

## AZIRIDINES—XVI

### ETUDE DES CONFORMATIONS PRIVILEGIEES CYCLE AROMATIQUE-PETIT CYCLE DANS LES C-ARYL AZIRIDINES N-NON-SUBSTITUEES

ANDRÉ LOPEZ, ROBERT MARTINO et ARMAND LATTES\*

Laboratoire des Composés azotés polyfonctionnels, ERA au CNRS No. 264, UER Physique, Chimie et Automatique, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France

et

PHILIPPE DE LOTH et FRANÇOIS CRASNIER

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, 31030 Toulouse Cedex, France

(Received in France 22 January 1979)

**Resumé**—On montre que la conformation privilégiée du cycle aromatique dans la phényl-2 aziridine est celle qui bissecte sensiblement le plan du petit cycle (conjugaison maximum). Cette conformation évolue d'autant plus vers une forme perpendiculaire à la forme bissectrice que le cycle aromatique est soumis à des contraintes stériques plus importantes. Ces résultats obtenus par l'étude conformationnelle théorique de diverses C-aryl aziridines N-non substituées sont en accord avec ceux de l'étude expérimentale, par IR et RMN, de l'équilibre configurationnel syn-anti du NH dans le même type de composés.

**Abstract**—The preferred conformation of phenyl-2 aziridine involves the phenyl ring nearly bisecting the plane of the small ring (maximum conjugation). As the steric hindrance due to substituents on the aromatic ring is more substantial, the aromatic ring moves towards a perpendicular plane. Good agreement between experimental (IR and NMR) and theoretical studies of the syn-anti configurational equilibrium of NH in these compounds is demonstrated. The analysis of the total electronic populations clarifies an understanding of the variation of the charge transfer small ring→aromatic cycle as a function of the aromatic nucleus.

L'équilibre configurationnel syn-anti (Fig. 1) dans les aziridines N-non substituées dissymétriquement substituées sur les carbones est essentiellement régi par des facteurs stériques: l'invertomère prépondérant étant toujours celui pour lequel l'atome d'hydrogène porté par l'azote est du côté du cycle le moins encombré, le doublet étant du côté le plus encombré.<sup>1,2</sup> Ce résultat que nous avons publié il y a quelques années a été retrouvé pour la pipéridine où le N-H est principalement en position équatoriale.<sup>3</sup>

Par spectrométrie infrarouge<sup>4</sup> ou de Résonance Magnétique Nucléaire<sup>5</sup> nous avons montré, en effet que la variation d'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  ou d'enthalpie  $\Delta H^\circ$ , de l'équilibre syn-anti, augmentent parallèlement aux paramètres stériques  $E_s$  ou  $\nu^6$  qui caractérisent l'encombrement stérique d'un substituant, pour les aziridines monosubstituées, ou à la différence de "taille" entre les substituants situés des deux côtés du cycle, pour les aziridines polysubstituées.

On peut attribuer, comme dans les cycles à six chaînons, une valeur de  $\Delta G^\circ$  à chaque substituant porté par les carbones du cycle aziridine (relativement à l'aziridine), valeur tout à fait comparable quant à sa signification à la valeur de A dans les systèmes cyclohexaniques.

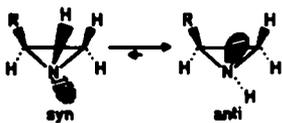


Fig. 1. Equilibre configurationnel syn-anti.

Mais l'influence des valeurs de  $\Delta G^\circ$  ainsi déterminées sur l'équilibre configurationnel n'est additive que pour les substituants alkyles, et non pour les substituants aryles lesquels, suivant leur orientation par rapport au cycle aziridine, présentent un encombrement différent.

En effet, nous avons déterminé pour des couples d'aziridines présentant, pour le site qui s'inverse, un environnement global identique, des valeurs différentes de  $\Delta G^\circ$ : cas des phényl-2 t-butyl-2 et trans phényl-2 t-butyl-3 aziridines pour lesquelles  $\Delta G^\circ$  est respectivement de  $-0.85$  et  $-0.35$  kcal mole<sup>-1</sup>.<sup>5</sup> Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait qu'un groupement insaturé lié à un petit cycle s'oriente de façon à ce que le plan du groupe aromatique soit perpendiculaire au plan du petit cycle (conformation dite bissectée) (Fig. 2). Dans ces conditions, la conjugaison orbitale  $\pi$ -orbitales de Walsh du petit cycle est maximum. La conformation bissectée est donc stabilisée par résonance; mais elle n'est pas la plus stable au point de vue encombrement stérique.<sup>7,8</sup> On peut alors imaginer que la présence de substituants encombrants sur le petit cycle déstabilise plus la con-

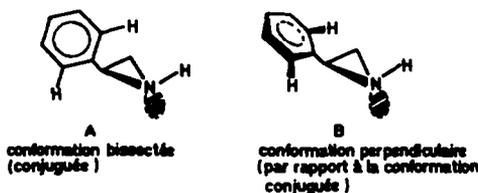


Fig. 2. Conformations caractéristiques du noyau aromatique dans les C-phényl aziridines.

formation bissectée que la conjugaison ne la stabilise, modifiant ainsi la conformation privilégiée du groupe insaturé.<sup>9</sup>

Mais si de nombreuses études, tant théoriques qu'expérimentales, de ce problème ont été entreprises (cf 7, 8, 10, 11 et Réfs. 2 à 9 rapportées dans 12) elles concernent surtout le cyclopropane et beaucoup moins les cycles hétéroatomiques: oxiranne, aziridine, thiiranne. Seules deux études théoriques ont été réalisées sur l'analyse conformationnelle théorique de la phényl-2 aziridine.<sup>10,11</sup> De plus, aucune étude de l'influence de l'encombrement stérique sur la conjugaison n'a été entreprise, excepté une étude par polarisation rotatoire magnétique.<sup>12</sup>

Le but de ce travail est de déterminer, par le calcul, la conformation privilégiée du cycle aromatique dans des C-arylaziridines N-non substituées portant (ou non) des substituants en position *cis*, *gem* ou *ortho* sur le cycle aromatique.

