Säurechloride, oberes Feld der Figur 1) und von $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{R}$ (Chlorameisen-

Tabelle 1. Vergleich der CO-Frequenzen

R	$\text{CO}(\text{C}_n\text{H}_m\cdot\text{R})_2$	$\text{CO}(\text{O}\cdot\text{R})_2$	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}$	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{R}$
CH_3	1710 (4b)	1750 ($1\frac{1}{2}$)	1711 (3b)	1738 (2b)
C_2H_5	1707 (4b)	1743 ($1\frac{1}{2}$)	1710 (3)	1736 (2b)
C_3H_7 n	n. b.	1741 (1b)	1709 (3b)	1739 (2b)
C_3H_7 i	1706 (2b)	n. b.	1709 (4b)	1734 (1b)
C_4H_9 n	n. b.	1743 (1b)	1709 (3b)	1737 (2b)
C_4H_9 i	n. b.	n. b.	1714 (3b)	1739 (2b)
C_5H_{11} n	n. b.	1742 (1b)	1710 (4b)	1738 (1b)
$\bar{\Delta} =$		+ 38		+ 27

n. b. ~ nicht

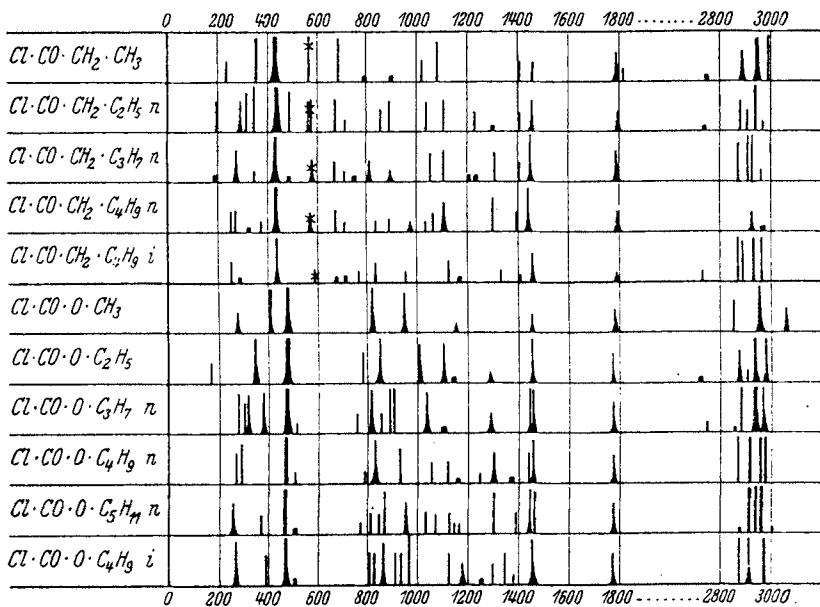


Fig. 1. Vergleich der Spektren von Säurechloriden (oberes Feld) und Chlorameisensäure-Estern (unteres Feld).

säure-Ester, unteres Feld der Figur 1). Es ergibt sich, wie ein Blick auf die Figur 1 lehrt, ein systematischer Unterschied zunächst in *der* Hinsicht, daß im Frequenzintervall unter 1000 cm^{-1}

in $\text{X}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}$ und $\text{X}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{R}$

$\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}$	$\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{R}$	$\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}$	$\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{R}$
1722 (3b)	1717 (6b)	1786 (3b)	1780 (2b)
1718 (5b)	1715 (4)	1791 (2b)	1772 (3b)
1717 (3b)	1719 (3b)	1792 (3b)	1775 (3b)
1717 (6b)	1718 (4b)	1799 (1 ¹ / ₂)	1772 (3b)
1720 (1b)	1715 (3b)	1794 (2b)	1776 (3b)
1720 (3b)	1717 (3b)	1792 (1b)	1773 (3b)
1721 (3b)	1718 (3b)	n. b.	1774 (3b)
— 2		— 18	

bearbeitet

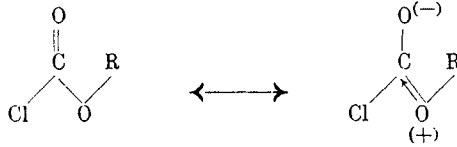
das Ester-Kettenspektrum nach rechts zu höheren Frequenzen verschoben erscheint; die Verschiebung beträgt 40 bis 100 cm^{-1} . Ein qualitativ ganz ähnliches Ergebnis erhält man, wenn man Aldehyde mit Ameisensäure-Estern oder Methylketone mit Essigsäure-Estern vergleicht.

