

Zakład Chemii Ogólnej. Instytut Chemii Podstawowych. Akademia Medyczna w Lublinie  
Kierownik: doc. dr hab. Stanisław Biliński

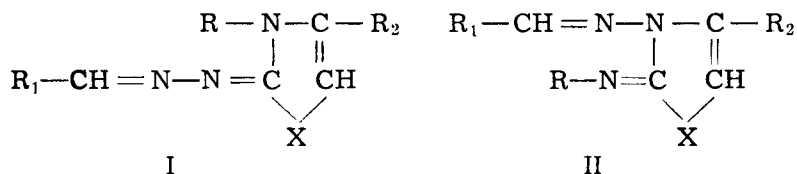
Stanisław BILIŃSKI, Lidia BIELAK,  
Jerzy GOSPODAREK, Tadeusz URBAN

**Analiza oscylopolarograficzna produktów cyklizacji  
4-R-tio/seleno/semikarbazonów aldehydów pirydynowych  
z  $\alpha$ -chlorowcoketonami**

Осциллополярографический анализ продуктов циклизации  
4-R-тио/селено/семикарбазонов пиридиновых альдегидов с  $\alpha$ -хлоркетонами

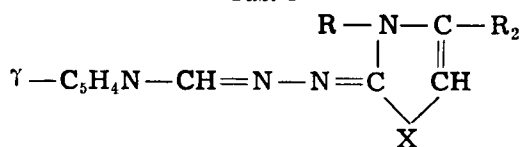
Oscillopolarographic Analysis of Cyclization Products of 4-R-thio(selene)  
Semicarbazones of Pyridine Aldehydes with Alpha-Chloro-Ketones

Możliwość rozróżniania na drodze analizy oscylopolarograficznej pochodnych nikotynylidenowych hydrazonu 4-R<sub>2</sub>-3-R-tiazolonu-2 (I. X=S; R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub>= $\beta$ -pirydyl; R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) i 2-R-imino-3-amino-4-R<sub>2</sub>-4-tiazoliny (II. X=S; R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub>= $\beta$ -pirydyl; R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>) (1,2) skłoniła nas do podjęcia badań nad odpowiednimi połączeniami  $\alpha$ - i  $\gamma$ -pirydylowymi (I, II. R<sub>1</sub>= $\alpha$ -,  $\gamma$ -pirydyl).



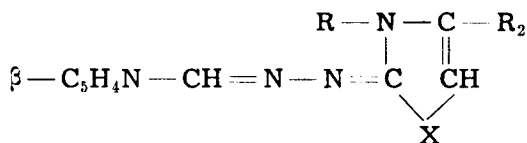
Jednocześnie przebadaliśmy serię analogów selenowych omawianych związków (I, II. X=Se; R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub>= $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -pirydyl; R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Pochodne I otrzymano przez cyklizację 4-R-tio(seleno)semikarbazonów aldehydów pirydynowych z chloroacetonem i  $\omega$ -chloroacetofenonem. Pochodne II — przez bezpośrednią kondensację 4-tia(selena)zoliny z aldehydami pirydynowymi. Pomiary przeprowadzono na oscylopolarografii LP 600 Polaroscope produkcji CSSR używając kroplowej elektrody rtęciowej. Elektrolity podstawowe stanowiły 1 molowe roztwory H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i KOH w mieszaninie z metanolem w stosunku objętościowym 1:1. Czas trwania kropli — 2 se-

Tab. 1



Nr	X	R	R <sub>2</sub>	Písmien- nictwo	1m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /metanol 1:1		1m KOH/metanol 1:1		wcięcia anodowe Q · 100
					wcięcia katodowe Q · 100	ryc.	wcięcia katodowe Q · 100	ryc.	
I-1	S	H	CH <sub>3</sub>	3	1	57	6	47	
I-2	S	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	1	57	7	42	10
I-3	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4	2	52	8	20 42 72	20
I-4	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	5	3	51	9	70	18
I-5	S	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4	4	35 49	10	42 73	14
I-6	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5	3	53	11	72	
I-7	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4	5	50 97	10	40 70	14
I-8	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6	3	54	12	42 70 82	10
I-9	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4	2	50	11	73	
I-10	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6	3	53	11	75	