Nous avons donc effectué l'analyse conformationnelle théorique des aziridines suivantes: phényl-2, *cis* phényl-2 méthyl-3, phényl-2 méthyl-2 et (diméthyl-2', 6' phényl)-2.

### RÉSULTATS

Pour les calculs, notre choix s'est porté sur la méthode semi-empirique de Pople *et al.*<sup>13</sup> dans sa paramétrisation originale et ce, pour les raisons suivantes: les conformations étudiées ne sauraient trouver leur origine, uniquement dans un simple effet d'encombrement stérique mais également et surtout dans des effets électroniques (en particulier à longue distance, par exemple entre le groupe aromatique d'une part et l'azote de l'aziridine d'autre part), phénomènes qui sont bien pris en compte par cette méthode. C'est un choix analogue pour ce même type de technique qui avait été fait par les auteurs des études théoriques précédentes.<sup>10,11</sup>

Les données géométriques utilisées sont celles déterminées expérimentalement pour l'aziridine ou la méthyl-2 aziridine (N-H et CH<sub>3</sub> en *trans*)<sup>14</sup> ou consignées dans les tables de Sutton.<sup>15</sup>

Nous avons calculé la variation totale de l'énergie de chaque molécule lors de la rotation du phényle et du méthyle autour des liaisons qui les rattachent au cycle aziridine (Fig. 3).

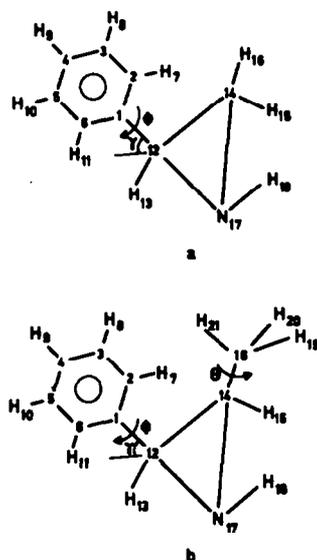


Fig. 3. Représentation schématique de la géométrie: (a) de la phényl-2 aziridine; (b) de la *cis*-phényl-2 méthyl-3 aziridine.

L'angle  $\phi$  (angle dièdre entre le cycle aromatique et le petit cycle) est pris égal à 0° lorsque le plan du phényle est perpendiculaire au plan du petit cycle (définition conventionnelle, (Réfs 10 et 11). La rotation du plan du phényle s'effectue dans le sens trigonométrique.

L'angle  $\theta$  (angle dièdre entre H-C (du CH<sub>3</sub>) et le petit cycle) est pris égal à 0° pour la *cis*-phényl-2 méthyl-3 aziridine, lorsqu'une liaison C-H du méthyle éclipe l'hydrogène en position géminée de ce groupement; et pour la phényl-2 méthyl-2, lorsque cette même liaison C-H éclipe l'axe de rotation C (aziridine)-C (phényle).

Le sens de rotation est le même que celui adopté pour le phényle.

Nous n'avons pas optimisé la valeur de l'angle  $\gamma$  (angle entre la liaison C (aziridine) C-(phényle) et le plan du cycle aziridine, qui dans tous les cas est considéré comme égal à 58°, 21 (116°, 42/2), ce qui peut amener à surestimer la barrière de rotation du phényle, mais n'a pas d'influence sur la position de la conformation

Tableau 1. Conformations privilégiées des aziridines étudiées

AZIRIDINES	INVERTOMERES	$\phi$	$\theta$	Littérature
phényl-2	syn NH	8°		10° (10) <sup>(+)</sup> 0° (11)
phényl-2	anti NH	24°		20° (10) 30° (11)
<i>cis</i> phényl-2	syn NH <sup>(++)</sup>	17°	92°	
méthyl-3		31°	70°	
	anti NH	32°	68°	
phényl-2	syn NH	60°	60°	
méthyl-2	anti NH	36°	60°	
(diméthyl-2', 6' phényl)-2	syn NH	88°		
	anti NH	74°		

(+) calculs effectués avec un pas de 10° pour LEROY (10), de 30° pour SORRISO (11).

(++) Les termes *syn* et *anti* se réfèrent toujours à l'orientation relative du phényle et du NH.

privilegiée (paramètre que nous voulons atteindre). Pour la phényl-2 aziridine la barrière de rotation ainsi calculée est de 3.63 et 4.34 kcal mole<sup>-1</sup> contre 1.99 et 2.37 pour Leroy<sup>10</sup> et 2.09 et 2.21 pour Sorriso<sup>11</sup> pour les invertomères phényl syn NH et phényl anti NH.

Les calculs sont réalisés pour des rotations de  $\phi$  et de  $\theta$  avec un pas de 10°, la position des minimum ayant été déterminée de manière plus précise par interpolation.

