

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

Jiří Ševčík

Amidiny I. Příprava amidinů

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol. 6 (1965), No. 1, 269--(289)

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119831>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1965

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 přírodovědecké fakulty.
Vedoucí katedry: Prof. RNDr. Eduard Ružička, kandidát věd.*

AMIDINY I. PŘÍPRAVA AMIDINŮ

JIRÍ ŠEVČÍK

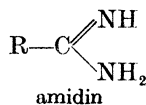
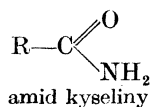
(Postoupeno dne 31. května 1964)

Věnováno památce na prof. RNDr. Mečislava Kuraše

Úvod

Amidiny jsou organické sloučeniny, které mají v molekule jednomocnou amidinovou skupinu $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{—NH}_2 \end{array}$.

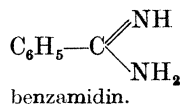
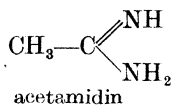
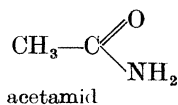
Jejich vzorce můžeme odvodit ze vzorců amidů karboxylových kyselin náhradou kyslíku v kaboxylové skupině iminoskupinou. Tak dostaneme amidimidy kyselin, čili amidiny:



Názvosloví amidinů

V nejstarší literatuře byly amidiny označovány jako „karbazylové kyseliny, amidinové kyseliny, nebo jako amonnokarboxylové kyseliny“. Strecker [1] označil hydrochlorid acetamidinu jako acediamin, Wallach [2] označoval amidiny názvem amimidy. S těmito názvy se setkáme pouze ve starší literatuře.

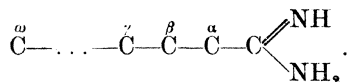
Dnešní názvosloví se opírá o názvosloví amidů:



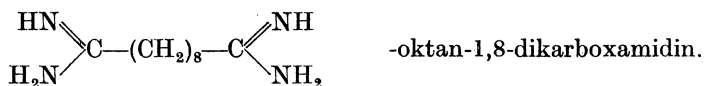
Název amidinu se zpravidla odvozuje od názvu amidu, který může vzniknout při jeho hydrolyze, přidáním koncovky -in.

Názvy složitějších amidinů, které vznikají náhradou vodíkového atomu

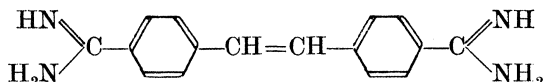
v uhlíkovém řetězci alkylem nebo arylem, se tvoří tak, že se označí poloha substituenta řeckým písmenem:



Potom bude mít sloučenina $\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\beta}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ název β -fenylpropyl amidin. V některých případech se nevychází z názvu amidu, ale používá se koncovky karboxamidin:

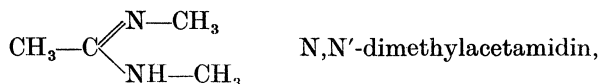


Někdy se rovněž užívá vžitých názvů. Tak např. sloučenina



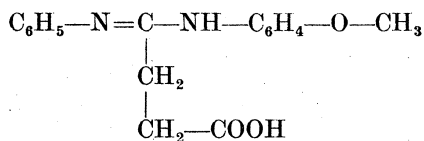
bývá místo názvu stilben-4,4-dikarboxamidin označována jako diamidino-stilben.

Dva dusíkové atomy v amidinové skupině jsou označovány jako N a N':



přičemž v tomto systému není rozlišen aminový a iminový dusík.

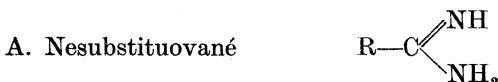
Ve snaze po zjednodušení názvosloví začal Bamberger [3] označovat amidinovou skupinu názvem „guanyl“. Pak by sloučenina

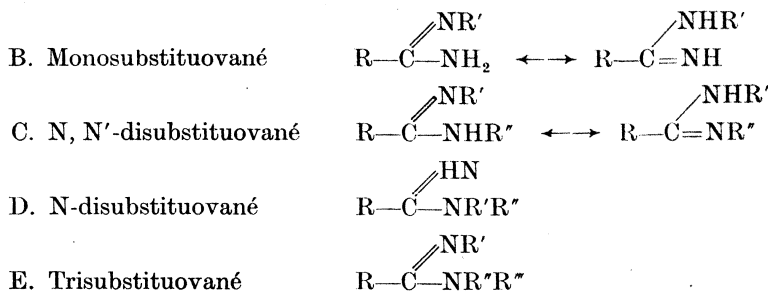


mohla být označena jako β -[N-fenyl-(N'-p-metoxyfenyl)-guanyl] kyseliny propionové.

Klasifikace amidinů

Podle počtu a rozmístění substituentů na dusíkových atomech amidinové skupiny se amidiny třídí do těchto skupin:



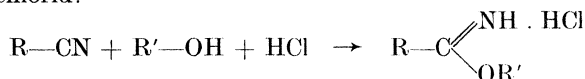


Příprava amidinů

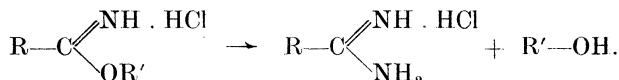
A. Nesubstituované amidiny

1. Z iminoetherů

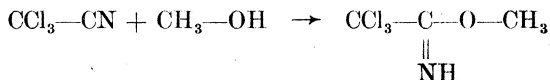
Příprava nesubstituovaných amidinů z nitrilů přes iminoethery je obecně užívanou metodou. Této metody užil po prvé Pinner [4, 5]. Do ekvimolární směsi nitrilu a bezvodého alkoholu se zavádí sušený chlorovodík. Je-li použitý nitril krystalický, může se použít k jeho rozpuštění nebo suspendování bezvodého benzenu nebo etheru. Za několik hodin až dnů vykryštaluje iminoether hydrochlorid:



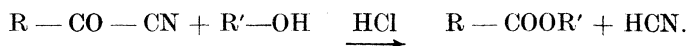
Na iminoether hydrochlorid se působí alkoholickým roztokem amoniaku a resultuje hydrochlorid amidinu:



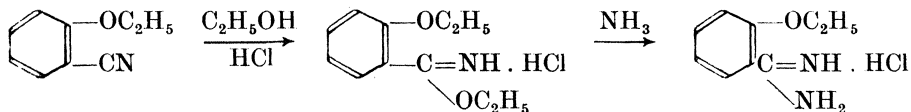
Touto metodou lze připravit amidiny z mono i dinitrilů alifatických i aromatických [6, 7]. Pro přípravu iminoetheru lze použít libovolného alkoholu [4] a rovněž místo chlorovodíku lze použít i kyanovodíku [9, 8, 5]. Vznik iminoetheru je podmíněn užitím stechiometrického množství alkoholu. Pouze při preparaci iminoetherů z dinitrilů o velké molekulové váze musel užít Ashley se spolupracovníky [10] nadbytku alkoholu. Přítomnost kyseliny se zdá být nutnou podmínkou. Pouze výjimečně zjistil Steinkopf [11], že při použití trichloracetonnitrilu probíhá syntéza iminoetheru následovně:



