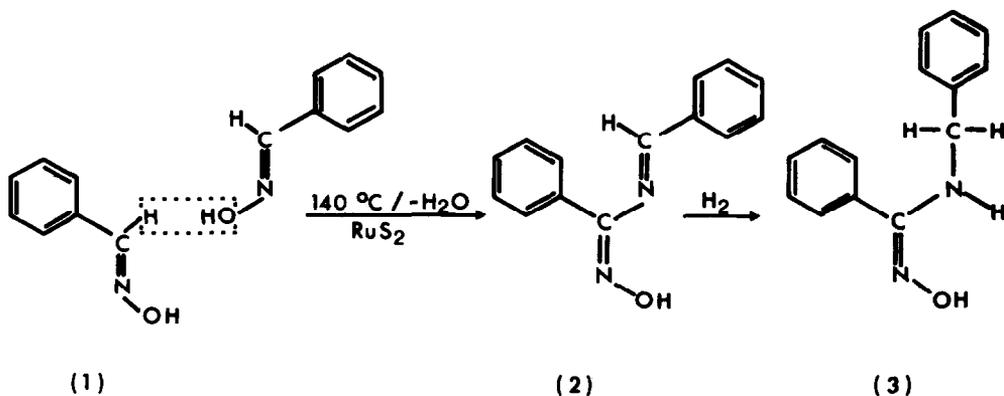


ÜBERGANGSMETALLKATALYSIERTE SELBSTKONDENSATION VON (E)-BENZALDOXIM UND RÖNTGENOGRAPHISCHE STRUKTURBESTIMMUNG DES PRODUKTES

Alfred Gieren* und Bernhard Dederer, Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I, Am Klopferspitz, 8033 Martinsried bei München; Ivar Ugi und Siegfried Stüber, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München, Arcisstraße 21, 8000 München 2.

(Received in Germany 14 February 1977; received in UK for publication 18 March 1977)

Die Thermolyse von (E)-Benzaldoxim (1) liefert Ammoniumbenzoat, Benzamid, Benzoesäure und Benzonitril¹⁾. Erhitzt man jedoch (1) in Gegenwart katalytischer Mengen von Ru- bzw. Fe-Verbindungen (vorzugsweise Ru) unter Zusatz eines wasserentziehenden Mittels, dann entsteht aus zwei Molekülen von (1) das Kondensationsprodukt (2). (2) nimmt bei einer Hydrierung mit Natrium-dihydro-bis(2-methoxyethoxy)-aluminat (Red-Al, Hersteller: Institute of Inorganic Syntheses, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague) unter Bildung von (3) ein Mol Wasserstoff auf. Zwar konnten die Summenformeln von (2) und (3) durch Elementaranalyse und Massenspektren belegt werden, jedoch war eine zweifelsfreie Konstitutionsbestimmung weder über chemische noch spektroskopische Methoden möglich. Da (2) keine für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle lieferte, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse von (3) durchgeführt.



Farblose Kristalle von (3) ($C_{14}H_{14}N_2O$) wurden aus methanolischer Lösung gewonnen. Raumgruppe: $P2_1/a$; $a = 12.51_3$, $b = 13.28_8$, $c = 7.33_2$ Å; $\beta = 91.8_8^\circ$; $D_m = 1.23_1$ g · cm⁻³; $Z = 4$; $D_x = 1.23_3$ g · cm⁻³.

Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit Cu K_α -Strahlung (Ni-Filter) bis zu einem maximalen θ -Winkel von 70° 2299 unabhängige Reflexe vermessen, von denen 497 nicht beobachtet waren ($I \leq 2\sigma_1$).

Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden. Für 296 der 300 größten normierten Struktur Faktoren (E-Werte) konnten mit Hilfe des Programms PHASDT²⁾ Phasen bestimmt werden. Eine mit diesen E-Werten berechnete Fourier-Synthese lokalisierte alle Atome außer den H-Atomen. Im Laufe der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate - Temperaturparameter erst isotrop, dann anisotrop - wurde bei einem R-Wert von 10.4 % eine Differenz-Fourier-Synthese gerechnet, welche die höchsten Maxima als H-Positionen auswies. Unter Einbeziehung der H-Atome mit isotropen Temperaturparametern konvergierte die Verfeinerung bei einem R-Wert von 6.0 % (beobachtete Reflexe).

