

Wasserstoffbrücken in *p*-Methoxybenzamidoxim

Von

A. Kozhukharova, K. Manolov und D. Kovatschev

Aus dem Lehrstuhl für anorganische Chemie, Institut für Lebensmittel-industrie, Plovdiv, Bulgarien

(Eingegangen am 20. März 1972)

Hydrogen Bridging of p-Methoxy-benzamide Oxime

The association of the molecules of *p*-methoxy-benzamide oxime (*pMetB*) is of the type O—H . . . O. All molecules are bridged in the solid state. The number of the hydrogen bridges decreases with diluting of the solution. The complexing properties of *pMetB* are due to the NH₂-group which remains unbridged.

Die Assoziation der Moleküle des *p*-Methoxybenzamidoxims (*pMetB*) ist von der Art O—H . . . O. In festem Zustand sind alle Moleküle verbrückt. Die Zahl der Wasserstoffbrücken nimmt beim Verdünnen der Lösung ab. Die komplexbildenden Eigenschaften des *pMetB* sind durch die NH₂-Gruppe, die unverbrückt bleibt, bedingt.

Beide funktionelle Gruppen der Amidoxime (NH₂ und OH) enthalten bewegliche Wasserstoffatome, die Wasserstoffbrücken bilden können. Wenn die Art der Wasserstoffbrücken bekannt ist, kann auch die Art der Koordination der Amidoximmoleküle in ihren Komplexen geklärt werden; darum sind Untersuchungen in diesem Gebiet sehr interessant. Um dieser Frage näherzukommen, haben wir das *p*-Methoxybenzamidoxim (*pMetB*) in festem und in gelöstem Zustand mittels IR-Technik untersucht.

Experimenteller Teil

Reagentien und Arbeitsvorschrift

1. Das *pMetB* wurde aus *p*-Methoxybenzonnitril und Hydroxylamin durch 10täg. Digerieren bei 70° synthetisiert und aus heißem Wasser umkristallisiert; Schmp. 122°¹.
2. Das Deuterat des *pMetB* (ND₂, OD) wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus D₂O erhalten.
3. Das O-Benzoyl-*p*-methoxybenzamidoxim wurde aus *pMetB* und Benzoylchlorid bei Zimmertemp. synthetisiert¹.

Die Absorption der festen Verbindungen wurde im Bereich 4000—1300 cm^{-1} in Nujol und in fluoriertem Nujol untersucht (KBr).

Die Lösungen des *pMetB* in CHCl_3 , CCl_4 und Benzol wurden im Bereich 4000—2500 cm^{-1} in KBr-Zellen (0,5—1,0 mm) oder in Quarzzellen (5—10 mm), die entsprechend der Konzentration gewählt wurden, untersucht.

Die Spektren wurden mit einem Spektrometer UR-20, C. Zeiss, Jena, oder Perkin-Elmer 800 registriert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Absorptionsmaxima und deren Zuordnung sind in Tab. 1 dargestellt. Die Isotopenverschiebung der Absorption der OH-Gruppe ist 1,34, jene der NH_2 -Gruppe 1,35—1,36. Die Valenzschwingungen der CH-Gruppe des Benzolringes erscheinen bei 3020 cm^{-1} und die der Methoxygruppe bei 2960—2975 cm^{-1} , 2935—2945 cm^{-1} und 2850—2860 cm^{-1} .

In der Tab. 1 ist auch die aus IR-Daten berechnete Änderung der Ladung am Stickstoffatom angegeben².

Da die Struktur der Amidoxime ähnlich der Struktur der entsprechenden Oxime ist, sind die Absorptionsbanden der Amidoxime in demselben IR-Bereich zu erwarten, in dem auch die Oxime absorbieren, was für einige Amidoxime schon experimentell bestätigt wurde^{3, 4}. Die Absorption einiger aromatischer Oxime wurde in festem Zustand und in Lösung mit IR-Technik untersucht⁵⁻⁸. Die Absorption der freien OH-Gruppe sowohl für *syn*- als auch für *anti*-Formen der Oxime erscheint um 3600 cm^{-1} ; die verbrückten OH-Gruppen des p-Methoxybenzaloxims absorbieren aber bei 3280 cm^{-1} (*syn*) und 3170 cm^{-1} (*anti*)⁹.

Tab. 1 zeigt, daß die OH-Gruppe im festen *pMetB* völlig verbrückt ist. Sie absorbiert bei 3255 cm^{-1} . In der Lösung aber sinkt die Stärke der Wasserstoffbindung ab. Die Zahl der freien OH-Gruppen nimmt mit der Verdünnung zu, und bei einer Konzentration von 0,1—0,2% kommen in der Lösung nur unverbrückte OH-Gruppen vor, die bei 3610—3620 cm^{-1} absorbieren. Das ist aus der Intensität der beiden Absorptionsbanden festzustellen.

