

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 136: Stickstoffkörper XXIV
(α -Amino- und α -Oxy-isobuttersäure und Ester)

Von

L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH

ordentl. Mitglied der Akad. d. Wiss.

231. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. 12. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 12. 1941)

Mit der vorliegenden Mitteilung schließen wir eine Untersuchungsreihe ab, die die Spektroskopierung der α -substituierten Essig-, Propion-, und Isobuttersäure bzw. Säureester zum Ziele hatte. In Mitteilung 59¹ berichteten wir über die Körpergruppe $X \cdot H_2C \cdot CO \cdot OR$ [mit $R = H, CH_3, C_2H_5, CH(CH_3)_2, C_4H_9$], in Mitteilung 82² über die Körper $X \cdot HC(CH_3) \cdot CO \cdot OR$ und in dieser Abhandlung werden die Körper $X \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OR$ besprochen.

Als Substituent sollte in allen Fällen $X = NH_2, N(CH_3)_2, OH, OCH_3, CH_3, Cl, Br$ eingeführt werden. Leider konnten wir dieses Programm nicht ganz einhalten, da sich von den Derivaten der Isobuttersäure einige nicht zu Raman-Aufnahmen eigneten; es fehlen hier α -Dimethyl-amino-, α -Methoxy- und α -Chlor-isobuttersäure, sowie der Methylester der zweit- und der Butylester der drittgenannten Säure. Insbesondere zeigen die Chlorisobuttersäure-derivate meist starken Untergrund, der vermutlich auf Zersetzung bei Belichtung (vielleicht HCl-Abspaltung mit nachfolgender Polymerisierung) zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse sind zahlenmäßig im Anhang, zeichnerisch in den Figuren 1 und 2 zusammengestellt, die der Vergleichbarkeit wegen ganz in der gleichen Art angelegt sind, wie die entsprechenden Figuren 1 und 2 in den Mitteilungen 59 und 82; so wie dort sind in der ersten Zeile jedes der vier die Butyl-

¹ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145** (1936) 379; Mh. Chem. **68** (1936) 359.

² O. BURKARD und L. KAHOVEC, S.-B. Akad. Wiss. Wien **146** (1938) 779; Mh. Chem. **71** (1938) 333.

i-Propyl-, Äthyl- und Methyl-Ester enthaltenden Felder die Linien des zur betreffenden Esterkette CO·OR gehörigen Spektrums eingetragen. Nach deren Abzug verbleibt ein Rest, der der Hauptsache nach als Spektrum der Seitenkette X·C(CH₃)₂·C angesehen werden kann.

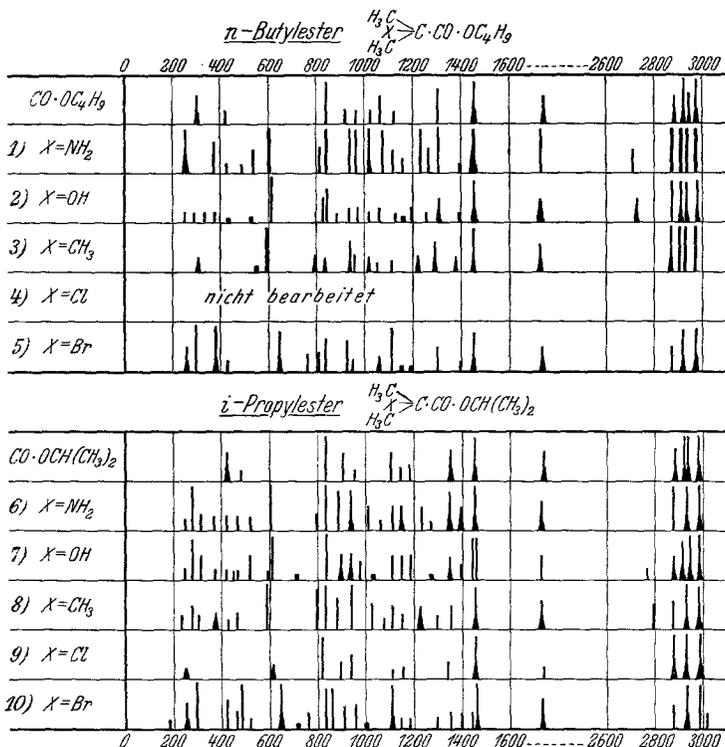


Fig. 1. *n*-Butyl- und *i*-Propylester α -substituierter Isobuttersäuren.

Experimenteller Teil.

Das gesamte sich nun über etliche 60 verschiedene Säuren und deren Ester erstreckende Beobachtungsmaterial soll einer gemeinsamen Analyse unterzogen werden mit dem Zweck, die CHENGschen³ Versuche zur Isolierung des Esterketten-Spektrums, von deren Ergebnissen bereits in den Figuren 1 und 2 Gebrauch gemacht wurde, zu bestätigen und zu vervollständigen und dann einen Schritt weiter zu gehen und zu versuchen, dem Gesamtspektrum Verständnis abzugewinnen. Da es sich dabei um eine mühsame vergleichende Untersuchung handelt, die viel Zeit und

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

Raum beansprucht, soll sie einer späteren gesonderten Abhandlung vorbehalten bleiben. Hier begnügen wir uns mit einer kurzen, die früheren Ergebnisse ergänzenden Besprechung der CO- und NH₂-Frequenzen sowie der Spektren der 3 Aminosäuren.

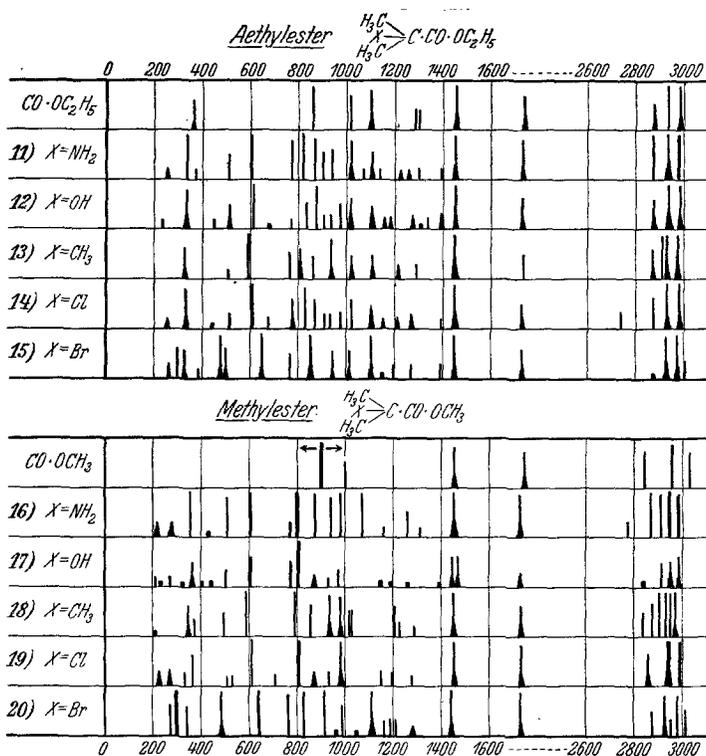


Fig. 2. Äthyl- und Methylester α -substituierter Isobuttersäuren.

