

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

Jiří Mollin; František Kašpárek

Beitrag zur physikalisch-chemischen Untersuchung von Amidoximen

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
2 (1961), No. 1, 125--135

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119786>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1961

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>

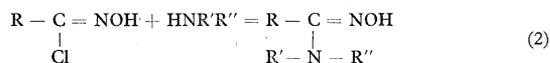
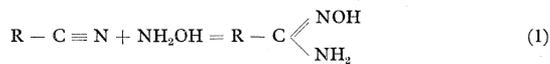
*Katedra anorganické chemie přírodovědecké fakulty.
Vedoucí: Prof. RNDr. Mečislav Kuraš.*

BEITRAG ZUR PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN
UNTERSUCHUNG VON AMIDOXIMEN

Zum 55. Geburtstag des Herrn Prof. Dr. M. Kuraš gewidmet.

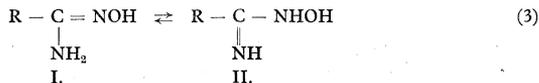
JIRÍ MOLLIN UND FRANTIŠEK KAŠPÁREK
(Eingelangt am 20. Juli 1960)

Amidoxime, deren hauptsächlicher Teil bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts synthetisiert worden ist, entstehen am einfachsten auf zwei Arten. Entweder als Kondensationsprodukt des Hydroxylamins und des dazugehörigen Nitrils nach der Gleichung (1), oder als Kondensationsprodukt des Chlorids der dazugehörigen Hydroximsäure und des Amins laut Gleichung (2).



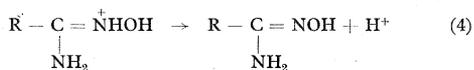
Besonders die zweite Methode ist für die Herstellung von Amidoximen, substituiert am Stickstoffatom der Amidgruppe gut geeignet.

Die Doppelbindung an das Stickstoffatom der Oximgruppe gibt die Möglichkeit des tautomeren Gleichgewichtes zweier Formen (Gleichung (3)), welches in letzter Zeit zum Gegenstand theoretischer Untersuchungen der Amidoxime wurde.



Dieses Problem wurde einerseits vom Standpunkt der Infrarotspektroskopie, andererseits vom Standpunkt der Polarographie untersucht.

Freie Elektronenpaare beider Stickstoffatome der Funktionsgruppe der Amidoxime bedingen die Fähigkeit dieser Stoffe in saurem Medium Proton zu addieren und dadurch mit starken Säuren Salze zu erzeugen. Das Dissoziationsgleichgewicht so entstandener Säuren wurde in letzter Zeit sowohl spektrofotometrisch ⁷⁾, potentiometrisch als auch polarographisch untersucht ⁸⁾⁹⁾⁶⁾. Die so gemessenen Werte der Dissoziationskonstanten weisen darauf hin, dass sich in diesem Falle die Amidoxime wie schwache Basen verhalten. Das Problem der Addition des Protons auf ein Elektronenpaar des Stickstoffatoms der Oximgruppe wurde erst in letzter Zeit durch Vergleiche von Dissoziationskonstanten verschiedener Amidoxime mit verschiedener Substitution an eine Amidgruppe gelöst. Das Dissoziationsgleichgewicht ist durch Gleichung (4) ausgedrückt.



In alkalischem Medium spalten Amidoxime Proton ab und sind fähig, mit Alkalimetallen, jedoch nur in nichtwässrigem Medium, Salze zu erzeugen, weil in wässrigem Medium eine tiefe Hydrolyse stattfindet. In wässrigem Medium reagieren Amidoxime mit Schwermetallen zur Entstehung von Chelaten verschiedener Art, je nach Wahl des Mediums und des Metalliontes. Vom Standpunkt der Chelatbildung und seiner Verwendung in der analytischen Chemie wurde Amidoxime in der Weltliteratur bedeutende Aufmerksamkeit gewidmet. Als Beispiel führen wir die Arbeiten an, welche bei der analytischen Untersuchung von Oxalsäurebisamidoxim vorgenommen wurden ⁷⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾. In analytischer Hinsicht bleibt die Entstehung und Konstitution roter Salze der Amidoxime mit zweiwertigen Nickeln in einem Oxydationsmedium ständig unklar. Dieses Problem wurde mehrmals unter Anwendung verschiedener Methoden gelöst, wobei die Ergebnisse verschiedener Autoren verschieden sind ¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾. Zur Lösung dieses Problems ist ein genaues Studium der Chelat erzeugenden Moleküle und ihrer Eigenschaften notwendig. Diesem Problem ist diese sowie alle vorher vorgenommenen und zitierten Arbeiten gewidmet.