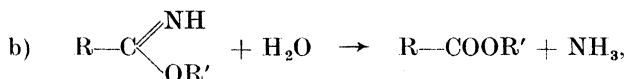
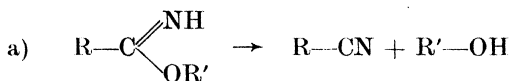
Pinnerova metoda má však určitá omezení použitelnosti. Tak např. nelze touto metodou připravit nesubstituované amidiny z acylkvanidů [4]:



Dále nelze pro syntézy nesubstituovaných amidinů pomocí této metody užít některých ortho substituovaných aromatických nitrilů, rovněž nelze použít β -naftonitrilu [12]. Toto omezení však neplatí obecně, protože Pinner a Dietz [13] připravili touto metodou *o*-etoxybenzamidin:

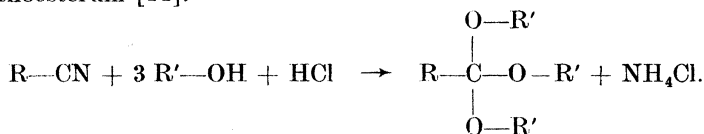


Další omezení použitelnosti této metody spočívá v nestálosti iminoetherů [4], které mohou podléhat reakcím:

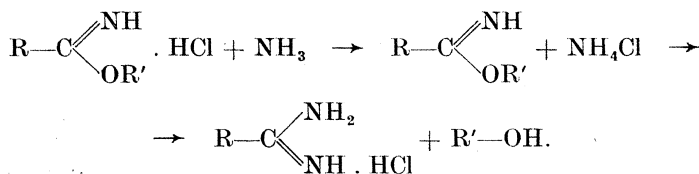


přičemž reakce (b) je katalysována vodíkovými ionty. Tato reakce tedy určuje nezbytnost bezvodého prostředí při preparacích iminoetherů.

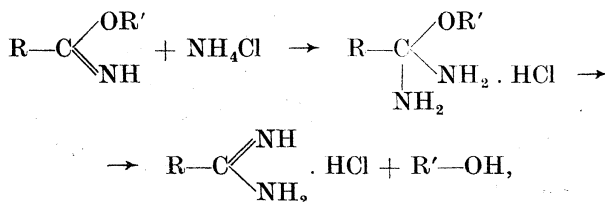
Nutnost použít ekvimolárních směsí alkoholu a nitrilu je dána reakcí, která vede k orthoesterům [14]:



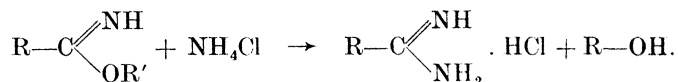
Mechanismus amonolýzy iminoetherů není dosud definitivně vyřešen. Knorr [15] zjistil, že tato reakce je způsobena NH_4^+ ionty, a že volný iminoether nereaguje s amoniakem



Z tohoto navrženého reakčního schématu však není patrné, zda dochází nejprve k adici reagujících látek a ve druhé fázi k odštěpení alkoholu:

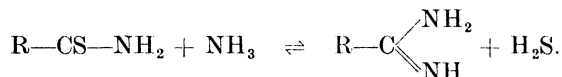


nebo zda tvorba amidinu spočívá v substituční reakci:



2. Z thioamidů

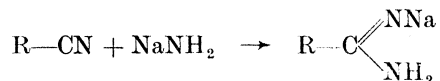
Berntsen [16, 17] studoval reakci thioamidů s amoniakem, popř. s aminy. Zjistil, že tyto reakce vedou ke vzniku amidinů:



Tato reakce je zvrtná a při delším působení sirovodíku za vyšších teplot dochází k posunutí rovnováhy směrem tvorby thioamidu. Opačným směrem lze rovnováhu posunout buď odstraňováním sirovodíku, nebo přidávkem rtuťnatých solí.

3. Z nitrilů a kovových amidů

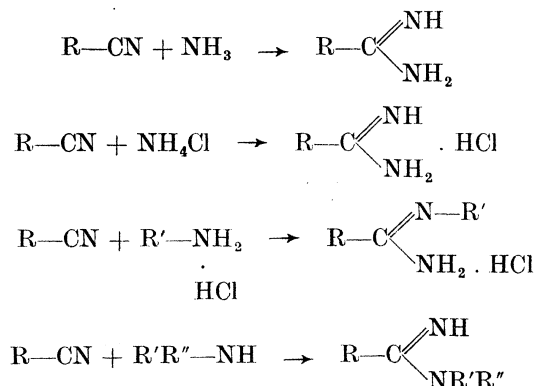
Reakcí alifatických i aromatických nitrilů s alkalickými kovovými amidy v bezvodém prostředí (benzen, toluen, anisol, xylen, difenyl, kapalný amoniak) vznikají soli amidinů [18, 19, 20, 21, 22, 23]:



Tato reakce se velmi dobře hodí zejména pro přípravu amidinů ze sekundárních a terciárních nitrilů [24]. Tato metoda se osvědčila rovněž i u aromatických nitrilů.

4. Z nitrilů a amoniaku, chloridu amonného, aminů

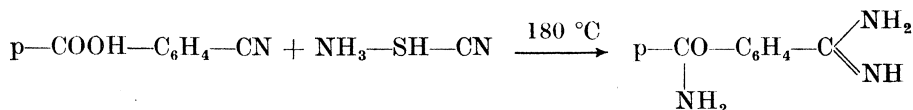
Nitrily reagují s amoniakem, chloridem amonným nebo s organickými zásadami za vzniku nesubstituovaných, popř. substituovaných amidinů [16, 17]:



Tato metoda je velmi oblíbenou pro syntézu amidinů. S volnými basami probíhá tato reakce velmi pomalu. Je však katalysována jak bazickými, tak i kyselými. Proto tato reakce probíhá mnohem snadněji, použijeme-li místo volných bazí hydrochloridů nebo kovových amidů. Se slabě bazickými aromatickými aminy probíhá reakce méně snadno [25]. Někdy se účinek aminů omezí pouze na uvolnění volné báze iminoetheru z jeho hydrochloridu [33].