1. Die CO-Frequenzen.

Es wurden für α -substituierten Isobuttersäureester $X \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OR$ folgende Frequenzwerte gemessen:

	X =	NH ₂	N(CH ₃) ₂	OH	OCH ₃	CH ₃	Cl	Br
Methylester		1724	1725	1730	—	1729	1733	1734
Äthylester		1728	1720	1730	1729	1728	1724(!)	1732
<i>i</i> -Propylester		1723	—	1725	—	1723	1733	1728
<i>n</i> -Butylester		1726	—	1726	—	1725	—	1734
Mittel		1724	1723	1728	1729	1726	1730	1732

Obwohl diese Zahlen stärker streuen als es üblicherweise bei den ohnedies nicht sehr genau meßbaren CO-Banden der Fall ist und obwohl durch Fehlen einzelner Werte die Vergleichbarkeit des Mittels gestört ist, zeigen sie zusammengenommen mit denen der vorangehenden Mitteilungen doch deutlich, daß die Methylierung in α -Stellung eine Depression der CO-Frequenz bewirkt:

Mittelwerte.

	X =	NH ₂	N(CH ₃) ₂	OH	OCH ₃	CH ₃	Cl	Br
I.	X·CH ₂ ·CO·OR	1732	1740	1741	1745	1731	1744	1736
II.	X·CH(CH ₃)·CO·OR	1730	1732	1734	1744	1730	1741	1735
III.	X·C(CH ₃) ₂ ·CO·OR	1724	1723	1728	1729	1726	1730	1732

Die Depression der CO-Frequenz tritt in allen bearbeiteten Fällen ein. Sie ist, ebenfalls in allen Fällen (mindestens für die Mittelwerte), beim Übergang von I nach II merklich kleiner, als beim Übergang von II nach III, nämlich $\Delta\omega_1 = 3$ bzw. $\Delta\omega_2 = 8 \text{ cm}^{-1}$. Auch scheint der Substituent für die Größe der Depression von Einfluß zu sein, indem die gesamte Depression $\Delta\omega_1 + \Delta\omega_2$ in der Reihenfolge X = Br, CH₃, NH₂, OH, Cl, OCH₃, N(CH₃)₂ von 4 auf 17 cm^{-1} zunimmt. Für ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse reicht aber wohl die Beobachtungsgenauigkeit nicht aus.

2. Die NH₂-Valenzfrequenzen.

Die schon in Mitteilung 59 getroffene Feststellung, daß die NH₂-Valenzfrequenzen in den Estern der Aminosäuren sich zum Unterschied von den Säuren selbst durchaus normal verhalten, wurde in Mitteilung 82 und wird neuerlich hier bestätigt. Gemessen wurden folgende Frequenzwerte:

	I H ₂ N·H ₂ C·CO·OR	II H ₂ N·HC(CH ₃)·CO·OR	III H ₂ N·C(CH ₃) ₂ ·CO·OR
Methylester	— —	3327 (3 b) 3373 (1)	3316 (7 b) 3378 (6 s b)
Äthylester	3328 (3 b) 3408 (1)	3318 (4 b) 3379 (2)	3317 (4 s b) 3376 (3)
<i>i</i> -Propylester	3327 (4 b) 3386 (2)	3315 (3 b) 3375 (1)	3318 (4 b) 3375 (3)
<i>n</i> -Butylester	3330 (4 b) 3389 (2)	3325 (3) 3384 (2)	3317 (8) 3378 (6)
Mittelwerte	3328 (4 b) 3394 (2)	3321 (3 b) 3378 (3/2)	3317 (6 b) 3377 (4'5)

Die Zahlenwerte zeigen in den Mittel-, aber auch in fast allen Einzelwerten einen schwachen Gang im Sinn einer leichten Frequenzabnahme mit zunehmender Verzweigung der Kette in α -Stellung zum N-Atom; die Abnahme dürfte trotz ihrer Geringfügigkeit und trotz der wegen Linienbreite geringen Meßgenauigkeit reell sein. Sie zeigt sich auch beim Übergang zwischen den beiden sorgfältig⁴ ausgemessenen Substanzen:

<i>n</i> -Propylamin	$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}$	3323 (6 sb)	3373 (4 sb)
<i>i</i> -Propylamin	$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{HC}(\text{CH}_3)_2$	3308 (6 sb)	3363 (4 sb)

Die Frequenzdifferenz bleibt im Wesentlichen ungeändert ($\Delta\omega_{\text{I}}=66$, $\Delta\omega_{\text{II}}=57$, $\Delta\omega_{\text{III}}=60 \text{ cm}^{-1}$), so daß die Methylierung in α -Stellung vorwiegend eine Schwächung der NH-Bindung, aber keine Veränderung des Valenzwinkels \sphericalangle HNH zu bewirken scheint.

3. Spektren und Struktur der Aminosäuren.

In der Herausarbeitung der für die Aminosäuren charakteristischen Eigenschaften der Ramanspektren sind uns die schönen Untersuchungen von EDSALL⁵ zugekommen. Wir konnten daher zwar die Beobachtungsgrundlagen mit unseren spezialisierten Hilfsmitteln ergänzen und sichern, können aber bei der Diskussion derselben nichts besseres tun, als uns EDSALLS Ansichten anzuschließen.

An spektroskopischen Untersuchungen haben wir außer den in Mitteilung 59 und 82 bereits veröffentlichten Messungen an in Wasser gelöster und an kristallisierter Aminoessig- und α -Aminopropionsäure noch das Kristallspektrum von α -Aminoisobuttersäure (Anhang) bestimmt und die Beobachtungen an den Kristallpulvern der beiden erstgenannten Säuren wiederholt und verbessert. Für deren Spektren geben wir jetzt an:

Glykokoll: $\Delta\nu=896$ (4) (*k*, *e*); 1045 (2) (*k*, *e*); 1129 (1) (*k*, *e*); 1327 (6*b*, doppelt?) (*k*, *e*); 1398 (4) (*k*, *e*); 1438 (2) (*k*, *e*); 1502 (1) (*k*, *e*); 1575 (1) (*k*, *e*); 1620 (0?) (*e*); 2958 (3) (*k*, *e*); 2993 (2) (*k*); 3072 (0) (*k*).

Das Ergebnis ist im allgemeinen in guter Übereinstimmung mit der Kristallpulver-Messung ANANTHAKRISHNANS⁶.

⁴ G. RADINGER und H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 329.

⁵ J. T. EDSALL, J. chem. Physics 4 (1936) 1, 5 (1937) 225, 508; Cold Spring Harbor Symp. VI. 1938.

⁶ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. 5 (1937) 175.

Alanin: $\Delta\nu=696$ (0) (*e*); 858 (3) (*k, e*); 919 (0) (*e*); 1028 (1) (*k, e*); 1112 (1) (*e*); 1311 (1) (*k, e*); 1358 (3) (*k, e*); 1411 (2) (*k, e*); 1461 (2) (*k, e*); 1600 (0) (*e*); 2942 (5 *d*) (*k*); 2993 (3) (*k*); 3080 (1 *d*) (*k*).

