

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 134: Paraffinmonocarbonsäure-Ester

Von

O. BALLAUS

229. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz
(Eingegangen am 22. 10. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 10. 1941)

Zur Vervollständigung des im hiesigen Institut systematisch gesammelten Beobachtungsmateriales wurden die Ramanspektren von 20 bisher noch nicht bearbeiteten Monocarbonsäure-Estern $R \cdot CO \cdot OR'$ aufgenommen. Die Ergebnisse sind im Anhang zahlenmäßig mitgeteilt; angeschlossen sind die Beobachtungen an 3 Säure-Anhydriden. Das beabsichtigte Programm konnte wegen Einberufung zum Militärdienst nicht vollendet werden.

Da die Unübersichtlichkeit der Spektren dieser vielatomigen, symmetriellosen Moleküle eine ins Einzelne gehende Analyse bisher nicht zuließ, sei die Diskussion auf eine Zusammenstellung der für die C:O-Bindung beobachteten Frequenzwerte beschränkt. Mit Ausnahme der mit * bzw. ** bezeichneten Frequenzen wurden alle angeführten Zahlenwerte an derselben Apparatur gewonnen. Die einfach gesterntten Zahlen stammen von CHENG¹, die zweifach gesterntten von HIGH²; erstere mußten der Vergleichbarkeit wegen um 2 cm^{-1} verkleinert werden.

CO-Frequenzwerte in den Estern $R \cdot CO \cdot OR'$

R \ R'	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H _{7n}	C ₄ H _{9n}	C ₄ H _{9i}	C ₃ H _{7i}	C ₄ H ₉ sek.	C ₄ H ₉ tert.
CH ₃	1736 (3)	1736 (3)	1735 (2)*	1735 (2)*	1737 (2)*	1732 (1)*	1735 (2)	1725 (0)
C ₂ H ₅	1734 (3)	1731 (3)	1735 (6)**	1733 (4)	1734 (4)**	1727 (3)	1731 (3)	1731 (3)
C ₃ H _{7n}	1734 (3)	1731 (3)	1735 (3)	1733 (3)	1735 (4)	1725 (3)	1729 (1)	1725 (2)
C ₄ H _{9n}	1732 (2)	1731 (4)	1732 (3)	1736 (3)	1736 (2)	1735 (2)	1729 (2)	1729 (3)
C ₄ H _{9i}	1732 (3)	1731 (2)	1732 (4)	1732 (5)	1736 (3)	1729 (5)	1729 (2)	1730 (2)
C ₃ H _{7i}	1733 (3)	1729 (2)	1726 (2)	1731 (3)	1734 (4)	1725 (2)	1728 (3)	1722 (3)
Mittel	1733'5	1731'5	1732'5	1733'3	1735'3	1728'9	1730'2	1727'0

¹ H. C. CHENG, Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 293.

² M. E. HIGH, Physic. Rev. 38 (1931) 1845.

Trotz der geringen Genauigkeit, mit der die Messung der im allgemeinen breiten ($10-14\text{ cm}^{-1}$) und diffusen CO-Bande behaftet ist, zeigen die tabellierten Zahlen in Übereinstimmung mit früheren, an anderen Beispielen erhaltenen Ergebnissen ³ deutlich, daß die CO-Frequenz abnimmt bei zunehmender Verzweigung der Esterkette am β -C-Atom, obwohl zwischen CO-Gruppe und Kette ein O-Atom eingeschaltet ist. Durch entsprechendes Zusammenziehen der Mittelwerte (unterste Zeile der Tabelle) erhält man:

$$\begin{array}{cccc} \text{Für } \text{OR}'=\text{OCH}_3; & \text{OCH}_2\cdot\text{R}; & \text{OCH}\left\langle\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}\right\rangle; & \text{OC}(\text{CH}_3)_3 \\ \omega(\text{C:O})= & 1733'5; & 1733'2; & 1729'6; & 1727'0 \end{array}$$

Was weiter die beiden CO-Frequenzen der Anhydride von Paraffinmonocarbonsäuren anbelangt, so liegen nun zuzüglich der früheren in diesem Institut durchgeführten Beobachtungen ⁴ die folgenden Angaben vor:

	Anhydrid der:	$\omega(\text{C:O})$	$\Delta\omega$
Essigsäure	$(\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO})_2\text{O}$	1754 (3) 1805 (3)	51
Propionsäure	$(\text{H}_5\text{C}_2\cdot\text{CO})_2\text{O}$	1745 (2) 1804 (4)	59
<i>n</i> -Buttersäure } <i>i</i> -Buttersäure }	$(\text{H}_7\text{C}_3\cdot\text{CO})_2\text{O}$	1742 (2) 1804 (3) 1736 (1) 1799 (2)	62 61
<i>n</i> -Valeriansäure } <i>i</i> -Valeriansäure }	$(\text{H}_9\text{C}_4\cdot\text{CO})_2\text{O}$	1750 (2) 1806 (4) 1740 (2) 1800 (3)	56 60
<i>n</i> -Capronsäure	$(\text{H}_{11}\text{C}_5\cdot\text{CO})_2\text{O}$	1745 (2) 1805 (3)	60
Methoxyessigsäure	$(\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO})_2\text{O}$	1766 ($1/2$) 1821 (1)	55
Chloressigsäure	$(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO})_2\text{O}$	1763 ($1/2$) 1839 (1)	76

Die niedersten Werte gibt das *i*-Buttersäureanhydrid mit in α -Stellung verzweigter Kette. Während ferner die Substituenten OCH_3 und Cl in den Estern der substituierten Essigsäure eine ungefähr gleich starke Erhöhung der CO-Frequenz verursachen, ist in den Anhydriden der Substituent Chlor in dieser Hinsicht der wirksamere; gleichzeitig ruft er eine nicht unerhebliche Vergrößerung der Frequenzdifferenz $\Delta\omega$ hervor. Wenn nun das Auftreten zweier verschiedener CO-Frequenzen mit der engen Koppelung zweier gleicher CO-Gruppen in Verbindung gebracht wird, dann muß eine Änderung der Frequenzdifferenz im wesentlichen wohl auf eine Änderung der Koppelungs-

³ K. W. F. KOHLRAUSCH u. R. SKRABAL, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **146** (1937) 377; Mh. Chem. **70** (1937) 377.

⁴ K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ u. R. SEKA, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1.

verhältnisse (vermutlich Änderungen der Bindungswinkel) zurückgeführt werden. Es wäre von Interesse, diesen Substituenten-Einfluß in den Anhydriden systematisch zu untersuchen.

Anhang.

Die Ester wurden nach dem üblichen Verfahren durch Veresterung der Säure, in einigen Fällen aus dem Säureanhydrid und dem entsprechenden Alkohol hergestellt. Zur Entfernung fluoreszenter Verunreinigungen bewährte sich das folgende Verfahren: Zusatz von Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung, Entfernung des überschüssigen Broms mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und neuerliche Destillation.

1. *Propionsäure-sek.-Butylester*. $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$. Herstellung aus dem Säureanhydrid. Sdp.₂₅ 42°0—42°5°; Sdp.₇₆₀ 131°7° [Lit. 132—132°5°]. Aufnahme auf Platte Nr. 2962, mit Filter, t=16 Stunden; Pl. 2963, ohne Filter, t=10; im letzteren Falle Untergrund (Ugd) st., Spektrum (Sp.) m; Zahl der Streulinien n=54.

$\Delta\nu=229$ ($1/2$) (e); 336 ($1/2$ b) (e, c); 413 (2) (e, c); 451 ($1/2$) (k, e); 497 (1) (k, e); 598 (2) (k, f, e, c); 829 (2) (k, f, e); 868 (4) (k, e); 906 (3) (k, e); 970 (2 b) (k, e); 1024 (2 b) (k, e); 1080 (2) (k, e); 1120 (2) (k, e); 1149 (0) (k, e); 1175 ($1/2$) (k, e); 1266 (1 b) (k, e); 1304 ($1/2$) (k, e); 1358 (2 b) (k, e); 1447 (5 sb) (k, e); 1731 (3 b) (e); 2879 (3) (p, k, e); 2935 (4 b) (g, k, i, e); 2980 (3) (g, p, o, k, i, e).

2. *Propionsäure-tert.-Butylester*. $\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_3$. Herstellung aus dem Anhydrid. Sdp.₂₆ 38°2—39°2°; Sdp.₇₆₀ 120°9—121°9 [Lit. ?]; $n_{\text{D},25.7} = 1.3892$; Pl. Nr. 2990 u. 2992, m. F., t=14 u. 12; Pl. 2991, o. F., t=9; Ugd. m., Sp. m.; n=53.

