

DIE OPTISCHE ROTATIONSDISPERSION UND DER CIRCULARDICHROISMUS VON D-(+)-WEINSÄURE UND IHREN SALZEN IM NAHULTRAVIOLETTEN UND SICHTBAREN GEBIET

W. THIEMANN

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Received in Germany 24 October 1970; Received in the UK for publication 23 November 1970)

Zusammenfassung—Die optische Rotationsdispersion natürlicher D-(+)-Weinsäure und neutralen Natrium-D-(+)-tartrats zeigt ein positives Extremum in einem Bereich, der sich vom nahen UV bis zum Sichtbaren hin erstreckt; dieses Maximum ist mit einer positiven CD-Bande und einer schwachen Schulter im UV-Absorptionsspektrum verbunden, was die Existenz eines bis jetzt nicht beschriebenen Cotton-Effektes in der Gegend von 250–260 m μ bestätigt. Die Ursache für diesen für eine aliphatische Säure ungewöhnlichen Befund liegt wahrscheinlich darin, dass die Weinsäure zum geringen Teil als ringförmiges Isomere in wässriger Lösung vorliegt.

Abstract—Naturally occurring D-(+)-tartaric acid and neutral sodium-D-(+)-tartrate in aqueous solution exhibit a positive extremum in the near UV to VIS region of the ORD; this maximum is connected with a positive CD-band and a weak shoulder in the UV absorption spectrum, which confirms the existence of a hitherto not described Cotton effect centered around 250–260 m μ . This unexpected feature for an aliphatic acid is possibly caused by the isomeric cyclic structure of the tartaric acid molecule.

ÜBER Weinsäure, deren Salze und Derivate wurde bis vor etwa 30 Jahren sehr viel gearbeitet, in jüngerer Zeit dagegen wurde nur noch sehr wenig hierüber publiziert. Obwohl an der Weinsäure die optische Aktivität von Pasteur entdeckt wurde, wird noch heute hin und wieder Widersprüchliches und nicht zu Deutendes über dieses System berichtet. Dies mag daran liegen, dass die Weinsäure zwei asymmetrische C-Atome besitzt, die beide zur optischen Aktivität beitragen, und aus diesem Grund eben nicht als einfaches typisches Beispiel für eine organische Verbindung mit optischer Aktivität herhalten kann. Das (+)-Zeichen in der Nomenklatur der Weinsäure zur Bezeichnung des natürlichen Antipoden bezieht sich vereinbarungsgemäss auf die positive Drehung im *sichtbaren Bereich*,—d. h. zumeist bei der Natrium-D-Linie—einer wässrigen, verdünnten Weinsäurelösung. Im Ultraviolett-Bereich jedoch ändert die spezifische Drehung ihr Vorzeichen und nimmt bei 210–227 m μ einen stark negativen Betrag an, der gemeinhin als "normal" für die optische Rotationsdispersion aliphatischer Carbonsäuren bezeichnet wird. Formal analytisch betrachtet könnte nun die Änderung des Drehwinkels von positiven zu negativen Werten mit absteigender Wellenlänge entweder monoton oder durch Passieren von Extrema verlaufen. Wenn aber etwa ein Maximum mit abnehmender Wellenlänge durchlaufen wird (wie es grundsätzlich für die Weinsäure seit langem bekannt ist),^{5,6} dann müsste diese Erscheinung das Resultat einer Überlagerung eines bislang nicht explizit beschriebenen positiven Cotton-Effektes im nahen UV mit dem für aliphatische Carbonsäuren charakteristischen Cotton-Effekt im fernen UV (in der

Gegend von 200–230 μ) sein. Dieser Gedanke führte uns zu den im folgenden beschriebenen systematischen Messungen.

Es wurden Präparate der Firmen Merck, EGA, Fluka p.a. bzw. purum benutzt, die zum grössten Teil noch über Aktivkohle und Ionenaustauscher gereinigt wurden. Zur Messung der ORD und des CD diente ein Spektropolarimeter "Cary 60", zur Bestimmung der Absorption dienten Spektralphotometer des Typs "Cary 14" sowie "Beckmann DB-G".

