

schenstufe I gebildet. Alsdann geht aus der internen Protonenwanderung vom Ammonium-Stickstoff zum α -Kohlenstoff ausschließlich das cis-Addukt II hervor, während externe Protonendonatoren HX trans- und cis-II, das erstere überwiegend, liefern können.

A. Aziridin, Abhängigkeit vom Solvens

Die schon von Dolfini (3) in Dimethylsulfoxid und in Methanol untersuchte Anlagerung des Aziridins bedeutet als Modell einen Glücksfall:

1. Die cis- und trans-Addukte IIa und IIb isomerisieren unterhalb 80° nicht spontan;
2. Die Säurestabilität der Aziridin-Addukte ist erstaunlich hoch, verglichen mit derjenigen der anderen Amin-Addukte. Erst Natriumhydrid überführt cis- + trans-IIa in den im Gleichgewicht allein nachweisbaren trans-3-Aziridinoacrylsäure-methylester.
3. Die ⁴H Aziridin-H in cis- und trans-II sind im zeitlichen Mittel isochron und liefern daher im NMR-Spektrum ein ⁴H-Singulett, das für cis- und trans-Addukte verschiedene τ -Werte besitzt und eine planimetrische Auswertung mit $\leq 1\%$ ermöglicht.

Gleiche Volumina von m-Lösungen des Aziridins und der Acetylencarbonester werden bei Raumtemp. vereinigt. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. bis 45° NMR-analysiert man ohne Solvens oder in 50-proz. benzolischer Lösung (Tabelle 1).

Die höchsten Anteile der cis-Addition mit ca. 95% beobachtet man in polaren aprotischen Lösungsmitteln; in unpolaren Solventien sinkt er auf etwa 85%. Für die untergeordnete trans-Addition ist die externe Protonierung durch eine zweite Aziridin-Molekel verantwortlich. Nimmt man die Umsetzung äquimolarer Mengen Aziridin und Acetylendicarbonsäureester statt in 0,5 m- in einer 0,02 m-Benzollösung vor, sinkt der Anteil an trans-IIb von 13 auf 5%. Auch die Zutropfweise ist von Bedeutung: Setzt man der benzolischen Lösung von 4 Äquiv. Acetylendicarbonester langsam 1 Äquiv. Aziridin zu, gelangt man zu 91% cis- und 9% trans-IIb. Tropft man umgekehrt den ungesättigten Carbonester in 4 Äquiv. Aziridin in Benzol ein, dann führt die reichlichere externe Protonie-

TABELLE 1

Anlagerung des Aziridins an Carbonester der Acetylenreihe in verschiedenen Lösungsmitteln

Solvens	<u>cis:trans</u> -Addukt an	
	Methyl-propiolat bei 25°	Acetylendicarbonsäure- dimethylester bei 0°
Dimethylformamid	97 : 3	97 : 3
Dimethylsulfoxid	96 : 4	95 : 5 (3)
Dioxan	95 : 5	95 : 5
Diäthyläther	92 : 8*	
Acetonitril	92 : 8	
Benzol	86 : 14	87 : 13
Tetrachlorkohlenstoff	85 : 15	
Cyclohexan	85 : 15	83 : 17
n-Hexan	83 : 17	
n-Butylalkohol	66 : 34	
tert. Butylalkohol	66 : 34	
Propylalkohol	58 : 42	52 : 48
Isopropylalkohol	57 : 43	
Äthanol	53 : 47	
Methanol	47 : 53	34 : 66**
Aziridin	67 : 33	
Äthylmercaptan	24 : 76	

* 88 : 12 (6) ** 33 : 67 (3)

zung des Carbanions Ib zum Ansteigen der trans-Addition auf 20%.

Alkohole können die Rolle des externen Protonendonators HX übernehmen. Der Anteil des trans-Aziridin-Addukts steigt in Methanol auf 53% IIa bzw. 66% IIb. Die mit verschiedenen Alkoholen erzielten cis:trans-Verhältnisse (Tabelle 1) legen nahe, daß wesentlich die molare OH-Konzentration maßgebend ist.

Für die in der Reihe Aziridin, Äthanol und Äthylmercaptan ansteigende Quote an trans-IIa (33, 47 und 76%) ist zweifellos die steigende Acidität von HX, damit die effektiver werdende externe Protonierung von Ia, die Ursache. Ob die auch in Äthylmercaptan noch 24-proz. cis-Addition ganz der intramolekularen oder teilweise der externen cis-Protonierung des Carbanions zuzuschreiben

ist, bleibt offen.

Die zweite Carbonestergruppe des Acetylendicarbonsäureesters hat überraschend wenig Einfluß. Man hätte erwartet, daß das Verhältnis von externer cis- und trans-Protonierung bei Ia und Ib verschieden ist. Gegen eine Mehrzentren-trans-Addition unter Beteiligung von 2 Molekeln Aziridin spricht die nachstehende kinetische Studie, die für Aziridin die erste Reaktionsordnung ergibt.

