

IR-Spektren und Struktur von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, XXI¹⁾

Thione aus der Reaktion von Alkylaminocrotonestern mit Phosphorpentasulfid

Urszula Dąbrowska* und Janusz Dąbrowski

Institut für Organische Chemie, Polnische Akademie der Wissenschaften,
Kasprzaka 44, Warszawa *)

Eingegangen am 3. Juli 1975

Bei der Einwirkung von P_4S_{10} auf Alkylaminocrotonester 1 entstehen Thiaphosphetane 2, die sich spontan in Oxaphosphetane 3 umlagern. Die ersteren enthalten das Enaminocarbonyl-, die letzteren das Enaminothion-System. Die Kopplungen der Gerüstvalenz- und der NH-Deformationsschwingungen in den beiden Reihen wurden diskutiert. Die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ist in der Thionreihe stärker als in der Carbonylreihe.

I.R. Spectra and Structure of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds, XXI¹⁾ Thiones from Reactions of Alkylaminocrotonates with Phosphorus Pentasulfide

Alkylaminocrotonates 1 react with P_4S_{10} to yield thiaphosphetanes 2 which rearrange spontaneously to oxaphosphetanes 3; the former are enamino-carbonyl derivatives while the latter contain an enamino-thione system. Couplings between the valence and NH-bending vibrations in both series are discussed. The intramolecular hydrogen bonding has been shown to be considerably stronger in the thiones than in the carbonyl compounds.

In zwei früheren Arbeiten dieser Serie verglichen wir eine Reihe von Enaminoketonen mit ihren Thioanalogen. Der Ersatz von $C=O$ durch $C=S$ hatte eine wesentliche Änderung der Schwingungsfrequenzen zur Folge, wodurch zusätzliche Argumente für die IR-Bandenzuordnung erhalten wurden^{1a)}. Insbesondere erwies sich, daß für Thione die Kopplung der δNH -Schwingung mit den Gerüstvalenzschwingungen schwächer ist als in den Ketonen.

Andererseits bezweckten unsere Untersuchungen den Vergleich der Carbonyl- und Thiongruppe in ihrer Fähigkeit zur Bildung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Verglichen mit der Carbonylgruppe bildet die Thiocarbonylgruppe bedeutend stärkere intramolekulare und merklich schwächere intermolekulare Wasserstoffbrücken²⁾.

*) Neue Adresse: Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie, Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1.

¹⁾ XX. Mitteil.: J. Dąbrowski und M. Tencer, Bull. Chem. Soc. Japan, im Druck.

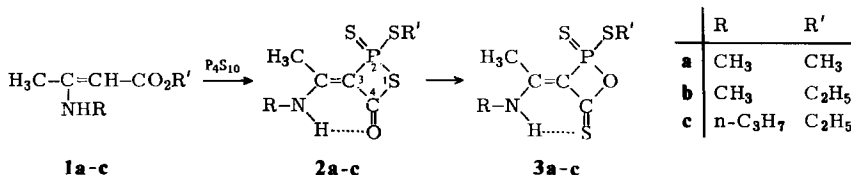
^{1a)} U. Dąbrowska und J. Dąbrowski, Bull. Chem. Soc. Japan 48, 1014 (1975).

²⁾ U. Dąbrowska und J. Dąbrowski, Adv. Mol. Relaxation Processes 5, 81 (1973).

Mit dem Ziel, diese Untersuchungen auf andere konjugierte Carbonylverbindungen auszudehnen, versuchten wir, die Alkylaminocrotonester **1a–c** durch Einwirkung von P_4S_{10} in ihre Thioanalogen zu überführen. Hierbei entstanden zwei isomere Produkte, von denen jedoch keines der erwarteten Struktur entsprach. Neben dem Ersatz eines Sauerstoffatoms durch Schwefel war noch ein Wasserstoffatom gegen eine PS_2 -Gruppe ausgetauscht worden. Nach den IR- und NMR-Spektren der Isomeren war weiterhin eine Enaminocarbonyl- bzw. Enaminothion-Struktur vorhanden.

