

belle II.

$n_{\beta}^t$	$n_{\gamma}^t$	M <sub>α</sub> Ber.   Gef.	M <sub>Hg</sub> Ber.   Gef.	M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub> Ber.   Gef.	M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub> Ber.   Gef.	E <sub>M<sub>z</sub></sub>	E <sub>M<sub>D</sub></sub>	E(M <sub>β</sub> — M <sub>z</sub> )	E(M <sub>γ</sub> — M <sub>α</sub> )	N <sub>r.</sub>
1.59145	—	47.42   48.42	47.78   48.88	1.12   1.59	1.79   —	—   +1.00	+1.10	+0.47	—	
1.52818	1.54486	52.02   53.27	52.40   53.71	1.19   1.56	1.91   3.00	+1.25	+1.31	+0.37	+1.09	
1.53025	—	53.11	53.55	1.57	—	+1.09	+1.15	+0.38	—	
1.53027	—	53.12	53.55	1.57	—	+1.10	+1.15	+0.38	—	
1.61097	—	42.82   43.97	43.16   44.44	1.05   1.73	1.68   —	—   +1.15	+1.28	+0.68	—	
1.61156	—	47.88   48.73	48.25   49.27	1.23   1.95	1.93   —	+0.85	+1.02	+0.72	—	
1.62063	1.63721	62.13   63.62	62.65   64.23	1.63   2.17	2.62   3.57	+1.49	+1.58	+0.54	+0.95	3
1.60291	1.61812	66.72   68.43	67.27   69.06	1.70   2.24	2.73   3.67	+1.71	+1.79	+0.54	+0.94	4
1.53483	1.54465	38.69   38.70	38.96   38.98	0.92   0.97	1.46   1.58	+0.01	+0.02	+0.05	+0.12	
1.60461	1.61995	66.72   68.37	67.27   69.03	1.70   2.26	2.73   3.70	+1.65	+1.76	+0.56	+0.97	5
1.54496	1.55522	38.69   38.72	38.96   39.01	0.92   1.00	1.46   1.62	+0.03	+0.05	+0.08	+0.16	
1.53259	1.54447	56.61   58.19	57.01   58.68	1.26   1.72	2.02   2.84	+1.58	+1.67	+0.46	+0.82	6
1.59645	—	66.72   67.64	67.27   68.25	1.70   2.12	2.73   —	+0.92	+0.98	+0.42	—	7
1.51678	1.52553	56.61   56.86	57.01   57.25	1.26   1.37	2.02   2.20	+0.25	+0.24	+0.11	+0.18	8
1.51719	1.52603	56.84	57.24	1.38	2.21	+0.23	+0.23	+0.12	+0.19	
1.67118	—	63.77   69.64	64.29   70.77	1.64   4.37	2.64   —	+5.87	+6.48	+2.73	—	11
1.67101	—	63.77   70.02	64.29   71.10	1.64   3.97	2.64   —	+6.25	+6.81	+2.33	—	12
1.62637	—	62.13   64.81	62.65   65.52	1.63   2.57	2.62   —	+2.68	+2.87	+0.94	—	13
1.62133	—	51.52   55.99	51.93   56.75	1.28   2.76	2.05   —	+4.47	+4.82	+1.48	—	14
1.56726	—	53.62   57.58	54.00   58.25	1.24   2.39	1.97   —	+3.96	+4.25	+1.15	—	15
1.51087	—	65.81   65.73	66.25   66.18	1.40   1.58	2.25   —	—0.08	—0.07	+0.18	—	16
1.52983	—	39.89   40.09	40.17   40.39	0.92   1.04	1.48   —	+0.20	+0.22	+0.12	—	
1.40583	—	40.64	41.04	1.07	—	+0.75	+0.87	+0.15	—	

## 17. K. v. Auwers und H. Wunderling:

Über die Isomerie der Kondensationsprodukte von Benzylamin mit Acetessigester und der Acylierungsprodukte des  $\beta$ -Amino-croton-säure-esters.