Pour les aziridines étudiées, autres que le dérivé phényl-2, dans lesquelles le groupe aromatique est soumis à des contraintes stériques supplémentaires (dues à la présence de groupe méthyles), les barrières à la rotation calculés sont trop élevés pour qu'il puisse les franchir. Or les données expérimentales montrent que le groupe aromatique s'oriente librement (existence en RMN d'un seul signal pour les protons, les méthyles ou les carbonés des méthyles en position ortho sur le cycle aromatique).<sup>16</sup>

Par contre la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature montre que la surestimation de la barrière est pratiquement identique pour les deux invertomères d'un même composé.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

#### Phényl-2 aziridine

Nous constatons (Fig. 4) que dans l'invertomère où le N-H est syn par rapport au phényle (invertomère syn), celui-ci adopte une conformation privilégiée, très proche de celle de ce substituant dans le phényl cyclopropane ( $\phi = 0^\circ$ ).<sup>10,11</sup> Par contre, l'invertomère anti se comporte plutôt comme le phényloxiranne;  $\phi = 30^\circ$ ,<sup>10,11</sup>  $\phi = 35^\circ$ .<sup>17</sup> Ces valeurs de  $\phi$  sont proches des valeurs expérimentales obtenues par rayons X:  $\phi = 1.5^\circ$  pour le trans p-nitrophényl-1 carbométhyl-2 (cyclopropane (cité dans Ref 20) et  $\phi = 15^\circ$  pour le p-nitrophényl-2 oxiranne.<sup>21</sup>

Ces résultats, en accord avec ceux de Leroy<sup>10</sup> et Sorriso,<sup>11</sup> montrent que les interactions stériques du phényle avec une paire libre sont moins sévères qu'avec un proton (paire libre moins encombrante que le proton). Cette conclusion confirme le fait que l'invertomère où le phényle est syn par rapport au doublet est plus stable de 1.9 kcal mole<sup>-1</sup> 45.693, 15 kcal mole<sup>-1</sup> pour l'intervomère NH anti phényle, et 45.691, 27 kcal mole<sup>-1</sup> pour l'invertomère NH syn phényle que l'invertomère où il est syn par rapport au proton.

Ceci est qualitativement en accord avec l'expérience mais la différence d'énergie est nettement surestimée

(0.5 kcal mole<sup>-1</sup> expérimentalement).<sup>5</sup> Contrairement à Leroy<sup>10</sup> nous observons pour l'invertomère syn une énergie potentielle maximum lorsque l'un des H en ortho du phényle est le plus proche possible du (C)-H adjacent ( $\phi = 140^\circ$ ) et non du (N)-H ( $\phi = 40^\circ$ ). Or la distance interatomique minimum entre H<sub>7</sub> et H<sub>16</sub> (Fig. 3) (1.786 Å pour  $\phi = 150^\circ$ ) est supérieure à celle entre H<sub>7</sub> et H<sub>18</sub> (1.653 Å pour  $\phi = 30^\circ$ ), ce qui implique pour le cycle aromatique une interaction plus importante avec le (N)-H que le (C)-H. Mais H<sub>7</sub> et H<sub>16</sub> sont tous deux négatifs (population électronique > 1) alors que H<sub>18</sub> est positif (population électronique > 1) d'où l'existence d'une interaction répulsive dans le premier cas et attractive dans le second, donc une énergie potentielle maximum pour l'interaction phényle-(C)-H.

Le fait que la barrière de rotation du phényle soit la plus élevée dans l'invertomère anti, d'énergie potentielle la moins élevée, peut s'interpréter par l'existence d'une interaction stabilisante entre le phényle et la paire libre.

Nous en avons obtenu confirmation en procédant pour l'invertomère NH anti ( $\phi = 24^\circ$ ) à un découpage bicentrique de l'énergie totale sous la forme:  $E_{\text{totale}} = \Sigma_A E_A + \Sigma_{A<B} E_{AB}$  (A et B chimiquement liés) +  $\Sigma_{A<B} E_{AB}$  (A et B non chimiquement liés).

On constate alors que: d'une part les termes:  $E_{C_1-C_{12}} + E_{C_{12}-N_{17}} + E_{N_{17}-C_{14}} + E_{C_{14}-C_{12}}$ , (ce qui correspondrait à une modification de l'énergie de ces liaisons par suite de la variation importante du recouvrement de l'orbitale 2 pz du carbone C<sub>1</sub> du phényl avec celle du carbone C<sub>12</sub> de l'aziridine, ce qui tendrait à maintenir le phényl dans la position  $\phi = 0^\circ$ ), et d'autre part un terme  $E_{H_7-N_{17}}$  d'énergie liante mais entre atomes non liés (qui aurait pour effet d'amener le plan du phényl dans l'axe de la paire libre de l'azote), seraient responsables de la barrière à la rotation du phényle et de la conformation privilégiée  $\phi = 24^\circ$ .

*Cis phényl-2 méthyl-3 aziridine.* L'analyse conformationnelle de ce composé comme celle du dérivé phényl-2 méthyl-2 se ramène, dans l'hypothèse du rotateur rigide, au calcul puis au tracé de la surface du troisième degré  $E = f(\theta, \phi)$  (Figs. 5, 6, 7, 8).