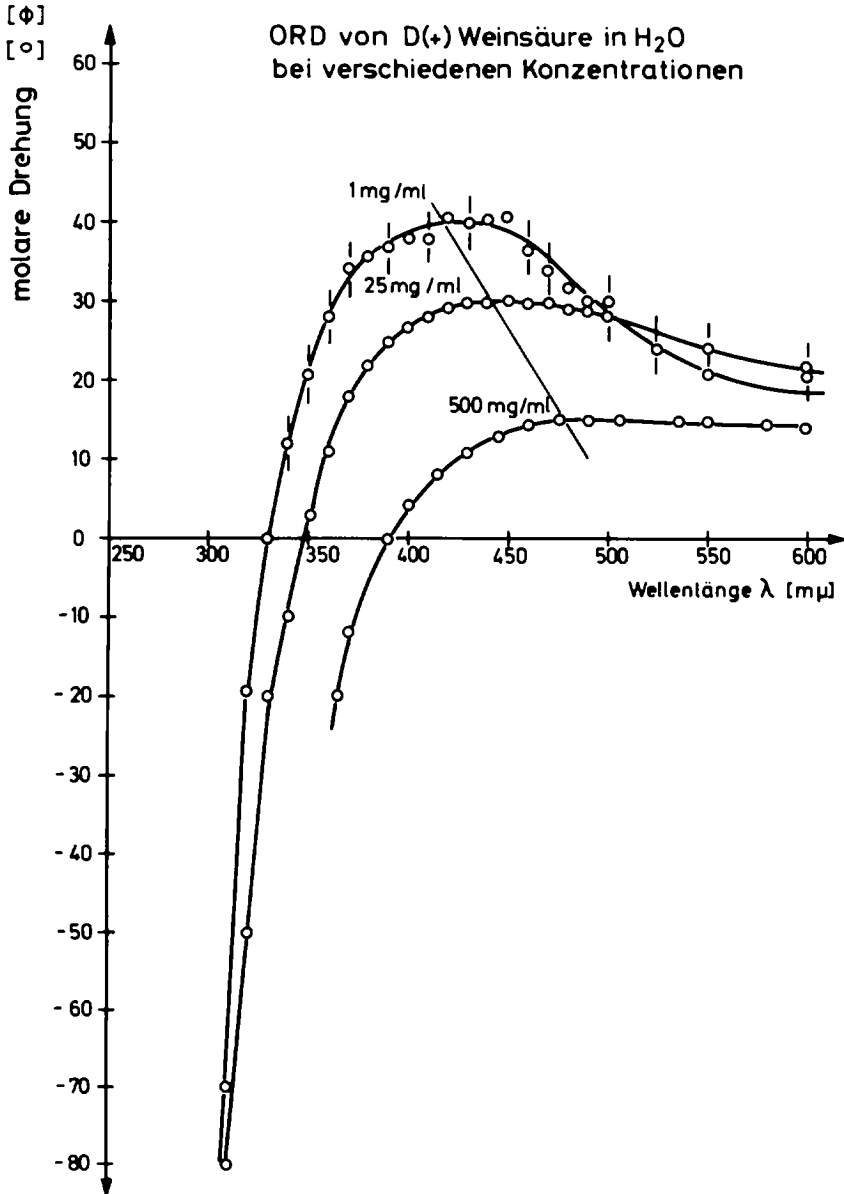


ABB 1

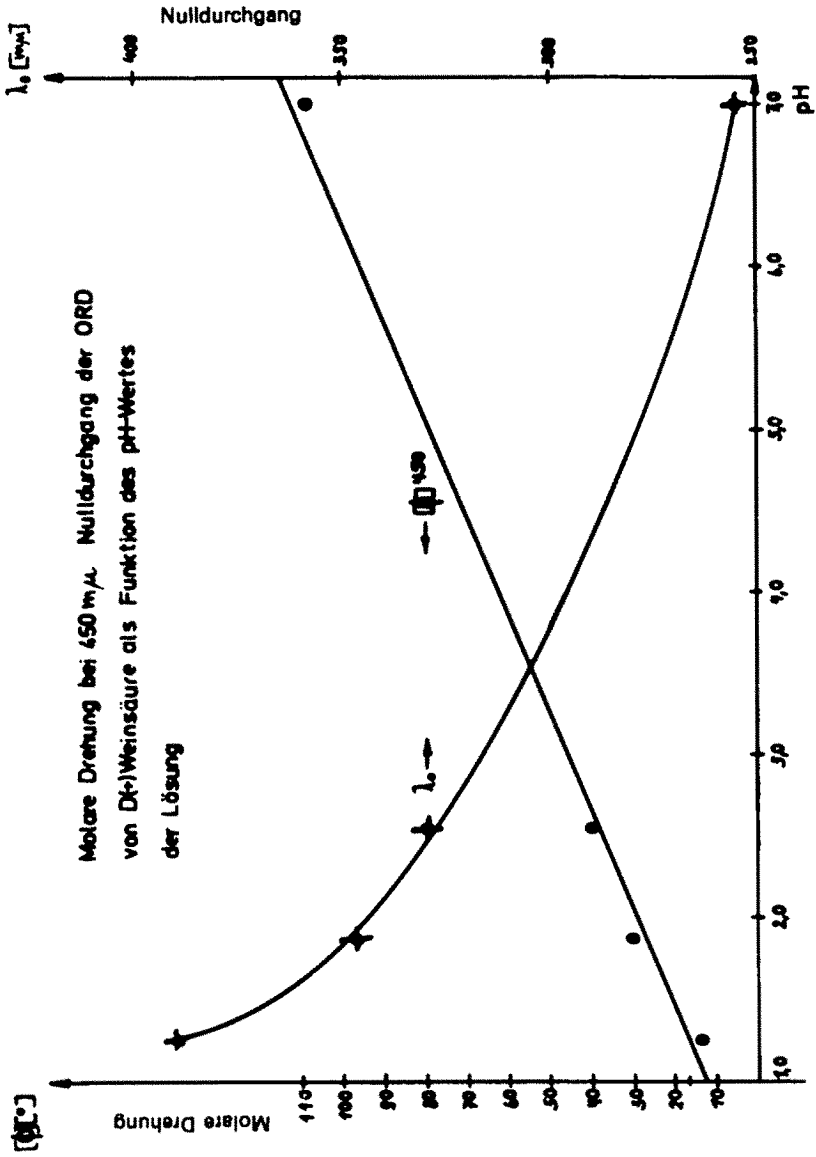


Abb 2

ORD von D(+)-Weinsäure als Funktion der Konzentration von 300–600 m μ . Die ORD von Weinsäure in nahen UV bis zum sichtbaren Gebiet für drei extreme Konzentrationen (1, 25, 500 mg/ml) gibt die Abb 1 wieder. Die gemessenen molaren Drehungen bei mittleren Konzentrationen stimmen im wesentlichen mit denen anderer Autoren^{1–6} überein. Es fällt daran besonders auf, dass der Kurvenverlauf drastisch von der Konzentration der Weinsäure abhängt, d. h. der Betrag der Drehung, die Lage des Maximums und des Nulldurchgangs ändern sich, die gemessene Drehung

