

Janusz Dabrowski und Urszula Dabrowska

Infrarotspektren und Struktur substituierter ungesättigter
Carbonylverbindungen, VII*)

Enaminoketone mit starrer *s-cis*- und *s-trans*-Konformation und sekundärer Aminogruppe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau

(Eingegangen am 22. Januar 1968)

1-Butylaminomethylen- (1) und 1-Cyclohexylaminomethylen-cyclohexanon-(2) (2) mit der starren *s-cis*-Konformation haben im festen Zustand die *trans*-Konfiguration, während in Lösungen die *cis*-Form überwiegt. Das Butylaminoderivat 3 des Dimedons diente als Modellsubstanz mit starrer *trans-s-trans*-Anordnung. Die Absorptionsbanden wurden auf Grund des Lösungsmittelleffektes und der Deuterierung zugeordnet, wobei eine neue Nomenklatur vorgeschlagen wird, die der bei den Amiden angewendeten ähnlich ist.

Über die Infrarotspektren von Enaminoketonen mit sekundärer Aminogruppe berichteten wir bereits früher¹⁾. Nach neueren Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften²⁾ und der NMR-Spektren³⁾ werden die *N*-monosubstituierten Enaminoketone gewöhnlich als Gleichgewichtsgemische der *cis*- und der *trans*-Form betrachtet.

Nach neuen IR-Untersuchungen liegen Enaminoketone mit tertiärer Aminogruppe, $\text{RCOCH}=\text{CHNR}_2$ als Gemische zweier Rotationsisomere, *trans-s-cis* und *trans-s-trans*, vor⁴⁾. Da a priori das Auftreten von Rotationsisomeren und somit zusätzliche Schwierigkeiten bei der Interpretation der Spektren auch im Falle der hier betrachteten Verbindungen mit sekundärer Aminogruppe zu erwarten wären, schien es zweckmäßig, zunächst Verbindungen mit starrer *s-cis*- bzw. *s-trans*-Konformation zu untersuchen. Dementsprechend dienten in der vorliegenden Arbeit die Alkylaminomethylen-cyclohexanone 1 und 2 als Modelle für die *s-cis*-Konformation und das 3-Butylamino-5,5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (3) als Modell für die *s-trans*-Konformation. 3 besitzt dabei unveränderliche *trans*-Konfiguration, während bei 1 und 2 im allgemeinen sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Konfiguration möglich ist.

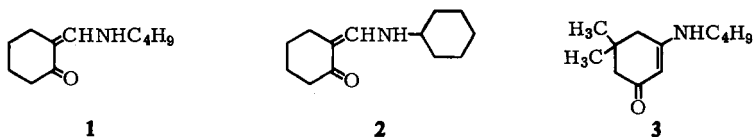
*) VI. Mitteil.: J. Dabrowski und K. Kamienska-Trela, Bull. chem. Soc. Japan 39, 2565 (1966).

1) J. Dabrowski und U. Dabrowska, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 32, 821 (1958); C. A. 53, 4896 (1959).

2) J. Hurwic, J. Radzikowski und J. Dabrowski, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 34, 1775 (1960); C. A. 55, 19403 (1961).

3) G. O. Dudek und G. P. Volp, J. Amer. chem. Soc. 85, 2697 (1963).

4) J. Dabrowski und K. Kamienska-Trela, Spectrochim. Acta [London] 22, 211 (1966).