Pour l'invertomère syn(N-H et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> en syn) l'énergie potentielle de la molécule ne varie pratiquement pas entre les positions  $\phi = 31^\circ, \theta = 70^\circ$  et  $\phi = 17^\circ, \theta = 92^\circ$ . On peut donc considérer que la conformation privilégiée du phényle s'étend entre ces deux positions limites. Pour l'invertomère anti la conformation privilégiée est unique

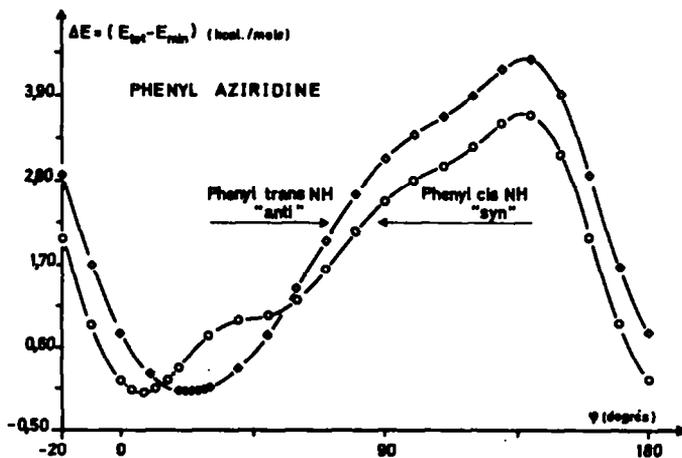


Fig. 4.  $E = f(\phi)$  pour les invertomères syn et anti de la phényl-2 aziridine.

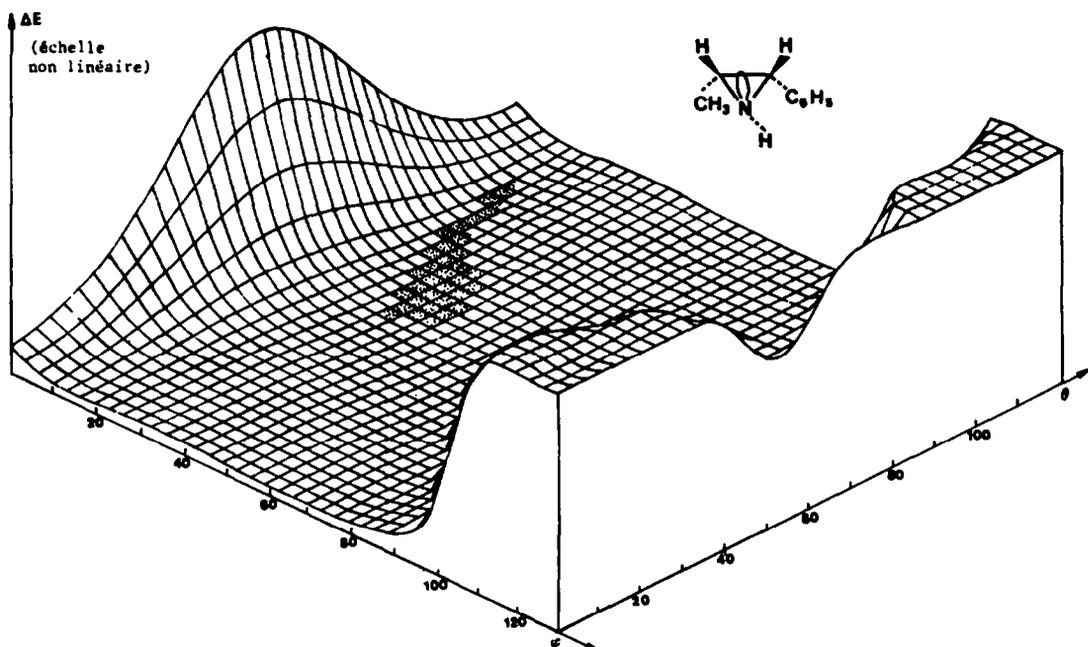


Fig. 5.  $E = f(\phi, \theta)$ , pour l'invertomère très minoritaire (syn) de la *cis*-phényl-2, méthyl-3 aziridine.

et plus stable de  $4.6 \text{ kcal mole}^{-1}$  que celle de l'invertomère syn. Cette valeur est certainement surestimée<sup>17</sup> même si expérimentalement un seul invertomère peut être mis en évidence.

Nous pouvons donc conclure que suivant l'invertomère, un groupe méthyle en position *cis* d'un phényle modifie la conformation privilégiée du phényle de  $8^\circ$  à  $10^\circ$ , mais le recouvrement orbitalaire entre les deux cycles ne doit pas être fortement abaissé, car si l'augmentation de  $\phi$  diminue le recouvrement des orbi-

tales situés d'un côté du plan nodal, elle augmente celui des orbitales situées de l'autre côté.<sup>18</sup>

Ces résultats sont très comparables à ceux obtenus par Sorriso<sup>11</sup> pour le dichloro-1,1 phényl-2 cyclopropane (seule étude théorique relevée dans la littérature de la variation de la conformation du phényle en fonction des interactions stériques): conformation privilégiée pour  $\phi = 30^\circ$ , maximum d'interaction pour  $\phi = 150^\circ$  (rotation de  $\phi$  vers le groupement  $\text{CH}_2$ ).