(Eingegangen am 4. November 1931.)

I. Isomerie der Kondensationsprodukte von Benzylamin mit Acetessigester.

Nach den Angaben von Möhlau<sup>1)</sup> erhält man aus den genannten Substanzen bei Temperaturen unter 0° eine Verbindung vom Schmp. 79° bis 80°<sup>2)</sup>. Bringt man aber die Komponenten bei Zimmer-Temperatur zusammen, so entsteht unter lebhafter Wärme-Entwicklung ein Isomeres, das bereits bei 21—21.5° schmilzt. Die hochschmelzende  $\alpha$ -Form geht durch Erhitzen in die niedrigschmelzende  $\beta$ -Form über, die sich ihrerseits bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die  $\alpha$ -Form zurückverwandelt.

<sup>1)</sup> B. 27, 3376 [1894].

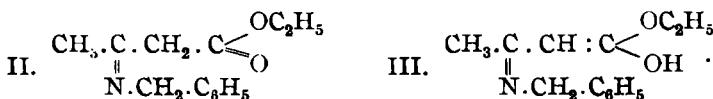
<sup>2)</sup> Der wahre Schmelzpunkt der Verbindung liegt nach Rügheimer, B. 50, 396 [1917], in der Gegend von 90°. Man erhält ihn, wenn man die Probe nicht langsam erhitzt, sondern von vornherein in ein 75° warmes Bad bringt.

Für die Erklärung dieser Isomerie zieht Möhlau 3 Möglichkeiten in Betracht: 1. Die Verbindungen sind strukturisomer im Sinne der Formeln I und II; 2. Es sind stereoisomere Äthylen-Derivate nach I; 3. Es sind stereoisomere Anile nach II. Möhlau bevorzugt die zweite



Auffassung, ohne jedoch durchschlagende Beweisgründe für sie zu erbringen. Dagegen glaubt Hantzsch<sup>3)</sup> sie ablehnen zu müssen, da nach seinen Beobachtungen auch das Kondensationsprodukt aus Acetessigester und *asymm.* Diphenyl-hydrazin in 2 sich analog verhaltenden Formen auftritt und es ihm wenig glaubhaft erscheint, daß beide nach dem Schema I gebaut seien, also keins der beiden Isomeren ein Hydrazon sei. Hantzsch neigt der dritten Möglichkeit zu, schließt aber die erste nicht aus.

Eine vierte Erklärungsmöglichkeit erörtert Rügheimer<sup>4)</sup>. Nach ihm stehen die beiden Substanzen im Verhältnis von Keton zu Enol zueinander, und zwar im Sinne der Formeln II und III. Das  $\alpha$ -Derivat soll das Keton,



das  $\beta$ -Isomere das Enol sein. Auf eine Besprechung dieser Ansicht kann verzichtet werden, da ihre Grundlage bereits von Benary<sup>5)</sup> als irrig erwiesen worden ist. Die Frage nach der Natur dieser Isomerie lässt Benary offen, während Werner<sup>6)</sup> und Ott<sup>7)</sup>, ohne eigene Argumente beizubringen, an *cis-trans*-Isomerie glauben.

Spektrochemisch sind die beiden Verbindungen bereits von Brühl<sup>8)</sup> untersucht worden. Die Ergebnisse sprechen nach seiner Ansicht entschieden für Stereoisomerie. Dagegen meint Hantzsch umgekehrt, daß sie zugunsten der Annahme von Strukturisomerie angeführt werden könnten, bemerkt aber zugleich, daß die Spektrochemie des Stickstoffs so kompliziert sei, daß bestimmte Schlüsse aus der Molekular-Refraktion auf die Konstitution schwerlich gezogen werden können<sup>9)</sup>. In der Tat konnte man sowohl das eine wie das andere aus den Versuchen herauslesen. Brühl fand nämlich für die beiden Isomeren, wenn sie in Essigester gelöst waren, Werte der Mol-Refraktion und -Dispersion, die innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten. Das deutete auf Stereoisomerie hin. Aber für die homogene Schmelze des  $\beta$ -Derivates wurde die Mol-Refraktion um mehr als eine Einheit niedriger gefunden als für die in Essigester gelösten Körper; das Lösungsmittel übt also einen Einfluß aus, der keine sicheren Schlüsse zuläßt.

