¹H-NMR- und IR-Spektren der Formhydroxamsäure und ihres Natriumsalzes

H. P. FRITZ und O. E. VON STETTEN

Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **24 b**, 947–949 [1969]; eingegangen am 2. Juli 1969)

Es werden das ¹H-NMR- sowie das vollständige IR-Spektrum der Formhydroxamsäure und ihres Natriumsalzes angegeben und diskutiert.

Im Rahmen einer Untersuchung der Komplexbildung von pharmakologisch wirksamen Liganden, die

die Hydroxamsäure-Gruppierung $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NHOH} \end{array}$ enthalten, war es notwendig, erstmals die vollständigen

¹H-NMR- und IR-Spektren des einfachsten Vertreters dieser Substanzklasse, der Formhydroxamsäure

$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NHOH} \end{array}$ und ihres Natriumsalzes, aufzunehmen.

Während das Protonenresonanzspektrum dieser Säure bislang noch nicht beschrieben wurde, liegt eine IR-Frequenzzuordnung für die Formhydroxamsäure vor¹, doch zeigte sich bei der Überprüfung des langwelligen IR-Bereichs, der für die Messungen an den Metallkomplexen wichtig ist, daß seinerzeit eine Normalschwingung nicht beobachtet werden konnte und so eine teilweise Neuordnung erforderlich wurde.

Experimentelles

Formhydroxamsäure wurde nach l. c.^{2, 3}, ihr Na-Salz nach l. c.² dargestellt. Bei der Darstellung des Salzes arbeitet man jedoch zweckmäßiger in methanolischer Lösung und gießt die Lösung des Salzes in überschüssigen, über KOH getrockneten Äther und nicht umgekehrt. Die Zusammensetzung wurde durch C,H,N-Elementaranalyse sichergestellt.

Die IR-Spektren wurden von 300–4000 cm⁻¹ mit einem Spektrometer IR-12 der Firma Beckman Instruments in KBr-Tabletten und Nujol/Hostafon-Aufschlammung vermessen. Von der Formhydroxamsäure wurde außerdem eine (CD₃)₂SO-Lösung im Bereich von 2,5–6,5 μ mit einem Perkin-Elmer-Modell 21 mit LiF-Prisma untersucht.

Die Kernresonanzspektren wurden in Lösung von D₂O, (CD₃)₂SO und CD₃OD mit einem Kernresonanzspektrometer A 60 der Firma Varian Associates gegen externen TMS-Standard vermessen.

Kernresonanzspektren

Das ¹H-NMR-Spektrum der Formhydroxamsäure wurde in D₂O- und (CD₃)₂SO-Lösung untersucht. Bei der wäßrigen Probe ist wegen des zu raschen Austauschs der OH- und NH-Protonen nur das Signal des CH-Protons zu erkennen, und zwar bei –7,66 ppm gegen externes TMS. In DMSO-d₆-Lösung werden auch die Signale der beiden anderen Protonen beobachtet (Tab. 1). Aus der Tatsache, daß die beiden Einzelsignale der OH- und NH-Protonen bei Temperaturerhöhung zusammenfallen, und zwar mit einer chemischen Verschiebung, die dem Mittelwert der Einzelverschiebungen entspricht, kann auf zunehmende Ausbildung von Wasserstoffbrücken geschlossen werden. Auch im Spektrum der konzentrierteren Lösung bei 30 °C erscheint für OH- und NH-Protonen nur ein Signal, was ebenfalls auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden kann. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Brückenbindung ergibt sich, daß intermolekulare Brücken vorliegen. Daß die Einzelsignale am Mittelwert ihrer chemischen Verschiebungen zu einem Signal verschmelzen, zeigt an, daß die $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ - und die $-\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken äquivalent werden, die H-Atome also jeweils gleichartige Potentialkurven aufweisen. Die Schärfe des Signals deutet auf das Vorliegen eines Potentialminimums oder auf einen raschen Austausch zwischen zweien hin.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Na-Formhydroxamats wurde in Lösung von D₂O, CD₃OD und (CD₃)₂SO aufgenommen. Wegen des raschen Austausches der OH- und NH-Protonen in D₂O und CD₃OD wird in diesen Lösungsmitteln nur das CH-Signal beobachtet. In (CD₃)₂SO ist das Salz so wenig löslich, daß die NH- und OH-Protonen nicht mit genügender Sicherheit erkannt werden können. Die chemischen

¹ W. J. ORVILLE-THOMAS u. A. E. PARSONS, J. molecular Spectroscopy **2**, 203 [1958].

