

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Jiří Ševčík

Amidine II. Ihre Eigenschaften und Reaktionen

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol. 12 (1972), No. 1, 343--348

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119994>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

AMIDINE II. IHRE EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN

JIRÍ ŠEVČÍK

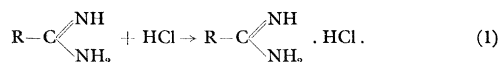
(Eingelangt am 31. Mai 1971)

Basizität der Amidine

Einzelne Amidinentypen weisen eine verschiedenartige Basizität auf. Als stärkste Basen haben sich nichtsubstituierte Amidine erweisen. Bei den substituierten Amidinen kommt es zur Schwankung ihrer Basizität in Abhängigkeit von der Lage und Charakter des Substituenten.

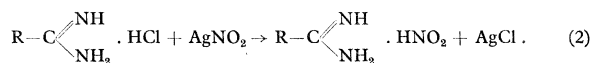
So hat man z. B. früher festgestellt¹⁾, dass das *asymmetrische Diphenylbenzamidin* eine starke Base vorstellt, indem das *symmetrische Diphenylbenzamidin* in einer Alkohollösung eine neutrale Lakmusreaktion aufweist. Praktisch wurden sämtliche über Amidinenbasizität gefundenen Erkenntnisse bei den Amidinensynthesen erworben. So wurde z. B. gefunden, dass das *N, N'-Diphenylbenzamidin* eine schwächere Base ist, mit Ammoniak verglichen, indem das *N-Diphenylbenzamidin* eine stärkere Base als Ammoniak vorstellt. Ähnlich ist es auch bekannt, dass das *Acetamidin* gleichwie *Benzamidin* weit stärkere Basen gegenüber Ammoniak vorstellen²⁾, da sie Hydrochloride direkt von dem Lösung darbieten, die das überschüssige Ammoniak besitzen.

Im Verlauf der Studien über Basizität von Säureamidinen, Säureiminoäthern sowie Säureamidinen wurde gefunden³⁾, dass von diesen drei Typen von Verbindungen bloss Amidine und Iminoäthern einen basischen Charakter besitzen, d. h. diejenigen Verbindungen, die über den Iminostickstoff verfügen. Die Amidinenbasizität bezeugt auch ihre Fähigkeit den Chlorwasserstoff in einer Alkohol — eventuell — wässriger Lösung — in einer Ätherlösung — zu addieren:



Freie Basen — ähnlich wie es bei den Amidinen der Fall ist, kann man unter Alkalieneinwirkung auf Hydrochloride zurückgewinnen.

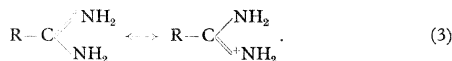
Im Wege der Silbernitritreaktion mit wässriger Hydrochloridlösung der Amidine wurden Amidinnitrite zubereitet⁴⁾:



In der kontemporären Literatur gibt es aber Mangel an systematischer Bearbeitung qualitativer Angaben betreffs relativer Basizität einzelner Amidintypen.

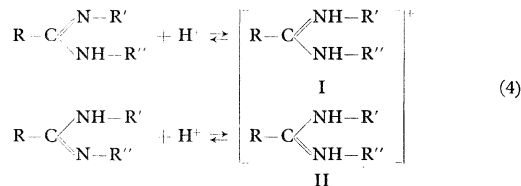
Aus den neueren von Ševčík vorgelegten Mitteilungen⁵⁻⁷⁾, in denen der pK-Wert verschiedenartig substituierter *N*-mono, *N*, *N'*-di sowie *N*, *N'*-trisubstituierter Benzamide bestimmt wurde, geht eine merkliche Abhängigkeit des pK-Wertes von der Lage sowie von dem Charakter eines Substituenten hervor. In diesen Arbeiten wurden insgesamt 28 Derivate untersucht. Abhängig von der Lage sowie vom Charakter eines Substituenten wurden pK-Werte für *N*-monosubstituierte Amidine im Bereich von 6,84 bis 8,06 für *N*, *N'*-disubstituierte im Bereich von 6,46 bis 7,18 und für *N*, *N'*-trisubstituierte im pK-Bereich von 5,37 bis 7,86 gefunden. Von den vermessenen Werten kann man schliessen, dass die Amidineneingliederung je nach der sinkenden Basizität in der Reihenfolge *N*-mono, *N*, *N'*-di und *N*, *N'*-trisubstituierte keine allgemeine Geltung besitzt.

