

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DEL RE, G. (1958). *J. Chem. Soc.* pp. 4031–4040.
- DOMENICANO, A., SPAGNA, R. & VACIAGO, A. (1969). *Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* **47**, 331–336.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- LOPEZ-CASTRO, A. & TRUTER, M. R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 465–471.
- MCRORIE, R. A., SUTHERLAND, G. L., LEWIS, M. S., BARTON, A. D., GLAZENER, M. R. & SHIVE, W. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 115–118.
- MAZELIS, M., LEVIN, B. & MALLINSON, N. (1965). *Biochim. Biophys. Acta*, **105**, 106–114.
- PAVEL, N. V., QUAGLIATA, C. & SCARCELLI, N. (1976). *Z. Kristallogr.* **144**, 64–75.
- RAMIREZ, F., FINNAN, J. L. & CARLSON, M. (1973). *J. Org. Chem.* **38**, 2597–2600.
- SCHLENK, F. (1965). *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, Vol. 23, edited by L. ZEICHMEISTER, pp. 61–112. New York: Springer.
- SHAPIRO, S. K. (1955). *Biochim. Biophys. Acta*, **18**, 134–135.
- SHAPIRO, S. K. & SCHLENK, F. (1965). *Transmethylation and Methionine Biosynthesis*. Chicago Univ. Press.
- STENKAMP, R. E. & JENSEN, L. H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 857–861.
- TOENNIES, G. & KOLB, J. J. (1945). *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 849–851.
- TORII, K. & IITAKA, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2799–2807.
- VINCI, G. G. (1959). *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.* **35**, 1672–1675.
- ZUCCARO, D. E. & MCCULLOUGH, J. D. (1959). *Z. Kristallogr.* **112**, 401–408.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 3296–3303

## Molekül- und Kristallstruktur von *N*-Benzyl-*syn*-benzamidoxim

VON ALFRED GIEREN UND BERNHARD DEDERER

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried bei München, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. Dezember 1976; angenommen am 12. April 1977)

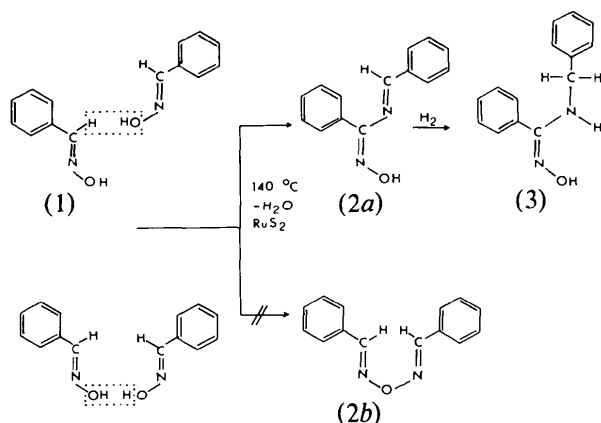
*N*-Benzyl-*syn*-benzamidoxime,  $C_{14}H_{14}N_2O$ , is a new self-condensation product of *syn*-benzaloxime. It crystallizes from methanolic solution in the monoclinic space group  $P2_1/a$  with  $a = 12.513(8)$ ,  $b = 13.288(8)$ ,  $c = 7.332(4)$  Å,  $\beta = 91.88(2)^\circ$ . 2299 independent reflexions were measured on an automatic diffractometer. The structure was solved by direct methods and refined by a least-squares method yielding a final  $R$  index of 0.06 for 1802 observed reflexions. The molecular geometry is compared with analogous compounds. The molecule contains an intramolecular hydrogen bond which builds up a five-membered ring. This H-bridge is formed by the amide H as donor and the oxime OH group as acceptor ( $N-H \cdots OH$  2.04 Å). In the crystal structure two molecules related by a centre of symmetry form a hydrogen-bridged dimer with two  $O-H \cdots N(OH)$  hydrogen bonds ( $O \cdots N$  2.73 Å;  $H \cdots N$  1.77 Å).

### Einleitung

Die Thermolyse von *syn*-Benzaloxim (1) ist eine seit langer Zeit bekannte Reaktion (Petraczek, 1883). Als Reaktionsprodukte treten Ammoniumbenzoat, Benzamid, Benzoesäure und Benzonitril auf. Führt man jedoch diese Reaktion unter Zusatz von katalytischen Mengen bestimmter Übergangsmetallverbindungen in Gegenwart wasserentziehender Mittel durch, so entsteht ein neuartiges Kondensationsprodukt des *syn*-Benzaloxims, welches, wie Elementaranalyse und Massenspektrum zeigten, die Summenformel  $C_{14}H_{12}N_2O$  besitzt (Gieren, Dederer, Ugi & Stüber, 1977). Dieses Produkt (2a oder 2b) musste also unter

Wasserabspaltung aus zwei Molekülen von (1) entstanden sein. Spektroskopische Befunde deuteten zunächst auf die Struktur (2b) eines Dioximäthers hin. Gegen diesen Strukturvorschlag sprach jedoch die Tatsache, dass bei der Hydrierung von (2) mit Natriumdihydro-bis(2-methoxy-äthoxy)-aluminat (Red-Al) nur eine C=N-Doppelbindung angegriffen wurde. Das Hydrierungsprodukt (3) der Alternative (2a) konnte aber auf chemischem und spektroskopischem Wege ebenfalls nicht eindeutig charakterisiert werden.

Zur Aufklärung der neuen metallkatalysierten Selbstkondensation haben wir zunächst das Primärprodukt (2) röntgenographisch untersucht. Da sich die Kristalle von (2) jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse als



unbrauchbar erwiesen, haben wir eine solche von (3) durchgeführt.