Bei der Wiederaufnahme dieser Versuche handelte es sich also darum, diesen störenden Faktor möglichst auszuschalten. Am einfachsten wäre

<sup>3)</sup> Hantzsch u. v. Hornbostel, B. 30, 3003 [1897].

<sup>4)</sup> B. 49, 586 [1916], 50, 396 [1917]. <sup>5)</sup> B. 56, 53 [1923].

<sup>6)</sup> Lehrb. d. Stereochemie [1904], S. 216. <sup>7)</sup> B. 55, 2658 [1922].

<sup>8)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 22, 387ff., 401ff. [1897]. <sup>9)</sup> B. 30, 3005 Anm. [1897].

dies natürlich durch eine Untersuchung der Schmelzen beider Isomerer geschehen. Doch schied diese Möglichkeit für das  $\alpha$ -Derivat aus, da sich dieses bei  $100^\circ$  viel zu rasch in die  $\beta$ -Form umlagert. So blieb nur übrig, das  $\beta$ -Derivat in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen und festzustellen, in welchem von diesen die Werte für Mol-Refraktion und -Dispersion am besten mit den im Schmelzfluß gefundenen übereinstimmen, und dann im gleichen Mittel auch die  $\alpha$ -Form zu untersuchen. Die stillschweigende Voraussetzung, daß die optischen Konstanten beider Isomerer durch die einzelnen Lösungsmittel in gleicher oder mindestens sehr ähnlicher Weise beeinflußt würden, durfte nach sonstigen Beobachtungen als erfüllt angesehen werden und wurde überdies durch die Versuche bestätigt.

In der folgenden Tabelle I sind die aus Brühlschen Beobachtungen berechneten Zahlen durch ein Sternchen, Bestimmungen bei höherer Temperatur durch *kursiven* Druck gekennzeichnet. Die Brühlschen Beobachtungen stimmen mit den unsrigen wenig überein; namentlich fällt auf, daß nach ihm die Molrefraktion beider Formen in Essigester gleich sein soll, während wir sowohl in Methyl-naphthalin wie in Methylalkohol für das  $\alpha$ -Derivat beträchtlich höhere Werte des Brechungsvermögens gefunden haben. Die Differenzen sind vermutlich dadurch bedingt, daß das von Brühl untersuchte Präparat der  $\beta$ -Form nicht rein war, sondern noch von dem  $\alpha$ -Isomeren

Tabelle I.

Nr.	Substanz	$t^\circ$	$E\Sigma_a$	$F\Sigma_b$	$E(\frac{\Sigma_\beta}{\Sigma_a})$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
1	$\beta$ -Benzylamino-crotonsäure-äthylester	21.6	+1.37*	+1.48*	+68%*	+81%* <sup>10)</sup>
		17.6	+0.83	+0.93	+63%	—
		60.5	+1.21	+1.30	+68%	—
2	dgl. in $\alpha$ -Methyl-naphthalin .....	16.9	+1.03	+1.16	+62%	—
3	dgl. in Essigester .....	21.7	+2.00*	+2.12*	+82%*	+94%*
4	dgl. in Methylalkohol .....	19.3	+1.80	+1.98	+104%	—
5	$\alpha$ -Benzylamino-crotonsäure-äthylester in $\alpha$ -Methyl-naphthalin .....	19.6	+1.50	+1.62	+70%	+91%
6	dgl. in Essigester .....	19.95	+2.04*	+2.16*	—	+94%*
7	dgl. in Methylalkohol .....	17.8	+2.45	+2.95	+154%	+182%
8	$\alpha$ -[Benzylamino-äthyliden]-aceton ....	19.1	+1.44	+1.60	+99%	+117%
9	$\alpha$ -[ <i>N</i> -Äthyl-benzylamino-äthyliden]- aceton .....	14.9	+1.67	+1.87	+102%	—

enthält. Wenigstens läßt Brühls Beschreibung darauf schließen; auch hat Rügheimer gezeigt, daß Gleichgewichte beider Formen bestehen können.

