

Ekkehard Winterfeldt und Heinz Preuss

Additionen an die Dreifachbindung, V^{1,2)}

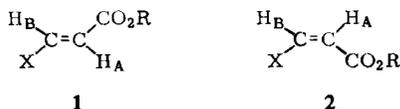
Der sterische Verlauf von Additionen an die Dreifachbindung

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 15. Juli 1965)

Der sterische Verlauf der Addition von Aminen und Alkoholen an die Dreifachbindung unter den verschiedenen Bedingungen wird untersucht, wobei sich zeigt, daß sekundäre Amine stereospezifisch *cis*-Additionsprodukte liefern.

Bei der Untersuchung der Additionen an den Propiolsäureester³⁾ haben wir eine Reihe von Produkten vom Typ **1** dargestellt und die Kernresonanzspektren gemessen.



Es zeigt sich dabei, daß die durch tertiäre Amine, z. B. *N*-Methyl-morpholin, katalysierte Addition von Alkoholen normalerweise *cis-trans*-Gemische liefert (s. Tab. 3), wie aus den Kernresonanzspektren der Additionsprodukte leicht zu ersehen ist⁴⁾. Es werden Kopplungskonstanten von 7 für die *cis*- und von 12.5 für die *trans*-Verbindungen gemessen. Die aus Tab. 1 hervorgehenden chemischen Verschiebungen erlauben eine eindeutige Zuordnung der olefinischen Protonen.

Addiert man dagegen sekundäre Amine, so wird, unabhängig davon, ob man ein tertiäres Amin zusetzt oder nicht, stereospezifisch die *trans*-Verbindung **1** gebildet. Die Lage des Signals von Proton H_A bei $\tau = 5.5$ und eine Kopplungskonstante von 13 sind charakteristisch für diese Verbindung (s. Tab. 1).

Tab. 1. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen bei den *cis-trans*-isomeren Acrylesterderivaten

X	1			2		
	H _A	H _B	J	H _A	H _B	J
-N(C ₂ H ₅) ₂	5.55	2.70	13	—	—	—
-N(CH ₃) ₂	5.60	2.70	13	—	—	—
-NC ₅ H ₁₀	5.55	2.90	13	—	—	—
-NC ₂ H ₄	4.75	2.60	13.5	4.95	3.45	9
-OCH ₃	4.85	2.45	12.5	5.30	3.60	7
-OCH(CH ₃) ₂	4.85	2.55	12.5	5.35	3.55	7
-OC ₆ H ₅	4.45	2.25	12.5	4.9	3.15	7

1) Vorläuf. Mitteil.: Angew. Chem., im Druck.

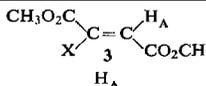
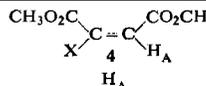
2) IV. Mitteil.: E. Winterfeldt, Chem. Ber. **98**, 3537 (1965).

3) E. Winterfeldt, Chem. Ber. **97**, 1952 (1964).

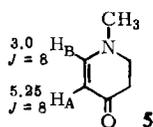
4) Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Varian A 60 in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel gemessen. Die τ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Das Verhältnis der *cis-trans*-Isomeren wurde aus dem Integral über den olefinischen Protonen ermittelt.

Bei der Übertragung dieser Versuche auf den Acetylendicarbonester stellt sich nun heraus, daß sekundäre Amine auch hier ausschließlich die *cis*-Additionsprodukte vom Typ **4** liefern.

Tab. 2. Die chemische Verschiebung des olefinischen Protons der substituierten Fumar- und Maleinsäureesterderivate

X		
—N(C ₂ H ₅) ₂	—	5.55
—N(CH ₃) ₂	—	5.60
—NC ₅ H ₁₀	—	5.40
—NC ₂ H ₄	3.95	4.80
—OCH ₃	3.90	4.85
—OCH(CH ₃) ₂	3.90	4.90
—OC ₆ H ₅	3.55	4.95

Das Signal des olefinischen Protons bei $\tau = 5.4$ – 5.6 ist nur mit der Konfiguration **4** vereinbar, denn im anderen Falle sollte sich die negative Abschirmung durch die Estergruppe auswirken und es wäre ein Signal bei $\tau \sim 4.9$ zu erwarten. Um sicher zu gehen, haben wir noch das Dihydropyridon **5** gemessen, dessen olefinische Protonen leicht zuzuordnen sind.