Wir haben ferner ziemliche Mühe auf die Spektroskopierung der kristallisierten Hydrochloride der Säuren aufgewendet, aber nur wenig Erfolg erzielt. KAHLBAUMSches Glykokoll wurde in H_2O gelöst und mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure eingedampft; der Rückstand in verd. Salzsäure gelöst, mit sorgfältig gereinigter Aktivkohle (zur Entfernung von Fe-Spuren mehrmals mit frischer konz. HCl erhitzt, mit destill. H_2O gewaschen und nach dem Abfiltrieren im Vakuum bei 100° getrocknet) erwärmt und durch Jenaer Glasfilter Nr. 3 filtriert. Das Filtrat wurde wieder eingedampft und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 und KOH getrocknet. Noch immer zeigte das Salz schwache Gelbfärbung. Schmp. 180° (Lit. 184°). Der HCl-Gehalt stimmt mit der Theorie überein. Trotz langer Expositionszeit erzielten wir in den Festkörper-Apparaturen nur sehr schwache Spektren. Ergebnis:

$\Delta\nu=858$ (2) (*k, e*); 1043 ($\frac{1}{2}$ *d*) (*e*); 1105 ($\frac{1}{2}$ *d*) (*e*); 1222 (0 *d*) (*k, e*); 1314 (0) (*k, e*); 1433 (0) (*k, e*); 1736 (0) (*e*); 2904 (0?) (*k*); 2963 (5) (*k, i, e*); 2997 (2) (*k, i*).

Noch unbefriedigender war das Ergebnis für Alaninhydrochlorid [Schmp. 164° ; Lit. 204° !! Der HCl-Gehalt stimmt mit der Theorie überein], für welches wir, ebenfalls trotz Farblosigkeit und langer Exposition, nur die Linien fanden:

$\Delta\nu=815$ ($\frac{1}{2}$), 1454 (00), 2939 (5), 2997 (2).

Diese Versuche bestätigen jedenfalls, daß auch für den kristallisierten Zustand keine $\nu(NH)$ -Frequenzen in der Umgebung von 3300 cm^{-1} beobachtet werden können. Da sie im übrigen gegenüber den viel leichteren Messungen an der Lösung nichts Neues brachten, haben wir sie nicht fortgesetzt.

In Fig. 3 sind die Spektren der Säuren, Hydrochloride und Na-Salze einander gegenübergestellt. Für die homogenen Säuren wurden die Kristallpulver-Spektren, für die Salze Lösungsspektren eingezeichnet. Die Vergleichbarkeit wird dadurch nicht gestört, da die Spektren der Säuren in festen und gelösten Zustand sich nicht wesentlich unterscheiden; die Pulverspektren bieten aber den Vorteil, daß keine Eigenfrequenzen des Lösungsmittels (insbesondere $\Delta\nu \sim 1650$ in H_2O) als Störung auftreten.

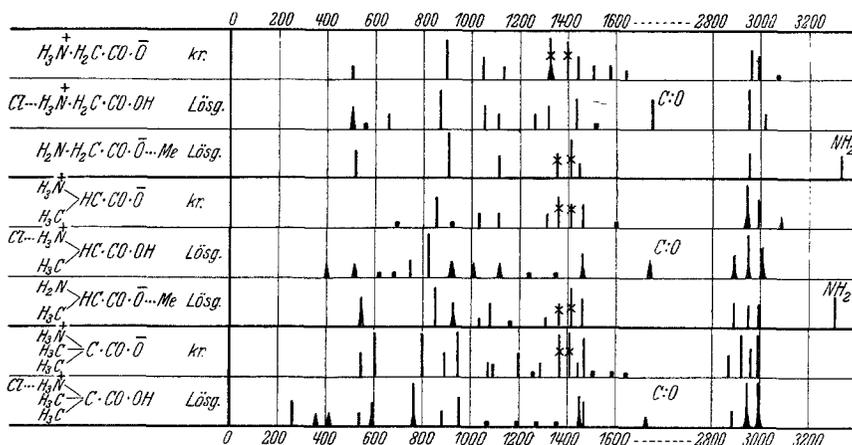


Fig. 3. Die Ramanspektren von Aminoessig-, α -Aminopropion-, α -Amino-isobuttersäure (krist.), deren Hydrochloride und Salze (Lösungs-spektren nach EDSALL).

Man kann in Fig. 3 bequem die charakteristischen spektralen Unterschiede übersehen und daraus mit EDSALL die folgenden Schlüsse ziehen:

1. Na-Salz und Säure weisen beide (zum Unterschied vom Hydrochlorid) an Stelle einer CO-Frequenz um 1730 zwei kräftige durch * gekennzeichnete Linien um 1320 bis 1360 und um 1400 bis 1420 auf. Da die Carboxylgruppe im Na-Salz als $\text{CO}\cdot\bar{\text{O}}$ oder besser als $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ (—) zu formulieren ist, gilt somit dasselbe für die Carboxylgruppe der Säure.

2. Hydrochlorid und Säure sind (zum Unterschied vom Na-Salz) beide durch das Fehlen von $\nu(\text{NH})$ -Frequenzen im normalen Bereich um 3300 cm^{-1} ausgezeichnet. Da die Aminogruppe im Hydrochlorid als $\bar{\text{Cl}} \dots \text{H}_3\text{N}^+$, also mit vierbindigem Stickstoff, der erfahrungsgemäß keine normalen $\nu(\text{NH})$ -Frequenzen aufweist, zu formulieren ist, so gilt das gleiche für die Aminogruppe der Säure.

Aus 1 und 2 folgt die Formulierung der Säure als Zwitterion z. B.: $\text{H}_3\text{N}^+\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\bar{\text{O}}$.

3. Das Hydrochlorid ist ausgezeichnet durch das Auftreten einer normalen CO-Frequenz, das Na-Salz durch das Auftreten normaler $\nu(\text{NH})$ -Frequenzen. Ersteres enthält somit eine normale (mindestens in Lösung nicht assoziierte) C:O-Bindung, letzteres eine normale NH_2 -Gruppe.

Aus 1, 2, 3 folgen die Formulierungen für das Hydrochlorid z. B. als $\bar{\text{Cl}} \dots \text{H}_2\text{N}^+\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$, und für das Na-Salz, z. B. als $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\bar{\text{O}}$.

Wir haben der deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten, der eine von uns (L. K.) auch für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu danken.

Anhang.

1. *α -Amino-isobuttersäure* $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$. (HEYL). Einmal aus Wasser, dem 3 Tropfen verd. HCl beigesetzt worden waren, mit Aktivkohle umkristallisiert. Beginnt bei etwa 290° (Lit. 280°) zu sublimieren. Aufnahmen am Kristallpulver: F₁Pl. 466, t=48; F₁ 467, t=51; F₂Pl. 196, t=48; Ugd. s. Sp. m.; n=46.

