

Zur Elektronendonorfähigkeit des Aziridinkohlenstoffs

Günter Szeimies*, Karl Mannhardt und Martina Junius

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 24. August 1976

Mit der *N*-Acylaziridin-Allylamid-Umlagerung als Modellreaktion wird durch ein kinetisches Experiment versucht, Aussagen über die Elektronendonorfähigkeit des Ethylenimin-Ringsystems zu erhalten. In der Reihe der 2-ständig *cis*-substituierten 3-Methylaziridine **6** werden die Umlagerungskonstanten vorwiegend durch sterische Faktoren bestimmt. Aus den Daten der *trans*-Serie lassen sich untere Grenzen für die Wechselwirkungsenergie von π -Substituenten mit dem Aziridinkohlenstoff abschätzen.

On the Electron Donor Ability of the Aziridine Carbon

Using the *N*-acylaziridine-allyl amide rearrangement as a model reaction an attempt was made to gain information concerning the donor ability of the aziridine ring system by means of a kinetic experiment. The rate constants for the ring opening of the *cis* 2-substituted 3-methylaziridines **6** are mainly determined by steric factors. From the data derived for the *trans* series lower limits for the interaction energy between π substituents and the aziridine ring carbon can be estimated.

Die Frage nach der Wechselwirkung exocyclischer π -Substituenten mit einem dreigliedrigen Ring, die beim Cyclopropan Ausgangspunkt glänzender experimenteller und theoretischer Studien gewesen ist, hat beim Aziridin weit weniger Aufmerksamkeit beansprucht. π -Systeme am Aziridinstickstoff nehmen eine Konformation ein, die zur optimalen Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Ringheteroatom führt, ohne daß allerdings die pyramidale Konfiguration am Stickstoff aufgegeben wird, wie für 1-Phenylaziridin^{1,2}, 1-(4-Brombenzoyl)-aziridin³ und 1-Acetylaziridin⁴ gezeigt wurde. Die Wechselwirkung derartiger Substituenten mit dem Walsh-Orbitalsystem des Aziridinrings^{5,6} tritt energetisch also klar hinter die mit dem freien Stickstoffelektronenpaar zurück.

Über die Konformation von π -Substituenten am Aziridinkohlenstoff und über die Energetik ihrer Wechselwirkung mit den Dreiringorbitalen ist nur wenig bekannt. Cromwell und Mitarbb.⁷ schlossen aus IR- und UV-Spektren von *trans*-2-Aroyl-3-arylaziridinen auf Orbitalüberlappung des Carbonyl- und des Aryl- π -Systems mit den „bent bonds“ des Ethylenimins, die in den Spektren

¹ V. A. Naumov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 169, 839 (1966) [C. A. 65, 17818h (1966)].

² V. T. Aleksanyan, M. Y. Lukina, S. V. Zotova und G. V. Loza, Dokl. Akad. Nauk SSSR 171, 95 (1966) [C. A. 66, 42115j (1967)].

³ R. P. Shibaeva, L. O. Atovmyan und R. G. Kostyanovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR 175, 586 (1967) [C. A. 67, 112133k (1967)].

⁴ L. V. Vil'kov, I. I. Nazarenko und R. G. Kostyanovskii, Zh. Strukt. Khim. 9, 1075 (1968) (engl. Übers. S. 960) [C. A. 70, 62134a (1969)].

⁵ A. D. Walsh, Trans. Farad. Soc. 45, 179 (1949).

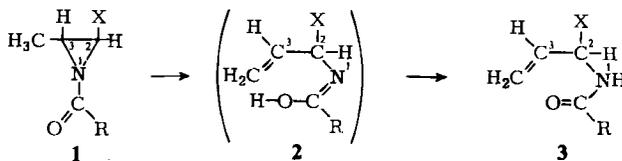
⁶ H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker und D. W. Turner, J. Chem. Phys. 51, 52 (1969).

⁷ N. Cromwell, R. Bambury und J. Adelfang, J. Am. Chem. Soc. 82, 4241 (1960).

der entsprechenden *cis*-Verbindungen weniger deutlich sichtbar wurde. Russische Forscher berichten über die „quasi-bisektische“ Anordnung der Phenylgruppe im 2-Phenylaziridin²⁾. Das Carbeniumionenzentrum als starker π -Akzeptor scheint, am Aziridin haftend, die hohe Bildungstendenz des verwandten Cyclopropylcarbonylkations verloren zu haben. Die Solvolyse geeigneter substituierter 2-Aziridylmethyl-derivate verläuft eher unter intramolekularer Stickstoffalkylierung zum 1-Azabicyclo[1.1.0]butonium-Ion als zum 2-Aziridylmethyl-Kation⁸⁻¹⁰⁾. Eine theoretische Studie lieferte als Ergebnis, daß der Phenyl- und der Vinylrest am Aziridinkohlenstoff die bisektische Konformation bevorzugen¹¹⁾.

Wahl der Modellreaktion

Die auch auf geringe Unterschiede in der Energie zwischen Grund- und Übergangszustand empfindlich ansprechende kinetische Methode bot sich als Sonde an, um weitere Information über die Wechselwirkung von π -Substituenten mit dem Aziridinkohlenstoff zu erhalten. Nach *Hoffmann*¹²⁾ und *Günther*¹³⁾ verstärken π -Akzeptoren, die am Cyclopropan haften, die gegenüberliegende Dreiringbindung, während π -Donatoren eher zu einer Schwächung dieser Bindung führen¹⁴⁾. Unter der Voraussetzung, daß diese Ergebnisse auf das Aziridin übertragbar sind, sollte die von *Fanta* entdeckte Umlagerung von *N*-Acylaziridinen zu *N*-Acylallylaminen¹⁵⁾ eine geeignete Modellreaktion abgeben, um solche Wechselwirkungen zwischen einem π -Substituenten und dem Aziridinring zu erkennen.



