

## Physikochemisches Studium der Amidine, 1. Mitt.:

Spektrophotometrische Untersuchung N-monosubstituierter  
Benzamide im UV-Bereich

Von

J. Ševčík

Aus dem Institut für organische, analytische und physikalische Chemie  
der Palacký-Universität in Olmütz (Olomouc, ČSSR)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. November 1968)

Die Absorptionskurven der N-monosubstituierten Amidine im UV-Bereich stimmen mit den Absorptionen der analogen N-Benzylidenaniline<sup>1</sup> überein (*Schiffsche Basen*). Die bei einigen Abkömmlingen gefundenen Abweichungen kann man der Wirkung eines Konjugationseffektes infolge der Substitution in der p-Stellung zuschreiben.

*A Physicochemical Study of Amidines, I: U. V. Spectra of N-Monosubstituted Amidines*

The u. v. spectra of the N-monosubstituted amidines have been found to correspond to those of the analogous N-benzylidene anilines. Deviations observed for some derivatives can be attributed to a conjugation effect due to p-substitution.

Im Absorptionsspektrum eines nicht substituierten Benzamidins wurde im Bereich von 220—320 nm kein Absorptionsmaximum<sup>2</sup> festgestellt. Man kann daher erwarten, daß das entsprechende Maximum bei noch kürzeren Wellen liegen dürfte. Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten N-monosubstituierten Amidine haben im angegebenen

<sup>1</sup> L. Láng, Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, 2nd edition, Vol. I, S. 115 u. w. Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1961.

<sup>2</sup> J. B. Ekeley und A. R. Ronzio, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1118 (1937).

Wellenlängenbereich ein Maximum, das man der Substitution des Iminostickstoffatoms durch die Phenylgruppe zuschreiben kann. Als Folge dieser Substitution kommt eine Verlängerung des konjugierten Systems zustande, die sich im Auftreten eines Maximums bei den angegebenen Wellenlängen äußert.

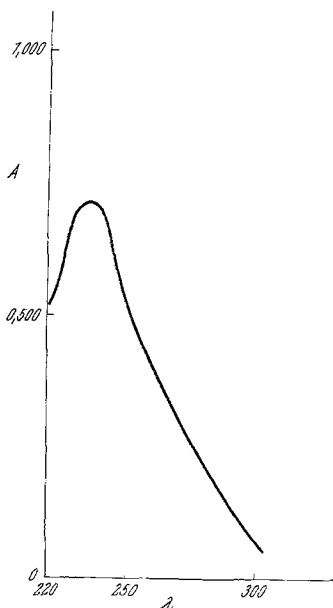


Abb. 1. Absorptionskurve des N-Phenylbenzamidins im UV-Bereich bei der Konzentration  $5 \cdot 10^{-5} m$  in 50proz. wäßrigen Äthanol

In Abb. 1 ist die typische Absorptionskurve des N-Phenylbenzamidins veranschaulicht. Tab. 1 enthält die Werte der molaren Extinktionskoeffizienten der entsprechenden Maxima für Lösungen N-monosubstituierter Benzamide in 50proz. Äthanol im UV-Bereich.

Aus Tab. 1 und Abb. 1 geht auch eine Übereinstimmung der Absorptionen der untersuchten Substanzen mit den Absorptionen analoger N-Benzylidenaniline<sup>1</sup> gut hervor. Eine starke bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums beim p-Nitrophenylbenzamidin kann man der Substitution zuordnen, die zu Änderungen in der Verschiebung der  $\pi$ -Elektronen führt. Diese Änderung hat dann eine Gesamtänderung des Konjugationseffektes und dadurch bedingte Verschiebungen zur Folge.

### Experimenteller Teil

Das N-p-Chlorphenylbenzamidin (Schmp. 115° C) wurde nach Walther<sup>3</sup>, das N-p-Tolylbenzamidin (Schmp. 99° C) nach Lottermoser<sup>4</sup> und das N-Phenylbenzamidin (Schmp. 116° C) nach Gerhardt<sup>5</sup> hergestellt. Einige weitere untersuchte Derivate — das N-p-Nitrophenylbenzamidin (Schmp. 199° C), N-m-Nitrophenylbenzamidin (Schmp. 152° C), N-p-Carbäthoxyphenylbenzamidin (Schmp. 151° C), N-p-Bromphenylbenzamidin (Schmp. 124° C), das N-m-Jodphenylbenzamidin (Schmp. 159° C) sowie das N-p-Jodphenylbenzamidin (Schmp. 139° C) — wurden neu synthetisiert<sup>6</sup>. Die Reinheit der Substanzen wurde durch ihre Schmelzpunkte und mit Hilfe der C,H,N-Analyse kontrolliert.