### Experimentelles

Von (2), welchem nach der Strukturanalyse von (3) die Konstitution (2a) zukommt, konnten aus absolutem Äthanol nadelförmige, farblose Kristalle erhalten werden. Die Kristallnadeln waren jedoch sehr dünn (Basisfläche  $ca\ 0,06 \times 0,08\ \text{mm}^2$ ) und wiesen eine fasrige Textur auf. Wie Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen zeigten, lagen keine Einkristalle vor, sondern jede untersuchte Kristallnadel bestand aus einer Vielzahl von Einzelkristallen, welche primär um die Nadelachse in einem Bereich von  $ca\ 15^\circ$  gegeneinander verdreht waren. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Da die Kristalle von (2a) für eine Intensitätsmessung nicht verwendbar waren, wurden farblose Kristalle von (3), welche aus methanolischer Lösung gewonnen wurden, untersucht. Die Verbindung (3) kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ . Die Gitterkonstanten sind auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer

Tabelle 1. Kristallographische Daten von *N*-Benzylidenbenzamidoxim (2a) und *N*-Benzyl-syn-benzamidoxim (3)

Summenformel	$C_{14}H_{12}N_2O$ (2a)	$C_{14}H_{14}N_2O$ (3)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)	$P2_1/a$ (Nr. 14)
$a$ (Å)	$13,73 \pm 0,02$	$12,513 \pm 0,008$
$b$ (Å)	$16,15 \pm 0,02$	$13,288 \pm 0,008$
$c$ (Å)	$5,07 \pm 0,03$	$7,332 \pm 0,004$
$\beta$ (°)		$91,88 \pm 0,02$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1124	1218,5
$D_m$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,31	1,231
$D_x$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,32	1,233
$M$	224,3	226,3
$Z$	4	4
$F(000)$	472	480

(Siemens-AED) bestimmt worden. Die kristallographischen Daten von (3) finden sich ebenfalls in Tabelle 1. Zur Intensitätsmessung mit Hilfe eines automatischen Einkristalldiffraktometers wurde ein Kristall mit den Dimensionen  $0,4 \times 0,2 \times 0,4\ \text{mm}$  verwendet. Mit  $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) wurden 2299 unabhängige Reflexe bis zu einem maximalen  $\theta$ -Wert von  $70^\circ$  vermessen (Fünf-Wert-Messung,  $\theta/2\theta$ -Abtastung). 497 Reflexe waren unbeobachtet ( $I \leq 2\sigma$ ). Auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen des relativ kleinen Absorptionskoeffizienten ( $\mu = 6,4\ \text{cm}^{-1}$ ) und der geringen Kristallgröße verzichtet.

### Lösung und Verfeinerung der Struktur

In üblicher Weise wurden die Intensitäten für Lorentz-Polarisations-Effekte korrigiert. Die Wilsonstatistik lieferte den Angleichungsfaktor und den mittleren Temperaturfaktor und bestätigte gleichzeitig das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Raumgruppe. An Computerprogrammen verwendeten wir auch für die folgenden Rechnungen hauptsächlich eine spezielle Version (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) des XRAY 67 Programmsystems (Stewart, 1967). Als Rechenmaschine diente im wesentlichen eine IBM 360/91-Anlage. Die Atomformfaktoren für C, N und O wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen, diejenigen für H stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms PHASDT (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970). Zur iterativen Phasenbestimmung wurden die 300 Reflexe mit den grössten  $E$ -Werten herangezogen. Die Vorzeichen der drei den Ursprung definierenden Reflexe wurden im Startphasensatz vorgegeben, während die Vorzeichen von vier weiteren Reflexen (16 Lösungen) permutiert wurden. Zwei richtige Lösungen waren eindeutig am  $Q$ -Kriterium (Zechmeister, 1969),

$$Q = 1 - \frac{\sum |E(\mathbf{h})| CS(\mathbf{h})}{\sum |E(\mathbf{h})|}$$

$$CS(\mathbf{h}) = \frac{|\sum |E(\mathbf{h}')| |E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')| \exp\{i[\varphi(\mathbf{h}') + \varphi(\mathbf{h} - \mathbf{h}')]\}}{|\sum |E(\mathbf{h}')| |E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')|},$$

erkennbar und lieferten die Vorzeichen von 296 Reflexen. Eine mit diesen berechnete  $E$ -Fourier-Synthese bildete alle Nichtwasserstoffatome ab. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (vollständige Matrix) wurde mit Einheitsgewichten zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturparametern bis zu einem  $R$ -Wert ( $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ ) von 10,4% durchgeführt. In diesem Stadium wurde eine Differenz-Fourier-Synthese berechnet, in welcher die 14 höchsten Maxima die Wasserstofflagen angaben. Zur Vermeidung einer zu starken Untergrundwelligkeit wurden in dieser Differenz-Fourier-Synthese die Strukturformfaktoren mit

Tabelle 2. *Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome* ( $\times 10^4$ )

Geschätzte Standardabweichungen sind in Einheiten der letzten Stelle.

