

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

Jiří Andree; Jiří Mollin

Beitrag zum physikalisch- chemischen Studium der Hydroxyguanidinderivate

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol. 11 (1971), No. 1, 335--338

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119948>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1971

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 organické, analytické a fyzikální chemie
Vedoucí katedry: Prof. RNDr. Eduard Růžička, kandidát věd*

BEITRAG ZUM PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN STUDIUM DER HYDROXYGUANIDINDERIVATE

JIRÍ ANDREE UND JIRÍ MOLLIN

(Eingelangt am 22. 5. 1969)

Hydroxyguanidin und seine Derivate gehören zu den bis jetzt überwiegend nur vom präparativen Gesichtspunkt untersuchten Verbindungen.

In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns mit dem Studium der polarographischen Reduktion des N^o-Oxy-N, N'-diphenylguanidins als auch des N^o-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolylguanidins. Es wurden gleichfalls Dissoziationskonstanten dieser Verbindungen potentiometrisch bestimmt.

EXPERIMENTELLER TEIL

ZUBEREITUNG DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN

N^o-Oxy-N, N'-diphenylguanidin und N^o-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolylguanidin wurden nach dem vom Stolle¹⁾ vorgeschlagenen Vorgang N, N'-Diphenylguanidin nach Weith und Schröder²⁾ zubereitet. Die Reinheit der Präparate wurde durch Schmelzpunkt-Bestimmung und mit Stickstoffanalyse kontrolliert.

POLAROGRAPHISCHE MESSUNGEN

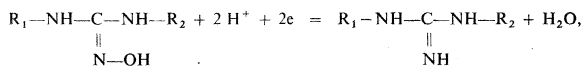
Zum Zwecke der polarographischen Messungen wurden 0,001 M Lösungen der untersuchten Verbindungen in Äthylalkohol zubereitet. Polarographische Kurven wurden mit Polarograph LP 60 mit Quecksilbertropfenelektrode (Tropfzeit 3,5 Sek.) registriert. Sämtliche Messungen wurden im weiten pH-Bereich mit Britton-Robinson-Puffer im polarographischen Kalousek Gefäß derart durchgeführt, daß man zu je 2 ml Lösung 2 ml Puffermenge zugegeben hat und nach der Sauerstoffabnahme aus der Lösung unter Durchperlen des gasförmigen Stickstoffs, im Potentialbereich von 0–2 V einige Kurven registriert wurden. Nach Beendigung dieses polarographischen Vorgangs bei den untersuchten Lösungen wurde pH mit einem Kompensationsgerät der Firma Beckman gemessen.

POTENTIOMETRISCHE MESSUNGEN

Zum Zwecke der potentiometrischen Messungen wurden 0,01 M Lösungen der untersuchten Substanzen im 50% Äthylalkohol hergestellt. Potentiometrische Kurven wurden unter Anwendung eines Multoscop V gewonnen und das pH mit einem Glaselektrode-gesättigte Kalomelektrode-System gemessen. Für einzelne Titrationen wurde immer je 20 ml der untersuchten Lösung genommen und im Falle beider Hydroxyguanidinderivate mit 0,01M Natriumhydroxyd im 50% Äthylalkohol, im Falle des N,N'-Diphenylguanidins mit chlorwasserstoffsäure im 50% Äthylalkohol titriert wurde.

RESULTATE UND DISKUSSION

Polarographische Messungen haben gezeigt, daß sich sowohl das N"-Oxy-N,N'-diphenylguanidin als auch N"-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolylguanidin polarographisch reduzieren und im pH-Bereich von 3–8 eine Diffusionswelle darbieten. Die logarithmische Analyse solcher polarographischen Kurven hat gezeigt, daß in den beiden Fällen der Reduktionsvorgang irreversibel verläuft (eine Anzahl von den nach Heyrovský-Ilkovič-Gleichung berechneten auszutauschenden Elektronen bewegt sich um den Wert 0,35). Aus dem Vergleich der Wellenhöhen beider Derivate mit einer bei der Reduktion von Benzoin³⁾ vorkommenden Wellenhöhe ging hervor, daß die Reduktion im Wege eines Zweielektronenaustausches verläuft. Der Reaktionsmechanismus ist daher einem im Falle der Reduktion des Hydroxyguanidines zum Guanidin vorkommenden ähnlich, der vom biologischen Gesichtspunkt von J. B. Walker und M. S. Walker⁴⁾ studiert wurde und in unserem Fall so verläuft, daß sich entsprechende Diarylguanidinderivate. Guanidinderivate nach der nachstehenden Gleichung bilden:



wo R₁ in unserem Fall entweder eine Phenyl (C₆H₅-) oder eine Toly (C₆H₇-) Gruppe und das R₂ ein Phenyl darstellen. Der erwähnte Reaktionsmechanismus wird auch dadurch unterstützt, daß sich – wie wir gefunden haben – N,N'-Diphenylguanidin als polarographisch inaktive Substanz erweist.