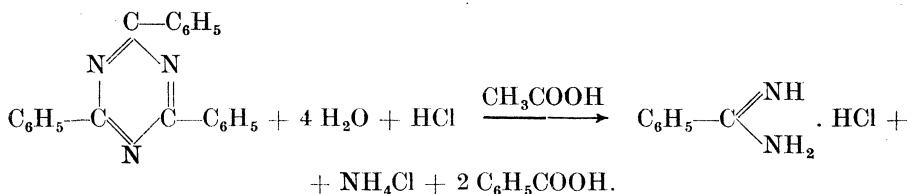
Cornell [18] připravil benzamidin hydrochlorid a některé další alifatické nesubstituované amidiny zahříváním nitrilů s chloridem amonným a kapalným amoniakem v zatavené trubici.

Nesubstituované amidiny lze rovněž připravit reakcí nitrilů s amonnými rhodanidy [26]:

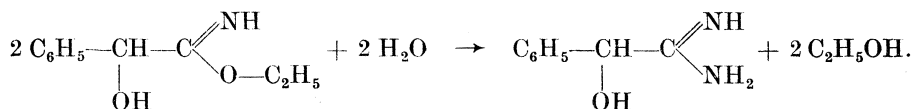


5. Různé metody

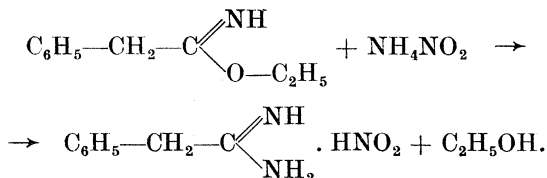
Benzamidin hydrochlorid byl získán zahříváním 2,4,6-trifenyltriazinu s kyselinou octovou a s kyselinou chlorovodíkovou na 120 °C [27, 28]:



Na poněkud neobvyklou metodu upozornil Rule [29], který dostal amidin hydrolyzou iminoetheru při pokojové teplotě:



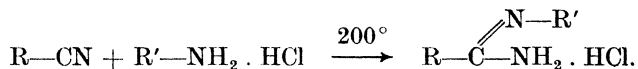
Bernton [30] připravil dusitan fenylacetamidinu následující reakcí:



Amidiny je možno rovněž získat elektrolytickou katalytickou redukcí amidoximů [31] nebo katalytickou redukcí amidoximů [32].

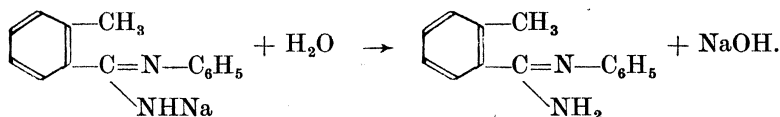
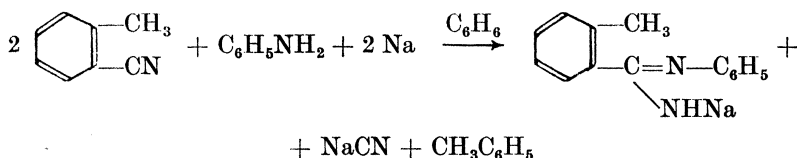
3. Z nitrilů a primárních aminů

Alifatické i aromatické nitrily reagují za zvýšené teploty s primárními aminy za vzniku monosubstituovaných amidinů [16, 17, 35, 36, 34]:



Nevýhoda této metody spočívá v tom, že současně s monosubstituovanými amidiny mohou vznikat i disubstituované amidiny [16]. Jestliže k reakci použijeme aromatického nitrilu i aminu, pak je výtěžek amidinu ovlivňován substitucí na aromatickém jádře aminu i nitrilové složky [34].

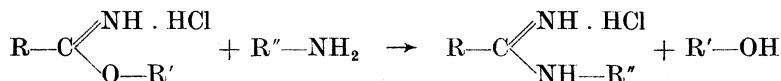
Syntézu amidinů z nitrilů a aminů lze též modifikovat tak, že se použije volného aminu a práškového sodíku [37, 34]:



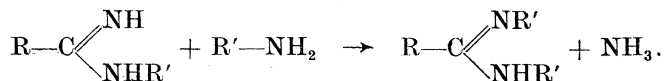
Tato reakce je zajímavá z toho důvodu, že klasickou Pinnerovou metodou nelze připravit o-methylbenzimidinoethylether.

4. Z iminoetherů

Působením primárního aminu na iminoethery mohou vznikat příslušné monosubstituované amidiny [4, 33]:

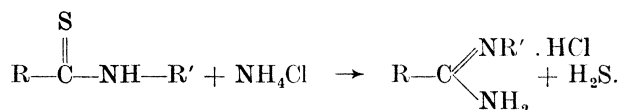
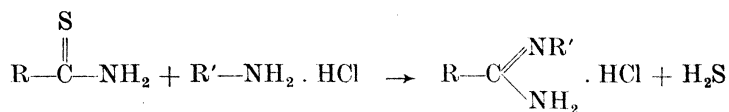


Pinner [4], Hill a Rabinowitz [38] však zjistili, že při vyšších teplotách vznikají současně s monosubstituovaným i disubstituované amidiny:



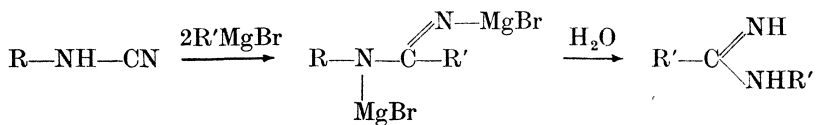
5. Z thioamidů

Monosubstituované amidiny můžeme též získat reakcí thioamidů s primárními aminy, nebo reakcí N-substituovaných thioamidů s chloridem amonným [16, 17]:



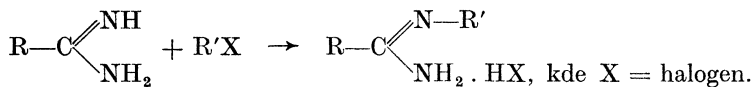
6. Adicí Grignardova činidla na fenylkyánamid

Fenylkyánamid reaguje s nadbytkem Grignardova činidla za vzniku monosubstituovaného amidinu [39]:



7. Alkylací nesubstituovaných amidinů

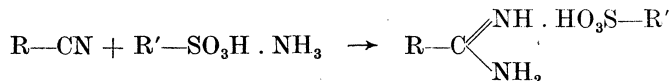
Některé nesubstituované amidiny poskytují při zahřívání s alkylačním činidlem na 100 °C monosubstituované amidiny [40]. Alkylace může probíhat jak na aminové, tak i na iminové skupině. U monoalkylderivátů je těžko rozhodnout, na které z nich je substituent vázán. Teprve při další alkylaci mohou vznikat buď N, N' nebo N,N-dialkyl amidiny.