	x	y	z
O	-26 (3)	5172 (4)	2836 (7)
N(1)	816 (3)	4619 (4)	3765 (7)
N(2)	1552 (4)	4699 (4)	890 (7)
C(1)	2486 (4)	3845 (3)	3444 (7)
C(2)	2557 (5)	2838 (4)	3073 (9)
C(3)	3387 (5)	2269 (5)	3787 (9)
C(4)	4153 (5)	2706 (5)	4866 (8)
C(5)	4098 (5)	3711 (5)	5256 (9)
C(6)	3259 (5)	4281 (5)	4551 (9)
C(7)	3140 (4)	5751 (4)	225 (7)
C(8)	4087 (5)	5895 (5)	-650 (9)
C(9)	4706 (5)	6738 (6)	-321 (11)
C(10)	4379 (6)	7445 (6)	894 (11)
C(11)	3450 (7)	7318 (5)	1765 (10)
C(12)	2825 (5)	6478 (4)	1446 (8)
C(13)	2494 (5)	4815 (4)	-169 (9)
C(14)	1573 (4)	4438 (4)	2695 (8)

den höchsten  $|\Delta F| = ||F_o| - |F_c||$  Werten nicht berücksichtigt ( $|\Delta F| \geq 8$ ), da diese entweder durch Extinktion bzw. Absorption verfälscht oder mit Messfehlern behaftet waren. Die Verfeinerung wurde unter Einbeziehung der H-Atome mit isotropen Temperaturparametern fortgesetzt. Alle Parameter wurden gleichzeitig verfeinert. Bei einem *R*-Wert von 6,0% (beobachtete Reflexe) trat Konvergenz ein. Im letzten Verfeinerungszyklus betrug der Quotient aus mittlerer Verschiebung und Standardabweichung für alle

Parameter nur noch 0,02. In den letzten Verfeinerungszyklen wurden 37 Strukturparameter, welche ein  $|\Delta F| \geq 2,5$  aufwiesen, nicht mehr zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen. Berücksichtigt man die Beobachteten dieser Reflexe (15) auch nicht bei der *R*-Wert-Berechnung, dann beträgt dieser nur noch 5,2% für die beobachteten Reflexe. Von der Möglichkeit der gesonderten Behandlung der nicht beobachteten Reflexe im *ORFLS*-Programm des XRAY 67 Systems (Stewart, 1967) wurde Gebrauch gemacht. Ein nicht beobachteter Reflex wird nur dann zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen, wenn  $\Delta F = |F_o| - |F_c| < 0$  ist, wobei  $F_o = 4\sigma_F$  gesetzt wurde. Die endgültigen Lageparameter der Nichtwasserstoffatome sind in Tabelle 2 zusammengefasst.\*

### Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt für das hydrierte Selbstkondensationsprodukt (3) von *syn*-Benzaldoxim (1) die Struktur des *N*-Benzyl-*syn*-benzamidoxims (Fig. 1), womit auch die Konstitution des Primärproduktes

\* Die Liste der Strukturparameter, Tabellen der Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome, der Atomkoordinaten und isotropen Temperaturparameter der H-Atome, aller Bindungsabstände und -winkel, sowie eine Tabelle mit Information über beste Ebenen durch ausgewählte Molekülteile sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32659: 16 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

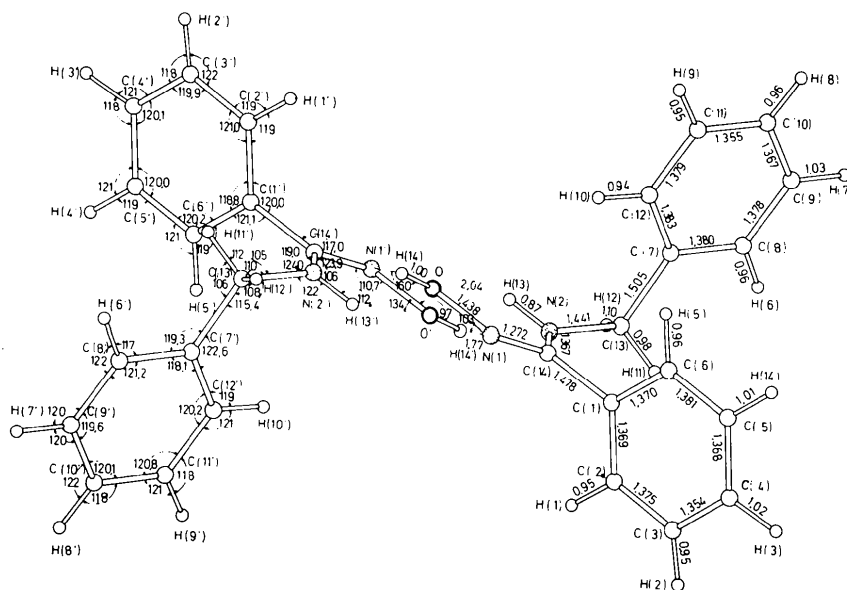
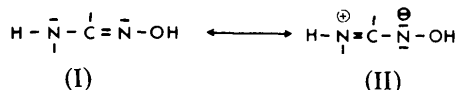


Fig. 1. Molekülstruktur von *N*-Benzyl-*syn*-benzamidoxim. Zwei Moleküle sind in der Kristallstruktur über ein Symmetriezentrum über zwei  $N \cdots H \cdots O$ -Wasserstoffbrücken zu einem Dimeren verbunden. Parallelprojektion auf die (001)-Ebene.

(2a) als diejenige eines *N*-Benzyliden-benzamidoxims bewiesen ist.

