

IR-Spektren des p-Methylbenzamidoxims

Von

D. Kovatschey, K. Manolov und A. Kozhukharova

Aus dem Institut für Lebensmittelindustrie, Lehrstuhl für anorganische Chemie, Plovdiv, Bulgarien

(Eingegangen am 14. Dezember 1971)

IR-Spectra of p-Methyl Benzamidoxime

The IR-spectra of p-methyl benzamidoxime (*pMB*), O-benzoyl-*pMB* and deuterated *pMB* (ND_2 , OD) were studied in the solid state and in solution. The molecules of the solid and of the dissolved compounds are bridged by hydrogen bondings O—H...O. The absorption of the valence vibrations of the group NH_2 are found to be in the range $\nu_{\text{as}} = 3505\text{—}3520\text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{\text{s}} = 3370\text{—}3416\text{ cm}^{-1}$. The valence vibrations of the free OH-group are found to be at 3620 cm^{-1} (in CCl_4) and those of the bridged OH-groups at $3160\text{—}3280\text{ cm}^{-1}$. The force constants F_{NH} , the distance between the atoms N—H, and the change of the positive charge of the nitrogen atom Δq were calculated from IR-data.

Die IR-Spektren des p-Methylbenzamidoxims (*pMB*), des O-Benzoyl-*pMB* und des deuterierten *pMB* (ND_2 , OD) wurden in festem Zustand und in Lösung untersucht. Die Moleküle der festen und der gelösten Verbindungen sind durch Wasserstoffbindungen O—H...O verbrückt. Die Absorption der Valenzschwingungen der NH_2 -Gruppe liegt im Bereich $\nu_{\text{as}} = 3505\text{—}3520\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}} = 3370\text{—}3416\text{ cm}^{-1}$. Die Valenzschwingungen der freien OH-Gruppe sind bei 3620 cm^{-1} (in CCl_4), die der verbrückten OH-Gruppen — bei $3160\text{—}3280\text{ cm}^{-1}$. Die Kraftkonstanten F_{NH} , der N—H-Abstand und die Änderung der Positivladung am Stickstoffatom Δq wurden aus den IR-Daten berechnet.

Die ausgeprägte Fähigkeit der Amidoxime, Komplexe mit vielen Übergangsmetallionen zu bilden, beruht auf der günstigen Lage der beiden funktionellen Gruppen (NH_2 , OH) im Molekül. Die Zuordnung der Absorptionsbanden in den IR-Spektren der Amidoximen ist aber bis jetzt unbefriedigend untersucht.

Die IR-Spektren der Oxime und der Amide, Verbindungen, die dieselben Funktionen, aber getrennt enthalten, wurden relativ eingehend untersucht und deren Absorptionsbanden zugeordnet^{1, 2, 3}. Das IR-Spektrum

des Benzamidoxims wurde durch Vergleich mit Literaturangaben für Amide und Oxime zugeordnet⁴. In der vorliegenden Arbeit wurde die Absorption des *pMB* und seiner Abkömmlinge im IR-Bereich der Valenzschwingungen untersucht und diskutiert.

Experimenteller Teil

Reagentien

1. p-Methylbenzamidoxim⁵ (aus p-Tolunitril und Hydroxylamin) durch Umkristallisation aus Wasser (Aktivkohle) gereinigt; Schmp. 145—146°.
2. p-Methylbenzamidoxim Deuterat (ND₂, OD) — durch zweimalige Umkristallisation aus D₂O hergestellt.
3. o-Benzoyl-p-methylbenzamidoxim (aus *pMB* und Benzoylchlorid); Schmp. 173°⁵.