Die sorgfältigen mechanistischen Untersuchungen dieser Umlagerung¹⁶⁾ weisen auf einen synchronen Ablauf zwischen Wasserstoffverschiebung und Aziridinringöffnung. Wenn nun π -Substituenten an C² im Ethylenimin 1 mit dem Dreiring in Wechselwirkung treten und hierdurch die Stärke der gegenüberliegenden Bindung N¹-C³ beeinflussen, sollte sich dies, je nach der elektronischen Natur des Substituenten X in 1, in einer Beschleunigung oder Verlangsamung der Ringöffnungsgeschwindigkeit niederschlagen. Für den Grenzfall, daß die „Resonanz“ zwischen π -Substituent X und dem Dreiring im Übergangszustand der „Fanta-Umlagerung“ verschwindet, könnten die Differenzen der Freien Aktivierungsenthalpien für die Umwandlung verschieden substituierter Modelle 1 nach 2 als Differenz der Wechselwirkungsenergien dieser Substituenten mit dem Ethylenimin betrachtet werden. Wenn die Grenzfallsituation nicht erfüllt ist, d. h. wenn im Übergangszustand stabilisierende oder destabilisierende Wechsel-

⁸⁾ J. Deyrup und C. Moyer, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6179.

⁹⁾ G. Szeimies, *Habilitationsschrift*, Univ. München 1974.

¹⁰⁾ G. Szeimies, *Chem. Ber.* **106**, 3695 (1973).

¹¹⁾ G. Collet und G. Leroy, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* **71**, 1033 (1974) [*C. A.* **82**, 72407 d (1975)].

¹²⁾ R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907.

¹³⁾ H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5173.

¹⁴⁾ R. Hoffmann und W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971).

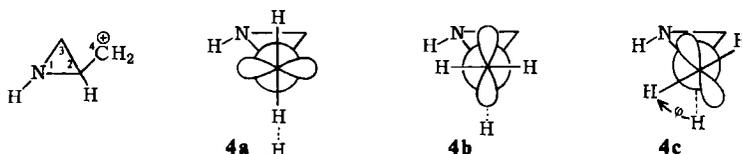
¹⁵⁾ P. Fanta und A. Deutsch, *J. Org. Chem.* **23**, 72 (1958).

¹⁶⁾ C. Chang und P. Fanta, *J. Org. Chem.* **36**, 3907 (1971), und dort zitierte Lit.

beziehungen zwischen Substituent und Ringfragment noch erhalten bleiben, liefert das kinetische Experiment nur untere Grenzen für die Differenzen der Wechselwirkungsenergien.

MO-Rechnungen am 2-Aziridylmethyl-Kation

Es schien uns nötig, den Einfluß von π -Akzeptoren am Aziridinkohlenstoff auf die Stärke der gegenüberliegenden Kohlenstoff-Stickstoff-Ringbindung durch theoretische Methoden zu überprüfen. Mit Hilfe des Rechenprogramms GAUSSIAN 70¹⁷⁾ wurde zu diesem Zweck die Energie des 2-Aziridylmethyl-Kations **4** in der bisektischen Konformation der exocyclischen Methylengruppe **4a** ($\varphi = 0$; siehe **4c**) mit dem Basissatz STO-3G¹⁸⁾ bestimmt. Die Akzeptorqualität des ionischen Zentrums C⁴ dem Aziridinring gegenüber – in **4a** ein Maximum – wurde durch Rotation der Methylengruppe um die Bindung C²-C⁴ schrittweise vermindert; sie sollte in **4b** am geringsten sein und bei weiterer Vergrößerung des Rotationswinkels φ wieder zunehmen. In Tab. 1 findet man die zum Rotationswinkel gehörige, auf **4a** bezogene Energieänderung der entsprechenden Konformation **4c** und als Bindungsstärke-Parameter die auf Atome kondensierte „Überlappungs-Population“ (overlap population) P nach Mulliken¹⁹⁾ zwischen den Zentren N¹-C³ und C²-C⁴. Erwähnt sei noch, daß das Kation **4** mit der *trans*-Anordnung des Protons an N¹ und der Methylengruppe an C² energetisch begünstigt ist gegenüber dem am Stickstoff invertierten Produkt.



Tab. 1. Energieänderung der durch den Rotationswinkel φ gegebenen und auf **4a** bezogenen Konformation des Kations **4**^{a)} und Beträge der kondensierten Population nach Mulliken P_{13} und P_{24} für die Bindungen N¹-C³ und C²-C⁴

φ (°)	E (kcal/mol)	P_{13}	P_{24}
0	0.00	0.2582	0.3953
15	0.89	0.2576	0.3935
30	3.01	0.2556	0.3884
45	5.92	0.2527	0.3809
60	8.95	0.2495	0.3719
75	11.25	0.2468	0.3644
90	12.04	0.2456	0.3614
105	10.97	0.2462	0.3644
120	8.44	0.2487	0.3720
135	5.29	0.2520	0.3809
165	0.49	0.2573	0.3937

^{a)} Aziridingeometrie nach L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Spec. Publ. No 11, Chem. Soc., London 1958, Suppl. Spec. Publ. No 18, 1965.

¹⁷⁾ W. Hehre, W. Lathan, R. Ditchfield, M. Newton und J. Pople, Programm Nr. 236, Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana, Bloomington, Ind., USA.

¹⁸⁾ W. Hehre, R. Stewart und J. Pople, J. Chem. Phys. **51**, 2657 (1969).

¹⁹⁾ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).

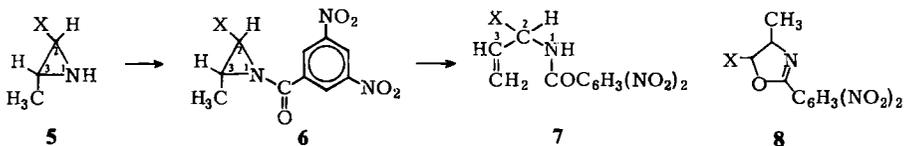
Tab. 1 zeigt, daß der bisektischen Anordnung des Carbeniumionenzentrums in **4a** die geringste Energie zukommt. Die Zunahme des Winkels φ bis 90° ist verbunden mit einem Energieanstieg, entsprechend der Minderung der Wechselwirkung zwischen dem leeren exocyclischen p-Orbital und dem Dreiringbindungssystem. Die Theorie stellt auch klar, daß die Stärke der Bindung N^1-C^3 beim Übergang von **4b** nach **4a** kontinuierlich zunimmt und in **4a** maximal wird, wie sich aus dem Verlauf der Größe P_{13} ablesen läßt. Nicht unerwartet, spiegelt sich jede Änderung von P_{13} gleichsinnig in den Beträgen von P_{24} wider.