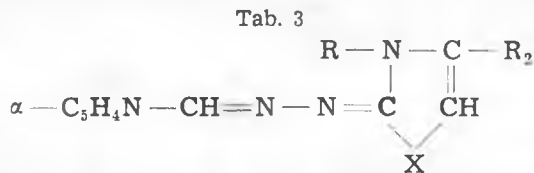
Tab. 2



Nr	X	R	R <sub>2</sub>	Písmien- nictwo	1m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /metanol 1:1		1m KOH/metanol 1:1		wcięcia anodowe Q · 100
					wcięcia katodowe Q · 100	ryc.	wcięcia katodowe Q · 100	ryc.	
I-11	S	H	CH <sub>3</sub>	3	13	72	15 27	48	26
I-12	S	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	13	71	16	49 64	27
I-13	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7	13	68	17	74 16	
I-14	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	5	13	66	18	44 54 73	20
I-15	S	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7	13	67	17	78 12	
I-16	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5	13	72			
I-17	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	7	13	66	19	47 85 15	
I-18	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6	14	54 62	20	40 86 10	
I-19	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7	13	66			
I-20	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6	14	49 70			

kundy. Obrazy rejestrowano fotograficznie, a następnie powiększono i wyznaczano Q. Wprowadzenie metanolu, konieczne ze względu na bardzo małą rozpuszczalność niektórych związków, spowodowało w kilku przypadkach zmianę obrazu w po-

Tab. 3

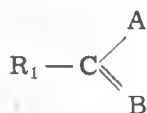


Nr	X	R	R <sub>2</sub>	1m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /metanol 1:1					1m KOH/metanol 1:1					
				Próśmien- niotwo	ryc.	wcięcia	wcięcia anodowe Q · 100	ryc.	wcięcia katodowe Q · 100		wcięcia anodowe Q · 100			
I-21	S	H	CH <sub>3</sub>	8	21	62		23	33	46	59		12	26
I-22	S	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	15	22	60	60	24		46			12	
I-23	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	9	22	56	59	25		47		86	17	
I-24	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	5	22	58	61	26			58	79	86	15
I-25	S	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9	22	59	60	27					84	12
I-26	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5	22	60	60	28			77		85	19
I-27	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	9	22	59	59	29		45			85	11
I-28	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6	21	59		30		48			84	10
I-29	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9	22	60	60							
I-30	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6	21	60								

równaniu z czystymi elektrolitami. Pozwoliło to jednak na uzyskanie tych samych warunków pomiaru dla wszystkich porównywanych połączeń. Wyniki przedstawione są w tab. 1—5.

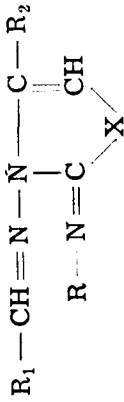
Pomiary w roztworze 1 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/metanol (tab. 1—6).

Wszystkie analogi siarkowe związków I, II, III (X=S) są w tym roztworze oscylopolarograficznie czynne. Wiąże się to z obecnością aktywnego układu



(R<sub>1</sub>=α-, β- i γ-pirydył), odpowiedzialnego za powstawanie wcięć. Obrazy połączeń zawierających układ hydrazonu R<sub>2</sub>-3-R-tiazolonu-2. (I. tab. 1, 2, 3) i 2-R-imino-3-amino-4-R<sub>2</sub>-4-tiazoliny (II. tab. 4) charakteryzują się jednym dobrze wykształconym wcięciem katodowym, którego wartość zależy od podstawnika R<sub>1</sub> i przesuwają się w kierunku ujemnych potencjałów w szeregu: γ-, α-, β-pirydył (tab. 6). Obraz mieszaniny zawiera zawsze wcięcia obydwu połączeń. Pochodne α-pirydyłowe I i II dają również wcięcia anodowe o wartości Q=0,57—0,71. Wyjątek stanowią połączenia I-21 i II-12. W obrazie pierwszego brak jest wcięcia anodowego, drugi — daje nietypowe wcięcia katodowe o Q=0,15. Bardzo charakterystycznie zachowują się pochodne zawierające układ 2-fenyl-imino-3-amino-4-fenyl-4-tiazoliny (II-5 i II-15).

