

3-Oximino-2-phenyl-indolenin (V) aus 2-Phenyl-indol: Die Lösung von 386 mg (2 mMol) 2-Phenyl-indol (Schmp. 187°) in 120 ccm Aceton wurde mit der Lösung von 1.4 g Fremyschem Salz in 60 ccm Wasser + 60 ccm m/e KH₂PO₄ + 40 ccm 2 n Essigsäure versetzt. Im Verlauf von 1–2 Stdn. ging die violette Farbe der Mischung zunächst in Rot, dann in Gelb über, und nach 24 Stdn. war ein gelber Niederschlag entstanden, dessen Menge durch Zusatz von 100 ccm Wasser und Eiskühlung vergrößert wurde. Die isolierten, feinkristallinen 360 mg gingen durch Umlösen aus Essigester in goldgelbe prismatische Nadeln über, die bei 277° (Zers.) schmolzen. Sie lösten sich schwer bis sehr schwer in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther, etwas leichter in siedendem Aceton oder Essigester. Aus diesen beiden Lösungsmitteln wurde der Stoff zur Analyse umkristallisiert. Schmp. danach 278–279° (Zers.) (Lit.-Angaben: Schmp. 258° (Zers.) nach Umkristallisieren aus Anilin und Eisessig; ferner 280° (Zers.)).

C₁₄H₁₀ON₂ (222.2) Ber. C 75.65 H 4.54 N 12.61 Gef. C 75.37 H 4.71 N 12.51

Blaues Oxydationsprodukt aus 2-Phenyl-indol: Die Lösungen von 193 mg 2-Phenyl-indol in 70 ccm Aceton und von 1.4 g Kalium-nitrosodisulfonat in 80 ccm m/e KH₂PO₄ + 30 ccm n Natriumacetat wurden vereinigt und bei 20° stehen gelassen. Im Verlauf von 15 Stdn. färbte sich die Mischung zunächst rot, dann intensiv blau. Nach 48 Stdn. wurden die ausgefallenen dunkelblauen Kristalle und dunkelroten, schollenartigen Blättchen abgesaugt: 100 mg vom Schmp. 200–205° (Zers.). Möglicherweise handelt es sich um zwei verschiedene Produkte.

Benzoyl-anthraniolsäure aus 2-Phenyl-indol: 1 g 2-Phenyl-indol wurde in 40 ccm warmem Eisessig gelöst. Bei 20° wurden 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Man ließ dann 3 Tage verschlossen stehen. Danach wurde zum Sieden erhitzt und Wasser bis zur Trübung zugegeben. In der Kälte kristallisierten 0.92 g Benzoyl-anthraniolsäure, die aus Methanol + Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. und Misch-Schmp. 178°.

C₁₄H₁₁O₃N (241.2) Ber. C 69.70 H 4.59 N 5.80 Gef. C 69.66 H 4.65 N 6.01

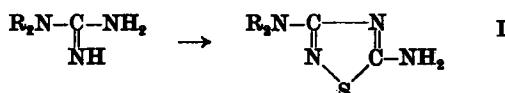
151. Joachim Goerdeler und Marianne Willig¹⁾: Über 1.2.4-Thiodiazole, IV. Mitteil.²⁾: N-Chlor-N',N'-dialkyl-guanidine und 3-Dialkylamino-5-amino-1.2.4-thiodiazole

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 25. März 1955)

Aus isolierten N-Chlor-N',N'-dialkyl(bzw. diphenyl)-guanidinen oder unmittelbar aus Dialkyl-guanidinen wurden durch Umsetzung mit Rhodanionen oder Dirhodan einige 3-Dialkyl(bzw. Diphenyl)-amino-5-amino-1.2.4-thiodiazole hergestellt.

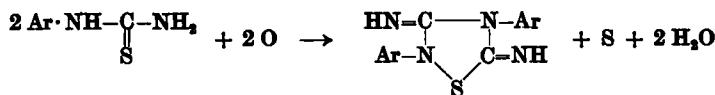
Amidine können mit Rhodanverbindungen in 5-Amino-1.2.4-thiodiazole verwandelt werden³⁾. Es lag uns daran, festzustellen, in welchem Umfang auch amidinähnliche Verbindungsklassen hierzu befähigt sind. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit N,N-disubstituierten Guanidinen, deren Umsetzung in der skizzierten Art zu den entsprechend substituierten 3.5-Diamino-1.2.4-thiodiazolen führen sollte:



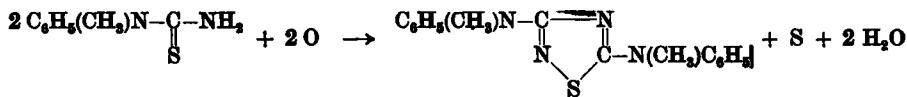
¹⁾ Diplomarb. Bonn 1953.