In summa lassen die Ergebnisse der vorliegenden Rechnungen keinen Zweifel, daß die theoretischen Voraussetzungen für das kinetische Experiment erfüllt sind.

Obwohl die Energiewerte der Tab. 1 nicht aus geometrie-optimierten Strukturen hervorgegangen sind, ist es interessant darauf hinzuweisen, daß die Rotationsschwelle der Methylengruppe im 2-Aziridylmethyl-Kation **4** mit 12 kcal/mol deutlich unter dem von *Hehre* berechneten Wert von 25.7 kcal/mol im Cyclopropylcarbinyl-Kation liegt²⁰⁾.

Synthese und thermische Umlagerung 2-substituierter 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-methylaziridine

Die Darstellung der 3-Methylaziridine **5** folgte bekannten Verfahren. Die Synthese des 3-Methyl-2-aziridincarbonsäure-ethylesters (**5a**) war beschrieben, die Konfiguration aber nicht bestimmt²¹⁾. Die Größe der vicinalen Kopplungskonstanten (6.0 Hz) weist mit hoher Sicherheit auf die *cis*-Anordnung der Substituenten Methyl und Ethoxycarbonyl in diesem Modell. *cis*- und *trans*-3-Methyl-2-aziridincarbonitril (**5b** und **5c**) synthetisierten wir aus 2,3-Dibrombutyronitril und flüssigem Ammoniak. Das mit 69% Ausbeute erhaltene 1:1-Gemisch von **5b** und **5c** ließ sich durch Fraktionieren an der Drehbandkolonne in die Komponenten zerlegen. Die konfigurative Zuordnung erfolgte durch ¹H-NMR mit Hilfe der vicinalen Kopplung der C²,C³-Aziridinprotonen mit Werten von 5.0 Hz für **5b** und 2.5 Hz für **5c**.



5,6	X
a	<i>cis</i> -CO ₂ C ₂ H ₅
b	<i>cis</i> -CN
c	<i>trans</i> -CN
d	<i>cis</i> -C ₆ H ₅
e	<i>trans</i> -C ₆ H ₅
f	H
g	<i>cis</i> -CH ₃
h	<i>trans</i> -CH ₃

7	X
a	CO ₂ C ₂ H ₅
b	CN
c	C ₆ H ₅
d	H
e	CH ₃

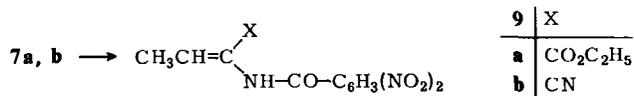
8	X
a	<i>trans</i> -C ₆ H ₅
b	<i>cis</i> -C ₆ H ₅

²⁰⁾ W. Hehre, Acc. Chem. Res. 8, 369 (1975).

²¹⁾ E. Kyburz, H. Els, S. Majnoni, G. Englert, C. v. Planta, A. Fürst und P. A. Plattner, Helv. Chim. Acta 49, 359 (1966).

Fantas Beobachtung, daß Akzeptorsubstituenten im Acylrest die Umlagerung der Aziridine **1** in die Allylamide **3** beschleunigen und die gelegentlich auftretende Acylaziridin-2-Oxazolin-Umwandlung verhindern¹⁶⁾, war entscheidend für die Wahl der 3,5-Dinitrobenzoylgruppe als Acylkomponente. Die Überführung der Ethylenimine **5** in die 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)aziridine **6** erfolgte mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Ether.

Die Acylaziridine **6** wurden in *o*-Dichlorbenzol im Temperaturbereich zwischen 110 und 160°C in die Allylamide **7** umgelagert. Die Verbindungen **7a** und **7b** waren unter den Bedingungen ihrer Bildung thermisch instabil, sie isomerisierten zu den Enamiden **9**.



Wenn man aber die thermische Ringöffnungsreaktion der Aziridine **6a**, **b** und **c** nach etwa einer Halbwertszeit unterbrach, so ließen sich im NMR-Spektrum der Thermolyse-lösung die Signale der Allylamide **7a** und **b** sicher erkennen; damit erscheint uns der gemeinsame Mechanismus für den ersten Schritt der Umwandlung aller Modelle **6** gewährleistet.

Beim Erhitzen des Aziridins **6e** entstanden neben 25% Allylamid **7c** auch 66% an 2-(3,5-Dinitrophenyl)-*trans*-4-methyl-5-phenyl-2-oxazolin (**8a**). Hier wird die *N*-Acylaziridin-2-Oxazolin-Umlagerung zur Hauptreaktion. Die thermische Umwandlung des *cis*-Aziridins **6d** lieferte (3,5-Dinitrophenyl)-*cis*-4-methyl-5-phenyl-2-oxazolin (**8b**) als einzig isolierbares Produkt. Das entsprechende Allylamid **7c** kann höchstens zu 2% entstanden sein.

Kinetik der Umlagerung 2-substituierter 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-methylaziridine **6**

Die kinetischen Messungen gründeten sich auf die zeitliche Verfolgung der Abnahme des Methylsignals an C³ in den NMR-Spektren der Aziridine **6**, wobei die drei Aromatenprotonen der 3,5-Dinitrobenzoylgruppe als innerer Standard dienten. Die über drei Halbwertszeiten ermittelten Zeit/Umsatzpunkte erfüllten das kinetische Gesetz der ersten Ordnung. In Tab. 2 sind neben den *k*₁-Werten auch die Aktivierungsenergien, -enthalpien und -entropien für die „Fanta-Umlagerung“ **6** → **7** aufgeführt. Die kinetischen Daten des Modells **6e** ergaben sich aus dem beobachteten *k*₁-Wert für den Gesamtzerfall, korrigiert für den Anteil des zum Allylamid **7c** führenden Weges. Der obere Grenzwert für **6d** entstammt dem gemessenen *k*₁-Wert der Reaktion **6d** → **8b** unter Berücksichtigung der maximal möglichen Ausbeute an **7c**.