Das Signal des Protons H_A bei $\tau = 5.25$ beweist zusätzlich die angegebene Konfiguration der Diester, denn man kann nicht annehmen, daß H_A zu höheren Feldern verschoben wird, wenn wir H_B durch eine Estergruppe ersetzen.

Diese stereospezifische *cis*-Addition von sekundären Aminen steht nun im Gegensatz zu der in der Literatur weit verbreiteten und kürzlich von *J. B. Hendrickson*⁵⁾ bekräftigten Regel, daß Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff im Zuge einer *trans*-Addition an die Dreifachbindung addiert würden. Andererseits haben *E. R. H. Jones* und *M. C. Whiting*⁶⁾ bereits vor mehreren Jahren die Addition von sekundären Aminen an Hydroxyacetylcarnbonester als *cis*-Addition formuliert, da sie die entsprechenden Lactone isolieren konnten. *cis*-Additionen wurden kürzlich auch von *F. Bohlmann* und *E. Bresinsky*⁷⁾ bei Thiolen, von *J. E. Dolfini*⁸⁾ bei Äthylenimin und von *H. Reimlinger*⁹⁾ mit Pyrazol beschrieben. Unsere Untersuchungen zeigen, daß die *cis*-Addition keineswegs die Ausnahme, sondern bei sekundären Aminen die Regel darstellt. Diese Möglichkeit wurde von *Truce* bereits vorausgesagt¹⁰⁾, fand jedoch bisher noch keine experimentelle Bestätigung¹¹⁾.

⁵⁾ *J. B. Hendrickson, R. Rees* und *J. F. Templeton*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 107 (1964); weitere Literaturstellen zur Stereochemie der Additionen an die Dreifachbindung s. dort.

⁶⁾ *E. R. H. Jones* und *M. C. Whiting*, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 1423.

⁷⁾ *F. Bohlmann* und *E. Bresinsky*, *Chem. Ber.* **97**, 2109 (1964).

⁸⁾ *J. E. Dolfini*, *J. org. Chemistry* **30**, 1298 (1965). Diese Verbindungen wurden allerdings schon vorher von russischen Autoren beschrieben — *E. I. Grinblat* und *I. Y. Postovsky*, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **133**, 847 (1960) sowie *R. G. Kostianowsky* und *O. A. Juschkowa*, ebenda **159**, 142 (1964) —, jedoch nehmen die Autoren der ersten Arbeit an, daß die kristalline *trans*-Verbindung beim Stehenlassen aus dem Maleinsäureesterderivat gebildet wird.

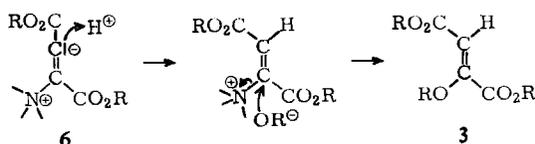
⁹⁾ *H. Reimlinger* und *C. H. Moussebois*, *Chem. Ber.* **98**, 1805 (1965).

¹⁰⁾ *W. E. Truce* und *B. F. Heine*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5311 (1957).

¹¹⁾ Siehe jedoch l. c.⁸⁾, Fußnote 9, nach der auch an Tetrolsäureester die *cis*-Addition beobachtet wurde.

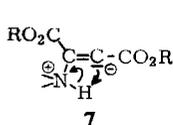
Addiert man nun Methanol in Gegenwart von *N*-Methyl-morpholin, so bildet sich vorwiegend das *trans*-Additionsprodukt **3** (X = OCH₃) (s. Tab. 3). Das Signal des olefinischen Protons bei $\tau = 3.90$ erlaubt nur diese Zuordnung. Zu 10% bildet sich ein zweites kristallines Produkt, das durch Chromatographie abgetrennt werden kann und sich durch die Lage des olefinischen Protonensignals bei $\tau = 4.85$ eindeutig als die *cis*-Verbindung **4** (X = OCH₃) ausweist. Lediglich bei der Addition von Phenol bilden sich beide Produkte in nahezu gleicher Menge (s. Tab. 3).