²⁾ III. Mitteil.: J. Goerdeler u. F. Bechlars, Chem. Ber. 88, 843 [1955]; zugleich VI. Mitteil. über N-Halogen-amidine. ³⁾ J. Goerdeler, Chem. Ber. 87, 57 [1954].

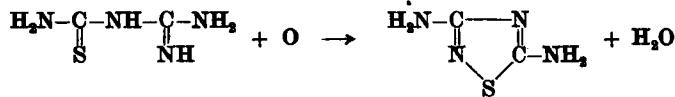
Verbindungen mit Imino-Gruppen in den 3- und 5-Stellungen des Thiodiazolidins wurden schon vor längerer Zeit von D. S. Hector⁴⁾ durch Oxydation mehrerer arylierter Thioharnstoffe gewonnen:



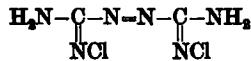
Die Art der Darstellung dieser „Hectorschen Basen“ gibt keinen eindeutigen Beweis für die von diesem Autor verwendete Strukturformel. Dagegen dürfte das von A. W. v. Hofmann und S. Gabriel⁵⁾ erhaltene Oxydationsprodukt des N-Methyl-N-phenyl-thioharnstoffs in seiner Konstitution feststehen:



Gleiches gilt (vom Sitz des Wasserstoffes vielleicht abgesehen) für das 3.5-Diamino-1.2.4-thiodiazol, das F. Kurzer⁶⁾ aus Amidinthioharnstoff vor kurzem dargestellt hat:



Eine Variante der Thiodiazol-Synthese bedient sich, wie früher gezeigt wurde⁷⁾, der N-Halogen-amidine. Bei der vorliegenden Aufgabenstellung interessierten dementsprechend die N-Halogen-guanidine. Diese Verbindungen scheinen bisher kaum bekannt zu sein. Guanidin-carbonat soll zwar nach I. Kamenski⁸⁾ mit Brom oder Chlorkalk Brom- bzw. Chlorguanidin bilden. Analyse, Farbe und Zersetzungspunkt der Verbindungen sprechen aber eher dafür, daß es sich um verunreinigtes „Azochlor (bzw. brom)amid“ handelte:



Das gelbe Azochloramid läßt sich in der Tat, wie F. C. Schmelkes⁹⁾ gezeigt hat, aus Guanidinsalzen und Hypochlorit unter bestimmten p_{H} -Bedingungen recht glatt herstellen. N-Brom-formylguanidin wurde von W. Traube beschrieben¹⁰⁾. Wir fanden, daß die Salze der disubstituierten Guanidine mit

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1176 [1889]; 28, 357 [1890]; 25, Ref., 799 [1892].

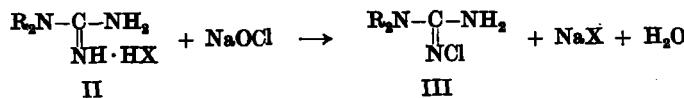
⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1588 [1892].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 1. ⁷⁾ J. Goerdeler, Chem. Ber. 87, 57 [1954].

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1600 [1878].

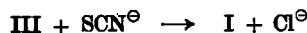
⁹⁾ Engl. Pat. 436093 v. 4. 4. 1934, ausg. 31. 10. 1935; C. 1936 I, 2392. — Vergl. a. G. I. Braz, T. I. Gurevich u. T. L. Fedichkina, J. appl. Chem. (USSR) 17, 565 [1944]; C. A. 40, 2267^a [1946]. ¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 3587 [1910].

