

ZUR KINETIK DER AMIN-ADDITION AN CARBONESTER DER ACETYLENREIHE

Bernd Giese und Rolf Huisgen

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 24 February 1967)

Die vorstehende (1) und frühere Publikationen knüpfen an den sterischen Ablauf der Addition prim. und sek. Amine an Acetylen-carbonester mechanistische Schlußfolgerungen. Die wichtigste Ergänzung bietet die u.W. bislang nicht untersuchte Kinetik der Addition.

A. Methode, Reaktionsordnung

Die Addition des Aziridins an Methyl-propiolat verfolgt man NMR-spektrometrisch aus der zeitlichen Abnahme des ⁴H-Singulets des freien Aziridins

TABELLE 1

Ermittlung der Reaktionsordnung für einige Amin-Additionen an Acetylen-carbonester bei 37.0°

Solvens	Base (mMol/l)	Ester (mMol/l)	Base/Ester	k ₂ (1/Mol·Sec)
a) Aziridin + Propiolsäure-methylester				
Benzol	500	500	1 : 1	0.0033
	500	1000	1 : 2	0.0030
	500	1500	1 : 3	0.0034
b) Aziridin + Acetylendicarbonsäure-dimethylester				
Dioxan	0.12	0.12	1 : 1	5.60
	0.060	0.18	1 : 3	5.82
	0.18	0.060	3 : 1	5.80
c) Piperidin + Propiolsäure-methylester				
Dioxan	0.50	1.00	1 : 2	0.18
	0.50	2.00	1 : 4	0.19
	2.00	0.50	4 : 1	0.20

bei 37.0°. Bei der gleichen Temperatur wird die Anlagerung des Aziridins an Acetylendicarbonsäure-dimethylester sowie die von Piperidin und Cyclohexylamin an die beiden Acetylen-carbonester UV-spektrophotometrisch gemessen. Die Annahme, daß bei den niedrigen, hier verwendeten Konzentrationen in aprotischen Solventien nur das cis-Addukt (1) entsteht, erweist sich als zutreffend. Die Bildung des cis-Addukts wird an dessen Absorptionsmaximum bis zu durchschnittlich 75% Umsatz gemessen; die Geschwindigkeitskonstanten sind innerhalb 5% reproduzierbar. Alle untersuchten Amin-Additionen folgen der zweiten Reaktionsordnung, wie einige Beispiele in Tabelle 1 mit Konzentrationsvariation lehren.

B. Variation der Komponenten

Die Additionen an Acetylendicarbonsäure-dimethylester sind um rund 3 Zehnerpotenzen rascher als die an Propiolsäure-methylester. Die Geschwindigkeitskonstanten des Aziridins sind 10- bis 100-mal kleiner als die des Piperidins; hier spiegelt sich die geringere Nucleophilie des ersteren. Cyclohexylamin als primäres Amin bleibt um ca. 2 Zehnerpotenzen hinter Piperidin in den Additionskonstanten zurück.

TABELLE 2

Geschwindigkeitskonstanten einiger Amin-Additionen in Acetonitril bei 37.0°

Amin	k_2 (1/Mol·Sec) für	
	Propiolsäure-methylester	Acetylendicarbonsäure-dimethylester
Aziridin	0.024	5.67
Piperidin	2.25	445
Cyclohexylamin	0.020	17.7

C. Lösungsmittelabhängigkeit

Wenn die Bildung des Zwitterions I der geschwindigkeitsbestimmende Akt ist, sollte die Ladungstrennung einen starken Anstieg der Additionskonstante mit zunehmender Solvenspolarität zur Folge haben. Die Fig. 1 bestätigt dies; hier sind die $\log k_2$ -Werte gegen den Solvensparameter von Brownstein (2), die