Diskussion der kinetischen Daten

In der letzten Spalte der Tab. 2 finden sich die auf 120°C extrapolierten *k*₁-Werte der *N*-Acylaziridin-Allylamid-Umlagerung. Die Dimethylaziridine **6g** und **h** besitzen den anderen Modellen gegenüber eine doppelte Chance zur Reaktion; ihre ermittelten Zerfallskonstanten müssen beim Vergleich mit den Daten der übrigen Acylaziridine halbiert werden. Auch dann ist die Spannweite des Substituenteneinflusses beträchtlich.

Tab. 2. *RG*-Konstanten 1. Ordnung^{a)} und Aktivierungsparameter^{b)} der Umlagerung 2-substituierter 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-3-methylaziridine **6** zu *N*-(3,5-Dinitrobenzoyl)-allylamiden **7**

Aziridin 6 X =	Temp. (°C)	$k_1 \cdot 10^5$ (s ⁻¹)	E_A (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (e. u.)	$k_1^{120^\circ} \cdot 10^6$ (s ⁻¹)
a : <i>cis</i> -CO ₂ C ₂ H ₅	161.8	6.38	32.0	31.2	-7	1.24
	151.8	2.60				
	141.8	1.08				
b : <i>cis</i> -CN	162.5	30.9	32.5	31.7	-3	5.35
	152.5	12.6				
	142.5	4.95				
c : <i>trans</i> -CN	162.5	119	32.1	31.2	-1	21.8
	152.5	50.3				
	142.5	20.0				
d : <i>cis</i> -C ₆ H ₅	129.8	20.9	29.3	28.5	-5	83.2
	119.9	8.30				
	109.8	3.10				
e : <i>trans</i> -C ₆ H ₅	141.9	41.2	30.8	30.5	-2	51.4
	131.9	16.4				
	121.8	6.15				
f : H	161.4	16.3	31.9	31.1	-5	3.31 (1.65) ^{c)}
	152.0	7.06				
	142.6	3.03				
g : <i>cis</i> -CH ₃	131.8	103	28.8	28.1	-4	348 (174) ^{c)}
	121.8	40.6				
	111.8	16.0				

a) Mittlerer Fehler $\pm 3\%$.

b) Mittlerer Fehler für E_A und $\Delta H^* \pm 0.3$ kcal/mol, für $\Delta S^* \pm 2$ e. u.

c) Korrigiert für den statistischen Faktor 2.

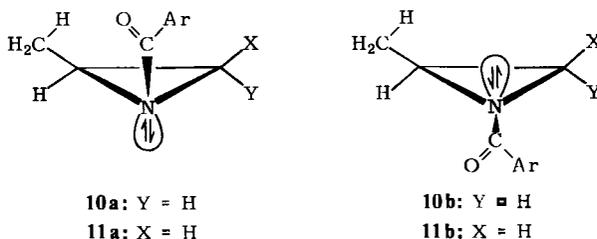
Die Dimethylverbindung **6h** lagert 140mal rascher um als der Carbonester **6a** und reagiert gar mindestens 870mal schneller als **6d**. Die genauere Analyse der Tab. 2 lehrt indes, daß *cis*- bzw. *trans*-disubstituierte Modelle **6** ein ganz unterschiedliches reaktives Verhalten aufweisen. Dies wird aus Tab. 3 erkennbar, in der wir die relativen Umlagerungskonstanten der *cis*- und der *trans*-Reihe gesondert zusammengestellt haben.

Tab. 3. Relative *RG*-Konstanten bei 120°C für die *N*-Acylaziridin-Allylamid-Umlagerung der *cis*- bzw. *trans*-1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-X-3-methylaziridine **6**

X =	H	CN	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
<i>cis</i> -Reihe	1.00	0.104	0.032	0.024	<0.0043
<i>trans</i> -Reihe	1.00	0.424	3.39	-	1.62

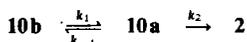
Die Werte in der *cis*-Reihe machen klar, daß hier dem gesuchten elektronischen Substituenteneffekt ein weit bedeutenderer *sterischer* Faktor überlagert ist, denn mit steigender Größe von X nimmt die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung hier drastisch ab. Man kann den sterischen Einfluß auf die Öffnungsgeschwindigkeit der Ethylenimine

bei *cis*-Disubstitution verstehen, wenn man die Geometrie des Übergangszustandes der „Fanta-Reaktion“ und die Energie der zur Umlagerung nötigen Aziridinkonfiguration in Betracht zieht. Die suprafaciale Wasserstoffverschiebung aus der Methylgruppe zum Carbonylsauerstoff setzt voraus, daß in den Modellen **6** die beiden an der Reaktion beteiligten Substituenten, Methyl an C³ und die 3,5-Dinitrobenzoylgruppe am Stickstoff, auf der gleichen Aziridinringseite fixiert sein müssen. Ein dritter, zu den beiden ersten *cis*-ständiger Rest an C² erhöht die Energie einer solchen *all-cis*-Konfiguration **10a** gegenüber der am Stickstoff invertierten Konfiguration **10b** beträchtlich.



(Y in **11** wie X in **6**)

N-Acylaziridine besitzen pyramidalen Stickstoff⁴⁾. Die Inversionsbarriere konnte in diesen Verbindungen bisher nicht exakt bestimmt werden, sie wird zu kleiner als 6 kcal/mol angenommen²²⁾. Für das kinetische Schema



mit $k_1 \gg k_2$ und $k_{-1} \gg k_2$ ergibt sich $-d[\mathbf{10b}]/dt = (k_1/k_{-1}) \cdot k_2 \cdot [\mathbf{10b}] = K \cdot k_2 \cdot [\mathbf{10b}]$ d. h. die gemessenen k -Werte enthalten die Gleichgewichtskonstante der beiden Konfigurationen $K = [\mathbf{10a}]/[\mathbf{10b}]$ als Faktor. Diese Konstante dürfte mit einiger Sicherheit kleiner als 1 sein und vielleicht in einem Bereich zwischen 0.1 und 0.01 oder noch darunter liegen. Die geringe Energiebarriere erschwert die experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtslage zwischen **10a** und **10b** und macht es unmöglich, aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten die Werte für k_2 zu extrahieren, in denen sich gegebenenfalls die elektronischen Substituenteneffekte der Aziridinringöffnung widerspiegeln könnten.