Natriumhypochlorit normal, d.h. unter Bildung der gewünschten N-Chlor-Verbindungen reagieren:



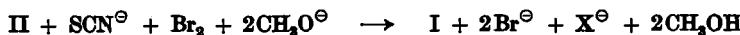
Die Substanzen fallen sogleich als farblose Niederschläge aus, abgesehen von der in Wasser leicht löslichen Dimethylverbindung. Bei dieser trat auch gegen Ende in der Lösung Gelbfärbung auf, die vielleicht auf geringfügige Azobildung hinweist. Die Haltbarkeit der isolierten Verbindungen steigt von dem nur minutenlang unverändertem Chlor-dimethylguanidin (das aus diesem Grunde nicht völlig rein gewonnen wurde) über die etwas haltbarere Cyclopentamethylen-Verbindung zu den wochenlang beständigen Dibenzyl- und Diphenyl-Derivaten. Auch hier kommt demnach der stabilisierende Einfluß großer, insbesondere aromatischer Reste, zur Geltung.

Die Umsetzung dieser Substanzen mit Rhodanionen lieferte im Fall der Dimethyl- und Cyclopentamethylen-Verbindungen nur sehr geringe Mengen der gewünschten Thiodiazole. Bei den Derivaten des Dibenzyl- und Diphenylguanidins lagen die Ausbeuten höher (33 bzw. 43 %):

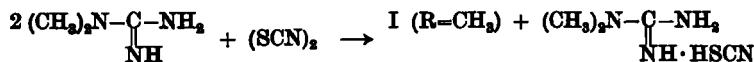


Als Nebenprodukte entstanden in vielen Fällen die entsprechenden Guanidine. Oxydations-Reduktionsvorgänge sind es also wohl in erster Linie, die die Ergebnisse ungünstig beeinflussen.

Eine Verbesserung im Hinblick auf die Herstellung der beiden letztgenannten Verbindungen wurde mit der „Eintopfmethode“ erzielt:



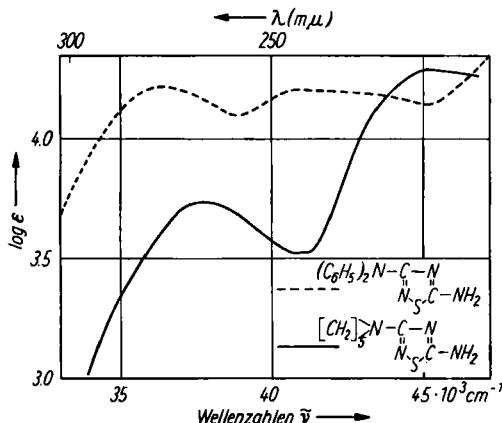
Die Dimethylverbindung schließlich war verhältnismäßig am günstigsten aus freiem Guanidin und Dirhodan zu erhalten:



Insgesamt lassen die Befunde erkennen, daß die Guanidine im Hinblick auf die hier interessierende Synthese erheblich uneinheitlicher reagieren als die Amidine oder Isoharnstoffe, ohne daß die Ursache hierfür angegeben werden könnte.

Die 3-Dialkylamino-5-amino-thiodiazole sind kristalline, beständige Substanzen, die jedoch von Alkali in der Hitze zerstört werden. Hierbei treten Sulfidionen auf. Ihr Absorptionsspektrum zeigt gegenüber den 3-Alkyl- und 3-Alkoxy-5-amino-thiodiazolen eine deutliche Verschiebung zum langwelligen Bereich.

Mit Silbernitrat werden Additionsverbindungen im Mol.-Verh. 1:1 gebildet, deren verhältnismäßig hohe Lichtempfindlichkeit auffällt. — Die wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen der Amine reagieren neutral, die der Mono-hydrochloride stark sauer. Für das Hydrochlorid der Dimethylverbindung



UV-Absorptionsspektren substituierter 3.5-Diamino-1.2.4-thiodiazole ($5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
in Methanol, Beckman-Spektrophotometer, Modell DU)

wurde ein p_{K_a} von 3.02 gemessen. Es ist bemerkenswert, daß der Ersatz einer Alkylgruppe in 3-Stellung durch eine Dialkylamino-Gruppe die Basizität des Systems nur geringfügig erhöht (p_{K_a} der korrespondierenden Säure des 3-Methyl-5-amino-thiodiazols 2.57). Die geringe Basizität zeigt an, daß unter den Versuchsbedingungen die Verbindungen sehr weitgehend oder ausschließlich als Diamino-thiodiazole, nicht als tautomere Iminothiazoline, vorliegen¹¹⁾.

Im Zusammenhang mit diesen Betrachtungen halten wir eine Diamino-thiodiazol-Struktur der „Hectorischen Base“ für unwahrscheinlich, worauf im übrigen auch die Bildung von Diphenylguanidin beim Abbau hinweist¹²⁾.