$\Delta\nu=234$ (1) (e); 324 (4) (\pm e); 422 (1) (k, e); 490 (2) (e); 603 (3) (k, f, e, c); 752 (6) (k, i, f, \pm e, c); 852 (4) (k, i, f, e, c); 893 (3) (k, e); 925 (3) (k, e); 1027 (1 b) (k); 1079 (2) (k, i, e); 1112 ($1/2$) (k, e); 1160 ($1/2$ b) (k, e); 1250 (1 b) (k, e); 1385 ($1/2$) (e?); 1455 (6 b) (k, e); 1731 (3) (e); 2880 (4) (k, e); 2932 (8 b) (g, k, i, e); 2980 (8) (g, o, k, i, e); 3008 (6) (g, o, k).

3. *n-Buttersäure-n-Propylester*. $\text{H}_7\text{C}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₄ 39°2°; $n_{\text{D},21.4} = 1.3990$; Pl. Nr. 2889, m. F., t=14; Pl. 2890, o. F. t=9; Ugd. m., Sp. m.; n=46.

$\Delta\nu=239$ (0), (e?); 312 (1) (\pm e); 339 (1) (e); 423 ($1/2$) (e); 488 ($1/2$) (k, e); 606 (1) (k, e, c); 757 ($1/2$) (k, e, c); 794 ($1/2$) (k, e); 864 (4 b) (k, e); 906 (4 b) (k, e); 971 ($1/2$) (k, e); 1038 (4) (k, i, e); 1105 (3 b) (k, e); 1292 (2 b) (k, e); 1450 (6 b) (k, e); 1518 (00) (e?); 1735 (3 b) (e); 2737 (2 b) (k); 2876 (3 b) (k, e); 2908 (2) (g, k); 2936 (5 b) (g, o, k, i, e); 2973 (5 b); (g, p, k, e).

4. *n-Buttersäure-n-Butylester*. $\text{H}_7\text{C}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₃ 54°6—55°6°; Sdp.₇₆₀ 164°8° [Lit. 164°3°]; $n_{\text{D},20.4} = 1.4050$; Pl. Nr. 2973, m. F.; t=14; n=23; nur Hge-Erregung.

$\Delta\nu=285$ (1 b); 335 ($1/2$); 439 (1); 501 (1); 593 (1); 753 ($1/2$); 807 (1); 837 (3); 866 (3); 894 (3); 926 ($1/2$); 958 (1 b); 1015 ($1/2$); 1051 (3 b); 1108 (3 b); 1313 (4); 1448 (5 b); 1733 (3 b); 2873 (4); 2923 (4 b); 2967 (2).

5. *n*-Buttersäure-*i*-Butylester. $H_7C_3 \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₂ 51°4'; Sdp.₇₆₀ 157–158° [Lit. 156°9']; $n_D, 21.2 = 1.4018$; Pl. Nr. 2980 u. 2981, m. F., $t = 14$ u. 30; Pl. 2982, o. F., $t = 14$; Ugd. m., Sp. m.; $n = 65$.

$\Delta v = 267$ (2 sb) (e); 414 (1b) (e, c); 503 (1b) (k, e, c); 606 (1b) (k, e, c); 707 ($\frac{1}{2}$ b) (e); 794 ($\frac{1}{2}$) (e?); 825 (4) (k, e); 864 (3) (k, e); 891 (1) (k, e); 923 (1) (k, e); 962 (1) (k, e); 1004 (1) (k, e); 1046 (1) (k, e); 1104 (1) (k, e); 1130 (2) (k, e); 1176 (2) (k, e); 1248 (1b) (k, e); 1297 (1b) (k, e); 1339 (1b) (k, e); 1374 (0) (k, e); 1414 (1) (k); 1456 (6b) (k, e); 1735 (4b) (f, e); 2725 (1b) (k); 2773 (1); (q, k); 2874 (10) (k, i, e); 2905 (10) (q, k, e); 2937 (10) (q, o, k, i, e); 2972 (10) (q, p, o, k, i, e).

6. *n*-Buttersäure-*sek*-Butylester. $H_7C_3 \cdot CO \cdot OCH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₆ 51°2–52°2' [Lit. Sdp.₁₃ 54°]; $n_D, 21 = 1.3990$ [Lit. $n_D, 18.4 = 1.4029$]; Pl. Nr. 2965, m. F., $t = 14$; Pl. 2966, o. F., $t = 9$; Ugd. m., Sp. m.; $n = 58$.

