

**$^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen einfacher Oxime in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{D}_2\text{SO}_4$** 

Monika Kaiser und Walter Freiberg

Greifswald, Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Fachrichtung Chemie, Institut für Organische Chemie

Manfred Michalik

Rostock, Institut für organische Katalyseforschung an der Universität

Eingegangen am 15. Mai bzw. 25. September 1995

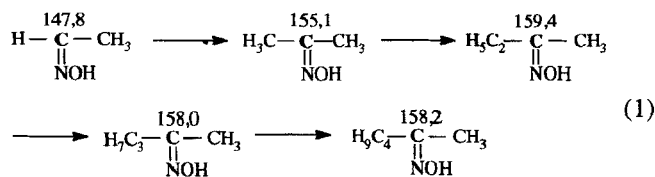
 **$^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopic Investigations of Simple Oximes in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{D}_2\text{SO}_4$** 

Protonierte Species der Oxime spielen bei Reaktionen wie der Beckmann-Umlagerung oder Beckmann-Fragmentierung eine bedeutende Rolle. Während über cyclische und aromatische Vertreter vorrangig publiziert wurde [1, 2], fehlen bisher systematische Untersuchungen über rein aliphatische Oxime und deren Kationen. In Fortsetzung unserer bisherigen Untersuchungen zu dieser Problematik [3, 4] sollen mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie detaillierte Angaben zu Substituenteneffekten und zum Ausmaß und Ort der Protonierung einiger aliphatischer Oxime und des Benzaloxims in dem von uns gewählten Medium Schwefelsäure gemacht werden.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Hydroxyiminoverbindungen in Schwefelsäure wurden bisher nicht publiziert.

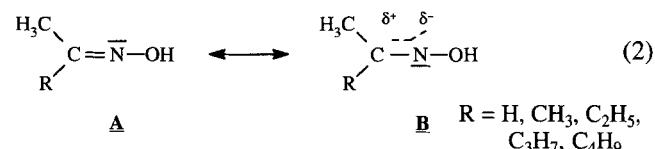
In Tab. 1 sind  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Oxime in  $\text{CDCl}_3$  aufgelistet. Durch die Aufnahme von DEPT-Spektren wurde die Signalzuordnung der länger-kettigen E/Z-Isomeren der Oxime **7** und **8** und des Benzaloxims **4** gesichert. Außerdem wurden  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Korrelationsspektren zur eindeutigen Signalzuordnung für die Verbindungen **4** herangezogen. Bis auf die getrennt vorliegenden Isomeren des Benzaloxims wurden Isomerengemische verwendet, deren Anteile durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ermittelt werden konnten. Sie stimmen mit denen in der Literatur überein [5–7]. Acetonoxim als Oxim eines symmetrisch substituierten Ketons zeigt neben dem Signal für das Iminokohlenstoff-Atom bei  $\delta = 155,1$  ppm zwei weitere bei  $\delta = 21,3$  und  $14,6$  ppm für die beiden nicht äquivalenten Methylgruppen. Methyl-*tert.*-butylketoxim weist nur Signale für ein Stereoisomeres auf; wird angenommen, daß es wegen der voluminösen *tert.*-Butylgruppe ausschließlich in der E-Form vorliegt [5, 7, 8].

Für die zur Hydroxylgruppe *cis*- und *trans*-ständigen Alkylgruppen werden getrennte Signale beobachtet. In der Reihe der aliphatischen Aldoxime zeigen die zur Hydroxylgruppe *cis*-ständigen  $\alpha$ -C-Atome gegenüber den *trans*-ständigen signifikante Hochfeldverschiebungen von ca. 4 ppm, die der