Man erkennt also, daß die durch tertiäre Amine katalysierte Addition im Falle normaler Alkohole vorwiegend zu *trans*-Additionsprodukten führt. Dieser Ausgang ist nach dem von *Truce*¹²⁾ postulierten Mechanismus gut zu verstehen. Es sollte sich zunächst der Additionskomplex **6** bilden, der dann *trans*-ständig zum positiven Zentrum protoniert wird.



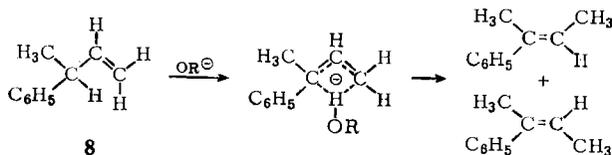
Die unter Retention verlaufende nucleophile Verdrängung am sp²-hybridisierten C-Atom¹³⁾ liefert dann die Verbindung vom Typ **3**. Bei den viel stärker sauren Phenolen addiert sich möglicherweise unter diesen Bedingungen direkt das Phenolat-Ion.

Zur Deutung der *cis*-Addition bietet sich der cyclische Vierring-Mechanismus mit dem Übergangszustand **7** an.



Nachdem in der letzten Zeit mehrere über einen Vierring verlaufende Reaktionen am Acetylendicarbonsäureester beschrieben worden sind¹⁴⁾, ist diese Deutung naheliegend.

Sie steht außerdem in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von *D. J. Cram* und *R. T. Uyeda*¹⁵⁾, die zeigen konnten, daß die basenkatalysierte Prototropie allylischer Protonen in Verbindungen vom Typ **8** mit hoher Innermolekularität abläuft.



¹²⁾ *W. E. Truce, H. G. Klein und R. B. Kruse, J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4636 (1961).

¹³⁾ *W. R. Benson und A. E. Pohland, J. org. Chemistry* **29**, 385 (1965).

¹⁴⁾ *K. C. Brannock, R. D. Burbitt und J. G. Thweat, J. org. Chemistry* **28**, 1697 (1963), **28**, 1464 (1963); *H. J. Bestmann und O. Rothe, Angew. Chem.* **76** 569 (1964), *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 512 (1964); *G. W. Brown, R. C. Cookson, I. D. R. Stevens, T. C. Mak und J. Trotter, Proc. chem. Soc. [London]* **1964**, 87; *E. Winterfeldt, Chem. Ber.* **98**, 1581 (1965).

¹⁵⁾ *D. J. Cram und R. T. Uyeda, J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5466 (1964).

Um nun den angegebenen Mechanismus zu prüfen, haben wir den Acetylendicarboxyester mit Äthylenimin unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt (s. Tab. 3). Für das Äthylenimin ist im Übergangszustand 7 mit erhöhter Ringspannung zu rechnen, was zur leichteren Deprotonierung — möglicherweise schon bei der Bildung von 7 — führen sollte. Man kann also erwarten, daß in diesem Fall die cyclische Prototro-

Tab. 3. *cis-trans*-Verhältnis der Additionsprodukte¹⁶⁾, ermittelt aus dem Integral des Kernresonanzspektrums des Reaktionsgemisches, erhalten unter den folgenden Bedingungen:

a) Reaktion in Äther, b) Reaktion in Äther mit *N*-Methyl-morpholin, c) Reaktion in tert.-Butylalkohol mit *N*-Methyl-morpholin, d) Erhitzen in dem entsprechenden Alkohol im Bombenrohr auf 200°