$\Delta\nu=545$ (2?) (e?); 604 (6) (k, e); 800 (7) (k, f, e); 888 (2) (k, e); 949 (5) (k, e); 1074 (1) (k, e); 1096 (1) (k, e); 1200 (2) (k, e); 1259 (0) (e); 1286 (1) (k, e); 1368 (5) (k, e); 1411 (5) (k, e); 1445 (1) (k, e); 1476 (5) (k, e); 1514 (00) (k, e); 1588 (00) (k, e); 1643 (00) (e); 2614 (0) (k); 2722 (0) (k); 2771 (00?) (k); 2811 (00?) (k); 2874 (2) (k, e); 2921 (7) (k); 2958 (3) (k); 2996 (7) (k).

Die Übereinstimmung mit EDWARDS Messungen an wäßriger Lösung ist im allgemeinen recht gut.

2. *α -Amino-isobuttersaures Methyl* $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$. Herstellung aus der Säure (s. o.) und abs. Methylalkohol durch Einleiten von HCl-Gas unter Erwärmen bis zur Lösung der Aminosäure. Der Alkohol wurde dann im Vakuum bei etwa 40° Bad-Temperatur abdestilliert. Aus dem Esterhydrochlorid wurde der Ester mit konz. NaOH-Lösung unter Äther in der Kälte freigemacht und nach Zusatz von festem K₂CO₃ mehrmals mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit K₂CO₃ getrocknet, der Ätherrückstand dreimal bei vermind. Druck destilliert. Sdp.₂₁₀ 96.4—97.8°; Sdp.₇₆₀ 133—135° (Lit. Sdp.₇₄₉ 136°). Zuletzt wurde ins Ramanrohr destilliert, dieses evakuiert und abgeschmolzen. n_{D, 150} = 1.4188. Aufnahmen an der flüss. Substanz in der Normalapparatur: Pl. 3162, m. F., t=12; Pl. 3163, o. F., t=8; Ugd. s., Sp. st.; n=61.

$\Delta\nu=214$ (1 sb) (e); 278 (1 sb) (e); 357 (7) ($\pm e, c$); 430 (0) (e); 504 (4) (k, e, c); 603 (6) (k, f, e, c); 769 (1?) (e); 798 (12) (k, g, e, c); 874 (5) (k, e); 940 (4) (k, e); 982 (7) (k, e); 1072 (5) (k, e); 1159 (1/2) (k, e); 1260 (2) (k, e); 1312 (1/2) (k, e); 1454 (10) (k, f, e); 1724 (7b) (f, e); 2768 (1) (k); 2868 (5) (k, e); 2910 (9) (g, k, e); 2948 (12) (g, k, i, e); 2986 (12) (g, p, o, k, i, e); 3316 (7b) (g, o, k, e); 3378 (6sb) (g, p, o, k).

3. *α -Amino-isobuttersaures Äthyl* $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Darstellung analog zu Nr. 2. Dreimalige Vakuumdestillation. Sdp.₁₂ 50—52° [Lit. Sdp.₁₁ 38.5—41°(?)]. n_{D, 150} = 1.4161 (Lit. n_{D, 17} = 1.4169). Aufnahmen: Pl. 3101, m. F., t=16; Pl. 3100, o. F., t=10; Pl. 3102, o. F., t=13; Ugd. m., Sp. st.; n=73.

$\Delta\nu=255$ (1/2 Bd?) (e); 335 (5) (i, g, f, $\pm e, c$); 375 (1/2) (e); 507 (2) (e, e); 605 (6) (k, f, $\pm e, c$); 771 (4) (k, g, f, e, c); 821 (5) (k, e, c); 865 (4) (k, e, e); 900 (2) (k, e); 942 (3) (k, e); 1020 (4sb) (k, e); 1066 (1/2) (k, e); 1102 (3b) (k, e);

1140 ($1/2$) (*e*); 1225 ($1/2$ *sb*) (*k*, *e*); 1262 ($1/2$ *sb*) (*k*, *e*); 1301 ($1/4$) (*k*, *e*); 1393 ($1/2$) (*k*, *e*); 1454 (7 *sb*) (*k*, *e*); 1728 (4 *b*) (*e*); 2871 (5) (*p*, *k*, *i*, *e*); 2935 (9 *sb*, dopp.?) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2981 (10 *sb*) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*); 3317 (4 *sb*) (*q*, *k*, *e*); 3376 (3) (*q*, *p*, *k*, *e*).

4. α -Amino-isobuttersaures Isopropyl $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$. Darstellung analog wie Nr. 2. Zweimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₂ 58–59° (Lit. Sdp.?). $n_{\text{D}, 16^\circ} = 1.4120$. — Aufnahmen: Pl. 3106, m. F., $t=16$; Pl. 3105, o. F. $t=13$; Ugd. m., Sp. st.; $n=68$.

$\Delta v = 246$ (1) (*e*); 276 (5) (*f*, $\pm e$); 311 (1) (*e*); 366 (1 *b*) (*e*, *c*); 419 (1) (*e*); 463 (1) (*k*, *e*, *c*); 519 (1) (*k*, *e*, *c*); 601 (6) (*k*, *e*, *c*); 799 (1) (*k*, *e*); 828 (7) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*, *c*); 883 (4) (*k*, *i*, *e*); 936 (4 *b*) (*k*, *e*); 1002 (2) (*k*, *e*); 1059 ($1/2$) (*e*); 1106 (2) (*k*, *i*, *e*); 1144 (2 *b*) (*k*, *e*); 1226 (2) (*k*, *e*); 1262 ($1/2$) (*k*, *e*); 1344 (4 *sb*) (*k*, *e*); 1390 (2 *sb*) (*k*, *e*); 1453 (7 *b*) (*k*, *e*); 1723 (3 *b*) (*e*); 2872 (5) (*p*, *k*, *i*, *e*); 2932 (9 *sb*, dopp.?) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2984 (9 *b*) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*, *e*); 3318 (4 *b*) (*q*, *k*, *e*); 3375 (3) (*q*, *p*, *k*, *e*).

5. α -Amino-isobuttersaures *n*-Butyl $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_4\text{H}_9$. Darstellung analog zu Nr. 2. Viermalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₂ 75–77° (Lit. Sdp.?). $n_{\text{D}, 16.5^\circ} = 1.4241$. Aufnahmen: Pl. 3198, m. F., $t=23$; Pl. 3199, o. F., $t=15$; Ugd. st., Sp. st.; $n=64$.

$\Delta v = 255$ (6, Bd) (*e*); 369 (3) (*e*); 423 ($1/2$) (*e*); 491 ($1/2$) (*k*, *e*); 535 (2) (*k*, *e*); 603 (10) (*k*, *i*, *e*, *c*); 813 (2) (*k*, *e*); 837 (9) (*k*, *f*, *e*, *c*); 875 ($1/2$?) (*k*); 942 (6) (*k*, *e*); 966 (5) (*k*, *e*); 1014 (6 *b*) (*k*, *e*); 1062 (7) (*k*, *e*); 1117 (2) (*k*, *e*); 1155 (1) (*k*, *e*); 1232 (6) (*k*, *e*); 1262 (2?) (*k*); 1302 (6) (*k*, *e*); 1390 ($1/2$?) (*k*, *e*); 1452 (12 *sb*) (*k*, *e*); 1726 (6) (*f*, *e*); 2708 (2?) (*k*); 2872 (12) (*k*, *e*); 2910 (12) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2936 (12) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2975 (13) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*); 3317 (8) (*q*, *k*, *e*); 3378 (6) (*q*, *p*, *k*).