² L. W. JONES, Am. **20**, 27 [1898].

³ G. SCHROETER, Chem. Ber. **31**, 2191 [1898].

Konzentration	Temperatur	Intensität	$\delta(\text{C-H})$	$\delta(\text{N-H})$	$\delta(\text{O-H})$
22,8 mg/760 mg	30°C	1:1:1	-7,78	-9,18	-10,18
22,8 mg/760 mg	40°C	1:2	-7,78	-9,6	
22,8 mg/760 mg	50°C	1:2	-7,78	-9,6	
32,4 mg/440,0 mg	30°C	1:2	-7,78	-9,68	

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Formhydroxamsäure in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ -Lösung. (Die Konzentration wird in mg Säure/mg Lösungsmittel angegeben, die chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf externes TMS.)

Verschiebungen der CH-Protonen betragen in D_2O $-7,57$ ppm, in CD_3OD $-7,07$ ppm und in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ $-7,30$ ppm bezogen auf externes TMS.

IR-Spektren

In Tab. 2 sind die IR-Frequenzen mit den Zuordnungen für die Formhydroxamsäure angegeben. Im Vergleich zu l. c.¹ treten Verschiebungen bei $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CH})$ und Amidbande I ($\nu_{\text{as}}(\text{OCN})$) auf. Bei $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{OH})$ und $\nu(\text{CH})$ erscheint unserer Ansicht nach wegen der großen Breite der Banden eine genaue Angabe der Frequenzen problematisch. Bei der Amidbande I ist die Verschiebung auf eine wesentlich größere Schärfe der Bande im KBr- sowie im DMSO-Spektrum zurückzuführen. Neu im Vergleich zu l. c.¹ findet sich eine Bande bei 377 cm^{-1} , die ihrer Lage und Intensität nach sicher einer Normalschwingung zugeordnet werden muß. Um nicht die Zahl der zu erwartenden 15 Normalschwingungen zu überschreiten, muß also eine Bande im normalen IR-Bereich abweichend von l. c.¹ als Kombination gedeutet werden, und zwar die Bande

bei 832 cm^{-1} , die im KBr-Spektrum nicht und im Nujol/Hostafon-Spektrum lediglich als Schulter zu erkennen ist. Sie läßt sich zwanglos durch $455 + 377 = 832\text{ cm}^{-1}$ erklären.

Weitere, beobachtete Absorptionen bei 2250 und 2460 cm^{-1} stellen zweifellos Kombinationen oder Oberschwingungen dar und seien nicht weiter diskutiert.

Für die Formhydroxamsäure ist somit wegen des Auftretens der NH-Banden im IR-Spektrum die Hydroximform auszuschließen. Ferner deutet das Spektrum auf das Vorliegen der Form hin, in der die beiden O-Atome in *cis*-Stellung stehen. Aus der Tatsache, daß sich sowohl $-\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}-$ als auch $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}-$ Brücken ausbilden, muß geschlossen werden, daß die Säure im festen Zustand als hochvernetzte, polymere Substanz folgender schematischer Struktur und nicht als Dimeres vorliegt:

IR-Banden in cm^{-1} , polykristalline Proben bzw. Lösung in Host./Nujol KBr DMSO

Host./Nujol	KBr	DMSO	Zuordnung
~ 3240		~ 3185	$\nu(\text{NH})$, assoziiert
~ 3140		~ 3145	$\nu(\text{OH})$, assoziiert
2930	2930	2924	$\nu(\text{CH})$
1680	1685	1689	Amid-I: $\nu_{\text{as}}(\text{OCN})$
1574	1574		Amid-II: $\delta(\text{NH}) + \nu_{\text{sym}}(\text{OCN})$
1262	1262		Amid-III: $\nu_{\text{sym}}(\text{OCN}) + \delta(\text{NH})$
842	842		Amid-IV: $\delta(\text{OCN})$
742	755		Amid-V: $\gamma(\text{NH})$
1425	1425		$\delta(\text{OH})$
1372	1372		$\delta(\text{CH})$
1011	1011		$\gamma(\text{CH})$
985	985		$\nu(\text{NO})$
720	720		$\gamma(\text{OH})$
455	455		$\tau(\text{CN})$
377			$\delta(\text{CNO})$

Tab. 2. IR-Banden nebst Zuordnungen der Formhydroxamsäure.

