

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

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

¹ Instituto de Optica, 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

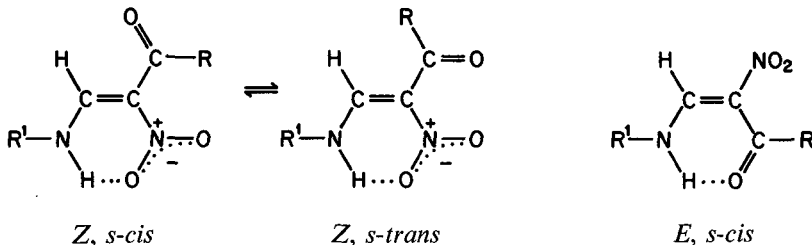
As part of a continuing study on the spectroscopic and chemical properties of nitroenamines, a series of *N*-substituted 4-amino-3-nitro-3-buten-2-ones have been prepared and studied by infrared and Raman spectroscopy.

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 consiguration 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*-deuteriated 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-buten-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:** $R=OMe$; $R^1=H$, Me, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5 , $p-Me-C_6H_4$, $p-MeO-C_6H_4$, $p-NO_2-C_6H_4$, $p-Cl-C_6H_4$, o , $p-Cl_2-C_6H_3$, $o-Me-C_6H_4$, $o-Br-C_6H_4$
- Ib:** $R=Me$; $R^1=Me$, Et, Bu, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5 , $p-MeO-C_6H_4$, $p-Cl-C_6H_4$, o , $p-Cl_2C_6H_3$, $o-Me-C_6H_4$

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 $1800-1100\text{ cm}^{-1}$ en diferentes medios. Se incluye el espectro del compuesto *N*-deuterado.

En la región $1700-1550\text{ cm}^{-1}$, donde aparecen las bandas de absorción del sistema de enaminona, el espectro en $CDCl_3$ 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 $\nu(C=O)$ del grupo carbonilo quelatado ($C=O\cdots HN$) 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 conformero *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*-butilderivado 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 conformero *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 $\nu(C=O)$ y se asignan a la vibración mixta $\nu(C=C) + \delta(N-H)$ 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 $CDCl_3$, 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 $\nu(N-H)$. 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-

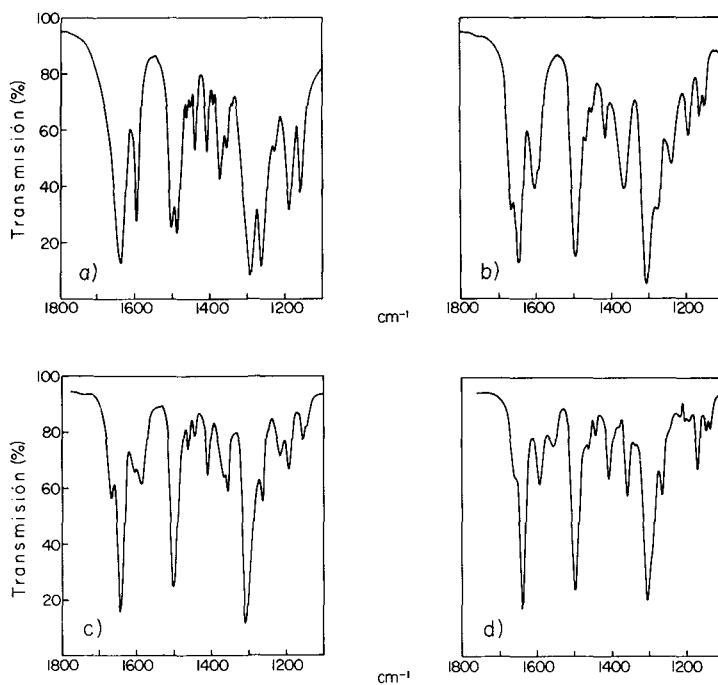


Fig. 1. Espectros IR de $\text{EtNH}=\text{C}(\text{OMe})\text{NO}_2$: a) en KBr; b) en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; c) en CDCl_3 ; d) en $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$.

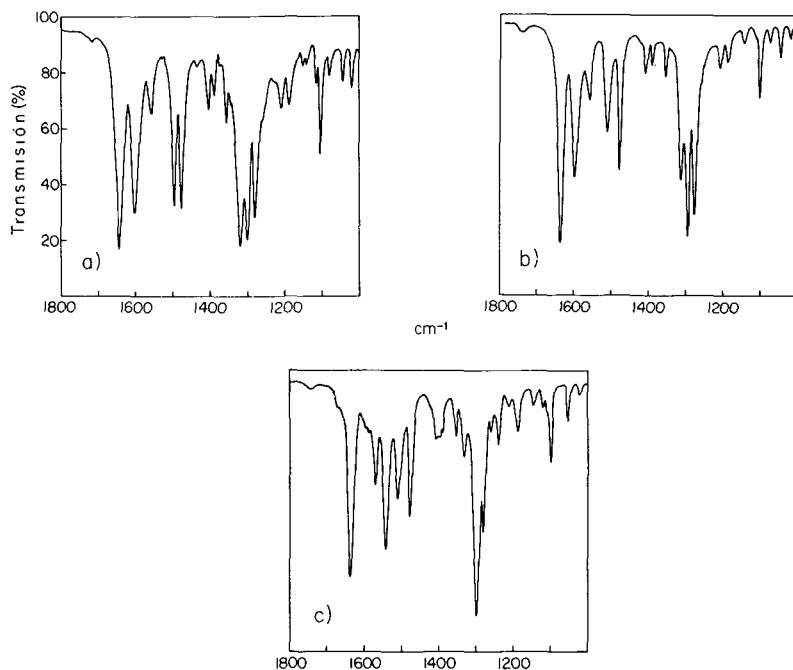


Fig. 2. Espectros IR de $o, p\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NH-CH}=\text{C}(\text{OMe})\text{NO}_2$: a) en KBr; b) en CDCl_3 ; c) en $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$.

to, prácticamente en la forma *E*, confirman la conclusión anterior de que el acoplamiento entre las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\delta(\text{N}-\text{H})$ 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 « $\nu(\text{C}=\text{C})$ » respecto a la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ (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 enaminoacetones simples (Taylor, 1976; Smith y Taylor, 1976).