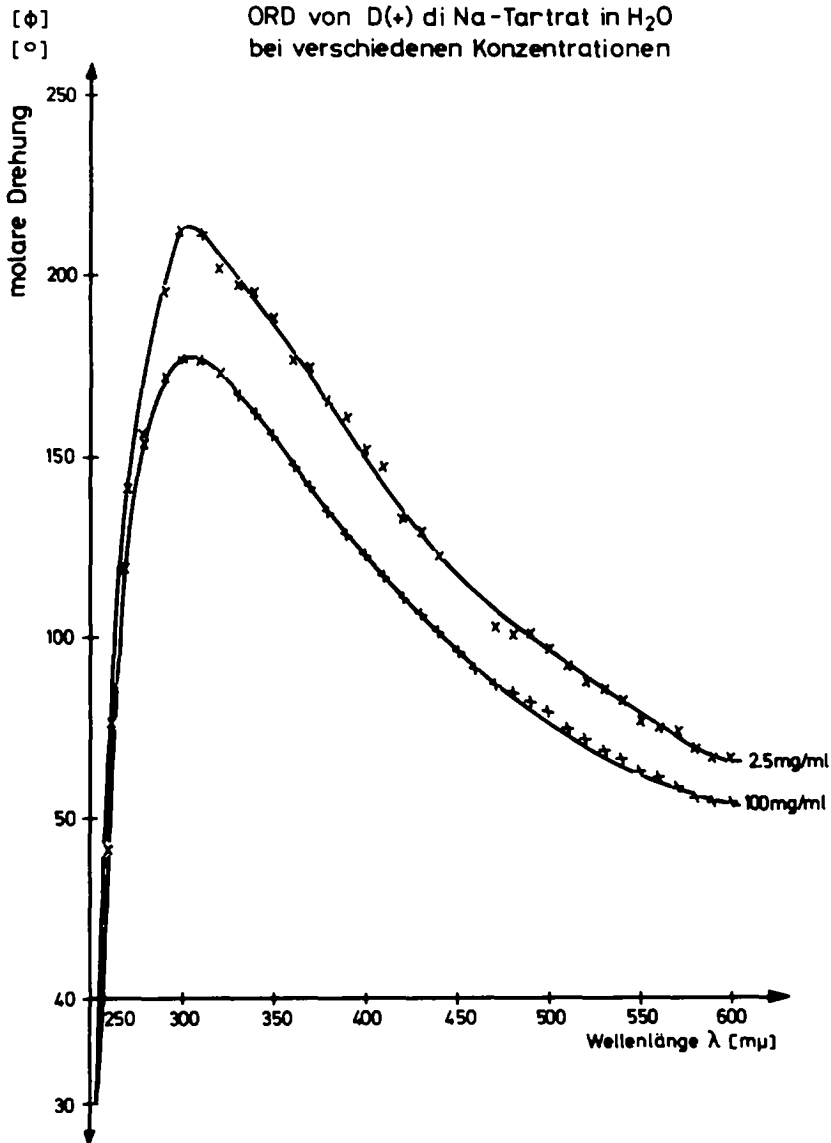


ABB 3

ist keineswegs proportional der Konzentration des gelösten Stoffes. Die Abb 2 zeigt, wie die molare Drehung bei 450 m μ sowie der Nulldurchgang der ORD der Weinsäure vom pH der Lösung abhängt; die molare Drehung ist dem pH-Wert direkt proportional. (In die Abb 2 wurden Werte für Weinsäure in 0.5 mHCl und für neutrales Na-Tartrat miteinbezogen.)

ORD von D(+)-di-Natriumtartrat als Funktion der Konzentration von 250–600 m μ . Abb 3 zeigt die Rotationsdispersion von neutralem Na-Salz der Weinsäure; sie hat mit der der reinen Säure das ausgeprägte positive Maximum im nahen UV gemeinsam, Lage und Intensität der Drehwerte sind aber wesentlich gegenüber der Weinsäure verschoben; die molare Drehung ist wiederum abhängig von der Konzentration des Salzes, jedoch nicht annähernd in dem gleichen Masse wie im Falle der freien Weinsäure. Die molare Drehung im Maximum der Kurve bei ~300 m μ verringert sich nur von 225° bis auf 175°—annähernd logarithmisch—mit der Konzentration zwischen 1 und 100 mg/ml (siehe Abb 4).

ORD von D(+)-Weinsäure als Funktion der Polarität des Lösungsmittels von 300–600 m μ . Abb 5 zeigt die Änderung der ORD von Weinsäure bei sukzessivem Ersatz des polaren Wassers durch das unpolare Dioxan. Der Einfluss, den eine Verringerung der Dielektrizitätskonstanten auf die ORD der Weinsäure ausübt, ist ähnlich dem der Erhöhung der Konzentration bzw. der Verringerung des pH-Werts der Lösung (vergl. Abb 1 und 2), nämlich Reduzierung des positiven Drehwerts, Verbreiterung

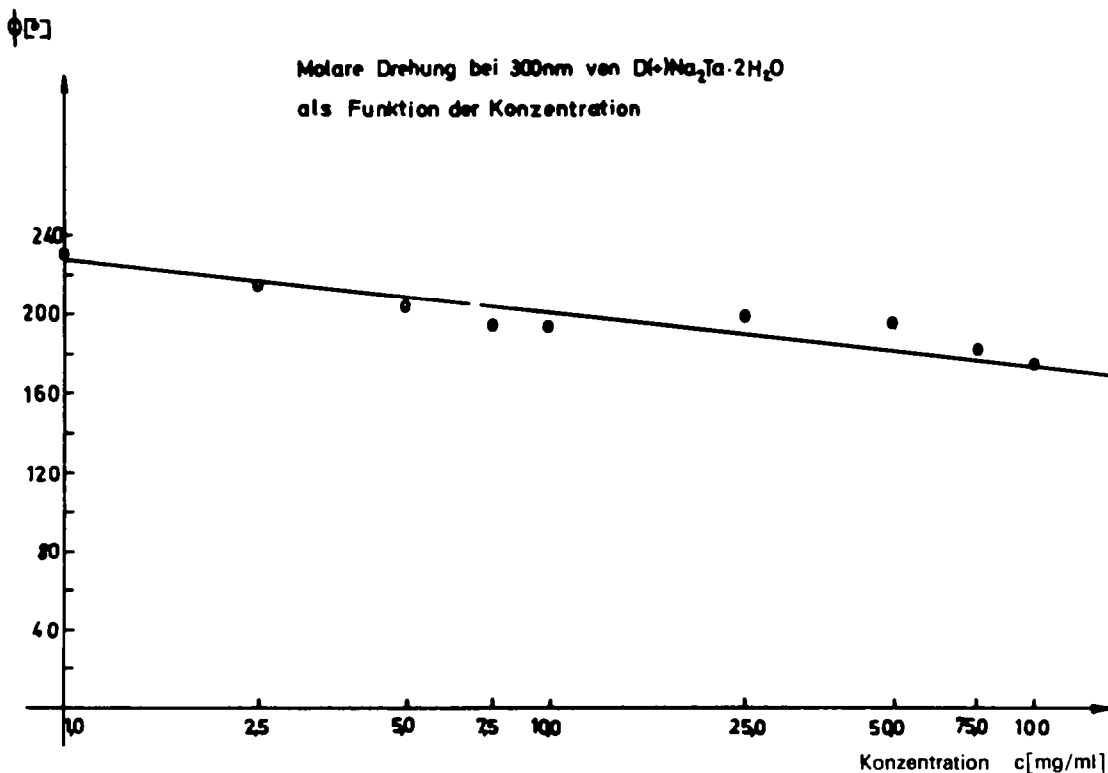
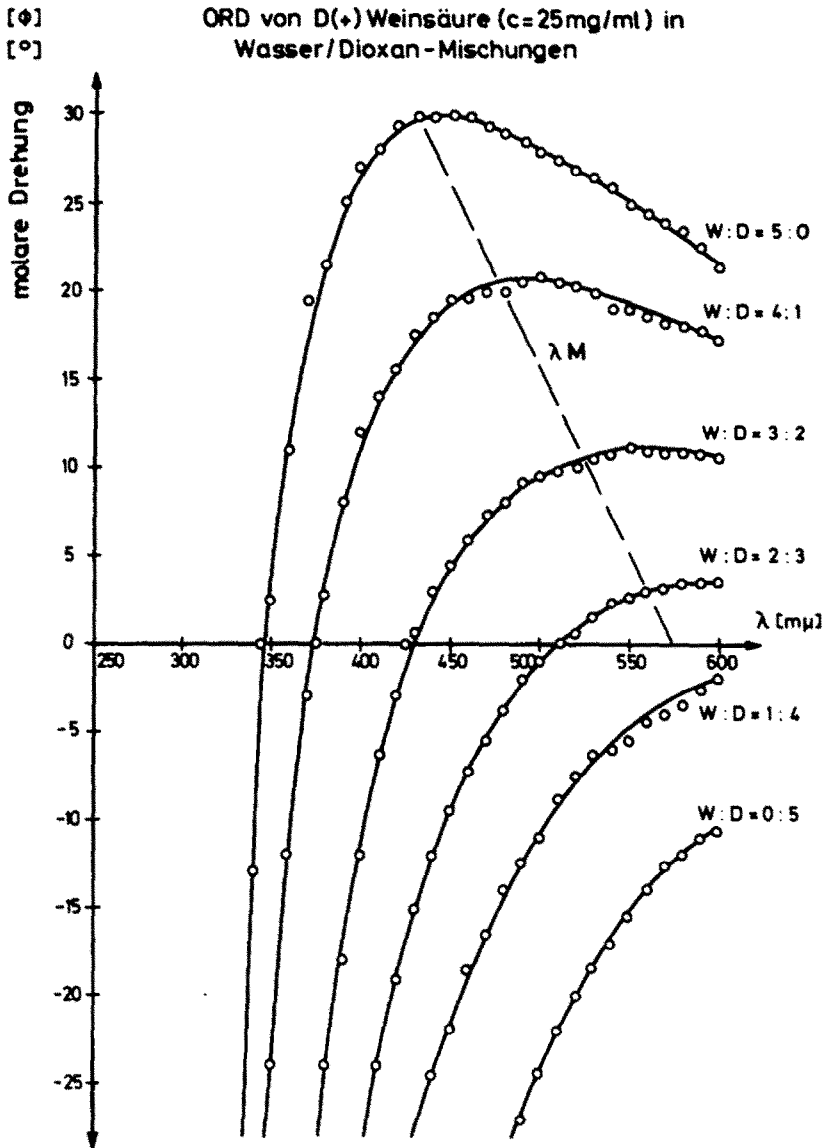