Stammösungen dieser Substanzen wurden im Konzentrationsbereich  $10^{-3} m$  hergestellt. Durch Verdünnung dieser Lösungen wurden auch die übrigen gemessenen Lösungen hergestellt.

<sup>3</sup> R. Walther, J. prakt. Chem. [2] 67, 450 (1910).

<sup>4</sup> A. Lottermoser, J. prakt. Chem. [2] 54, 116 (1897).

<sup>5</sup> C. Gerhardt, Ann. Chem. 273, 369 (1893).

<sup>6</sup> J. Ševčík, Acta Universitatis Palackianae Olomucensis, im Druck.

Tabelle 1. Werte der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für 50proz. wäßrige Äthanollösungen von N-monosubstituierten Amidinen im UV-Bereich bei der Konzentration  $5 \cdot 10^{-5}m$

| Verbindung                          | $\lambda_{\max}$<br>(nm) | $\epsilon_{\max}$ |
|-------------------------------------|--------------------------|-------------------|
| N-p-Nitrophenyl-<br>benzamidin      | 230 <sup>a</sup>         | $8,20 \cdot 10^3$ |
|                                     | 324                      |                   |
| N-m-Nitrophenyl-<br>benzamidin      | 224 <sup>b</sup>         | $1,68 \cdot 10^4$ |
|                                     | 260                      |                   |
| N-p-Chlorphenyl-<br>benzamidin      | 256                      | $1,74 \cdot 10^4$ |
| N-p-Carbäthoxyphenyl-<br>benzamidin | 284                      | $2,88 \cdot 10^4$ |
| N-p-Bromphenyl-<br>benzamidin       | 234                      | $1,60 \cdot 10^4$ |
| N-m-Jodphenyl-<br>benzamidin        | 262 <sup>a</sup>         | $1,88 \cdot 10^4$ |
|                                     | 232                      |                   |
| N-p-Jodphenyl-<br>benzamidin        | 220 <sup>b</sup>         | $1,83 \cdot 10^4$ |
|                                     | 236                      |                   |
| N-Phenylbenzamidin                  | 220 <sup>b</sup>         | $1,43 \cdot 10^4$ |
|                                     | 236                      |                   |
| N-p-Tolylbenzamidin                 | 270                      | $1,15 \cdot 10^4$ |

<sup>a</sup> Die Kurve entspricht einem N-Phenylbenzamidin-Typus mit nicht scharf ausgeprägtem Maximum bei der angegebenen Wellenlänge oder nur mit einer deutlichen Schulter.

<sup>b</sup> Die Kurve entspricht einem N-Phenylbenzamidin-Typus mit einer undeutlichen Schulter bei der angegebenen Wellenlänge.

Das benutzte Spektrophotometer Beckman DU wurde auf eine Wasserstofflinie 486,1 nm geeicht. Die Skala der abgelesenen Extinktionen und Wellenlängen wurde weiter mit einer Kaliumbichromatlösung<sup>7</sup> kontrolliert.

Die Empfindlichkeit der Apparatur wurde so gewählt, daß die Spaltbreite bei 250 nm einem 0,6 nm breiten Spektralbereich entsprach.

Die Lösungen wurden in Quarzküvetten, Schichtdicke 1 cm, vermessen. Die Konzentrationen der Meßlösungen wurden so gewählt, daß der Extinktionswert der höchst konzentrierten Lösung das Fünffache des Extinktionswertes der höchstverdünnten Lösung nicht überstieg. Der gewählte Arbeitsvorgang hat damit gleichzeitig die Allgemeingültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes bestätigt.

<sup>7</sup> Absorptionnaja spektroskopija, Sbornik statěj, Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1953, S. 139.