

Günter Szeimies¹⁾ und Rolf Huisgen

Thermolyse der Δ^2 -1.2.3-Triazolin-4-carbonester; Chemismen des Triazolin-Zerfalls

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 29. Juli 1965)

Die Bildung von Aziridinen und Iminen (bzw. Enaminen) beim Δ^2 -Triazolin-Zerfall ist bekannt. Bei den 1-Aryl- Δ^2 -triazolin-carbonsäure-(4)-estern führt die thermische Stickstoffabgabe *ausschließlich* zu Aziridinen, während die unter Basenkatalyse aus den Triazolinen hervorgehenden ringoffenen Diazoverbindungen beim Erhitzen *nur* Enamine ergeben. Die Mechanismen werden diskutiert.

Δ^2 -1.2.3-Triazoline, die Addukte organischer Azide an CC-Doppelbindungen, liefern bei der thermischen Stickstoffabspaltung normalerweise Gemische aus Aziridinen und Azomethinen bzw. Enaminen²⁻⁶⁾. Die Analogie zur Thermolyse der Δ^1 -Pyrazoline, aus der Cyclopropane und Olefine hervorgehen, ist offenbar. Ob Aziridine und Imine bzw. Enamine über eine gemeinsame Zwischenstufe gebildet werden, ist ebenso unbekannt wie die Chemismen der beiden Reaktionswege selbst. Die Untersuchung der Δ^2 -Triazoline aus organischen Aziden und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen gewährt einen tieferen Einblick.

A. Dualismus der Zerfallswege

bei 1-Phenyl- Δ^2 -triazolin-carbonsäure-(4)-methylester

Beim 5 stdg. Erwärmen des Δ^2 -Triazolins 1⁷⁾ in Toluol auf 85° wurde ein Moläquiv. Stickstoff entbunden. Das zu 95% erhaltene einheitliche Hochvak.-Destillat entsprach in Analyse und Mol.-Gew. der Formel C₁₀H₁₁NO₂. Das Fehlen einer infraroten NH-Bande sowie das NMR-Spektrum (S. 497) wiesen auf den 1-Phenylaziridin-carbonsäure-(2)-methylester (2) als Thermolyseprodukt. Die chemischen Verschiebungen und die Koppelungskonstanten des ABX-Spektrums der ringgebundenen Protonen lassen keine andere Wahl.

Roh- und Reinprodukt zeigten identische Spektren; für das Auftreten einer anderen Verbindung neben 2 ergaben sich keine Anhaltspunkte. Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat lieferte das Aziridin 2 quantitativ das 3-Anilino-propionsäure-hydrazid (3), identisch mit einem unabhängig bereiteten Präparat. Für diese interessante Hydrogeno-

1) Dissertat. G. Szeimies, Univ. München 1964.

2) K. Alder und G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **501**, 1 (1933).

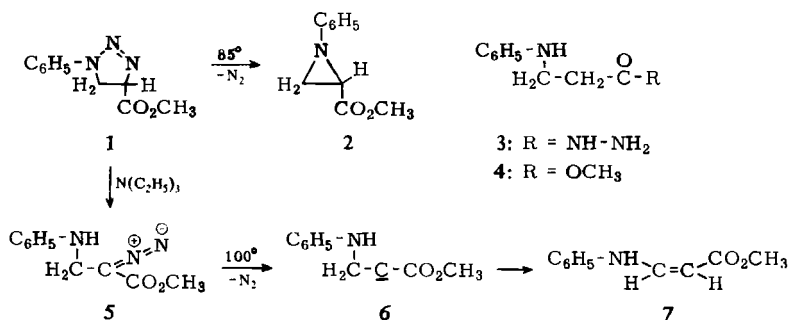
3) W. I. Awad, S. M. A. R. Omran und F. Nagieb, Tetrahedron [London] **19**, 1591 (1963).

4) F. D. Marsh und M. E. Hermes, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4506 (1964).

5) P. Scheiner, J. org. Chemistry **30**, 7 (1965).

6) A. L. Logothesis, J. Amer. chem. Soc. **87**, 749 (1965).

7) R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem. Ber. **99**, 475 (1966), vorstehend.



lyse des Aziridinringes ist uns keine Analogie bekannt. Auch mit Wasserstoff und Raney-Nickel wurde eine Öffnung des 3-gliedrigen Ringes zum 3-Anilino-propion-säure-methylester (**4**) erzielt.

Unter Basenkatalyse vollzieht sich schon bei Raumtemperatur eine Ringöffnung des Δ^2 -Triazolins-4-carbonesters **1** zum 3-Anilino-2-diazo-propionsäure-methylester (**5**)⁷. Diese gelbe kristalline Diazoverbindung ist etwas thermostabiler als **1**. Die Stickstoffablosung bei 100° in Xylol führte zu 3-Anilino-acrylsäure-methylester (**7**). Die NH-Bande bei 3270/cm und die Carbonylschwingung bei 1696/cm ließen keinen Zweifel an der Enamin-Konstitution **7**. Die Verbindung war identisch mit dem Addukt aus Anilin und Propionsäure-methylester. Die analoge Anlagerung des Anilins an Äthyl-propiolat wurde von *Straus* und *Voss*⁸⁾ beschrieben.

Im NMR-Spektrum von **7** (CDCl₃, 60 MHz) erscheint das Dublett des 2-ständigen Vinylprotons bei 5.15 τ , während sich dasjenige des 3-ständigen, dem Stickstoff benachbarten Protons im Multiplett der Phenylprotonen verbirgt. Der große Unterschied der chemischen Verschiebungen geht wohl auf die mesomeren Effekte von Aminogruppe und Carbonesterfunktion zurück. Die Spektren anderer Aminaddukte des Propionsäureesters und Acetylen-dicarbon säureesters⁹⁾ belegen diese Zuordnung. Die Koppelungskonstante von 8.3 Hz spricht für die *cis*-Konfiguration von **7**.

Mechanistisch dürfte sich der Zerfall von **5** demjenigen anderer 2-Diazo-carbon-säureester anschließen und über die Zwischenstufe des Carbens **6** ablaufen. Die Alkenbildung aus Alkylcarbenen durch H-Verschiebung ist bekannt¹⁰⁾. Offensichtlich vermag damit eine Reaktion des Carbenkohlenstoffs mit dem Aminstickstoff nicht zu konkurrieren. Das NMR-Spektrum des Rohdestillats zeigte nichts als **7**.