Da die Zahl der Wasserstoffbrücken von der Konzentration abhängig ist, ist zu schließen, daß alle Wasserstoffbindungen zwischenmolekular sind.

Da das Molekül des *pMetB* drei Donoratome, und zwar O (von OH), N (von NH_2) und N (von N—OH) enthält, ist zu erwarten, daß Wasserstoffbindungen von der Art O—H...O oder O—H...N entstehen. Die Absorption der Bindung O—H...N liegt in einem engen Bereich, 3080—3200 cm^{-1} ¹⁰, was für *pMetB* nicht der Fall ist. Daraus folgt, daß die Wasserstoffbrücken nur von der Art O—H...O sind. Der nach der

Tabelle 1. Absorptionsbanden und einige Konstante

Verbindung	Zustand	Lösungs- mittel	Konzen- tration, %	ν_{OH} frei	ν_{OH} (vOD) verbrückt	ν_{as-NH_2} (ν_{ND_2})	ν_s-NH_2 (ν_{ND_2})	$\Delta \nu_N \cdot 10^6$
<i>p</i> -MetB	fest	—	—	—	3255 m	3450 s	3355 s	+ 0,06
<i>p</i> -MetB	Lösung	CHCl ₃	0,75	3610 s	3245 m	3520 s	3418 s	— 0,15
<i>p</i> -MetB	Lösung	CHCl ₃	0,375	3610 s	3270 w	3520 s	3418 s	— 0,15
<i>p</i> -MetB	Lösung	CHCl ₃	0,1875	3610 s	3280 w	3520 s	3420 s	— 0,15
<i>p</i> -MetB	Lösung	CHCl ₃	0,0469	3610 s	3280 vw	3520 s	3420 s	— 0,15
<i>p</i> -MetB	Lösung	CHCl ₃	0,02345	3610 s	—	3520 s	3420 s	— 0,15
<i>p</i> -MetB	Lösung	CCl ₄	0,02	3620 s	3300 vw	3520 s	3420 s	— 0,15
<i>p</i> -MetB	Lösung	CCl ₄	0,01	3620 s	—	3520 s	3420 s	— 0,15
<i>p</i> -MetB	Lösung	C ₆ H ₆	0,1	3570 s	3250 vw	3500 s	3395 s	— 0,08
<i>p</i> -MetB	Lösung	C ₆ H ₆	0,02	3580 s	—	3495 s	3400 s	— 0,08
<i>p</i> -MetB-Deuterat	fest	—	—	—	2425 m	2550 s	2465 s	+ 0,25
O-Benzoyl- <i>p</i> -MetB	fest	—	—	—	—	3505 s	3405 s	— 0,10

Korrelation von *Nakamoto* und Mitarb.¹⁰ graphisch abgelesene Abstand zwischen den Sauerstoffatomen der Bindung O—H...O beträgt $2,75 \cdot 10^{-8}$ cm.

Beim Übergang vom festen in den gelösten Zustand ändert sich die Absorption der NH₂-Gruppe. Die Verdünnung übt dagegen keinen Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximums aus. Daraus ist zu schließen, daß in der Lösung die NH₂-Gruppe unverbrückt ist und deren unbetteiltes Elektronenpaar die komplexbildenden Eigenschaften des Moleküls bedingt.

Literatur

- ¹ *J. A. Miller*, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 2790 (1889).
- ² *J. W. Linnet*, Trans. Faraday Soc. **41**, 223 (1945).
- ³ *K. R. Manolov*, Mh. Chem. **99**, 2416 (1968).
- ⁴ *D. Kovatschev, K. Manolov* und *A. Kozhukharova*, Mh. Chem. **104**, 64 (1973).
- ⁵ *A. Palm* und *H. Werbin*, Canad. J. Chem. **31**, 1004 (1953).
- ⁶ *A. Palm* und *H. Werbin*, Canad. J. Chem. **32**, 858 (1954).
- ⁷ *S. Califano* und *W. Lüttke*, Z. Phys. Chem. [N. F.] **6**, 83 (1956).
- ⁸ *J. Fabian, M. Legrand* und *P. Poirier*, Bull. Soc. Chim. France **1956**, 1499.
- ⁹ *D. Hadzi* und *L. Premru*, Spectr. Acta **23 A**, 35 (1967).
- ¹⁰ *K. Nakamoto, M. Margoshes* und *R. E. Rundle*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6480 (1955).