*Phényl-2 méthyl-2 aziridine.* L'invertomère syn(N-H

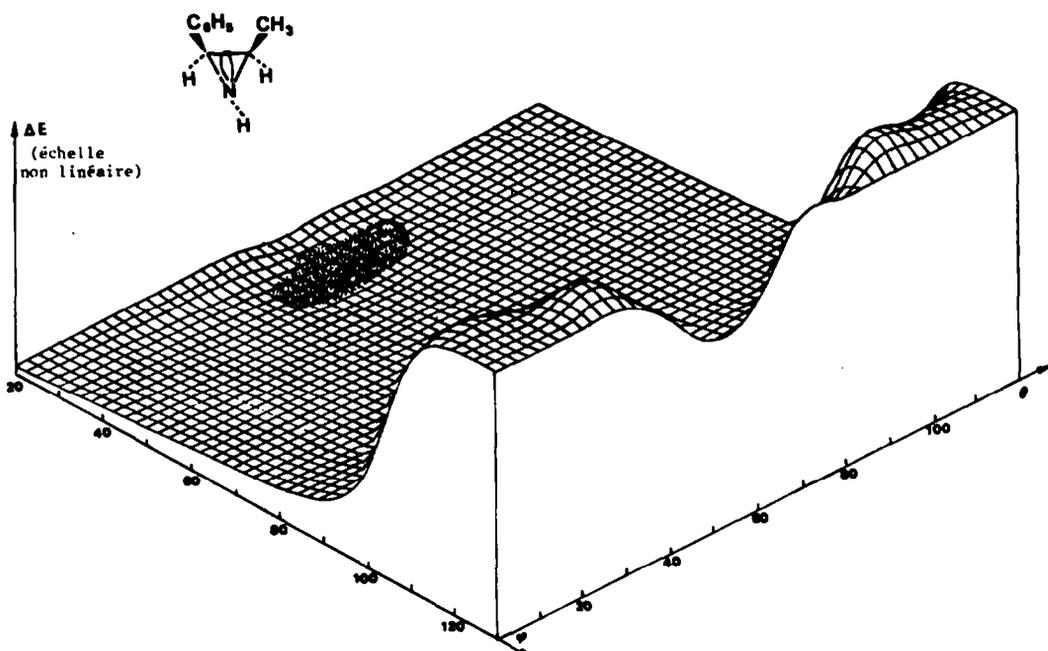


Fig. 6.  $E = f(\phi, \theta)$ , pour l'invertomère majoritaire (anti) de la *cis*-phényl-2 méthyl-3 aziridine.

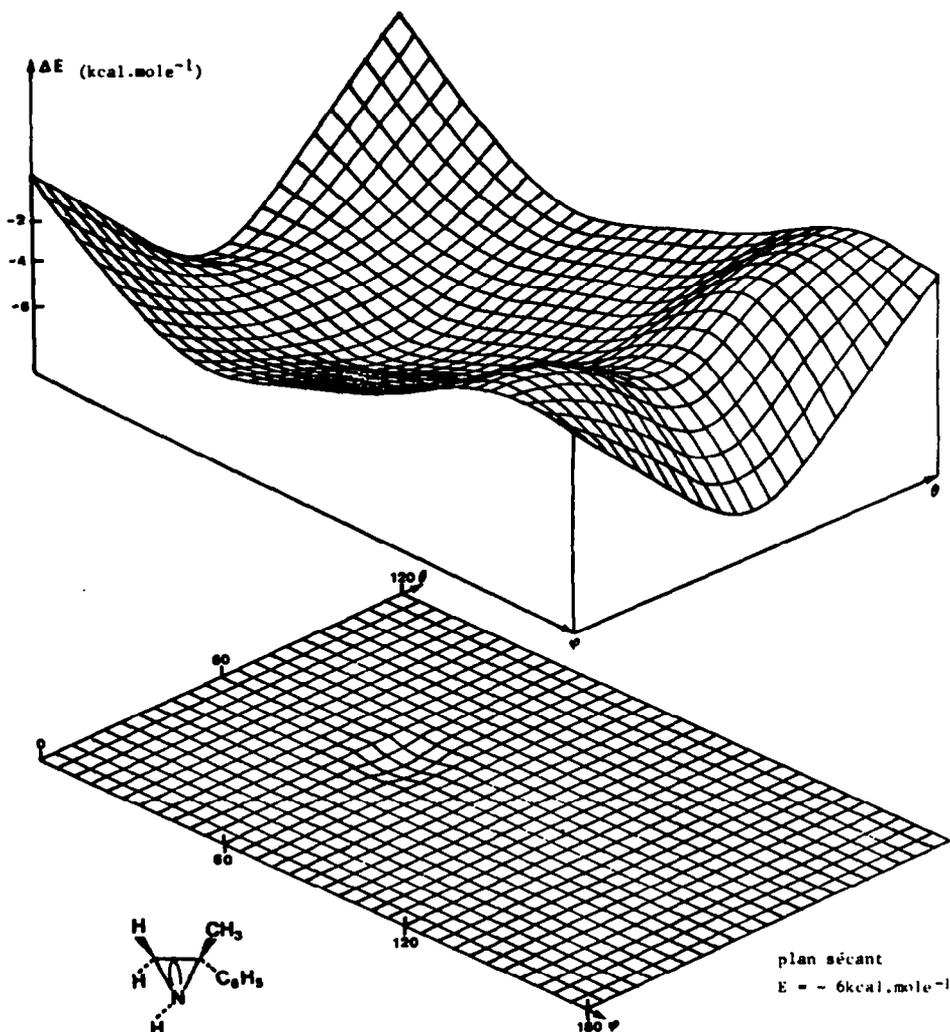


Fig. 7.  $E = f(\phi, \theta)$ , pour l'invertomère minoritaire (syn) de la phényl-2 méthyl-2 aziridine.

et  $C_6H_5$  en syn) dont la conformation privilégiée est fortement modifiée par rapport à la position bissectrice, (le phényl ne se trouve plus au-dessus du plan du petit cycle, ce qui doit pratiquement empêcher tout recouvrement orbitalaire), est moins stable que l'invertomère anti (conformation moins perturbée que celle du syn de  $0.6 \text{ kcal mole}^{-1}$ , valeur surestimée par rapport aux données de l'expérience ( $0.1 \text{ kcal mole}^{-1}$ ).<sup>5</sup>

(Diméthyl-2,6' phényl)-2 aziridine. La conformation privilégiée du phényl est très proche de la forme perpendiculaire, totalement non conjuguée (Tableau 1). Les interactions stériques  $CH_3$  (ortho)-(C)-H et (N)H ou (N)-doublet, déstabilisent plus la forme bissectée que la pseudo conjugaison ne la stabilise.

L'invertomère anti(N-H et aryle en anti) est plus stable que l'autre de  $2.26 \text{ kcal mole}^{-1}$  (expérimentalement  $0.5 \text{ kcal mole}^{-1}$ ).<sup>5</sup>

Comme dans le cas de la phényl-2 aziridine, on constate pour l'invertomère "syn", l'existence de deux maxima d'énergie très élevée: [ $\phi = 30^\circ$  et  $150^\circ$  (le plus important)] correspondant aux interactions du groupement aromatique respectivement avec le (N)-H et le (C)-H. Dans l'invertomère anti, le maximum à  $30^\circ$  (interaction phényle-paire libre) est beaucoup moins élevé que celui à  $150^\circ$  (interaction phényle-(C)-H, elle-même très semblable à celle observée pour l'autre invertomère).

#### STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

L'analyse des populations électroniques totales des groupes aromatiques, dans la conformation bissectée, montre l'existence d'un transfert de charge (faible) du petit cycle vers le groupe aromatique (transfert plus important pour l'invertomère syn que pour l'invertomère anti) (Tableau 2).

Mais la charge électronique globale du groupe aromatique varie en fonction de l'angle  $\phi$ : elle est maximum pour la conformation bissectée ( $\phi = 0^\circ$ ) minimum pour la conformation perpendiculaire ( $\phi = 90^\circ$ ); Leroy<sup>10</sup> observe le même phénomène pour les populations de recouvrement de la liaison cycle aromatique—petit cycle.

Donc l'importance du transfert de charge du petit cycle vers le cycle aromatique diminue d'autant plus que la conformation considérée diffère de la forme bissectée. On constate même, dans plusieurs cas, pour les conformations proches de la forme perpendiculaire, l'existence d'un transfert de charge du cycle aromatique vers le petit cycle (transfert d'intensité plus faible que celui observé en sens inverse dans la conformation bissectée) (Tableau 2).

On peut donc penser que le cycle aziridine est électrodonneur (faiblement) lorsque le groupe aromatique présente une conformation privilégiée proche de la forme bissectée, mais qu'il peut devenir électroattracteur (très

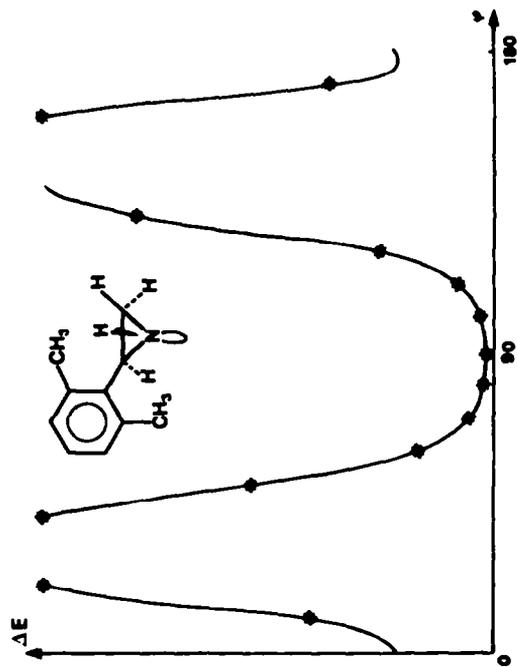
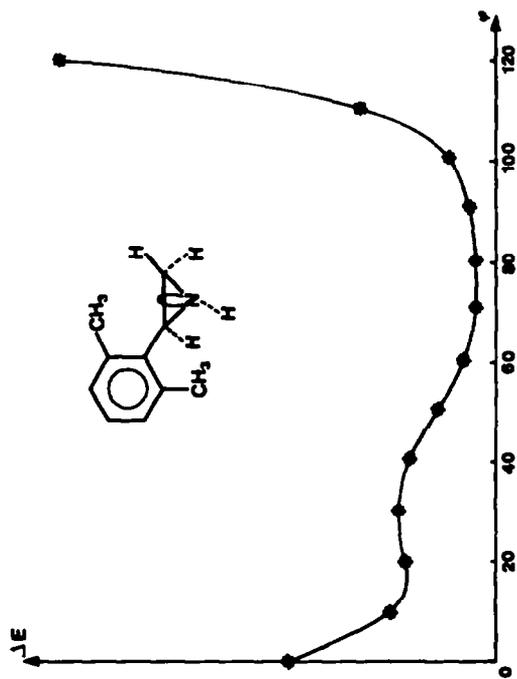


Fig. 9.  $E = f(\phi)$ , pour les deux invertomères de la (diméthyl-2,6-phenyl)-2-aziridine.