Unsere kinetischen Ergebnisse in der Reihe der *cis*-disubstituierten Acylaziridine liefern also keine Information über die Wechselwirkung zwischen Aziridinringorbitalen und exocyclischen π -Systemen. Die Messungen ergänzen aber die früheren mechanistischen Studien zur *N*-Acylaziridin-Allylamid-Umlagerung insofern, als durch sie die für die innermolekulare Wasserstoffverschiebung nötige *cis*-Stellung der Acyl- und der Methylgruppe am Aziridin klar aufgezeigt wird.

Für die *trans*-disubstituierten Aziridine **6** sind stark von 1.0 abweichende Gleichgewichtskonstanten zwischen den Konfigurationen **11a** und **11b** nicht zu erwarten, und in der Tat werden aus Tab. 3 für diese Serie elektronische Substituenteneinflüsse auf die Geschwindigkeit der Etheniminringöffnung erkennbar. Wären die *RG*-Konstanten der Umlagerung hier durch die gleiche Ursache wie in der *cis*-Reihe sterisch

²²⁾ G. Boggs und T. Gerig, J. Org. Chem. **34**, 1484 (1969).

determiniert, dann sollte daraus die Reaktivitätsfolge $6e > 6h > 6c > 6f$ resultieren, entsprechend der stärkeren Population von **11a** durch große Reste Y. Unsere experimentellen Resultate liefern keine Stütze hierfür.

Die Abstufung der *RG*-Konstanten in der *trans*-Reihe gehorcht hingegen dem oben diskutierten Trend: Das Modell **6h** mit der als π -Donor fungierenden Methylgruppe²³⁾ reagiert am schnellsten, gefolgt von **6e** und der Stammverbindung **6f**, während das Aziridin **6c** mit dem Akzeptorsubstituenten Cyan am langsamsten umlagert.

Dem Cyclopropan gegenüber scheint sich der Phenylrest eher als schwacher Elektronenakzeptor zu erweisen, wie kürzlich von *Boche* bei der thermischen Isomerisierung 9-substituierter Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene zu Dihydroindenen beobachtet wurde²⁴⁾. Die *RG*-Konstanten von Modellen mit 9-ständigem Cyan, Phenyl, Wasserstoff oder Methoxy verhielten sich wie 0.01 : 0.2 : 1.0 : 7.8. Es ist interessant zu vermerken, daß die Phenylgruppe im Aziridin **6e** keine Akzeptoreigenschaften erkennen läßt, sondern hier wie ein schwacher Donor wirkt. Denkbar wäre allerdings, daß in diesem Fall durch erhöhte Population von **11a** ein geringer elektronischer Effekt maskiert wird.

Als Ergebnis dieser kinetischen Studie in der *trans*-Reihe ist festzuhalten, daß die beobachtbaren Substituenteneffekte, wenn auch tendenziell in die erwartete Richtung weisend, doch nur von bescheidenem Ausmaß sind. Während der Akzeptor Nitril bei der von *Boche*²⁴⁾ und auch von *Anastassiou*²⁵⁾ untersuchten Cyclopropanringöffnung die entsprechende *RG*-Konstante auf etwa 1/100 des Wertes für das unsubstituierte Modell herabdrückt, liefert das nämliche Substituentenpaar (CN und H) bei der „Fantumlagerung“ nur einen Faktor von 0.42. Die dem Cyanrest gegenüberliegende Stickstoff-Kohlenstoff-Ringbindung wird also im Aziridin **6** durch den Akzeptor nur unbedeutend verstärkt. Macht man für die aufgefundenen kinetischen Effekte die Wechselwirkung der Nitrilgruppe mit den Dreiringorbitalen verantwortlich, ergibt sich hierfür aus der Differenz der Freien Aktivierungsenthalpien zwischen cyan-substituiertem und Grundmodell beim Cyclopropan ein Wert von ca. 3 kcal/mol^{24, 25)}, beim Aziridin ein Betrag von 0.7 kcal/mol.

Die kinetischen Ergebnisse der *N*-Acylaziridin-Allylamid-Umlagerung zeigen ebenso wie die theoretische Studie der Methylenrotation im 2-Aziridylmethyl-Kation die dem Cyclopropan gegenüber reduzierte Fähigkeit des Aziridins, über seine Ringkohlenstoffatome als Elektronendonator zu wirken. Das gleiche Resultat läßt sich auch aus den auf spektroskopischen Daten basierenden Arbeiten *Turners*⁶⁾ oder aus den theoretischen Untersuchungen von *Roos*²⁶⁾ entnehmen. Hier wird verständlich gemacht, in welcher Weise sich die Energie der Ringorbitale durch Heterosubstitution verändert. Die Einführung eines Stickstoffatoms in den Dreiring senkt die Energie der bindenden Ringorbitale ab und vermindert damit nach den Regeln der Störungstheorie²⁷⁾ ihre Donoreigenschaften. Unser Material fügt sich zwanglos in dieses Bild ein.

Wir danken Prof. P. v. R. Schleyer für seine Hilfe bei der Benutzung des Programms GAUSSIAN 70. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit.

²³⁾ W. L. Jorgensen und L. Salem, Orbitale organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

²⁴⁾ G. Boche und G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1974, 2449.

²⁵⁾ A. Anastassiou und R. Griffith, Tetrahedron Lett. 1973, 3067.

²⁶⁾ M. Rohmer und B. Roos, J. Am. Chem. Soc. 97, 2025 (1975).

²⁷⁾ R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. 4, 1 (1971).

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 oder Varian EM-360 mit TMS als innerem Standard, IR-Spektren mit dem Leitz-Modell 3, Massenspektren mit dem AEI/MS 902 aufgenommen. Die ab-initio-Rechnungen wurden am Leibniz-Rechenzentrum, München, durchgeführt.