6. α -Dimethyl-amino-isobuttersaures Methyl $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$. Herstellung aus α -Brom-isobuttersaurem Methyl und benzolischer Dimethylamin-Lösung durch 8-stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°. Nach dem Versetzen mit verd. HCl bis zum geringen Überschuß wurde das Benzol nach dem Durchschütteln im Scheidetrichter abgetrennt, die wäßrige Schicht noch mehrmals mit Äther gewaschen und schließlich mit K_2CO_3 alkalisch gemacht. Der freie Ester wurde mit Äther ausgezogen und die Ätherlösung nach dem Trocknen mit K_2CO_3 der Destillation unterworfen. Sdp.₁₂ 52.5–54.0° (Lit. Sdp.?). Dreimalige Destillation, zuletzt ins Ramanrohr, worauf dieses evakuiert und abgeschmolzen wurde. Aufnahmen: Pl. 3177, m. F., $t=14$; Pl. 3178, m. F. C., $t=9$; Ugd. m., Sp. s.; $n=26$.

$\Delta v = 227$ (1 *sb*) (*e*); 346 ($1/2$) (*e*); 396 (1) (*e*, *c*); 583 (5) (*k*, *e*, *c*); 607 (3) (*e*); 745 (5) (*e*, *c*); 825 (5) (*e*, *c*); 913 (3) (*e*); 992 (5 *sb*) (*k*, *f*, *e*); 1037 (2) (*e*); 1152 (3) (*e*); 1248 (3) (*e*); 1453 (8 *b*) (*k*, *e*); 1725 (3) (*e*); 2825 (3) (*k*); 2943 (6) (*k*, *e*); 2984 (5, dopp.) (*k*, *e*).

7. α -Dimethyl-amino-isobuttersaures Äthyl $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Darstellung analog wie Nr. 6. Dreimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₂ 62.6–64.0° (Lit. Sdp.?). $n_{\text{D}, 20^\circ} = 1.4226$. — Aufnahmen: Pl. 3179, m. F., $t=15$; Pl. 3180, o. F., $t=9$; Ugd. m. bis st., Sp. m.; $n=43$.

$\Delta\nu = 220$ (1 *sb*) (*e*); 316 (1) (*e, c*); 401 (1) (*e*); 465 ($1/2$) (*e*); 583 (5 *sb*) (*k, f, e*); 674 (0?) (*e*); 744 (4) (*k, e, c*); 871 (5) (*k, e, c*); 923 (3) (*k, e*); 992 (3) (*e*); 1027 (3) (*k, e*); 1100 (5) (*k, e*); 1148 (2) (*k, e*); 1256 (4) (*k, e*); 1400 (3) (*e*); 1454 (10*b*) (*k, e*); 1720 (4) (*e*); 2872 (2) (*k, i, e*); 2936 (5) (*g, k, i, e*); 2982 (5) (*g, o, k, i, e*).

8. α -Oxy-isobuttersäure $\text{HO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ (HEYL). Zweimal im Hochvakuum sublimiert (0'02 mm; 80–90° Luftbad-Temperatur). Schmp. 83° (Lit. Schmp. 79°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 Pl. 395, $t = 69$, F_1 Pl. 443, $t = 58$; F_2 Pl. 138, $t = 57$; Ugd. st., Sp. s.; $n = 24$; Ergebnis wenig befriedigend.

$\Delta\nu = 546$ (00?) (*e*); 594 (0) (*e*); 770 (4) (*k, f, e*); 939 (0) (*e*); 971 (0) (*e*); 1191 (0) (*k, e*); 1449 ($1/2$ *b*) (*k, e*); 1720 ($1/2$) (*e*); 2882 (0?) (*k*).

9. α -Oxy-isobuttersaures Methyl $\text{HO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$. Darstellung aus der Säure und abs. Methanol durch 24-stünd. Erhitzen mit überschüssigem wasserfreien CuSO_4 . Nach Abfiltrieren des letzteren und Abdestillieren des Alkohols wurde der Ester einmal bei gewöhnl., zweimal bei vermind. Druck destilliert. $\text{Sdp}_{760} 75^\circ\text{O} - 77^\circ\text{O}$; $\text{Sdp}_{760} 137 - 139^\circ$ (Lit. $\text{Sdp. } 137^\circ$). $n_{\text{D}, 19.3} = 1.4112$. Aufnahmen: Pl. 2871, m. F., $t = 12$; Pl. 2873, o. F., $t = 7$; Ugd. m., Sp. s.; $n = 56$.

$\Delta\nu = 166$ ($1/2$?) ($\pm e$); 207 ($1/2$) (*e*); 235 (0?) (*e*); 271 ($1/2$) (*e, c*); 326 (0?) (*e*); 363 (2 *b*) (*e, c*); 402 (0?) (*k, e*); 444 (0) (*k, e*); 503 ($1/2$) (*k, e*); 605 (3) (*k, f, e*); 769 (2) (*k, e*); 806 (5) (*k, i, e, c*); 876 ($1/2$ *sb*) (*k, e, c*); 932 ($1/2$) (*k, e*); 975 (1, dopp.?) (*k, e*); 1148 (0) (*k, e*); 1187 (0) (*k, e*); 1265 (00) (*k, e*); 1398 (0) (*k, e*); 1444 (3 *b*) (*k, e*); 1462 (3 *b*) (*k*); 1634 (0?) (*k, e*); 1730 (1 *sb*) (*e*); 2844 (0) (*k, e*); 2915 (2) (*g, k, e*); 2950 (2*b*) (*g, k, e*); 2984 (3*b*) (*g, p, o, k, e*).

10. α -Oxy-isobuttersaures Äthyl $\text{HO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ (HEYL). Zweimalige Destillation im Vakuum. $\text{Sdp}_{14} 46^\circ$; $\text{Sdp}_{760} 147.5 - 149.0^\circ$ (Lit. $\text{Sdp}_{760} 150^\circ$). $n_{\text{D}, 17.5} = 1.4096$. Aufnahmen: Pl. 2798, m. F., $t = 14$; Pl. 2799, m. F., $t = 21$; Pl. 2800, o. F., $t = 13.5$; Ugd. m., Sp. m.; $n = 62$.

$\Delta\nu = 232$ ($1/2$) (*k, e*); 335 (4*b*) (*f, \pm e, c*); 446 ($1/2$) (*e, c*); 514 (1 *b*) (*k, i, e, c*); 613 (5 *b*) (*k, f, e, c*); 674 (0) (*k, e*); 774 ($1/2$) (*k, e, c*); 829 (2) (*k, e, c*); 869 (5) (*k, i, e, c*); 905 (1) (*k, e*); 935 (1) (*k, e*); 975 (2) (*k, e*); 1020 (3*b*) (*k, e*); 1103 (2 *b*) (*k, e*); 1160 ($1/2$ *b*) (*k, e*); 1185 ($1/2$ *b*) (*k, e*); 1270 (1 *b*) (*k, e*); 1304 (0) (*k, e*); 1336 ($1/2$) (*e*); 1393 (1 *b*) (*k, e*); 1452 (6*b*) (*k, e*); 1730 (3*b*) (*e*); 2869 (3*b*) (*k*); 2936 (6*b*) (*g, k, e*); 2985 (8 *sb*) (*g, p, o, k, e*).