Die kinetische Messung des Zerfalls der Diazoverbindung **5** in Cumol bei 100° ergab eine Halbreaktionszeit von 133 Minuten. Unter gleichen Bedingungen ist die Geschwindigkeit der Stickstoff-Abspaltung aus dem Δ^2 -Triazolins **1** 45 mal größer. Die ausschließliche Bildung des Enamins **7** bei der **5**-Thermolyse läßt schließen, daß sich keine nennenswerte Konzentration des Triazolins **1** bei 100° im mobilen Gleichgewicht mit **5** befindet.

Die beiden gleichen diskreten Thermolysewege, der direkte vom Δ^2 -Triazolins zum Aziridin und der über die ringoffene Diazoverbindung zum Enamin, wurden auch von den anderen Azidaddukten α , β -ungesättigter Carbonylverbindungen und Nitrile besprochen.

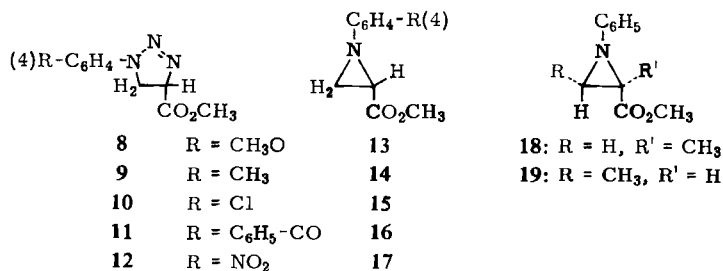
⁸⁾ F. *Straus* und W. *Voss*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1681 (1926).

⁹⁾ R. *Huisgen* und K. *Herbig*, Liebigs Ann. Chem. **688**, 98 (1965).

¹⁰⁾ W. *Kirmse*, Carbene Chemistry, S. 52, Academic Press, New York 1964.

B. Weitere Aziridine aus Δ^2 -Triazol-4-carbonestern

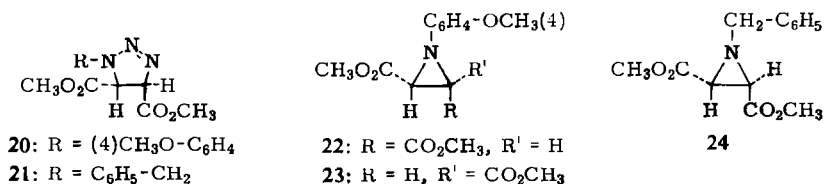
Zum Vergleich der Thermolysegeschwindigkeiten wurden die Triazoline **8**–**12** hergestellt⁷⁾. Deren Zerfall verlief nicht minder eindeutig als der von **1**. Die Aziridine **13**–**17** wurden durch Analyse und NMR-Spektrum (S. 499) charakterisiert. Selbst die empfindliche 4-Nitro-Verbindung **12** erbrachte **17**, ohne daß Ringöffnung zur Diazoverbindung eintrat.



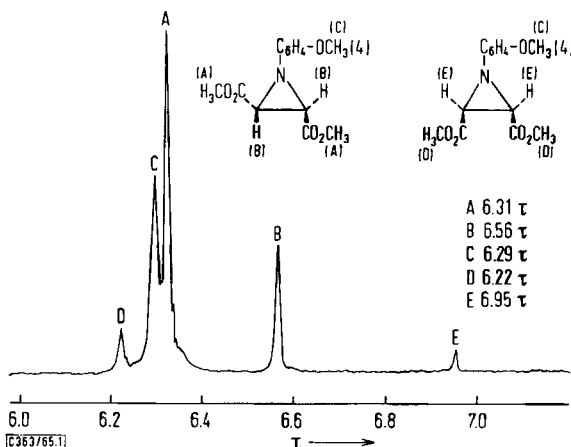
An die langsame Cycloaddition des Phenylazids an *Methacrylsäure-methylester* schloß sich schon bei Raumtemperatur die Stickstoffentwicklung an⁷⁾. Die Bildung von **18** vollzog sich somit rascher als die von **2** aus **1**.

Die langsame Cycloaddition des Phenylazids an Äthyl-crotonat bei 20° erlaubte nur die Isolierung des ringoffenen 3-Anilino-2-diazo-buttersäureesters⁷⁾. Setzte man Phenylazid mit *Crotonsäure-methylester* bei 100° um, dann enthielt das destillierte Produkt das Aziridin **19** und das zugehörige Enamin **31** etwa im 2:1-Verhältnis. Der größere Teil des intermediären Δ^2 -Triazolins erlitt also den Stickstoffverlust vor der Isomerisierung zur ringoffenen Diazoverbindung. Wie **2** ging auch der 3-Methyl-1-phenyl-aziridin-carbonsäure-(2)-methylester (**19**) mit Hydrazinhydrat eine Hydrogenolyse ein, die 3-Anilino-buttersäure-hydrazid ergab.

Nicht die Anlagerung des Phenylazids, wohl aber die des 4-Methoxy-phenylazids an *Fumarsäure-dimethylester*, führte zu einem kristallinen Δ^2 -Triazol-4-carbonester⁷⁾. Aus der Toluollösung des sterisch einheitlichen Triazol-4-carbonesters **20** trat bei 100° 1 Moläquiv. Stickstoff aus. Das Hochvak.-Destillat enthielt die stereoisomeren Aziridine **22** und **23**, und zwar 88% des *trans*-Dicarbonesters **22** und 12% der *cis*-Verbindung **23**. Die für die Diskussion des Mechanismus bedeutsame Frage, ob tatsächlich der Übergang von **20** in das Aziridin mit dem Verlust der sterischen Reinheit verbunden ist, muß noch offen bleiben. Eine thermische *cis-trans*-Gleichgewichtseinstellung **22** \rightleftharpoons **23** bildet eine Alternative; eine Entscheidung wird möglich sein, sobald die Trennung und Reindarstellung der *cis-trans*-isomeren Aziridine gelungen ist.