A. Herkunft und Synthese der Aziridine 5

2-Methylaziridin (**5f**) wurde käuflich erworben. *cis*-2,3-Dimethylaziridin (**5g**)²⁸⁾, *trans*-2,3-Dimethylaziridin (**5h**)²⁸⁾, *cis*-2-Methyl-3-phenylaziridin (**5d**)²⁹⁾, *trans*-2-Methyl-3-phenylaziridin (**5e**)²⁸⁾ und *cis*-3-Methyl-2-aziridincarbonsäure-ethylester (**5a**)²¹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

5a: ¹H-NMR (CCl₄): τ = 9.17 (breites s, NH), 8.75 (d, J = 6 Hz, CH₃), 8.70 (t, J = 7 Hz, CH₃), 7.86 (quint, J = 6 Hz, 3-H), 7.57 (d, J = 6 Hz, 2-H), 5.82 (q, J = 7 Hz, OCH₂).

cis- und *trans*-3-Methyl-2-aziridincarbonitril (**5b** und **5c**): Zu 1.5 Liter flüssigem Ammoniak tropfte man bei -40°C unter Rühren im Verlauf von 1 h 94.0 g 2,3-Dibrombutyronitril (414 mmol), rührte noch 1 h bei -35°C und fügte dann 79.0 g Triethylamin (781 mmol) hinzu. Nach Abdampfen des Ammoniaks wurde der dunkelbraune Rückstand dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert, die Lösung nach Trocknen auf 80 ml eingengt, auf eine Säule mit 50 g Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Akt.-St. III) gebracht und mit Ether eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer ergab die Hochvak.-Dest. des Rohöls 22.0 g (65%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. $28-37^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. Das NMR wies auf ein 1:1-Gemisch aus **5b** und **5c**.

C₄H₆N₂ (82.1) Ber. C 58.51 H 7.37 N 34.12 Gef. C 58.43 H 7.50 N 34.22

Die Trennung der Isomeren gelang durch Destillation an der Drehbandkolonne.

5c: Sdp. $78-80^{\circ}\text{C}/15$ Torr; n_D^{20} = 1.4521. — IR (Film): 3250 (NH), 3000, 2960 und 2920 (CH), 2230 (CN); weitere starke Banden bei 1445, 1420, 1228, 1085, 1015, 995, 890, 820 und 802 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.73 (d, J = 5.5 Hz, CH₃), 8.30 (breites s, NH, verschwindet bei D₂O-Zugabe), 7.88 (d, J = 2.5 Hz, 2-H), 7.43 (q von d, J = 5.5 Hz und 2.5 Hz, 3-H).

5b: Sdp. $88-90^{\circ}\text{C}/15$ Torr, n_D^{20} = 1.4498. — IR (Film): 3270 (NH), 2990, 2950 und 2920 (CH), 2230 (CN); weitere starke Banden bei 1445, 1410, 1215, 1062, 1015, 880, 797 und 767 cm⁻¹. — ¹H-NMR (rein): τ = 8.73 (d, J = 5.0 Hz, CH₃), 8.20 (breites s, NH), 7.61 (quint, jede Linie verbreitert, J = 5.0 Hz, 3-H), 7.37 (d, J = 5.0 Hz, 2-H).

B. Umsetzung der Aziridine 5 mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid

Allgemeine Vorschrift: Zu 100 mmol Aziridinlösung in 200 ml Ether und 110 mmol Triethylamin tropfte man unter Eiskühlung und Rühren 100 mmol 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 500 ml Ether und hielt die Mischung noch 1 h bei 0°C. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde dreimal mit je 1 Liter Wasser ausgewaschen und die zurückbleibende, farblose bis blaßgelbe Kristallmasse des in Ether schwerlöslichen 1-(3,5-Dinitrobenzoyl)aziridins abgesaugt.

1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-*cis*-3-methyl-2-aziridincarbonsäure-ethylester (**6a**): Ausb. 13%. Schmp. $99-101^{\circ}\text{C}$ (aus Essigester). — IR (KBr): 3090 (CH), 1735 (Ester-CO), 1690 (CO), 1620 (Arom.), 1550 (NO₂), 730 und 723 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.61 (t, J = 7 Hz, CH₃), 8.42 (d, J = 6 Hz, CH₃), 6.87 (quint, jede Linie verbreitert, J = 6 Hz, 3-H), 6.52 (d, J = 6.0 Hz, 2-H), 5.63 (q, J = 7 Hz, OCH₂), 0.83 (s, C₆H₃).

C₁₃H₁₃N₃O₇ (323.3) Ber. C 48.30 H 4.05 N 13.00 Gef. C 48.52 H 4.20 N 12.91

²⁸⁾ A. Hassner, G. Matthews und F. Fowler, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5046 (1969).

²⁹⁾ M. Shandala, M. Solomon und E. Waight, J. Chem. Soc. **1965**, 892.

1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-3-methyl-2-aziridincarbonitril (6b): Ausb. 52%. Schmp. 132–133°C (aus Essigester). – IR (KBr): 3070 (CH), 2240 (CN), 1695 (CO), 1620 (Arom.), 1530 (NO₂), 729 und 718 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): τ = 8.22 (d, *J* = 5.5 Hz, CH₃), 6.57 (quint, jede Linie verbreitert, *J* = 5.5 Hz, 3-H), 6.13 (d, *J* = 6.0 Hz, 2-H), 0.60–0.97 (m, C₆H₃). – MS (70 eV): *m/e* = 276 (M⁺).

1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-3-methyl-2-aziridincarbonitril (6c): Ausb. 62%. Schmp. 156 bis 157°C (aus Essigester). – IR (KBr): 3060 und 3030 (CH), 2240 (CN), 1695 (CO), 1620 (Arom.), 1540 (NO₂), 732 und 722 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): τ = 8.47 (d, *J* = 5.5 Hz, CH₃), 6.12–6.50 (m, 2-H und 3-H), 0.58–0.88 (m, C₆H₃). – MS (70 eV): *m/e* = 276 (M⁺).