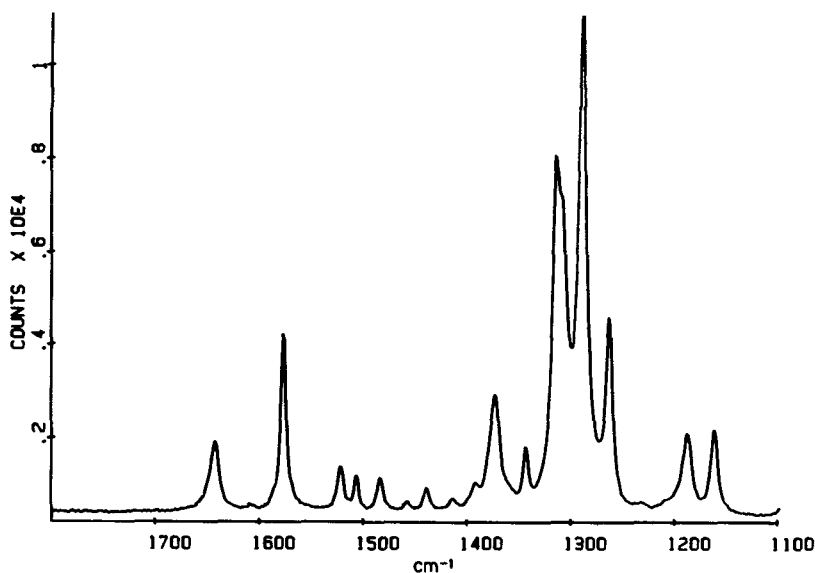


Fig. 3. Espectro Raman de $\text{EtNH}-\text{CH}=\text{C}(\text{OMe})\text{NO}_2$ en fase sólida.

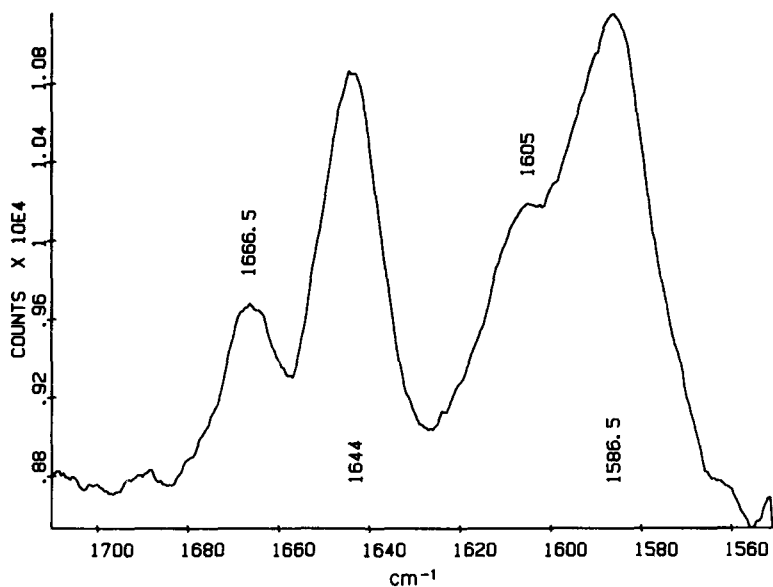


Fig. 4. Espectro Raman de $\text{EtNH}-\text{CH}=\text{C}(\text{OMe})\text{NO}_2$ en CHCl_3 .

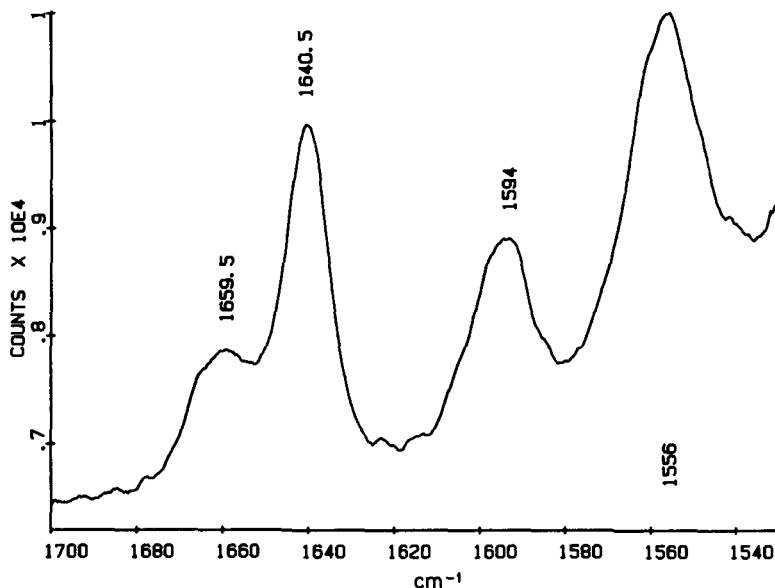


Fig. 5. Espectro Raman de $\text{EtNH}-\text{CH}=\text{C}(\text{OMe})\text{NO}_2$ en $\text{CHCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$.

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 NO_2 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 Espectroscopia. 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* A32, 1477 y bibliografía citada (1976).
 TAYLOR, P. J.: *Spectrochim. Acta* A32, 1471 y bibliografía citada (1976).