Amidoxim - Konstitutionsbestimmung

Die Lösung des tautomeren Gleichgewichtes im Sinne der Gleichung (3) hat für Amidoxime einen grundsätzlichen Wert. Das Problem wurde spektrographisch ¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ und polarographisch untersucht, wobei die Auswertung der spektroskopischen Ergebnisse verschiedener Autoren verschieden ist. Autoren, welche Amidoxime mit verschiedenem R- untersuchten, sprechen diesen ausschliesslich die Form I zu ¹⁾²⁾⁴⁾ und zwar mit Hinsicht auf die Absorptionsbandlage C = N Bindung bei 1660 cm⁻¹ und weiter deshalb, weil in der Umgebung von 3360 cm⁻¹ jene Absorptionsbande nicht gefunden wurden, welche für = NH charakteristisch sind. Andere Autoren ³⁾ beurteilen aus der Frequenzverschiebung C = N, welche für Benzpiperidyloxim im Vergleich zu Benzamidoxim um 40 cm⁻¹ höher gefunden worden war, und weiter daraus, dass in dieses Gebiet die Frequenzabsorption C = N des Natriumsalzes des Benzamidoximes fällt, dass nichtsubstituierte Amidoxime in saurem und neutralem Medium eine Konstitution nach der Formel II ausweisen und dass es erst in

Tabelle I.

| Bezeichnung | Frequenz C = N in cm^{-1} |
|--------------------------|------------------------------------|
| Benzamidoxim | 1660 |
| N-Phenylbenzamidoxim | 1610 |
| N-Phenylbenzhydrazidoxim | 1610 |
| NN-Diäthylbenzamidoxim | 1630 |

alkalischem Medium zur Verwandlung auf die Form I kommt. Ihre Schlussfolgerungen sind mit Berechnungen belegt, welche leider in der angegebenen Arbeit nicht angeführt sind. Für eine nähere Erklärung dieses Problems haben wir besonders substituierte Amidoxime vorbereitet und spektrographisch gemessen, um tiefere Kenntnisse über die C = N Absorptionsbandlage zu erhalten²⁾.

Wir führen hier nur jene von uns untersuchten Stoffen an, welche für die Lösung des Problems von Bedeutung sind. Eine Übersicht über C = N Absorptionsbandlagen ist auf Tabelle I angeführt. Aus derselben ist ersichtlich, dass die C = N Absorptionsbandlage gegenüber der Substitution starke Schwankungen aufweist. Es ist daher nicht möglich, diese als Grundlage zur Lösung der Frage des tautomeren Gleichgewichtes zu benützen.

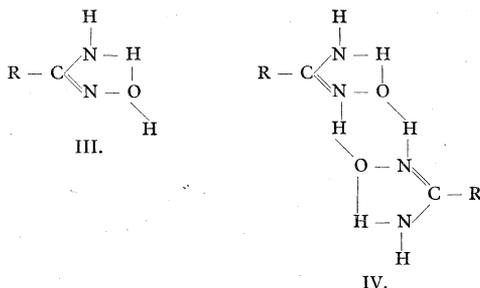
Mit Rücksicht darauf, dass in der spektrographischen Literatur eine Verschiebung der Absorptionsbandlage in festem Zustand im Vergleich zur Lösung, hervorgerufen durch verschiedene Polarisierung des Mediums geläufig ist, kann man den Effekt, beobachtet von Ungnade und Kissinger, eher einer verschiedenen Polarisierung, welche in einem Benzamidoximmolekül ein Wasserstoffatom und ein Natriumatom hervorruft, als einem tautomeren Übergang zu schreiben.