Ergebnisse

Aus den Crotonsäureestern **1** entstehen mit P_4S_{10} nach kürzeren Reaktionszeiten (20–30 min) die Isomeren **2**, die beim Kochen in Benzol oder beim Chromatographieren auf SiO_2 in die stabileren Isomeren **3** übergehen.



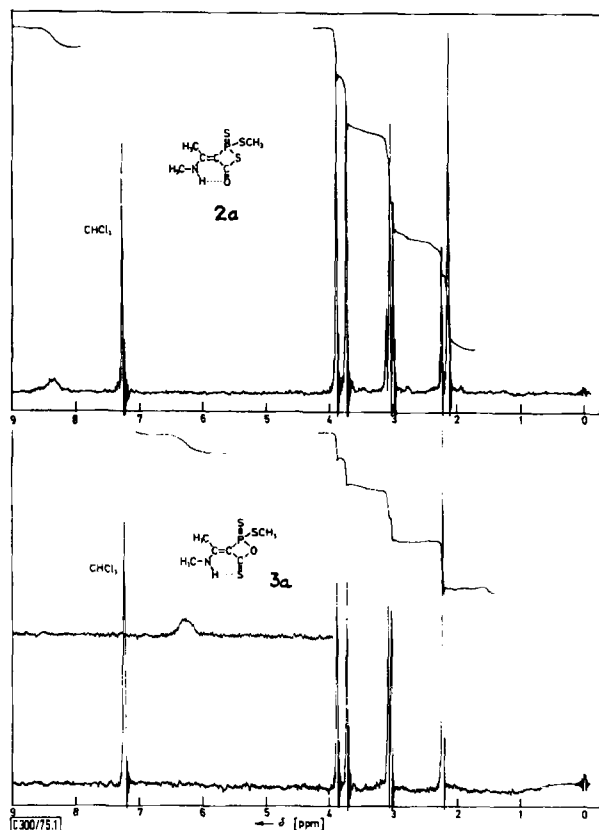
Massenspektren

Die Molekülpeaks der Reaktionsprodukte zeigen einen Massenzuwachs um ein Phosphor- und drei Schwefelatome bei Subtraktion der Massen eines O-Atoms und eines H-Atoms an. Bei **3b** z. B. ergibt die Abspaltung von HS^- aus dem Molekül-Ion ($m/e = 253$) einen Peak bei $m/e = 220$. Weitere Bruchstücke bestätigen die Enaminstruktur: $CH_3(CH_3NH)C=C=C=S^+ \quad m/e = 113$; $CH_3N=C(CH_3)C^+=C=S \quad 112$; $CH_3N=C-(CH_3)C\equiv C^+ \quad 80$; $CH_3N^+\equiv CCH_3 \quad 56$. Analog ist das Massenspektrum von **3a**. Die Spektren der Isomeren **2** enthalten die gleichen Signale wie die der Isomeren **3**, was offenbar auf eine Umwandlung von **2** in **3** während der Verdampfung im Massenspektrometer zurückzuführen ist.

Somit ergeben sich aus den Massenspektren monomere Strukturen. Wegen der bekannten Tendenz der PS_2 -Gruppe zur Bildung dimerer Strukturen könnte dieses Resultat jedoch auch durch Dissoziation der Dimeren im Hochvakuum des Massenspektrometers zustandekommen. Deshalb wurde die Mol.-Masse von **3b** zusätzlich osmotrisch bestimmt, wobei die monomere Struktur bestätigt wurde.