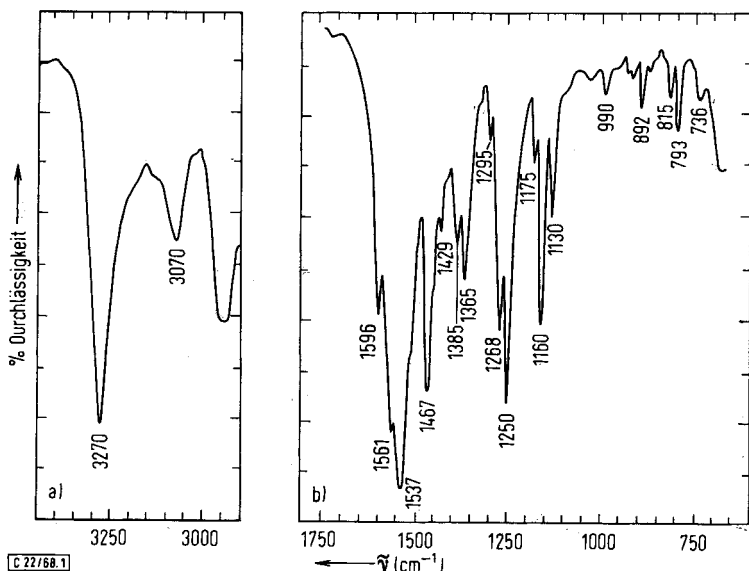


Bei den von *Kotera*⁵⁾ sowie von *Grob* und *Wilkens*⁶⁾ angegebenen IR-Spektren von ähnlichen Enaminoketonen handelte es sich um aromatisch substituierte Verbindungen, bei denen die zusätzlichen Banden im Doppelbindungsbereich die Interpretation sehr störten.

Ergebnisse und Diskussion

Absorptionsbereich der N–H-Valenzschwingungen

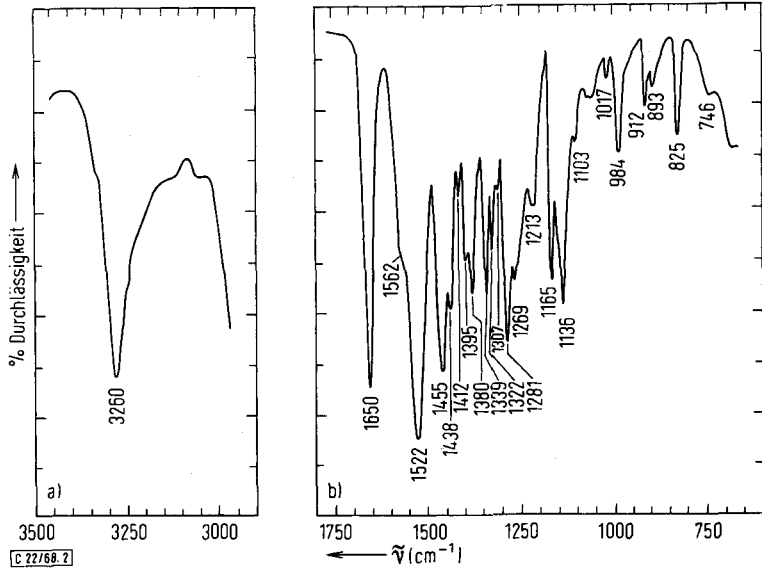
Wie erwartet, bestätigen die Spektren, daß die Substanz **1** in Tetrachlorkohlenstofflösungen der *trans-cis*-Umwandlung unterliegt. Die in den Spektren der frisch zubereiteten Lösungen auftretenden Banden bei 3310 und 3440/cm stimmen fast überein mit denen für **3** mit starrer *trans*-Konfiguration (siehe Abbild. 3a und b) und sind zweifellos der Absorption der gebundenen bzw. freien NH-Gruppe der *trans*-Form zuzuordnen. Die Intensität dieser Banden nimmt jedoch zugunsten einer neuen Bande bei 3160/cm ab, die offensichtlich der Absorption der intramolekular gebundenen NH-Gruppe der *cis*-Form entspricht (Abbild. 3c).



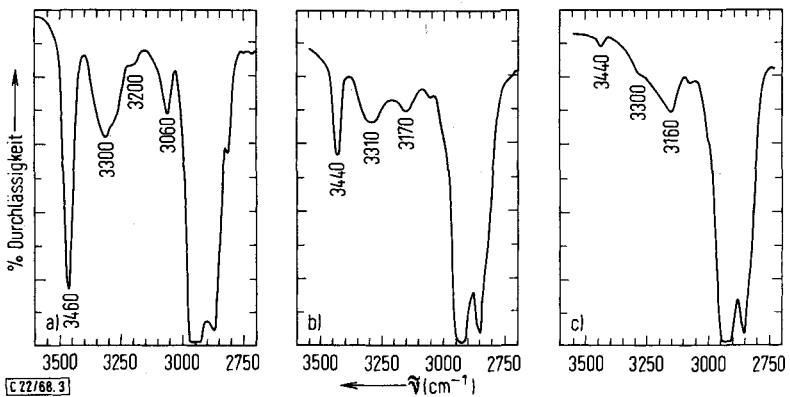
Abbild. 1. IR-Spektrum von 3-Butylamino-5,5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (**3**) (in Paraffinöl)

⁵⁾ K. Kotera, *Yakugaku Zasshi* **80**, 1275 (1960).