Tabelle II.

| Bezeichnung | MGW Theor. | MGW Exp. |
|------------------------|------------|----------|
| Benzamidoxim | 136 | 310 |
| NN-Diäthylbenzamidoxim | 192 | 265 |

Weiters wurden unter Benützung der kryoskopischen Methode von Beckmann die Molekulargewichte des Benzamidoxims und NN-Diäthylbenzamidoxims gemessen³⁾. Die gemessenen und berechneten Werte sind in Tabelle II angegeben. Diese Werte zeugen davon, dass in Benzenlösungen Amidoxime überwiegend Dimermoleküle bilden. Unsere Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von Prevorsek überein, welcher aus einem sehr undeutlichen Absorptionsband der freien —OH Gruppe bei 3570 cm^{-1} in Chloroformlösungen ebenfalls auf assoziierte Moleküle schliesst²⁾. Aus diesem Grunde war es notwendig, die Formulierung von Orville und Parson, angegeben durch Formel III,⁴⁾ zu vervollständigen hauptsächlich für Lösungen, wo überwiegend

dimere Moleküle existieren und Amidoxime in dieser Lösung die Formulierung IV zuzuschreiben⁵⁾.



Potentiometrische Titration

Wie bereits früher, angeführt, addieren Amidoxime in saurem Medium ein Proton. Die Addition des Protons wurde dem Stickstoffatom der $-\text{NH}_2$ Gruppe⁷⁾ der Oxalsäurebisamidoxim in Form laut Formel V zugeschrieben.

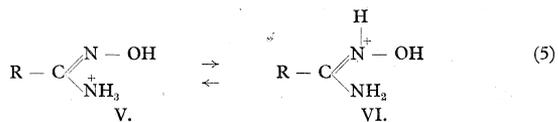


Tabelle III.

| Bezeichnung | K · 10 ⁵ | K' · 10 ⁵ |
|--------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Benzamidoxim ⁸⁾ | 0,93 | 1,09 |
| Salicylamidoxim ⁸⁾ | 1,02 | 1,01 |
| p-Tolamidoxim | 1,03 | 1,09 |
| Zimtsäureamidoxim ⁹⁾ | 1,04 | 1,05 |
| Oxalsäurebisamidoxim ⁹⁾ | 1,07 · 10 ² | 1,09 · 10 ² |
| N-Phenylbenzamidoxim ⁶⁾ | 1,9 | 4,4 |
| NN-Diethylbenzamidoxim ⁶⁾ | 0,14 | 0,55 |

Diese einseitige Lösung des Problems wird von den Autoren des zitierten Artikels nicht begründet. Um das Problem lösen zu können, war es notwendig, Amidoxime, substituiert am Stickstoffatom der Amidgruppe zu preparieren und elektrochemisch zu untersuchen, wobei es analog zu den Amidinen zu einer bedeu-

tenden Veränderung der Dissoziationskonstante kommen sollte. Diese Veränderung bei dem Benzamidoxim und seinen Derivaten wurde jedoch nicht beobachtet. Eine Übersicht des Dissoziationskonstanten der untersuchten Amidoxime gibt Tabelle III, aus welcher klar ersichtlich ist, dass durch die Veränderung der Substitution die Dissoziationskonstante im Sinne der Gleichung (4) sich nur ganz wenig verändert. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlicher, dass das Gleichgewicht, ausgedrückt in Gleichung (5), stark nach rechts abweicht und dass die Formulierung der Protonisationsform besser durch die Formel VI ausgedrückt ist.

Das Kation VI ist unzweifelhaft durch Mesomerie, welche in Gleichung (6) ausgedrückt ist, stabilisiert.



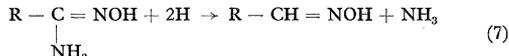
Die Tabelle III gibt ebenfalls die benützte Literatur der untersuchten Amidoxime an.