In Tab. 3 sind die IR-Banden des Natrium-formhydroxamats sowie die Zuordnungen der 12 für das Anion zu erwartenden Normalschwingungen angegeben. Die im Streckschwingungsbereich beobachteten Absorptionen, im KBr-Spektrum bei 3450 , 3140 und 3040 cm^{-1} bzw. im Nujol/Hostafon-Spektrum bei 3140 und 3040 cm^{-1} , lassen die Schlußfolgerung zu, daß drei bzw. zwei isomere Formen vorliegen, wie es beim Anion der Benzhydroxamsäure beschrieben wurde⁴. Es handelt sich sicherlich um die NH- und um die OH-acide Form des Formhydroxamats, letztere einmal monomer und einmal dimer. Dies wird auch durch die Aufspaltung der Amidbande I bestätigt. Sie erscheint im Hostafon-Spektrum doppelt bei 1650 und bei 1625 cm^{-1} , im KBr-Spektrum besitzt die 1650 cm^{-1} -Bande eine Schulter bei 1630 cm^{-1} .

⁴ G. M. STEINBERG u. R. SWIDLER, J. org. Chemistry **30**, 2362 [1965].

IR-Banden in cm ⁻¹ , poly-kristalline Proben in Host./Nujol		KBr	Zuordnung
3140	3450		$\nu(\text{NH})$ frei (OH)-acid
	3140		$\nu(\text{NH})$ assoziiert (OH-acid)
3040	3040		$\nu(\text{OH})$ assoziiert (NH-acid)
2820	2820		$\nu(\text{CH})$
1650	1650		Amid-I: $\nu_{\text{as}}(\text{OCN})$ (OH-acid)
1625			$\nu_{\text{as}}(\text{OCN})$ (NH-acid)
1580			Amid-II: $\delta(\text{NH}) + \nu_{\text{sym}}(\text{OCN})$
1258	1258		Amid-III: $\nu_{\text{sym}}(\text{OCN}) + \delta(\text{NH})$
860	860		Amid-IV: $\delta(\text{OCN})$ (OH-acid)
820	820		$\delta(\text{OCN})$ (NH-acid)
1470	1470		$\delta(\text{OH})$
1330	1330		$\delta(\text{CH})$
958	958		$\gamma'(\text{CH})$
920	920		$\nu(\text{NO})$
735			$\gamma'(\text{OH})$
550	550		$\tau(\text{CN})$
440	440		$\delta(\text{CNO})$ (OH-acid)
410	410		$\delta(\text{CNO})$ (NH-acid)

Tab. 3. IR-Banden nebst Zuordnungen des Natrium-formhydroxamats.

Die $\nu(\text{NH})$ und die $\nu(\text{OH})$ sind im Vergleich zur freien Säure nach tieferen Wellenzahlen verschoben, was auf eine stärkere Wasserstoff-Verbrückung schließen läßt. Neu gegenüber der Säure erscheint eine Bande bei 1470 cm⁻¹. Sie sollte der nach höheren Wellenzahlen verschobenen $\delta(\text{OH})$ der NH-aciden

Form des Anions entsprechen. Die kurzwellige Verschiebung ist durch starke Brückenbindung erklärbar. Erwartungsgemäß wird die $\nu(\text{NO})$ um 65 cm⁻¹ langwellig verschoben. Die beiden Banden bei 860 cm⁻¹ und 820 cm⁻¹ sind ein weiterer Beweis für das Vorliegen von zwei isomeren Formen. Sie entsprechen der Absorption der Amidbande IV, also der $\delta(\text{OCN})$, und zwar der OH-aciden Form bei 860 cm⁻¹ und der NH-aciden Form bei 820 cm⁻¹. Durch die starke Verbrückung im Salz der Formhydroxamsäure verschieben sich die Deformationsschwingungen wie $\gamma'(\text{OH})$, $\tau(\text{CN})$ und $\delta(\text{CNO})$ nach kürzeren Wellenlängen.

Kombinationen oder Oberschwingungen finden sich zusätzlich bei 2500, 2200, 1910 und 1100 cm⁻¹.

Somit werden für das Natrium-formhydroxamat folgende schematische Strukturen vorgeschlagen: