

Espectros de vibración e isomería de β -amino- α -nitroenonas ()*

Por J. BELLANATO¹, A. GÓMEZ SÁNCHEZ² y J. L. CHIARA²

¹ Instituto de Óptica, C.S.I.C., Madrid

² Instituto de la Grasa y sus Derivados, C.S.I.C. y Departamento de Química Orgánica,
Facultad de Química, Universidad de Sevilla

Abstract

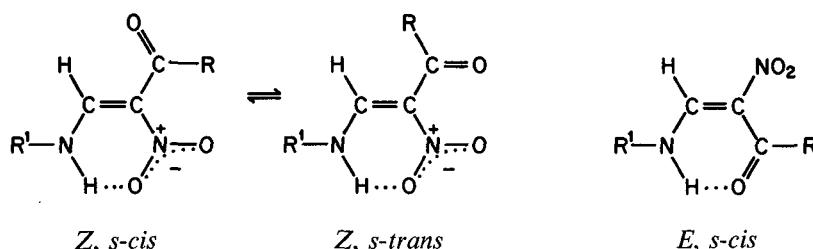
As part of a continuing study on the spectroscopic and chemical properties of nitroenamines, a series of *N*-substituted 4-amino-3-nitro-3-butene-2-ones have been prepared and studied by infrared and Raman spectroscopy.

The spectral data show that most of the compounds have crystallized in the more stable intramolecularly bonded enamine *E* isomer, while in solution they exist as solvent dependent equilibrium mixtures of the intramolecularly bonded *Z* and *E* isomeric forms, the *E*-form being predominant. Each configuration has easily distinguishable infrared and Raman carbonyl stretching and «enamine» bands, the *Z* form being most probably in the *s-cis* conformation.

The degree of conjugation and the configuration affect the coupling between the vibrations. Moreover, the spectra of the *N*-deuterated derivatives suggest that coupling between the $\nu(\text{C}=\text{C})$ and $\delta(\text{NH})$ vibrations is greater in the *E*- than in the *Z*-form, as in the former the «enamine» band was shifted to considerably lower frequency after deuteration.

Finally, the infrared spectra showed characteristic strong absorptions at *ca* 1500 and 1300 cm^{-1} which are assigned to the asymmetric and symmetric NO_2 stretching modes, respectively.

Dentro de una investigación general sobre propiedades espectrales, estructura e isomería de nitroenaminas, hemos estudiado recientemente una serie de ésteres 3-amino-2-nitroacrílicos con grupo amino primario y secundario (**Ia**). Los espectros infrarrojos y Raman indicaron que estos compuestos se presentan en disolución como mezclas en equilibrio de los isómeros *Z*, *s-cis*, *Z*, *s-trans* y *E*, *s-cis* (Chiara, Gómez Sánchez, Hidalgo y Bellanato, 1985, 1986). En el presente trabajo se describen las características fundamentales de los espectros infrarrojos y Raman de una serie de 4-amino-3-nitro-3-butén-2-onas con grupo amino secundario (**Ib**). También se han estudiado algunos de los compuestos *N*-deuterados:



(*) Presentada en la Sesión Científica del día 11 de febrero de 1987.

Ia: R=OMe; R¹=H, Me, C₆H₅CH₂, C₆H₅, p-Me—C₆H₄, p-MeO—C₆H₄, p-NO₂—C₆H₄, p-Cl—C₆H₄, o, p-Cl₂—C₆H₃, o-Me—C₆H₄, o-Br—C₆H₄

Ib: R=Me; R¹=Me, Et, Bu, C₆H₅CH₂, C₆H₅, p-MeO—C₆H₄, p-Cl—C₆H₄, o, p-Cl₂C₆H₃, o-Me—C₆H₄

Todos los compuestos fueron sintetizados para el presente trabajo, de acuerdo a procedimientos de la bibliografía, y la pureza química fue comprobada por análisis químico, puntos de fusión y cromatografía en capa fina.

Como ejemplo, la figura 1 da los espectros infrarrojos del N-etil derivado en la región 1800-1100 cm⁻¹ en diferentes medios. Se incluye el espectro del compuesto N-deuterado.

En la región 1700-1550 cm⁻¹, donde aparecen las bandas de absorción del sistema de enaminona, el espectro en CDCl₃ muestra cuatro bandas a 1670, 1645, 1607 y 1592 cm⁻¹. La banda muy intensa a 1645 cm⁻¹, que se corresponde con la banda de iguales características del espectro del sólido, se asigna a la vibración de tensión ν(C=O) del grupo carbonilo quelatado (C=O··HN) del isómero E, que de acuerdo a los resultados de RMN de ¹H es el predominante. La banda a mayor frecuencia se asigna al isómero Z con conformación s-cis, en donde el grupo carbonilo no está ligado.