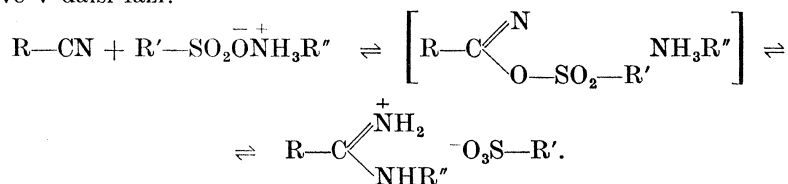
V nadbytku alkylačního činidla vznikají disubstituované amidiny.

8. Adicí alkyl nebo arylamonných solí sulfokyselin na nitrily

Oxley a Short [41] připravili monosubstituované amidiny zahříváním směsi nitrilů a alkyl nebo arylamonných solí sulfokyselin na 180–300 °C [42]:



Podle citovaných autorů probíhá tato reakce stupňovitě. V první fázi dochází k adici sulfonové kyseliny na nitrilovou skupinu. Dusíkatá báze se uplatní teprve v další fázi:

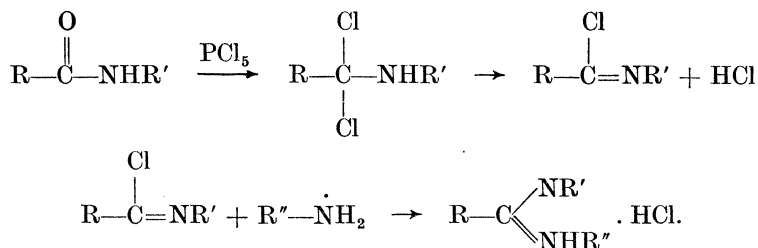


Tato metoda se osvědčila při přípravě amidinů z málo reaktivních terciárních nitrilů.

C. N,N'-disubstituované amidiny

1. Z amidů karbonových kyselin

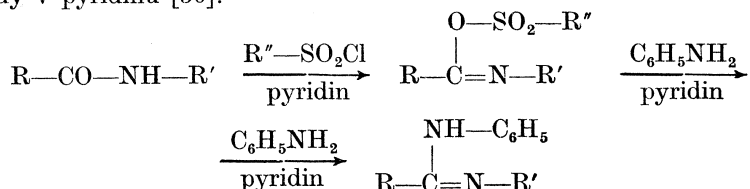
Symetricky disubstituované amidiny lze připravit z N-substituovaných amidů, které se převedou na imidechloridy. Na imidechloridy se potom působí primárními aminy [2, 43, 44, 45, 46, 47, 48]:



Tato reakce představuje obecnou metodu přípravy symetricky disubstituovaných amidinů.

Tuto reakci lze provést ve dvou oddělených stupních. Může se nejprve izolovat imidechlorid, ke kterému se ve druhé fázi přidá amin [44, 46, 49, 2]. Většinou se však současně zahřívá směs všech tří komponentů. K amidu se za chlazení přidá fosforhalogenid, potom teprve amin a směs se zahřívá [45, 38, 50]. Nejčastěji se reakce provádí s chloridem fosforečným [50, 51, 52, 53, 49]. Méně často se k přípravě imidechloridů užívá chloridu fosforitého [38, 45, 50]. Jako reakční prostředí obvykle slouží benzen, chloroform, někdy i přebytečný halogenid fosforu.

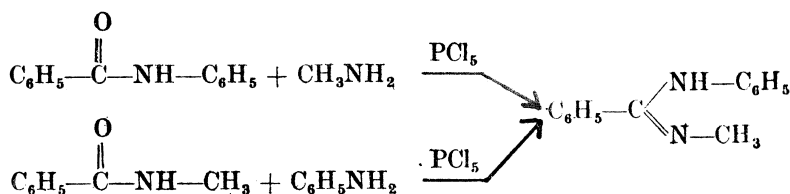
Tuto obecnou reakci výhodně modifikovali Oxley, Peak a Short [54, 55], kteří získali amidiny v dobrých výtěžcích při reakci aminů s imidsulfonany. Imidsulfonany vznikají při reakci N-monosubstituovaných amidů se sulfochloridy v pyridinu [56]:



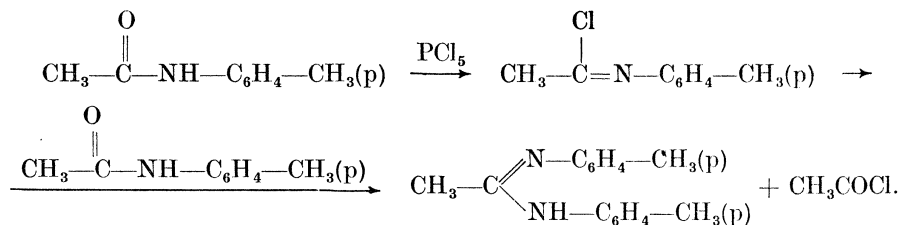
Symetricky disubstituované amidiny se mohou vyskytovat ve dvou tautomerních formách:



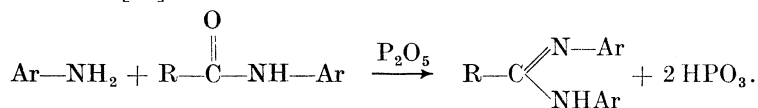
Pechmann [57, 46, 47] se pokusil o syntézu obou rozdílných forem, ale bezúspěšně. Rovněž Bureš a Kundera [58] dospěli k negativnímu výsledku. Tyto syntézy vedou vždy pouze k jediné sloučenině:



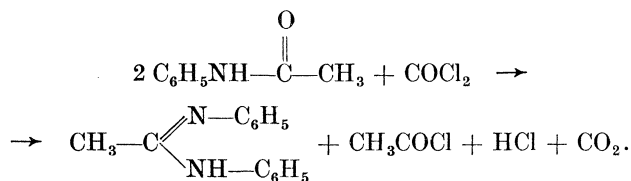
Wallach [59] připravil N,N'-di-p-tolylacetamidin pouhým zahříváním p-methylacetanilidu s PCl₅:



Symetricky disubstituované amidiny lze rovněž získat zahříváním arylaminu s amidem v přítomnosti kyslíčnicku fosforečného nebo jiného kondensačního činidla [60]:

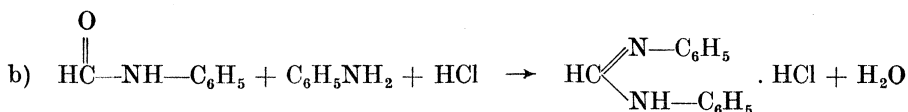
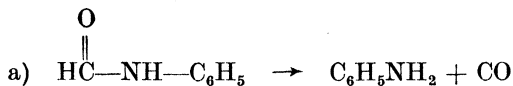


Reakce acetanilidu s fosgenem vede rovněž k N,N'-disubstituovaným amidinům. Tuto reakci lze provádět i bez kondensačního činidla [61]:

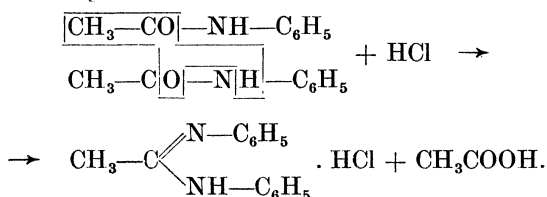


Této reakce nelze použít pouze pro arylglycin-anilidy. Výhoda této reakce spočívá v jejím hladkém průběhu a také v tom, že při ní nevznikají vedlejší produkty.