Potentiometrisch gefundene Konstanten K laut Tabelle III stimmen gut mit polarographischen Daten K' überein.

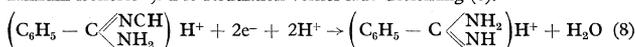
Die Dissoziationskonstante des Chlorhydrates des p-Tolamidoximes wurde mit dem Apparat Multoscop II in 1N NaCl gemessen. Die Konzentration des Chlorhydrates des Amidoximes betrug 0,1N. Die Titration wurde durch 0,1N NaOH Lösung durchgeführt. Aus den gemessenen Werten wurde die Konstante K mit Hilfe der Gleichung Henderson-Hasselbach berechnet.

Reduktion von Amidoximen

Auf chemischem Wege wurden Amidoxime bereits früher durch Tiemann und Krüger²¹⁾ mittels Natriumamalgam in alkalischem Medium reduziert. Als Reduktionsprodukt wurde Benzaldoxim isoliert. Die Reduktion verlief laut Gleichung (7).



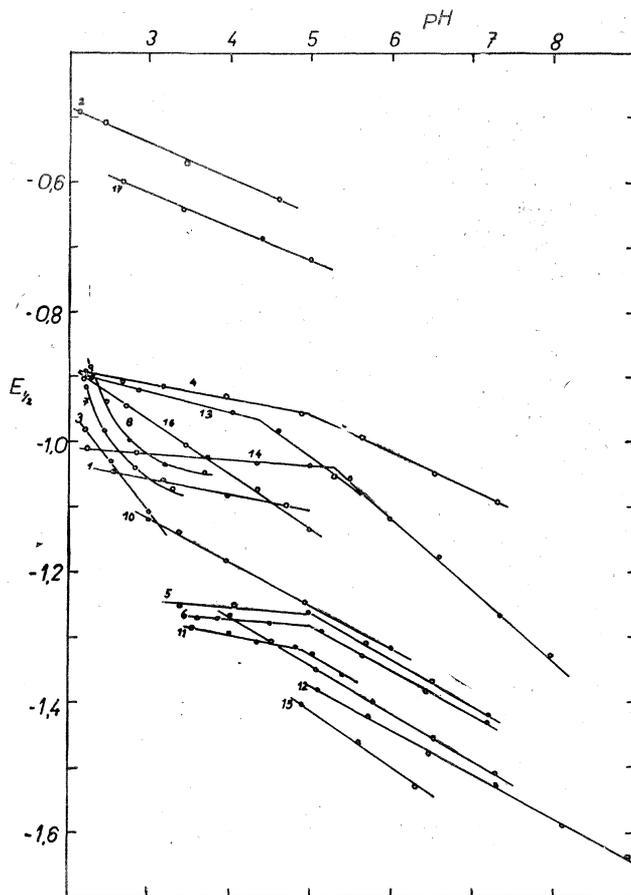
In neuer Zeit wurde durch Lund die elektrochemische Reduktion von Amidoximen untersucht, welcher als Reduktionsprodukt von Benzamidoxim Benzamidin isolierte²²⁾. Die Reduktion verlief laut Gleichung (8).



Das reduzierte Amidin wurde in Form von Picraten isoliert und analysiert. Durch die Analyse und durch Feststellung des Schmelzpunktes des gewonnenen Picrates wurde die Richtigkeit der Gleichung (8) bestätigt.

Polarographische Reduktion von Amidoximen

Trotzdem, dass die polarographische Reduzierbarkeit von Aldoximen und Ketoximen oftmals untersucht wurde, wurde auf die polarographische Reduktion



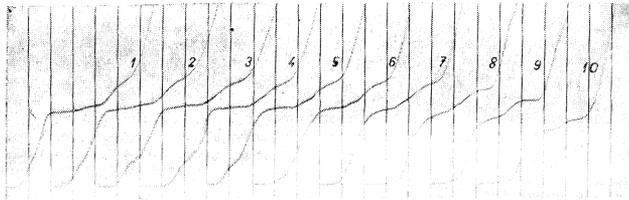
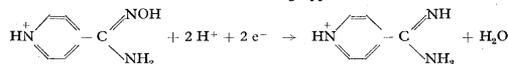


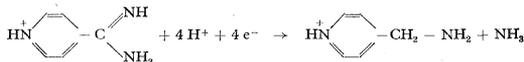
Abbildung 2.