Die Tatsache, dass (2a) unter Hydrierung der C=N-Doppelbindung der Schiff'schen Base und nicht derjenigen der Oximgruppierung ein Mol H<sub>2</sub> aufnimmt, erklärt sich dadurch, dass bei der Hydrierung der C=N-Doppelbindung der Schiff'schen Base das  $\pi$ -resonanzstabilisierte Acylamidoximsystem gebildet wird:



Diese  $\pi$ -Resonanz ist analog derjenigen in Carbonsäureamiden. Entsprechend einer Beteiligung der Resonanzformel II ist die formale C–N-Einfachbindung in (I) C(14)–N(2) verkürzt (1,367 Å) und die formale C=N-Doppelbindung C(14)–N(1) etwas verlängert (1,272 Å). Für den Abstand einer C–N-Einfachbindung ( $sp^2$ – $sp^3$ ) wird in der Literatur 1,446 Å (Bastiansen & Skancke, 1961; Jönsson & Hamilton, 1970) und für den der C=N-Doppelbindung 1,255 Å (Bayer & Häfelinger, 1966) angegeben. Auf Grund der Resonanzformel II sollte auch N(2) weitgehend  $sp^2$ -hybridisiert sein, was nicht nur aus dem C(13)–N(2)–C(14)-Bindungswinkel von 124,0°, sondern auch aus der annähernden Koplanarität von N(2) mit seinen Bindungsnachbarn C(13), C(14), H(13) hervorgeht. Die  $\pi$ -Resonanz im Amidoximsystem erfordert eine ebene Anordnung der Atome C(13), N(2), H(13), C(14), C(1), N(1) und O. Wie man der Tabelle 3 und der Fig. 2 entnehmen kann, ist diese Bedingung annähernd erfüllt. Allerdings sind sterisch bedingte Abweichungen von einer strengen Planarität festzustellen.

Der N(1)–O-Abstand beträgt 1,438 Å. Dieser Abstand entspricht demjenigen, der für eine N–O-Einfachbindung zu erwarten ist (Pauling, 1960; Jönsson & Hamilton, 1970). Eine nennenswerte Beteiligung der Resonanzformel III am Grundzustand, wie sie bei Oximen diskutiert wird (Hall, 1965), scheidet daher aus.

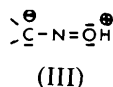


Tabelle 3. Ausgewählte Diederwinkel (°)

C(13)–N(2)–C(14)–C(1)	–26,5
C(13)–N(2)–C(14)–N(1)	158,1
H(13)–N(2)–C(14)–N(1)	8,4
H(13)–N(2)–C(14)–C(1)	–176,1
N(2)–C(14)–N(1)–O	–2,7
C(1)–C(14)–N(1)–O	–178,2
C(14)–N(1)–O–H(14)	–169,0

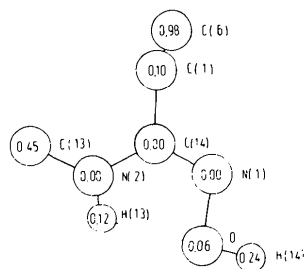


Fig. 2. Projektion des Acylamidoximsystems auf die Ebene N(2), C(14), N(1). In den Kreisen die Abweichungen von dieser Ebene (Å).

Die Konfiguration an der formalen Doppelbindung C(14)–N(2) entspricht derjenigen im Ausgangsprodukt *syn*-Benzaldoxim (–OH und Phenylrest *trans*). Diejenige an der formalen C–N-Einfachbindung des Amidoximsystems C(14)–N(2) ist dergestalt, dass der N–H-Wasserstoff und die =N–OH-Gruppe *cis* zueinander stehen. Diese Konfiguration und die Erhaltung der Konfiguration der Ausgangsverbindung an der C=N-Doppelbindung wird sterisch begünstigt durch die Ausbildung einer innermolekularen Wasserstoffbrücke N(2)–H(13)···O–H(14) mit einem H(13)···O-Abstand von 2,04 Å. Eine analoge innermolekulare, einen Fünfring bildende Wasserstoffbrücke wurde kürzlich auch beim 2-(3',4'-Methylenedioxyphenyl)-2-hydroxyacetamidoxim (Gozlan & Riche, 1976) beschrieben. Hier betrug der H···O-Abstand 2,17 Å.

Auf Grund der innermolekularen Wasserstoffbrücke kann die Konfiguration an der N–O-Bindung nur *s-trans* sein. Aber auch wenn bei Oximen keine innermolekulare H-Brücke dieser Art vorliegt, findet man fast ausnahmslos eine *s-trans* Konfiguration an der N–O-Bindung, weil in jedem Fall diese Konfiguration sterisch günstiger ist als die *s-cis*, auch in Anbetracht der Tatsache, dass bei fast allen Oximstrukturen (vergleiche Tabelle 4) die N–OH-Gruppe eine zwischenmolekulare Wasserstoffbrücke als Protonendonator ausbildet. Ausnahmen in Form einer *s-cis*-Konfiguration kommen nur dann vor, wenn eine innermolekulare H-Brücke mit der N–OH-Gruppe als Donator vorliegt (Romers, 1964).

Der Winkel am Oximstickstoff N(1) beträgt 110,7°. Diese starke Abweichung vom 120°-Idealwert begünstigt zwar die innermolekulare H-Brücke, ist jedoch offensichtlich primär auf die von Gillespie & Nyholm (1957) diskutierte Abstossung zwischen dem freien Elektronenpaar am Doppelbindungsstickstoff und den Bindungselektronendichten der von diesem Stickstoff ausgehenden Bindungen zurückzuführen. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, liegt nämlich bei zahlreichen Oximstrukturen, die in der Regel keine innermolekulare H-Brücke der beschriebenen Art ausbilden, dieser Bindungswinkel in der gleichen

Tabelle 4. C=N–O-Winkel in Oximverbindungen (°)