NMR-Spektren

In den Spektren von **2a** und **3a** (Abb. 1) entsprechen die Signale bei $\delta = 2.14$ und 3.01 ppm für **2a** und 2.25 und 3.06 ppm für **3a** jeweils der $CH_3C=$ und der CH_3N -Gruppe. Die dritte Methylgruppe gibt für beide Verbindungen ein Dublett bei 3.81 ppm mit der Aufspaltung von 16 Hz, die für eine $^3J_{PH}$ -Konstante typisch ist. Dies läßt auf das Vorhandensein einer $PSCH_3$ -Gruppierung schließen. Das Fehlen des Signals des einzigen olefinischen Protons des Ausgangsesters läßt vermuten, daß in **2, 3** eine Bindung zum fünfwertigen Phosphor entstand, $C=C-P(S)SCH_3$.

Abb. 1. NMR-Spektren von **2a** und **3a** in CDCl_3

Den einzigen größeren Unterschied in den Spektren von **2a** und **3a** zeigen die NH-Signale bei $\delta = 8.35$ bzw. 11.28 ppm (unabhängig von der Konzentration). Entsprechendes gilt für die Signale von **2b, c** und **3b, c** (Tab. 1).

Tab. 1. NMR-Daten (δ in ppm, CDCl_3) von (Aminoäthyliden)thiaphosphetanonthionen **2** und -oxaphosphetandithionen **3**

	$\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$	CH_3N	CH_2N	CH_3S	CH_2S	NH
2a	2.14	3.01		3.81		8.35
3a	2.25	3.06		3.81		11.28
2b	2.15	3.02			4.17	8.32
3b	2.31	3.13			4.24	11.42
2c	2.18		3.33		4.22	8.48
3c	2.23		3.34		4.24	11.54

Mit Hilfe der NMR-Spektren gelang es, die Reinheit der Isomeren zu bewerten. In den Spektren von **3** treten keine zusätzlichen Resonanzen auf, dagegen deutet das gleich-

zeitige Auftreten der Signale von **3** in den Spektren von **2** auf die leichte Isomerisierbarkeit der letzteren Isomeren.

IR-Spektren

Im Doppelbindungsbereich tritt bei den Isomeren **2** eine „ $\nu_{C=O}$ “-Bande³⁾ bei 1675 bis 1680 und eine „ $\nu_{C=C}$ “-Bande³⁾ bei 1607–1612 cm^{-1} auf. Die erstere ist im Vergleich zu den Ausgangsestern um etwa 25 cm^{-1} erhöht – eine Erscheinung, die meistens durch einen elektronegativen Substituenten oder durch Ringspannung verursacht wird. Für die Isomeren **3** ist in diesem Bereich nur die „ $\nu_{C=C}$ “-Bande bei 1600–1617 cm^{-1} auffindbar.

Unterhalb von 1500 cm^{-1} enthalten die Spektren der Isomeren **2** und **3** zwei Banden (bei 1485–1495 und 1257–1298 cm^{-1}), die den Valenzschwingungen des *cis*-Enaminocarbonyl- und -Enaminothion-Gerüsts entsprechen^{1a, 4)}. Weiter werden bis 800 cm^{-1} keine wesentlichen Unterschiede festgestellt, was auf nahe Verwandtschaft der Strukturen von **2** und **3** schließen läßt. Unterhalb 800 cm^{-1} ist der Spektrenverlauf jedoch merklich unterschiedlich.

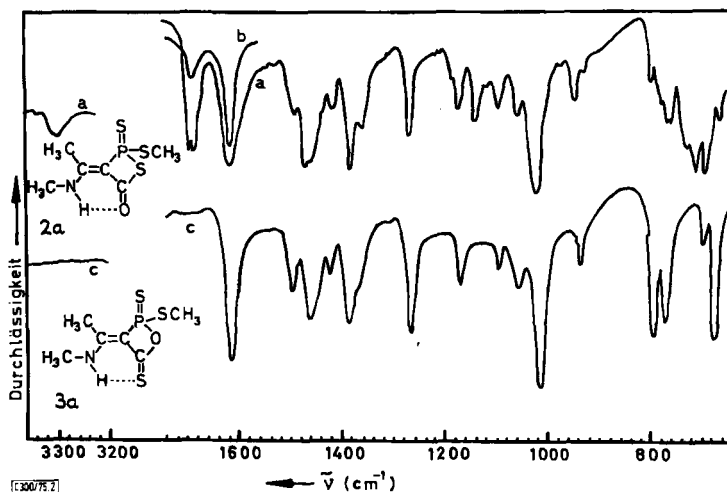


Abb. 2. IR-Spektren von **2a** in Paraffinöl (a) bzw. in C_2Cl_4 (b) sowie IR-Spektrum von **3a** in Paraffinöl (c)