ABB 4



und Verschiebung des positiven Extrems ins rote Gebiet. Die Grösse des molaren Drehwerts bei einer konstanten Wellenlänge—hier etwa bei $450\ \mu\text{m}$ —ist direkt der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels proportional (Abb 6), die sich hier aus der Mischung von Wasser mit Dioxan bei Zimmertemperatur ergibt. (Aufgrund der sehr empfindlichen Variation der molaren Drehung der Weinsäure mit der DK des Lösungsmittels ergäbe sich hieraus eine äusserst einfache Methode zur Ermittlung der DK unbekannter Lösungsmittel, eine hinreichend grosse Löslichkeit der Weinsäure im untersuchten Lösungsmittel vorausgesetzt!)

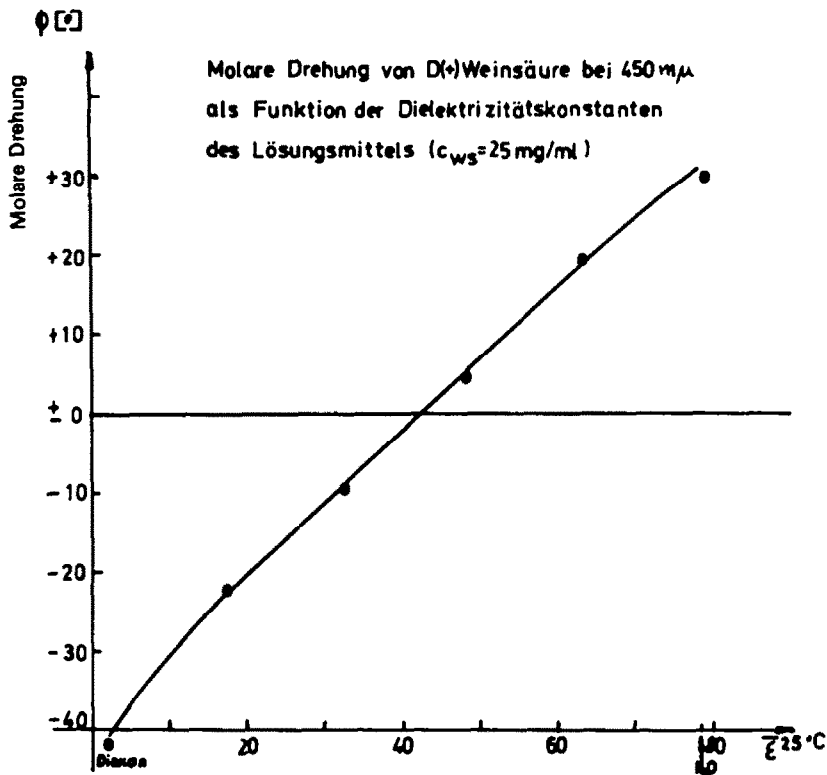


ABB 6

Absorption wässriger D(+)-Weinsäurelösungen im nahen UV von 250–400 m μ . Um zu prüfen, ob mit der anomalen Dispersion im nahen UV bis VIS ein Cotton-Effekt mit einer zugehörigen Absorptionsbande verbunden ist, untersuchten wir die Absorption wässriger konzentrierter Weinsäurelösungen im nahen UV—also jenseits der bekannten sehr intensiven Absorptionskante—besonders sorgfältig. Sehr konzentrierte Weinsäurelösungen zeigten tatsächlich in der Gegend von 270 m μ eine ausgeprägte Schulter im Absorptionsspektrum, wie Abb 7 für eine Lösung von 400 mg/ml zeigt, die im Zweistrahilverfahren gegen $2 \times$ quarzdestilliertes Wasser im "Cary 14" gemessen wurde. Der Verdacht, dass es sich hierbei um verunreinigende Beimengungen oder Zersetzungsprodukte handelte, liess sich nicht erhärten; natürliche D(+)-Weinsäure sowie DL-Weinsäure p. a. verschiedener Herkunft (Merck, Fluka, EGA) zeigten nämlich auch nach Reinigung über Aktivkohle und Dowex-Ionenaustauscher sowie nach Erhitzen der Lösungen auf 100°C die gleichen Ergebnisse.

Absorption wässriger D(+)-di-Natriumtartratlösungen im nahen UV von 240–400 m μ . Die gleichen Messungen der Absorption im nahen UV wurden mit konzentrierten Natriumtartratlösungen durchgeführt. Abb 8 zeigt das Ergebnis der Messung für eine Konzentration von 400 mg/ml. Auch hier scheint eine sehr schwache Schulter im Bereich zwischen 260 und 270 m μ vorzuliegen, jedoch ist diese im Vergleich zur Weinsäure sehr wenig ausgeprägt.