(a) Mit freiem Elektronenpaar am Doppelbindungsstickstoff der C=N–OH-Gruppe

<i>N</i> -Benzyl- <i>syn</i> -benzamidoxim	110,7 (5)	Diese Arbeit
2-Hydroxyacetamidoxim	110,0 (3)	Gozlan & Riche (1976)
(*Tétraméthyl-2,2,5,5-aza-1-cyclopentanone-3-oxime-3-oxyle-1')	110,9 (5)	Chion & Thomas (1975)
3-Hydroxyimino-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl		
<i>syn</i> -4-Pyrimidincarboxaldehyd-oxim	112,1 (3)	Martinez-Ripoll & Lorenz (1973)
$\alpha$ - <i>p</i> -Nitrobenzaldoxim	111,2 (2)	Bachechi & Zambonelli (1973)
<i>syn-p</i> -Nitrobenzaldoxim	109,8 (6)	Brehm & Watson (1972)
$\alpha$ - <i>p</i> -Dimethylaminobenzaldoxim	112,1 (3)	Bachechi & Zambonelli (1973)
<i>anti</i> - $\alpha$ -Bromoacetophenon-oxim	114,2 (6)	Wetherington & Moncrief (1973)
$\alpha$ - <i>p</i> -Dimethylaminobenzaldoxim	112,1 (3)	Bachechi & Zambonelli (1972)
1,2-Benzodithiol-3-on-oxim	109,1 (7)	Andreotti, Cavalca, Manfredotti & Musatti (1969)
$\alpha$ -5-(2-Chloroethoxy)- <i>o</i> -benzochinon-2-oxim	112,5	van Oijen & Romers (1966)
$\beta$ -5-(2-Chloroethoxy)- <i>o</i> -benzochinon-2-oxim	116,8	van Oijen & Romers (1966)
Formamidoxim	109,7	Hall (1965)
Formaldoxim	110,2	Levine (1963)
5-Chlorosalicylaldehyd-oxim	113,9	Simonsen, Pfluger & Thompson (1961)
Dimethylglyoxim	{ 111,4 (9)	Hamilton (1961)
	{ 113,9	Merritt & Lanterman (1952)
<i>syn-p</i> -Chlorobenzaldoxim	110,8 (4)	Jerslev (1957, 1950)
<i>anti-p</i> -Chlorobenzaldoxim	118	Folting, Lipscomb & Jerslev (1964)
Acetoxim	111	Bierlein & Lingafelter (1951)
Glyoxim	111,7 (2)	Calleri, Ferraris & Viterbo (1966)
$\beta$ -5- <i>n</i> -Propoxy- <i>o</i> -benzochinon-2-oxim	116,8	Romers (1964)

(b) Freies Elektronenpaar am Doppelbindungsstickstoff substituiert

<i>anti</i> -4-Nitro- <i>N</i> -methylbenzaldoxim	125,3 (3)	Bachechi & Zambonelli (1975)
(* <i>anti</i> -2,6-Dimethyl-4-chloro- <i>N</i> -methylbenzaldoxime')	124,6	Jensen & Jerslev (1969)
<i>anti</i> -4-Chloro-2,6- <i>N</i> -trimethylbenzaldoxim		
<i>anti</i> -4-Chloro- <i>N</i> -methylbenzaldoxim	125,2 (5)	Folting, Lipscomb & Jerslev (1964)
Kupfer-dimethylglyoxim	125,5	Frasson, Bardi, & Bezzi (1959)
	115,5	
	119,5	
	117,5	
Nickel-dimethylglyoxim	121	Godycki & Rundle (1953)
	121	

Größenordnung. Er weitet sich auch bei relativ starker sterischer Hinderung, wie z.B. im *anti*-Bromoacetophenonoxim (Wetherington & Moncrief, 1973), nur geringfügig (114,2°) auf. Eine deutliche Vergrößerung dieses Winkels auf in der Regel über 120° tritt dann ein, wenn man das freie Elektronenpaar am Stickstoff substituiert, sei es durch *N*-Alkylierung wie beim *anti*-4-Nitro-*N*-methylbenzaldoxim (Bachechi & Zambonelli, 1975), sei es durch Metallkomplexierung wie im Ni- oder Cu-Dimethylglyoxim (Godycki & Rundle, 1953; Frasson, Bardi & Bezzi, 1959).

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Strukturanalysen von Oximverbindungen durchgeführt, darunter jedoch unseres Wissens nur zwei von Amidoximstrukturen, und zwar von Formamidoxim (Hall, 1965) und 2-(3',4'-Methylenedioxyphenyl)-2-hydroxyacetamidoxim (Gozlan & Riche, 1976). In Tabelle 5 sind die Winkel und Abstände der Amidoximgruppierung in diesen beiden Verbindungen der hier vorliegenden Struktur gegenübergestellt. Ausgezeichnete Übereinstimmung besteht mit den neueren Werten von Gozlan & Riche (1976). Die Differenzen betragen bei den Abständen maximal ca 0,01

Å und bei den Winkeln 1°. Diese Differenzen dürften unter Berücksichtigung der Standardabweichungen nicht signifikant sein.

