

Studium der Basizität *N*-monosubstituierter Amidine

J. ŠEVČÍK

*Institut für physikalische Chemie an der Palackij-Universität,
Olomouc*

Eingegangen am 21. Januar 1971

Unter Zuhilfenahme der photometrischen Methode wurden die pK -Werte einer Reihe von *N*-monosubstituierten Benzamidinen ermittelt. Es wurde dabei festgestellt, daß die Basizität dieser Stoffgruppe in erheblichem Maße von der Beschaffenheit und der Lage des Substituenten abhängig ist. Es lassen sich daher die einzelnen Typen der Amidine gemäß ihrer sinkenden Basizität nicht eindeutig einordnen.

Weiter wurde eine Korrelation der gemessenen pK -Werte der *N*-monosubstituierten Benzamidine mit den Hammettschen σ -Konstanten durchgeführt. Es kann gesagt werden, daß die *N*-monosubstituierten Benzamidine noch die Anforderungen dieser Korrelation erfüllen. Die erreichten Ergebnisse ermöglichen indessen keine eindeutige Zueignung der Lokalisation des Protons am Imin-Stickstoff der Amidingruppe.

The pK values in the series of *N*-monosubstituted benzamidines were determined by photometric method. It was established that the basicity in this group of substances largely depends on the nature and position of the substituent. Therefore it is not possible to classify the particular types of amidines according to decreasing basicity unambiguously.

Furthermore, the correlation between the measured pK values of *N*-monosubstituted benzamidines and Hammett σ constants was performed. We may state that *N*-monosubstituted benzamidines tolerably fulfil the standards of this correlation. However, the results obtained do not allow unambiguously to assign the proton localization on imine nitrogen of the amidine group.

Aus der Literatur ist es bekannt, daß die nichtsubstituierten Amidine starke Basen sind [1]. Bei den *N*-substituierten Amidinen schwankt deren Basizität in Abhängigkeit von der Lage und dem Charakter des Substituenten [2]. Währenddessen das asymmetrische *N*-Diphenylbenzamidin eine starke Base darstellt, reagiert das symmetrische *N,N'*-Diphenylbenzamidin gegen Lackmus neutral und diese Verbindung ist eine schwächere Base als Ammoniak [3].

Die basischen Eigenschaften der Amidine werden durch die beiden Stickstoffatome in der Amidin-Funktionsgruppe bedingt. Diese beiden Stickstoffatome enthalten je ein freies Elektronenpaar. In der gegenwärtigen Literatur fehlt bislang eine systematische Bearbeitung der quantitativen Angaben über die relative Basizität der einzelnen Typen der Amidine. Jene Erkenntnisse, die vor allem bei den Synthesen der Amidine gewonnen wurden, bieten nur sehr ungenaue Informationen über die Basizität der Amidine und gewähren lediglich die Möglichkeit, die Amidine gemäß ihrer sinkenden

Basizität in die nachstehende Reihenfolge einzustufen: nichtsubstituierte, *N*-disubstituierte, *N*-mono- und *N,N'*-disubstituierte und *N,N'*-trisubstituierte Amidine.

Im Hinblick auf die Abhängigkeit der *pK*-Werte von der Beschaffenheit des Substituenten kann jedoch dieser Vergleich lediglich als sehr grobe und ungenaue Orientierung dienen.

Experimenteller Teil

N-p-Chlorphenylbenzamidin wurde gemäß *Walther* [4] (Fp. = 115°C), *N-p*-Tolylbenzamidin (Fp. = 99°C) gemäß *Lottermoser* [5], und *N*-Phenylbenzamidin nach *Gerhardt* [6] (Fp. = 116°C) hergestellt. Weitere Untersuchungsderivate wurden neu hergestellt [7]: *N-m*-Nitrophenylbenzamidin (Fp. = 152°C), *N-p*-Nitrophenylbenzamidin (Fp. = 199°C), *N-p*-Carbäthoxyphenylbenzamidin (Fp. = 151°C), *N-p*-Bromphenylbenzamidin (Fp. = 124°C), *N-m*-Jodphenylbenzamidin (Fp. = 159°C) und *N-p*-Jodphenylbenzamidin (Fp. = 139°C). Alle diese Stoffe wurden bereits früher spektrophotometrisch im UV-Bereich [8] einem Studium unterworfen.

Die spektrophotometrischen Kurven wurden mittels des Spektrophotometers Beckman DU erhalten, das wie üblich geeicht wurde [9]. Die Lösungen der Amidine in einer 50%igen wasser-äthanolischen Lösung mit einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M wurden im UV-Bereich in Quarzküvetten von einer Dicke 1 cm gemessen. Bei dieser Messung wurden die konventionellen Pufferlösungen [10] benutzt, deren pH nach dem Durchmessen der Absorptionskurven auf einem pH-Meter Beckman Modell G gemessen wurden. Für die geeignet gewählten pH-Werte der Lösungen wurden die Absorptionskurven gemessen. Gemäß deren Verlaufs wurden einige Werte der Wellenlängen in der Umgebung des Maximums des Salzes und der Base ausgewählt. Die pH-Werte der benutzten Puffer unterschieden sich nicht um mehr als 0,4 pH. Die *pK*-Werte wurden aus der Gleichung von Stenström—Goldsmidth berechnet:

$$pK = \text{pH} - \log \frac{A - A_1}{A_2 - A_1} \quad (1)$$

Aus den berechneten Werten wurde der Durchschnittswert *pK* ermittelt und der mittlere Fehler berechnet.