Ester	Addition von	Reakt.-Beding.	Ausb. %	<i>cis</i> %	<i>trans</i> %
CH ₃ O ₂ C—C≡C—CO ₂ CH ₃	HN(C ₂ H ₅) ₂	a	89	100	—
		b	82	100	—
		c	93	100	—
H—C≡C—CO ₂ CH ₃	HN(C ₂ H ₅) ₂	a	92	100	—
		b	83	100	—
		c	67	100	—
CH ₃ O ₂ C—C≡C—CO ₂ CH ₃	HNC ₅ H ₁₀	a	87	100	—
		b	96	100	—
		c	96	100	—
H—C≡C—CO ₂ CH ₃	HNC ₅ H ₁₀	a	74	100	—
		b	97	100	—
		c	73	100	—
CH ₃ O ₂ C—C≡C—CO ₂ CH ₃	HNC ₂ H ₄	a	91	89	11
		b	82	91	9
		c	73	91	9
H—C≡C—CO ₂ CH ₃	HNC ₂ H ₄	a	78	88	12
		b	75	83	17
		c	73	88	12
CH ₃ O ₂ C—C≡C—CO ₂ CH ₃	HOCH ₃	d	80	69	31
		b	92	10	90
		c	90	20	80
H—C≡C—CO ₂ CH ₃	HOCH ₃	d	25	52	48
		b	89	68	32
		c	79	68	32
CH ₃ O ₂ C—C≡C—CO ₂ CH ₃	HOCH(CH ₃) ₂	d	64	85	15
		d	20	75	25
		b	87	100	—
H—C≡C—CO ₂ CH ₃	HOCH(CH ₃) ₂	c	62	100	—
		b	88	47	53
		d	34	37	63
CH ₃ O ₂ C—C≡C—CO ₂ CH ₃	HOC ₆ H ₅	b	66	84	16
		b	66	84	16
		c	77	86	14

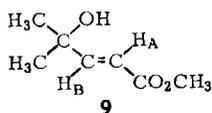
pie gestört sein sollte. Tatsächlich erhält man mit dieser Base auch das *trans*-Additionsprodukt 3 ($X = -N \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$) in ungefähr 15-proz. Ausbeute. Ein ähnliches Ergebnis wird auch beim Propiolsäureester beobachtet.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die UV-Spektren dieser Additionsprodukte. Während die Absorption des Maleinsäurederivates bei 254 m μ ($\epsilon = 18600$) kürzerwellig liegt als bei den normalen Aminomaleinsäurederivaten ($\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ m}\mu$), zeigt das Äthyleniminofumarat ein recht langwelliges UV-Maximum bei 292 m μ , allerdings nur geringer Intensität ($\epsilon = 9800$).

¹⁶⁾ Die Bezeichnungen *cis* und *trans* bedeuten jeweils Produkt der *cis*-Addition bzw. Produkt der *trans*-Addition.

Man muß also bei der Addition an die Dreifachbindung zwischen der katalysierten Addition und der direkten Addition unterscheiden, die zu *cis*-Additionsprodukten führt.

Diese Vorstellung wurde durch die thermische nichtkatalysierte Addition von Alkoholen an den Acetylendicarbonester überprüft. Erhitzt man den Ester, gelöst in dem zu addierenden Alkohol, im Bombenrohr auf Temperaturen zwischen 150 und 200°, so erfolgt Addition zu den entsprechenden Enoläthern, und erwartungsgemäß überwiegt bei der Addition von Methanol das kristalline *cis*-Additionsprodukt **4** ($X = \text{OCH}_3$). Man erhält 69% dieser Verbindung und nur 31% des Fumarsäureesters. Beim Isopropylalkohol wird sogar zu 85% der Maleinsäureester **4** ($X = \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) erhalten (s. Tab. 3).



Bei der thermischen Addition von Isopropylalkohol an Propiolsäureester wurde in 26-proz. Ausbeute ein unerwartetes Nebenprodukt gebildet. Für diese Substanz konnte aus dem IR- und NMR-Spektrum die Konstitution und Konfiguration **9** gesichert werden.

Die olefinischen Protonen liefern ein AB-Quartett mit τ -Werten von 4.05 [1] für H_A und 3.00 [1] für H_B und einer Kopplungskonstante von 15.5. Das Signal der Methylestergruppe bei 6.28 [3] und das Singulett bei 8.67 [6] für die beiden Methylgruppen beweisen zusammen mit einer breiten Resonanz bei 7.18 [1] (Proton der OH-Gruppe) die angegebene Konstitution. Auch im IR-Spektrum gibt sich diese OH-Gruppe sowie die anderen Gruppen klar zu erkennen (s. Versuchsteil).