Wohl aber sollte eine solche für das „nichtbasische“ Umlagerungsprodukt, das K. Dost¹³⁾ beim Erhitzen der Hectorischen Base mit Ammoniak erhielt, in Betracht gezogen werden.

Diazotierung in starker Phosphor- oder Schwefelsäure und anschließende Kupplung mit Naphthol gab unklare oder negative Ergebnisse, was im Gegensatz zu dem Verhalten der 3-Alkyl- oder -Alkoxy-5-amino-thiodiazole steht. — Behandlung der Dimethyl- und Diphenylverbindung mit Nitrit in Ameisensäure ergab isolierbare Nitrosamine, die nach Liebermann positiv reagierten; die Dibenzylverbindung bildete unter diesen Bedingungen nur schwarze

¹¹⁾ Vergl. hierzu: J. Goerdeler, A. Huppertz u. K. Wember, Chem. Ber. 87, 68 [1954].
¹²⁾ D. S. Hector, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, Ref., 799 [1892].

¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 863 [1906].

Schmieren. Eine Sulfonierung mit Benzolsulfochlorid oder *p*-Acetamino-benzolsulfochlorid in Pyridin gelang nicht, Acetylierung dagegen erfolgte in dem untersuchten Beispiel (Dibenzylverbindung) glatt.

Die Basizitätsmessungen wurden durch Hrn. F. W. Mertens, die Aufnahmen der Spektren durch Hrn. P. Linden vorgenommen.

Dem Wirtschaftsministerium des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für materielle Hilfe.

Beschreibung der Versuche¹⁴⁾

N-Chlor-*N'*,*N'*-dialkyl(diaryl)-guanidine

Die annähernd gesättigten, wäßrigen Lösungen der Salze¹⁵⁾ (Sulfate bei Dimethyl- und Cyclopentamethylen-guanidin, Hydrochlorid bei Dibenzylguanidin) bzw. die wäßrige Aufschämmung des Diphenylguanidin-nitrates wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und mechanischem Rühren mit der berechneten Menge einer 2 m Natrium-hypochlorit-Lösung tropfenweise versetzt. Hierbei fielen die Verbindungen in weißen Flocken aus und wurden nach Isolierung, falls notwendig, wie folgt gereinigt: Dibenzyl-verbindung: Auflösen in Chloroform (1 g in 20 ccm), Ausfällen des beigemengten Hydrochlorides mit Äther, Filtrieren, Einengen bis zur beginnenden Kristallisation unter verminderter Druck und Vervollständigung durch Zusatz von Petroläther. Diphenyl-verbindung: Aufnehmen in wasserfreiem Äther, Filtrieren, Eindunsten.

Die gut wasserlösliche Dimethylverbindung wurde aus der Ätherschicht und weiteren Ätherextrakten, die vereinigt mit Natriumsulfat getrocknet waren, durch vorsichtiges Abdampfen unter verminderter Druck gewonnen; sie ist nur kurze Zeit haltbar.

Tafel 1. *N*-Chlor-*N'*,*N'*-dialkyl(diaryl)-guanidine: $\begin{array}{c} \text{A}-\text{C}=\text{NH}_3 \\ || \\ \text{NCl} \end{array}$ ¹⁶⁾

A	Ausbeute (%)	Schmp. (Zers.)	Analyse ¹⁷⁾
(CH ₃) ₂ N	92 ¹⁸⁾	50–52°	C ₈ H ₈ N ₃ Cl (121.6) Ber. Cl 29.16 Gef. Cl 26.59
(CH ₂) ₅ N	70	64–66°	C ₈ H ₁₂ N ₃ Cl (161.6) Ber. N 26.00 Cl 21.94 Gef. N 26.10 Cl 21.70
(C ₆ H ₅ ·CH ₂) ₂ N	70	114°	C ₁₅ H ₁₆ N ₃ Cl (273.7) Ber. C 65.83 H 5.89 N 15.36 Gef. C 65.81 H 5.99 N 15.35
(C ₆ H ₅) ₂ N	65	140–148°	C ₁₃ H ₁₂ N ₃ Cl (245.8) Ber. N 17.11 Cl 14.44 Gef. N 16.91 Cl 14.39

3-Dialkyl(Diaryl)amino-5-amino-1.2.4-thiodiazole

a) aus freiem Guanidin mit Dirhodan: 3 g Dimethylguanidin-nitrat wurden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 10 ccm einer 2 m Natriummethylat-Lösung versetzt. Nach Filtrieren verdampfte man die Lösung unter verminderter Druck und CO₂.