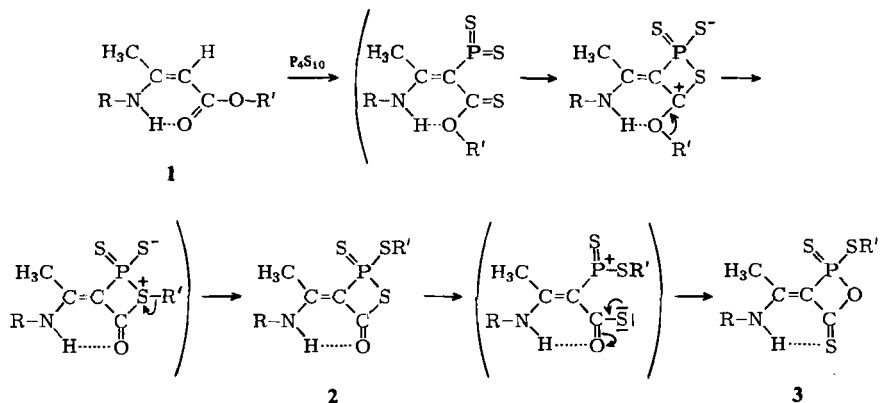
Diskussion

Das Entstehen der 1,2-Thiaphosphetane **2** ist auf folgendem Wege denkbar: Bei Einwirkung von P_4S_{10} auf die Aminocrotonester **1** wird zunächst der Carbonylsauerstoff durch Schwefel ersetzt. Danach erfolgt ein elektrophiler Angriff von $-\text{PS}_2$ auf das durch erhöhte Elektronendichte ausgezeichnete α -Kohlenstoffatom und weiterhin die Umla-

³⁾ Wegen starker Schwingungskopplungen, die hier für die Enaminocarbonyl- und Enaminothionsysteme charakteristisch sind, wird in der weiteren Diskussion auf diese vereinfachten Gruppenfrequenzbezeichnungen verzichtet (siehe Seite 1783).

⁴⁾ J. Dąbrowski, J. Mol. Struct. 3, 227 (1969); J. Dąbrowski und J. Terpiński, Roczniki Chem. (Ann. Soc. Chim. Polonorum) 43, 555 (1969), 43, 1677 (1969).

gerung in das kinetisch verhältnismäßig stabile Produkt **2**. Die Umwandlung von **2** in das thermodynamisch stabile Produkt **3** wäre wie angegeben vorstellbar.



Die Isomeren **3** enthalten somit das interessierende Enaminothion- und die Isomeren **2** das Enaminocarbonyl-System.