Tobias [62] a Wallach [63] získali symetricky disubstituované amidiny zahříváním N-substituovaného amidu s plynným chlorovodíkem na 100 °C. Reakce probíhá ve dvou stupních:

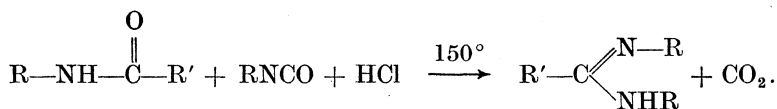
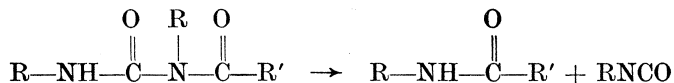
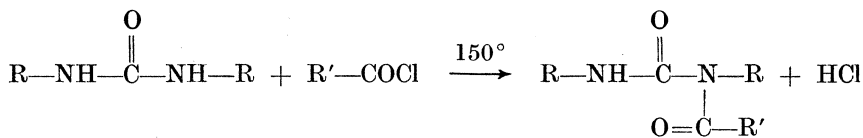


nebo



2. Ze substituovaných derivátů močoviny

Symetricky disubstituované amidiny lze připravit reakcí symetrických dialkyl nebo diaryl derivátů močoviny s chloridy kyselin [64, 65, 66]:

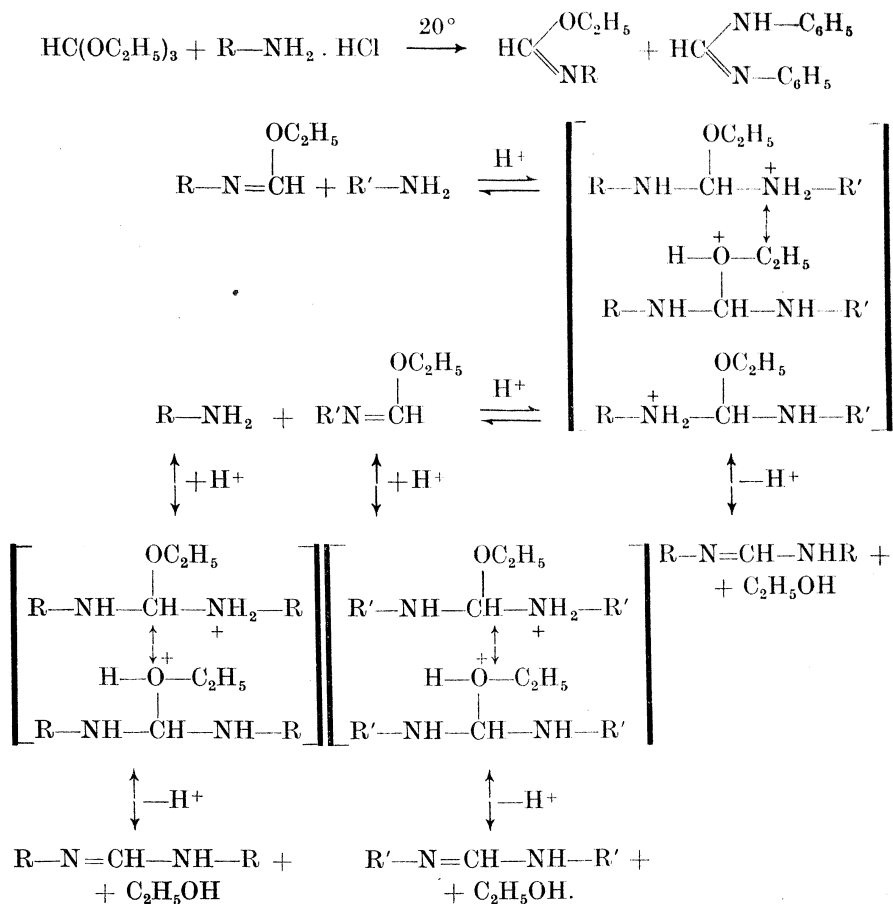


Na analogickou reakci mezi benzanilidem a fenyliisokyanátem, která vede k N,N'-difenylbenzamidinu, upozornil již dříve Kuhn [67].

3. Z orthoesteru kyseliny mravenčí

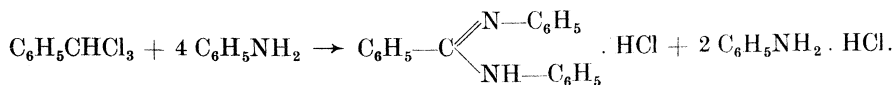
N,N'-disubstituované formamidiny lze získat reakcí orthoesteru kyseliny mravenčí s aromatickými aminy [68, 69, 70, 71, 72, 73, 74]. Reakce probíhá ve dvou fázích. V první fázi reakce vznikají spolu s N,N'-disubstituovanými

formamidiny i N-substituované iminoethery. Ve druhé fázi reakce reagují iminoethery s aminy za vzniku amidinů:



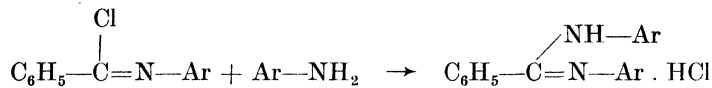
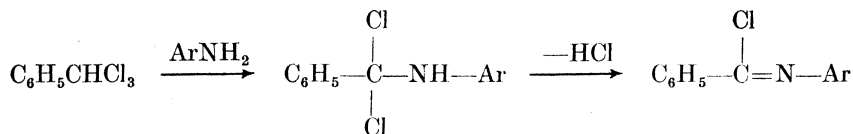
4. Z benzotrichloridu a aminu

Symetricky disubstituované amidiny připravil Limpricht [75] reakcí anilinu s benzotrichloridem:

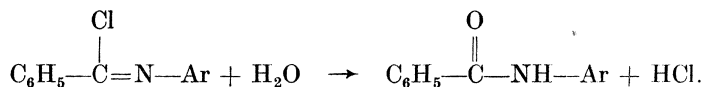


Tutéž reakci provedl i Doebner. Tato metoda byla později modifikována tak, že bylo jako rozpouštědla užito nitrobenzenu [77], což vedlo ke zvýšení výtěžku

až na 85 %. Zvláště se osvědčilo používat k této syntéze m- a p-substituovaných anilinů. Reakce probíhá podle následujícího reakčního schématu:

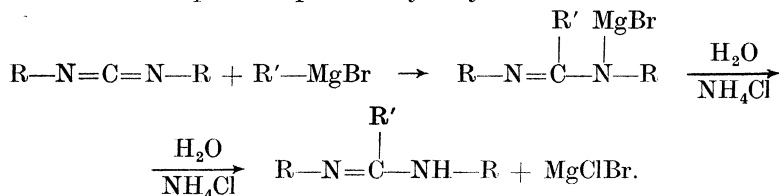


Ve vodném prostředí dochází k hydrolyze vzniklého imidechloridu:



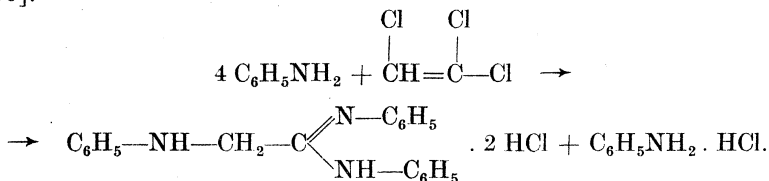
5. Adicí Grignardova činidla na dialkylkarbodiimidy

Adicí Grignardova činidla na dialkyl karbodiimidy lze rovněž získat N,N'-disubstituované amidiny [39]. V první fázi reakce nastává adice, ve druhé fázi reakce se adiční produkt podrobí hydrolyze:



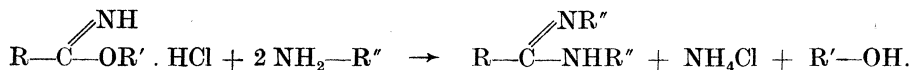
6. Z trichlorethylenu a aminu

Povařením směsi aromatického aminu s trichlorethylenem v 15% hydroxydu sodném lze získat v 60–65% výtěžku symetricky disubstituované amidiny [78, 79]:



7. Z iminoetherů a aminů

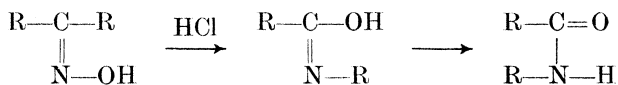
Reakcí aminu s hydrochloridem iminoetheru vznikají rovněž N,N'-disubstituované amidiny [81, 34, 38, 80, 4]:



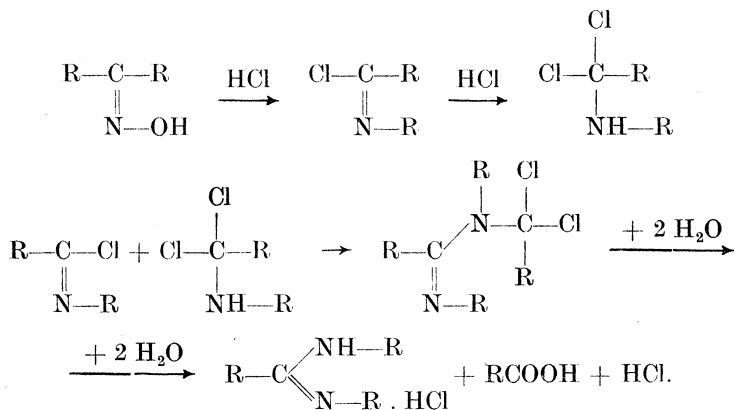
11. Beckmannovým přesmykem

Symetricky disubstituované amidiny lze rovněž získat Beckmannovým přesmykem ketoximů, jestliže se jako reakčního prostředí použije thionylchloridu, acetylchloridu, chlorovodíku nebo chloridu fosforečného. Tak lze získat až 20% výtěžky.

Ketoximy se mohou následovně přesmykovat:

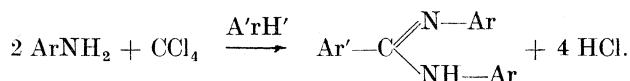


N,N'-disubstituované amidiny vznikají podle schematu [87]:



12. Jiné metody

N,N'-disubstituované amidiny vznikají také kondensací β -aminoantrachinonu s tetrachlormethanem nebo s jinými aromatickými uhlovodíky [88]:



Při zavádění chlorovodíku do etherického nebo benzenového roztoku kyseliny kyanovodíkové získal Claisen [89] a další [90] adiční sloučeninu (2 HCN . 3 HCl). Působením aromatického aminu na tuto sloučeninu připravil Dains [91] symetricky disubstituovaný amidin.

N,N'-difenylacetamidin byl též připraven zahříváním diacetamidu s anilinhydrochloridem na 150 °C [92].

D. N-disubstituované amidiny

1. Z iminoetherů a sekundárních aminů

Při reakci sekundárních aminů s iminoethery vznikají nesymetricky disubstituované amidiny [4, 81, 93, 80]:

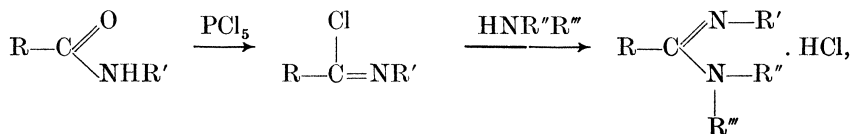
5. Alkylaci

Jak již bylo uvedeno, vznikají disubstituované amidiny při reakci alkylačního činidla na monosubstituované amidiny [84].

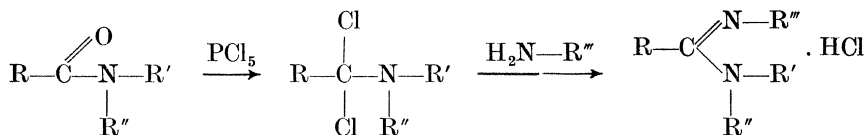
E. Trisubstituované amidiny

1. Z amidů karbonových kyselin

Trisubstituované amidiny lze připravit z N-mono, nebo z N-disubstituovaných amidů, které se převedou na příslušné imidechloridy. Ve druhé fázi se působí na imidechlorid buď sekundárním aminem:



nebo primárním aminem [85, 95, 96, 38]:

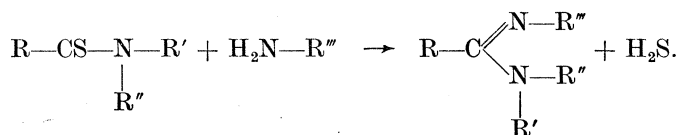


Nestabilní halogenovaný amid se nepodařilo izolovat.