Die Röntgenstrukturanalyse lieferte für (3) die Formel des (Z)-N-Benzylbenzamidoxims (3). Durch die Struktur von (3) ist auch das Primärprodukt der Benzaldoximkondensation als N-Benzyliden-benzamidoxim (2) bewiesen. (2) kommt demnach entsprechend der angegebenen Reaktionsgleichung durch zwischenmolekulare Wasserabspaltung zwischen dem Wasserstoff der Aldehydgruppe und der OH-Gruppe der Oximgruppierung von (1) zustande. Die Tatsache, daß in (2) bei der Hydrierung nur eine C = N-Doppelbindung, und zwar diejenige der Schiff'schen Base angegriffen wird, ist auf die Ausbildung des resonanzstabilisierten Amidinsystems in (3) zurückzuführen.

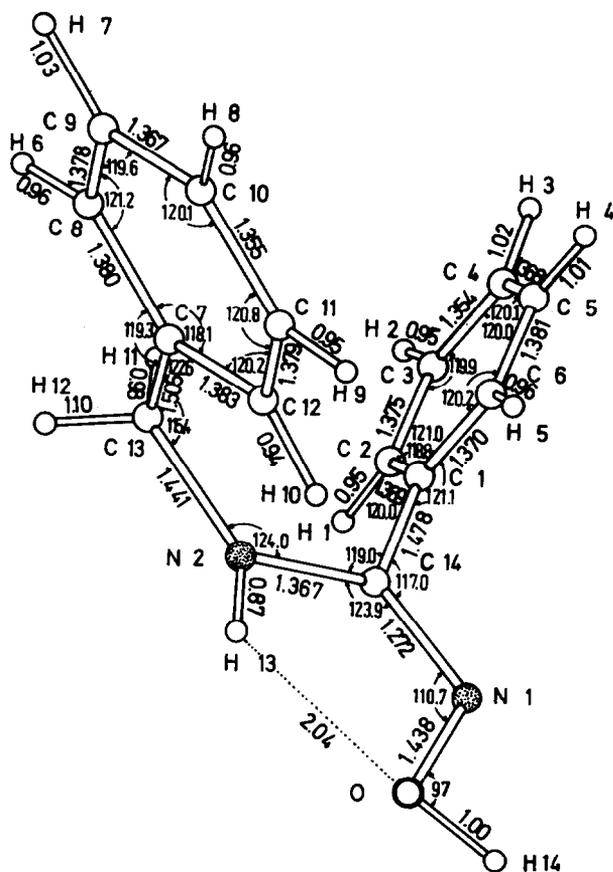


Abb. 1: Molekülstruktur von (Z)-N-Benzylbenzamidoxim (3). Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände und Winkel betragen im Mittel 0.009 \AA (außer C-H, N-H, O---H: 0.07 \AA) bzw. 0.6° .

Entsprechung der π -Resonanz im Amidinsystem weist der Bindungsabstand N2-C14 mit 1.367 \AA einen deutlichen partiellen Doppelbindungscharakter auf. Die C = N-Doppelbindung des Amidinsystems ist 1.272 \AA lang und nur geringfügig (ca. 0.02 \AA) aufgeweitet. Die N-O-Bindung ist mit einer Länge von 1.438 \AA eine reine Einfachbindung. Die Konfiguration an der C = N-Doppelbindung - OH- und Phenylrest trans - entspricht der Konfiguration der Ausgangsverbindung (1), während die Konfiguration an der Amidbindung C14-N2 - H und C = N-Doppelbindung cis - durch die Ausbildung einer innermolekularen Wasserstoffbrücke zwischen H13---O (2.04 \AA) begünstigt wird. Neben dieser innermolekularen Wasserstoffbrücke enthält die Struktur noch zwischenmolekulare zwischen der OH-Gruppe als Donator und dem Imidstickstoff N1 als Akzeptor (H14---N1 : 1.77 \AA ; O---N1 : 2.73 \AA). Über zwei solche, über ein Symmetriezentrum verbundene H-Brücken werden zwei Moleküle in der Kristallstruktur zu einem Dimeren verknüpft.

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur. Die Atome des Moleküls liegen im wesentlichen in drei Ebenen: Durch die π -Resonanz zwischen der formalen C = N-Doppel- und Einfachbindung in der Amidoximgruppe bedingt, sind die Atome C13, N2, H13, C14, C1, N1 und O annähernd in einer Ebene, in welcher auch H14 liegt. Die Ebenen der Phenylringe stehen fast senkrecht zur erstgenannten Ebene, wobei der Phenylrest an C13 bezüglich der H-Atome der Methylengruppe C13H₂ auf Lücke und bezüglich der Bindung C13-N2 auf Deckung steht.

Entsprechung der π -Resonanz im Amidinsystem weist der Bindungsabstand N2-C14 mit 1.367 \AA einen deutlichen partiellen Doppelbindungscharakter auf. Die C = N-Doppelbindung des Amidinsystems ist 1.272 \AA lang und nur geringfügig (ca. 0.02 \AA) aufgeweitet. Die N-O-Bindung ist mit einer Länge von 1.438 \AA eine reine Einfachbindung. Die Konfiguration an der C = N-Doppelbindung - OH- und Phenylrest trans - entspricht der Konfiguration der Ausgangsverbindung (1), während die Konfiguration an der Amidbindung C14-N2 - H und C = N-Doppelbindung cis - durch die Ausbildung einer innermolekularen Wasserstoffbrücke zwischen H13---O (2.04 \AA) begünstigt wird. Neben dieser innermolekularen Wasserstoffbrücke enthält die Struktur noch zwischenmolekulare zwischen der OH-Gruppe als Donator und dem Imidstickstoff N1 als Akzeptor (H14---N1 : 1.77 \AA ; O---N1 : 2.73 \AA). Über zwei solche, über ein Symmetriezentrum verbundene H-Brücken werden zwei Moleküle in der Kristallstruktur zu einem Dimeren verknüpft.

Arbeitsvorschrift:

N-Benzyliden-benzamidoxim (2)

Man erhitzt 12.1 g (0.1 Mol) (*E*)-Benzaldoxim mit 3.0 g aktiviertem Molekularsieb (4 Å) und 5 mg RuS_2 unter N_2 3 Stunden auf 140°C . Zur Aufarbeitung extrahiert man zweimal mit je 40 cm^3 Methylenchlorid, engt auf die Hälfte ein, filtriert vom Unlöslichen ab und chromatographiert über Kieselgel. Ausbeute: 1.12 g (10% d.Th.). Setzt man statt RuS_2 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ein, so bildet sich gleichfalls (2), jedoch in erheblich geringerer Ausbeute (<3%). Fp = $105\text{--}106^\circ\text{C}$ (aus Äthanol).

(Z)-N-Benzylbenzamidoxim (3)

Aus (2) erhält man durch Reduktion mit Red-Al (3). Man tropft 4.48 g (0.02 Mol) in 20 ml Benzol gelöstes (2) unter N_2 zu einer eisgekühlten Lösung von 6.06 g (0.03 Mol) Red-Al in 30 ml Benzol. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird unter Eiskühlung mit Eiswasser hydrolysiert. Man trennt die Phasen, extrahiert die wässrige Phase noch zweimal mit Methylenchlorid, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 und engt i. Vak. ein. Ausbeute: 4.06 g (90% d.Th.), Fp = $113\text{--}114^\circ\text{C}$ (aus Aceton).

Die Verbindungen (2) und (3) lieferten zutreffende Elementaranalysen.

Literaturverzeichnis:

1) J. Petraczek, Ber.Deut.chem.Ges. 16, 824 (1883).

2) W. Hoppe, J. Gassmann u. K. Zechmeister,

In Crystallographic Computing, Herausgeber F.R. Ahmed, S.26, Copenhagen: Munksgaard (1970).