11. α -Oxy-isobuttersaures Isopropyl. $\text{HO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$. Darstellung analog zu Nr. 9. Zweimalige Vakuum-Destillation. $\text{Sdp}_{12} 49^\circ\text{O} - 49.5^\circ$; $\text{Sdp}_{760} 151 - 152^\circ$ (Lit. Sdp. ?). $n_{\text{D}, 22} = 1.4031$. Aufnahmen: Pl. 2875 und 2877, m. F., $t = 13$ u. 11; Pl. 2876 u. 2878, o. F., $t = 6$ u. 5; Ugd. m., Sp. m.; $n = 72$.

$\Delta\nu = 243$ ($1/2$) (*e*); 277 (4) (*f, \pm e, c*); 313 (2) ($\pm e$); 374 ($1/2$) (*e*); 418 ($1/2$) (*e, c*); 450 ($1/2$) (*k, e*); 463 ($1/2$) (*k, e*); 516 (2) (*k, e, c*); 599 ($1/2$) (*k, e*); 612 (5) (*k, f, e, c, +a, +b*); 708 (00) (*k, e*); 829 (5) (*k, i, f, e, c*); 896 (2*b*) (*k, i, e*); 934 (2*b*) (*k, e*); 976 (1) (*k, e*); 1032 (0?) (*e*); 1106 (2) (*k, e*); 1144 (2) (*k, e*); 1181 (2) (*k, e*); 1371 (0?) (*e*); 1342 (2*b*) (*k, e*); 1388 (1) (*k, e*); 1442 (5) (*k, e*); 1457 (5) (*k, e*); 1725 (2) (*e*); 2763 ($1/2$) (*k*); 2873 (2*b*) (*k, i, e*); 2912 (4*b*) (*g, k, e*); 2942 (5 *b*) (*g, k, i, e*); 2985 (7*b*) (*g, p, o, k, i, e*).

12. α -Oxy-isobuttersaures *n*-Butyl. $\text{HO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_4\text{H}_9$. Darstellung analog zu Nr. 9. Viermalige Vakuum-Destillation. Sdp_{12} 72'5—73'0°; unter Normaldruck Zersetzung? (Lit. Sdp. ?). $n_{\text{D}, 20'4} = 1'4170$. Aufnahmen: Pl. 2879, m. F., $t=12$; Pl. 2880, o. F., $t=7'5$; Ugd. m., Sp. s.; $n=75$.

$\Delta v = 251$ ($1/2$) (e); 291 ($1/2$?) (e); 306 (0?) (e); 336 ($1/2$) (e); 375 ($1/2$) (e, c); 434 (0) (e, c); 530 (0) (e, c); 614 (5) (k, e, c); 823 (2) (e); 840 (3) (k, f, e, c); 885 ($1/2$) (k, e); 936 (1) (k, e); 970 (1) (k, e); 1018 ($1/2$) (k, e); 1059 (1) (k, e); 1123 ($1/2$) (k, e); 1157 (0) (k, e); 1195 ($1/2$) (k, e); 1256 ($1/2$) (k, e); 1303 (2b) (k, e); 1388 ($1/2$ b) (k, e); 1452 (5sb) (k, e); 1726 (2b) (e); 2725 (2sb) (k); 2873 (4) (k, e); 2912 (4b) (g, k, i, e); 2937 (4b) (g, k, e); 2982 (4b) (g, p, o, k, e).

13. α -Methoxy-isobuttersaures Äthyl $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Darstellung: In α -Brom-isobuttersäure-Äthylester (in etwas $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{OH}$ gelöst) wurde in der Wärme die berechnete Menge Na-Methylat-Lösung zugetropft. Nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß wurde mit H_2O versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde einmal mit H_2O gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Der Ätherrückstand dreimal bei herrschendem Druck destilliert. Sdp_{760} ; 139—142° (Lit. Sdp. ?). $n_{\text{D}, 190} = 1'4062$. Schwach positive Beilsteinprobe. Aufnahmen: Pl. 3174, m. F., $t=13$; Pl. 3175, o. F., $t=8$; Ugd. st., Sp. s.; $n=41$.

$\Delta v = 224$ (1) (e); 353 (1, dopp.?) (e); 446 ($1/2$) (e, c); 521 ($1/2$) (e, c); 593 (3) (k, e, c); 645 ($1/2$) (e); 758 ($1/2$) (e); 793 (2) (k, e); 834 (3) (k, e); 934 (1) (k, e); 988 (2) (k, e); 1103 ($1/2$) (k, e); 1166 ($1/2$) (k, e); 1274 (0) (e); 1455 (6) (k, f, e); 1641 (2) (e); 1729 (2) (e); 2834 (3) (g, k); 2891 (1?) (e); 2943 (4) (g, k, i, e); 2989 (4) (g, p, o, k, e).

Nach dem Auftreten der Linie 1641 zu schließen liegt schwache Verunreinigung durch eine ungesättigte Substanz vor.

14. α -Brom-Isobuttersäure $\text{Br}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ (HEYL). Einmal im Wasser-vakuum fraktioniert. Sdp_{12} 101°. Hierauf auskristallisieren gelassen und von dem flüssig gebliebenen Anteil abgesaugt. Nach nochmaliger Vakuumdestillation wurde das erstarrte Destillat auf der Tonplatte abgepreßt und neuerlich zweimal im Vakuum destilliert (12 mm, 120—130° Luftbadtemperatur). Schmp. 48° (Lit. Schmp. 48°; Lit. Sdp_{24} 115°). Die Substanz blieb unter Wasserstoff im verschmolzenen Ramanrohr auch bei der niedrigeren Aufnahmetemperatur ($\sim 25^\circ$) flüssig. Aufnahmen: Pl. 2832, m. F., $t=14$; Pl. 2833, o. F., $t=8'5$; Ugd. st., Sp. m.; $n=53$.

$\Delta v = 191$ (2) ($\pm e, c$); 260 (1) (e); 296 (8) ($\pm f, \pm e$); 367 (0) (e); 474 (6b) (k, i, $\pm e, c$); 632 (5) (k, e, c); 703 ($1/2$) (e); 757 (2) (k, e); 804 (5b) (k, e); 935 (4) (k, e); 1013 (0) (e); 1115 (6) (k, e); 1181 ($1/2$) (k, e); 1293 ($1/2$) (k, e); 1328 (0) (e); 1383 ($1/2$) (k, e); 1448 (4b) (k, e); 1656 ($1/2$ b) (e); 1735 (00) (e); 2731 (0) (k); 2867 ($1/2$) (k); 2930 (6b) (g, k, i, e); 2982 (5) (g, o, k, e); 3013 (4) (g, o, k, e).

