

stallbrei wurde durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt. Smp. 60°, unscharf; Pikrat, Smp. 128–129,5°.

Ermittlung des Komplexbildungsvermögens. Wir titrierten ca. 10⁻²-mol. Lösungen der zu untersuchenden Komplexbildner nach Zusatz von 1 Äquivalent HCl mit 0,1-n. NaOH, und ein zweites Mal, unter genau gleichen Bedingungen, unter Zusatz von 0,1–0,25 Äquivalenten Me^{2+} (in Form der Sulfate). Diesen *Bjerrum-Titrationsskurven*¹⁾ entnahmen wir die Grösse ΔH^+ , die die H^+ -Menge misst, die durch Bildung von Ion-Dipolkomplexen, Acido-Komplexen und Hydroxyden CuOH^+ bzw. NiOH^+ frei geworden sind.

In einem pH-Gebiet, in dem $\text{pK}_{\text{NH}} \ll \text{pH}$, fällt die Ion-Dipolkomplexbildung ausser Betracht. Unter Berücksichtigung der Basendissoziationskonstanten von CuOH^+ und NiOH^+ ²⁾ lässt sich dann angenähert die Summe $s = |\text{MeR}^+| + 2 |\text{MeR}_2|$ berechnen. Je nachdem, ob $s < 0,5 |\text{Me}^{2+}|_{\text{total}}$ oder $1,2 |\text{Me}^{2+}|_{\text{total}} < s < 1,8 |\text{Me}^{2+}|_{\text{total}}$, kann in erster Näherung k_1^* oder k_2^* ermittelt werden³⁾.

Alle Messungen wurden ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten bei 25° in H_2O mit einem Metrohm-Präzisionspotentiometer E 187 mit kombinierter Glaselektrode ausgeführt.

Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA-Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel).

SUMMARY.

The capacity of forming metal chelates of a few α -pyridyl carbinols and of an α -piperidyl carbinol with Cu^{2+} - and Ni^{2+} -ions has been determined. As far as the stability of the chelate ring is concerned, pyridyl-(2)-carbinol is almost as strong a complexing agent as oxine. Introduction of a methyl group in α' -position heavily decreases complex formation.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

128. Die Struktur der isomeren β -Benzylamino-crotonsäure-äthylester

von H. P. Schad.

(4. VI. 55.)

Durch Umsetzung von Acetessigsäure-äthylester und Benzylamin erhielt *R. Möhlau*⁴⁾ zwei isomere Verbindungen, welche er als die *cis*- und *trans*-Formen des β -Benzylamino-crotonsäure-äthylesters I bzw. II betrachtete. Diese Annahme wird durch die von *K. von Auwers & H. Wunderling*⁵⁾ gemessenen Molekularrefraktionen der beiden Verbindungen gestützt. Diese Autoren sprachen ferner die Vermutung

¹⁾ *J. Bjerrum*, I. c.

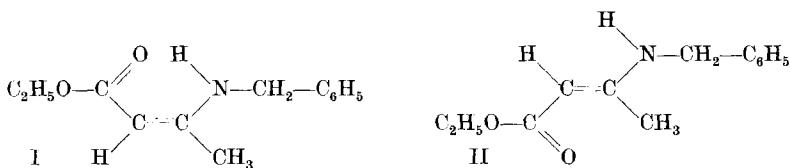
²⁾ *H. Irving & R. J. P. Williams*, J. chem. Soc. 1953, 3192.

³⁾ *S. Fallab*, I. c.

⁴⁾ *R. Möhlau*, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 3377 (1894).

⁵⁾ *K. v. Auwers & H. Wunderling*, Ber. deutsch. chem. Ges. 65 B, 79 (1932).

aus, dass die höherschmelzende α -Form das trans-Isomere, die tieferschmelzende β -Form das cis-Isomere¹⁾ darstelle.



Im Zusammenhang mit der Untersuchung einer neuartigen Pyrrolring-Synthese²⁾ aus β -Amino-crotonsäureester-Derivaten wurde eine zuverlässige Strukturbestimmung obiger Verbindungen notwendig. Dazu wurde wie bei der Strukturbestimmung anderer β -Amino-crotonsäureester-Derivate³⁾ der Vergleich der UV.-Absorptionen, der Smp., Nass-Smp. sowie der relativen Löslichkeiten herangezogen (siehe Tab.).