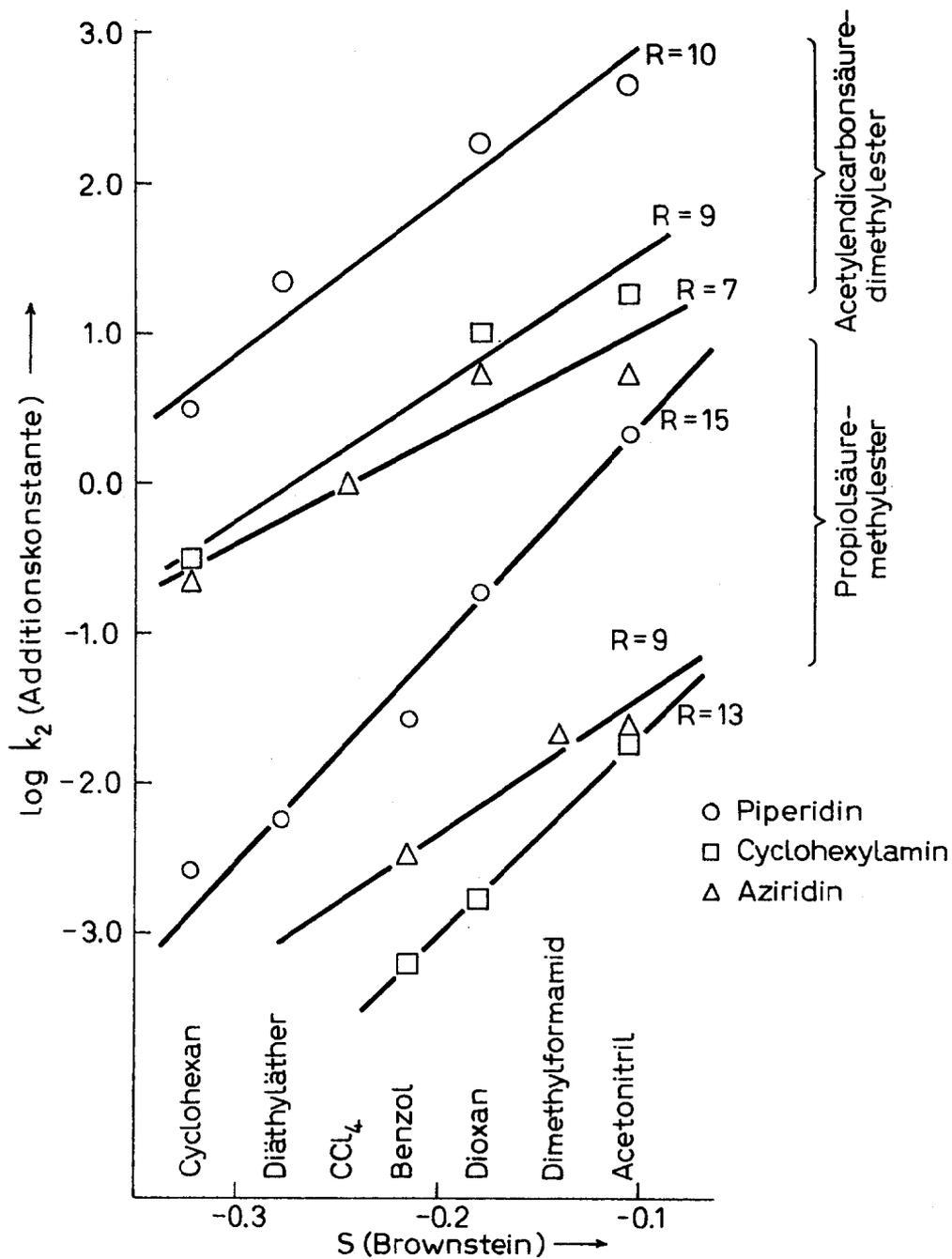
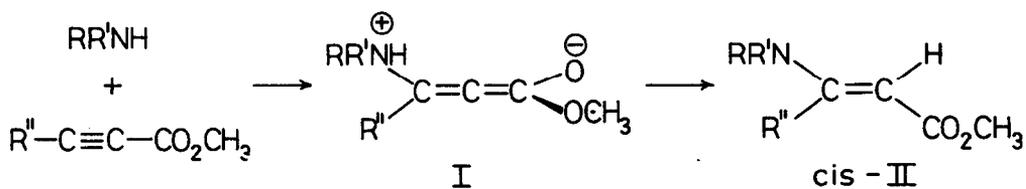


FIG. 1

Lösungsmittelabhängigkeit der Additionskonstanten bei 37.0°

sich auf die Z-Werte von Kosower (3) gründen, aufgetragen. Die k_2 -Werte in



Methanol sind um 2-3 Zehnerpotenzen kleiner als die linearen Korrelationen der Fig. 1 erwarten lassen; vermutlich senkt die H-Verbrückung die Nucleophilie der Amine.

Die reaktionsspezifischen R-Werte bieten ein Maß für die Empfindlichkeiten gegenüber der Polaritätsänderung des Mediums. Die gefundenen Werte von 7-15 liegen in gleicher Größenordnung wie die für die Umsetzung des Triäthylamins mit Äthyljodid ($R = 13$).

Die R-Werte der Amin-Additionen an Propiolsäureester sind größer als die an Acetylendicarbonsäureester. Vermutlich wird der Übergangszustand im letzteren Fall, also beim stärkeren Elektrophil, "früher" auf der Reaktionskoordinate, d.h. also bei geringerer Ladungstrennung, erreicht. Gegenüber Propiolsäureester wirkt sich daher auch die unterschiedliche Nucleophilie der Amine stärker aus.

Beachtung verdient auch eine zweite lineare Beziehung, die der $\log k_2$ -Werte der Piperidin-Addition zur Wellenzahl der Absorptionsmaxima des cis-Addukts in verschiedenen Lösungsmitteln. Steigende Solvenspolarität führt zu einem bathochromen Effekt auf die Lichtabsorption.

LITERATUR

1. R. Huigen, B. Giese und H. Huber, Tetrahedron Letters, vorstehend.
2. S. Brownstein, Canad. J. Chem. 38, 1590 (1960).
3. E.M. Kosower, J. Am. Chem. Soc. 80, 3253 (1958).