Um sicher zu sein, daß man tatsächlich das Produkt einer kinetisch und nicht etwa der thermodynamisch gelenkten Reaktion betrachtet, wurde für die Substanzen **3** und **4** ($X = \text{OCH}_3$) die Konfigurationsstabilität unter den Bedingungen der thermischen Addition gesichert. Längeres Erhitzen auf die Reaktionstemperatur verändert die Verbindung **3** nicht. Eine Isomerisierung wäre durchaus denkbar, da von *H. G. Viehe*¹⁷⁾ eine Reihe von *cis*-Olefinen als thermodynamisch stabiler erkannt worden sind. Für den Isopropyläther ließ sich dieser Versuch leider nicht durchführen, da das entsprechende Isomere nicht genügend rein erhalten werden konnte. Andererseits ließ sich die Konfigurationsstabilität der Maleinsäurederivate **4** in beiden Fällen leicht sicherstellen, woraus man schließen kann, daß auch die *trans*-Additionsprodukte einer kinetisch gesteuerten Reaktion entstammen.

Die stereospezifische *cis*-Addition von sekundären Aminen ließ sich auch an konjugierten Dreifachbindungen demonstrieren. Der sterische Bau der Reaktionsprodukte läßt sich mit Hilfe der Kernresonanz eindeutig klären. Untersucht wurde der Diester **10**³⁾, der mit Diäthylamin und Piperidin stereospezifisch die Verbindungen **11** und **12** liefert.

Mit Äthylenimin dagegen erhält man ein Gemisch der Verbindungen **13** und **14**, das durch Chromatographie getrennt werden kann.

In den Verbindungen **11**, **12** und **13** hat das ABC-System der olefinischen Protonen noch weitgehend den Habitus eines AXY-Systems. Die Resonanz von H_A erscheint als Doppeldublett weit abgesetzt von den beiden einfachen Dubletts von H_B und H_C .

¹⁷⁾ *H. G. Viehe*, Chem. Ber. **93**, 1697 (1960).

Für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen danken wir Herrn Professor Dr. F. Bohlmann. Herrn Dr. C. Arndt sind wir für die Messung eines Teils der NMR-Spektren dankbar. Dem ERP-Sondervermögen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir Dank für finanzielle Hilfe.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman-Recording Spectrophotometer Modell IR 4 und die UV-Spektren in Äther mit dem Beckman DK I gemessen. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt, die angegebenen Siedepunkte sind Luftbadtemperaturen. Für die Chromatographie verwendete man neutrales Aluminiumoxyd der Firma Giulini (Aktivitätsstufe II). Die Schmelzpunkte wurden mit dem Leitz-Heizmikroskop ermittelt. Die Analysen verdanken wir der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Allgemeine Vorschriften für die Additionen an Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. Propiolsäure-methylester

a) *Addition sekundärer Amine in Äther*: 3 mMol des Esters löste man in 5 cm Äther und versetzte mit 3 mMol des sekundären Amins. Nach 2 Stdn. bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das Produkt i. Vak. destilliert. Ausb. s. Tab. 3. Man erhielt auf diese Weise:

β-Diäthylamino-acrylsäure-methylester (1, X = N(C₂H₅)₂): Sdp._{0.01} 80°. UV: λ_{max} 272 mμ (ε = 25500). IR: Ester 1700/cm, Doppelbindung 1620/cm. NMR: s. Tab. 1.

C₈H₁₅NO₂ (157.2) Ber. C 61.12 H 9.62 N 8.91 Gef. C 60.50 H 9.73 N 9.34

β-Piperidino-acrylsäure-methylester (1, X = NC₅H₁₀): Sdp._{0.01} 80°. UV: λ_{max} 273 mμ (ε = 26500). IR: Ester 1700/cm, Doppelbindung 1620/cm. NMR: s. Tab. 1.

