

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*-Titrationskurven¹⁾ 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. Möhlau⁴⁾ 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. Wunderling⁵⁾ gemessenen Molekularrefraktionen der beiden Verbindungen gestützt. Diese Autoren sprachen ferner die Vermutung

¹⁾ J. Bjerrum, l. c.

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

³⁾ S. Fallab, l. 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).

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

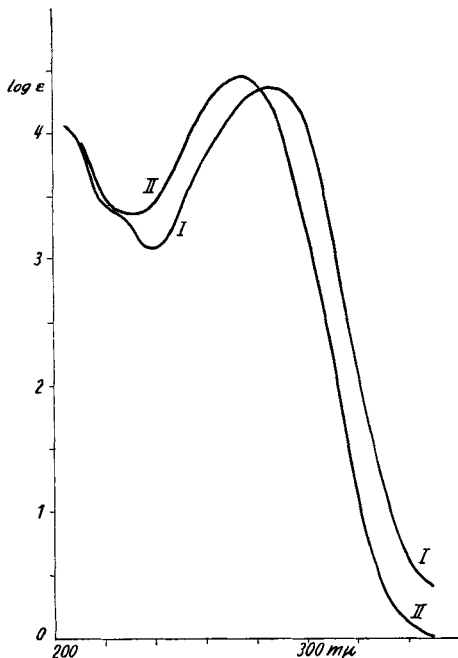


Fig. 1.

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° innert 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 m μ) ist bei 20° nach ca. 70 Std., bei 65° schon nach 4 Std. erreicht.

Das IR.-Spektrum (Fig. 2a) der cis-Form weist charakteristische Banden bei 3,05 μ (3280 cm⁻¹) (ν_{NH} -assoziiert), 6,22 μ (1620 cm⁻¹) und 6,67 μ (1500 cm⁻¹) ($\nu_{\text{aromatische C=C}}$) sowie eine starke Bande bei 6,05 μ (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, l. 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. 2b) 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}).

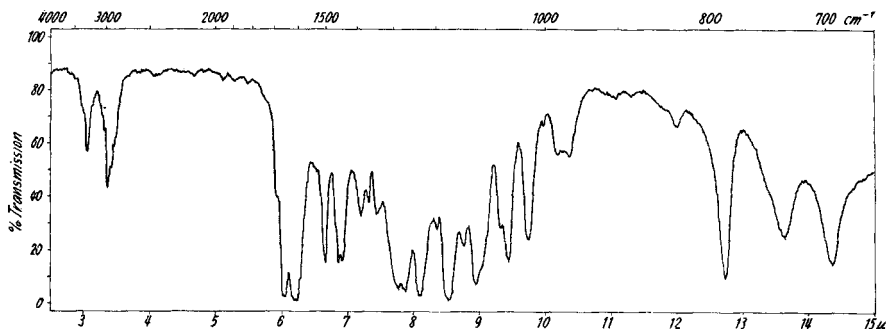


Fig. 2a.

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

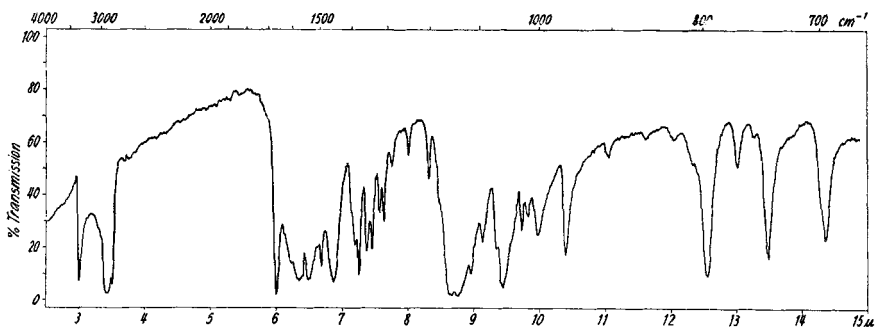


Fig. 2b.

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.