¹⁴⁾ Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

¹⁵⁾ Im Fall der Dimethylverbindung war die Lösung außerdem mit Kochsalz gesättigt und mit dem doppelten Volumen Äther überschichtet worden.

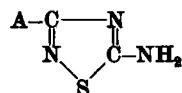
¹⁶⁾ Sämtliche Substanzen kristallisieren in farblosen Nadeln.

¹⁷⁾ Chlor wurde jodometrisch bestimmt.

¹⁸⁾ Durch jodometrische Titration der ätherischen Lösung bestimmt.

Ausschluß zur Trockne und schlämmte den Rückstand mit 20 ccm Benzol auf. Im Laufe von 10 Min. wurden hierzu 15 ccm einer benzolischen Dirhodan-Lösung, die 80% der theoret. notwendigen Menge enthielt, getropft (die Grünfärbung an der Eintropfstelle soll beim Umschwenken verschwinden, andernfalls ist mit der Zugabe des Dirhodans aufzuhören). Im Laufe von mehreren Stunden setzte sich ein braunes Öl ab, von dem die Benzolschicht abgetrennt und i.Vak. eingedampft wurde. Das Thiodiazol blieb in gelblichen Kristallen zurück und ließ sich aus Benzol oder Wasser umkristallisieren.

Tafel 2. 3-Dialkyl(Diaryl)amino-5-amino-1.2.4-thiodiazole:



A	Verfahren	Ausbeute (%)	Aussehen	Schmp.	Analyse
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	a	31 ¹⁹⁾	farblose Rhomben (Benzol)	161°	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$ (144.2) Ber. C 33.32 H 5.59 N 38.85 Gef. C 33.59 H 5.50 N 38.84
Pikrat	aus der wässr. Lösung		gelbe Nadeln	179–181°	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (373.3) Ber. N 26.27 S 8.59 Gef. N 26.02 S 8.56
$(\text{CH}_2)_5\text{N}$	b	5	farblose Rhomben (Benzol)	142°	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ (184.2) Ber. C 45.63 H 6.56 N 30.41 Gef. C 45.90 H 6.73 N 30.39
Pikrat	aus der wässr. Lösung		gelbe Nadeln	172–174°	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (413.3) Ber. C 37.75 H 3.66 Gef. C 37.98 H 3.78
$(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N}$	b	52	farblose Schuppen (Methanol-Wasser)	132°	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$ (296.3) Ber. C 64.83 H 5.44 N 18.90 Gef. C 64.90 H 5.42 N 18.66
Hydrochlorid	aus Äther mit Chlorwasserstoff ²⁰⁾		feinkristallin	Zers.	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S} \cdot \text{HCl}$ (332.8) Ber. C 57.73 H 5.15 Gef. C 58.08 H 5.25
Acetyl-verbindung			farblose Blättchen	193–195°	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_4\text{S}$ (338.4) Ber. C 63.89 H 5.36 Gef. C 63.95 H 5.11
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$	b	60	farblose Schuppen (Essigester)	268° ²¹⁾	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ (268.3) Ber. C 62.66 H 4.51 N 20.88 Gef. C 62.76 H 4.15 N 20.99
Hydrochlorid	aus Aceton mit Chlorwasserstoff ^{22).}		feinkristallin	215–230° (Zers.)	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S} \cdot \text{HCl}$ (304.8) Ber. N 18.38 Gef. N 18.51
Silbernitrat-Additions-Verb.			anfangs farblose Kristalle	180–190° (Zers.) ²¹⁾	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$ (438.2) Ber. Ag 24.62 Gef. Ag 24.80 ²³⁾

¹⁹⁾ Bez. auf eingesetztes Dirhodan.²⁰⁾ Mit Acetanhydrid und wenig Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, dann in Wasser gegossen. ²¹⁾ Auf der Kofler-Heizbank.²²⁾ Aus heißem Methanol mit gesättigter wässriger Silbernitratlösung nach dem Abkühlen.²³⁾ Zur Analyse in Pyridin gelöst, mit dem 5fachen Volumen Wasser versetzt und nach Volhard titriert.