Hay que señalar la dificultad de detectar el posible confórmero s-trans, que en principio debe estar desfavorecido dentro de la molécula y que, por el contrario, aparece en proporción significativa, especialmente en disolventes polares, en los ésteres 3-amino-2-nitroacrílicos (**Ia**). Sin embargo, el espectro del N-butilderviado disuelto en hexano, que se había calentado ligeramente para facilitar la disolución, además de una banda débil a 1675 cm⁻¹ (Z-s-cis) mostró una segunda banda también débil, a 1667 cm⁻¹, que desapareció con el tiempo al enfriarse la disolución a la vez que aumentaba la absorción a 1675 cm⁻¹. Estos resultados sugieren que la banda a 1667 cm⁻¹ es debida al confórmero Z-s-trans que es inestable a la temperatura ambiente.

Las dos bandas a 1607 y 1592 cm⁻¹ de intensidad relativa débil, especialmente la segunda, son más afectadas por la N-deuteración que las bandas ν(C=O) y se asignan a la vibración mixta ν(C=C) + δ(N—H) del sistema de enamina en los dos isómeros Z y E, respectivamente. En el caso de la forma E, el acoplamiento dentro del sistema de enaminona es más fuerte y explica el mayor desplazamiento hacia menores frecuencias que tiene lugar en el compuesto N-deuterado.

El espectro en CDCl₃, en la región de tensión N—H (no representado en la Fig. 1), muestra tres bandas muy débiles a 3280, 3190 y 3145 cm⁻¹ que desaparecen en la N-deuteración y dan lugar a dos bandas a 2420 y 2360 cm⁻¹. La banda a 3145 cm⁻¹ se atribuye a un armónico o combinación, con intensidad reforzada por resonancia de Fermi con la vibración fundamental ν(N—H). Las otras dos bandas, a 3280 y 3190 cm⁻¹, se asignan a los dos isómeros Z y E, respectivamente.

Como en la mayoría de los compuestos estudiados, el N-etil derivado ha cristalizado en la forma E y el isómero Z sólo se observa claramente en disolución. La relación E/Z varía con el medio aumentando la proporción de Z en disolventes polares (Fig. 1). Esta relación depende, también, del sustituyente en el nitrógeno, como puede observarse en el caso del o, p-diclorofenil derivado representado en la figura 2, y en donde tanto en cloroformo como en dimetilsulfóxido la proporción de isómero Z es muy pequeña. Los resultados de la N-deuteración para este compues-

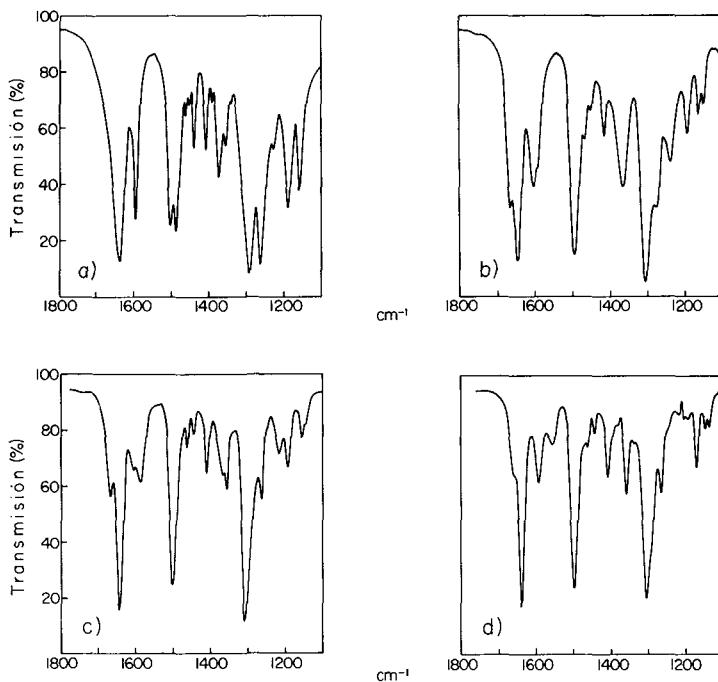


Fig. 1. Espectros IR de EtNH=C(COMe)NO₂: a) en KBr; b) en (CD₃)₂SO; c) en CDCl₃; d) en CDCl₃ + D₂O.