Über diesen anscheinend allgemein auftretenden spektralen Unterschied zwischen $\text{X}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}$ und $\text{X}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{R}$ hinaus sind speziell die Säurechloride noch dadurch ausgezeichnet, daß sie im Frequenzgebiet zwischen 500 und 600 cm^{-1} überschüssige (in Fig. 1 mit * gekennzeichnete) Linien aufweisen. Da diese überzähligen Linien sowohl im Säurechlorid als im Säurebromid erst beim Übergang von den Acetyl- zu den Propionyl-Verbindungen ($\text{X}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{X}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$) auftreten, wurde schon an anderer Stelle⁴ die Vermutung ausgesprochen, es handle sich um die Wirkung der Drehbarkeit um die am Carbonyl sitzende CH_2 -Gruppe, die zu verschiedenen Molekülformen führen kann. Diese Linien fehlen in den Spektren der Chlorameisensäure-Ester; dies würde, wenn obige Erklärung richtig ist, bedeuten, daß die

⁴ K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 176

CO-Bindung, die die Carbonyl- mit der Alkoxy-Gruppe verkettet, keine Drehachse ist.

Führt man die Ursache hierfür darauf zurück, daß infolge von Mesomerie innerhalb der Carboxalkylgruppe



die C-O-Bindung einen gewissen Prozentsatz vom Charakter einer Doppelbindung erhält, dann ließe sich dies in Einklang mit dem oben erwähnten Befund bringen, daß die Frequenzen des gesättigten Kettenteiles in X·C·O·R im allgemeinen nach höheren Werten rücken gegenüber denen der Kette X·C·C·R. Von der CO-Frequenz würde man dann allerdings erwarten, daß sie in der Gruppe X·CO·CH₂ — stets höher sein sollte, als in X·CO·O—; dies trifft aber, vergl. Tabelle 1, nur bedingt zu.

Doch sollen diese Fragen im größeren Rahmen einer eingehenderen Diskussion unterzogen werden.

3. Endlich seien noch in Fig. 2 die eigenartigen Verhältnisse

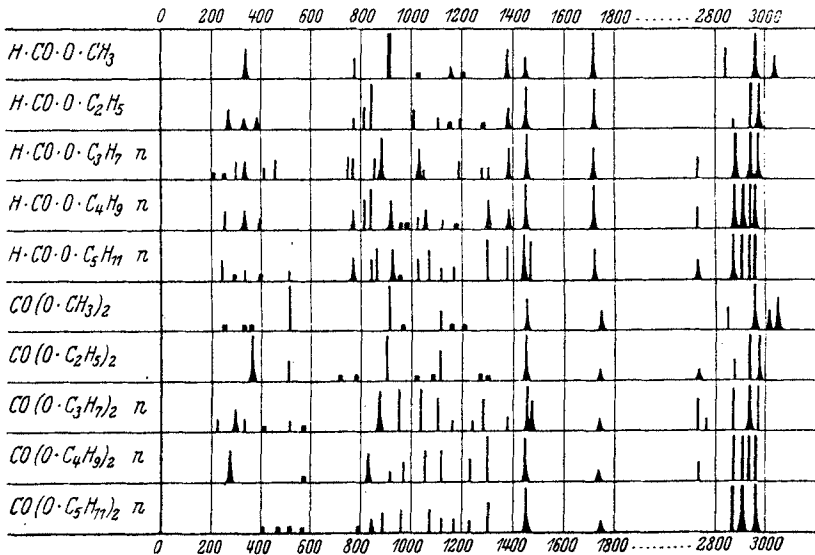


Fig. 2. Vergleich der Spektren von Ameisensäure-Estern (oberes Feld) und Metakohlensäure-Estern (unteres Feld) mit gleicher Länge der Esterketten.