B. Variation des Amins

Die Beobachtung des kinetisch kontrollierten cis:trans-Verhältnisses bei der Addition stärker basischer prim. und sek. Amine wird durch die nachträgliche Isomerisierung erschwert. Truce und Brady (4) sowie McMullen und Stirling (5) erkannten jüngst diese Gefahr, vermochten aber die kinetischen cis:trans-Verhältnisse bei der Addition an Propiolsäureester nicht sicher zu bestimmen. Winterfeldt und Preuss (6) vermuteten eine stereospezifische cis-Addition von Piperidin an Acetylendicarbonester; bei der Messung lag bereits das äquilibrierte Produkt vor.

Die Amin-Additionen an Acetylendicarbonsäureester sind um ca. 3 Zehnerpotenzen rascher als die an Propiolsäureester. Wegen der langsameren Isomerisierung der Amino-fumarsäure- und -maleinsäureester sind hier die Voraussetzungen für die Ermittlung des kinetischen Reaktionsabschlusses günstiger. Um Säurespuren zu binden, arbeitet man mit 10-proz. Amin-Überschuß in 0.5 m Lösung bei 0°; bei den prim. und sek. Aminen der Tab. 2 ist die Addition nach einigen Min. bzw. nach wenigen Sek. abgeschlossen. Die NMR-Analyse nach Abziehen des Solvens i. Vak. gründet sich auf die Flächen der Vinyl-H-Singulets (Tabelle 2).

Die Verhältnisse von cis:trans-Addition anderer sek. Amine (Tabelle 2) schließen sich somit den beim Aziridin beobachteten eng an; von einer Sonderstellung des Aziridins (6) kann also keine Rede sein. Auch die Lösungsmittel-Abhängigkeit ist praktisch die gleiche. Primäre Amine geben in Dioxan und Benzol etwas mehr trans-IIb als sekundäre; in Methanol sind die Unterschiede nivelliert. Der wohl von Dolfini (3) zuerst vorgeschlagene Zusammenhang von cis- und trans-Addition mit interner und externer Protonierung findet somit

hier ein solides Fundament.

TABELLE 2

cis:trans-Verhältnisse ($\pm 2\%$) bei der Addition primärer und sekundärer Amine an Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 0°

Amin	<u>cis:trans</u> -Addukt IIb in		
	Dioxan	Benzol	Methanol
Di-n-butylamin	95 : 5	88 : 12	30 : 70
Aziridin*	95 : 5	87 : 13	34 : 66
Diäthylamin	93 : 7	89 : 11	38 : 62
Dimethylamin	90 : 10	83 : 17	31 : 69
Piperidin	85 : 15	81 : 19	38 : 62
N-Methyl-anilin	85 : 15	78 : 22	38 : 62
Benzylamin	87 : 13	66 : 34	35 : 65
Cyclohexylamin	82 : 18	66 : 34	30 : 70
n-Butylamin	79 : 21	61 : 39	40 : 60

* Bedingungen der Tab. 1

Daß sich die Anlagerungen des Pyrazols an Acetylen-carbonester cis-stereospezifisch vollziehen (7), können wir nicht bestätigen (Tabelle 3). Pyrazol zeigt sogar ein vermindertes cis:trans-Verhältnis.

TABELLE 3

Additionen heteroaromatischer Basen an Methyl-propiolat (0.05 m)

Amin	<u>cis:trans</u> -Addukt in	
	Dioxan	Methanol
Pyrazol (90°)	75 : 25	27 : 73
Imidazol (50°)	35 : 65	19 : 81

Wenn sich der nucleophilere tert. Stickstoff des Imidazols anstelle des 3-NH an den acetylenischen Kohlenstoff anlagert, sollte die NH-Gruppe aus räumlichen Gründen nicht zur internen Protonierung des Carbanions befähigt sein. Tatsächlich sinkt das cis:trans-Verhältnis auf einen Wert, der niedriger ist als bei allen anderen untersuchten Aminen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung des Forschungsprogramms gedankt.

LITERATUR

1. R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, Chem. Ber. 99, 2526 (1966).
2. K. Herbig, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. 99, 2546 (1966).
3. J.E. Dolfini, J. Org. Chem. 30, 1298 (1965).
4. W.E. Truce und D.G. Brady, J. Am. Chem. Soc. 88, 3543 (1966).
5. C.H. McMullen und C.J.M. Stirling, J. Chem. Soc., Section B, 1966, 1217.
6. E. Winterfeldt und H. Preuss, Chem. Ber. 99, 450 (1966).
7. H. Reimlinger und C.H. Moussebois, Chem. Ber. 98, 1805 (1965).