⁶⁾ C. A. Grob und H. J. Wilkens, *Helv. chim. Acta* **75**, 725 (1967).



Abbild. 2. IR-Spektrum von 1-Butylaminomethylen-cyclohexanon-(2) (1) (in Paraffinöl)

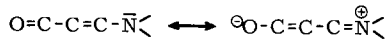


Abbild. 3. IR-Spektren der CCl₄-Lösungen von a) 0.002 *m* 3-Butylamino-5,5-dimethylcyclohexan-(2)-on-(1) (3), b) der frisch bereiteten 0.005 *m* Lösung des 1-Butylaminomethylen-cyclohexanons-(2) (1) und c) derselben Lösung nach 24 Stdn.

Die Ähnlichkeit der Spektren der in Paraffinöl bzw. KBr eingebetteten Substanzen 1, 2 und 3 läßt ebenfalls darauf schließen, daß die Alkylaminomethylen-cyclohexanone im kristallinen Zustand in der *trans*-Form vorliegen (Abbild. 1 und 2).

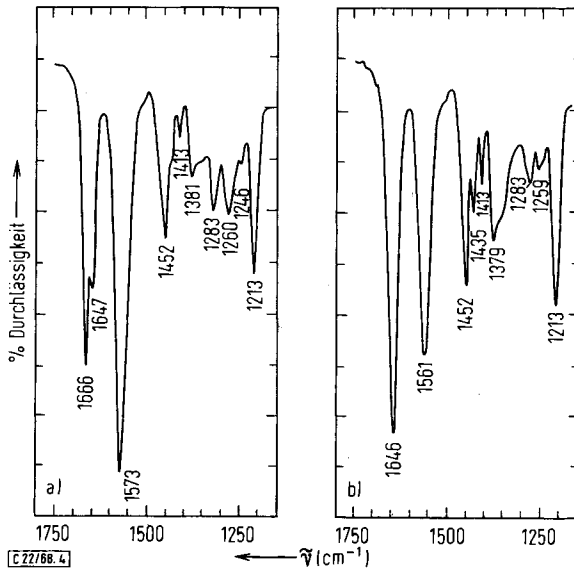
Absorptionsbereich der Doppelbindungsschwingungen

Wie bereits unterstrichen^{5,7,8)}, führt der Bindungsausgleich in Enaminoketonen



zu ausgeprägten Schwingungskopplungen und somit zu nicht-charakteristischen Schwingungsfrequenzen. Aus diesem Grunde und wegen der Ähnlichkeit mit Amiden schien es zweckmäßig, die bei den Amiden gebrauchte Nomenklatur auch für ihre Vinylogen (d. h. Enaminocarbonylverbindungen) zu verwenden. Die Valenzschwingungsbanden des Systems $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{N}(\text{H})$ – auch die mit einem $\delta_{\text{N}-\text{H}}$ -Beitrag – wären demnach als AV-I („Amid-Vinylog-Bande I“), AV-II usw. zu bezeichnen. Diese Nomenklatur ist der früher vorgeschlagenen⁷⁾ vorzuziehen, da sie neben den Enaminoketonen auch andere vinyloge Amide (z. B. Enaminaldehyde) einheitlich betrachten läßt.

Die aus dem Bereich der Einfachbindungen gewonnene Information, daß in unpolaren Lösungsmitteln die *trans*-Enaminoketone der Umwandlung in die *cis*-Form unterliegen, erleichtert die Interpretation der Spektren im Doppelbindungsbereich. So wird z. B. im Falle der 0,02*m* Tetrachloräthylenlösung von **1** das allmähliche Verschwinden der bei 1666/cm auftretenden AV-I-*trans*-Bande zugunsten der AV-I-*cis*-Bande (1646/cm) beobachtet (Abbild. 4). Diese Frequenzverschiebung erfolgt in



Abbild. 4. a) IR-Spektrum einer frisch bereiteten 0,02*m* C_2Cl_4 -Lösung von 1-Butylaminomethylen-cyclohexanon-(2) (**1**); b) dieselbe Lösung nach 24 Stdn.

⁷⁾ J. Dabrowski, Spectrochim. Acta **19**, 475 (1963).

⁸⁾ K. L. Wierzchowski und D. Shugar, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **40**, 793 (1966); C. A. **65**, 8719 (1966).

derselben Richtung und ist von der gleichen Größenordnung wie für die freie und gebundene Carbonylgruppe zu erwarten wäre; dies läßt auf einen großen Anteil der $\nu_{C=O}$ -Koordinate an der resultierenden Schwingung schließen.

Die gleichen Beobachtungen wurden an Dioxanlösungen gemacht, während bei Chloroformlösungen die *trans-cis*-Isomerisierung an den AV-I-*cis*- und -*trans*-Banden nicht verfolgt werden konnte, da sich hier diese beiden Banden teilweise überlagern, was zweifellos auf die infolge von Wasserstoffbrückenbildung der *trans*-Form mit Chloroform eintretenden Erniedrigung der AV-I-*trans*-Frequenz zurückzuführen ist. Allerdings läßt sich nach der Isomerisierung eine Verschiebung des gemeinsamen Maximums um -3 bis -6 /cm nebst seiner Verschärfung feststellen.

Der Ursprung der nächsten Bande („AV-II“) läßt sich auf so einfache Weise nicht aufklären. Sie erscheint in der 0.02m Tetrachloräthylenlösung bei 1573/cm (AV-II-*trans*) und nimmt im Laufe der *trans-cis*-Isomerisierung schnell ab, wobei eine schwächere Bande bei 1561/cm (AV-II-*cis*) anwächst. Auch in Dioxan- und Chloroformlösungen tritt diese Bande nach der *trans-cis*-Umlagerung bei kleineren Frequenzen auf, was ähnlich wie im Falle der AV-I-Banden, als Beweis dafür angesehen werden könnte, daß es sich hier um eine weitere gekoppelte Schwingung des konjugierten Doppelbindungssystems $O=C-C=C-N$ handelt. Andererseits erfahren aber die AV-II-Banden bei *N*-Deuterierung eine deutliche Isotopie-Verschiebung, was offensichtlich auf einen gewissen Beitrag der *N-H*-Deformationsschwingung schließen läßt. Da aber bekanntlich eine merkliche Kopplung der Deformationsschwingungen