Um den Charakter der den IR-Banden zugrundeliegenden Schwingungen zu klären, haben wir die Isotopenverschiebung (H/D) dieser Banden am Beispiel von **2b** und **3b** untersucht. Im Falle von **2b** war nach Deuterierung nur die „ $\nu_{C=C}$ “-Bande zu kleineren Wellenzahlen verschoben (von 1609 zu 1553 cm^{-1} , 0,025 M C_2Cl_4 -Lösung). Diese Verschiebung ist von derselben Größenordnung wie die früher für Enaminoketone^{4,5)} und -aldehyde⁴⁾ beobachteten und zeugt von einer beträchtlichen Kopplung der $C=C$ -Valenz- und NH -Deformationsschwingungen. Dementsprechend bezeichnen wir diese Absorption als „Amid-Vinylog-Bande II“ (AV-II)^{1a,4,5)}, obwohl es sich bei den Verbindungen der 2-Serie nicht um vinyloge Amide, sondern um vinyloge Urethane handelt, wobei jedoch das ausschlaggebende Fragment $O=C-C=C-NH$ für die beiden Verbindungsklassen gemeinsam ist. Gómez Sanchez, Valle und Bellanato⁶⁾ fanden für die entsprechende Bande des Ausgangsesters eine H/D-Isotopenverschiebung von 1611 zu 1561 cm^{-1} und haben sie ebenfalls als charakteristisch für eine gemischte Schwingung der $C=C-N-H$ -Gruppierung angesehen. Demgegenüber kann dieselbe $\nu_{C=C} + \delta_{N-H}$ -Zuordnung, die Gómez Sanchez und Mitarbb.⁶⁾ für eine weitere Gerüstschwingungsbande bei 1506 cm^{-1} (in CCl_4) vorgeschlagen haben, im Falle von **2b** nicht zutreffen, da der Anteil der NH -Deformation, gemessen an der sehr geringen Isotopenverschiebung der entsprechenden Bande dieser Verbindung (1489 cm^{-1} in C_2Cl_4) offensichtlich sehr klein ist ($\nu_H/\nu_D = 1489/1487$). Aus diesem Grunde und in Anlehnung an die früher beobachtete sehr geringe Abhängigkeit der Lage dieser Bande von der Deuterierung der Enaminocarbonyl-Verbindungen^{1a,4,5)} schreiben wir sie einer gekoppelten

⁵⁾ J. Dqbrowski und U. Dqbrowska, Chem. Ber. 101, 3392 (1968).

⁶⁾ A. Gómez Sanchez, A. M. Valle und J. Bellanato, J. Chem. Soc. B 1971, 2330.

Valenzschwingung des $O=C-C=C-N$ -Gerüsts zu und bezeichnen sie als AV-III-Bande. Die anderen Gerüstschwingungsbanden sind AV-I (bei 1680 cm^{-1} in C_2Cl_4), die einem entscheidenden Anteil der $C=O$ -Valenzschwingung entspricht, und AV-IV (bei 1250 cm^{-1} in C_2Cl_4), die einer Schwingung mit Hauptbeteiligung der Einfachbindungen des Gerüsts zugeordnet werden kann^{1a,4)}.

Über die AV-II, -III und -IV-Banden des Isomeren **3b** läßt sich dasselbe wie für **2b** sagen (Tab. 2). Die AV-I-Bande, der im Falle der Thione **3** eine Schwingung mit dominierendem Beitrag der $C=S$ -Koordinate zugrunde liegt, konnte in dem erwarteten Bereich um $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ nicht gefunden werden. Offenbar ist die bekanntlich schwache Thionabsorption von einer anderen Bande überlagert. Diese Bande ist auch im Falle anderer Enaminothion-Derivate schwach und deshalb schwer auffindbar^{1a)}. Eine getrennte δ_{NH} -Schwingung der Isomeren **3** wurde – im Gegensatz zu den Enaminothionen^{1a)} – nicht gefunden. Ob dieser Unterschied auf Überlagerung der Banden zurückzuführen ist oder aber von unterschiedlicher Schwingungskopplung herrührt, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Die intramolekularen Wasserstoffbrücken im Enaminocarbonyl- (**2**) und Enaminothion-System (**3**) können aufgrund der NH -Valenz- und Deformationsschwingungsbanden in den Infrarotspektren und des Aminoprotonsignals in den Kernresonanzspektren verglichen werden.

Wie im Falle der Enaminothione²⁾ ist die Valenzschwingungsbande ν_{NH} der Isomeren **3** unauffindbar, was zweifelsohne auf einer extremen Verbreiterung beruht und bekanntlich oft eine Begleiterscheinung bei der Bildung starker intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen ist. Die Isomeren **2** bilden mäßig starke Wasserstoffbrücken, wie aus der konzentrationsunabhängigen ν_{NH} -Frequenz von ca. 3300 cm^{-1} ersichtlich ist.