b) aus Guanidinsalz mit Rhodanid und Brom: 0.1 Mol des Guanidinsalzes und 20 g Kaliumrhodanid wurden in 600 ccm Methanol gelöst bzw. suspendiert, auf -10° abgekühlt und unter mechanischem Röhren und dauernder Kühlung gleichzeitig tropfenweise mit 150 ccm einer 2 m Natriummethylat-Lösung sowie einer Lösung von 5 ccm Brom in ca. 30 ccm Methanol versetzt. Der Zulauf wurde so geregelt, daß die Lösung stets farblos blieb. Danach standen die Gemische bei Zimmertemperatur, bis das Oxydationsvermögen gegenüber angesäuerten Kaliumjodid-Lösung verschwunden war (2 bis 3 Std.). Nach dem Ansäuern mit Eisessig wurde filtriert und aufgearbeitet.

Cyclopentamethylen-Verbindung: Die Reaktionslösung wurde zur Trockne verdampft, der ölige Rückstand in Wasser ausgenommen und 2 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden mit Hydrogencarbonat-Wasser entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers hinterließ ein gelblicher Sirup, der nach mehrtägigem Aufbewahren und Anreiben erstarrte; umkristallisiert aus Wasser oder Benzol.

Dibenzyl-Verbindung: Die Reaktionslösung wurde auf etwa 200 ccm eingeengt und mit Wasser das Rohprodukt ausgefällt. Umkristallisiert aus 50-proz. Methanol (1 g in 125 ccm) oder aus Eisessig (Aktivkohle) mit Wasser.

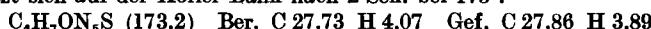
Diphenyl-Verbindung: Die Reaktionslösung schied beim Stehenlassen zusammen mit anorganischen Salzen teilweise die gewünschte Verbindung aus, die durch Behandeln mit Wasser gereinigt wurde. Weiteres Thiodiazol wurde aus der methanolischen Lösung mit Wasser gewonnen. Umkristallisiert aus Essigester (1 g in 80 ccm).

Die 3,5-Diamino-thiodiazole lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln gut, schwieriger in Wasser. Die Diphenyl-Verbindung ist in den meisten Medien nur schwer löslich.

Nitrosamine

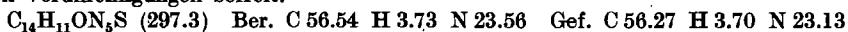
5 mMol des Diaminothiodiazols wurden in 30 ccm 85-proz. Ameisensäure gelöst und unter Kühlung auf 0° mit 0.35 g Natriumnitrit, in 2 ccm Wasser gelöst, versetzt. Das Gemisch färbte sich unter Gasentwicklung rot, nach kurzer Zeit schieden sich die gelben Kristalle der gewünschten Verbindungen ab.

3-Dimethylamino-5-nitrosamino-1.2.4-thiodiazol: Das abgeschiedene Rohprodukt wurde mit Methanol, dann Aceton gewaschen. Ausb. 20% d.Theorie. Die Substanz zersetzt sich auf der Kofler-Bank nach 2 Sek. bei 175° .



Die Substanz läßt sich aus sehr viel Aceton umkristallisieren, sie ist löslich in wäßrigem Ammoniak oder Pyridin, praktisch unlöslich in Wasser, Methanol, Äther und Benzol.

3-Diphenylamino-5-nitrosamino-1.2.4-thiodiazol: Das Rohprodukt wurde mit Wasser gewaschen. Ausb. 57% d. Theorie. Die Substanz zerstellt sich auf der Kofler-Heizbank nach 2 Sek. bei 182° . Zur Analyse wurde das Produkt mit siedendem Methanol von Verunreinigungen befreit.



Die Substanz ist löslich in Aceton, Essigester, wäßrigem Ammoniak, schwer in Methanol, fast unlöslich in Wasser.

Basizitätsmessungen: 0.01 m Lösungen der Amine in dest. Wasser wurden mit 0.1 n HCl potentiometrisch bei 25° titriert und der aus der Titrationskurve entnommene p_{H}^- bzw. c_{H}^{\oplus} -Wert für den Halbneutralpunkt in die Gleichung

$$p_{\text{Ka}} = p_{\text{H}} - \lg \frac{c_{\text{B}} + c_{\text{H}}^{\oplus}}{c_{\text{B}} - c_{\text{H}}^{\oplus}}$$

eingesetzt (c_{B} = berechnete Konzentration der Base beim Halbneutralpunkt).