15. α -Brom-isobuttersaures Methyl $\text{Br}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$. Darstellung aus der Säure und abs. Methanol durch Einleiten von trockenem HCl-Gas und Anarbeitung des Reaktionsproduktes in der üblichen Weise. Dreimalige Vakuumdestillation. Sdp_{13} 46'0—46'5° (Lit. Sdp_{19} 51—52°). $n_{\text{D}, 17'5} = 1'4520$

Aufnahmen: Pl. 2848, m. F., $t=16$; Pl. 2849, o. F., $t=9'5$; Ugd. m., Sp. st.; $n=68$.

$\Delta\nu=268$ (6) (*f, e, c*); 299 (10) ($\pm e, c$); 342 (3) ($\pm e, c$); 482 (8*sb*) (*k, \pm e, c*); 645 (8) (*k, g, f, e, c*); 763 (4) (*k, f, e, c*); 829 (5) (*k, i, e, c*); 915 (5) (*k, e*); 960 (0) (*k, e*); 985 (3) (*k, e*); 1046 (0) (*k, e*); 1108 (8*b*) (*k, i, g, f, e*); 1155 (1) (*k, e*); 1186 (1) (*k, e*); 1208 (1) (*e*); 1280 ($\frac{1}{2}$ *b*) (*e*); 1441 (6*b*) (*k, g, f, e*); 1734 (5*b*) (*f, e*); 2872 (2) (*k, e*); 2927 (4*b*) (*g, k, i, e*); 2953 (1) (*g, e*); 2981 (4*b*) (*g, o, k, e*); 3008 (2) (*g, o, k, e*).

16. α -Brom-isobuttersaures Athyl $\text{Br}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ (HEYL). Zweimalige Vakuum-Destillation; Sdp.₁₂ 55'5°; Sdp.₇₆₀ 162—164° (Lit. Sdp. 164°) $n_{\text{D}, 16.6}=1.4460$. Aufnahmen: Pl. 2775, m. F., $t=14$; Pl. 2776, o. F., $t=9$; Ugd. m., Sp. m.; $n=59$.

$\Delta\nu=264$ (1*b*) (*e, c*); 298 (3) ($\pm e, c$); 330 (2*b*) (*e, c*); 387 ($\frac{1}{2}$) (*e, c*); 481 (5*b*) (*k, f, e, c*); 500 (3*b*) (*e*); 647 (5*b*) (*k, f, e, c*); 763 (2) (*k, f, e, c*); 857 (5*b*) (*k, i, f, e, c*); 842 (3*b*) (*k, e*); 1016 (2*b*) (*e*); 1106 (7*b*) (*k, i, e*); 1151 (0) (*e*); 1197 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1270 (1) (*k, e*); 1391 (1) (*k, e*); 1447 (6*b*) (*k, e*); 1732 (3*b*) (*f, e*); 2870 (0) (*k, i, e*); 2932 (6*b*) (*g, k, i, e*); 2976 (5*b*) (*g, k, i, e*); 3002 (1) (*o, k, e*).

17. α -Brom-isobuttersaures Isopropyl $\text{Br}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$. Darstellung analog zu Nr. 15. Dreimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₂ 57—59°; Sdp.₇₆₀ 168'5—170'0° (Lit. Sdp.?). Aufnahmen: Pl. 2863, m. F. $t=14$; Pl. 2864 u. 2865, o. F., $t=9$ u. 5; Ugd. m., Sp. m.; $n=75$.

$\Delta\nu=180$ ($\frac{1}{2}$) ($\pm e, c$); 257 (2*b*) ($\pm e, c$); 298 (6) ($\pm e, c$); 420 (2) (*k, e*); 460 (1) (*k, e*); 482 (5) (*k, i, e, +b*); 517 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 644 (5*b*) (*k, g, f, e, c, +a*); 711 (0) (*k, e*); 755 (1) (*k, e, c*); 825 (4) (*k, i, e, c*); 858 (4) (*k, i, e*); 906 (2) (*k, e*); 956 (2) (*k, i, e*); 996 (0) (*k, e*); 1105 (5*b*) (*k, f, e*); 1142 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1179 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1289 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1346 (1) (*k, e*); 1389 (1) (*k, e*); 1439 (1) (*k, e*); 1460 (5*b*) (*k, e*); 1728 (3*b*) (*e*); 2872 (2) (*k, e*); 2931 (5) (*g, o, k, e*); 2983 (5) (*g, p, o, k, i, e*); 3008 (1) (*k, e*).

18. α -Brom-isobuttersaures *n*-Butyl $\text{Br}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_4\text{H}_9$. Darstellung analog zu Nr. 15. Dreimalige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₆ 93'5°; Sdp.₇₆₀ 200—202° (Lit. Sdp.?). $n_{\text{D}, 16.7}=1.4488$. Aufnahmen: Pl. 2850, m. F., $t=16$; Pl. 2851, o. F., $t=9'5$; Ugd. m. bis st., Sp. m.; $n=58$.

$\Delta\nu=258$ (2*b*) (*f, e*); 299 (5) ($\pm e, c$); 485 (5*b*) (*k, e, c*); 532 ($\frac{1}{2}$) (*k, e, c*); 644 (4*b*) (*k, f, e, c*); 760 (1) (*k, f, e, c*); 803 (1) (*k, e*); 837 (3) (*k, e, c*); 924 (3) (*k, e*); 951 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1058 (1*b*) (*k, f, e*); 1108 (5) (*k, e*); 1153 (00) (*k, e*); 1195 (00?) (*e*); 1302 (2) (*k, e*); 1387 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1452 (4*sb*) (*k, e*); 1734 (3*b*) (*e*); 2872 (2) (*k, e*); 2919 (4*b*) (*g, p, k, i, e*); 2976 (4*b*) (*g, o, k, e*); 3011 (3*b*) (*g, o, k, e*).

19. β -Chlor-propionsaures Athyl $\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Darstellung aus Acrylsäurechlorid und Alkohol; das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert und die Fraktion zwischen 160 und 170° noch zweimal im Vakuum destilliert. Sdp.₁₁ 55'0—56'2°; Sdp.₇₆₀ 161'4—163'0° (Lit. Sdp. 162°). $n_{\text{D}, 17}=1.4253$. Aufnahmen: Pl. 2265, m. F., $t=14$; Pl. 2266, o. F., $t=20$ (enger Spalt); Ugd. st., Sp. m.; $n=45$.

$\Delta v = 263$ (4) ($\pm e$); 378 (3) (e); 507 ($1/2$) (e, c); 595 (3b) (e, c); 672 (7) ($k, \pm e$); 771 ($1/2$) (k, e); 855 (4) (k, i, e); 930 (2) (k, e); 1017 (2) (e); 1112 (3) (k, e); 1209 (1) (k, e); 1272 (1) (k, e); 1310 (1) (k, e); 1452 (6b) (k, e); 1727 (4b) (e); 2744 (2) (k); 2807 ($1/2$) (k); 2910 (7) (g, k); 2933 (8) (g, k, i, e); 2976 (12b) (g, o, k, i, e); 3012 (2) (g, k, e).