C₉H₁₅NO₂ (169.2) Ber. C 63.88 H 8.93 N 8.28 Gef. C 63.91 H 9.13 N 9.12

β-Aziridino-acrylsäure-methylester (1, X = NC₂H₄): Sdp._{0.1} 40°. UV: λ_{max} 250 mμ (ε = 14000). IR: Ester 1720/cm, Doppelbindung 1630/cm. NMR: s. Tab. 1.

C₆H₉NO₂ (127.1) Ber. C 56.68 H 7.14 N 11.02 Gef. C 56.68 H 7.37 N 10.10

Diäthylamino-maleinsäure-dimethylester (4, X = N(C₂H₅)₂): Sdp._{0.1} 100°. UV: λ_{max} 277 mμ (ε = 21000). IR: Ester 1750, 1710/cm, Doppelbindung 1590/cm. NMR: s. Tab. 2.

C₁₀H₁₇NO₄ (215.3) Ber. C 55.80 H 7.96 N 6.51 Gef. C 55.02 H 8.44 N 6.04

Piperidino-maleinsäure-dimethylester (4, X = NC₅H₁₀): Sdp._{0.1} 100°, Schmp. 83°. UV: λ_{max} 278 mμ (ε = 20500). IR: Ester 1750, 1710/cm, Doppelbindung 1590/cm. NMR: s. Tab. 2.

C₁₁H₁₇NO₄ (227.3) Ber. C 58.14 H 7.54 N 6.16 Gef. C 58.23 H 7.84 N 6.66

Aziridino-maleinsäure-dimethylester (4, X = NC₂H₄): Sdp._{0.1} 70°. UV: λ_{max} 254 mμ (ε = 18600). IR: Ester 1760, 1735/cm, Doppelbindung 1635/cm. NMR: s. Tab. 2.

C₈H₁₁NO₄ (185.2) Ber. C 51.89 H 5.99 Gef. C 52.19 H 6.09

Aziridino-fumarsäure-dimethylester (3, X = NC₂H₄): Sdp._{0.1} 70°, Schmp. 68°. UV: λ_{max} 292 mμ (ε = 9800). IR: Ester 1740, 1720/cm, Doppelbindung 1620/cm. NMR: s. Tab. 2.

C₈H₁₁NO₄ (185.2) Ber. C 51.89 H 5.99 Gef. C 51.76 H 5.75

Die Trennung von Aziridino-maleinsäure-dimethylester und von Aziridino-fumarsäure-dimethylester erfolgte durch Chromatographie von 2.75 g des Isomerengemisches an 150 g Adsorbens. Mit Petroläther/20% Äther erhielt man eine Fraktion von 453 mg, aus der beim Stehenlassen in Äther/Petroläther 180 mg des Fumarsäureesters **3** ($X = NC_2H_4$) auskristallisierten, mit Petroläther/30% Äther erhielt man in mehreren Fraktionen insgesamt 1.4 g Substanz, die sich nach der Destillation im Kugelrohr als reines Maleinsäurederivat erwies.

α-Diäthylamino-muconsäure-dimethylester (11): Sdp._{0.1} 130°. UV: λ_{max} 338 m μ ($\epsilon = 32000$). IR: Ester 1750/cm, Doppelbindung 1590, 1620/cm. NMR: s. Tab. 4.

C₁₃H₁₉NO₄ (253.3) Ber. C 61.64 H 7.56 N 5.53 Gef. C 61.92 H 7.49 N 5.01

α-Aziridino-muconsäure-dimethylester (13): Sdp._{0.1} 140°, Schmp. 52°. UV: λ_{max} 311 m μ ($\epsilon = 21500$). IR: Ester 1740/cm, Doppelbindung 1625/cm. NMR: s. Tab. 4.

C₁₀H₁₃NO₄ (211.2) Ber. C 56.87 H 6.20 N 6.63 Gef. C 56.89 H 6.65 N 6.04

α-Aziridino-muconsäure-dimethylester (14): Sdp._{0.1} 140°, Schmp. 51°. UV: λ_{max} 324 m μ ($\epsilon = 14500$). IR: Ester 1740/cm, Doppelbindung 1630, 1600/cm. NMR: s. Tab. 4.