Braun a Weissbach [96] zjistili při těchto preparacích, že při použití ortho substituovaných aromatických amidů klesá výtěžek amidinů s rostoucí velikostí substituentu.

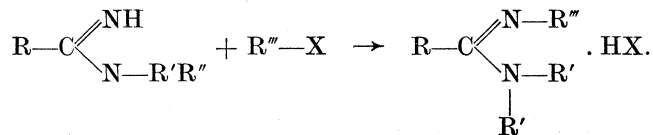
2. Z thioamidů a aminů

Trisubstituované amidiny mohou vznikat reakcí disubstituovaných thioamidů s primárními aminy [16]:

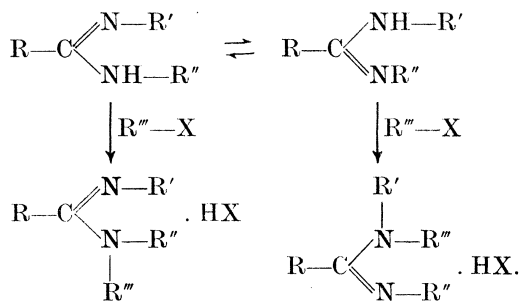


3. Alkylaci

Působením alkylhalogenidů na N-disubstituované amidiny vznikají rovněž trisubstituované amidiny [84, 85, 97]:



Působíme-li alkylačním činidlem na symetricky disubstituované amidiny, mohou následkem tautomerie vznikat dva produkty [97, 98]:



Podle Pymana [84] rozhoduje o tom, která z uvedených forem bude převládat, charakter radikálů R', R''. Podle citovaného autora je alkylová skupina vázána na méně bazický dusíkový atom.

Závěr

Chemie amidinů se začala intenzivně rozvíjet v posledních letech. Úkolem tohoto sdělení je upozornit stručně na dosavadní poznatky o přípravě amidinů. V této práci není zahrnuta stať o přípravě amidinových solí, která je zpracována v přehledném referátě Holého [99]. Literární údaje týkající se studovaného problému obsahují práce do roku 1962. Patentové údaje byly čerpány vesměs z běžných referátových časopisů.

LITERATURA

- [1] *Strecker, A.*: Ann. 103, 321 (1857).
- [2] *Wallach, O.*: Ann. 184, 1 (1877).
- [3] *Bamberger, E.*: Ber. 16, 1459 (1883).
- [4] *Pinner, A.*: Die Imidoather und ihre Derivate, str. 86 a d., Robert Oppenheim (Gustav Schmidt), Berlin 1892.
- [5] *Pinner, A., Klein, F.*: Ber. 10, 1889 (1887).
- [6] *Lamb, I. D., White, A. C.*: J. Chem. Soc. 1939, 1255.
- [7] *Eitner, P., Wetz, H.*: Ber. 26, 2840 (1893).
- [8] *Pinner, A., Klein, F.*: Ber. 11, 1475 (1878).
- [9] *Gautier, A.*: Ann. chim. phys. 4, 17, 103 (1869).
- [10] *Ashley, J. N., Barber, H. J., Ewins, A. J., Newbery, G., Self, A. D. H.*: J. Chem. Soc. 1942, 103.
- [11] *Steinkopf, W.*: J. Prakt. Chem. 81, 97 (1910); 81, 193 (1910).
- [12] *Pinner, A.*: Ber. 23, 161 (1890).
- [13] *Pinner, A., Dietz, R.*: Ber. 23, 2942 (1890).
- [14] *Reither, H., Hess, E.*: Ber. 40, 3020 (1907).
- [15] *Knorr, A.*: Ber. 50, 229 (1917).
- [16] *Bernthsen, A.*: Ann. 184, 321 (1876).
- [17] *Bernthsen, A.*: Ann. 192, 1 (1878).
- [18] *Cornell, E. F.*: J. Am. Chem. Soc. 50, 3311 (1928).
- [19] *Ewins, A. J., Barber, H. H., Newbery, G., Ashley, J. N., Self, A. D. H.*: Brit. pat. 538 463; Chem. Abstracts 36, 3511 (1942).
- [20] *Kirssanow, A., Iwastchenko, J.*: Bull. soc. chim. France 5, 2, 2109 (1935).