Polarographisches Verhalten von Isonicotinsäureamidoxim in Britton-Robinson-Puffer. pH-Werte der Lösungen: 1 - 2,66; 2 - 3,59; 3 - 4,87; 4 - 5,41; 5 - 6,24; 6 - 7,23; 7 - 8,07; 8 - 9,02; 9 - 9,79; 10 - 10,35. Kurve 1-4 von -0,4 V, 5-8 von -0,6 V, 9-10 von -0,8 V, 4 V Akku., Empfindlichkeit 1: 50, h = 40, t_i = 3,15 s.

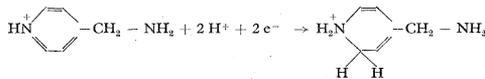
Erste Stufe: Zweielektronenreduktion der Amidoximgruppe:



Zweite Stufe: Vierelektronenreduktion des Amidins:



Dritte Stufe: Zweielektronenreduktion nach der Gleichung:



Aus der zweiten Gruppe wurden polarographisch untersucht: N-Phenylbenzamidoxim⁶⁾, NN-diäthylbenzamidoxim⁶⁾, N-Phenylbenzhydrazidoxim⁶⁾. Zur Vervollständigung wurde weiters vorbereitet: o-Tolamidoxim nach Schubart²⁵⁾, Schmelzpunkt (149° C), Nikotinsäureamidoxim nach Michaelis²⁶⁾, Schmelzpunkt (128 °C) und noch Isonicotinsäureamidoxim nach Spasow und Golovinski²⁴⁾, Schmelzpunkt (132 °C). Die Kontrolle der Reinheit dieser Präparate wurde auf Grund der Stickstoffbestimmung durchgeführt.

Aus diesen Präparaten wurden 0,001 M Lösungen in 50 % Alkohol hergestellt. Bei der polarographischen Untersuchung wurde 2 ml der untersuchten Lösung mit 2 ml Britton-Robinson Puffer im Kalousek-Gefäß vermischt. Polarographiert wurde unter Benützung des Polarographes 301 V Zbrojovka Brno mit 4 V Akkumulator nach Sauerstoffentfernung.

Nach der polarographischen Aufzeichnung wurde die Lösung abgelassen und ihr pH-Wert mit einem pH-Meter Cambridge Instrument Co unter Verwendung einer Glaselektrode gemessen.

In saurem Medium geben Amidoxime der ersten Gruppe eine Zweielektronendifusionswelle für eine Funktionsgruppe, welche einer Reduktion auf Amidin nach Gleichung (8) entspricht. Dieser Welle folgt in einigen Fällen eine weitere Vierelektronenwelle, welche der Reduktion von Amidin auf Amin entspricht. Diese Welle ist in einigen Fällen in alkalischem Medium von einer katalytischen Welle überdeckt. Bei den einfachsten Amidoximen mit wachsendem pH-Wert wurde eine Wellensenkung beobachtet, welche die Form einer Titrationskurve eines schwachen Elektrolytes aufweist. Aus dieser Kurve wurde für Oxalsäurebisamidoxim die Dissoziationskonstante K' berechnet. Bei den anderen Amidoximen wurde für die Berechnung von K' der Schnittpunkt von $dE_{1/2}/dpH$ welchen die Abbildung 1 angibt, bestimmt. Zum Unterschied von diesen Stoffen geben Amidoxime, die einer Sechselektronenreduktion unterliegen, in saurem und neutralem Medium immer zwei Wellen.