Absorption von Weinsäure in Dioxan im nahen UV. Die Messung der Absorption von Weinsäure, gelöst in Dioxan, ergab innerhalb des Messfehlers keine Schulter im nahen UV-Bereich. (Allerdings ist die Interpretation nicht so schlüssig wie im Falle der wässrigen Lösung, da die maximale Konzentration—bedingt durch die Löslichkeit der Weinsäure—nur 25 mg/ml betrug, im Vergleich zu 400 mg/ml Weinsäure in der wässrigen Lösung.) Die Absorption in Dioxan entspricht daher im Prinzip der ORD in Dioxan; d. h. die spektroskopischen Anomalien sind auch hier verschwunden.

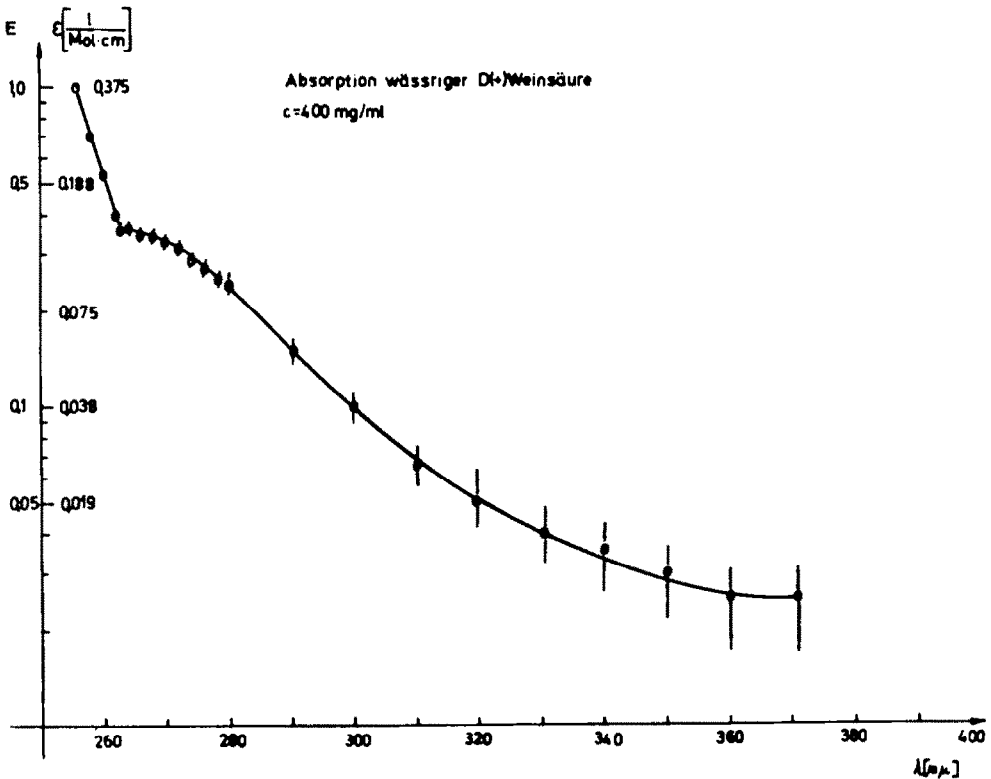


ABB 7

Der Circulardichroismus von D(+)-Weinsäure und D(+)-di-Natriumtartrat in konzentrierter wässriger Lösung. Cotton-Effekte, die sich im ORD-Spektrum zeigen, müssen zwangsläufig mit Circulardichroismus in der Nähe der Absorptionsbande, d. h. in der Nähe des Nulldurchgangs verbunden sein. Aus diesem Grunde untersuchten wir mit extremer Genauigkeit den CD im gesamten Bereich vom Sichtbaren bis ins ferne UV von wässrigen Lösungen von Weinsäure und Na-Salzen sehr unterschiedlicher Konzentrationen. Wir konnten die von Katzin und Gulyas² gefundenen für die Carboxylgruppe typischen CD-Banden der Säure bei $\lambda_{\text{CD}} = 216$

μm mit $\Delta\epsilon = -3.76(-4.4)$ und des neutralen Natriumtartrats mit $\lambda_{\text{CD}} = 209 \mu\text{m}$ mit $\Delta\epsilon = -2.67(-2.2)$ bestätigen. (In den Klammern sind zum Vergleich die von Katzin und Gulyas gefundenen Werte angegeben.) Abb 9 zeigt den Verlauf des Circular dichroismus von konzentrierter wässriger Weinsäure (2.67 normal) im Bereich