dargetan, die sich beim Vergleich der Spektren von Ameisensäure- und Metakohlensäure-Estern ergeben. Obwohl in den

letzteren die Zahl der schwingenden Kettenatome fast doppelt so groß ist [nämlich $2(N-1)$, wenn sie im Ameisen-Ester N beträgt], ist das Kettenspektrum im Frequenzgebiet 0 bis etwa 1000 eher linienärmer; insbesondere im Frequenzgebiet der Valenzschwingungen 700~1000) ist dieser Unterschied auffallend. Ob dies mit dem Umstand zusammenhängt, daß die Moleküle $R \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot R$ die Kettensymmetrie C_{2v} annehmen und daher mehr depolarisierte, wenig intensive Linien aufweisen können, sei dahingestellt.

Der eine von uns (R. S.) hat der deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium zu danken.

Anhang.

1. *Chlorameisensaures i-Propyl*. $Cl \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Sdp_{160} 100° (Lit. Sdp_{721} 103°). Pl.-Nr. 2805, m. F., $t=14$; Pl. 2806, o. F., $t=9$; Ugd. s., Sp. st.; $n=61$.

$\Delta\nu=182$ (3b) ($\pm e, c$); 293 (8) ($f, \pm e, +a$); 335 ($1/2$) (e); 401 (2) ($k, \pm e$); 419 (2) (e, c); 478 (10) ($k, i, \pm e, c$); 616 (1) (k, e, c); 734 (00) (k, e); 800 (4) (k, e, c); 841 (7) (k, i, f, e, c); 882 ($1/2$) ($e?$); 908 (4) (k, e); 943 ($1/2$) (k, e); 1095 (3b) (k, e); 1151 (2) (k, e); 1182 (1) (k, e); 1343 (4b) (k, e); 1394 (1b) (k, e); 1454 (6) (k, e); 1772 ± 10 (3b) (e); 2739 (2) (k); 2920 (2) (q, k); 2944 (7b) (q, k, e); 2991 (8b) (q, p, o, k, e).

2. *Chlorameisensaures n-Butyl*. $Cl \cdot CO \cdot OC_4H_9$. Darstellung aus Kohlensäure-di-n-butylester und PCl_5 . Einmalige Destillation bei herrschendem, dreimal bei vermindertem Druck; Sdp_{13} 37—38°, Sdp_{730} 137°6' (Lit. Sdp_{734} 137°8') $n_{D, 18}=1.4132$. Pl.-Nr. 2447, m. F., $t=16$; Pl. 2498, o. F., $t=10'5$; Ugd. m., Sp. st.; $n=48$.

$\Delta\nu=271$ (3) ($\pm e$); 295 (4) ($\pm e$); 470 (10) ($k, i, g, f, \pm e, c$); 505 (1) (e); 792 (1) (k, e); 832 (4b) (k, i, e, c); 927 (3) (k, e); 1056 (2) (k, c); 1118 (2) (k, e); 1166 (0) (k); 1246 (1) (k, e); 1302 (3b) (k, e); 1372 (0) (e); 1438 (3) (k, e); 1453 (5b) (k, e); $1776 \pm 5 1/2$ (3) (e); 2873 (9) (k, i, e); 2914 (10b) (q, k, i, e); 2937 (9) (q, k, i, e); 2967 (8) (q, p, k, i, e).

3. *Chlorameisensaures n-Amyl*. $Cl \cdot CO \cdot OC_5H_{11}$. (FRAENKEL-LANDAU). Dreimalige Destillation im Vakuum. Sdp_{11} 53°4—54°5' (Lit. $Sdp?$). $n_{D, 18}=1.4181$. Pl. 2486, m. F., $t=16$; Pl. 2487, o. F., $t=10 1/2$; Ugd. m., Sp. st.; $n=57$.