Die genügend rasche Gleichgewichtseinstellung der beiden Pyramidal-Konfigurationen am Stickstoff macht Bindungsweise und Umgebung der Carbonesterguppen und der beiden tertiären Protonen in **22** bzw. **23** jeweils für die kernmagnetische Resonanz identisch (Abbild. 1). Die Singulets der Estermethylgruppen treten bei 6.22 und 6.31 τ auf. Die stärkere wechselseitige Beeinflussung der *cis*-Estergruppen in **23** veranlaßt uns, das größere Signal A bei höherem Feld der *trans*-Form **22**, D dagegen dem *cis*-Isomeren **23** zuzuordnen. Was die tertiären Protonen betrifft, löst eine *cis*-ständige Methoxycarbonyl-Gruppe in **22** eine stärkere Verschiebung nach tiefem Feld aus als eine *trans*-ständige Gruppe in **23**¹¹⁾. Erwartungsgemäß findet man das größere Singulett B bei 6.56, das kleinere E bei 6.95 τ .



Abbild. 1. Kernmagnetisches Resonanzspektrum der stereoisomeren 1-[4-Methoxy-phenyl]-aziridin-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (**22** und **23**) bei 60 MHz in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard

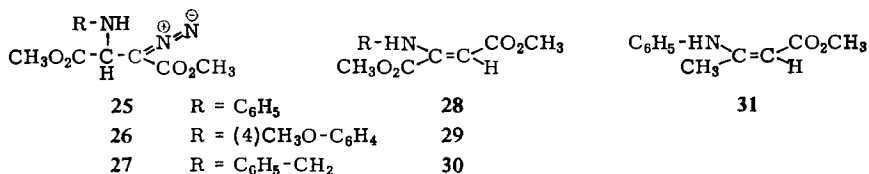
Die Thermolyse des 1-Benzyl- Δ^2 -triazolin-dicarbonsäure-(4.5-*trans*)-dimethylesters (**21**)⁷⁾ vollzog sich erst bei 125°. Das NMR-Spektrum des zu 92% isolierten Produkts wies auf eine Mischung von wenig Aziridin **24** mit dem Enamin **30**. Möglicherweise katalysiert das stärker basische, weil *N*-alkylierte Aziridin **24** die Ringöffnung zur zugehörigen Diazoverbindung **27**, die dann **30** liefert. Im Gegensatz zu den 1-Aryl- Δ^2 -triazolinen, die sich vom Acrylsäureester ableiten, spaltete **21** thermisch *langsamer* Stickstoff ab als der Diazokörper **27**.

C. Weitere Enamin-carbonester aus 3-Amino-2-diazo-carbonestern

Die bei 115° vorgenommene Stickstoffablösung aus 2-Anilino-3-diazo-bernsteinsäure-dimethylester (**25**), aus dem Phenylazid-Addukt des Fumaresters durch spontane Ringöffnung hervorgehend⁷⁾, erbrachte 88% 2-Anilino-fumarsäure-dimethylester (**28**)¹²⁾. Die Verbindung wurde in Oxalessigsäure-dimethylester-[2.4-dinitrophenylhydrazon] übergeführt und erwies sich identisch mit dem Addukt aus Anilin und Acetyldicarbonsäure-dimethylester. Das NMR- und IR-Spektrum des Rohdestillats ließen keinerlei Aziridin erkennen.

¹¹⁾ Zur gleichen Zuordnung bei *cis*- und *trans*-2.3-Dibenzoyl-1-benzyl-aziridin gelangten A. B. Turner, H. W. Heine, J. Irving und J. B. Bush, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1050 (1965).

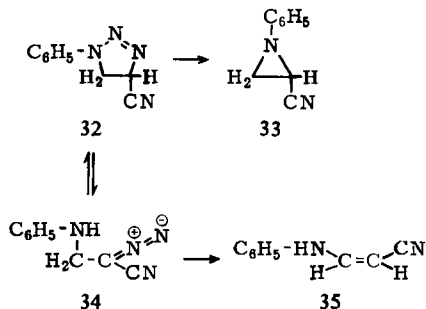
¹²⁾ Unveröffentl. Untersuchungen von K. Herbig, München, zur Konfiguration.



Analog vollzogen sich die Thermolysen der Diazoverbindungen **26** und **27** unter ausschließlicher Bildung von **29** bzw. **30**. Der 2-Benzylamino-fumarsäure-dimethylester (**30**) wurde mit einem aus Benzylamin und Acetylendicarbonester bereiteten Präparat identifiziert. Die IR- und NMR-Spektren stützen die Konstitution der Enamin-carbonester **28**–**30**.

D. 1-Phenyl-4-cyan- Δ^2 -1.2.3-triazolin

Das Addukt **32** aus Phenylazid und Acrylnitril⁷⁾ lieferte bei 100° unter rascher Stickstoffabgabe reines 1-Phenyl-2-cyan-aziridin (**33**) mit charakteristischem NMR-Spektrum (S. 499).



Wir unterwarfen auch das Gleichgewichts-Gemisch aus 71% **32** und 29% **34**⁷⁾ in 1-proz. benzolischem Triäthylamin der Stickstoffabspaltung bei 80°. Das Aziridin **33** und das 3-Anilino-acrylnitril (**35**) traten dabei laut NMR-Analyse im Verhältnis 42:58 auf. Im NMR-Spektrum von **35** erscheint das Signal des 2-ständigen Vinylprotons als Dublett bei 5.87 τ mit $J_{23} = 8$ Hz. **35** scheidet sich kristallin aus dem Thermolysegemisch ab. Da das Gleichgewicht $\mathbf{32} \rightleftharpoons \mathbf{34}$ unter diesen Bedingungen mobil ist, darf man auf eine raschere Thermolyse der Diazoverbindung **34** schließen.

Gurvich und *Terentev*¹³⁾ haben die Konstitution von **32** durch Thermolyse zu $[\beta$ -Cyanäthyliden]-anilin (das dem Enamin **35** entsprechende Imin) und dessen Reduktion zu *N*-Phenyltrimethylen-diamin festgelegt. Da das Thermolyseprodukt als flüssig beschrieben wurde, vermuten wir, daß die russ. Autoren das Aziridin **33** in Händen hatten. Angesichts der reduktiven Ringöffnung von **2** und von **19** mit Hydrazinhydrat oder mit Wasserstoff/Nickel würde es nicht wundernehmen, wenn das Cyan-aziridin **33** mit Natrium und Äthanol nicht nur an der Nitrilgruppe abgesättigt, sondern auch hydrierend gespalten wird. Allerdings vermag der Weg über **33** nicht die Orientierung im Addukt **32** zu klären.