Tab. 4

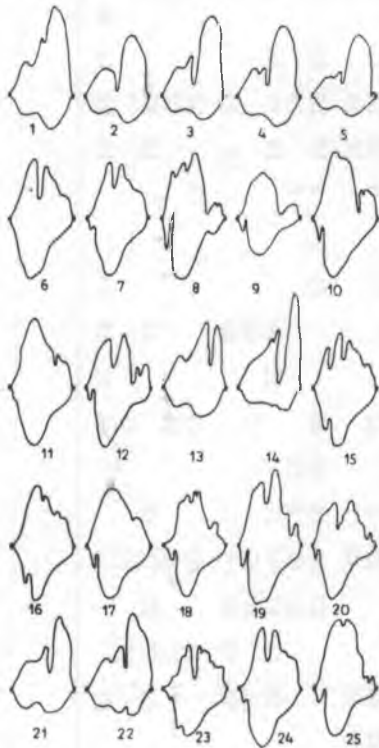


Nr	R <sub>1</sub>	X	R	R <sub>2</sub>	Pismen liczba	Tyc	1m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /metanol 1:1			1m KOH/metanol 1:1		
							wcięcia katodowe Q · 100	wcięcia anodowe Q · 100	ściana	wcięcia katodowe Q · 100	wcięcia anodowe Q · 100	ściana
II-1	γ-pirydył	S	H	CH <sub>3</sub>	4	31	43	41	41	51	63	
II-2	γ-pirydył	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4	31	41	42	20	36	61	
II-3	γ-pirydył	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4	82	45	43	30	37	46	
II-4	γ-pirydył	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	15	82	43	52	58			
II-5	γ-pirydył	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4	B1	43					
II-6	γ-pirydył	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	15	83	37	45	57	63		
II-7	β-pirydył	S	H	CH <sub>3</sub>	3	34	62	44	25	86		
II-8	β-pirydył	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7	34	62	45	26	88		
II-9	β-pirydył	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	7	84	56			45		
II-10	β-pirydył	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	15	34	57					
II-11	β-pirydył	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	15	35	60		96			
II-12	α-pirydył	S	H	CH <sub>3</sub>	9	36	15	71	46	38	48	
II-13	α-pirydył	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	9	37	48	57	71	48	67	
II-14	α-pirydył	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	15	38	50	55	61	59	71	
II-15	α-pirydył	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9	39	45					
II-16	α-pirydył	Se	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	15	40			72			