$\Delta v = 215$ (0) (e); 313 (0) (e); 360 ($\frac{1}{2}$) (e, e); 427 (0) (e, c); 503 (3) (k, e, c); 598 (1) (e, c); 776 (3) (k, f, e, c); 821 (3) (k, e, c); 868 (3) (k, e); 904 (2) (k, e); 991 (3) (k, e); 1041 (2) (k, e); 1108 (3b) (k, e); 1165 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1172 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1302 (1) (k, e); 1360 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1453 (5b) (k, f, e); 1729 (1b) (e); 2733 (3) (k); 2878 (4b) (p, k, i, e); 2930 (6sb) (q, k, i, e); 2974 (5b) (q, p, k, i, e); 3019 (0?) (k, e).

7. *Isobuttersäure-i*-Butylester. $(H_3C)_2HC \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₁ 36–40°; Sdp.₇₆₀ 147°3–147°8' [Lit.?]; $n_D, 18.2 = 1.3986$; Pl. Nr. 3081, m. F., $t = 14$; Pl. 3082 u. 3083, o. F., $t = 12$ u. 9; Ugd. m., Sp. m.; $n = 50$.

$\Delta v = 217$ ($\frac{1}{2}$) (e); 262 (3b) (e); 330 (0) (e); 381 (1) (e); 423 (3) (e); 527 (1) (e); 595 ($\frac{1}{2}$) (e); 640 (1) (e); 750 ($\frac{1}{2}$) (e); 820 (4) (k, e); 856 (4) (k, e); 917 (1) (k, e); 968 (2) (k, e); 995 (1) (k, e); 1098 (3) (k, e); 1129 (3) (k, e); 1182 (3b) (k, e); 1253 (2b) (k, e); 1297 (2) (k, e); 1339 (2) (k, e); 1381 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1457 (8b) (k, e); 1734 (4b) (e); 2726 (1) (k); 2760 (1) (k); 2874 (10) (k, i, e); 2911 (9) (q, p, k, i, e); 2974 (10) (q, p, k, i, e).

8. *Isobuttersäure-sek*-Butylester. $(H_3C)_2HC \cdot CO \cdot OCH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₂ 46°5–48°5'; Sdp.₇₆₀ 149°1–150°1' [Lit. ?]; $n_D, 14.4 = 1.3989$; Pl. Nr. 3086 u. 3088, m. F., $t = 14$ u. 32; Pl. 3087, o. F., $t = 9$; Ugd. st., Sp. m.; $n = 51$.

$\Delta v = 224$ (2 sb) (e); 267 (2 sb) (e); 320 ($\frac{1}{2}$) (e?); 423 (1) (e); 476 (1) (e); 531 ($\frac{1}{2}$) (e); 588 ($\frac{1}{2}$) (e); 647 ($\frac{1}{2}$) (e); 800 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 852 (3) (k, e); 874 (2) (k, e); 934 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 965 (2) (k, i, e); 989 (1) (k, e); 1024 (1) (e); 1111 (3b) (k, f, e); 1174 (1) (k, e); 1267 (1) (k, e); 1302 (1) (k, e); 1362 (1b) (k, e); 1454 (6sb) (k, f, e); 1728 (3b) (e); 2873 (4) (k, i, e); 2913 (8) (q, k); 2939 (8) (q, k, i, e); 2979 (8) (q, p, o, k, i, e).

9. *n*-Valeriansäure-*n*-Propylester. $H_9C_4 \cdot CO \cdot OC_3H_7$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₂ 52–55°; Sdp.₇₆₀ 167°4' [Lit. 167°5']; $n_D, 21.6 = 1.4055$; Pl. Nr. 2914 u. 3033, m. F., $t = 12$ u. 18; Pl. 2915 u. 3034, o. F., $t = 8$ u. 11; Ugd. m., Sp. m.; $n = 62$.

$\Delta\nu=272$ (2sb) (e); 345 ($\frac{1}{2}$) (e, e); 430 ($\frac{1}{2}$) (k, e, c); 492 ($\frac{1}{2}$) (k, e, e); 516 ($\frac{1}{2}$) (e, e); 596 ($\frac{1}{2}$ b) (k, e, c); 647 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 705 (0) (k, e); 759 (1) (k, e); 830 (2b) (k, e); 878 (1b) (k, e); 925 (1b) (e); 1035 (1) (k, e); 1060 (3b) (k, e); 1105 (2b) (k, e); 1244 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1298 (2b) (k, e); 1349 (0) (k, e); 1393 (0) (k, e); 1452 (6sb) (k, e); 1732 (3b) (e); 2737 (1b) (k); 2873 (5b) (k, i, e); 2909 (6b) (q, k, e); 2936 (6) (q, o, k, e); 2970 (6) (q, p, k, i, e).