¹³⁾ *S. M. Gurvich* und *A. P. Terentev*, Sb. Stat. Obsh. Khim. Akad. Nauk SSSR 1, 409 (1953); C. A. 49, 1047 (1955).

E. Kinetik und Mechanismus der Aziridin-Bildung aus Δ^2 -Triazolin-4-carbonestern

Die der ersten Ordnung folgende Stickstoff-Eliminierung aus dem 1-Phenyl- Δ^2 -triazolin-carbonsäure-(4)-methylester (1) wies nur geringe Lösungsmittelabhängigkeit auf (Tab. 1a). Die Geschwindigkeitskonstanten unterschieden sich nur um den Faktor 2.7 und ließen keine Beziehung zu den Dielektrizitätskonstanten oder anderen Solvensparametern erkennen.

Tab. 1. *RG*-Konstanten der Thermolyse des 1-Phenyl- Δ^2 -1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylesters (volumetr. Stickstoffbestimmung; [] extrapol. Wert)

a) Lösungsmittelabhängigkeit bei 80°

Solvens	Dielektrizitätskonstante	$10^4 k_1/\text{sec}$	% Stickstoff
Nitrobenzol	35	2.29	99
Chlorbenzol	5.7	3.22	100
<i>o</i> -Dichlorbenzol	9.8	[2.81]	—
Cumol	2.4	4.39	100
Dimethylsulfoxid	45	6.16	84

b) Temperaturabhängigkeit in *o*-Dichlorbenzol

°C	$10^4 k_1/\text{sec}$	
85.0	5.00	$\Delta H^\ddagger = 28.2 \text{ kcal/Mol}$
90.0	8.60	$\Delta S^\ddagger = +4.7 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol}$
95.0	15.2	
100.0	25.3	

Die *Eyring*-Parameter der 1-Thermolyse (Tab. 1b) unterscheiden sich charakteristisch von denen der Cycloadditionen. Einer großen Aktivierungsenthalpie steht eine bescheidene Entropietönung gegenüber.

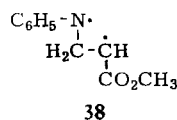
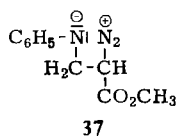
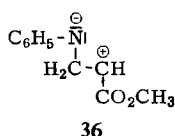
Vom Einfluß der Kernsubstituenten in 1-Aryl- Δ^2 -triazolin-carbonsäure-(4)-methylestern auf die Geschwindigkeit der Stickstoffablösung versprochen wir uns Aufschluß darüber, ob Elektronenentzug oder -zufuhr in 1-Position die Zerfallsneigung fördert. Das Ergebnis (Tab. 2) war etwas enttäuschend, da sich die k_1 -Werte nur um einen Faktor von maximal 4.6 unterscheiden und keine Korrelation zu den *Hammett*schen σ -Werten aufweisen. Möglicherweise beeinflussen die Substituenten das Energieniveau von Grund- und Übergangszustand gleichsinnig, wobei die geringen Differenzen der Geschwindigkeitsdaten der Tab. 2 keine Aussage mehr zulassen.

Tab. 2. *RG*-Konstanten der Thermolyse von 1-Aryl- Δ^2 -1.2.3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylestern in *o*-Dichlorbenzol bei 85°

R =	Triazolin Formel	$10^4 \cdot k_1/\text{sec}$	% N ₂	k_1 (rel.)	σ_p (Hammett)
(4)CH ₃ O—C ₆ H ₄	8	22.4	99.5	4.48	−0.268
(4)CH ₃ —C ₆ H ₄	9	7.94	100	1.59	−0.170
C ₆ H ₅	1	5.00	99.5	≡ 1.00	0.00
(4)Cl—C ₆ H ₄	10	9.14	100	1.82	0.227
(4)C ₆ H ₅ CO—C ₆ H ₄	11	4.86	96	0.98	0.459
(4)NO ₂ —C ₆ H ₄	12	5.83	99.5	1.16	0.778

In der Reihe 1-Phenyl- < 1-Benzoyl- < 1-Benzolsulfonyl- Δ^2 -triazoline begegnet man steiler Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit. Wir deuteten dies vor kurzem mit einer Destabilisierung des Grundzustandes durch Schwächung der Triazen-Mesomerie¹⁴. Auch die rasche Stickstoffabgabe der 1-Cyan-triazoline⁴) findet so eine Erklärung. Offensichtlich sind aber nur die großen Geschwindigkeitsunterschiede mit dieser Faustregel – Elektronenentzug fördert den Zerfall – erfassbar.

Das experimentelle Material zwingt zur Zurückhaltung in mechanistischen Schlußfolgerungen. Wir selbst haben vor einigen Jahren einen nicht oktettstabilisierten 1.3-Dipol – im hier untersuchten Beispiel gemäß **36** zu formulieren – als Zwischenstufe der Aziridinbildung aus Triazolinen vermutet¹⁵). Es gelang nicht, eine solche Zwischenstufe mit Dipolarophilen abzufangen¹⁶). Die geringe Lösungsmittelabhängigkeit sowie der geringe Substituenteneinfluß (Tab. 2) widersprechen einer Bildung von **36** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.



A. L. Logothetis⁶) schlug vor kurzem eine N,N-Heterolyse zwischen den Positionen 1 und 2 als entscheidenden Schritt der Triazol-thermolyse vor. Für den Zerfall eines bicyclischen Triazolins fand er eine mit zunehmender Polarität des Solvens um den Faktor 20 steigende Geschwindigkeitskonstante. In unserem Fall begegnet die Zwischenstufe **37** den gleichen Widersprüchen wie **36**.

Der Vergleich der Thermolysegeschwindigkeiten 4-substituierter Δ^2 -Triazoline lehrt, daß die Carbonestergruppe eine kräftige Beschleunigung auslöst. Wegen des ungünstigen Einflusses dieser Gruppe auf das Energieniveau des Carbonium-Ions ließe die Bildung von **36** im geschwindigkeitsbestimmenden Akt eine Verlangsamung erwarten. Auch **37** erklärt das Phänomen nicht. Die Möglichkeit des spingekoppelten Biradikals **38** als Zwischenstufe sei angedeutet. Der Ringschluß zum Aziridin sollte rasch sein, da nicht mit Multiplizitätswechsel verbunden.