Man hat gleichfalls versucht die Struktur eines Amidiniumkationen zu formulieren. Nach den von Sidwick durchgeführten Beobachtungen trägt die Ladung einen Iminostickstoffatom⁸⁾:



Im Verlauf des Studiums eines pK-Wertes hat man gefunden⁵⁻⁷⁾, dass die für *N*-mono, *N*, *N'*-di, sowie *N*, *N'*-trisubstituierte Benzamide gefundenen Werte der Hammettschen Gleichung nachkommen. Auf Grund der durchgeführten Korrelationen von pK-KWerten mit sigma Konstanten wurden unter Benutzung der Methode kleinster Quadrate Richtungskoeffizienten einzelner Amidintypen berechnet. Aus diesen, so gefundenen Werten kann die am Iminostickstoff stattfindende Protonenlokalisierung bloss im Falle der *N*, *N'*-trisubstituierten Benzamide nachgewiesen werden⁷⁾.

Mit Rücksicht auf mögliche Amidinentautomerie ist es möglich die Salzbildung bloss an Hand eines allgemeinen Schema zu formulieren:



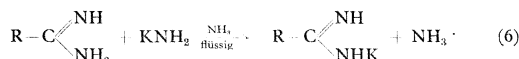
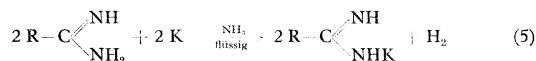
Beide Formen der Amidiniumkationen (I) und (II) sind praktisch identisch da das wirkliche Ion als ihr Resonanzhybrid hervorgeht. Auf Grund der Studien der Amidinentautomerie kann geschlossen werden⁹⁾, dass die Resonanz eines symmetrisch disubstituierten Amidiniumionen der Resonanz eines nicht substituerten Amidiniumkationen ähnlich ist und sie kann daher einem am Stickstoffatom sich befindlichen Substituenten zugeschrieben werden. Zur partiellen Stabilisierung einer Resonanzform kann man bloss dann kommen⁸⁾, wenn beide Stickstoffatome mit extrem verschiedenartigen Substituenten substituiert sind.

Chemische Amidineneigenschaften im Vergleich mit Chemischen Eigenschaften der Karbonsäuren

In der ältesten Literatur^{10,11}) wurden Amidine, als „*Karbazylsäuren*“ bezeichnet. Diese Bezeichnung ging von der Tatsache aus, dass das in den Amidinen vorkommene Stickstoffsystem einem in Karbonsäuren sich befindlichen Sauerstoffsystem analog ist:

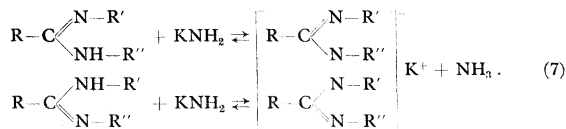


In Wasserlösungen treten saure Amidineneigenschaften in weit kleinerem Mass hervor im Vergleich mit den Saureigenschaften analoger Karbonsäuren. Erst im flüssigen Ammoniak werden Saureigenschaften der Amidine merklich. Unter diesen Umständen setzen sich Amidine ganz analog den Karbonsäuren um. Mit alkalischen Metallen eventuell mit deren Amiden¹⁰⁻¹³) bilden sie Metallsalze aus:



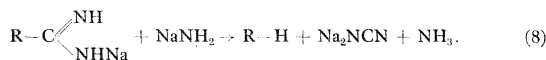
Es ist erwähnenswert, dass in einer Amidinogruppe bloss ein einziges Wasserstoffatom mit alkalischem Metall substituiert werden kann. Die übrigen Metallsalze können aus den Na- oder Kalisalzen unter Umsetzung¹⁰) erworben werden. Ganz analog setzen sich auch *N-mono* und *N, N'-disubstituierte Amidine* um.

Im Falle, dass Stickstoffatome mit verschiedenen R', R'', Radikalen substituiert sind, kann man mit Rücksicht auf Amidinentautomerie erwarten, dass es mit Protonenverlust zur Amidiniumanionenbildung kommen wird:

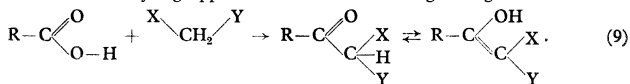


Ebenso auch einige zur Amidinenzubereitung dienenden Reaktionen analoge, zu Karbonsäuren führenden Reaktionen erwähnen.