10. *n-Valeriansäure-i-Propylester*. $\text{H}_9\text{C}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₂ 50—52°; Sdp.₇₆₀ 164·9° [Lit. ?]; $n_{\text{D}, 19 \cdot 2} = 1 \cdot 4025$; Pl. Nr. 3038, m. F., t=16; Pl. 3039, o. F., t=9; Ugd. mst., Sp. m.; n=40.

$\Delta\nu=270$ (2b) (\pm e); 413 (1b) (k, e, c); 500 ($\frac{1}{2}$ b) (e, c); 699 (1sb) (e); 829 (3b) (k, e, c); 909 (1) (k, e); 940 (1) (e); 998 ($\frac{1}{2}$) (e); 1058 (1) (k, e); 1109 (2) (k, e); 1139 ($\frac{1}{2}$) (e); 1176 ($\frac{1}{2}$) (e); 1240 ($\frac{1}{2}$) (e); 1298 (1) (k, e); 1343 ($\frac{1}{2}$) (e); 1452 (4b) (k, f, e); 1735 (2b) (e); 2872 (2b) (k, e); 2913 (2) (q, k, e); 2945 (3) (p, k, e); 2982 (2) (q, p, k, e).

11. *n-Valeriansäure-n-Butylester*. $\text{H}_9\text{C}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₂ 72—74°; Sdp.₇₆₀ 175·2° [Lit. 175°]; $n_{\text{D}, 22 \cdot 3} = 1 \cdot 4098$; Pl. Nr. 2026 u. 2027, m. F., t=18 u. 24; Pl. 2025, o. F., t=10; Ugd. m., Sp. m.; n=58.

$\Delta\nu=238$ ($\frac{1}{2}$) (e, e); 264 ($\frac{1}{2}$ Bd.); 437 ($\frac{1}{2}$) (e, e); 514 ($\frac{1}{2}$) (e, e); 603 ($\frac{1}{2}$) (k, e, c); 654 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 750 ($\frac{1}{2}$) (k, e, c); 835 (5b) (k, e, e); 905 ($\frac{1}{2}$) (e); 938 ($\frac{1}{2}$ b) (e); 1021 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1060 (4b) (k, e); 1112 (2sb) (k, e); 1186 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1238 ($\frac{1}{2}$) (e); 1260 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1302 (4) (k, e); 1345 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1384 (1b) (k, e); 1450 (6sb) (k, e); 1736 (3b) (e); 2728 (2sb) (k); 2873 (8sb) (k, i, e); 2910 (8sb) (q, k, i, e); 2934 (8sb) (q, k, i, e); 2966 (7b) (q, p, k, i, e).

12. *n-Valeriansäure-i-Butylester*. $\text{H}_9\text{C}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₂ 60—65°; Sdp.₇₆₀ 179·2° [Lit. ?]; $n_{\text{D}, 19 \cdot 4} = 1 \cdot 4091$; Pl. Nr. 3093, m. F., t=10; Pl. 3094 u. 3097, t=7 u. 9; Ugd. m., Sp. m.; n=50.

$\Delta\nu=256$ (3, Bd) (e); 387 (1b) (e); 431 ($\frac{1}{2}$ b) (k, e); 495 ($\frac{1}{2}$) (e); 596 ($\frac{1}{2}$ b) (e); 693 ($\frac{1}{2}$) (e); 742 ($\frac{1}{2}$) (e); 826 (4) (k, e); 900 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 926 (2) (k, e); 964 (2b) (k, e); 1015 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1057 (2) (k, e); 1109 (2) (k, e); 1131 (1) (k); 1182 (2) (k, e); 1248 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1299 (2) (k, e); 1336 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1383 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1455 (5sb) (k, e); 1736 (2) (e); 2873 (8) (k, i, e); 2912 (7) (q, k, i, e); 2936 (6) (q, k); 2968 (7) (q, p, k, i, e).

13. *n-Valeriansäure-sek.-Butylester*. $\text{H}_9\text{C}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₂ 60—64° [Lit. Sdp.₁₅ 67°]; $n_{\text{D}, 15 \cdot 2} = 1 \cdot 4082$; Pl. Nr. 3103, m. F., t=16; Pl. 3104, o. F., t=13; Ugd. m., Sp. s.; n=51.