Diese Daten sprechen für die cis-Enaminstruktur I der β -Form, Smp. 21°, und die trans-Enaminstruktur II der α -Form, Smp. 80°.

β -Benzylamino-crotonsäure-äthylester	β -Form (cis)	α -Form (trans)
Smp.; Nass-Smp. °C	21; 18,5–19,5	80; 71–74
Depression des Nass-Smp. °C	1,5	6
Löslichkeit bei 10°C (g in 100 g Lösungsmittel)		
in Benzol	180	6
in Alkohol	72	5,5
in Äther	196	4,5
λ_{\max} in $m\mu$	286,5	275,5

Da in der cis-Form die Voraussetzungen zur Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke vorhanden sind, müssen die zwischenmolekularen Kräfte geringer sein, was einen tieferen Smp. und grösere Löslichkeit zur Folge hat. Die geringere Depression des Smp. durch Wasser⁴⁾ und die längerwellige Lage des Maximums der UV.-Absorption (Fig. 1) weisen ebenfalls auf die Chelatstruktur I hin.

Hingegen müssen in der trans-Form II die zwischenmolekularen Kräfte grösser, die Gitterenergie im *kristallinen* Zustand somit höher sein. Im Einklang damit geht die tieferschmelzende cis-Form langsam in die höherschmelzende trans-Form über. In der Schmelze⁵⁾ und in Lösung hingegen findet der umgekehrte Vorgang statt, was in letz-

¹⁾ In bezug auf Carbäthoxy- und Amino-Gruppen.

²⁾ C. A. Grob & K. Camenisch, Helv. **36**, 49 (1953); C. A. Grob & H. P. Schad, Helv.

38, 1121 (1955).

³⁾ C. A. Grob, Helv. **33**, 1787 (1950).

⁴⁾ W. Baker, J. chem. Soc. **1934**, 1684.

⁵⁾ R. Möhlau, l. c.

terem Fall an Hand der Lageänderung des UV.-Absorptionsmaximums verfolgt werden kann.

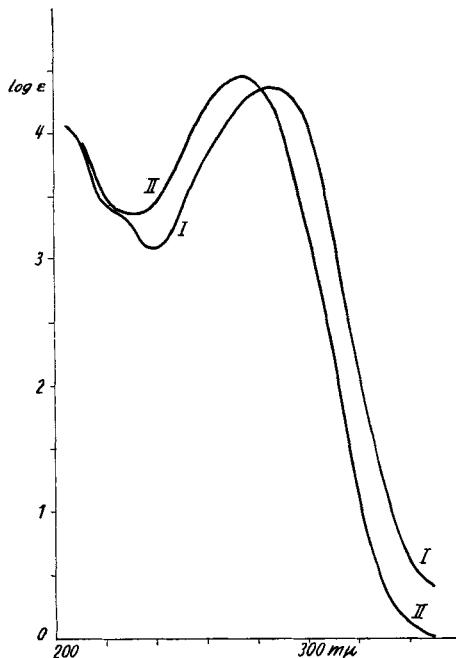


Fig. 1.

UV.-Spektren in 95-proz. Äthanol.

Kurve I: cis- β -Benzylamino-crotonsäure-äthylester.Kurve II: trans- β -Benzylamino-crotonsäure-äthylester.

In Tetrachlorkohlenstoff-Lösung z. B. wandelt sich das trans-Isomere bei 20° innerhalb 30 Min. in das cis-Isomere um. In äthanolischer Lösung bildet sich ein Gleichgewicht aus, in welchem die cis-Form mit intramolekularer H-Brücke überwiegt. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes (Absorptionsmaximum bei $283,5 \text{ m}\mu$) ist bei 20° nach ca. 70 Std., bei 65° schon nach 4 Std. erreicht.