Die Abhängigkeit des E_{1/2}-Wertes vom pH für beide Hydroxyguanidine ist ersichtlich in der Abb. 1., die E_{1/2} und d E_{1/2}/d pH -Werte in der Tab. 1.

Aus den potentiometrischen Messungen kann man auf einen basischen Charakter der Hydroxyguanidine schließen. Zu einem nichtgebundenen Elektronenpaar der Stickstoffatome wird im Sauergebiet ein Proton addiert. Auf Grund der potentiometrischen Messungen wurden an Hand der Henderson-Haselbach-Gleichung Dissoziationskonstanten der Chlorhydrate untersuchten Verbindungen be-

Tab. 1

Verbindung	$dE_{1/2}/dpH$ V/pH	pH-Bereich	$E_{1/2}$ (V)	
			bei pH 5	pH 7
N ^o -Oxy-N, N'-diphenylguanidin	-0,019	3,34—5,87	-1,351	
	-0,206	5,87—7,29		-1,602
N ^o -Oxy-N-phenyl-N'-p-tolyl-guanidin	-0,017	3,27—6,11	-1,343	
	-0,193	6,11—7,24		-1,537

Tab. 2

Verbindung	pK	pK'
N ^o -Oxy-N, N'-diphenylguanidin	6,14 ± 0,01	5,87
N ^o -Oxy-N-phenyl-N'-p-tolylguanidin	6,27 ± 0,02	6,11
N, N'-Diphenylguanidin	4,96 ± 0,02	—

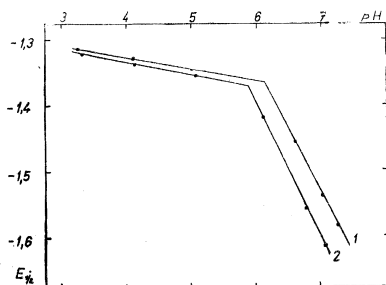
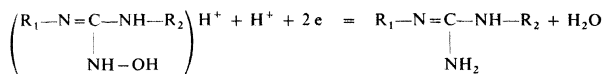


Abbildung 1. Abhängigkeit des halbwelligen Potentials vom pH-Wert der untersuchten Hydroxyguanidine

- 1 ... N^o-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolylguanidin
2 ... N^o-Oxy-N, N'-diphenylguanidin

rechnet. Die aus den potentiometrischen Messungen berechneten pK-Werte sind mit den aus den polarographischen Angaben berechneten pK'-Werte in Tab. 2. angeführt. Beim Vergleich der gefundenen Angaben kann man sagen, daß es im Sauergebiet zum Reduktionsvorgang der protonisierten Partikel laut nachstehender Gleichung kommt:



indem im neutralen sowie im alkalischen Bereich dieser Reduktion eine Protonisierung des neutralen Hydroxyguanidinmolekuls vorgeschaltet ist.

LITERATUR

- [1] *Stollé R.*: Ber. 32, 2 238, (1899).
 [2] *Weith W., Schröder G.*: Ber. 7, 937, (1874).
 [3] *Pasternak R.*: Helv. Chim. Acta 31, 735, (1948).
 [4] *Walker J. B., Walker M. S.*: J. biol. Chem. 234, 1 481, (1959).

Shrnutí

PŘÍSPĚVEK K FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉMU STUDIU DERIVÁTŮ HYDROXIGUANIDINU

JIŘÍ ANDREE A JIŘÍ MOLLIN

Byla studována polarografická redukce diarylovaných derivátů hydroxyguanidinu ve vodně alkoholickém prostředí v Britton-Robinsonových pufrách. Bylo nalezeno, že studované látky poskytují difúzní ireverzibilní vlny a že redukční mechanismus je dvouelektronový. Potenciometricky stanovené disociační konstanty byly konfrontovány s disociačními konstantami stanovenými polarograficky a byla nalezena dobrá shoda obou hodnot.

Резюме

К ВОПРОСУ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ИЗУЧЕНИИ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКСИГУАНИДИНА

ИРЖИ АНДРЕЕ и ИРЖИ МОЛЛИН

Было изучено полярографическое восстановление diaryлованных производных гидроксигуанидина в водно-этанольной среде в буферах Бриттон-Робинсона. Было обнаружено, что изученные вещества дают диффузные неререверсивные волны и что механизм восстановления есть двухэлектронный. Диссоциационные константы установленные потенциметрическим путем, были сопоставлены с диссоциационными константами определенными полярографически и было найдено хорошее их тождество.