Die NMR-Daten stehen mit diesem Befund völlig im Einklang, indem das Signal des NH -Protons der Isomeren **3** um ca. 3 ppm gegenüber dem entsprechenden Signal der Isomeren **2** paramagnetisch verschoben ist. Auch dies wurde bereits für die Enaminoketon/Enaminothion-Paare festgestellt²⁾, wobei die größere Beständigkeit des Enaminothion-Chelats, für das die paramagnetische Verschiebung 3.5 ppm betrug, auf unabhängigem Wege bewiesen werden konnte. Die von uns hier und in der früheren Arbeit gefundenen Resultate sowie die von Kurkovskaya, Shapetko, Kvitko und Koshelev⁷⁾ gefundenen starken Wasserstoffbrücken in heterocyclischen Enaminothionen und -selenonen sprechen dafür, daß die von Dudek und Dudek⁸⁾ angegebene schwächere Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit der $C=S$ -Gruppe in vinylogenen Thioharnstoffen eine Ausnahme bildet.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des PAN-3-Strukturforschungsprogramms der Polnischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

⁷⁾ L. N. Kurkovskaya, N. N. Shapetko, J. Y. Kvitko und Y. N. Koshelev, Zh. Org. Khim. **8**, 215B (1972).

⁸⁾ E. P. Dudek und G. Dudek, J. Org. Chem. **32**, 822 (1967).

Tab. 2. IR-Daten von (Aminoäthyliden)thiophosphatanthionen (2) und -oxaphosphetandithionen (3) (cm^{-1})

Verb.	R	R'	Lösungsmittel	NH	AV-I	AV-II	AV-III	AV-IV				
2a	Me	Me	Paraffinöl	3300	1692 ^{a)} 1681 ^{a)}	1612	1489	1265	1135	1016	b)	707 688
3a	Me	Me	C ₂ Cl ₄ Paraffinöl	3300 ^{e)} b)	1680 b)	1609 1617	1489 1495	1250 1264	d) b)	1031 1012	d)	792 770 680
2b	Me	Et	Paraffinöl	3300	1675	1608	1490	1257	1139	1022	b)	720
2b			C ₂ Cl ₄	3310 ^{e)}	1680	1609	1489	1250	e)	e)	e)	e)
[D ₁]-2b			C ₂ Cl ₄	b)	1680	1553	1487	1250 1220	e) d)	e)	e)	e)
2b			CHCl ₃	3320 ^{e)}	1677	1608	1490	d)	e)	e)	e)	e)
[D ₁]-2b			CHCl ₃	b)	1677	1551	1488	d)	e)	e)	e)	e)
3b	Me	Et	Paraffinöl	b)	b)	1615	1490	1260	b)	1020	755	675
[D ₁]-3b			Paraffinöl	b)	b)	1576	1490	1265	b)	1020	801 770	675
3b			C ₂ Cl ₄	b)	b)	1608	1487	1244	d)	1024	d)	d)
[D ₁]-3b			C ₂ Cl ₄	b)	b)	1556	1477	1254 1216	d) d)	1024	d)	d)
3b			CHCl ₃	b)	b)	1611	1490	d)	d)	1021	d)	d)
			CH ₃ CN	b)	b)	1615	1500	1263	b)	1020	770	703
			(CH ₃) ₂ SO	b)	b)	1610	1495	1263	b)	d)		
2c	Pr	Et	Paraffinöl	3300	1678	1607	1485	1298	1142	1013	b)	720
3c	Pr	Et	Paraffinöl	b)	b)	1600	1485	1262	b)	1021	785	677

a) Die Aufspaltung verschwindet in Lösung in C₂Cl₄.

b) Eine entsprechende Bande tritt nicht auf.

c) Unveränderlich im Konzentrationsbereich 0.1 – 0.01 M.

d) Absorption des Lösungsmittels.

e) Nicht gemessen.