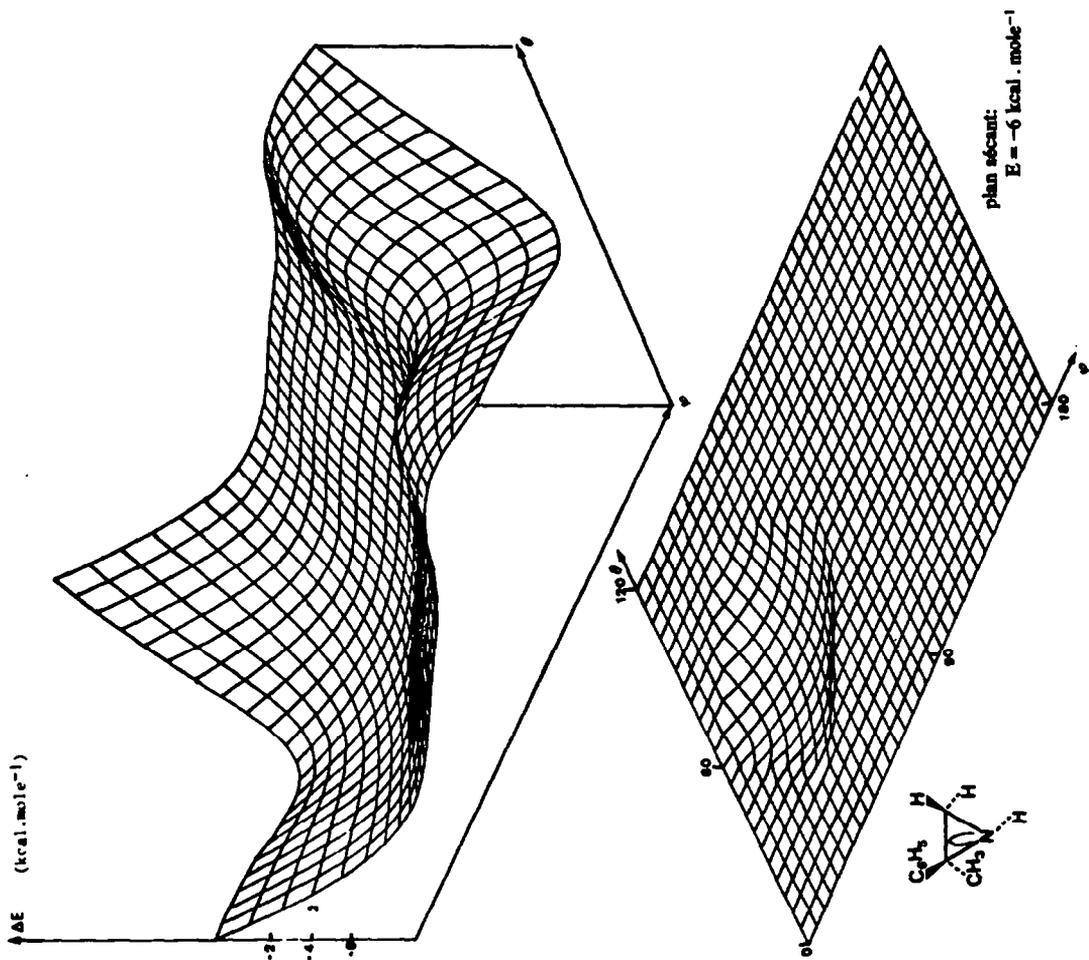


Fig. 8.  $E = f(\phi)$ , pour l'invertomère majoritaire (anti) de la phényl-2-méthyl-2-aziridine.

Tableau 2. Charges électroniques totales du groupe aromatique

Aziridine	Populations électroniques totales du cycle aromatique				
phényl-2					
- anti NH	$\theta = 0^\circ$	29,0065	$\theta = 60^\circ$	28,9995	
	$\theta = 30^\circ$	29,0051	$\theta = 90^\circ$	28,9951	
	$\theta = 24^\circ$	29,0058	$\theta = 140^\circ$	28,9997	
- syn NH	$\theta = 0^\circ$	29,0120	$\theta = 60^\circ$	29,0045	
	$\theta = 30^\circ$	29,0095	$\theta = 90^\circ$	29,0005	
	$\theta = 8^\circ$	29,0118	$\theta = 140^\circ$	29,0059	
cis-phényl-2 méthyl-3					
- anti NH	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 0^\circ$	29,0084	$\theta = 90^\circ$	28,9971
- syn NH	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 0^\circ$	29,0138	$\theta = 90^\circ$	29,0023
phényl-2 méthyl-2					
- anti NH	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 0^\circ$	29,0106	$\theta = 90^\circ$	29,0021
- syn NH	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 0^\circ$	29,0165	$\theta = 90^\circ$	29,0073
(diméthyl-2',6' phényl)2					
- anti NH	$\theta = 0^\circ$	41,0039	$\theta = 90^\circ$	40,9938	
- syn NH	$\theta = 0^\circ$	41,0124	$\theta = 90^\circ$	40,9994	

faiblement) lorsque la conformation privilégiée du groupe aromatique est proche de la forme perpendiculaire [cas du dérivé (diméthyl-2',6'-phényl-2)]. En effet les interactions système  $\pi$ -petit cycle peuvent se faire par transfert électronique des orbitales occupées du petit cycle vers les orbitales vacantes du système  $\pi$ , ou des orbitales occupées du système  $\pi$  vers les orbitales vacantes du petit cycle, l'importance de ce transfert c'est-à-dire du recouvrement orbitalaire, étant fonction de la symétrie des orbitales concernées.<sup>20,7</sup>

Ces conclusions ne peuvent pas actuellement être directement confrontées à des données expérimentales relatives au caractère donneur ou accepteur du cycle aziridine (données qui font défaut) mais en ce qui concerne les autres petits cycles, les valeurs des charges électroniques fournies par le calcul, pour les conformations privilégiées, sont en accord avec l'expérience. Par comparaison des bandes de transfert de charge du 9,10 tosylimino-9,10 dihydrophénanthrène avec celles du dérivé oxirannique correspondant, Shudo et Okamoto<sup>19</sup> concluent que le groupe tosylimino est électroattracteur, mais aucune étude concernant le groupe imino n'a été réalisée.