Die Konformation des Moleküls wird wesentlich durch die innermolekularen Wechselwirkungen

Tabelle 5. Vergleich der Bindungsabstände und Bindungswinkel in den Amidoximstrukturen Formamidoxim (I), 2-(3',4'-Methylenedioxyphenyl)-2-hydroxyacetamidoxim (II) und *N*-Benzyl-*syn*-benzamidoxim (III)

	(I), Hall (1965)	(II), Gozlan & Riche (1976)	(III), diese Arbeit
C(14)–N(2)	1,334 Å	1,354 Å	1,367 Å
C(14)–N(1)	1,288	1,284	1,272
N(1)–O	1,415	1,435	1,438
N(1)–C(14)–N(2)	126,7°	125,1°	123,9°
N(2)–C(14)–C(1)	—	119,1	119,0
N(1)–C(14)–C(1)	—	115,7	117,0
C(14)–N(1)–O	109,7	110,0	110,7
Standardabweichungen	0,006 Å 0,3°	0,004 Å 0,2°	0,007 Å 0,5°

zwischen dem Phenylring an C(14) und der Benzylgruppe an N(2) bestimmt. Beide Phenylringe sind eben. Fig. 3 enthält die Newman-Diagramme mit den Torsionswinkeln um die Bindungen C(7)–C(13), C(13)–N(2) und C(1)–C(14). Der Phenylring an C(14) steht fast senkrecht zur Amidoximebene. Der Winkel zwischen den besten Ebenen durch diesen Phenylring und das Amidoximsystem C(13), N(2), C(1), C(14), N(1) und O beträgt 84°. Es besteht demnach keine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem

Phenylring und der Amidogruppe  $R_2\bar{N}-C=NR$  des Amidoxims. Der Abstand C(1)–C(14) ist mit 1,478 Å in der geforderten Grössenordnung für eine Einfachbindung des Typs  $sp^2-sp^2$ , während die analoge Bindung C(7)–C(13) (1,505 Å), aber vom Typ  $sp^2-sp^3$  erwartungsgemäss länger ist. Eine koplare Anordnung des Phenylrings an C(14) mit der Amidoximgruppe würde diesen in Kollision mit der C(13)H<sub>2</sub>-Gruppe bringen.

Die partiellen Konformationen um die C(13)–N(2)-Einfachbindung (1,441 Å) des Typs  $sp^3-sp^2$  sind so, dass der grösste Substituent an C(13) – das ist der

Phenylring – fast senkrecht zur Amidoximebene steht. Der Diederwinkel C(7)–C(13)–N(2)–C(14) beträgt 73,8°. Der Phenylring an C(13) ist dabei so um die Bindung C(7)–C(13) gedreht, dass er auf Lücke zwischen den Wasserstoffatomen der Methylengruppe C(13)H(11)H(12) und auf Deckung zur Bindung C(13)–N(2) steht. Diese Konformation ist bezogen auf das Amidoximsystem sterisch ungünstig. Wie die Zusammenstellung der kürzesten innermolekularen Kontaktabstände in Tabelle 6 zeigt, entstehen enge Kontakte zwischen N(2)···C(12) und N(2)···H(10). Diese sterische Hinderung ist auch die Ursache für die Aufweitung des Tetraederwinkels N(2)–C(13)–C(7) auf 115,4° und die Ungleichheit der Aussenwinkel an C(7): 122,6 gegenüber 119,3°. Andere mögliche, bezüglich dieser Wechselwirkung günstigere Konformationen – wie eine ekliptische Stellung des Phenylrings zu einem der H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppe oder noch besser eine Konformation mit einem C(12)–C(7)–C(13)–N(2)-Diederwinkel von ca 90° – scheiden aber aus, da sich sonst die beiden Phenylringe des Moleküls zu stark behindern würden.

Die Wechselwirkung zwischen dem Phenylring an

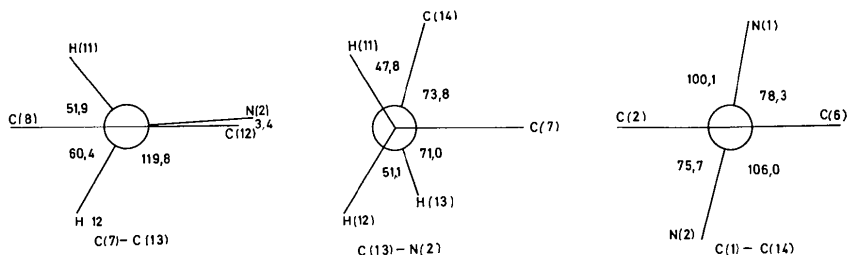


Fig. 3. Newman-Diagramme entlang der Bindungen C(7)–C(13), C(13)–N(2) und C(1)–C(14).

Tabelle 6. Kürzeste innermolekulare Kontaktabstände

Es sind alle Kontaktabstände aufgeführt, die kleiner als die Summe der van der Waals-Radien +0,3 Å sind. Kontaktabstände zwischen Atomen des gleichen Bindungspartners und in den Phenylresten sind nicht berücksichtigt. Die Standardabweichungen sind in runden Klammern in Einheiten der letzten Stelle angegeben. Die in der ersten Spalte in Klammern stehenden Werte sind die Summen der entsprechenden van der Waals-Radien, für welche folgende Werte eingesetzt wurden: O 1,4; N, C 1,5; H 1,2 Å.

O···N (2,9 Å)	O···N(2)	2,552 (7)	C···H (2,7 Å)	C(13)···H(6)	2,60 (6)
				C(14)···H(1)	2,61 (7)
				C(14)···H(5)	2,63 (6)
O···H (2,7 Å)	O···H(13)	2,04 (6)		C(8)···H(11)	2,64 (7)
				C(1)···H(11)	2,67 (6)
				C(13)···H(10)	2,68 (6)
N···C (3,0 Å)	N(2)···C(12)	2,871 (8)		C(14)···H(11)	2,70 (6)
	N(1)···C(6)	3,124 (8)		C(8)···H(12)	2,76 (7)
	N(2)···C(2)	3,181 (8)		C(14)···H(10)	2,78 (6)
	N(1)···C(2)	3,267 (8)		C(7)···H(13)	2,87 (6)
				C(14)···H(14)	2,96 (8)
N···H (2,7 Å)	N(1)···H(13)	2,33 (6)		C(2)···H(11)	2,99 (7)
	N(2)···H(10)	2,52 (6)		C(12)···H(13)	2,99 (6)
C···C (3,0 Å)	C(1)···C(13)	2,946 (8)	H···H (2,4 Å)	H(12)···H(13)	2,42 (10)
	C(7)···C(14)	3,225 (8)		H(10)···H(13)	2,46 (9)
	C(12)···C(14)	3,276 (8)		H(6)···H(11)	2,50 (9)
				H(6)···H(12)	2,65 (9)