$\Delta\nu=217$ (1) (e); 252 (2 Bd) (e); 429 ($\frac{1}{2}$ sb) (e); 500 (1) (k, e); 598 ($\frac{1}{2}$) (e); 706 ($\frac{1}{2}$) (e); 781 (1) (k, e); 830 (3) (k, e); 864 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 905 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 942 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 991 (1sb) (k, e); 1026 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1057 (1) (k, e); 1110 (3sb) (k, e); 1157 ($\frac{1}{2}$) (e); 1178 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1266 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1306 (2sb) (k, i, e); 1363 (1b) (k, e); 1452 (6sb) (k, e); 1729 (2) (e); 2873 (5) (k, e); 2910 (4) (q, k); 2932 (6) (q, k, i, e); 2977 (5) (q, p, k, i, e).

14. *n-Valeriansäure-tert.-Butylester*. $\text{H}_9\text{C}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_3$. Herstellung aus dem Anhydrid. Sdp.₁₂ 71·0—72·5° [Lit. ?]; $n_{\text{D}, 25 \cdot 7} = 1 \cdot 4037$; Pl. Nr. 2996, m. F., t=12; Pl. 2997, o. F., t=7 $\frac{1}{2}$; Ugd. m., Sp. st.; n=60.

$\Delta v = 266$ (3*b*) (*f, e*); 329 (3) (*e*); 357 (2) (*e*); 430 (1*b*) (*e*); 516 (0) (*e*); 613 (3) (*k, e, c*); 638 (2) (*k, e*); 755 (5) (*k, f, e, c*); 772 (4) (*k, e*); 833 (3) (*k, e, c*); 848 (5) (*k, i, e*); 923 (5*b*) (*k, f, e*); 1058 (3*b*) (*k, f, e*); 1105 (4*b*) (*k, e*); 1152 (2) (*k, e*); 1298 (2) (*k, e*); 1247 (3*b*) (*k, e*); 1301 (2) (*k, e*); 1454 (10*b*) (*k, e*); 1729 (3*b*) (*e*); 2713 (3*b*) (*k*); 2872 (6*b*) (*p, k, i, e*); 2926 (8*b*) (*q, k, i, e*); 2975 (10*b*) (*q, o, k, i, e*); 3009 (4*b*) (*q, k, e*).

15. *Isovaleriansäure-n-Propylester*. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_3\text{H}_7$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₃ 49—49°5'; Sdp.₇₆₀ 155—156° [Lit. 155°9']; n_D , 20°8' = 1'4030; Pl. Nr. 2985, m. F., $t = 16$; Pl. 2986, o. F., $t = 9\frac{1}{2}$; Ugd. m., Sp. m.; $n = 45$.

$\Delta v = 283$ ($\frac{1}{2}$ *sb*) (*e*); 423 (1*b*) (*e, c*); 497 ($\frac{1}{2}$ *sb*) (*e?*); 622 (1*b*) (*k, e, c*); 832 (4) (*k, e, c*); 867 (3) (*k, i, e*); 915 (2) (*k, e*); 957 (3*b*) (*k, e*); 1040 (3*b*) (*k, e*); 1114 (5*b*) (*k, e*); 1168 (3*b*) (*k, e*); 1287 (3*b*) (*k, e*); 1339 (3*b*) (*k, e*); 1455 (8*sb*) (*k, e*); 1732 (4*b*) (*e*); 2759 ($\frac{1}{2}$ *k?*); 2876 (10*b*) (*k, e*); 2906 (8*b*) (*q, k, e*); 2936 (6*b*) (*q, k, e*); 2968 (10*b*) (*q, p, o, k, i, e*).

16. *Isovaleriansäure-i-Propylester*. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₅₅ 68°5'—70°; Sdp.₇₆₀ 141—143° [Lit. 142°]; n_D , 20°5' = 1'3960; Pl. Nr. 3192 u. 3194, m. F., $t = 24$ u. 14; Pl. 3193, o. F., $t = 9\frac{1}{2}$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 53$.