$\Delta\nu=257$ (3b) (e); 375 (2) (e, c); 472 (10) ($k, i, f, \pm e, c$); 506 (0) ($e?$); 769 (1) (e, c); 812 (2) (k, e); 846 (2) (k, e); 866 (4) (k, e); 953 (3b) (k, e); 1032 (0) (k, e); 1069 (2) (k, e); 1122 (2) (k, e); 1143 (1) (k); 1161 (1) (k); 1225 (00) ($e?$); 1302 (4) (k, e); 1384 (2) (k, e); 1447 (5b) (k, e); 1465 (4) (k, e); $1774 \pm 5 1/2$ (3b) (e); 2875 (10) (k, i, e); 2911 (12) (q, k, i, e); 2937 (10) (q, k, e); 2964 (10) (q, p, k, i, e); 3002 (0) (q, p, o, k).

4. *Chlorameisensaures Trichlor-Methyl*. $Cl \cdot CO \cdot OCCl_3$ (unrein). (FRAENKEL-LANDAU). Das käufliche Präparat wurde zweimal bei herrschendem Druck destilliert. Es zeigte nicht den richtigen Siedepunkt: Sdp_{740} 110—112° (Lit. Sdp_{750} 127°). Bei der Destillation trat Zersetzung ein. Nach dem Ramanspektrum, das CH-Frequenzen aufweist, beurteilt, dürfte ein Teil der Substanz nicht vollständig

chloriert sein. Pl. 27^h9, m. F., t=10; Pl. 2790, m. F. C., t=7; Ugd. m. bis st. Sp. st.; n=47.

$\Delta v = 140$ (1) ($\pm e$?); 174 (2b) ($\pm e$)*; 233 (5b) (e, c)*; 347 (8b) (k, i, f, $\pm e$, c)*; 396 (5) (k, $\pm e$, c)*; 482 (4b) (k, e)*; 497 (6b) (k, i, f, $\pm e$, c)*; 585 (2) (k, e, c); 671, (2) (k, e); 731 (4b) (k, e)*; 788 (3b) (k, e)*; 911 (6b) (k, i, e)*; 975 ($1/2$) (k, e); 1035 (0) (e); 1228 (0) (k, e); 1314 (1) (k, e); 1452 ($1/2$) (k?); 1789 \pm 15 (2b) (e)*; 2990 (3) (k); 3025 (3) (k, i).

Die mit * bezeichneten Frequenzen wurden auch von JOGLEKAR⁵, der anscheinend ein besseres Präparat zur Verfügung hatte, für den Perchlorameisensäure-methylester angegeben.

5. *Metakohlensäures Di-n-Propyl*. OC(OC₃H₇)₂. Darstellung aus Propyljodid mit überschüssigem Ag₂CO₃ durch Erwärmen im Ölbad auf 80–100°; im Vakuum abdestilliert, fraktioniert, dreimal vakuumbestilliert. Sdp.₁₁ 59–59°5'; Sdp.₇₆₀ 167°8' (Lit. 168°2'). n_{D, 17} = 1'4013 (Lit. n_{D, 22} = 1'3980). Pl.-Nr. 2484, m. F., t=16; Pl. 2485, o. F., t=10°5'; im letzteren Falle Ugd. s. st.; n=40.

$\Delta v = 225$ (1) (e); 298 (2b) (e); 337 (1) (e); 412 (0) (e, c); 518 (1) (e, c); 571 (0) (e); 877 (4b) (k, e); 948 (4) (k, i, e); 1037 (4) (k, e); 1104 (3) (k, e); 1163 (1) (e); 1242 (1) (k, e); 1284 (3) (k, e); 1380 (1) (e); 1456 (6b) (k, e); 1476 (3b) (k, e); 1741 \pm 5 $1/2$ (1b) (e); 2729 (3) (q); 2766 (1) (q); 2876 (4) (p, k, e); 2935 (15b) (q, k, i, e); 2971 (8) (q, p, k, i, e).