Die Interpretation und Abstammung der katalytischen Wellen der Amidine wurde in dieser Arbeit nicht behandelt und wir werden später darauf zurückkommen.

Eine Übersicht der Abhängigkeiten $dE_{1/2}/dpH$ die Zahl der ausgewechselten Elektronen und das pH-Bereich, in welchem die Welle bemerkbar ist, gibt Tabelle IV an.

Literatur

1. Barrans J., Mathis-Noel R., Mathis F.: Comp. Rend. hébd. des Séances de l'Acad. des Sci. **245**, 419 (1957).
2. Prevorsek D.: Comp. Rend. hébd. des Séances de l'Acad. des Sci. **247**, 1333 (1958).
3. Ungnade H. E., Kissinger L. W.: J. org. Chem. **23**, 1794 (1958).
4. Orville W. J., Person A. E.: Trans. Far. Soc. **54**, 460 (1958).
5. Mollin J., Kašpárek F.: Coll. **26**, 1882 (1961).
6. Mollin J., Kašpárek F.: Coll im Druck.
7. Wenger P. E., Monnier D., Kátéramis J.: Helv. Chim. Acta **40**, 1456 (1957).
8. Mollin J., Kašpárek F.: Coll. **25**, 451 (1960).
9. Mollin J., Kašpárek F.: Coll. **26**, 2438 (1961).
10. Dušský J. V., Okáz A.: Coll. **4**, 388 (1932).
11. Dušský J. V., Kuraš M., Trtílek J.: Coll. **7**, 1 (1935).
12. Chatterjee R.: J. Ind. Chem. Soc. **15**, 608 (1938).
13. Kuraš M.: Chem. Obzor **19**, 9 (1944).
14. Kuraš M.: Coll. **12**, 198 (1947).
15. Kuraš M., Mollin J.: Chem. Listy **52**, 344 (1958).
16. Feigl F.: Ber. **57**, 758 (1924).
17. Kuraš M., Ružička E.: Chem. Listy **45**, 100 (1951).
18. Kuraš M., Ružička E.: Chem. Listy **45**, 233 (1951).
19. Bandyopadhyay D.: J. Ind. Chem. Soc. **30**, 119 (1953).
20. Kuraš M., Bartoň J., Mollin J.: Acta Univ. Palac. **3**, 55 (1960).
21. Tiemann F., Krüger P.: Ber **17**, 1685 (1884).
22. Lund H.: Acta Chem. Scand. **13**, 249 (1959).
23. Michaelis E.: Ber. **24**, 3439 (1891).
24. Spassow A., Golovinski E.: Dokl. Bolg. Acad. Nauk **11**, 287 (1958).
25. Schubart L.: Ber. **22**, 2438 (1889).

Tabelle IV.