- [21] *Kirssanoff, A., Poliakov, I.*: Bull. soc. chim. France 5, 3, 1600 (1936).
- [22] *Ziegler, K.*: U. S. pat. 2 049 582; Chem. Abstracts 30, 6389 (1936).
- [23] *Ziegler, K., Ohlinger, H.*: Ann. 495, 84 (1932).
- [24] *Newbery, G., Webster, W.*: J. Chem. Soc. 1947, 738.
- [25] *Delaby, R., Harispe, J. V., Renard, S. H.*: Bull. soc. chim. France 5, 11, 227 (1944).
- [26] *Partridge, M. W., Short, W. F.*: J. Chem. Soc. 1947, 390.
- [27] *Robin, P.*: Ann. Chim. 9, 16, 113 (1921).
- [28] *Bougault, J., Robin, P.*: Compt. rend. 169, 979 (1918).
- [29] *Rule, H. G.*: J. Chem. Soc. 1918, 3.
- [30] *Bernton, A.*: Arkiv. Kemi Mineral. Geol. 7, No 13, 1 (1920).
- [31] *May and Baker Ltd., Barber, H. S., Self, A. D. H.*: Brit. pat. 551 445 (1943); Chem. Abstracts 38, 2344 (1944).
- [32] *Mull, R. P., Mizsoni, R. H., Dapero, M. R., Egbert, M. E.*: J. Med. pharm. Chem. 5, 651 (1962).
- [33] *Lossen, W., Mireau, F., Kobbert, M., Grabowski, G.*: Ann. 265, 129 (1891).
- [34] *Walther, R., Grossmann, R.*: J. Prakt. Chem. 2, 78, 478 (1908).
- [35] *Eckelmann, A., Koch, E.*: Germ. pat. 635 494; Chem. Abstracts 31, 113 (1937).
- [36] *School, R., Bertsch, E.*: Monatsh. 39, 238 (1918).
- [37] *Lottermoser, A.*: J. Prakt. Chem. 2, 54, 113 (1897).
- [38] *Hill, A. J., Rabinowitz, I.*: J. Am. Chem. Soc. 48, 732 (1926).
- [39] *Busch, M., Hobein, R.*: Ber. 40, 4296 (1907).
- [40] *Pinner, A., Klein, F.*: Ber. 11, 4 (1878).
- [41] *Oxley, P., Short, W. F.*: J. Chem. Soc. 1946, 147.
- [42] *Wilson, W.*: J. Chem. Soc. 1950, 2173.
- [43] *Partridge, M. W., Short, W. F.*: J. Chem. Soc. 1947, 390.
- [44] *Gerhardt, C.*: Ann. 108, 214 (1869).
- [45] *Bamberger, E., Lorenzen, J.*: Ann. 273, 369 (1893).
- [46] *v. Pechmann, H.*: Ber. 28, 2362 (1895).
- [47] *v. Pechmann, H.*: Ber. 30, 1779 (1897).
- [48] *Hontz, A. C., Wagner, E. C.*: Org. Syntheses 31, 48 (1951).
- [49] *Hill, A. J., Cox, M. V.*: J. Am. Chem. Soc. 48, 3214 (1926).
- [50] *Sen, M., Ray, J. N.*: J. Chem. Soc. 1926, 646.
- [51] *Hill, A. J., Johnston, J. V.*: J. Am. Chem. Soc. 76, 920 (1954).
- [52] *Mandel, H. G., Hill, A. J.*: J. Am. Chem. Soc. 76, 3978 (1954).
- [53] *Kaufmann, H. P., Budwig, J., Mohnke, K.*: Ber. 75, 1585 (1943).
- [54] *Oxley, P., Peak, D. A., Short, W. F.*: J. Chem. Soc. 1948, 1618.
- [55] *Oxley, P., Peak, D. A., Short, W. F.*: Brit. pat. 577 478 (1956); Chem. Abstracts 42, 7321 (1948).
- [56] *Oxley, P., Short, W. F.*: J. Chem. Soc. 1947, 382.
- [57] *v. Pechmann, H.*: Ber. 28, 869 (1895).
- [58] *Bureš, E. E., Kundera, M.*: Časopis Českoslov. lékárnictva 14, 272 (1934); Chem. Abstracts 29, 4750 (1935).
- [59] *Wallach, O.*: Ann. 214, 202 (1882).
- [60] *Schuler, J. S.*: U. S. pat. 1 384 637; Chem. Abstracts 15, 3725 (1921).
- [61] *Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer.*: Germ. pat. 372 842 (1924); Chem. Abstracts 18, 2176 (1924).
- [62] *Tobias, G.*: Ber. 15, 2443 (1882).
- [63] *Wallach, O.*: Ber. 15, 208 (1882).
- [64] *Dains, F. B.*: J. Am. Chem. Soc. 22, 188 (1900).
- [65] *Dains, F. B., Roberts, R. C.*: J. Am. Chem. Soc. 38, 131 (1916).
- [66] *Dains, F. B., Roberts, R. C., Brewster, R. Q.*: J. Am. Chem. Soc. 38, 131 (1916).
- [67] *Kuhn, B.*: Ber. 18, 1476 (1885).
- [68] *Claisen, L.*: Ann. 287, 360 (1895).
- [69] *Dains, F. B., Mallies, O. O., Meyer, J. T.*: J. Am. Chem. Soc. 35, 970 (1913).
- [70] *Goldschmidt, C.*: Chem. Zeit. 26, 743 (1902).
- [71] *Walther, R.*: J. Prakt. Chem. 2, 53, 472 (1896).
- [72] *Walther, R.*: J. Prakt. Chem. 2, 52, 429 (1895).
- [73] *Roberts, R. M.*: J. Am. Chem. Soc. 72, 3603 (1950).
- [74] *Roberts, R. M., Vogt, P. J.*: Org. Syntheses 35, 651 (1955).
- [75] *Limpricht, H.*: Ann. 135, 80 (1865).
- [76] *Doebner, O.*: Ber. 15, 232 (1882); Ann. 217, 223 (1883).
- [77] *Joshi, S. P., Khanolkar, A. P., Wheeler, T. S.*: J. Chem. Soc. 1936, 793.

- [78] *Imbert, G.*: Germ. pat. 180 011; Chem. Ztblt. 78, 1., 1366 (1907).
- [79] *Ruggli, P., Marszak, I.*: Helv. Chim. Acta 11, 180 (1928).
- [80] *Luckenbach, G.*: Ber. 17, 1421 (1884).
- [81] *Pinner, A.*: Ber. 16, 1643 (1883).
- [82] *Wallach, O., Bleibtreu, H.*: Ber. 12, 1061 (1879).
- [83] *Wallach, O., Wusten, M.*: Ber. 16, 144 (1883).
- [84] *Pyman, F. L.*: J. Chem. Soc. 1923, 3359.
- [85] *Beckmann, E., Febrath, E.*: Ann. 273, 1 (1893).
- [86] *Shriner, R. L., Neumann, F. W.*: Chem. Revs. 35, 351 (1944).
- [87] *Stephen, H., Bleloch, W.*: J. Chem. Soc. 1931, 886.
- [88] *Badische*: Brit. pat. 18 158 (1911); Chem. Abstracts 7, 400 (1913).
- [89] *Claisen, L., Mathews, F.*: Ber. 16, 308 (1883).
- [90] *Nef, J. U.*: Ann. 287, 265 (1895).
- [91] *Dains, F. B.*: Ber. 35, 2496 (1902).
- [92] *Brunner, K., Matzler, M., Mossmar, V.*: Monatsh. 48, 125 (1927).
- [93] *Pinner, A.*: Ber. 23, 2927 (1890).
- [94] *Adams, R., Beebe, C. H.*: J. Am. Chem. Soc. 38, 2768 (1916).
- [95] *v. Braun, J.*: Ber. 37, 2678 (1904).
- [96] *v. Braun, J., Weissbach, K.*: Ber. 66B, 1574 (1932).
- [97] *Chew, C., Pyman, F. L.*: J. Chem. Soc. 1927, 2318.
- [98] *v. Pechmann, H., Heinze, B.*: Ber. 30, 1783 (1897).
- [99] *Holý, A.*: Chem. listy 58, 261 (1964).

РЕЗЮМЕ

АМИДИНЫ I. ПОДГОТОВКА АМИДИНОВ

ЙИРЖИ ШЕВЧИК

Химия амидинов успешно развивается только в последних годах. Целом этой работы было обратит внимание на принципы при образовании названий амидинов и на важные методы подготовки незамещенных, монозамещенных, дизамененных и тризамещенных амидинов.

Патентные показания были взяты из обычных реферативных журналов.

ZUSAMMENFASSUNG

AMIDINE I. VORBEREITUNG VON AMIDIEN

JIŘÍ ŠEVČÍK

Die Chemie von Amidien entwickelt sich erfolgreich erst in letzten Jahren. Das Ziel dieser Arbeit war die Aufmerksamkeit auf Prinzipie der Nomenklaturbildung von Amidinen und auf die wichtigsten Darstellungsmethoden von monosubstituierten, disubstituierten und trisubstituierten Amidinen zu lenken.

Sämtliche Patentangaben wurden aus üblichen Referatszeitschriften erhalten.