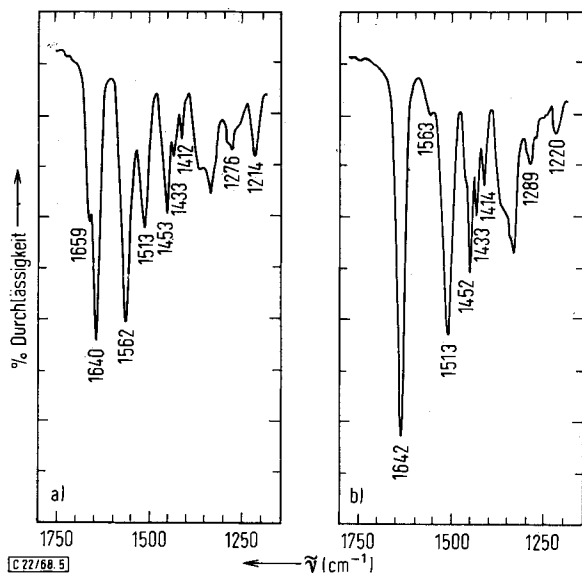


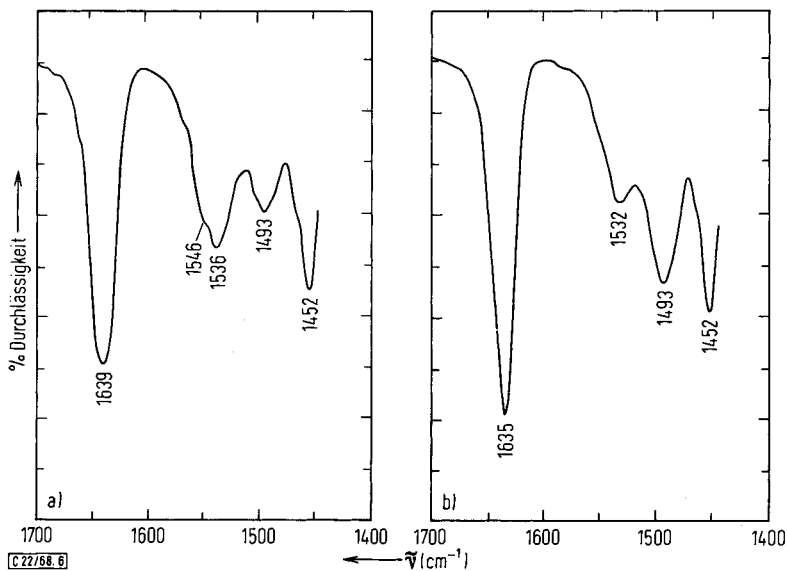
Abbildung 5. IR-Spektren von C_2Cl_4 -Lösungen im Kontakt mit D_2O : a) Frisch bereitete 0.02m Lösung des 1-Butyldeuteroaminomethylen-cyclohexanons-(2) (I-d); b) dieselbe Lösung nach 24 Std.

einer Bindung nur mit der Valenzschwingung einer unmittelbar benachbarten Bindung zustande kommen kann, muß aus den oben erwähnten Tatsachen geschlossen

werden, daß der AV-II-Bande eine kompliziertere Schwingungsform entspricht, an der sowohl die N–H-Knickschwingung als auch eine Gerüstschwingung mit einem Beitrag der C–N-Koordinate des Systems $O=C-C=N$ beteiligt ist. Leider ist es zur Zeit nicht möglich, diese Annahme durch theoretische Berechnungen zu bestätigen.

Die Herstellung und Handhabung der deuterierten Enaminoketone ist wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften und der damit verbundenen Resubstitution des Deuteriums durch Wasserstoff äußerst erschwert. Aus diesem Grunde wurden die Lösungen von amino-deuteriertem **1** und **2** (= **1-d** und **2-d**) im mehrmaligen Kontakt mit überschüssigem schwerem Wasser zubereitet und aufbewahrt. Unter diesen Verhältnissen ist allerdings damit zu rechnen, daß in einer frisch bereiteten Lösung neben der *trans-cis*-Umwandlung auch der H→D-Austausch stattfindet; daher erscheint es zunächst unmöglich, zu entscheiden, welcher dieser beiden Vorgänge für die beobachteten Intensitätsveränderungen im Spektrum verantwortlich ist (Abbild. 5).

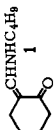
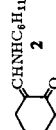
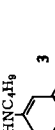
Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, wurden Spektren von verhältnismäßig konzentrierten (0.1 *m*) Chloroformlösungen*) untersucht, die, wie aus dem Befund im Gebiet der NH-Valenzschwingungen hervorgeht (Tabelle), im Gleichgewichtszustand bedeutende Mengen der beiden stereoisomeren Moleküle enthalten. Solche Lösungen der deuterierten Substanzen **1** (Abbild. 6) und **2** (Tabelle) absorbieren bei 1546–1549 (Schulter), 1529–1536 und 1488–1493/cm. Die Schulter verschwindet im Laufe einer Stunde vollkommen, während die Intensität der zweiten Bande etwas



Abbild. 6. IR-Spektren von $CHCl_3$ -Lösungen im Kontakt mit D_2O : a) Frisch bereitete 0.1 *m* Lösung des 1-Butyldeuteroaminomethylen-cyclohexanons-(2) (**1-d**); b) dieselbe Lösung nach 24 Stdn.