C(14) und der Benzylgruppe an N(2) ist auch die Ursache für Abweichungen der Atome der Amidoximgruppierung von einer streng koplanaren Anordnung. Der grösste Diederwinkel in diesem System ist daher der Winkel C(13)–N(2)–C(14)–C(1) mit  $-26^\circ$ , durch welchen die sich hindernden Substituenten an N(2) und C(14) voneinander weggedreht werden. Interessant ist nun, dass der Wasserstoff an N(2) die Drehung der Benzylgruppe durch eine Drehung in Gegenrichtung kompensiert. Der Diederwinkel H(13)–N(2)–C(14)–C(1) beträgt  $-176^\circ$ . Mit einem Abstand von  $0,42 \text{ \AA}$  liegt H(13) signifikant ausserhalb der Ebene C(13)–N(2)–C(14) und N(2) nicht mehr exakt in der Ebene seiner drei Bindungsnachbarn, aus welcher er um  $0,19 \text{ \AA}$  herausragt. Diese leichte Umhybridisierung an N(2) in Richtung auf  $sp^3$  bewirkt, dass trotz der relativ starken Torsion um die N(2)–C(14)-Bindung die  $p_z$ -Orbitale an N(2) und C(14) nicht so stark gegeneinander verdrillt werden, da der Winkel zwischen den Ebenen der jeweiligen trigonalen Bindungspartner an N(2) und an C(14) nur  $11,7^\circ$  beträgt. Auch die C(14)–N(1)-Bindung dreht daher nicht ganz synchron mit C(14)–C(1) um die N(2)–C(14)-Bindung, wobei für N(1)–C(14) eine gegenläufige Komponente wirksam wird. Man erkennt das daran, dass der Diederwinkel C(13)–N(2)–C(14)–N(1)  $158,1^\circ$  beträgt und nicht  $153,5^\circ$ , wie es bei synchroner Drehung zu erwarten wäre. Durch die beschriebene Abweichung von H(13) aus der Ebene durch C(13), C(14), N(2) wird gleichzeitig der durch die Torsion von C(1) und C(13) um N(2)–C(14) vergrösserte H(13)···O-Wasserstoffbrückenabstand wieder verkleinert. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, liegen H(13) und O auf der gleichen Seite der N(2)–C(14)–N(1)-Ebene. Die H-Brücke wird ausserdem noch durch eine Asymmetrie der beiden C–N(2)–H(13)-Winkel verkleinert – Innenwinkel im Fünfring des innermolekularen Wasserstoffbrückensystems  $106^\circ$ , Aussenwinkel  $122^\circ$ .

### Kristallstruktur

Die Kristallstruktur enthält die bild- und spiegelbildliche Molekülkonformation. Wie sich aus der vorangegangenen Konformationsbetrachtung ableiten lässt, kann das Molekül sehr leicht in die spiegelbildliche Konformation übergehen, indem primär die Benzylgruppe um C(13)–N(2) um  $ca 180^\circ$  in die vom zweiten Phenylring abgewandte Richtung dreht. Alle übrigen erforderlichen Drehungen sind dann vergleichsweise gering.

Die Packung der Moleküle in der Kristallstruktur (Fig. 4) wird gekennzeichnet durch eine Dimerisierung (Fig. 1 und 4) über zwei über ein Symmetriezentrum verbundene Wasserstoffbrücken. In diesem Wasserstoffbrückensystem wirken die OH-Gruppen als Donatoren und die Oximstickstoffatome N(2) und N(2') als Akzeptoren, wobei ein zwischenmolekularer Sechsring gebildet wird. Tabelle 7 enthält die Abstände und Winkel im 'Sechsringwasserstoffbrückensystem'. Bei einer Reihe röntgenographisch bzw. über Neutronenbeugung aufgeklärter Oximstrukturen wurden zwischenmolekulare H-Brücken mit –OH als Donator und dem Doppelbindungsstickstoff als Akzeptor (Tabelle 8) beschrieben. Die ersten vier Strukturen der Tabelle 8 enthalten gleichfalls 'Sechsringwasserstoffbrückensysteme' des hier gefundenen Typs.

Tabelle 7. Abstände und Winkel im 'Sechsringwasserstoffbrückensystem'

N(1)···H(14')	1,77 (8) Å	O–H(14)···N(1')	160 (7)°
O···N(1)	2,726 (8)	O–N(1)···H(14')	103 (2)
N(1)···N(1')	2,953 (7)	N(1)–O···N(1')	84,3 (3)
O···O'	3,205 (8)	O–N(1)···O'	95,7 (3)
O···H(14')	2,51 (7)		
H(14)···H(14')	2,08 (10)		