Ainsi dans le phénylcyclopropane, la population atomique totale du groupe phényle, déterminée par le calcul (méthode INDO,<sup>10</sup> et CNDO/2<sup>11</sup>) montre que le cyclopropane est électrodonneur vis-à-vis du phényle, ce qui est vérifié par l'expérience.<sup>19</sup>

De même, l'analyse conformationnelle théorique (méthode INDO<sup>10</sup> et CNDO/2<sup>11</sup>) et l'étude des bandes de transfert de charge<sup>19</sup> montrent que dans le dichloro-1,1 phényl-2 cyclopropane et le phényloxirane, le petit cycle est électroattracteur vis-à-vis du phényle.

#### CONCLUSIONS

Nous avons confirmé que les conformations privilégiées du phényle dans les deux invertomères de la phényl-2 aziridine bissectent sensiblement le plan du petit cycle.

Nous avons montré que la présence d'un méthyle en cis ou en gem du phényle modifie la conformation privilégiée (de type bissectrice) de ce dernier par suite de

l'influence des interactions stériques, influence surtout sensible pour l'invertomère syn phényle de la phényl-2 méthyl-2 aziridine (le phényle ne se positionnant plus au-dessus du plan du petit cycle).

La conformation privilégiée du cycle aromatique dans la diméthyl-2',6' phényl-2 aziridine est voisine de la conformation perpendiculaire.

Le cycle aziridine est électrodonneur lorsque le cycle aromatique présente une conformation privilégiée proche de la forme bissectée, mais ce caractère électrodonneur diminue et pourrait même se transformer en caractère électroattracteur lorsque la conformation privilégiée du groupe aromatique est proche de la forme perpendiculaire.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>R. Mathis, R. Martino et A. Lattes, *Spectrochim. Acta* **30A**, 713 (1974).
- <sup>2</sup>A. Lopez, R. Martino et A. Lattes, *Org. Magn. Res.* **8**, 332 (1976).
- <sup>3</sup>La longue controverse sur l'équilibre axial-équatorial du NH dans la pipéridine entre les tenants du N-H principalement axial (cf J. B. Lambert et S. I. Featherman, *Chem. Rev.* **75**, 611 (1975)) et les tenants du N-H principalement équatorial (cf I. D. Blackburne, A. R. Katritzky et Y. Takeuchi, *Acc. Chem. Res.* **8**, 300 (1975)) a été tranchée en faveur de ces derniers par les résultats de l'étude directe, à très basse température, par RMN <sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H à haut champ, de cet équilibre (F. A. L. Anet et I. Yavari, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2794 (1977)).
- <sup>4</sup>R. Mathis, F. Imberlin, A. Lopez, R. Martino et A. Lattes, *Spectrochim. Acta* **35**, 1033 (1979).
- <sup>5</sup>A. Lopez, MM. Gauthier, R. Martino et A. Lattes, *Org. Magn. Res.* **12**, 418 (1979).
- <sup>6</sup>R. W. Taft, *Steric Effects in Organic Chemistry*, (Édité par M. S. Newman), Wiley, New York, 1956; <sup>6</sup>M. Charton, *Progr. Phys. Org. Chem.* **10**, 81 (1973); *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1552 (1975) et Réfs. citées.
- <sup>7</sup>W. L. Jorgensen et L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York (1973).
- <sup>8</sup>R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 2907 (1970); <sup>8</sup>R. Hoffmann et R. B. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5699 (1971) et Réfs citées; <sup>8</sup>C. F. Wilcox, L. M. Loew et R. Hoffmann, *ibid.* **95** 8192 (1973).

- <sup>9</sup>P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung et G. Schroder, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1645 (1970).
- <sup>10</sup>G. Collet et G. Leroy, *J. Chim. Phys.* **71**, 1033 (1974).
- <sup>11</sup>S. Sorriso, F. Stefani, E. Semprini et A. Flamini, *J. Chem. Soc., Perkin II* 374 (1976).
- <sup>12</sup>R. Martino, A. Lopez et P. Castan, *Tetrahedron Letters* 3255 (1977).
- <sup>13</sup>J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*. MacGraw-Hill, New York (1970).
- <sup>14</sup>O. C. Dermer et G. E. Ham, *Ethylenimine and Other Aziridines*, p. 103. Academic Press, New York (1969).
- <sup>15</sup>L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. The Chemical Society, London, (1958) and (1965) (supplement).
- <sup>16</sup>A. Lopez, Thèse doctorat ès Sciences, Toulouse, No. 753 (1977).
- <sup>17</sup>P. Lazzeretti, I. Moretti, F. Taddei et G. Torre, *Org. Magn. Res* **5**, 385 (1973).
- <sup>18</sup>W. A. Bennett, *J. Chem. Educ.* **44**, 17 (1967).
- <sup>19</sup>K. Shudo et T. Okamoto, *Tetrahedron* **33**, 1717 (1977) et Réfs citées.
- <sup>20</sup>M. E. Jason et J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6012 (1977) et Réfs citées.
- <sup>21</sup>D. J. Williams, P. Crotti, B. Macchia et F. Macchia, *Tetrahedron* **31**, 993 (1975).