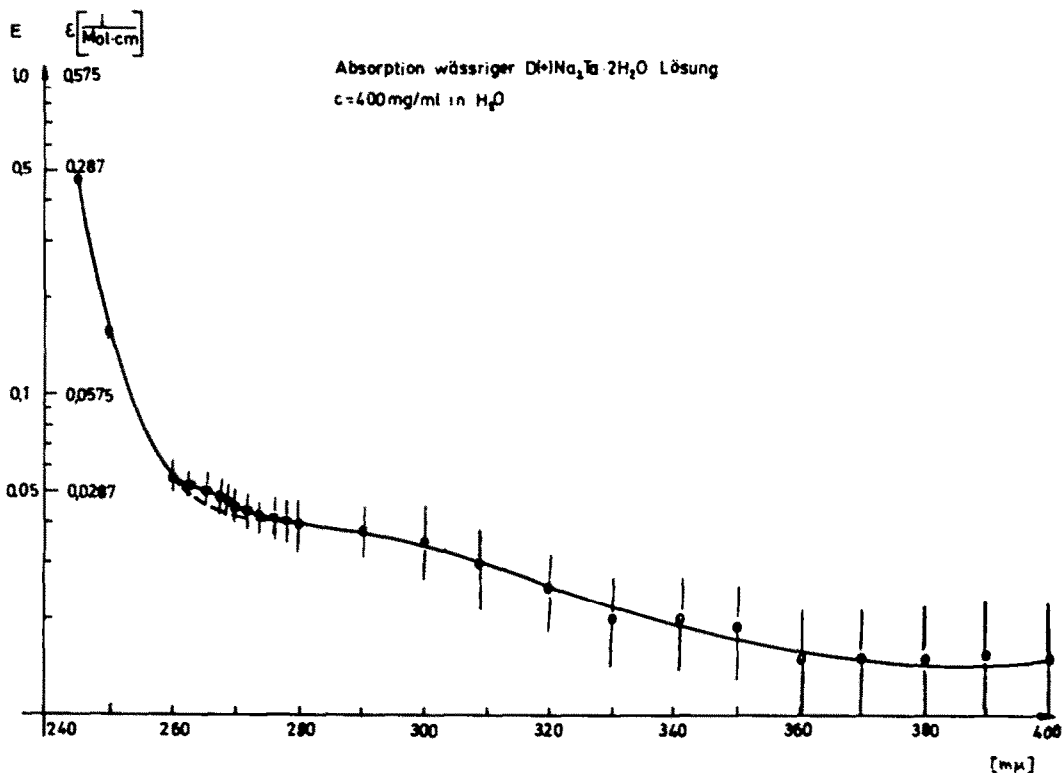


Abb 8

zwischen 280 und 240 μm . Es zeigt sich im empfindlichsten Messbereich ein sehr schwaches positives Extremum bei 257 μm , das für den positiven Cotton-Effekt im nahen UV verantwortlich ist. Denkt man sich die gemessene Kurve zusammengesetzt aus 2 CD-Banden, von denen die intensitätsstarke, negative ($\lambda_{\text{CD}} = 216 \mu\text{m}$ mit $\Delta\epsilon = -3.76$) bekannt ist (in der Abb 9 angedeutet durch die gestrichelte extrapolierte Kurve), so erhält man für die zweite positive CD-Bande bei $\lambda_{\text{CD}} \approx 257 \mu\text{m}$ einen Wert von etwa $+2.3 \cdot 10^{-4}$, der mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 50\%$ anzusehen ist.

Aus Abb 7 ergibt sich der molare Extinktionskoeffizient ϵ für die Absorptionsschulter bei 270 μm zu $1.7 \cdot 10^{-2}$, so dass der Quotient $\Delta\epsilon/\epsilon$ in diesem Bereich

$+1 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$ ergibt, ein Betrag, der typisch für den Circular dichroismus optisch aktiver Verbindungen ist.

Die charakteristischen Daten aus drei jüngeren Arbeiten über Absorption, ORD und CD von Weinsäure sind zusammen mit unseren Messungen in der Tabelle 1 angegeben.

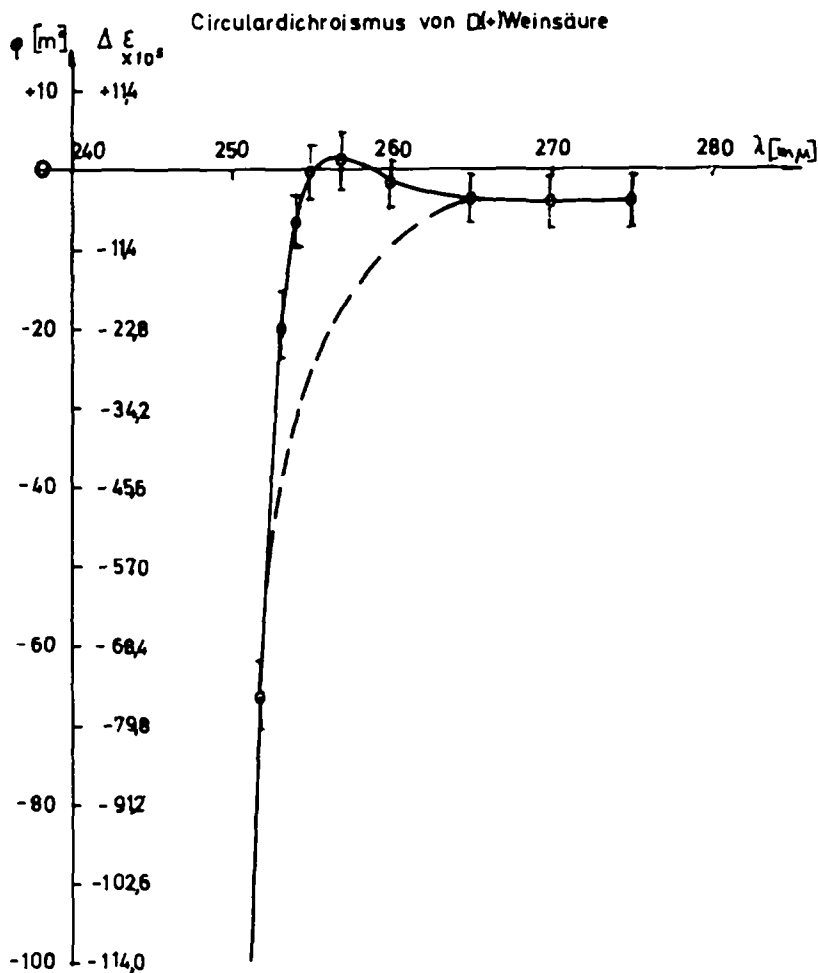


ABB 9

TABELLE I. ZUSAMMENSTELLUNG SPEKTROSKOPISCHER DATEN VON D(+)-WEINSÄURE UND D(+)-TARTRAT

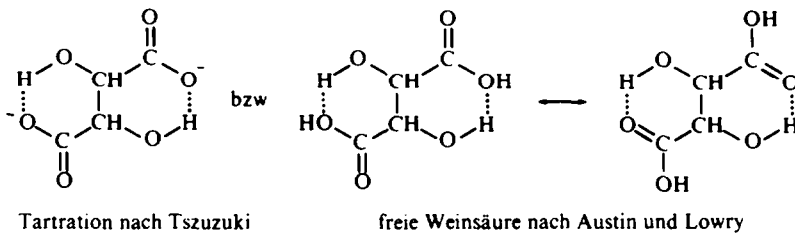
Substanz	[m μ] λ Absorption	ϵ [$\frac{l}{\text{Mol}\cdot\text{cm}}$]	[m μ] λ_0	[m μ] λ Maximum	[ϕ] Maximum	[m μ] λ Minimum	[ϕ] Minimum	[m μ] λ_{CD}	$\Delta\epsilon$	$\Delta\epsilon/\epsilon$	Bemerkung	Quelle
L(-)-Weinsäure			224	233.5	+5443						D(+)-Weinsäure symmetrisch hierzu	Craig, Roy 1965 ¹
D-Weinsäure	212	225	219			228	-6450	216	-4.4	-1.95.10 ⁻²		Katzin, Gulyas 1968 ²
D-H-Tartrat ⁻			217			227	-4600	213	-3.55			
D-Tartrat ²⁻			212	204	+4500	220	-3000	209.5	-2.2		beide Extrema im UV nachzuweisen	
L-Weinsäure				228	+7900							Dirx, Sixma 1964 ⁴
D(+)-Weinsäure			219			227	-6000	216	-3.8		Messung im Bereich 200-230 m μ	diese Arbeit
D(+)-Na ₂ Tartrat			210	202	+4700	218	-3200	209	-2.7			
D(+)-Weinsäure	270	1.7.10 ^{-3*}	330-390	420-490	+(16-42)	257	+2.3.10 ^{-4**}		+2.3.10 ⁻²		Messung im Bereich 230-600 m μ	diese Arbeit
D(+)-Na ₂ Tartrat	267	2.9.10 ^{-3*}	255	305	+(175-225)							