Experimenteller Teil

Massenspektren: LKB-9000 A-Spektrometer. — Osmometrische Mol.-Massebestimmungen: Hewlett Packard 302 B-Gerät. — IR-Spektren: UR-20 Zeiss- und 4240 Beckman-Spektrometer. — NMR-Spektren: Jeol-JMN-4H-100-Instrument.

Darstellung der Thiaphosphetane 2 und Oxaphosphetane 3: 35 mmol **1** und 60 mmol P_4S_{10} in 300 ml wasserfreiem Benzol werden 20–60 min unter einem wasser- und sauerstofffreien Stickstoffstrom bei 60°C gerührt. Die Benzollösung wird eingengt. Beim Chromatographieren auf Kieselgel GF₂₅₄, Laufmittel Benzol, entstehen die Verbindungen **3** (gelbe Kristalle). Beim Chromatographieren auf Zellulose und Umkristallisieren aus Benzol/Hexan erhält man die Verbindungen **2** (gelbe Kristalle).

3-[1-(Methylamino)äthyliden]-2-methylthio-2-thioxo-1,2λ⁵-thiaphosphetan-4-on (**2a**): Ausb. 0.3 g (4%).

$C_6H_{10}NOPS_3$ (239.3) Ber. C 30.11 H 4.21 N 5.85
Gef. C 30.50 H 4.49 N 5.95 Mol.-Masse 239 (MS)

3-[1-(Methylamino)äthyliden]-2-methylthio-1,2λ⁵-oxaphosphetan-2,4-dithion (**3a**): Schmp. 140 bis 141°C. Ausb. 0.3 g (4%).

$C_6H_{10}NOPS_3$ (239.3) Ber. C 30.11 H 4.21 N 5.85
Gef. C 29.98 H 4.15 N 5.54 Mol.-Masse 239 (MS)

2-Äthylthio-3-[1-(methylamino)äthyliden]-2-thioxo-1,2λ⁵-thiaphosphetan-4-on (**2b**): Ausb. 0.3 g (3%). $C_7H_{12}NOPS_3$ (253.3) Ber. C 33.19 H 4.77 N 5.53 Gef. C 32.98 H 4.98 N 5.87

2-Äthylthio-3-[1-(methylamino)äthyliden]-1,2λ⁵-oxaphosphetan-2,4-dithion (**3b**): Schmp. 153 bis 154°C. Ausb. 0.3 g (3%). — MS: m/e = 253 (100%, M^+); 220 (30); 208; 192; 160; 145; 113 (95); 112 (90); 98; 83; 80 (80); 71; 63; 56 (100); 42.

$C_7H_{12}NOPS_3$ (253.3) Ber. C 33.19 H 4.77 N 5.53 P 12.23 S 37.97
Gef. C 33.13 H 4.48 N 5.26 P 12.91 S 38.26
Mol.-Masse 259 (osmometr. in Benzol)

2-Äthylthio-3-[1-(propylamino)äthyliden]-2-thioxo-1,2λ⁵-thiaphosphetan-4-on (**2c**): Ausb. 0.1 g (1%).

$C_9H_{16}NOPS_3$ (281.4) Ber. C 38.42 H 5.73 N 4.98
Gef. C 38.79 H 5.60 N 4.92 Mol.-Masse 281 (MS)

2-Äthylthio-3-[1-(propylamino)äthyliden]-1,2λ⁵-oxaphosphetan-2,4-dithion (**3c**): Zers.-P. 110 bis 113°C. Ausb. 0.1 g (1%).

$C_9H_{16}NOPS_3$ (281.4) Ber. C 38.42 H 5.73 N 4.98
Gef. C 38.60 H 5.95 N 4.80 Mol.-Masse 281 (MS)

[300/75]