Klar und eindeutig ist in unserem Fall das Beschreiten zweier verschiedener Reaktionswege für Aziridin- und Enamin-Bildung. Ob ringoffene Diazoalkane *allgemein* die Vorstufen für Imin oder Enamin beim Triazol-Zerfall sind, sollen im Gang befindliche Untersuchungen lehren.

F. NMR-Spektren der Aziridine

Die Ähnlichkeit der NMR-Spektren der hier untersuchten Aziridine sicherte die strukturelle Übereinstimmung. Die 1-Aryl-aziridin-2-carbonester und das 2-Nitril zeigen für die Ringprotonen ein ABX-Spektrum. Die den Spektren entnommenen

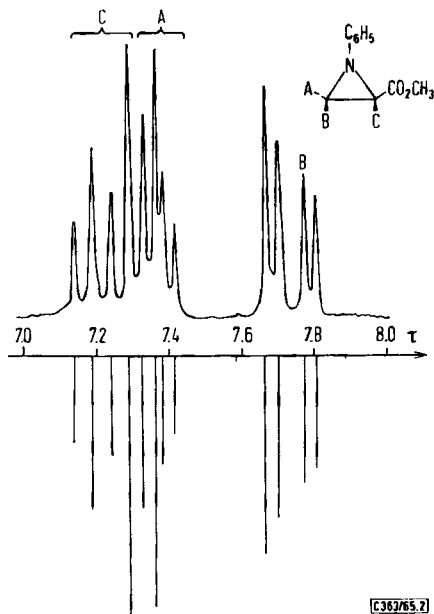
¹⁴) R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, Chem. Ber. **98**, 3992 (1965).

¹⁵) R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 und zwar 637 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565, und zwar 598 (1963).

¹⁶) R. Huisgen, R. Grashey, J. M. Vernon und R. Kunz, Tetrahedron [London], im Druck.

Signalpositionen lieferten mit dem Programm Exan II¹⁷⁾, auf der Theorie der Drei-protonenspektren basierend¹⁸⁾, die in Tab. 3 angegebenen chemischen Verschiebungen und Koppelungskonstanten. Als Beispiel sei in der Abbild. 2 der experimentelle und der berechnete ABX-Teil des Spektrums von **2** verglichen.

Als Folge einer wohl auf einen Ringstrom zurückgehenden Anisotropie finden sich die Cyclopropan-Protonen bei hohen τ -Werten^{19,20)}. Im Äthylenoxid- und Äthylenimin-Ring beeinflusst das Heteroatom die chemischen Verschiebungen in umgekehrter Richtung. Tertiäre Protonen mit benachbarter N- und Carbonesterfunktion pflegen normalerweise Signale bei 5–6 τ zu geben. Mit 7.02–7.28 τ liegt die chemische Verschiebung des Protons C in den 1-Aryl-aziridin-2-carbonestern (Tab. 3) immer noch recht hoch.



Abbild. 2

Kernmagnetisches Resonanzspektrum des 1-Phenyl-aziridin-carbonsäure-(2)-methyl-esters (**2**) bei 60 MHz in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard; ABX-Teil: oben experimentell, unten berechnet

Von größerem diagnostischem Wert für die Konstitution sind die Koppelungskonstanten. Die vicinalen *cis*-Koppelungen zeigen $J_{BC} = 6.08\text{--}6.45$ Hz, die *trans*- $J_{AC} = 2.90\text{--}3.27$ Hz und die *geminalen* $J_{AB} = 1.07\text{--}1.96$ Hz. Die ungewöhnlich kleinen Werte der letzteren sind typisch für den Aziridinring.

Mittels ^{13}C -Koppelung ermittelte Mortimer²¹⁾ für Äthylenimin: $J_{cis} = 6.3$, $J_{trans} = 3.8$ und $J_{gem.} = 1.5$ Hz. Messungen an 2-Phenyl-aziridin und an teildeuterierten Derivaten^{22,23)} ergaben $J_{cis} = 6.0$, $J_{trans} = 3.1$ und $J_{gem.} = 0.6$ Hz.

¹⁷⁾ Herrn Dr. A. A. Bothner-By, Mellon Institute, Pittsburgh (USA), danken wir für die liebenswürdige Überlassung des Rechenprogramms.

¹⁸⁾ S. Castellano und J. S. Waugh, J. chem. Physics **34**, 295 (1961).

¹⁹⁾ D. J. Patel, M. E. H. Howden und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3218 (1963).

²⁰⁾ S. Forsén und T. Norin, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2845.

²¹⁾ F. S. Mortimer, J. molecular Spectroscopy **5**, 199 (1960).

²²⁾ S. J. Brois, J. org. Chemistry **27**, 3532 (1962).

²³⁾ A. Hassner und C. C. Heathcock, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1125, 1502.



Tab. 3
NMR-Spektren substituierter 1-Aryl-aziridine bei 60 MHz in Deuterchloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard; chemische Verschiebungen in τ , Kopplungskonstanten in Hz

Formel/ Nr.	E	D	C	B	A	Kopplungskonstanten J_{BC} (cis) J_{AC} (trans) J_{AB} (gem.)	Sonstiges
2	C_6H_5	CO_2CH_3	H	H	H	6.34 3.06 1.70	
13	$(4)CH_3O-C_6H_4$	CO_2CH_3	H	H	H	6.45 3.27 1.83	O- CH_3 6.27
14	$(4)CH_3-C_6H_4$	CO_2CH_3	H	H	H	6.39 3.26 1.96	CH_3 7.70
15	$(4)Cl-C_6H_4$	CO_2CH_3	H	H	H	6.39 3.21 1.65	
16	$(4)C_6H_5CO-C_6H_4$	CO_2CH_3	H	H	H	6.22 3.01 1.57	
17	$(4)NO_2-C_6H_4$	CO_2CH_3	H	H	H	6.19 3.12 1.55	
18	C_6H_5	CO_2CH_3	CH_3	H	H	— — 1.25	
19	C_6H_5	CO_2CH_3	H	CH_3	H	— 2.9 —	
22	$(4)CH_3O-C_6H_4$	CO_2CH_3	H	CO_2CH_3	H	— — —	CH_3O 6.29
23	$(4)CH_3O-C_6H_4$	CO_2CH_3	H	H	CO_2CH_3	— — —	CH_3O 6.29
33	C_6H_5	CN	H	H	H	6.08 3.10 1.07	

Carbonesterfunktionen pflegen die Signale *cis*-ständiger vicinaler Protonen stärker nach tiefem Feld zu verschieben als diejenigen *trans*-ständiger. Damit ergibt sich eine Zuordnung von A und B (Formel in Tab. 3), die den größeren *J*-Wert der *cis*-Kopplung zuweist. Die Annahme²¹⁾, daß die Karplus-Regel²⁴⁾ auch im Aziridinring Gültigkeit besitzt, findet somit eine Bestätigung.