Aus unseren eigenen Bestimmungen ergibt sich erstens, daß sich für die spezifischen Exaltationen des  $\beta$ -Derivates in der Schmelze und in  $\alpha$ -Methyl-naphthalin innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmende Werte ergeben. Denn wenn man z. B. an dem für  $E\Sigma_b$  bei  $60.5^\circ$  erhaltenen Wert +1.30 die nötige Temperatur-Korrektur vornimmt und dann das Mittel aus dieser Beobachtung und der bei  $17.6^\circ$  bildet, so ergibt sich +1.05 für die Schmelze, gegen +1.16 für die Lösung. Methyl-naphthalin ist also auch hier, wie in

<sup>10)</sup> Aus einem extrapolierten Wert von  $n_7$  berechnet.

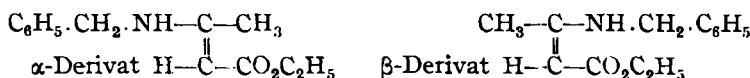
der Regel, ein brauchbares Lösungsmittel. Weiter hat sich ergeben, daß das  $\alpha$ -Derivat ein höheres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen hat als die  $\beta$ -Form. Das zeigt sich sowohl bei den „normalen“ Werten in Methyl-naphthalin, wie bei den „abnormen“ in Methylalkohol. Die Höhe der letzteren konnte nach den von uns kürzlich<sup>11)</sup> veröffentlichten Beobachtungen nicht überraschen; ebensowenig, daß der Essigester sich in seiner Wirkung dem Methylalkohol anschließt.

Die mitgeteilten Daten erlauben nunmehr eine eindeutige Antwort auf die Frage nach der Natur dieser Isomerie. Für die Anil-Formel II würden sich aus den Beobachtungen noch höhere Exaltationen ergeben als für die Formel I, beispielsweise aus den Bestimmungen an den beiden Isomeren in Methyl-naphthalin folgende Werte:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
$\alpha$ -Derivat .....	+1.57	+1.68	+79%	+97%
$\beta$ -Derivat .....	+1.18	+1.22	+70%	—

Diese Zahlen sind aber mit jener Formel unvereinbar, da die Moleküle des Anils keine Konjugation enthalten, also spektrochemisch normal sein müßten<sup>12)</sup>.

Damit fallen von den eingangs erörterten Erklärungs-Möglichkeiten die erste und dritte fort, und es bleibt nur die Auffassung der Verbindungen als raumisomerer Äthylen-Derivate übrig. Nach Analogien und im Einklang mit den Ansichten anderer Forscher wird man in dem höher schmelzenden, schwerer löslichen, sowie stärker brechenden und zerstreuenden  $\alpha$ -Derivat die *trans*-Verbindung erblicken. Die Isomeren entsprechen demnach vermutlich den Formeln:



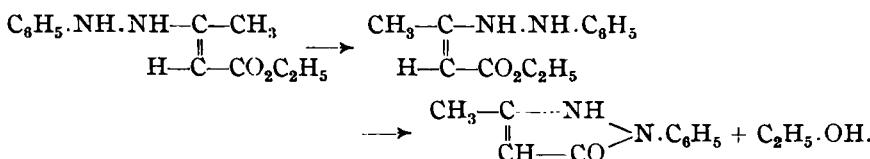
Als unbedingt zutreffend kann diese Verteilung der Formeln allerdings nicht bezeichnet werden, da die Begriffe *cis*- und *trans* bei derartigen Molekülen nicht eindeutig sind, und man nicht ohne weiteres beurteilen kann, ob die gleichförmigere Verteilung der Massen oder die stärkere Annäherung des positiven und des negativen Bestandteiles des Moleküls aneinander ausschlaggebend für dessen Stabilitäts-Verhältnisse ist. Anscheinend halten sich diese Einflüsse ziemlich die Wage, denn leichter, als es sonst bei stereoisomeren Äthylen-Derivaten der Fall zu sein pflegt, vollzieht sich hier der wechselseitige Übergang der beiden Formen ineinander. Nimmt man die oben gegebenen Raumformeln als richtig an, so würde sich die Anziehung zwischen der basischen Gruppe und dem Carboxäthyl beim Erhitzen verstärken, was zur Bildung des  $\beta$ -Derivates führt. Bei gewöhnlicher Temperatur würde sich dann freiwillig das System mit verteilten Massen zurückbilden.

Zugunsten jener Formeln läßt sich auch das Verhalten des sog. Phenyl-hydrazons des Acetessigesters anführen. Dieser Körper, der in Wirklichkeit der  $\beta$ -Phenyl-hydrazino-crotonsäure-ester ist, kann nach

<sup>11)</sup> B. 64, 2748 [1931].

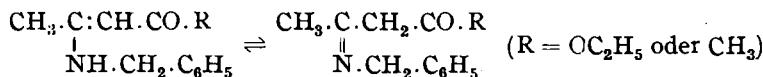
<sup>12)</sup> vergl. B. 68, 1076 [1930].

Neef<sup>13)</sup> längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden, ohne sich zu verändern. Erst beim Erhitzen im Vakuum auf 200° geht er unter Abspaltung von Alkohol glatt in das bekannte Phenyl-methyl-pyrazolon über. Dies spricht dafür, daß die hierbei reagierenden Gruppen sich nicht von vornherein in Nachbarschaft befinden, sondern hierzu erst bei höherer Temperatur kommen, der Prozeß sich also folgendermaßen abspielt:



Im Vergleich zu den spezif. Exaltationen des Amino-crotonsäure-esters und seiner Abkömmlinge<sup>14)</sup> sind die EΣ-Werte der beiden Benzylamin-Derivate auffallend niedrig. Dasselbe stellten wir für das Kondensationsprodukt des Benzylamins mit Acetyl-aceton (Tab. I, Nr. 8) fest, denn der Mittelwert von EΣ<sup>20</sup> für das „Acetyl-aceton-amin“ und seine N-Äthyl-Derivate ist etwa +3.0 und für E(Σ<sub>β</sub> - Σ<sub>α</sub>) ungefähr +180%.

Die nächstliegende Erklärung bietet die Annahme, daß diese Benzylverbindungen nicht reine Enamine, sondern z. T. Ketimide sind, in ihren Schmelzen und Lösungen also ein Gleichgewicht der Formen:



besteht. Aber dieser Erklärungs-Versuch trifft nicht zu, denn beim N-Äthyl-benzylamin-Derivat des Acetyl-acetons (Nr. 9), bei dem die Imidform ausgeschlossen ist, fanden wir ähnlich niedrige Werte. Es handelt sich also anscheinend um eine Eigentümlichkeit der Benzylamin-Derivate, deren Ursache vorläufig unbekannt ist.