*) Die Löslichkeit in C_2Cl_4 war nicht ausreichend. — Es muß berücksichtigt werden, daß die diskutierten AV-II-Banden in Chloroformlösungen im Vergleich mit anderen Lösungsmitteln zu niederen Wellenzahlen verschoben sind.

Tab. 1a). Die wichtigsten Absorptionsbanden der Enaminoketone im Bereich 1700–1200/cm (+ bzw. - : Zu- bzw. Abnahme der Intensität im Lauf der Zeit)

| Substanz | Lösungs- oder Dispergiermittel | Mol/l | Absorptionsbanden | | | | | |
|--|--|-------|----------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|-------|
| | | | AV-I <i>trans</i> | AV-I <i>cis</i> | AV-II <i>trans</i> | AV-II <i>cis</i> | AV-III <i>cis</i> | b) |
|  1 | C ₂ Cl ₄ | 0.008 | 1667- | 1646+ | 1569- | 1557 | 1457 ^c + | d) |
| | Dioxan | 0.02 | 1660- | 1641+ | 1568- | 1559 | e) | d) |
| | Dioxan | 0.008 | 1660- | 1646+ | 1563 ^f | 1563 ^f | e) | d) |
| | CHCl ₃ | 0.2 | 1643 ^f | 1640+ | 1542 ^f | 1539 ^f | 1453 ^c | 1258 |
| | CHCl ₃ | 0.03 | 1647 ^f | 1642+ | 1541 ^f | 1540 ^f | 1454 ^c | d) |
| 1-d | CHCl ₃ (+D ₂ O) | 0.1 | 1639 ^f | 1635+ | 1536- | 1493+ | 1452 | 1277 |
| | Paraffinöl | | 1641 | | 1505 ^g | | 1282 | 1259 |
|  2 | C ₂ Cl ₄ | 0.006 | 1661- | 1633+ | 1560- | 1548 | 1450 ^c + | 1270 |
| | CHCl ₃ | 0.1 | 1644 ^f | 1638+ | 1547 ^f | 1543 ^f | 1300 | 1260 |
| | KBr | | 1651 | | 1516 ^g | | 1280 | 1264 |
| | C ₂ Cl ₄ (+D ₂ O) | 0.006 | 1663- | 1634+ | 1544 ^h Sch | 1502+ | 1451 ^e + | 1296+ |
|  3 | fluoriertes Paraffinöl | 0.1 | 1639 ^f | 1630+ | 1529 | 1488+ | 1456 ^e + | 1299 |
| | CHCl ₃ | 0.1 | 1609 Sch | | b) | | | |
| | CHCl ₃ | 0.02 | 1612 Sch | | | | | |
| | Dioxan | 0.02 | 1630 | | | | | |
| | Dioxan | 0.006 | 1628 | | | | | |

a) Die in der Tabelle nicht angegebenen Banden zeigen die Abbildungen.

b) Über die Zuordnung dieser Bande siehe Diskussion im Text.

c) Überlagerung mit den δC-H-Banden.

d) Nicht gemessen.

e) Absorption des Lösungsmittels.

f) Überlagerung der Banden der *cis*- und *trans*-Form.

g) Entspricht möglicherweise der AV-III-*trans*-Absorption.

h) Überlagerung mit den Banden der NH-haltigen Moleküle.

„Sch.“ = Schulter.

abnimmt und die dritte Bande wächst. Da keine weiteren Veränderungen beobachtet werden und demnach, angesichts des großen D_2O -Überschusses, der $H \rightarrow D$ -Austausch als beendet zu betrachten ist, kann daraus leicht geschlossen werden, daß die im Laufe dieses Vorganges völlig verschwindende Absorption bei 1546–1549/cm den NH-haltigen Molekülen zuzuschreiben ist, während die Banden bei 1529–1536 und 1488–1493/cm der deuterierten Substanz entsprechen. Welchen Isomeren diese zwei letzteren Banden zuzuordnen sind, läßt sich nunmehr eindeutig aus den bereits erwähnten Intensitätsveränderungen während des Isomerisierungsprozesses feststellen: die erste (d. h. die abnehmende) Bande bei 1529 entspricht offensichtlich der Absorption der deuterierten *trans*-Form und die zweite bei 1488 (d. h. die anwachsende) – der deuterierten *cis*-Form.