* Werte durch Abzug des Untergrunds erhalten, Fehler des Betrages wird auf $\pm 50\%$ relativ geschätzt

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

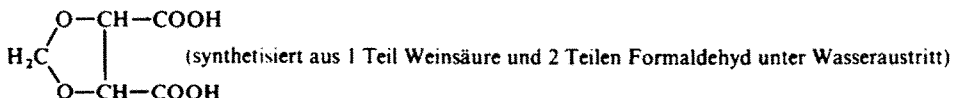
Die Ergebnisse über Messungen der ORD, des CD und der Absorption von Weinsäure und weinsäuren Salzlösungen im nahen UV und sichtbaren Bereich lassen sich nur sinnvoll mit der Annahme eines zusätzlich—bislang nicht explizit beschriebenen—positiven Cotton-Effektes als Folge einer Absorptionsbande in der Gegend von 250–270 m μ deuten. Diese Deutung steht nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen anderer Autoren, sondern scheint im Gegenteil hierdurch gestützt zu werden. Droll und Klingmüller³ beschrieben die starke pH-Abhängigkeit der ORD von Weinsäure im sichtbaren Bereich, lassen aber offen, was unter "normaler Dispersion" verstanden wird.*

Der grosse Einfluss des Lösungsmittels und der Konzentration auf die ORD lässt vermuten, dass die Struktur des Weinsäuremoleküls durch Solvatationseffekte stark verändert wird. Interessant in diesem Zusammenhang sind lange zurückliegende Beobachtungen von Austin und Lowry⁸ sowie von Tszuzuki,⁹ die auf unabhängigen Wegen zum Schluss kommen, dass in wässriger Lösung die Weinsäure zum kleinen Teil als ringförmiges Isomere der normalen Kettenstruktur vorliegen muss, begünstigt durch relativ starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Art:

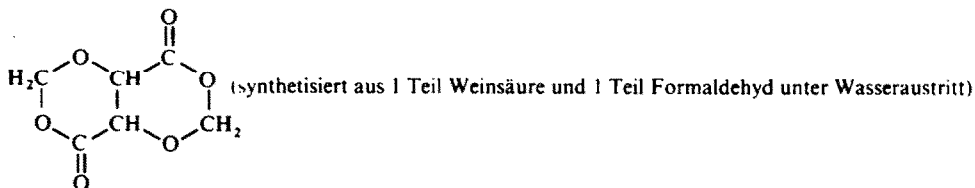


Austin kommt zu der Annahme des ringförmigen Isomeren aufgrund folgender Beobachtung: Das *Methylentartrat*, in dem eine Methylengruppe in einer Brückenbindung die beiden Sauerstoffatome an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen in einer Ebene fixiert, dreht im Sichtbaren linear polarisiertes Licht im Gegensatz zur freien Weinsäure nach links und zeigt eine normale Dispersion mit abnehmender Wellenlänge.

* In bezug auf Mitteilungen über Betrag und Vorzeichen der Drehwerte von Weinsäure trägt die Tatsache noch einige Verwirrung bei, dass die Zuordnung der natürlichen Weinsäure zur D- oder L-Reihe noch immer nicht einheitlich oder zumindest eindeutig gehandhabt wird. Die Struktur der Weinsäure erlaubt es nämlich, die absolute Zuordnung entweder entsprechend der Konvention in der Zucker- oder Aminosäurenreihe vorzunehmen; beides ist richtig und in sich logisch, nur wäre es vernünftiger, diese Zuordnung durch ein entsprechendes Suffix, etwa "g" bzw. "s" für "Glycerinaldehyd" bzw. "Serin", entsprechend "Zucker-" bzw. "Aminosäure-Konvention" zu kennzeichnen. So ist es etwa als Kuriosum zu werten, dass acht verschiedene Weinsäurehersteller in USA, England und Deutschland die natürliche Weinsäure mit L in Übereinstimmung mit Beilstein⁷ kennzeichnen, während neuere Arbeiten, zumindest aus dem angelsäurenreihe vorzunehmen; beides ist richtig und in sich logisch, nur wäre es vernünftiger, diese Zuordnung analog den Aminosäuren mit dem Buchstaben D vorzuziehen scheinen. Wir schliessen uns in unserer Nomenklatur dieser letzten Gruppe an.



Das *Dimethyltartrat* dagegen, in dem eine über 2 Methylengruppen geschlossene Ringverbindung vorliegen soll, dreht im Sichtbaren linear polarisiertes Licht abnorm stark nach rechts. Das *Dimethyltartrat* wird offensichtlich mit dem hypothetischen Isomeren der Weinsäure identisch, wenn man sich die beiden CH_2 -Gruppen durch



