



Doctoral Thesis

## Aspekte der Molekül- und Elektronenstruktur aliphatischer Enamine

**Author(s):**

Previdoli, Felix

**Publication Date:**

1980

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000220844> →

**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 6707

ASPEKTE DER MOLEKÜL- UND ELEKTRONENSTRUKTUR ALIPHATISCHER  
ENAMINE

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Technischen Wissenschaften  
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

vorgelegt von

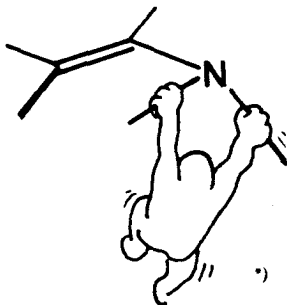
FELIX PREVIDOLI

dipl. Chem. ETH

geboren am 30. Januar 1951

von Brig (Kt. Wallis)

Angenommen auf Antrag vom  
Prof. Dr. J. D. Dunitz, Referent  
PD Dr. Klaus Müller, Korreferent



1980

## ZUSAMMENFASSUNG

Eine Reihe alkylsubstituierter N-Vinylamine sind dargestellt und photoelektronenspektroskopisch (PE.) sowie MO-theoretisch untersucht worden.

Die PE.-Spektren der Enamine mit Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin und Dimethylamin als Aminkomponenten zeigen im Bereich von 7-11 eV jeweils zwei Ionisationspotentiale, welche im Rahmen der Koopmans-Näherung Ionisationen aus den beiden besetzten ( $n_N \pm \pi$ )-dominanten Enamin-MO's zugeordnet werden können. Die Lage des ersten Ionisationspotentials sowie die Separation zwischen den beiden ersten IP's ( $\Delta IP_{12}$ ) lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen als grobes Mass für die ( $n_N, \pi$ )-Kopplung heranziehen. Diese Kopplung ist besonders ausgeprägt in den (sterisch ungehinderten) trans-N-Butenylaminen. Hier zeigt das Pyrrolidinderivat erwartungsgemäss die grösste Aufspaltung  $\Delta IP_{12}$  und das tiefste  $IP_1$ . Ähnliches gilt für die  $\alpha$ -alkylsubstituierten Enamine. Dagegen weisen die PE.-spektroskopischen Kriterien bei den (sterisch gehinderten) N-Isobutenylaminen auf eine starke Reduktion der ( $n_N, \pi$ )-Kopplung hin. Dies lässt sich im Rahmen theoretischer Modellrechnungen auf eine weitgehende, durch sterische Hinderung cis-ständiger Substituenten erzwungene Verdrillung des Enaminfragmentes um die olefinische NC-Bindung zurückführen. Das Azetidinderivat nimmt hier eine Sonderstellung ein, indem sterische Wechselwirkungen zwischen dem Vierring und der cis-ständigen Methylgruppe nur zu einer vergleichsweise geringfügigen Verdrillung führen. Entsprechend zeigt in der Reihe der N-Isobutenylamine nicht das Pyrrolidinderivat, sondern das Azetidinderivat die stärkste ( $n_N, \pi$ )-Kopplung.

Die berechneten Gleichgewichtsgeometrien für die sterisch ungehinderten Enamine zeigen übereinstimmende Strukturmerkmale, die jenen des unsubstituierten N-Vinylamins sehr ähnlich sind. Durchwegs bevorzugt das Stickstoffatom eine pyramidale Konfiguration. Die Aminogruppe ist jeweils so um die NC-Bindung gedreht, dass der

zur Doppelbindung anti-ständige Stickstoffligand stärker aus der (C=C-N)-Ebene ragt als der syn-ständige. Regelmässig zeigt das  $\alpha$ -ständige olefinische Kohlenstoffatom eine schwach pyramidale Konfiguration mit einem Pyramidalisierungssinn, der jenem des Stickstoffatoms entgegengesetzt ist.

Die PE.-Spektren der N-Vinylaziridine lassen auf das Vorliegen von Konformationsgleichgewichten in der Gasphase schliessen. Die Gleichgewichtslage ist jeweils abhängig von der Position des Alkylsubstituenten. Aufgrund der MO-theoretischen Untersuchungen kann jeweils der Hauptkomponente eine enaminartige Konformation mit deutlicher  $(n_N, \pi)$ -Kopplung und der Nebenkomponeute eine trans-bisektische Konformation zugeordnet werden, wo anstelle der  $(n_N, \pi)$ -Kopplung die Wechselwirkung eines Dreiring-Walshorbitals mit dem  $\pi$ -System der Doppelbindung tritt. Im N-Isobutenylaziridin wird die enaminartige Konformation infolge sterischer Hinderung soweit destabilisiert, dass beide Konformationen zu etwa gleichen Teilen in der Gasphase vorliegen.

## SUMMARY

A number of alkylsubstituted enamines have been prepared and investigated by photoelectron spectroscopy as well as nonempirical SCF MO calculations within the approximation of partial retention of diatomic differential overlap (PRDDO).

The photoelectron spectra of enamines with azetidine, pyrrolidine, piperidine, and dimethylamine as amino components are characterised by the appearance of two ionisation potentials in the range of 7-11 eV. Within Koopmans' approximation these IP's are assigned to ionisations from the two occupied ( $n_N \pm \pi$ )-dominated enamine MO's. The position of the first IP and the separation between the first two IP's ( $\Delta IP_{12}$ ) may be taken as an approximate measure of the ( $n_N, \pi$ )-coupling. This coupling is substantial in the (sterically unhindered) trans-N-butenylamines. The pyrrolidine derivative shows expectedly the largest  $\Delta IP_{12}$  and lowest  $IP_1$ .  $\alpha$ -Alkylsubstituted enamines exhibit similar features. For the (sterically hindered) N-isobutenylamines, by contrast, the PE.-spectroscopic criteria indicate a strong reduction of the ( $n_N, \pi$ )-coupling. Model calculations show that this reduction can be traced to steric hindrance between substituents in cis position, which enforce a substantial twist of the enamine unit about the olefinic CN bond. Of particular interest is the azetidine derivative. Steric hindrance between the four-membered ring and the cis methyl group induces only a moderate rotation of the amino moiety. Thus, within the N-isobutenylamine series, it is no longer the pyrrolidine derivative, but the azetidine derivative that maintains the strongest ( $n_N, \pi$ )-coupling.

The calculated equilibrium geometries of sterically unhindered enamines all show structural features that are very similar to those obtained for unsubstituted N-vinylamine. The nitrogen atom adopts a pyramidal configuration. The amino group is rotated about the CN bond so that the nitrogen ligand anti to the CC double bond moves more out of the (C=C-N) plane than the other nitrogen

ligand. The configuration at the  $\alpha$  carbon atom is slightly pyramidal, the sense of pyramidalisation being opposite to that of the nitrogen atom.

The photoelectron spectra of the N-vinylaziridines indicate the presence of conformational equilibria in the gas phase. The equilibrium composition is influenced by the position of the alkyl substituent. Model calculations identify the major component as the enamine-type conformation with substantial  $(n_N, \pi)$ -coupling. A trans-bisected conformation, in which the  $(n_N, \pi)$ -coupling is replaced by the interaction of the double bond  $\pi$ -system with the Walsh orbital of the aziridine ring, is assigned to the minor component. For N-isobutenylaziridine the enamine-type conformation is sterically disfavored to the extent that an almost balanced equilibrium between the two conformations results.