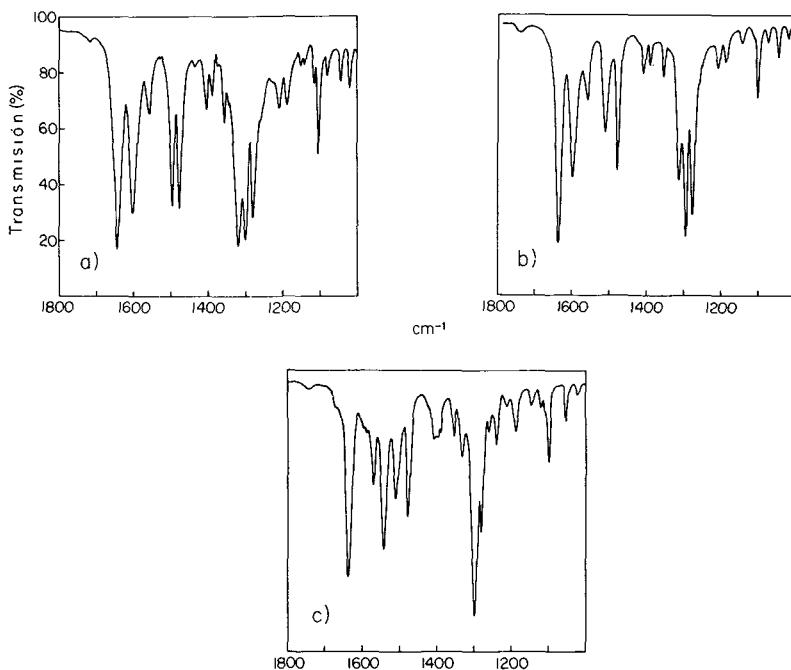


Fig. 2. Espectros IR de *o*, *p*-Cl₂-C₆H₃NH-CH=C(COMe)NO₂: a) en KBr; b) en CDCl₃; c) en CDCl₃ + D₂O.

to, prácticamente en la forma *E*, confirman la conclusión anterior de que el acoplamiento entre las vibraciones $\nu(C=C)$ y $\delta(N-H)$ es mayor en el isómero *E*.

Los datos Raman (Figs. 3-5) apoyan las conclusiones obtenidas a partir de los espectros infrarrojos. La mayor intensidad de la banda « $\nu(C=C)$ » respecto a la banda $\nu(C=O)$ (relación inversa a la observada en el espectro infrarrojo) sugiere un cierto acoplamiento entre las vibraciones correspondientes, que ha sido señalado en cetonas α,β -insaturadas y en enaminocetonas simples (Taylor, 1976; Smith y Taylor, 1976).

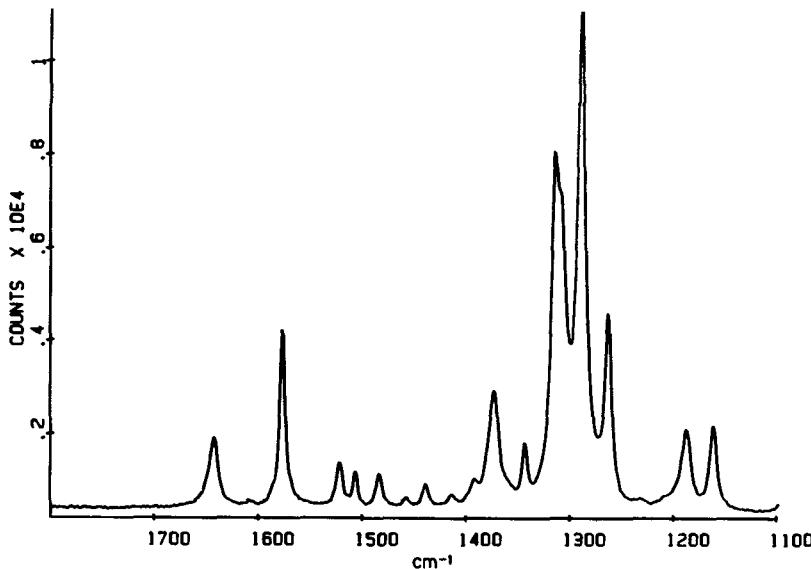


Fig. 3. Espectro Raman de $\text{EtNH}-\text{CH}=\text{C}(\text{COMe})\text{NO}_2$ en fase sólida.