6. *Metakohlensäures Di-iso-Propyl*. OC[OCH(CH₃)₂]₂. Darstellung: Isopropyljodid wurde unter Rückflußkühlung mit Silbercarbonat 6 Stunden gekocht und im Vakuum destilliert. Die tief siedenden Nebenprodukte (Isopropylalkohol und -äther) sind leicht abdestillierbar. Dreimalige Destillation. Sdp.₁₃ 42°5–43°; Sdp.₇₆₀ 146°1–146°7' (Lit. 147°2'). n_{D, 20.8} = 1'3906 (Lit. n_{D, 15} = 1'3969!). Pl.-Nr. 2447, m. F., t=17; Pl. 2448, o. F., t=11; Ugd. st., Sp. st.; n=50.

$\Delta v = 278$ (6) ($\pm e$); 352 ($1/2$) (e); 451 (4) (k, f, e, c, $\pm a$); 525 (2) (k, c, c); 605 (0) (e?); 705 (0) (c); 794 ($1/2$) (e); 865 (6) (k, i, e); 915 (4) (k, e); 940 (1) (k, e); 1120 (1) (k, e); 1148 (3) (k, e); 1179 (1) (k, e); 1334 (3) (k, e); 1450 (6b) (k, f, e); 1642 (0) (e?); 1732 ($1/2$) (e); 2877 (6) (k, e); 2920 (10) (q, k, i); 2942 (9b) (q, k, e) 2985 (10) (q, p, o, k, e).

7. *Metakohlensäures Di-n-Butyl*. OC[OC₄H₉]₂. Darstellung: Äquivalente Mengen von Chlorkohlensäure-äthylester und Na-Butylalkohol wurden in überschüssigem Butylalkohol 40 Stunden unter Rückfluß auf 60–70° erwärmt; mit Wasser und etwas Bicarbonat gewaschen, getrocknet; nach Abdestillieren der Nebenprodukte dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₈ 96–97°; Sdp.₇₆₀ 206° (Lit. Sdp.₇₄₀ 207°). n_{D, 20} = 1'4106 (Lit. ?). Pl. 2482, m. F., t=18; Pl. 2483, o. F., t=11°1/2; Ugd. m., Sp. st.; n=39.

$\Delta v = 270$ (3b) ($\pm e$); 570 (0) (e); 833 (3b) (k, e, e); 919 (1) (k, e); 968 (2) (k, i, e); 1056 (3) (k, e); 1118 (3) (k, e); 1233 (2) (k, e); 1300 (4) (k, e); 1448 (7b) (k, f, e); 1743 \pm 4 (1b) (e); 2734 (2) (k); 2874 (12) (k, i, e); 2908 (15) (q, k, e); 2933 (10) (q, k, i, e); 2966 (10) (q, p, o, k, i, e).

8. *Metakohlensäures Di-n-Amyl*. OC(OCH₂H₁₁)₂. Darstellung: Amyljodid wurde mit Silbercarbonat 6 Stunden unter Rückfluß erwärmt; zweimalige Fraktionierung bei vermindertem Druck. Sdp.₂₃ 116–118° (Lit. ?). Pl. 2456, m. F., t=22; Pl. 2458, o. F., t=15; Ugd. m. bis s. st., Sp. st.; n=34.

⁵ M. S. JOGLEKAR, Philos. Mag. 24 (1937) 405.

$\Delta\nu = 406$ ($1/2$) (*e*); 471 (0) (*e*); 511 (0) (*e*); 565 (0) (*e*); 797 ($1/2$) (*e*); 844 (1b) (*k, e*); 885 (2) (*k, e*); 960 (2) (*k, e*); 1069 (2) (*k, e*); 1120 (1) (*k, e*); 1169 (1) (*k?*); 1225 (1) (*e*); 1304 (3) (*k, e*); 1450 (8b) (*k, f, e*); 1742 (1b) (*e*); 2873 (10b) (*k, i, e*); 2908 (15b) (*q, p, k, e*); 2965 (12b) (*q, p, k, i, e*).