C₁₀H₁₃NO₄ (211.2) Ber. C 56.87 H 6.20 N 6.63 Gef. C 56.51 H 6.18 N 6.58

Die Trennung der Diester **13** und **14** erfolgte durch Chromatographie mit Petroläther/30% Äther. In den ersten Fraktionen isoliert man den reinen Diester **14**, dann folgen einige Mischfraktionen und schließlich der reine Diester **13**.

b) *Addition in Äther mit N-Methyl-morpholin als Katalysator*: Die Lösung von 3 mMol des sekundären Amins bzw. des Carbinols in 2.5 ccm Äther gab man zu dem Gemisch von 3 mMol des Esters und 3 mMol N-Methyl-morpholin in 2.5 ccm Äther. Im Falle der sekundären Amine ließ man 2 Stdn., im Falle der Carbinole 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, dann dampfte man ein und destillierte i. Vak.; Ausb. s. Tab. 3.

c) *Addition in tert.-Butylalkohol mit N-Methyl-morpholin als Katalysator*: Es wurde wie unter b) beschrieben verfahren. Ausb. s. Tab. 3.

Man erhielt auf diese Weise:

trans-β-Methoxy-acrylsäure-methylester (1, X = OCH₃): Sdp.₁₆ 80°. UV: λ_{max} 229 m μ ($\epsilon = 11500$). IR: Ester 1730/cm, Doppelbindung 1635/cm. NMR: s. Tab. 1.

C₅H₈O₃ (116.1) Ber. C 51.72 H 6.94 Gef. C 51.33 H 6.80

Abtrennung des *cis*-Esters s. unter d).

trans-β-Isopropoxy-acrylsäure-methylester (1, X = OCH(CH₃)₂)³.

trans-β-Phenoxy-acrylsäure-methylester (1, X = OC₆H₅) im Gemisch mit der *cis*-Verbindung; diese Substanzen wurden nur durch das Kernresonanzspektrum und das IR-Spektrum des Gemisches charakterisiert. Eine chromatographische Trennung wurde nicht durchgeführt. UV: λ_{max} 240 m μ ($\epsilon = 18000$). IR: Ester 1730, 1740/cm, Doppelbindung 1660, 1635/cm. NMR: s. Tab. 1.

Methoxy-fumarsäure-dimethylester (3, X = OCH₃): Sdp.₁₆ 110°. UV: λ_{max} 239 m μ ($\epsilon = 7000$). IR: Ester 1740/cm, Doppelbindung 1645/cm. NMR: s. Tab. 2.

C₇H₁₀O₅ (174.2) Ber. C 48.29 H 5.79 Gef. C 47.93 H 5.67

Abtrennung des Methoxy-maleinsäureesters s. unter d).

Isopropoxy-fumarsäure-dimethylester (3, X = OCH(CH₃)₂): Diese Verbindung wurde nur gemeinsam mit dem entsprechenden Maleinsäureester durch das IR-Spektrum und NMR-Spektrum charakterisiert. NMR-Spektrum s. Tab. 2. Die Trennung vom Maleinsäureesterderivat und Charakterisierung dieser Verbindung s. unter d).

Phenoxy-fumarsäure-dimethylester und *Phenoxy-maleinsäure-dimethylester* wurden ebenfalls nur im Gemisch durch ihre spektralen Daten charakterisiert. Sdp.₁₆ 160°. IR-Spektrum: Ester 1760, 1740/cm, Doppelbindung 1645/cm. NMR-Spektrum: s. Tab. 2.

d) *Thermische Addition*: Man erhitzte die Lösung von 3 mMol des *Acetylenesters* in 45 mMol des *Alkohols* 20 Stdn. lang im Bombenrohr auf 200°. Dann wurde das Lösungsmittel abgedampft und die Substanz i. Vak. destilliert. Ausb. s. Tab. 3.