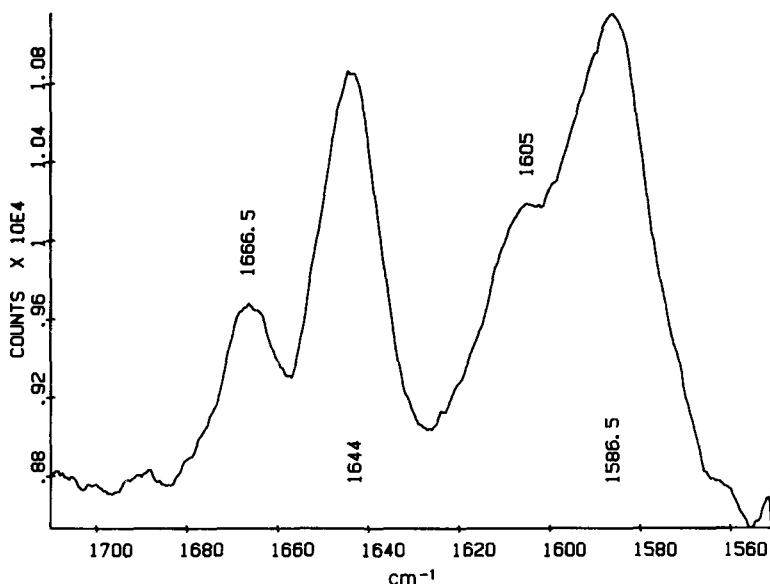


Fig. 4. Espectro Raman de $\text{EtNH}-\text{CH}=\text{C}(\text{COMe})\text{NO}_2$ en CHCl_3 .

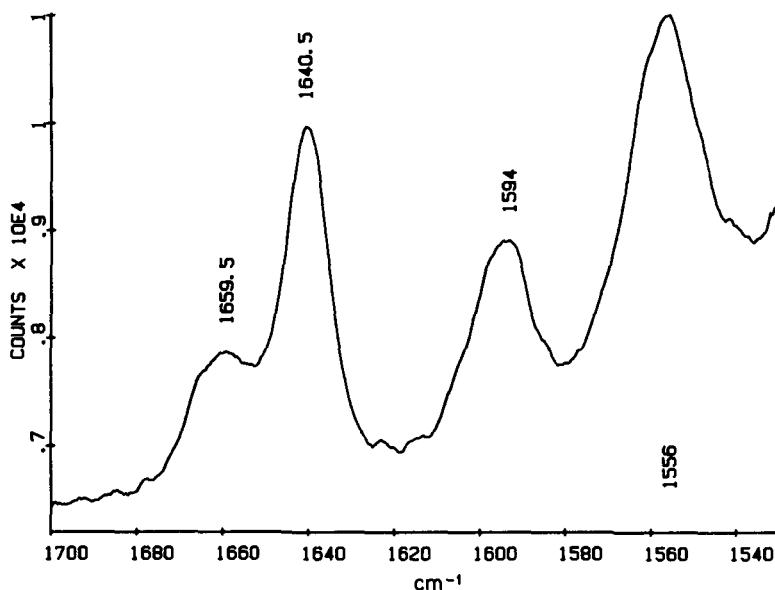


Fig. 5. Espectro Raman de EtNH—CH=C(COMe)NO₂ en CHCl₃ + D₂O.

Finalmente, hay que señalar que las bandas hacia 1500 cm⁻¹ (fuerte o muy fuerte en el espectro infrarrojo, débil en Raman) y hacia 1300 cm⁻¹ (intensa en el espectro infrarrojo y en el Raman) se atribuyen a vibraciones con gran contribución de los modos de tensión NO₂ asimétrico y simétrico, respectivamente. La presencia de dos isómeros y los efectos cristalinos, en el caso de las muestras sólidas, da origen a la complejidad de las bandas, que en algunos casos aparecen desdobladas.

BIBLIOGRAFIA

- BELLANATO, J.; GÓMEZ SÁNCHEZ, A., y TOLEDANO, E.: *An. Quím.*, 73, 269 (1977).
- CHIARA, J. L.; GÓMEZ SÁNCHEZ, A.; HIDALGO, F. J., y BELLANATO, J.: Trabajo presentado en la X Reunión Nacional de Espectroscopía. Torremolinos (Málaga). En preparación para ser publicado (1986).
- GÓMEZ SÁNCHEZ, A.; CHIARA, J. L.; HIDALGO, F. J., y BELLANATO, J.: Presentado en el XVII European Congress on Molecular Spectroscopy. Madrid (1985).
- SMITH, D., y TAYLOR, P. J.: *Spectrochim. Acta A*32, 1477 y bibliografía citada (1976).
- TAYLOR, P. J.: *Spectrochim. Acta A*32, 1471 y bibliografía citada (1976).