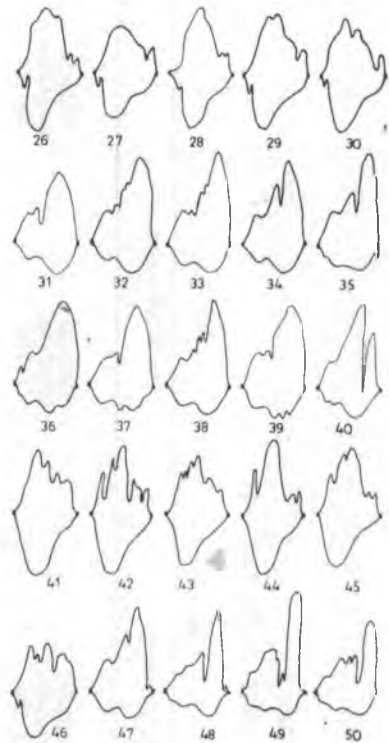
Tab. 5



Nr	R <sub>1</sub>	X	R	Przebieg nietwo Tyc	1m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /metanol 1:1		1m KOH/metanol 1:1		wcięcia anodowe Q · 100
					wcięcia katodowe Q · 100	Tyc	wcięcia katodowe Q · 100	Tyc	
III-1	γ-pirydył	S	H	11 47	63	91 59	44	20	
III-2	γ-pirydył	S	CH <sub>3</sub>	12 48	61	92 60	28	24	
III-3	γ-pirydył	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5 49	57 60 67	61 15 22	64	18 24	
III-4	γ-pirydył	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13 50	45 57 64	62 8	42	8 13 19 41	
III-5	γ-pirydył	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6 51 29	59 66	63	46	18 23	
III-6	β-pirydył	S	H	3 52	87 64 19 35 46	87 64 19 35 46	81 94	9 16 25 35	
III-7	β-pirydył	S	CH <sub>3</sub>	14 52	87 65 8 33	87 65 8 33	52	6 24 35	
III-8	β-pirydył	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5 53	58 71 87 66 17	61 17	60	14 20 35	
III-9	β-pirydył	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13 54	61 87 67	67	47	17 22	
III-10	β-pirydył	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6 55 28	68 77 89 68	68	69		
III-11	α-pirydył	S	H	11 56	73	69	44	10 20	
III-12	α-pirydył	S	CH <sub>3</sub>	12 56	77	70	50	22	
III-13	α-pirydył	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5 57	64 77 92 71 19	19	64	16 22	
III-14	α-pirydył	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13 56	77	72	47		
III-15	α-pirydył	Se	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6 58 29	67	73	44	15 22 44 55	



Ryc. 1. Krzywe oscylopolarograficzne (objaśnienia w tekście)  
Oscillographic curves (explanations in the text)



Ryc. 2. Krzywe oscylopolarograficzne (objaśnienia w tekście)  
Oscillographic curves (explanations in the text)

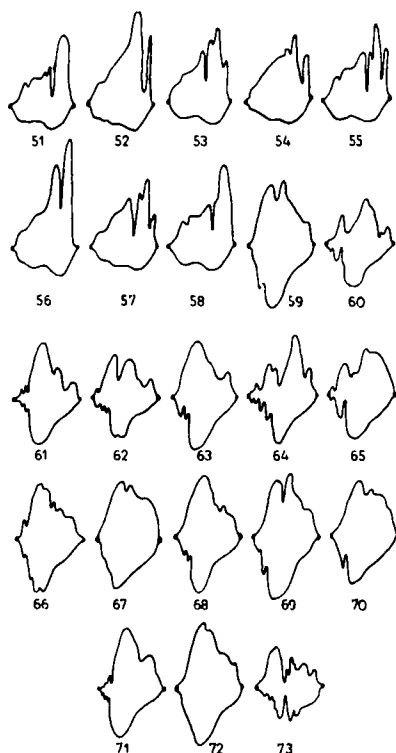
W roztworze 1 m  $H_2SO_4$ /metanol dają one dobrze zdefiniowane krzywe o wyraźnie wykształconych wcięciach. Natomiast w samym  $H_2SO_4$  wykazują bardzo dużą zależność obrazu i wartości  $Q$  wcięć od stężenia i zakresu polaryzacji. W czasie trwania kropli lub przy ograniczeniu polaryzacji dodatkowo wcięcie katodowe przesuwają się w kierunku potencjałów dodatnich — w końcowej fazie pogłębia się i może nawet przecinać poziomą oś oscylogramu, tworząc charakterystyczne zapętlenie (2).

Prawie wszystkie selenowe pochodne związku I i II ( $X=Se$ ) dają tak

Tab. 6

$R_1$	Związek I $Q \cdot 100$	Związek II $Q \cdot 100$
$\gamma$ -pirydyl	49—57	41—45
$\alpha$ -pirydyl	58—62	45—48
$\beta$ -pirydyl	62—72	56—62

samo jedno wyraźnie wykształcone wcięcie katodowe, nieznacznie przesunięte w większości porównywanych z analogami siarkowymi par połączeń w kierunku bardziej ujemnych potencjałów. Położenie tego wcięcia zależne jest również od charakteru podstawnika  $R_1$ , przy czym obserwuje się tutaj większe różnice wartości  $Q$  dla poszczególnych szeregów aniżeli przy połączeniach tiazolu. Dotyczy to zwłaszcza związków II (tab. 6). Dwufenylowe pochodne selenazolin (II-6, II-11 i II-16), podobnie jak