Man erhielt auf diese Weise:

cis-β-Methoxy-acrylsäure-methylester (2, X = OCH₃): Sdp.₁₆ 80°. UV: λ_{max} 225 mμ (ε = 13500). IR: Ester 1740/cm, Doppelbindung 1665/cm. NMR s. Tab. 1.

C₅H₈O₃ (116.1) Ber. C 51.72 H 6.94 Gef. C 50.95 H 6.95

Die Trennung vom *trans-β-Methoxy-acrylsäureester* erfolgte durch Chromatographie an Aluminiumoxyd. Mit Petroläther/10% Äther eluierte man die *trans*-Verbindung, mit Petroläther/20% Äther die *cis*-Verbindung.

cis-β-Isopropoxy-acrylsäure-methylester (2, X = OCH(CH₃)₂): Sdp.₁₆ 120°. Die Charakterisierung erfolgte nur im Gemisch mit der entsprechenden *trans*-Verbindung durch die Signale im NMR-Spektrum (s. Tab. 1.).

Methoxy-maleinsäure-dimethylester (4, X = OCH₃): Sdp.₁₆ 110°, Schmp. 39°. UV: λ_{max} 222 mμ (ε = 11000). IR: Ester 1765, 1735/cm, Doppelbindung 1640/cm. NMR: s. Tab. 2.

C₇H₁₀O₅ (174.2) Ber. C 48.29 H 5.79 Gef. C 48.60 H 5.91

Die Trennung vom entsprechenden Fumarester erfolgte durch Chromatographie an Aluminiumoxyd. Mit Petroläther/10% Äther eluierte man den *Methoxy-fumarsäure-dimethylester* und mit Petroläther/20% Äther den *Methoxy-maleinsäure-dimethylester*.

Isopropoxy-maleinsäure-dimethylester (4, X = OCH(CH₃)₂): Sdp.₁₆ 140°. UV: λ_{max} 226 mμ (ε = 10500). IR: Ester 1765, 1730/cm, Doppelbindung 1630/cm. NMR: s. Tab. 2.

C₉H₁₄O₅ (202.2) Ber. C 53.46 H 6.97 Gef. C 53.31 H 6.91

Bei der Chromatographie eluierte man mit Petroläther/10% Äther zunächst ein Gemisch der beiden Ester und schließlich in den letzten Fraktionen den reinen *Isopropoxy-maleinsäure-dimethylester*.

Isolierung des Hydroxyesters 9: Das Produkt der thermischen Addition von *Isopropylalkohol* an *Propiolsäure-methylester* (Vorschrift d)) chromatographierte man an Aluminiumoxyd. Nach Abtrennen der Enoläther eluierte man mit Petroläther/50% Äther den reinen *Hydroxyester 9* in einer Ausbeute von 26%. Sdp._{0.01} 120°. IR: OH 3630/cm, Ester 1730/cm, Doppelbindung 1665/cm. NMR: CH₃O τ = 6.28 [3], olefinische Protonen τ = 3.00 [1] (J = 15.5), τ = 4.05 [1] (J = 15.5), CH₃ τ = 8.67 [6], OH τ = 7.18 [1].

C₇H₁₂O₃ (144.2) Ber. C 58.32 H 8.39 Gef. C 58.44 H 8.24

Umesterung mit Kalium-tert.-butylat: 5 mMol *Kalium-tert.-butylat* (sublimiert), gelöst in 10 ccm tert.-Butylalkohol, versetzte man mit der Lösung von 5 mMol *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* und 5 mMol Diäthylamin in je 5 ccm tert.-Butylalkohol. Nach 2 Stdn. bei Raumtemperatur wurde in Äther aufgenommen und der Äther mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers destillierte man i. Vak. Bei der Chromatographie isolierte man mit Petroläther/20% Äther den *tert.-Butylester 15*. Sdp.₁ 110°. IR: Ester 1750, 1725/cm, Doppelbindung 1635/cm. NMR: $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ τ = 4.9 [1], OCH₃ τ = 6.3[3], CO—O—C(CH₃)₃ τ = 8.5 [9], 8.55 [9].

C₁₃H₂₂O₅ (258.3) Ber. C 60.45 H 8.59 Gef. C 60.68 H 8.40