9. *Tertiär Butyl-Malonsaures Diäthyl*. $(\text{H}_5\text{C}_3)_2\text{C}\cdot\text{HC}\cdot[\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5]_2$. Herstellung aus tertiärem Butylbromid und Natrium-malonsäure-diäthylester. Dreimalige Destillation im Vakuum. Sdp., 87–88°, Pl. 2303, m. F., t=18, 2304, o. F., t=12; Ugd. m. bis st.; n=45.

$\Delta\nu = 161$ (1) (*c*); 338 (2) (*e*); 376 (2) (*e*); 430 (0) (*e*); 572 (2) (*f, e*); 675 (3) (*k, e*); 788 (2) (*k, e*); 845 (3) (*k, e*); 862 (3) (*k, e*); 934 (3) (*k, e*); 960 (2) (*k, e*); 1033 (3) (*k, i, e*); 1108 (3b) (*k, e*); 1157 (0) (*k, e*); 1275 (1) (*k, e*); 1298 (1) (*k, e*); 1407 ($1/2$) (*e?*); 1452 (5) (*k, e*); 1743 $\pm 6 1/2$ (6b) (*e*); 2874 (2) (*k, e*); 2938 (12) (*q, p, k, i, e*); 2985 (12b) (*p, o, k, i, e*).

10. *Äthan-1, 1–2, 2-tetracarbonsaures Äthyl*. $(\text{H}_5\text{C}_4\cdot\text{O}\cdot\text{OC})_2\text{HC}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. (FRAENKEL-LANDAU). Zweimalige Destillation im Hochvakuum (0'01 mm, 140–150°). Schmp. 73–74° (Lit. 76°). Aufnahme in der Festkörper-Apparatur F₁ (Aufstrahlungsmethode, Hge-Erregung). t=64. Sehr schwaches Spektrum, Ergebnis wenig befriedigend.

$\Delta\nu = 783$ (00), 863 (2), 909 (0), 954 (1), 1004 (1), 1110 (1), 1295 (00), 1375 (00), 1394 (00), 1467 (1), 1739 (1), 2837 (00), 2946 (00).

11. *Propan-1, 1–3, 3-tetracarbonsaures Äthyl*. $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O}\cdot\text{OC})_2\text{HC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. (FRAENKEL-LANDAU). Viermalige Destillation. Sdp., 196–200° (Lit. Sdp., 196–200°). Pl. 2738, 2739, 2741, 2742, alle m. F., variierte Spaltbreite, t=8 bis 16; Pl. 2744, m. F. C., t=5; Ugd. m. bis st., Sp. m.; n=25.

$\Delta\nu = 234$ (00) (*k, e*); 348 (00) (*k, e*); 490 (00) (*e*); 596 (00) (*e*); 856 (4b) (*k, f, e*); 914 (1) (*k, e*); 1019 (2) (*k, e*); 1107 (2b) (*k, e*); 1203 (0) (*e*); 1450 (4b) (*k, f, e*); 1748 (3b) (*e*); 2936 (4b) (*k, e*); 2981 (4b) (*k, e*).

12. *n-Butan-1, 1–4, 4-tetracarbonsaures Äthyl*. $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O}\cdot\text{OC})_2\text{HC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Darstellung aus Äthylenchlorid durch Malonester-Synthese. Sdp., 159–160° (Lit. Sdp., 240–245°). n_{D, 21}=1'4411. Wegen Fluorescenz keine Aufnahme o. F., Pl. 2538, m. F., t=24; Ugd. m., Sp. m.; n=22.

$\Delta\nu = 351$ (0) (*e*); 461 (00) (*e*); 596 ($1/2$) ($\pm e, c$); 718 (0) (*e*); 858 (4) (*f, e, e, e*); 945 (0) (*e*); 1020 (3b) (*e*); 1102 (3b) (*e*); 1167 ($1/2$) (*e*); 1269 (1) (*e*); 1289 (1) (*e*); 1339 (0) (*e*); 1449 (6b) (*f, e*); 1741 $\pm 7 1/2$ (3b) (*e*); 2936 (4) (*e*); 2978 (3) (*e*).