| Bezeichnung | dE ^{1/2} /dpH in mV/pH | pH Bereich | E ^{1/2} in V beim pH | | Elektronen- austausch |
|-----------------------------------|------------------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------------------------|
| | | | 4 | 6 | |
| Acetamidoxim | -24 | 2 - 5 | -1,080 | --- | 2 |
| Trichoracetamidoxim | -54 | 2 - 5 | -0,593 | --- | 2 |
| Oxalsäurebisamidoxim | -140 | 1,5 - 3,5 | | | 4 |
| Zimtsäureamidoxim | -21 | 2 - 5 | -0,931 | | 2 |
| | -60 | 5 - 8 | | -1,014 | 2 |
| Homoveratrosäure amidoxim | -- | -- | -- | -- | unreduzier- bar |
| Mandelsäureamidoxim | -- | 6 | -- | -- | 2 |
| Phenyllessigsäure- amidoxim | -- | -- | -- | -- | unreduzier- bar |
| Malonsäurebisamidoxim | -- | -- | -- | -- | unreduzier- bar |
| Benzamidoxim | -10 | 3,5 - 5,03 | -1,251 | | 2 |
| | -74 | 5,03 - 7,5 | | -1,332 | 2 |
| p-Tolamidoxim | -6 | 3,5 - 5,02 | -1,270 | | 2 |
| | -67 | 5,02 - 7,5 | | -1,346 | 2 |
| o-Nitrobenzamidoxim | -- | 2 - 4 | | | 2 |
| p-Methyl-o-nitrobenz- amidoxim | -- | 2 - 4 | | | 2 |
| m-Nitrobenzamidoxim | -73 | 4 - 7 | | -1,414 | 2 |
| p-Nitrobenzamidoxim | -67 | 5 - 9 | | -1,444 | 2 |
| Salicylamidoxim | -23 | 3,5 - 4,9 | -1,298 | | 2 |
| | -74 | 4,9 - 5,5 | | -1,396 | 2 |
| o-Tolamidoxim | -90 | 4,5 - 7 | | -1,502 | 2 |
| N-Phenylbenzamidoxim | -33 | 2 - 4,35 | -0,957 | | 6 |
| | -99 | 4,35 - 6 | | -1,134 | 6 |
| N, N-Diäthylbenzamid- oxim | -9 | 2 - 5,26 | -1,029 | | 6 |
| | -108 | 5,26 - 8,5 | | -1,117 | 6 |
| Nicotinsäureamidoxim | -82 | 2 - 5 | -1,052 | | 2 |
| Isonicotinsäureamidoxim | -52 | 2 - 5,5 | -0,669 | | 2 |

РЕЗЮМЕ

К ВОПРОСУ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ
ИЗУЧЕНИИ АМИДОКСИМОВ

И. МОЛЛИН И Ф. КАШПАРЕК

На основании фреквенции IR абсорбционных пучков амидоксимов в области 1610 и 1660 см⁻¹, а затем, ввиду того, что в области 3350 см⁻¹ не было обнаружено абсорбционных пучков, характерных для =NH, амидоксима, в соответствии с выводами других авторов 2(4), была присвоена структура III, дополненная на основании приоскопического определения их молекулярного веса в бензене димерной формулой IV. Путем потенциометрического титрования амидоксимов, замещенных N, были установлены диссоциационные константы в смысле уравнения (4). В силу наличия влияния замещения на диссоциационную константу было найдено, что равновесие в уравнении (5) значительно

передвинуто вправо, где возникающий катион стабилизирован мезомерией, согласно уравнению (6). Диссоциационные константы K , установленные потенциометрическим путем, были сопоставлены с диссоциационными константами K' , определенными полярографически, и была найдена хорошая их согласованность, как это видно из таблицы III. В заключение была проdiscutирована полярографическая редукция амидоксимов и было установлено число заменяемых электронов. Результаты полярографической редукции приводятся в таблице IV.

SHRnutí

PŘÍSPĚVEK K FYSIKÁLNĚ CHEMICKÉMU STUDIU AMIDOXIMŮ

J. MOLLIN A F. KAŠPÁREK

Na základě frekvence IR absorpčních svazků amidoximů v oblasti 1610 a 1660 cm^{-1} a dále vzhledem k tomu, že v oblasti 3360 cm^{-1} nebyly nalezeny absorpční svazky charakteristické pro $=\text{NH}$ byla amidoximům ve shodě s jinými autory³⁾⁴⁾ přisouzena struktura III., která byla na základě kryoskopického stanovení jejich molekulové váhy v benzenu doplněna o dimerní vzorec IV. Potenciometrickou titrací N substituovaných amidoximů byly stanoveny disociační konstanty ve smyslu rovnice (4). Z vlivu substituce na disociační konstantu bylo stanoveno, že rovnováha v rovnici (5) je posunuta značně vpravo, kde vznikající kation je stabilisován mesomerií podle rovnice (6). Potenciometricky stanovené disociační konstanty K byly konfrontovány s disociačními konstantami K' stanovenými polarograficky a byla nalezena dobrá shoda obou hodnot, jak plyne z tabulky III. Konečně byla diskutována polarografická redukce amidoximů a byl stanoven počet vyměňovaných elektronů. Výsledky polarografické redukce jsou zachyceny v tabulce IV.