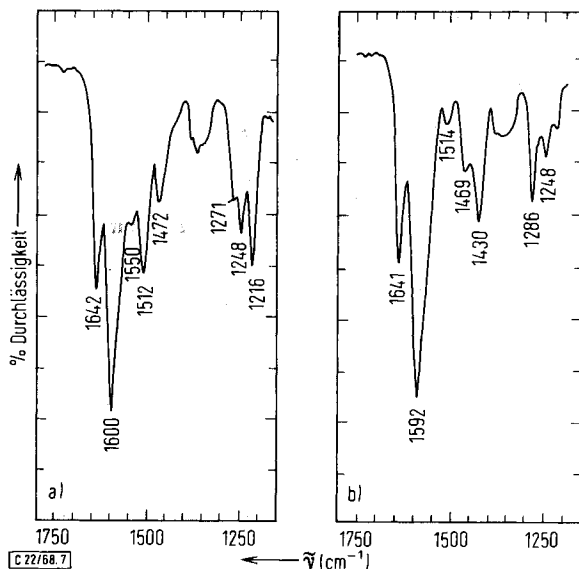
Aus einem Vergleich mit den nichtdeuterierten Substanzen ist ersichtlich, daß die Isotopie-Verschiebung der AV-II-Bande der *trans*-Form –10 bis –15/cm und die der *cis*-Form –45 bis –55/cm beträgt. Wie bereits auf S. 2369 erwähnt, zeugen diese Frequenzunterschiede zweifellos von einer Beteiligung der NH-Gruppe an den entsprechenden Schwingungen, wenn auch das Ausmaß des Beitrages auf Grund der gefundenen Werte nicht beurteilt werden kann, da die Einführung des Deuteriums in die Aminogruppe eine Änderung des Schwingungskopplungsgrades und somit der der AV-II-Bande entsprechenden Schwingungsform zur Folge haben kann.

Die Spektren der Substanz 3, die eine starre *trans*-Konfiguration und *s-trans*-Konformation besitzt, unterscheiden sich wesentlich von denen der Verbindungen 1 und 2. Im kristallinen Zustand treten drei Banden bei 1537, 1561 und 1596/cm auf (Abbild. 1), die im geschmolzenen Präparat nur eine geringe Verschiebung erfahren (1543, 1559 und 1577/cm). Die Werte 1596 und 1577/cm für die AV-I-*trans-s-trans*-Bande und ihre starke Verschiebung in Dioxan- und Tetrachloräthylenlösungen (bis zu 1630 und 1642/cm; siehe Tabelle und Abbild. 7a) weisen auf eine besonders starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung hin, was übrigens eindeutig auf Grund des hohen Assoziationsgrades⁹⁾ und des IR-Spektrums im 3000–3500/cm-Bereich (Abbild. 3a) festgestellt werden konnte. Chloroform bildet ebenfalls starke Wasserstoffbrückenbindungen mit der Carbonylgruppe, so daß die diskutierte Absorption als eine Schulter bei 1609–1612/cm auftritt. Charakteristisch und wichtig für die Interpretation der Spektren der in einer nächsten Arbeit zu beschreibenden kettenförmigen Ketone ist, daß in Dioxan- und Tetrachloräthylenlösungen diese Bande um –22 bis –25/cm gegenüber der AV-I-*trans-s-cis*-Bande der Verbindungen 1 und 2 verschoben ist.