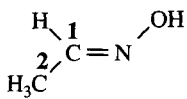
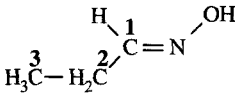
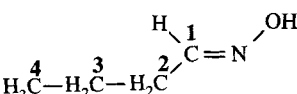
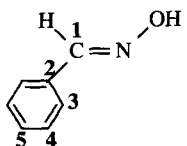
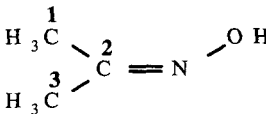
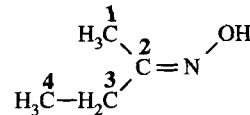
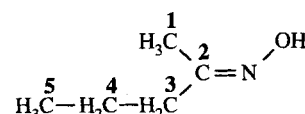
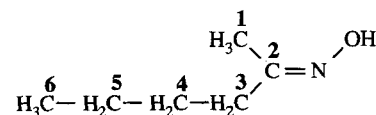
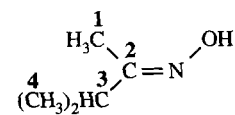
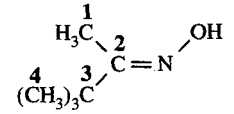
Ketoxime von mehr als 6 ppm (Tab.1). Diese lassen sich auf sterische Wechselwirkungen (1,4-Wechselwirkungen) zurückführen, die in der Literatur auch als „ $\gamma$ -Effekt“ diskutiert werden [9]. Der  $\gamma$ -Effekt wird mit einer „sterischen Kompression“ zwischen den betreffenden Gruppen erklärt [9, 10]. Bezüglich der Oxime wäre demnach anzunehmen, daß durch die Wechselwirkung der Hydroxylgruppe und der *cis*-ständigen  $\alpha$ -Alkylgruppe die C-H-Bindung letzterer polarisiert wird, so daß am Kohlenstoff ein geringer Ladungsüberschuß auftritt. Dieser führt zu einer Verschiebung des  $^{13}\text{C}$ -Signals zu höherem Feld. Der etwas geringere  $\delta$ -Effekt wird auf dieselbe sterische Wechselwirkungen, nur in 1,5-Stellung, zurückgeführt. Die  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Effekte der Alkylgruppen auf die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung des Hydroxyiminokohlenstoff-Atoms zeigt folgende Reihe:



Für den  $\alpha$ -Effekt werden Werte um 7 ppm, für den  $\beta$ -Effekt 4–5 ppm und für den  $\gamma$ -Effekt bis  $-1,5$  ppm beobachtet. Die Größe dieser Verschiebungen korreliert mit dem induktiven Effekt der Alkylgruppen und der dadurch bedingten Polarisierung der C=N-Bindung (Formel B):



**Tab. 1** <sup>13</sup>C - Chemische Verschiebungen für Z und E-Aldoxime und Ketoxime in CDCl<sub>3</sub> (1. Wert) und in 96%iger D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2. Wert). Falls nicht anders angegeben, wurden E/Z-Gemische untersucht.

Oxim	Nr.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
	1 - E	148,2	15,1				
	1 - Z	167,6	18,4				
		147,8	11,2				
		165,4	15,9				
	2 - E	153,0	22,8	10,6			
	2 - Z	171,6	26,7	11,0			
		153,6	18,3	10,1			
		169,6	23,6	11,0			
	3 - E	151,8	31,1	19,7	13,2		
	3 - Z	170,6	34,3	21,1	15,7		
		152,3	26,7	19,1	13,5		
		168,7	31,5	20,9	16,1		
	4 - E <sup>a)</sup>	150,4	131,8	127,0	128,7	130,1	
	4 - Z <sup>a)</sup>	162,3	125,2	134,1	133,5	141,5	
		146,7	130,3	130,9	128,4	130,2	
		156,4	126,4	138,6	133,1	141,5	
	5	14,6	155,1	21,3			
		20,7	181,1	23,9			
	6 - E	13,2	159,4	29,1	10,8		
	6 - Z	19,2	185,1	31,8	11,5		
		19,1	159,9	21,8	9,8		
		21,9	185,1	27,5	11,1		
	7 - E	13,3	158,0	37,3	19,4	13,0	
	7 - Z	19,2	184,5	39,7	21,6	15,6	
		19,3	158,3	30,3	18,6	13,8	
		22,5	184,5	35,7	21,4	16,1	
	8 - E	13,1	158,2	35,1	28,2	22,3	13,5
	8 - Z	19,4	184,7	37,8	29,8	24,6	15,7
		19,4	158,5	28,2	27,4	22,6	13,5
		22,4	184,7	33,7	29,5	25,1	15,7
	9 - E	11,0	162,3	34,5	19,7		
	9 - Z	16,9	187,7	37,8	20,7		
		15,3	162,9	25,8	18,8		
		19,0	187,7	32,5	20,1		
	10 <sup>a)</sup>	10,0	164,0	37,2	27,5		
		16,9	189,5	42,3	28,3		

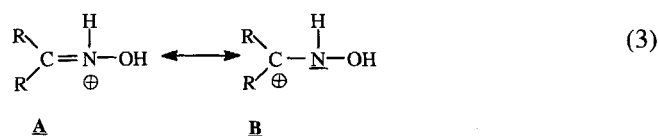
<sup>a)</sup> reine E/Z-Isomere gemessen

Eine Verzweigung der Kohlenstoffkette in  $\alpha$ -Stellung (Verbindungen 9, 10) verursacht eine Erhöhung des positiven I-Effekts, wodurch das Signal des Hydroxyimino-Kohlenstoffatoms verglichen mit dem des Methylethylketoxims, bei tieferem Feld erscheint. Ein Phenylring in  $\alpha$ -Position (Verbindungen 4), der eine Delokalisierung der positiven Ladung in Folge Mesomerie bewirken kann, verursacht, bezogen auf das Signal des Acetaldoxims, nur eine geringfügige Verschiebung des Hydroxyiminokohlenstoff-Signals zu höherem Feld beim Z-Isomeren, zu tieferem Feld beim E-Isomeren [11].