Tabelle 1

Photometrisch festgestellte *pK*-Werte von *N*-monosubstituierten Benzamidinen in 50%iger wasser-äthanolischer Lösung bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M

Verbindung	Verwendete λ [nm]	Gemessene [pK]
<i>N-p</i> -Nitrophenylbenzamidin	226, 228, 324	6,84 \pm 0,05
<i>N-m</i> -Nitrophenylbenzamidin	224, 260	7,05 \pm 0,05
<i>N-p</i> -Chlorphenylbenzamidin	234, 256	7,35 \pm 0,09
<i>N-p</i> -Carbäthoxyphenylbenzamidin	244, 246, 282, 284	7,43 \pm 0,08
<i>N-p</i> -Bromphenylbenzamidin	234, 240, 244, 248	7,49 \pm 0,07
<i>N-m</i> -Jodphenylbenzamidin	230, 232, 262, 266	7,50 \pm 0,07
<i>N-p</i> -Jodphenylbenzamidin	220, 236, 238, 240	7,52 \pm 0,06
<i>N</i> -Phenylbenzamidin	222, 236, 238, 240	7,71 \pm 0,09
<i>N-p</i> -Tolylbenzamidin	240, 242, 266, 268, 270	8,06 \pm 0,08

In Tabelle 1 werden die benutzten Wellenlängen und pK -Werte der dem Studium unterzogenen Stoffe angeführt.

Diskussion

Die in Tabelle 1 angeführten pK -Werte der *N*-monosubstituierten Benzamide dokumentieren den Einfluß der Substituenten auf die Basizität dieser Gruppe der untersuchten Stoffe und weisen gleichzeitig auf die begrenzte Brauchbarkeit eines Vergleichs der einzelnen Typen der Amidine gemäß ihrer sinkenden Basizität hin.

Ein mit den basischen Eigenschaften sämtlicher Typen von Amidinen verbundenes interessantes Problem stellt das Problem der Lokalisation des addierten Protons dar. Aus diesem Grund wurde die Korrelation der gemessenen pK -Werte der *N*-monosubstituierten Benzamide mit den Hammettschen σ -Konstanten untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die pK -Werte der untersuchten Gruppe von Stoffen der Hammettschen Beziehung gehorchen (Abb. 1). Mittels der Methode der kleinsten Quadrate wurde der Wert des Richtungskoeffizienten $\rho = 1,070$ bestimmt. Aus dem Wert des Richtungskoeffizienten vermag man im Falle der *N*-monosubstituierten Benzamide keine eindeutige Schlußfolgerung zu ziehen, ob es zur Lokalisation des Protons am Imin- oder am Amin-Stickstoffatome kommt.

Auf Grund dieses durchgeführten Studiums ist man also nur imstande, zu konstatieren, daß die gefundenen Dissoziationskonstanten lediglich das allgemein gültige Dissoziationsgleichgewicht charakterisieren



Diese Schlußfolgerung zu erklären ist man durch die Existenz von zwei tautomeren Formen der *N*-monosubstituierten Amidine *I* und *II* in der Lage, von denen für die untersuchte Gruppe von Stoffen gemäß [11] die Form *I* vorherrscht

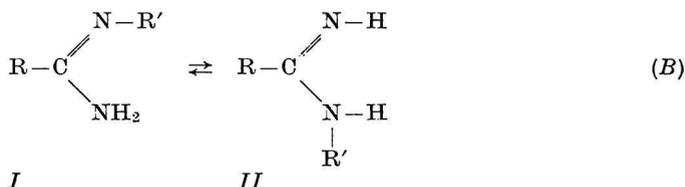
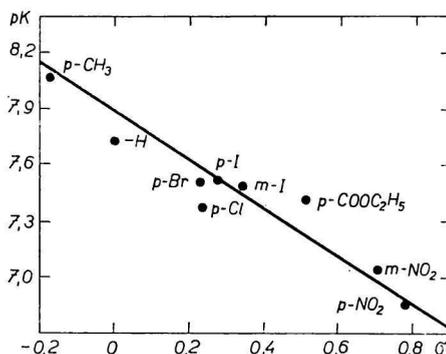


Abb. 1. Korrelation der gemessenen pK -Werte für *N*-monosubstituierte Benzamide mit den Hammettschen σ -Konstanten.



Auf der Grundlage dieser Vorstellung ist man auch imstande, einige größere Abweichungen der experimentellen Werte von den Korrelationsgeraden in Abb. 1 zu erklären.

Literatur

1. *Organic Syntheses, Coll. Vol. I*, 2. Ed., S. 5. Wiley, New York 1941.
2. Ševčík J., nichtpublizierte Ergebnisse.
3. Bernthsen A., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **192**, 1 (1878).
4. Walther R., *J. Prakt. Chem.* **67**, 450 (1910).
5. Lottermoser A., *J. Prakt. Chem.* **54**, 116 (1897).
6. Gerhardt C., *Ann. Chem.* **273**, 369 (1893).
7. Ševčík J., *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis*, im Druck.
8. Ševčík J., *Monatsh. Chem.* **100**, 1307 (1969).
9. *Absorpcionnaja spektroskopija*. (Absorptionsspektroskopie.) S. 139. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskau 1962.
10. Sýkora V., Zátka V., *Příruční tabulky pro chemiky*. (Handtabellen für Chemiker.) S. 61. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1960.
11. Prevorsek D. C., *J. Phys. Chem.* **66**, 769 (1962).

Übersetzt von K. Ullrich