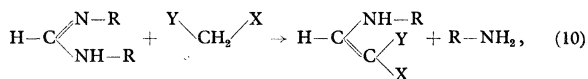
Unter Amidinensalzpyrolyse kommt es zu analogen Vorgängen, welche unter Karbonsäurepyrolyse durchlaufen:



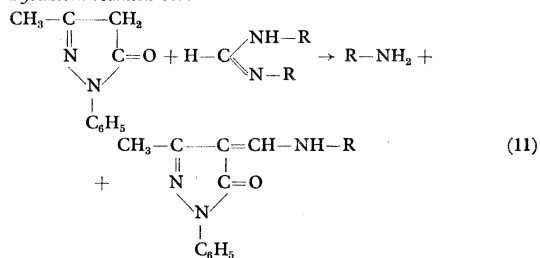
Es ist gut bekannt, dass die Karbonsäuren wie auch ihre Derivate mit den eine aktive Methylengruppe enthaltenden Verbindungen reagieren:



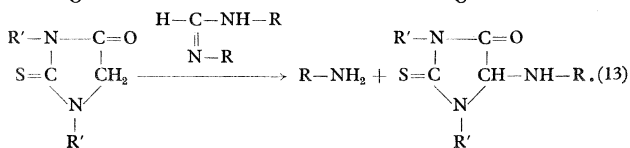
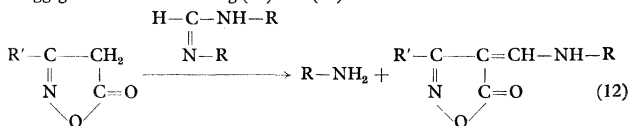
Eine analoge Reaktion bieten auch *symmetrisch disubstituierte Formamide*¹³⁻²² dar:



N=Alkyl oder Aryl, X, Y = Radikale, die die Methylengruppe aktivieren. Diese Reaktion kann auch mit den eine aktive Methylengruppe enthaltenden zyklischen Verbindungen durchgeführt werden. Das sind z. B. bekannte mit Formamidenen²⁾ durchlaufenden Reaktionen 1, 3-disubstituierter Pyrazole. Das Schema (11) stellt eine mit substituiertem Formamidin verlaufende *1-Phenyl-1, 3-Methyl-5-Pyrazolonreaktion* vor:



Ebenso kommt es auch bei den *Isooxazolinen* und *Thiomidazolonen* erwartungsgemäss zur Umsetzung (12) und (13):



SOUHRN ČESKÉHO TEXTU

AMIDINY II. VLASTNOSTI A REAKCE AMIDINŮ

JIRÍ ŠEVČÍK

V této práci je podán literární přehled o basicitě amidinů a je zde provedeno srovnání vlastností amidinů a karbonových kyselin.

V části pojednávající o basicitě amidinů je provedena konfrontace dřívějších poznatků a názorů s nejnovějšími výsledky.

V části, kde jsou srovnávány vlastnosti a některé charakteristické reakce amidinů s vlastnostmi a reakcemi karbonových kyselin je podán stručný přehled vlastností a analogických reakcí obou typů látek.

РЕЗЮМЕ

АМИДИНЫ II. КАЧЕСТВА И РЕАКЦИИ АМИДИНОВ

ИРЖИ ШЕВЧИК

Предлагается литературный обзор основности амидинов и подается сравнение их качеств с карбоновыми кислотами. В отделе говорящем об основности амидинов дается сравнение прежних знаний с новейшими результатами. В отделе сравнивающем качества и некоторые характеристические реакции амидинов с качествами и реакциями карбоновых кислот дается краткий обзор качеств и аналогических реакций обеих групп веществ.

ZUSAMMENFASSUNG

AMIDINE II. IHRE EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN

JIRÍ ŠEVČÍK

In der vorliegenden Mitteilung ist eine literarische Übersicht über Amidinenbasizität gegeben und ein Vergleich der Amidinen und Karbonsäureeigenschaften vorgenommen.

In dem über Amidinenbasizität berichtenden Kapitel sind frühere Erkenntnisse und Anschauungen mit den neusten Resultaten konfrontiert.

Im Abschnitt, wo die Eigenschaften sowie für Amidine charakteristische Reaktionen mit denen bei den Karbonsäuren zum Ausdruck kommenden verglichen sind, ist eine kurze Übersicht der Eigenschaften und analoger Reaktionen beider Stoffgruppen wiedergegeben.