Ebenso zweifelsfrei ist die Zuordnung von A und B im Aziridin **18** möglich. Die Methylgruppe verschiebt bekanntlich die Signale vicinaler *cis*-Protonen nach höherem Feld, die von *trans*-Protonen nach tieferem Feld. Schließlich sei betont, daß die Identität von A und C in **22** bzw. von B und C in **23** den Symmetrieverhältnissen des Aziridinringes entspricht.

Die Protonen des N-konjugierten Phenyls erscheinen als Multipllett. Die A₂B₂-Spektren der arom. Protonen in **13**–**15** und **17** entsprechen der Erwartung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für hilfreiche Unterstützung. Die NMR-Spektren wurden dankenswerterweise von Herrn H. Huber aufgenommen, die Mikroanalysen von Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz ausgeführt. Die NMR-Berechnungen erfolgten mit dem Computer IBM 7090 des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik.

Beschreibung der Versuche

Aziridine aus Δ^2 -Triazolinen

1-Phenyl-aziridin-carbonsäure-(2)-methylester (2): Die Lösung von 2.07 g (10.1 mMol) *1-Phenyl- Δ^2 -1,2,3-triazolin-carbonsäure-(4)-methylester (1)*⁷⁾ in 20 ccm Toluol gab im 85°-Bad in 5 Stdn. 269 ccm Stickstoff (20°, 720 Torr) ab, 103 Mol-% entsprechend. Das Toluol entfernte man unter 12 Torr; der ölige Rückstand ging aus dem Mikrokölbchen bei 95–105° (Bad)/0.3 Torr als blaßgelbe Flüssigkeit über: 1.71 g (95%). Nach 2maliger Redestillation wurde **2** analysiert; eine Änderung des NMR-Spektrums ließ sich dabei nicht beobachten. n_D^{20} 1.5397. IR (Film): kein NH, C=O 1743, arom. CH-Wagging 693 und 761/cm.

C₁₀H₁₁NO₂ (177.2) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.91

Gef. C 67.57 H 6.19 N 7.73 Mol.-Gew. 178 (osmometr. in Benzol)

Weitere 1-Aryl-aziridin-carbonsäure-(2)-methylester:

Formel Nr.	Sdp.-0,01 (Badtemp.)	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N
13	119–122°	1.5406	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃ (207.2)	Ber. 63.75 Gef. 63.74	6.32 6.30	6.76 6.68
14	103–107°	1.5338	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ (191.2)	Ber. 69.09 Gef. 69.30	6.85 7.16	7.33 7.19
15	110–115°	1.5528	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₂ (211.7)	Ber. 56.73 Gef. 56.76	4.76 4.82	6.62 6.40
16	175–200°; Schmp. 96–98°		C ₁₇ H ₁₅ NO ₃ (281.3)	Ber. 72.58 Gef. 72.62	5.37 5.46	4.98 4.91
17	Schmp. 45–47°		C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₄ (222.2)	Ber. 54.05 Gef. 54.28	4.54 4.52	12.61 12.68

²⁴⁾ M. Karplus und D. H. Anderson, J. chem. Physics **30**, 6 (1959).

Die IR-Spektren (Film für **13**–**15**, KBr für **17**) zeigen das Estercarbonyl bei 1740–1746. **13**–**15** weisen merkwürdigerweise eine starke Aromatenbande bei 1493–1507 auf, während die 1600-Bande nur sehr klein ist. Bei der Nitroverbindung **17** ist natürlich auch die letztere (hier 1593) stark; C-NO₂ 755, 1338, 1503/cm.

Reaktion von 2 mit Hydrazinhydrat: 287 mg **2** in 10 ccm Äthanol wurden mit 10 ccm *Hydrazinhydrat* 1 Stde. auf 100° erwärmt und i. Vak. von flüchtigen Komponenten befreit. Der kristalline Rückstand bestand vollständig aus *3-Anilino-propionsäure-hydrazid* (**3**) mit Schmp. 82–84°. Die aus Benzol umgelösten farblosen Nadeln schmolzen bei 95–96°. IR (KBr): NH 3345, C=O 1638, Amid II 1527; arom. CH-Wagging 689 und 746/cm. Ein aus *3-Anilino-propionsäure-äthylester* und *Hydrazinhydrat* bereitetes Präparat war in Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch.

C₉H₁₃N₃O (179.2) Ber. C 60.31 H 7.31 N 23.45 Gef. C 60.72 H 7.30 N 23.53

Katalytische Hydrierung: 1.50 g **2** (8.47 mMol) nahmen in Methanol in Gegenwart von Raney-Nickel 9.9 mMol *Wasserstoff* auf. Nach Entfernung von Katalysator und Solvens kristallisierte der Rückstand aus Petroläther: 1.03 g (68%) mit Schmp. 35–36°. Das aus Äther/Petroläther umgelöste farblose, bei 35.5–37.5° schmelzende Produkt ergab in der Mischung mit authent. *3-Anilino-propionsäure-methylester* (**4**) keine Depression (Lit.²⁵); Schmp. 37.5–38.5°. Auch die IR-Spektren waren identisch.

3-Methyl-1-phenyl-aziridin-carbonsäure-(2)-methylester (**19**): 2.13 g *Phenylazid* (17.8 mMol) wurden mit 5.68 g *Methyl-crotonat* (56.8 mMol) 24 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei 13.0 mMol Stickstoff entwichen. Bei 80–115° (Bad)/0.1 Torr gingen 2.72 g Öl (80%) über; n_D^{20} 1.5394. Die C-Analyse war zu niedrig.

C₁₁H₁₃NO₂ (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 N 7.32 Gef. C 68.03 H 6.87 N 7.61

Das NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃) der Hauptkomponente, nämlich **19**, findet sich in Tab. 3. Daneben treten schwächere Signale auf, die vermuten lassen, daß vorstehendes Thermolyseprodukt zu 1/3 aus *3-Anilino-crotonsäure-methylester* (**31**) besteht: Ester-CH₃ 6.29 τ (s), C-CH₃ 8.04 τ (s), 2-ständiges Vinylproton 5.29 τ (s).

Reaktion von 19 mit Hydrazinhydrat: Das vorstehende Thermolysegemisch wurde mit *Hydrazinhydrat* bei 100° in das *3-Anilino-buttersäure-hydrazid* übergeführt, das nach Umlösen aus Benzol bei 118–119° schmolz. NMR (60 MHz, CDCl₃): CH₂ 7.65 τ (d mit $J = 5.9$ Hz); CH₃ 8.76 τ (d mit $J = 6.4$ Hz); CH und NH in nichtaufgelöstem Multiplett bei 5.8–6.6 τ .

C₁₀H₁₅N₃O (193.2) Ber. C 62.15 H 7.82 N 21.75 Gef. C 62.11 H 7.95 N 22.17

1-[4-Methoxy-phenyl]-aziridin-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (**22** und **23**): Der Zerfall des Triazolins **20** in Toluol bei 100° war nach 30 Min. mit dem Austritt des berechneten Stickstoffvolumens abgeschlossen. Bei 131–145° (Bad)/0.001 Torr gingen 81% des Gemisches der Diastereomeren **22** und **23** über. Das NMR-Spektrum, mit dessen Hilfe das Verhältnis **22**:**23** ermittelt wurde, zeigte keine anderen Banden als das zur Analyse gelangende redestillierte Präparat. IR (Film): kein NH, starke aber nicht aufgespaltene C=O-Bande bei 1736; die Aromatenschwingung erscheint als kleine Doppelbande bei 1592 und 1610; die Bande bei 1508 ist viel stärker; aromatische CH-Wagging 831/cm.

C₁₃H₁₅NO₅ (265.3) Ber. C 58.86 H 5.70 N 5.28 Gef. C 58.92 H 5.73 N 5.52

Thermolyse des 1-Benzyl- Δ^2 -1.2.3-triazolin-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylesters (**21**): 594 mg **21** in 10 ccm Xylol entwickelten in 11 Stdn. bei 125° 57 ccm Stickstoff (101%). Die Destillation bei 120–140° (Bad)/0.01 Torr gab 491 mg blaßgelbes Öl (92%), dessen NMR-Spektrum

²⁵ W. S. Johnson, E. L. Woroch und B. G. Buell, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1901 (1949).

(60 MHz, CCl_4) alle Signale des Enamins **30** enthält, zusätzlich noch solche geringer Intensität bei 6.72, 7.21 und 7.73 τ , die wir versuchsweise dem *1-Benzyl-aziridin-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester* (**24**) zuschreiben. Auch das IR-Spektrum (Film) zeigt, verglichen mit dem von **30**, einige zusätzliche Banden, die jedoch keinen konstitutionellen Rückschluß zulassen. Die Verunreinigung, in der **24** vermutet wird, ist zu 5–10% vorhanden.

1-Phenyl-2-cyan-aziridin (**33**): Aus 990 mg **32**⁷⁾ (5.75 mMol) in 20 ccm Toluol traten bei 100° in 20 Min. 96 Mol-% Stickstoff aus. Auf 45 mg Vorlauf bei 75–80°/0.003 Torr folgten 695 mg **33** (84%) als farbloses, bei 80–90°/0.003 Torr übergehendes Öl mit n_D^{20} 1.5545. *Gurvich* und *Terentev*¹³⁾ gaben für $[\beta\text{-Cyan-äthyliden}]\text{-anilin}$ n_D^{20} 1.5570 (vgl. S. 495) an. IR (Film): Kein NH, $\text{C}\equiv\text{N}$ 2242; kräftige Benzolschwingungen bei 1495 und 1599; arom. CH-Wagging 693 und 765/cm.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$ (144.2) Ber. C 74.97 H 5.59 N 19.43 Gef. C 74.81 H 5.58 N 19.03

Enamin-carbonester aus 3-Amino-2-diazo-carbonsäureestern

3-Anilino-acrylsäure-methylester (**7**): 823 mg (4.01 mMol) *3-Anilino-2-diazo-propionsäure-methylester* (**5**)⁷⁾ wurden in 20 ccm Xylol 15 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei 115 ccm Stickstoff austraten. Das bei 90–95° (Bad)/0.1 Torr übergehende gelbe Öl (624 mg, 88%) erstarrte langsam und erbrachte beim Umlösen aus Benzol/Petroläther gelbe Blättchen mit Schmp. 136–142° und farblose, bei 142–144° schmelzende Nadeln; die gegenseitige Umwandlung gelang. Die Vermutung, daß es sich um *cis-trans*-isomere Formen handelt, fand in einer NMR-Untersuchung¹²⁾ eine Stütze.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (177.2) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.91 Gef. C 67.96 H 6.48 N 8.18

Auch die Anlagerung des *Anilins* an *Propiolsäure-methylester* führte zu den gelben Blättchen, die beim mehrfachen Umlösen aus Benzol/Petroläther in die farblosen Nadeln mit Schmp. 142–144° übergingen; Identität in Misch-Schmp. und Spektren. *Straus* und *Voss*⁸⁾ beschrieben eine ähnliche Dimorphie beim *3-Anilino-acrylsäure-äthylester*.

2-Anilino-fumarsäure-dimethylester (**28**): 1.747 g (6.65 mMol) *2-Anilino-3-diazo-bernsteinsäure-dimethylester* (**25**)⁷⁾ in 15 ccm Xylol wurden 12 Stdn. im 115°-Bad erwärmt und i. Wasserstrahlvak. vom Solvens befreit. Die Destillation bei 126–129°(Bad)/0.02 Torr erbrachte 1.375 g (88%) hellgelbes Öl mit n_D^{20} 1.5825, IR-identisch mit einem aus *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* und *Anilin* erhaltenen Präparat¹²⁾ von **28**. IR (Film): NH 3270; $\text{C}=\text{O}$ der Estergruppen bei 1738 und 1672; die vermutliche Enamin- $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 1618 und die Aromatenschwingung bei 1597/cm sind sehr stark. NMR (60 MHz, CCl_4): NH 0.27 τ (s), Phenylprotonen 2.7–3.2 τ (m), Vinyl-H 4.67 τ (s), Estermethylgruppen 6.33 und 6.42 τ (s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (235.2) Ber. C 61.27 H 5.57 N 5.96 Gef. C 61.67 H 5.74 N 6.52

226 mg **28** wurden mit schwefelsaurer, methanolisch-wäßr. Lösung von *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* 1 Stde. auf dem Dampfbad erwärmt: 272 mg gelbes, bei 159–160° schmelzendes *Oxaleissigsäure-dimethylester-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]* (83%). Misch-Schmp. und IR-Vergleich zeigten die Identität mit einem authent. Präparat.

2-[4-Methoxy-anilino]-fumarsäure-dimethylester (**29**): 229 mg *Triazolin 20* wurden in 9.5 ccm Benzol und 0.5 ccm Triäthylamin in 10 Stdn. bei 20° in die *Diazoverbindung 26* umgelagert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. gab das gelbe Öl beim 5stdg. Erhitzen in 10 ccm Xylol auf 110° 97% Stickstoff ab. Bei 125–137°(Bad)/0.005 Torr gingen 149 mg **29** als gelbes Öl über. NMR (60 MHz, CDCl_3): NH 0.38 τ (s), Phenyl 3.09 τ (s), Vinyl-H 4.67 τ (s), Äther- CH_3 6.20 τ , 2 Ester- CH_3 6.25 und 6.30 τ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ (265.3) Ber. C 58.86 H 5.70 N 5.28 Gef. C 58.84 H 5.88 N 5.36

2-Benzylamino-fumarsäure-dimethylester (30): Wie oben wurde zunächst aus 891 mg *Triazol-2-ylidene-1,2,3-triazolin-4-carbonester (21)* (3.22 mMol) in 5 ccm 5-proz. benzol. Triäthylaminlösung der *2-Benzylamino-3-diazo-bernsteinsäure-dimethylester (27)* bereitet. Die Stickstoffabspaltung nahmen wir in 10 ccm Toluol 3 Stdn. bei 110° vor. Bei 115–125°(Bad)/0.01 Torr destillierten 690 mg hellgelbe Flüssigkeit (86%), die nach Redestillation n_D^{20} 1.5588 aufwies. IR (Film): NH 3280, C=O 1665 und 1737; die Benzolschwingung liegt vermutlich unter der Enamin-C=C bei 1605/cm, der stärksten Bande des Spektrums. NMR (60 MHz, CCl₄): Benzyl-CH₂ Dublett bei 5.50 τ mit $J = 6.3$ Hz; Vinyl-H 4.92 τ (s), Phenyl 2.80 τ (s), 2 Ester-CH₃ 6.33 und 6.42 τ .

C₁₃H₁₅NO₄ (249.3) Ber. C 62.64 H 6.07 N 5.62 Gef. C 62.33 H 6.06 N 5.44

Unabhängige Synthese von 30: 1.32 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* wurden in 10 ccm Benzol mit 1.36 g *Benzylamin* versetzt; die exotherme Reaktion wurde mit Wasser gekühlt. Nach 30 Min. dampften wird das Solvens ab und destillierten bei 130–135°/0.01 Torr 1.774 g **30** (77%). Nach der langsamen Redestillation bei 125°(Bad)/0.01 Torr zeigte das Öl n_D^{20} 1.5582, IR- und NMR-Spektren identisch mit obigem Präparat.

C₁₃H₁₅NO₄ (249.3) Ber. C 62.64 H 6.07 N 5.62 Gef. C 62.52 H 6.06 N 5.92

3-Anilino-acrylsäure-nitril (35): 258 mg **32**⁷⁾ wurden in 15 ccm 1-proz. benzol. Triäthylaminlösung 10 Min. bei 20° aufbewahrt, dann ohne Entfernung des Amins 1 Stde. auf 80° bis zum Abschluß der Gasentwicklung erwärmt. Bei 80–110°(Bad)/0.005 Torr destillierten 203 mg Öl (94%). Gemäß NMR lagen 58% **35** neben 42% **33** vor. Beim Erkalten kristallisierte **35** in farblosen Nadeln mit Schmp. 118–119.5° (Äther/Petroläther). IR (KBr): NH 3240, C \equiv N 2190 (auffallend stark), C=C 1637; Benzolschwingungen stark, insbesondere die Konjugationsbande bei 1588/cm.

C₉H₈N₂ (144.2) Ber. C 74.97 H 5.59 N 19.43 Gef. C 75.03 H 5.75 N 19.29

Kinetische Messungen

Die volumetrische Verfolgung der Stickstoffentwicklung bei hochtourigem Rühren erfolgte in der früher beschriebenen Apparatur²⁶⁾. Durch Einbringen von 2–3 mMol des zur Pastille gepreßten Triazolins in 40 ccm thermostatisiertes Lösungsmittel wurde die Reaktion gestartet. Das nach 7–8 Halbwertszeiten abgelesene Endvolumen wurde als V_∞ der graphischen Ermittlung der k_1 -Werte zugrundegelegt. Die Meßwerte entsprachen bis zu mehr als 90% Umsatz der ersten Ordnung. Alle Geschwindigkeitsmessungen wurden als Doppelbestimmungen ausgeführt. Die Reproduzierbarkeit betrug $\pm 1.5\%$.

Mit Ausnahme des Dimethylsulfoxids wurde in allen Solventien die berechnete Stickstoffmenge aus **1** erhalten. Der Fehlbetrag von 16% bei DMSO (Tab. 1) ging auf eine simultan ablaufende Isomerisierung von **1** zu **5** zurück. Die scheinbare Erhöhung der RG -Konstanten, durch die Simultanreaktion verursacht, wurde korrigiert.

Beim Zerfall von **5** in Cumol beobachtete man 95% des berechneten Stickstoffvolumens; zwei 100°-Versuche ergaben 8.87 und $8.83 \cdot 10^{-5}$ /sec.

²⁶⁾ R. Huisgen, G. Binsch und H. König, Chem. Ber. 97, 2868 (1964).