$\Delta v = 223$ (4*b*) (*e*); 271 (6*b*) ($\pm e$); 347 (0) (*e*); 430 (4) (*e, c, +a*); 505 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 625 (4) (*k, e*); 824 (2) (*k*); 844 (7) (*k, i, e, c*); 891 (4) (*k, e*); 933 (4) (*k, e*); 976 (3) (*k, e*); 1014 (2) (*e*); 1107 (7) (*k, e*); 1177 (4) (*k, e*); 1291 (2) (*k, e*); 1334 (5) (*k, e*); 1456 (8) (*k, f, e*); 1729 (5) (*e*); 2725 (5) (*k*); 2873 (8) (*k, i, e*); 2906 (8) (*q, k, i, e*); 2930 (12) (*q, k, i, e*); 2975 (12) (*q, p, o, k, i, e*); 3033 (1) (*k, i*).

17. *Isovaleriansäure-n-Butylester*. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_4\text{H}_9$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₂ 55—62°; Sdp.₇₆₀ 170°1'—172°1' [Lit. ?]; Pl. Nr. 3112, m. F., $t = 16$; Pl. 3113, o. F., $t = 10$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 46$.

$\Delta v = 266$ (4*b*) (*e, c*); 420 (2*sb*) (*e, c*); 500 (1*sb*) (*e, c*); 620 (2*sb*) (*e, c*); 732 ($\frac{1}{2}$ *b*) (*e*); 838 (8) (*k, e, c*); 962 (8) (*k, g, e*); 1024 (2) (*k, e*); 1061 (2) (*k, e*); 1120 (5) (*k, e*); 1161 ($\frac{1}{2}$ *k*) (*e*); 1300 (5) (*k, e*); 1338 (1) (*k, e*); 1453 (10*b*) (*k, f, e*); 1732 (5) (*e*); 2722 (2) (*k*); 2872 (12) (*k, i, e*); 2907 (12) (*q, k, i, e*); 2936 (12) (*q, k, i, e*); 2967 (12) (*q, p, k, i, e*).

18. *Isovaleriansäure-i-Butylester*. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₉ 60—62°; Sdp.₇₃₀ 170—172° [Lit. Sdp.₇₅₇ 170—172°]; n_D , 22°8' = 1'4031; Pl. Nr. 3007, m. F., $t = 16$; Pl. 3008, o. F., $t = 10$; Ugd. m. Sp. m.; $n = 42$.

$\Delta v = 264$ (2*b*) (*e*); 421 (1*b*) (*e, c*); 498 ($\frac{1}{2}$ *b*) (*e*); 626 ($\frac{1}{2}$ *b*) (*k, e, c*); 720 ($\frac{1}{2}$) (*e?*); 829 (5*b*) (*k, e, c*); 920 ($\frac{1}{2}$ *e?*); 961 (5*b*) (*k, e*); 1016 ($\frac{1}{2}$ *k*) (*e*); 1121 (3*b*) (*k, e*); 1174 (2*b*) (*k, e*); 1257 ($\frac{1}{2}$ *e?*); 1297 ($\frac{1}{2}$ *k*) (*e*); 1339 (2*b*) (*k, e*); 1457 (7*sb*) (*k, f, e*); 1736 (3*b*) (*e*); 2871 (10*b*) (*k, i, e*); 2910 (10*b*) (*q, p, k, i, e*); 2969 (10*b*) (*q, p, k, i, e*).

19. *Isovaleriansäure-sek.-Butylester*. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_3\text{H}_5$. Herstellung aus der Säure. Sdp.₁₂ 60—64° [Lit. Sdp.₁₈ 67°]; n_D , 16' = 1'4018; Pl. Nr. 3118 u. 3119, m. F., $t = 14$ u. 32; Ugd. m., Sp. st.; $n = 27$. Nur Hgc-Erregung.

$\Delta\nu=237$ (2, Bd); 383 ($1/2$); 427 (1 *sb*); 499 (6); 607 ($1/2$); 772 (6); 819 (8); 837 (3); 906 (5); 958 (4); 988 (7); 1028 (4); 1112 (7 *sb*); 1158 (1); 1300 (0); 1347 (3 *sb*); 1452 (10 *b*); 1729 (2 *sb*); 2880 (8); 2934 (8); 2976 (8).

20. *Isovaleriansäure-tert.-Butylester*. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_3$. Herstellung aus dem Anhydrid. Sdp.₁₆ 60–65° [Lit. ?]; $n_{\text{D}, 21.8} = 1.3998$; Pl. Nr. 3002, m. F., $t=12$; Pl. 3005, o. F., $t=7$; Ugd. mst., Sp. m.; $n=51$.