## II. Isomerie der Acylierungsprodukte des β-Amino-crotonsäure-esters.

Bei der Einwirkung von Säure-chloriden auf β-Amino-croton-säure-ester und verwandte Verbindungen entstehen, wie vor allem Benary<sup>15)</sup> festgestellt hat, bald N-, bald C-Derivate; auch können sich beide Arten von Verbindungen nebeneinander bilden. In einzelnen Fällen beobachtete jedoch Benary das Auftreten isomerer Acylierungsprodukte, die nicht in dem erwähnten Sinne strukturisomér waren, sondern sich ausschließlich als N-Verbindungen erwiesen. So erhielt er 2 N-Acetyl-Derivate des Amino-crotonsäure-esters von den Schmelzpunkten 63° und 109° bis 110°, sowie 2 Benzoyl-Verbindungen, die bei 46–48° bzw. 95–96° schmolzen<sup>16)</sup>. Hinsichtlich der Art dieser Isomerie konnte Benary zeigen, daß in diesen Substanzen jedenfalls keine stereoisomeren Anile vorlagen, mußte es jedoch unentschieden lassen, ob sie raumisomere Äthylen-Deri-

<sup>13)</sup> A. 266, 72 [1891].

<sup>14)</sup> vergl. B. 63, 1076 [1930].

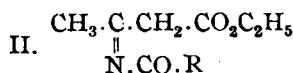
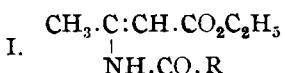
<sup>15)</sup> B. 42, 3912 [1909], 46, 1375 [1913], 50, 65 [1917].

<sup>16)</sup> B. 42, 3920ff. [1909].

Ta-

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t°	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	n <sub>a</sub> <sup>t</sup>	n <sub>cl</sub> <sup>t</sup>
I, 1	β-β-Benzylamino-crotonsäure-äthylester	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O'CO'N <sup>II</sup>   <sup>4</sup>	219.15	21.6 17.6 60.5 16.9	1.0596 1.0622 1.0293 1.0271	1.55119 1.54081 1.52880 1.60029	1.55786 1.54720 1.53487 1.60843
2	dgl. in α-Methyl-naphthalin 15.867 %			16.9	1.0207	1.61052	1.61881
3	dgl. in Essigester Essigester <sup>17)</sup> .....			21.7 21.7	0.9238 0.8985	1.39825 1.36986	1.40087 1.37178
4	dgl. in Methylalkohol Methylalkohol. ....			19.3 19.3	0.8319 0.7921	1.35848 1.32796	1.36087 1.32954
5	α-β-Benzylamino-crotonsäure-äthylester in α-Methyl-naphthalin 10.831 %	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O'CO'N <sup>II</sup>   <sup>4</sup>	219.15	19.6	1.0251	1.60340	1.61163
	α-Methyl-naphthalin .....			19.6	1.0211	1.60927	1.61765
6	dgl. in Essigester Essigester <sup>17)</sup> .....			19.95 19.95	0.9256 0.9000	1.39930 1.37064	1.40190 1.37256
7	dgl. in Methylalkohol Methylalkohol. ....			17.8 17.6	0.8054 0.7955	1.33676 1.32884	1.33879 1.33044
8	[α-Benzylamino-äthyliden]-aceton	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O'N <sup>II</sup>   <sup>4</sup>	189.13	19.1	1.0404	1.57848	1.58702
9	[α-N-Äthyl-benzylamino-äthyliden]-aceton	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O'N <sup>III</sup>   <sup>4</sup>	217.16	14.9	1.0361	1.58156	1.59063
II, 1	β-Benzoylamino-crotonsäure-äthylester (46—48°) dgl. in α-Methyl-naphthalin 17.555 %	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O'CO <sub>2</sub> N-CO.R  <sup>4</sup>	233.13	65.0 18.0	1.0945 1.0378	1.54217 1.60210	1.54956 1.61034
2	α-Methyl-naphthalin .....			18.0	1.0219	1.61009	1.61853
3	β-Benzoylamino-crotonsäure-äthylester (95—96°) in α-Methyl-naphthalin 6.180 %	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O'CO'N-CO.R  <sup>4</sup>	233.13	16.5	1.0287	1.60842	1.61708
4	β-Acetylamino-crotonsäure-äthylester (63°)	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O'CO <sub>2</sub> N-CO.R  <sup>4</sup>	171.12	77.3	1.0233 1.0128	1.61077 1.46814	1.61923 1.47384

vate vom Schema I seien, oder ob ihre Isomerie in den Formeln I und II ihren Ausdruck fände:



Auch in diesem Falle mußte eine Entscheidung auf spektrochemischem Wege möglich sein. Wir haben daher die beiden Benzoyl-Verbindungen und die niedrig schmelzende Form des Acetyl-Derivates optisch untersucht. Aus den Beobachtungen berechnen sich die in Tabelle II zusammengestellten

<sup>17)</sup> Berechnet aus den von Brühl für t = 16.4° angegebenen Werten.

Tabelle III.

$n_D^t$	$n_D^t$	$M_\alpha$		$M_D$		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		$EM_\alpha$	$EM_D$	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	Nr.	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.						
1.57546	1.59273	62.99	66.00	63.42	66.66	1.42	2.39	2.24	4.06	+3.01	+3.24	+0.97	+1.82	I, 1	
1.56413	—	—	64.81	—	65.45	—	2.31	—	—	+1.82	+2.03	+0.89	—		
1.55194	—	—	65.64	—	66.27	—	2.38	—	—	+2.65	+2.85	+0.96	—		
1.62930	—	—	65.24	—	65.96	—	2.30	—	—	+2.25	+2.54	+0.88	—	2	
1.64062	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
1.40728	1.41288 <sup>19)</sup>	—	67.37	—	68.07	—	2.59	—	4.34	+4.38	+4.65	+1.17	+2.10	3	
1.37623	1.37984	—	—	66.93	—	67.75	—	2.89	—	—	+4.08	+4.46	+1.54	—	4
1.63291	1.65305	62.99	66.29	63.42	66.97	1.42	2.41	2.24	4.28	+3.30	+3.55	+0.99	+2.04	5	
1.63939	1.65964	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
—	1.41397 <sup>19)</sup>	—	67.46	—	68.16	—	—	—	4.34	+4.47	+4.74	—	+2.10	6	
—	1.38062	—	68.35	—	69.89	—	3.60	—	6.31	+5.36	+6.47	+2.18	+4.07	7	
1.34307	1.34670	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
1.33425	1.33718	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
1.61060	1.63510	57.64	60.37	58.07	61.09	1.36	2.71	2.18	4.73	+2.73	+3.02	+1.35	+2.55	8	
1.61326	—	66.28	69.91	66.73	70.79	1.52	3.07	2.40	—	+3.63	+4.06	+1.55	—	9	
1.56957	—	63.10	67.05	63.54	67.81	1.43	2.79	2.30	—	+3.95	+4.27	+1.36	—	II, 1	
1.63147	—	—	67.49	—	68.19	—	2.52	—	—	+4.39	+4.65	+1.09	—	2	
1.64017	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
1.63846	—	63.10	68.33	63.54	69.54	1.43	2.92	2.30	—	+5.23	+6.00	+1.49	—	3	
1.64085	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
1.48844	1.50157	43.79	46.98	44.05	47.47	0.85	1.74	1.36	2.85	+3.19	+3.42	+0.89	+1.49	4	

Tabelle II.

Nr.	Substanz	$t^\theta$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
1	Benzoyl-Derivat (46—48°) .....	65.0	+1.69	+1.83	+95 %	—
2	dgl. in $\alpha$ -Methyl-naphthalin .....	18.0	+1.88	+2.00	+76 %	—
3	Benzoyl-Derivat (95—96°) in Meth.-naphthalin .....	16.5	+2.24	+2.57	+104 %	—
4	Acetyl-Derivat (63°) .....	77.3	+1.86	+2.00	+105 %	+110 %

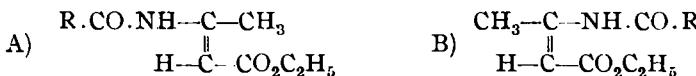
spezifischen Exaltationen. Wieder lassen die Zahlen keinen Zweifel darüber, daß alle diese Verbindungen Äthylen-Derivate sind, die Isomerie dieser

18) Extrapoliert.

19) Beobachtungen von Brühl.

Acylierungsprodukte also von der gleichen Art ist wie die der Benzylamino-crotonsäure-ester. Auch in diesem Falle hat die höher schmelzende Form die stärkeren Exaltationen. Die Übereinstimmung zwischen den im Schmelzfluß und in Lösung gefundenen Werten ist jedoch weniger gut.

Beim Versuch, die Raumformeln A und B auf die paarweise isomeren Verbindungen zu verteilen, stößt man auf Schwierigkeiten. Während die isomeren Benzylamino-Verbindungen sich wechselseitig ineinander umlagern lassen, ist bei den Acyl-Derivaten nur der Übergang von den hoch schmel-



zenden Formen zu den niedrig schmelzenden möglich. Bezieht man die Begriffe *cis* und *trans*, wie oben, auf die Stellung des stickstoff-haltigen Restes zum Carboxäthyl, und nimmt man weiter an, daß, der Regel gemäß, dem *trans*-Derivat die höheren Exaltationen zukommen, so würden die hochschmelzenden labilen Formen nach dem ersten Schema gebaut sein, das auch dem niedrig schmelzenden Benzylamin-Derivat zuerteilt wurde. Aber es bleibt dann unverständlich, warum diese Form der Acyl-Verbindungen mit größter Leichtigkeit in die raumisomere übergeht und in ihr verharrt, obwohl die Reste NH.CO.R weniger basisch sind als NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, also weniger stark vom Carboxäthyl angezogen werden sollten. Vertauscht man die Formeln, so ergeben sich andere Schwierigkeiten. Eine einigermaßen sichere Konfigurations-Bestimmung ist also hier nicht möglich, und dies wirkt auch auf die Beurteilung der Verhältnisse bei den Benzylamin-Derivaten zurück.

### III. Präparate und spektrochemisches Beobachtungsmaterial.

Die verschiedenen Formen des  $\beta$ -Benzylamino-crotonsäure-esters ließen sich nach den Literatur-Angaben (s. oben) anstandslos gewinnen. Nicht so glatt verlief die Darstellung der Acyl-Derivate. Die Gewinnung der stabilen Formen bereitete allerdings keine Schwierigkeiten, dagegen blieben mehrfache Versuche, die labile Benzoyl-Verbindung vom Schmp. 95–96° zu bereiten, vergeblich, da letzten Endes regelmäßig das stabile, bei 46–48° schmelzende Isomere erhalten wurde. Erst als auf Rat von Hrn. E. Benary sorgfältig darauf geachtet wurde, daß bei allen Operationen niemals Säurechlorid im Überschuß vorhanden war, glückte die Darstellung, jedoch war auch dann die Ausbeute gering.

Noch nicht beschrieben ist das  $\alpha$ -[*N*-Äthyl-benzylamino-äthylen]-aceton. Es war zweifelhaft, ob es sich durch Kondensation von Acetyl-aceton mit Äthyl-benzyl-amin gewinnen lassen würde, da das Diketon mit Methyl-benzyl-amin nach Angabe von Rügheimer und Ritter<sup>20)</sup> selbst bei langem Erhitzen auf 250° nur schlecht reagiert. Der Versuch ergab jedoch, daß in unserem Fall die Vereinigung der Komponenten schon bei Wasserbad-Temperatur mit genügender Geschwindigkeit erfolgt. Das in Äther durch Natriumsulfat getrocknete Reaktionsprodukt ging unter 12 mm Druck bei 196–198° als farbloses Öl über.

0.1389 g Sbst.: 8.1 ccm N (15.0°, 743 mm). — C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. N 6.4. Gef. N 6.6.

Das spektrochemische Material ist in Tabelle III (S. 84/85) zusammengestellt.

<sup>20)</sup> B. 45, 1333 [1912].