Die IR-Spektren der festen Verbindungen wurden im Nujol und in fluoriertem Nujol im Bereich 4000—1300 cm⁻¹ (KBr) registriert. Die Lösungen des *pMB* in CCl₄, CHCl₃ und Benzol wurden im Bereich 4000 bis 2500 cm⁻¹ in Quarzzellen (5—10 mm) und im Bereich 4000—13 000 cm⁻¹ in KBr-Zellen untersucht. Alle Spektren wurden bei 20—23 °C mit einem Perkin-Elmer 800 Spektrometer registriert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Maxima der Absorptionsbanden der festen Verbindungen und des gelösten *pMB* sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Deuterierung erfolgt nur in den Gruppen NH₂ und OH; die Isotopenverschiebung $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$ beträgt 1,34—1,35. Die Absorption des Benzolringes sowie der Methylgruppe bleibt nach der Deuterierung beinahe unverändert, und zwar bei 3040—3045 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C}_6\text{H}_6}$), 2925 bis 2935 cm⁻¹ ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$) und 2865—2875 cm⁻¹ ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$).

Die Banden bei 3505 und 3370 cm⁻¹ sind der NH₂-Gruppe zuzuordnen. Die breite Absorptionsbande (Maximum bei 3160 cm⁻¹) ist der Hydroxylgruppe zuzuordnen.

Die beträchtliche Breite der OH-Bande wie auch die Lage ihres Maximums weisen auf eine Teilnahme einer Wasserstoffbrücke hin. Da der Wasserstoffverbrückungsgrad stark mit der Verdünnung abnimmt und sich bei unendlicher Verdünnung Null nähert, kann man in stark verdünnten Lösungen die Lage der Absorptionsbande der freien (unverbrückten) OH-Gruppe ermitteln (Tab. 1). In dieser Tabelle sind auch die aus den IR-Daten berechneten Kraftkonstanten der Bindung N—H in der Amidgruppe⁶, der Abstand $r_{\text{N-H}}$ ⁶ und die restliche Positivladung Δq des Stickstoffatoms^{6, 7} zu finden.

Die Kraftkonstante des deuterierten *pMB* wurde in analoger Weise berechnet.

Die Werte F_{NH} , r_{NH} und Δq können nur näherungsweise für das Abschätzen der Eigenschaften der NH₂-Gruppe benutzt werden.

Tabelle 1. Absorptionsbanden der Valenzschwingungen für OH- und NH₂-Gruppen; Einfluß des Lösungsmittels und der Verdünnung. Einige Konstanten für die NH₂-Gruppe

Verbindung	Lösungsmittel	Konzentration, M	Valenzschwingungen		Valenzschwingungen		$F_{NH} \cdot 10^5$ dyn/cm	r_{NH} Å	$\Delta \rho_N$
			OH unverbrückt	OH verbrückt	vs NH ₂	vs NH ₂			
<i>p</i> MB*	—	—	—	3160 m	3505 vs	3370 s	6,55	1,009	— 0,05
<i>p</i> MB	CHCl ₃	0,0666	3598 m	3230 m	3520 s	3405 m	6,64	1,007	— 0,12
<i>p</i> MB	CHCl ₃	0,0266	3598 s	3260 w	3520 s	3416 s	6,66	1,006	— 0,14
<i>p</i> MB	CHCl ₃	0,0013	3598 vs	—	3520 s	3416 s	6,66	1,006	— 0,14
<i>p</i> MB	CCl ₄	0,0013	3620 vs	3280 w	3520 s	3416 s	6,66	1,006	— 0,14
<i>p</i> MB	CCl ₄	0,0007	3620 vs	—	3520 s	3416 s	6,66	1,006	— 0,14
<i>p</i> MB	C ₆ H ₆	0,0333	3575 s	3250 m	3510 m	3400 s	6,61	1,007	— 0,10
<i>p</i> MB	C ₆ H ₆	0,00667	3575 s	3280 w	3515 m	3400 s	6,62	1,007	— 0,10
<i>p</i> MB	C ₆ H ₆	0,00333	3575 s	3280 w	3515 m	3400 m	6,62	1,007	— 0,10
<i>p</i> MB, Deuterat*	—	—	—	2340 m	2615 m	2480 m	6,72	1,005	— 0,19
O-Benzoyl- <i>p</i> MB*	—	—	—	—	3500 s	3375 vs	6,55	1,009	— 0,05

* Fest; die Daten gelten für v_{0D}, v_{ND}, F_{ND} bzw. r_{ND}.