C₁₁H₈N₄O₅ (276.2) Ber. C 47.83 H 2.92 N 20.29

6b: Gef. C 47.91 H 3.02 N 20.12

6c: Gef. C 47.99 H 3.02 N 20.26

1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2-methyl-3-phenylaziridin (6d): Ausb. 68%. Schmp. 125–126°C (aus Benzol). – IR (KBr): 3060 (CH), 1660 (CO), 1625 (Arom.), 1540 (NO₂), 732 und 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.73 (d, *J* = 5.5 Hz, CH₃), 6.90 (quint, jede Linie verbreitert, *J* = 6.0 Hz, 2-H), 6.13 (d, *J* = 6.0 Hz, 3-H), 2.70 (s, C₆H₅), 1.05 (s, C₆H₃). – MS (70 eV): *m/e* = 327 (M⁺).

1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2-methyl-3-phenylaziridin (6e): Ausb. 92%. Schmp. 110–111°C (aus Ether/Aceton 10:1). – IR (KBr): 3060 (CH), 1660 (CO), 1625 (Arom.), 1545 (NO₂), 748, 730, 720 und 693 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.32 (d, *J* = 5.5 Hz, CH₃), 6.97–6.53 (m, 2-H), 6.37 (d, *J* = 3.5 Hz, 3-H), 2.70 (s, C₆H₅), 0.87 (s, C₆H₃). – MS (70 eV): *m/e* = 327 (M⁺).

C₁₆H₁₃N₃O₅ (327.3) Ber. C 58.71 H 4.00 N 12.84

6d: Gef. C 58.82 H 4.12 N 12.61

6e: Gef. C 58.72 H 4.21 N 12.62

1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-2-methylaziridin (6f): Ausb. 80%. Schmp. 98–100°C (aus Aceton/Petrolether 2:1). – IR (KBr): 3060 und 2970 (CH), 1660 (CO), 1625 (Arom.), 1540 (NO₂), 730 und 719 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.45 (d, *J* = 5.0 Hz, CH₃), 7.62 (d, *J* = 3.5 Hz, 3-H, *trans* zu CH₃), 7.01–7.34 (m, 3-H, *cis* zu CH₃ und 2-H), 0.78 (s, C₆H₃).

C₁₀H₉N₃O₅ (251.2) Ber. C 47.95 H 3.58 N 16.75 Gef. C 47.91 H 3.77 N 16.92

1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-cis-2,3-dimethylaziridin (6g): Ausb. 20%. Schmp. 109–110°C (aus Essigester). – IR (KBr): 3095 (CH), 1672 (CO), 1625 (Arom.), 1540 (NO₂), 730 und 719 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.47 (d, *J* = 5.5 Hz, zwei CH₃), 6.94–7.47 (symm. m, 2-H und 3-H), 0.75–0.95 (m, C₆H₃). – MS (70 eV): *m/e* = 265 (M⁺).

1-(3,5-Dinitrobenzoyl)-trans-2,3-dimethylaziridin (6h): Ausb. 40%. Schmp. 123–124°C (aus Essigester). – IR (KBr): 3095 (CH), 1660 (CO), 1626 (Arom.), 1542 (NO₂), 732 und 720 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.62 (d, *J* = 5.5 Hz, zwei CH₃), 7.06–7.41 (m, 2-H und 3-H), 0.70–0.88 (m, C₆H₃). – MS (70 eV): *m/e* = 265 (M⁺).

C₁₁H₁₁N₃O₅ (265.2) Ber. C 49.81 H 4.18 N 15.84

6g: Gef. C 49.83 H 4.31 N 15.63

6h: Gef. C 49.88 H 4.42 N 15.95

C. Zur thermischen Umlagerung der Aziridine 6

Allgemeine Vorschrift: Etwa 5.00 mmol *N*-Acylaziridin **6** in 25 ml *o*-Dichlorbenzol wurden im Ölbad auf 140°C erhitzt und der Fortgang der Umlagerung durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständigem Verschwinden des Aziridin-Methyl-dubletts zog man das Lösungsmittel i. Hochvak. ab und reinigte das Rohprodukt durch Kristallisation.

Das aus **6f** nach NMR in quantitativer Ausb. entstandene *N*-(3,5-Dinitrobenzoyl)-allylamin (**7d**) war IR- und NMR-identisch mit unabhängig bereitetem Material.

3-(3,5-Dinitrobenzoylamino)-1-buten (**7e**) erhielt man zu 92% aus **6h** und zu 95% aus **6g** als hellgelbe Nadeln vom Schmp. 167–168°C (aus *o*-Dichlorbenzol). — IR (KBr): 3250(NH), 3080(CH), 1655(CO), 1645(C=C), 1626(Arom.), 1540(NO₂), 732 und 710 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): τ = 8.62 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 5.22 (q, jede Linie durch kleine Kopplungen weiter aufgespalten, CH), 5.07–4.57 (m, =CH₂), 4.23–3.67 (m, =CH), 1.53 (breites s, NH), 0.83 (s, C₆H₃). — MS (70 eV): *m/e* = 265 (M⁺).

C₁₁H₁₁N₃O₃ (265.2) Ber. C 49.81 H 4.18 N 15.84 Gef. C 49.67 H 4.50 N 15.67

3-(3,5-Dinitrobenzoylamino)-3-phenyl-1-propen (**7c**) entstand im Gemisch mit 2-(3,5-Dinitrophenyl)-*trans*-4-methyl-5-phenyl-2-oxazolin (**8a**) zu 25% bzw. 66% aus **6e**. Die Trennung gelang durch Digerieren des Rohkristallbreis mit kaltem Chloroform, in dem **8a** leicht löslich war.

7c: Schmp. 172–173°C (aus Methanol). — IR (KBr): 3300(NH), 3060(CH), 1655(CO), 1540(NO₂), 730, 718 und 700 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.00–4.75 (m, CH), 4.75–4.50 (m, =CH), 4.50–3.17 (m, =CH₂), 2.70 (s, C₆H₅), 1.80 (s, NH), 1.25–0.78 (m, C₆H₃). — MS (70 eV): *m/e* = 327 (M⁺).

8a: Schmp. 85–87°C (aus Cyclohexan/Ether 1:1). — IR (KBr): 3080(CH), 1640(C=N), 1620(Arom.), 1530(NO₂), 730 und 695 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.48 (d, *J* = 6.5 Hz, CH₃), 5.67 (quint, jede Linie verbreitert, *J* = 7.0 Hz, 4-H), 4.80 (d, *J* = 8.0 Hz, 5-H), 2.73 (s, C₆H₃), 1.00 (s, C₆H₃). — MS (70 eV): *m/e* = 327 (9%, M⁺), 221 (100%).