Wasserstoff ersetzt denkt. Tszuzuki kommt aufgrund von Untersuchungen über Borsäure-Weinsäure-Komplexe zu einer ähnlichen Struktur für das Tartrat-Anion in wässriger Lösung. Durch die Fixierung der Carboxylgruppe wird das Ringsomere zwangsläufig ein anderes Elektronenanregungsspektrum zeigen als die normale lineare Struktur der Weinsäure; als Folge hiervon tritt in der ORD und im CD eine Verschiebung der Bande und Änderung der Intensität auf. Eine Ketogruppe führt bekanntlich durch verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu einer ausgeprägten Absorptionsbande im Bereich zwischen 260–280 μ . Die—wenn auch relativ geringe—Beteiligung der isomeren ringförmigen Weinsäurestruktur würde die schwache Schulter im Absorptionsspektrum, den positiven Cotton-Effekt und die Circulardichroismus-Bande im nahen UV-Bereich erklären. Der relative Anteil der Ringstruktur in Lösung ändert sich mit dem Dissoziationsgrad der Weinsäure; die starke Konzentrations-, pH- und DK-Abhängigkeit der ORD wird hierdurch verständlich (vergl. Abb 1, 2, 4, 5 und 6). (In der freien Säure können sich die beiden Wasserstoff-Atome der benachbarten Hydroxylgruppen gegenseitig behindern, so dass es nur zu einer schwachen Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoff kommt, während im freien Anion diese Brückenbindung nicht behindert wird.) Eine starke, ausgeprägte Absorptionsbande der Weinsäure in der Nähe von 280 μ ist bereits von Bandow¹⁰ 1938 in konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen worden. In wässriger Lösung geht diese isolierte Bande dann offenbar in die äusserst schwache Schulter zwischen 265–270 μ über, da diese nunmehr von der um vier Grössenordnungen intensiveren Carboxylbande der Säure bei 212 μ überlagert wird. In der ORD-Kurve ist der damit verbundene positive Teil des Cotton-Effektes dagegen relativ einfach zu erfassen, da die Dispersion—weit entfernt vom Absorptionszentrum—bis ins Sichtbare und nahe Infrarot¹¹ reicht und zu einer starken positiven Drehung im Sichtbaren führt. Die beobachtete ORD der Weinsäure und des Tartrats im gesamten Bereich zwischen 190–600 μ lässt sich nun aus der Überlagerung des Haupt-Cotton-Effektes (mit $\lambda_0 = 219 \mu$, $\lambda_{\max} = 227 \mu$, $[\phi]_{\min} = -6000$ für Weinsäure, bzw. $\lambda_0 = 210 \mu$, $\lambda_{\max} = 218 \mu$, $[\phi]_{\min} = -3200$ für Na_2 -Tartrat) mit einem zweiten vergleichsweise sehr wenig ausgeprägten Cotton-Effekt (mit folgenden Daten, die durch graphische Anpassung an die beobachtete Kurve gewonnen wurden: $\lambda_0 = 260 \pm 5 \mu$, $\lambda_{\max} = 310$

$\pm 5 \text{ m}\mu$. $[\phi]_{\text{max}} = 400 \pm 40$ für Weinsäure, bzw. $\lambda_0 = 248 \pm 5 \text{ m}\mu$, $\lambda_{\text{max}} = 290 \pm 5 \text{ m}\mu$, $[\phi]_{\text{max}} = 200 \pm 20$ für Na_2 -Tartrat) hinreichend gut beschreiben. Ein schwaches positives CD-Band der Weinsäure mit $\Delta\epsilon = 2.3 \cdot 10^{-4}$ bei $257 \text{ m}\mu$ bestätigt diese Hypothese.

Für den Verlauf der ORD von weinsaurer Lösung unterschiedlicher Aktivität, Konzentration und Polarität lassen sich somit allgemein folgende Aussagen treffen:

(1) Fügt man zur Weinsäure sukzessive Alkali bis zum Äquivalenzpunkt des *neutralen Tartrats* hinzu—d. h. aus der Carboxylsäure wird das Carboxylat-Anion gebildet—, so wird das Zentrum und das negative Extremum des Haupt-Cotton-Effektes um etwa $9 \text{ m}\mu$ ins Blaue verschoben, während der Betrag der molaren Drehung im negativen Extrem um etwas weniger als die Hälfte verringert wird; gleichzeitig wird der Anteil der Ringstruktur in Lösung mit seinem im nahen UV absorbierenden optisch aktiven Chromophoren grösser. Als Konsequenz hieraus ergibt sich für die ORD des neutralen Salzes im nahen UV und im Sichtbaren ein recht ausgeprägtes positives Maximum bei $305 \text{ m}\mu$ und ein relativ grosser Betrag der positiven Drehung, der den der freien Säure u. U. um das 10-fache übersteigt und bis weit ins sichtbare Gebiet und nahe IR hineinreicht.¹¹

(2) Säuert man umgekehrt eine neutrale Natriumtartrat-Lösung an, so dass die freie, nur wenig dissoziierende *Weinsäure* entsteht, so verschiebt sich der Haupt-Cotton-Effekt um $9 \text{ m}\mu$ ins Rote, während seine Intensität um das 2-fache erhöht wird; der Anteil der Ringstruktur wird als Folge der pH-Erniedrigung verringert. Als Konsequenz hieraus ergibt sich im Bereich des nahen UV und des Sichtbaren eine drastische Verringerung und Verbreiterung des positiven Extremums und Verschiebung des wenig ausgeprägten Maximums ins Rote. Das kann soweit gehen, dass das positive Extrem völlig verschwindet und die molare Drehung im sichtbaren Bereich mit abnehmender Wellenlänge konstant bleibt, um dann bei $470 \text{ m}\mu$ zu negativen Werten abzufallen. Die ORD der reinen Weinsäure hängt nun in sehr starkem Masse von der Konzentration ab; das Gesetz der konstanten spezifischen Drehung ist nicht annähernd erfüllt.

(3) *Erhöhung der Konzentration an Weinsäure wie Verringerung der DK* des Lösungsmittels führt zu analogen Konsequenzen, wie Verringern des pH-Wertes einer wässrigen Lösung. Der Gehalt der isomeren, im nahen UV absorbierenden ringförmigen Weinsäure wird sehr klein, und der ursprünglich positive molare Drehwert im sichtbaren Bereich verschiebt sich bei kleinen Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ins Negative; der (nunmehr negative) Betrag der molaren Drehung nimmt nun mit sinkender Wellenlänge im Einklang mit der Drude-Gleichung monoton zu, es handelt sich nunmehr um die "normale" Dispersion im gesamten Bereich, der sich überlagernde "anomale" positive Cotton-Effekt bei $250\text{--}270 \text{ m}\mu$ ist hier so gering geworden, dass er die für aliphatische Hydroxy- und Amino-Carbonsäuren typische ORD nicht mehr wesentlich zu beeinflussen vermag.

LITERATURVERZEICHNIS

¹ J. C. Craig und S. K. Roy, *Tetrahedron* **21**, 1847 (1965)

² L. J. Katzin und E. Gulyas, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 247 (1968)

³ K. Droll und V. Klingmüller, *Tetrahedron Letters* **29**, 2795 (1967)

⁴ J. P. Dirx, F. L. J. Sixma, *Rec. Trav. Chim.* **83**, 522 (1964)

- ⁵ P. Szarvas, *Z. Phys. Chem., Ser. A*, **188**, 235 (1941)
- ⁶ Kobayashi, *J. Chem. Soc. Japan* **62**, 884 (1941)
- ⁷ *Beilstein: Erg. Bd. 3*, III, 994 (1962)
- ⁸ P. C. Austin, *Trans. Faraday Soc.* **26**, 411 (1930)
- ⁹ Y. Tszuzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **16**, 23 (1941)
- ¹⁰ F. Bandow, *Biochem. Z.* **296**, 105 (1938)
- ¹¹ R. Freymann, *Ann. de Phys. (10)* **20**, 333 (1933)