$\Delta\nu=263$ (2) (*e*); 324 (2) (*e*); 384 ($1/2$) (*e* ?); 431 (1) (*k, e, e*); 630 (2) (*k, e, e*); 756 (2) (*k, e*); 778 (2) (*k, e*); 832 (2) (*k, e*); 851 (2) (*k, e*); 923 (2 *sb*) (*k, e*); 964 (1 *b*) (*k, e*); 1033 (2 *b*) (*k, e*); 1116 (2 *sb*) (*k, e*); 1174 (1 *b*) (*k, e*); 1209 (1) (*k, e*); 1248 (1 *sb*) (*k, e*); 1300 ($1/2$) (*k, e*); 1336 (1) (*k, e*); 1456 (5 *sb*) (*k, f, e*); 1730 (2 *sb*) (*e*); 2875 (4 *sb*) (*p, k, e*); 2932 (6 *sb*) (*g, k, e*); 2977 (5 *sb*) (*g, p, o, k, i, e*).

21. *Valeriansäure-Anhydrid*. $\text{H}_9\text{C}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_4\text{H}_9$. Herstellung durch Kochen von 1 Mol Valeriansäure mit 1.5 Mol Essigsäure-Anhydrid und $1/2$ g Benzolsulfosäure unter Rückfluß. Abdestillieren der überschüssigen Essigsäure und ihres Anhydrids in der Kolonne, dreimaliges Fraktionieren. Sdp.₁₆ 111–112° [Lit. Sdp.₁₅ 110–111°]; $n_{\text{D}, 25.8} = 1.4171$; Pl. Nr. 2994, m. F., $t=14$; Pl. 2995, o. F., $t=7$; Ugd. mst., Sp. m.; $n=34$.

$\Delta\nu=246$ (3, Bd) (*e*); 586 ($1/2$) (*k, e*); 828 (3 *b*) (*k, e, e*); 894 (3 *b*, doppelt?) (*k, e*); 1058 (4) (*k, e*); 1103 (4) (*k, e*); 1304 (5) (*k, e*); 1417 (2) (*k*); 1452 (8 *b*) (*k, e*); 1750 (2) (*e*); 1806 (4) (*e*); 2739 (3) (*k*); 2872 (10) (*k, i*); 2910 (10) (*g, k, i, e*); 2940 (10) (*g, k, i, e*); 2974 (6) (*g, p, k, i, e*).

22. *Methoxyessigsäure-Anhydrid*. $\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCH}_3$ (vorm. FRAENKEL-LANDAÜ). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₁ 111.2–113.2° [Lit. Sdp.₂₀ 124–128°]; Pl. Nr. 1406, m. F., $t=14$; Pl. 1407, o. F., $t=8 1/2$; im letzteren Fall überstarker Ugd. im Blau. $n=40$.

$\Delta\nu=264$ (1) (*f, e*); 328 ($1/2$) (*e, e*); 390 (0) (*e, e*); 458 ($1/2$) (*k, e, e*); 525 (0) (*k, e, e*); 869 (1) (*k, e*); 935 (3) (*k, e*); 1138 (1) (*k, e*); 1238 ($1/2$) (*e*); 1288 (1) (*k, e*); 1420 (1) (*k, e*); 1456 (3 *b*) (*k, e*); 1766 ($1/2$) (*e*); 1821 (1) (*e*); 2753 (2) (*k*); 2834 (5) (*g, k, e*); 2882 (5 *b*) (*k, e*); 2949 (5 *b*) (*g, p, k, e*); 3006 (2) (*g, k, e*).

23. *Chloressigsäure-Anhydrid*. $\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ (vorm. FRAENKEL-LANDAÜ). Mehrmalige Vakuum-Fraktionierung. Sdp.₁₀ 108–110°; Schmp. 48–49° [Lit. Sdp.₁₁ 110°; Schmp. 46°]; Pl. Nr. 2275 u. 2276, m. F., $t=14$ u. 32, $\vartheta=45^\circ$; Ugd. m., Sp. s.; nur Hge-Erregung.

$\Delta\nu=199$ (0); 243 (2); 306 (1); 421 ($1/2$); 510 ($1/2$); 595 (0); 716 (0); 791 (4 *b*); 840 ($1/2$); 863 (1); 931 ($1/2$); 1025 ($1/2$); 1109 (0); 1171 ($1/2$); 1312 ($1/2$); 1403 (2); 1763 ($1/2$); 1839 ($1/2$); 2958 (1).