Die Protonierung der Oxime in Schwefelsäure führt zu beträchtlichen Veränderungen der  $^{13}\text{C}$ -Spektren. Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß alle Kohlenstoffsignale, im Vergleich zu denen in Chloroform, nach tieferem Feld verschoben sind. Einzige Ausnahmen sind die *ipso*-C-Atome im Benzaloxim (Verbindungen 4), welche durch Protonierung der Verbindung bei höherem Feld erscheinen. Die größte Tieffeldverschiebung weist dabei das Hydroxyimino-Kohlenstoffatom auf. Unter Einbeziehung aller Oxime lassen sich signifikante Abstufungen feststellen. Die aliphatischen Ketoxime zeigen für das Hydroxyimino-Kohlenstoffatom Tieffeldverschiebungen von ca. 26 ppm, die Aldoxime von ca. 18 ppm und die Isomere des Benzaldehydoxims von ca. 10 bzw. 12 ppm. Geringere Tieffeldverschiebungen wurden von Allen und Roberts [12] bei Protonierungen in Trifluoressigsäure für Acetaldoxim mit ca. 11 ppm und p-Methyl-benzaloxim mit ca. 2 ppm sowie von Krivdin et al. [13] für Acetonoxim mit ca. 15 ppm in dem gleichen Medium angegeben. Aus den von uns ermittelten Basizitätsparametern der Oxime [3] ergibt sich die Forderung [14], daß für die voll protonierten Spezies mindestens Aciditäten von  $H_0 = -1,5$  bis  $-2,5$  notwendig sind. Dies wird mit der von Krivdin et al. [13] benutzten 3 M Trifluoressigsäure ( $H_0 = -0,28$  [15]) keinesfalls erreicht, und so haben die Autoren nur eine Gleichgewichtsmischung von Oxim und Oximation vermessen. Allen und Roberts [12] machen keine Angabe zur Konzentration der Trifluoressigsäure. Mit der von uns verwendeten Schwefelsäure- $d_2$  (z.B.  $H_0 = -10,02$  für 97,04%ige  $\text{D}_2\text{SO}_4$  [16]) wird eine vollständige Protonierung der Oxime mit Sicherheit erreicht.

In diesem Zusammenhang war die Frage nach dem Protonierungsort, Sauerstoff- oder Stickstoffatom, von Interesse. Die gefundenen Shift-Änderungen für das C-Atom der funktionellen Gruppe weisen auf eine Vollprotonierung am Stick-

stoff-Atom hin. Roth [4] konnte durch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Oximen in Schwefelsäure eine Erstprotonierung am Stickstoff nachweisen. Eine Zweitprotonierung, wie sie von einigen Autoren für den Mechanismus der Beckmann-Umlagerung [17] diskutiert wird, schließt er in dem von ihm verwendeten Untersuchungssystem  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SO}_3$  sowie in  $\text{FSO}_3\text{H}$  aus. Bei Vollprotonierung des N-Atoms wird das freie Elektronenpaar durch den Protonendonator vollständig gebunden, wodurch das Hydroxyimino-Kohlenstoffatom in Abhängigkeit von den jeweiligen Substituenten R unterschiedlich entschirmt wird. Diese Entschirmung läßt sich durch die Resonanzformel B in (3) erklären

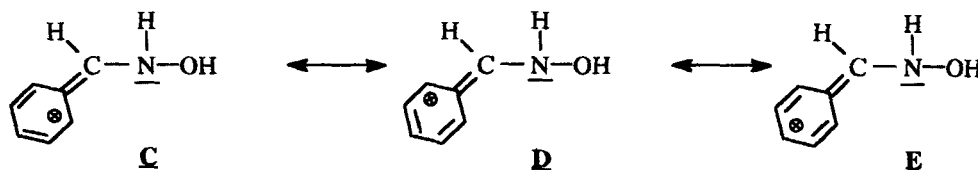
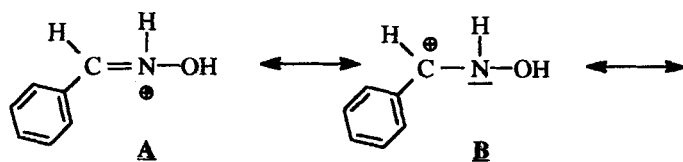


Verglichen mit den aliphatischen Aldoximen wird die Struktur B bei den Ketoximen durch den induktiven Effekt zweier Alkylgruppen besser stabilisiert, was in ihrer erhöhten Resonanzbeteiligung und somit in einer größeren Tieffeldverschiebung zum Ausdruck kommt.