C₁₆H₁₃N₃O₅ (327.3) Ber. C 58.71 H 4.00 N 12.84

7c: Gef. C 58.13 H 4.15 N 12.74

8a: Gef. C 58.79 H 3.99 N 12.85

2-(3,5-Dinitrophenyl)-*cis*-4-methyl-5-phenyl-2-oxazolin (**8b**) wurde bei der Thermolyse von **6d** als einziges Produkt (nach NMR-Analyse des Rohmaterials) mit 91% Reinausb. als farblose Kristallmasse vom Schmp. 122–123°C (Essigester) isoliert. — IR (KBr): 3060(CH), 1650(C=N), 1625(Arom.), 1540(NO₂), 730 und 698 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 9.08 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 5.65–4.92 (d von q, *J* = 7.0 Hz und 10.0 Hz, 4-H), 4.12 (d, *J* = 10 Hz, 5-H), 2.73 (s, C₆H₃), 0.95 (s, C₆H₃). — MS (70 eV): *m/e* = 327 (15%, M⁺), 221 (100%).

C₁₆H₁₃N₃O₅ (327.3) Ber. C 58.71 H 4.00 N 12.84 Gef. C 58.69 H 4.00 N 13.02

2-(3,5-Dinitrobenzoylamino)-2-butennitril (**9b**) entstand aus **6b** und **6c** mit 50% Reinausb. in gelben Nadeln vom Schmp. 196°C (aus Essigester). Die Mutterlauge zeigte im NMR nach Entfernen des Lösungsmittels nur Signale von **9b**. — IR (KBr): 3300(NH), 2220(CN), 1680(CO), 1629(Arom.), 1545(NO₂), 733, 727 und 718 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): τ = 8.07 (d, *J* = 7.5 Hz, CH₃), 3.42 (q, *J* = 7.5 Hz, =CH), 0.80 (s, C₆H₃), 0.13 (breites s, NH). — MS (70 eV): *m/e* = 276 (M⁺).

C₁₁H₈N₄O₅ (276.2) Ber. C 47.83 H 2.92 N 20.29 Gef. C 48.27 H 2.93 N 20.56

2-(3,5-Dinitrobenzoylamino)-2-butensäure-ethylester (**9a**) wurde als einziges Produkt der Thermolyse von **6a** zu 33% isoliert. Die vom Lösungsmittel befreite Mutterlauge zeigte im NMR nur Signale von **9a**. Schmp. 145°C (aus Benzol). — IR (KBr): 3330(NH), 3090(CH), 1690(Ester-CO), 1666(CO), 1625(Arom.), 1543(NO₂), 731 und 711 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.67 (t, *J* = 7.5 Hz, CH₃), 8.15 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 5.71 (q, *J* = 7.5 Hz, OCH₂), 3.00 (q, *J* = 7.0 Hz, =CH), 1.57 (s, NH), 0.95–0.70 (m, C₆H₃). — MS (70 eV): *m/e* = 323 (M⁺).

C₁₃H₁₃N₃O₄ (323.3) Ber. C 48.30 H 4.05 N 13.00 Gef. C 48.56 H 4.05 N 12.85

Die zeitliche Verfolgung des Thermolyseprozesses bei 140°C durch NMR-Spektroskopie zeigte nach 15 h nur noch die Hälfte der Intensität für das Aziridin-Methyldublett, dafür aber

Signale im Bereich der Olefinprotonen zwischen $\tau = 3.57-4.90$. Nach 18 h wurde ein neues Methyldoublett bei $\tau = 8.17$ sichtbar, gleichzeitig verminderte sich die Intensität der Vinylprotonen von **7a**; nach 60 h waren alle Signale von **6a** und **7a** verschwunden.

D. Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Umlagerung der *N*-Acylaziridine **6**

0.5–0.7 ml von 1 M Lösungen der Acylaziridine **6** in *o*-Dichlorbenzol wurden im NMR-Röhrchen eingeschmolzen und für definierte Zeiten im thermostatisierten Bad (Temperaturkonstanz $\pm 0.1^\circ\text{C}$) gehalten, schließlich im NMR untersucht. Als Meßbande diente in allen Fällen das in seiner Intensität abnehmende NMR-Signal des Aziridin-Methyldoubletts. Als internen Standard verwendete man die drei Aromatenprotonen der 3,5-Dinitrobenzoylgruppe. Die Flächen der Signale bestimmte man durch elektronische Integration, wobei sich die Werte für Standard und Meßbande auf den Mittelwert von 10 bis 20 Einzelintegrationen gründen. Für jede Geschwindigkeitskonstante wurden 8–12 Zeit/Umsatzpunkte gemessen. Der Reaktionsablauf wurde bis zum Bereich von 75–90% Umsatz verfolgt. Ausgewertet wurde nach dem Geschwindigkeitsgesetz der 1. Ordnung, dem die Meßpunkte entsprachen.

Für die Ermittlung der k_1 -Werte der Umlagerung von **6e** war es nötig, das Ausbeuteverhältnis **7c**:**8a** bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Durch NMR-Integration wurden folgende Werte erhalten: 31.1:68.9 (129.8°C), 28.0:72.0 (119.9°C), 24.8:75.2 (109.8°C); Mittelwerte aus jeweils drei Messungen, Fehler ± 1 .

Der obere Grenzwert für die *RG*-Konstante der „Fanta-Umlagerung“ von **6d** stammt aus k_1 -Daten der Umlagerung **6d** \rightarrow **8b**, die wir bei 161.0°C zu $36.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, bei 150.0°C zu $15.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und bei 140.0°C zu $6.60 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bestimmten. Hieraus ergibt sich für 120°C ein extrapolierter Wert von $1.09 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Unter der Annahme, daß höchstens 2% des Aziridins zum Allylamid **7c** reagiert haben können, errechnet sich als obere Grenze für diese Umlagerung eine Konstante von $0.22 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

[380/76]