Die anderen zwei Banden der festen Substanz 3 unterliegen in der C_2Cl_4 -Lösung einer bedeutenden Verschiebung, wobei es, der Intensität nach zu urteilen, scheint, daß die 1561/cm-Bande nach 1512/cm und die bei 1537/cm auftretende nach 1600/cm verschoben ist. Ob diese Zusammenhänge richtig sind, läßt sich natürlich mit Sicherheit nicht feststellen, entscheidend ist jedoch, daß auch bei entgegengesetzter Zuordnung eine der Banden beim Auflösen der Substanz nach höheren, die andere aber nach kleineren Frequenzen verschoben wird, und zwar desto mehr, je größer die Verdünnung ist. Demnach entspricht der höherfrequenten AV-II-*trans-s-trans*-Bande

⁹⁾ J. Dabrowski und K. Kamienska, Bull. Acad. Polon. Sci., Série sci. chim. VIII, 461 (1960).

hauptsächlich eine Valenzschwingung des $O=C-C=C-N$ -Systems, während der anderen Bande eine Schwingung zugrunde liegt, an der die $N-H$ -Deformationskoordinate bedeutend stärker beteiligt ist. Der letzteren Schwingung entspricht wahrscheinlich auch die schwache Bande bei $1550/cm$, die den assoziierten Molekülen zuzuschreiben ist. Deuterierung bestätigt diese Zuordnungen vollkommen: die erste Bande wird nur um -8 (bis zu $1592/cm$) und die zweite um $-82/cm$ (bis zu $1430/cm$) verschoben (Abbild. 7). Aus dem Gesagten folgt, daß die letztere Absorption der



Abbild. 7. a) IR-Spektrum einer $0.004m$ C_2Cl_4 -Lösung von 3-Butylamino-5,5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (3); b) entsprechende Lösung von N -deutertem 3 im Kontakt mit D_2O

Amid-II-Bande näher verwandt ist als die AV-II-*trans-s-trans*-Bande; da sie aber bei keiner anderen bisher von uns untersuchten Enaminocarbonylverbindung gefunden wurde, soll sie vorläufig nicht in die hier vorgeschlagene AV-Nomenklatur einbezogen werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind für die Zuordnung weiterer AV-Banden wenig geeignet, weil diese in einem Spektralbereich erscheinen, in dem gleichzeitig $C-H$ -Bindungen absorbieren. So kann lediglich angenommen werden, daß die in der nächsten Arbeit¹⁰⁾ genauer zu beschreibende AV-III-*cis*-Bande, die wiederum hauptsächlich den Valenzschwingungen des $O=C-C=C-N$ -Systems entspricht, in den Spektren der C_2Cl_4 -Lösungen von 1 und 2 bei $1450-1457/cm$ auftritt, da ihre Intensität sich im Laufe der *trans-cis*-Umlagerung vergrößert. Auch im Bereich um $1250-1290/cm$, in dem eine der darin liegenden Banden zweifellos einer weiteren Valenzschwingung des Enaminocarbonylsystems entspricht, machen sich Intensitätsveränderungen bemerkbar, die jedoch zur Zeit kaum nach einem einheitlichen Schema interpretiert werden können.

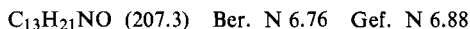
¹⁰⁾ J. Dabrowski und U. Dabrowska, Chem. Ber., in Vorbereitung.

Beschreibung der Versuche

Substanzen

1-Butylaminomethylen-cyclohexanon-(2) (1) und 3-Butylamino-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (3) wurden bereits früher erhalten⁹⁾.

1-Cyclohexylaminomethylen-cyclohexanon-(2) (2): Die Lösung von 2.6 g (0.02 Mol) *1-Hydroxymethylen-cyclohexanon-(2)* und 6.0 g (0.06 Mol) *Butylamin* in 30 ccm Dioxan wurde 2 Tage bei Raumtemp. stengelassen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann abgedampft. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert und dann sublimiert. Sdp._{0,7} 134°. Farblose Kristalle vom Schmp. 78–80°. Ausb. 1.8 g (43%).



Lösungsmittel waren von analytischem Reinheitsgrad und wurden sorgfältig gereinigt und getrocknet. Für einen Teil der Messungen, die oben besprochen worden sind, wurden die Lösungsmittel mit schwerem Wasser gesättigt.

Messungen wurden mit einem Hilger H-800 Doppelstrahlgerät mit Natriumchlorid-Prisma durchgeführt. Die Spektren wurden möglichst sofort nach Zubereitung der Lösungen aufgenommen; gewöhnlich vergingen bis zum Beginn der Registrierung ungefähr 2 Minuten.

[22/68]