



Doctoral Thesis

**Zur Frage der Wechselwirkung zwischen Cycloalkylgruppen und elektronenreichen Zentren
eine photoelektronen- und protonenresonanzspektroskopische
Untersuchung spirocyclischer Oxirane und Aziridine**

Author(s):

Schmid, Rudolf

Publication Date:

1979

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000189173> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH 6433

**Zur Frage der Wechselwirkung zwischen
Cycloalkylgruppen und elektronenreichen Zentren**

Eine photoelektronen- und protonenresonanzspektroskopische Untersuchung
spirocyclischer Oxirane und Aziridine

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

RUDOLF SCHMID
dipl. Natw. ETH
geboren am 4. Oktober 1950
von Oberehrendingen (Kt. Aargau)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent
PD Dr. K. Müller, Korreferent

D. ZUSAMMENFASSUNG

Im Hinblick auf die Frage nach der Natur der Wechselwirkungen zwischen Cycloalkylgruppen verschiedener Grösse und einem benachbarten elektronenreichen Zentrum wurde eine Reihe mono- bzw. dispirocyclischer Aziridine und Oxirane dargestellt und ihre Valenzelektronenstruktur mittels Photoelektronenspektroskopie und nicht-empirischer SCF-MO-Rechnungen in der PRDDO-Näherung (partial retention of diatomic differential overlap) untersucht.

Die Wechselwirkungen des Cyclobutanrings und der grösseren Cycloalkylgruppen mit einem nichtbindenden Elektronenpaar erwiesen sich als vergleichbar. Aufgrund der Ionisationspotentiale eines Oxaspiropentan-Derivats kann auf eine aussergewöhnlich starke Wechselwirkung zwischen einem Dreiring und einem geeignet angeordneten, nichtbindenden p-Orbital geschlossen werden. Die entsprechende Wechselwirkung eines sp^x -artigen, nichtbindenden Orbitals mit einem Cyclopropanring unterscheidet sich dagegen nicht wesentlich von derjenigen mit grösseren Cycloalkylgruppen, wie die Befunde in der Spiroaziridin-Reihe erkennen lassen.

Mittels vollständiger Linienformanalyse der temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren wurden die Barrieren für die pyramidale Stickstoffinversion in Pentamethylaziridin und drei gesättigten, spirocyclischen Aziridinen ermittelt. Sie sind im Pentamethylaziridin sowie im Cyclopentyl- und Cyclobutylspiroaziridin-Derivat vergleichbar. Die Stickstoffinversion in der Azaspiropentan-Verbindung ist hingegen um eine Größenordnung langsamer. Dies kann durch eine besonders ausgeprägte konjugative Destabilisierung der planaren Konfiguration infolge der aussergewöhnlich starken Wechselwirkung zwischen dem Cyclopropanring und einem nichtbindenden Elektronenpaar im Stickstoff-p-Orbital gedeutet werden. Induktive und sterische Faktoren, die im Azaspiropentansystem inversionshemmend wirken können, werden ebenfalls diskutiert.

Das Cyclopropanspiroaziridin 1,2,2-Trimethyl-1-azaspiro[2.2]pentan ist thermisch labil. Es lagert unter den Bedingungen der DNMR.-Analyse langsam um. Die Ermittlung der Stickstoffinversionsbarriere wird dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt.

E. SUMMARY

The preparation of mono- and dispirocyclic oxiranes and aziridines is described.

Their electronic structure has been investigated by means of photoelectron spectroscopy as well as non-empirical SCF MO calculations within the approximation of partial retention of diatomic differential overlap (PRDDO). These investigations have been undertaken in an attempt to assess the interactions between cycloalkyl moieties of different size and adjacent lone pair orbitals.

The interactions of either the cyclobutane ring or larger cycloalkyl groups with lone pair orbitals proved to be similar. However, the interaction of a three-membered ring with an appropriately oriented p-type lone pair orbital is unusually strong, as judged from the ionisation potentials of an oxaspiropentane derivative. This contrasts with results obtained within the corresponding aziridine series, which indicate that interactions of sp^X -hybridized lone pair orbitals with cyclopropyl groups are not distinguished from those with larger cycloalkane rings.

The nitrogen inversion barriers of pentamethylaziridine and three spirocyclic aziridines, as determined by complete line shape analysis of their proton DNMR spectra, are reported. Pentamethylaziridine and the spiroaziridine derivatives containing a cyclopentyl or cyclobutyl group exhibit comparable inversion rates, suggesting similar effects of these substituents on the inverting site. On the other hand, nitrogen inversion in the corresponding azaspiropentane is slower by an order of magnitude. This increased barrier can be understood in terms of a destabilizing conjugation between the cyclopropyl group and the nitrogen lone pair electrons, being particularly strong for a trigonally planar nitrogen configuration. Inductive and steric factors, which may also contribute to this barrier increase, are discussed.

The cyclopropylspiroaziridine 1,2,2-trimethyl-1-azaspiro[2.2]pentane is thermally labile under the conditions of the DNMR investigation. However, its thermal rearrangements are comparably slow and do not interfere with the determination of its nitrogen inversion barrier.

and the results are shown in Table I.

The following table shows the results of the