Beim Benzaloxim erfolgt eine Delokalisierung der positiven Ladung über den aromatischen Ring, vgl. (4). Dadurch werden die vergleichsweise weniger große Tieffeldverschiebung des Signals für das Hydroxyimino-Kohlenstoffatom, aber auch die Tieffeldverschiebungen der Signale für die ortho- und para-Ring-C-Atome verständlich.

Ein weiterer interessanter Aspekt ergibt sich aus den Tieffeldverschiebungen für die Signale der zur Hydroxyiminogruppe  $\alpha$ -ständigen C-Atome der protonierten Verbindungen im Vergleich zu den unprotonierten (Tab.1). Der für die protonierten Verbindungen beobachtete abnehmende  $\gamma$ -Effekt könnte darauf hindeuten, daß die sterischen Wechselwirkungen zwischen der OH-Gruppe und dem *cis*-ständigen Alkylrest durch die Protonierung geringer werden, vgl. (3), Resonanzformel B).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die untersuchten Oxime in Schwefelsäure am Stickstoff-Atom protoniert werden. Diese Protonierung führt zu einem hohen Ge-



(4)

wicht der Resonanzformel **B** in (3) am Grundzustand, was die beträchtliche Tieffeldverschiebung für das Signal des Iminokohlenstoff-Atoms in Schwefelsäurelösung erklärt.

Für die Aufnahme der <sup>13</sup>C-Spektren danken wir Frau Harzfeld und Frau Siegert, für die der Korrelationsspektren Herrn Dr. Kindermann.

### Beschreibung der Versuche

Acetonoxim, Acetaldoxim und E-Benzaldoxim waren käuflich erworbene Produkte. Die Darstellung der anderen Verbindungen erfolgte nach bekannten Vorschriften [18]. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer BRUKER-ARX 300 (75.5MHz) bei 30 °C gemessen. Als Standard diente HMDS. Die δ<sup>13</sup>C-Werte sind auf TMS bezogen. Es wurden konzentrierte Oximlösungen (0.8–1 mol/l) verwendet. Die unveränderte Konstitution der Oxime nach der Protonierung wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch gesichert. Die Meßproben der Aldoxime mußten unter Kühlung dargestellt werden, da sie sonst zum Nitril dehydratisiert werden, mit anschließender Hydrolyse zum Amid bzw. zur Säure.

### Literatur

- [1] L. G. Donaruma, W. Z. Heldt, *Org. React.* **11** (1960) 1
- [2] R. E. Gawley, *Org. React.* **35** (1988) 1
- [3] C.-F. Kröger, W. Freiberg, H. Roth, *J. Prakt. Chem.* **333** (1991) 785
- [4] H. Roth, Dissertation, Univ. Greifswald, 1987
- [5] G. E. Hawkes, K. Herwig, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1017
- [6] K. D. Berlin, S. Rengaraju, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 2912
- [7] G. J. Karabatsos, R. A. Taller, *Tetrahedron* **24** (1968) 3347
- [8] R. Knorr, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2441
- [9] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1984
- [10] G. C. Levy, G. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4897
- [11] E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, VCH, Weinheim, 1990
- [12] M. Allen, J. D. Roberts, *Can. J. Chem.* **59** (1981) 451
- [13] S. V. Zinchenko, V. V. Shcherbakov, G. E. Sal'nikov, L. B. Krivdin, G. A. Kalabin, *Zh. Org. Khim.* **25** (1989) 684
- [14] M. Liler, *Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid*, Academic Press, London (1970)
- [15] U. A. Spitzer, T. W. Toone, R. Stewart, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 440
- [16] J. Sierra, M. Odeja, P. A. H. Wyatt, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1570
- [17] P. M. Smith, *Molecular Rearrangements* (Hrsg. P. de Mayo), Interscience Publ., London 1963, 483
- [18] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, (Hrsg. E. Müller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968, Bd. X/4

Korrespondenzanschrift :  
Dr. Walter Freiberg  
Fachrichtung Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität  
Greifswald  
Soldtmannstr. 16 / 17  
D - 17489 Greifswald, Germany