13. *n-Pentan-1, 1–5, 5-tetracarbonsaures Äthyl*. $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O}\cdot\text{OC})_2\text{HC}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Herstellung aus Trimethylenbromid durch Malonester-Synthese. Sdp., 181–183° (Lit. Sdp., 230–235°). n_{D, 21}=1'4399. Wegen Fluorescenz keine Aufnahme o. F., Pl. 2621, m. F., t=24; Ugd. m., Sp. m.; n=24.

$\Delta\nu = 234$ (00) (*e*); 348 ($1/2$) (*e*); 577 ($1/2$) (*b*) (*e*); 708 (0) (*e*); 858 (5) (*f, e*); 930 (00) (*e*); 1023 (3) (*e*); 1102 (4) (*e*); 1301 (2) (*e*); 1448 (8) (*f, e*); 1750 ± 8 (4b) (*e*); 2934 (5) (*e*).

14. *Cyclobutan-1, 1–2, 2-tetracarbonsaures Äthyl* $\begin{matrix} \text{---}(\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{---}(\text{CO}\cdot\text{OC}_3\text{H}_5)_2 \end{matrix}$

Der Ester von Nr. 12 wurde in absol. Äther gelöst, mit Na-Alkoholat in die Di-Na-Verbindung übergeführt und der Ringschluß durch Brom unter starker Kühlung bewirkt; hierauf Waschen, Trocknen, mehrfaches Destillieren. Sdp., 0.2

156'5—157°. $n_{D, 20} = 1.4480$. Pl. 2552 und 2553, beide m. F., $t = 20$ und 24; Ugd. st., Sp. m. bis st.; $n = 23$. Die Substanz verfärbt sich nach gelb.

$\Delta\nu = 294$ ($1/2$) (e); 342 (1) (e); 368 (1) (e); 465 ($1/2$) (e); 491 (1) (e); 763 (1) (e); 858 (4b) (f, e); 914 ($1/2$) (e); 950 (1) (e); 1024 (3b) (e); 1107 (3) (e); 1163 (1) (e); 1274 (2) (e?); 1306 (1) (e); 1390 (1) (e); 1450 (4b) (e); 1591 (1) (e?); $1729 \pm 6 1/2$ (3b) (e); $1750 \pm 9 1/2$ (3b) (e); 2936 (5) (e); 2982 (5) (e).

Das Auftreten zweier verschiedener CO-Frequenzen, von denen in Analogie mit den Erfahrungen⁶ an den Cyclobutan-1,2-Dicarbonsäure-Estern nur die tiefere zum Ester der Säure mit cyclischer gespannter Kette gehören dürfte, spricht dafür, daß obige Substanz nicht homogen und der Ringschluß nur teilweise gelungen ist.

15. *n-Buttersaures Isopropyl*. $H_7C_3 \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Darstellung aus Buttersäure und Isopropylalkohol durch Einleiten von HCl. Dreimalige Destillation. Sdp.₇₆₀ 129'5—131'1° (Lit. 128°). Pl.-Nr. 2360 und 2368, m. F. $t = 18$. Pl. 2369 o. F., $t = 12$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 52$.

$\Delta\nu = 290$ (3b) (\pm e); 437 (2) (e, c); 494 ($1/2$) (k, e, c); 596 (1) (k, e); 624 ($1/2$) (k, e); 700 ($1/2$) (e); 822 (4) (k, e); 867 (3) (k, e); 897 (4) (k, e); 940 (0) (k, e); 966 (1) (k, e); 1040 (3) (k, e); 1108 (3) (k, e); 1146 (1) (k, e); 1183 ($1/2$) (k, e); 1340 (1) (k, e); 1424 ($1/2$) (e); 1453 (6b) (k, e); 1725 ± 8 (3b) (e); 2732 (2) (k); 2877 (7) (k, i, e); 2919 (10) (q, k, i, e); 2940 (5) (q, k, i, e); 2981 (10b) (q, p, o, k, i, e).

⁶ K. W. F. KOHLRAUSCH, R. SABATHY, Proc. Indian Acad. Sci., Raṅga n-Festband, 1938, 436.