20. α -Chlor-isobuttersäure. Aufnahmsversuch wegen rascher Trübung der Substanz bei Belichtung ergebnislos.

21. α -Chlor-isobuttersäures Methyl $\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ (HEYL). Destillation mit Kolonne und mehrmalige Destillation im Vakuum. $\text{Sdp}_{17} 42-44^\circ$; $\text{Sdp}_{760} 135^\circ$ (Lit. $\text{Sdp}.$?). $n_D, 21 = 1.4122$. Aufnahmen: Pl. 3212, m. F., $t=14$; Pl. 3213, o. F., $t=8$; Sp. m., Ugd. m. bis st.; $n=39$.

$\Delta v = 225$ (1sb) (e); 269 (1sb) (e); 330 ($1/2$) (e); 362 (3) ($\pm e, c$); 505 ($1/2$) (k, e, c); 529 ($1/2$) (e); 610 (7) (k, e, c); 703 ($1/2$) (e); 805 (11) (k, e, c); 873 (1b) (k, e); 927 (1) (e); 978 (5b) (k, e); 1146 (1) (k, e); 1190 (1) (k, e); 1275 ($1/2$) (k, e); 1455 (8sb) (k, e); 1733 (4b) (e); 2856 (3b) (k); 2939 (10sb) (g, k, e); 2991 (12) (g, o, k, e).

22. α -Chlor-isobuttersäures Äthyl $\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ (HEYL). Mehrmalige Fraktionierung im Vakuum. $\text{Sdp}_{12} 46-50^\circ$; $\text{Sdp}_{760} 147-148.5^\circ$ (Lit. $\text{Sdp}_{740} 148.5-149^\circ$). $n_D, 16 = 1.4109$. Aufnahmen: Pl. 2801, m. F., $t=21$; Pl. 2802, o. F., $t=13.5$; Ugd. m. bis st., Sp. m.; $n=57$.

$\Delta v = 248$ ($1/2 b$) (e); 333 (4b) ($k, i, \pm e, c$); 442 (0) (e, c); 513 (1) (e, c); 610 (5) (k, e, c); 676 ($1/2$) (e); 773 (3b) (k, f, e, c); 829 (4) (k, e, c); 866 (3) (k, i, e); 905 (1) (k, e); 936 (1) (k, e); 975 (1) (k, e); 1020 (3) (k, e); 1104 (2b) (k, e); 1151 ($1/2 b$) (e); 1207 ($1/2 b$) (e); 1269 (1b) (k, e); 1396 ($1/2$) (k, e); 1453 (6b) (k, e); 1637 ($1/2$) (e); 1724 (2b) (e); 2740 (1) (k); 2870 (3) (k, i, e); 2933 (6b) (g, k, i, e); 2984 (6b) (g, p, o, k, i, e).

Die Frequenz 1637 ($1/2$) stammt vermutlich von einer Verunreinigung durch Methacrylsäureester; sie kann nur geringfügig sein, denn die nächst stärkste Frequenz 3035 macht sich schon nicht mehr bemerkbar.

23. α -Chlor-isobuttersäures Isopropyl $\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$. Aus der Säure, *i*-Propylalkohol und HCl hergestellt; dreimalige Destillation des Esters. $\text{Sdp}_{12} 24-27^\circ$; $\text{Sdp}_{760} \sim 113^\circ$ unter geringer Zersetzung. (Lit. $\text{Sdp}.$?). $n_D, 24 = 1.4062$. Aufnahmen: Pl. 3230, m. F., $t=20$; Pl. 3231, o. F., $t=14$; Sp. m., Ugd. m. bis st.; $n=28$.

$\Delta v = 246$ ($1/2 sb$) (e); 605 (1b) (k, e); 817 (4) (k, e, c); 890 (1?) (e); 936 (2) (k, e); 1105 ($1/2$) (k, e); 1148 ($1/2$) (k, e); 1335 (1) (k, e); 1452 (5b) (k, f, e); 1733 ($1/2$) (e); 2875 (5b) (k, e); 2925 (6b) (g, k, e); 2981 (6b) (g, p, o, k, e).

24. Trimethylsigsäures Isopropyl $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$. Darstellung durch O. BALLAUS aus der Säure und Isopropylalkohol unter Einleiten von HCl-Gas. Der Ester wurde durch Brom gereinigt und nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 dreimal destilliert. $\text{Sdp}_{20} 35-38^\circ$; $\text{Sdp}_{760} 126.7^\circ$. (Lit. $\text{Sdp}.$?). $n_D, 18 = 1.3893$. Aufnahmen: Pl. 3098, m. F., $t=15$; Pl. 3099, o. F., $t=10.5$; Ugd. m., Sp. m.; $n=57$.

$\Delta\nu=233$ (1) (e); 273 (2) (e); 300 (1) (e); 373 (1 b) (e, e); 422 ($1/2$) (e); 458 (1) (k, e, c, +b); 584 (5) (k, f, $\pm e$); 796 (4) (k, i, f, e, c); 832 (5) (k, e); 878 (3) (k, e); 939 (5) (k, e); 1024 (2) (k, e); 1070 ($1/2$) (k); 1107 (2) (k, e); 1142 (1) (k, e); 1221 (2 sb, dopp.?) (k, e); 1288 (1) (k, e); 1343 (2) (k, e); 1452 (6 b) (k, f, e); 1723 (3 b) (e); 2791 (1?) (k); 2871 (3) (p, k, i, e); 2930 (8 sb) (q, k, i, e); 2982 (6 sb) (q, p, o, k, i, e).

25. *Trimethylsigsaurer n-Butyl* ($H_3C)_3C \cdot CO \cdot OC_4H_9$. Eine Vorratslösung des Na-Salzes wurde eingedampft, der getrocknete Rückstand in *n*-Butylalkohol suspendiert und HCl-Gas eingeleitet. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren vom festen Rückstand wurde der überschüssige Alkohol, der wegen der Bildung eines Tiefsiedegemisches nicht durch Destillation vom Ester getrennt werden konnte, mit Wasser ausgeschüttelt. Der Ester wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und zweimal bei herrsch. Druck, dreimal im Vakuum destilliert. Sdp.₁₃ 53—55°; Sdp.₇₆₀ 156° (Lit. Sdp.?). $n_D, 17.5 = 1.4051$. Aufnahmen: Pl. 3217, m. F., t=16; Pl. 3218, o. F., t=10; Sp. m., Ugd. m.; n=35.

$\Delta\nu=305$ (1 sb) (e); 553 (0) (e); 587 (5) (k, e); 793 (1 b) (k, e); 832 (1 b) (k, e); 935 (3 b) (k, e); 953 (1) (e); 1019 (1 b) (e); 1052 ($1/2$ b) (k, e); 1112 ($1/2$ b) (k, e); 1219 (1 b) (k, e); 1293 (3 sb) (k, e); 1375 (1 b) (e); 1452 (7 b) (k, e); 1725 (3 b) (e); 2868 (8 b) (k, e); 2904 (10) (q, k, e); 2930 (10) (q, o, k, i, e); 2968 (10 b) (q, p, k, i, e).