Das IR.-Spektrum (Fig. 2 a) der cis-Form weist charakteristische Banden bei $3,05 \mu$ (3280 cm^{-1}) ($\nu_{\text{NH-assoziert}}$), $6,22 \mu$ (1620 cm^{-1}) und $6,67 \mu$ (1500 cm^{-1}) ($\nu_{\text{aromatische C=C}}$) sowie eine starke Bande bei $6,05 \mu$ (1650 cm^{-1}) auf, welche dem β -amino- α, β -ungesättigten Estercarbonyl zugeschrieben werden kann. Infolge der ausgedehnten Resonanz in solchen Systemen¹⁾ ist diese Bande weit ins längerwellige Gebiet verschoben, eine Beobachtung, die bereits bei β -amino- α, β -ungesättigten Ketonen gemacht worden ist²⁾.

1) C. A. Grob, I. c.

2) N. H. Cromwell, F. A. Miller, A. R. Johnson, R. L. Frank & D. J. Wallace, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3337 (1949).

In der trans-Form (Fig. 2 b) liegen die entsprechenden Banden von ν_{NH} und $\nu_{\text{Ester C=O}}$ bei $3,0 \mu$ (3340 cm^{-1}) bzw. $6,0 \mu$ (1667 cm^{-1}).

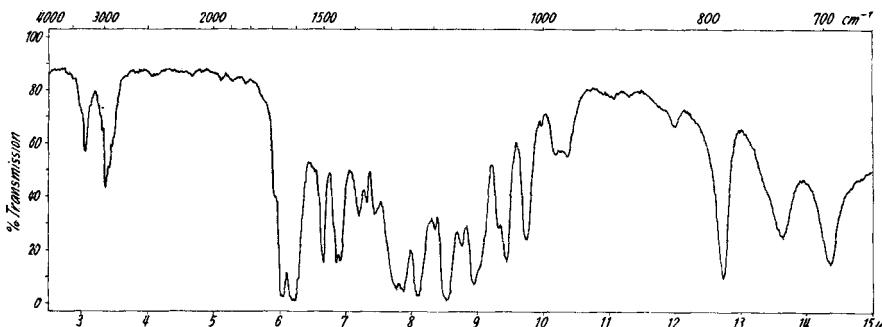


Fig. 2 a.

IR.-Spektrum von cis- β -Benzylamino-crotonsäure-äthylester. Aufgenommen flüssig, als Film von 0,01 mm auf Perkin-Elmer-IR.-Spektrograph.

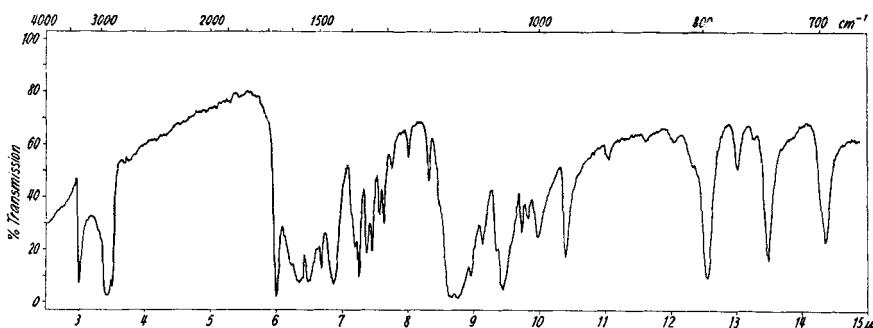


Fig. 2 b.

IR.-Spektrum von trans- β -Benzylamino-crotonsäure-äthylester. Aufgenommen in Nujol, Schichtdicke 0,01 mm, auf Perkin-Elmer-IR.-Spektrograph.

Die Ausführung der Spektren verdanke ich Herrn Dr. P. Zoller. UV.-Spektren aufgenommen mit Unicam SP 500 Spektrophotometer. IR.-Spektren aufgenommen auf Perkin-Elmer Spektrograph.

SUMMARY.

The two isomers of ethyl β -benzylaminocrotonate of m.p. 21° and 80° are assigned cis- and trans-configurations respectively on the basis of wet m.p. determinations, solubility and ultraviolet spectra.

Interconversion of the two forms has been studied and their infrared spectra are recorded.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.