Ryc. 3. Krzywe oscylopolarograficzne (objaśnienia w tekście)  
Oscillopolarographic curves (explanations in the text)

ich analogi siarkowe, wykazują dużą zależność obrazu od wspomnianych już wyżej parametrów. W samym 1 m  $H_2SO_4$  pojawia się charakterystyczne przepętlenie w pobliżu lewego punktu krzywej. W przypadku związku II-6 i II-11 w roztworze 1 m  $H_2SO_4$ /metanol występuje przepętlenie obok prawego punktu krzywej.

Pomiary w roztworze 1 m KOH/metanol (tab. 1—5).

Obrazy wszystkich badanych połączeń są bardzo zróżnicowane. Większy jest również wpływ rodników  $R$  i  $R_2$  na krzywą. Przy  $R=R_2=C_6H_5$  związek jest najczęściej oscylopolarograficznie bierny. Nie pozwala to na wyróżnienie charakterystycznych wcięć dla związków typu I i II,

ale umożliwia rozróżnianie obu izometrycznych struktur nawet w mieszaninie.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Biliński S., Matysik J., Urban T.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **19**, 49—58, 1964.
  2. Biliński S., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **23**, 117—126, 1968.
  3. Biliński S., Tyburczyk W., Urban T.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. D, **15**, 123—128, 1960.
  4. Biliński S., Chmielewski J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. D, **25**, 541—547, 1970.
  5. Biliński S., Urban T.: Acta Polon. Pharm. — praca przyjęta do druku.
  6. Biliński S., Urban T.: Acta Polon. Pharm. **32**, 2, 159—164, 1975.
  7. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **23**, 107—115, 1968.
  8. Gardner T. S., Wenis E., Lee J.: J. Org. Chem. **20**, 976—979, 1955.
  9. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. D, **25**, 549—555, 1970.
  10. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. D, **21**, 263—273, 1966.
  11. Fox H.: J. Org. Chem. **17**, 555—562, 1952.
  12. Fukujiro Fujikawa, Kunio Mirai, Masukazu Naito, Shunji Tsukuma: Yakugaku Zasshi. **79**, 1231—1934, 1959, C. A. **54**, 10049b.
  13. Grammaticakis P.: Bull. soc. chim. France. 109—115, 1956.
  14. Hagenbach R. E., Gysin H.: Experientia, **8**, 184—186, 1952.
  15. Biliński S., Urban T., Chmielewski J.: Wyniki nie opublikowane.
- Otrzymano 24 VI 1975.

#### РЕЗЮМЕ

Продукты циклизации 4-R-тио/селено/семикарбазонов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиридинового альдегида с  $\alpha$ -хлоркетонами, обладающие структурой гидразона 3-R-4-R<sub>2</sub>-тиа/селен/золона-2(I), дают характеристические осциллограммы, отличающиеся в зависимости от рода R<sub>1</sub> ( $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -пиридил).

Сходные зависимости выступают также в осциллограммах, производных 2-R-имино-3-амино-4-R<sub>2</sub>-4-тиа/селен/золина (II), полученных путем непосредственной конденсации и соответствующим альдегидом. Установленные данные позволяют различать при помощи осциллографического метода соединения I и II (x=S, Se).

#### SUMMARY

Cyclization products of 4-R-thio(selene)semicarbazones of pyridine aldehydes with  $\alpha$ -chloro-ketones have a structure of 3-R-4-R<sub>2</sub>-thia(selena)zalone-2-hydrazone (I) and give characteristic oscillographic pictures which vary depending on the nature of R<sub>1</sub>  $\alpha$ -,  $\beta$ -, or  $\gamma$ -pyridyl.

Analogous relationships were also observed in the pictures of 2-R-imino-3-amino-4-R<sub>2</sub>-4-thia(selena) zoline derivatives (II), obtained by means of direct condensation with a suitable aldehyde.

The observed data permit to differentiate the compounds (I) and (II) (x=S, Se) by means of the oscillographic analysis.