Die Moleküle des festen *pMB* sind durch Wasserstoffbrücken gebunden. Die OH-Gruppe der festen Verbindung absorbiert nur bei 3160 cm^{-1} . In einer vergleichsweise konzentrierten Lösung wurden zwei Absorptionsbanden beobachtet — die erste bei $3200\text{--}3280\text{ cm}^{-1}$, die wasserstoffverbrückten Molekülen entspricht, und die zweite bei 3600 cm^{-1} , die der freien OH-Gruppe zugehört. Die Intensität der Bande bei 3600 cm^{-1} nimmt allmählich mit der Abnahme der Konzentration zu, während die Intensität der Bande bei $3200\text{--}3280\text{ cm}^{-1}$ mit der Verdünnung abnimmt und gleichzeitig eine Verschiebung nach größeren Wellenzahlen zeigt. Bei starker Verdünnung bleibt im Spektrum nur die Bande bei $3600\text{--}3620\text{ cm}^{-1}$. Diese zeigt, daß die Moleküle des *pMB* bei der gegebenen Konzentration (10^{-3}M) frei sind und die OH-Gruppen keine Wasserstoffbrücken bilden.

Das Lösungsmittel beeinflusst die Lage der Absorptionsbande der freien OH-Gruppe. In CCl_4 absorbiert die freie OH-Gruppe bei 3620 cm^{-1} , während im Chloroform und Benzol das Maximum nach 3598 bzw. 3575 cm^{-1} verschoben ist, was mit dem Solvatisierungseffekt des Lösungsmittels zu erklären ist.

Eine Wasserstoffbindung von der Art $\text{O—H}\dots\text{N}$ ist im Molekül nicht zu erwarten, weil der Abstand zwischen OH- und NH_2 -Gruppe ungünstig ist.

Die Absorptionsbanden der Valenzschwingungen der NH_2 -Gruppe des *pMB* ändern sich beim Übergang vom festen in den gelösten Zustand nur unbedeutend. Die Verdünnung übt keinen Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximums aus. Daraus ist zu schließen, daß in der Lösung die Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen benachbarter Moleküle entstehen. Diese Wasserstoffbindung ist intermolekular.

Beim Übergang von festem in den gelösten Zustand steigt die Kraftkonstante auf $0,1 \cdot 10^5\text{ dyn/cm}$. Die Verdünnung beeinflusst diesen Wert beinahe nicht. Das zeigt, daß in der Lösung die NH_2 -Gruppe an der Bildung von Wasserstoffbrücken nicht teilnimmt. Der Wert der Kraftkonstanten des *pMB* und des O-Benzoyl-*pMB* ist gleich, d. h. die Schwingungen der NH_2 -Gruppe sind von dem Substituenten am Sauerstoffatom unabhängig.

Literatur

- ¹ S. Califano und W. Lüttke, Z. Phys. Chem. [N. F.] **6**, 83 (1956).
- ² R. E. Nightingal und E. L. Wagner, J. Chem. Phys. **22**, 203 (1954).
- ³ A. B. F. Duncan, W. Gordy, R. N. Jones, F. A. Matsen, C. Sandorfy und W. West, Chemical Application of Spectroscopy [russ. Übersetzung], Primenenie spektroskopii v Khimii, Moskau, 1959, 513 und 517.
- ⁴ K. Manolov, Mh. Chem. **99**, 2416 (1968).
- ⁵ L. H. Schubert, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1487 (1886).
- ⁶ J. W. Linnet, Trans. Faraday Soc. **41**, 223 (1945).
- ⁷ M. S. Borvinok, Yu. S. Varshavskii, J. Neorgan. Khim. **6**, 851 (1961).