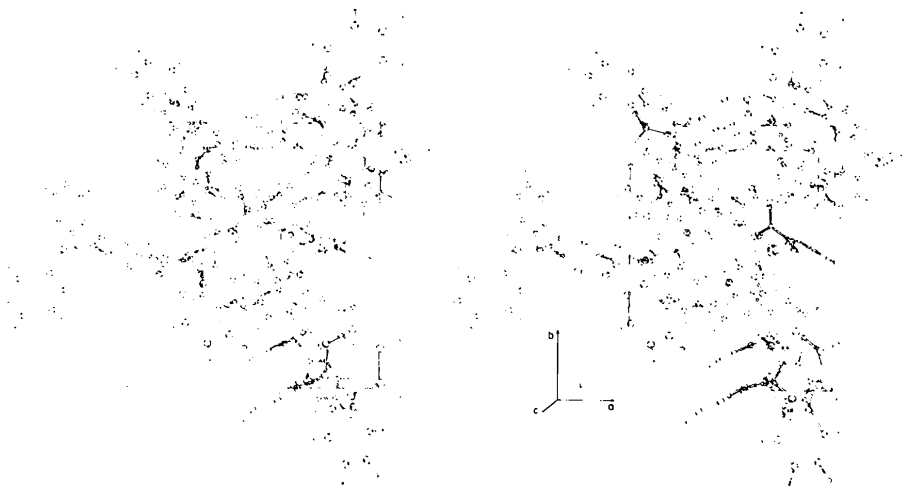


Fig. 4. Stereoskopische Darstellung der Packung der Moleküle in der Elementarzelle.

Tabelle 8. Oximverbindungen mit Oxim-Stickstoff als Protonenakzeptor und oxim-OH-Gruppe als Donator

$\alpha$ -p-Nitrobenzaldoxim	Bachechi & Zambonelli (1973); Brehm & Watson (1972)
$\alpha$ -p-Dimethylaminobenzaldoxim syn-p-Chlorobenzaldoxim	Bachechi & Zambonelli (1972) Jerslev (1950); Foltling, Lipscomb & Jerslev (1964)
Dimethylglyoxim	Hamilton (1961); Merritt & Lanterman (1952)
anti- $\alpha$ -Bromoacetophenon-oxim 1,2-Benzodithiol-3-on-oxim	Wetherington & Moncrief (1973) Andreotti, Cavalca, Manfredotti & Musatti (1969)
Glyoxim	Calleri, Ferraris & Viterbo (1966)
Formamidoxim	Hall (1965)
anti-p-Chlorobenzaldoxim	Jerslev (1957); Foltling, Lipscomb & Jerslev (1964)
Acetoxim	Bierlein & Lingafelter (1951)

Die ersten drei Verbindungen kristallisieren ebenso als Dimere.

Der zwischenmolekulare Sechsring ist fast eben und annähernd koplanar mit der besten Ebene durch die Amidoximgruppierung. Der Winkel zwischen diesen Ebenen beträgt  $15^\circ$ . Die beste Ebene durch die beiden über das H-Brückensystem verknüpften Amidoximgruppierungen steht fast senkrecht auf der (001)-Ebene (Winkel  $74^\circ$ ) und unter  $34^\circ$  zur (010)-Ebene. Zwischen den Dimeren bestehen keine auffallend engen Kontakte. Alle Kontaktabstände sind grösser als die Summe der van der Waals-Radien.

#### Literatur

- ANDREOTTI, G. D., CAVALCA, L., MANFREDOTTI, A. & MUSATTI, A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 288–293.
- BACHECHI, F. & ZAMBONELLI, L. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2489–2494.
- BACHECHI, F. & ZAMBONELLI, L. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2598–2600.
- BACHECHI, F. & ZAMBONELLI, L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2499–2501.
- BASTIANSEN, O. & SKANCKE, P. N. (1961). *Advanc. Chem. Phys.* **3**, 323–362.
- BAYER, E. & HÄFELINGER, G. (1966). *Chem. Ber.* **99**, 1689–1703.
- BIERLEIN, T. K. & LINGAFELTER, E. C. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 450–453.
- BREHM, L. & WATSON, K. J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3646–3652.
- CALLERI, M., FERRARIS, G. & VITERBO, D. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 73–80.
- CHION, B. & THOMAS, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 472–473.
- FOLTING, K., LIPSCOMB, W. N. & JERSLEV, B. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1263–1275.
- FRASSON, E., BARDI, R. & BEZZI, S. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 201–205.
- GIEREN, A., DEDERER, B., UGI, I. & STÜBER, S. (1977). *Tetrahedron Lett.* **S**, 1507–1510.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Quart. Rev. Chem. Soc.* **11**, 339–393.
- GODYCKI, L. E. & RUNDLE, R. E. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 487–495.
- GOZLAN, H. & RICHE, C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1662–1665.
- HALL, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 955–958.
- HAMILTON, W. C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 95–100.
- HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). *Crystallographic Computing*, Herausgeber F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, Tabelle 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
- JENSEN, K. G. & JERSLEV, B. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 916–925.
- JERSLEV, B. (1950). *Nature, Lond.* **166**, 741–742.
- JERSLEV, B. (1957). *Nature, Lond.* **180**, 1410–1412.
- JÖNSSON, P.-G. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 536–546.
- LEVINE, I. N. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 2326–2328.
- MARTINEZ-RIPOLL, M. & LORENZ, H. P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2260–2263.
- MERRITT, L. L. & LANTERMAN, E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 811–817.
- OIJEN, J. W. L. VAN & ROMERS, C. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 169–176.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3. Aufl., S. 228–229. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PETRACZEK, J. (1883). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **16**, 824–829.
- ROMERS, C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1287–1294.
- SIMONSEN, S. H., PFLUGER, C. E. & THOMPSON, C. M. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 269–272.
- STEWART, J. M. (1967). *XRAY 67 Program System for X-ray Crystallography*. Computer Science Centre, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WETHERINGTON, J. B. & MONCRIEF, J. W. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1520–1525.
- ZECHMEISTER, K. (1969). Dissertation, TU München. S. 50.