

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

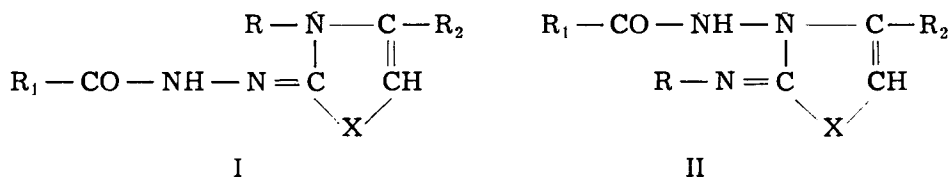
Stanisław BILIŃSKI, Józef CHMIELEWSKI
• Jerzy GOSPODAREK, Tadeusz URBAN

**Analiza oscylopolarograficzna produktów cyklizacji
4-R-tio/seleno/semikarbazydów kwasów pirydynowych
z α -chlorowcoketonami**

Осциллополярографический анализ продуктов циклизации
4-R-тио/селено/семикарбазидов пиридиновых кислот с α -хлоркетонами

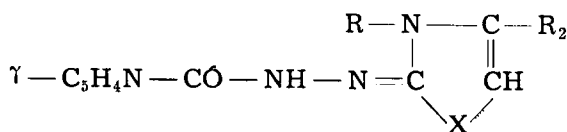
Oscillopolarographic Analysis of the Cyclization Products of 4-R-thio/selene/semi-carbazides of Pyridine Acids with Alpha-chloro-ketones

Przebieg cyklizacji 4-R-tio/seleno/semikarbazydów kwasów, zwłaszcza pirydynowych, z α -chlorowcoketonami oraz struktura otrzymywanych pochodnych zależy m.in. od takich parametrów, jak: odczyn środowiska reakcji, charakter podstawnika w położeniu -4 składowej tio/seleno/semikarbazydowej i mocy wyjściowego kwasu (1—6). Przeprowadzona synteza szeregu związków modelowych pozwoliła nam na przebadanie możliwości rozróżniania na drodze analizy oscylopolarograficznej acylo- wych pochodnych typu I i II, stanowiących główne produkty tytułowej reakcji.



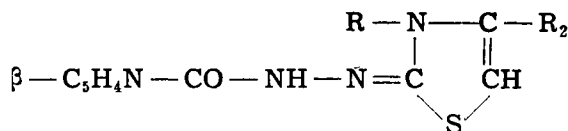
Wszystkie badane związki I i II otrzymane zostały przez bezpośrednią kondensację 4-R-tio/seleno/semikarbazydu odpowiedniego kwasu z chloroacetonem lub ω -chloroacetofenonem, a następnie rozdział powstałej mieszaniny. W przypadku niektórych związków I przeprowadzono również jednoznaczny syntezę drogą pirydoilowania wolnego hydrazonu 3-R₁-4-R₂-tiazolonu-2. Pomiarów przeprowadzono na oscylopolarografie LP-600 Polaroscope produkcji CSSR, używając kroplowej elektrody rtęciowej. Elektrolity podstawowe stanowiły 1 m roztwory H₂SO₄ lub KOH w mie-

Tab. 1



Nr	X	R	R ₂	Piśmien- nictwo	1m H ₂ SO ₄ /metanol 1:1				1m KOH/metanol 1:1						
					rzc.	wcięcia katodowe Q · 100		rzc.	wcięcia katodowe Q · 100		wcięcia anodowe Q · 100				
I-1	S	H	CH ₃	7	1	67	72	5	45	50	60	73	83	16	26
I-2	S	H	C ₆ H ₅	7	2	61		6	30	46				15	23
I-3	S	CH ₃	CH ₃	1	3	60	64	7						16	24
I-4	Se	C ₂ H ₅	CH ₃	8	3	57	65	8	34					15	25
I-5	S	CH ₃	C ₆ H ₅	2	2	60		9	27				67	11	21
I-6	Se	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	8	2	60		10		50		65		13	
I-7	S	C ₆ H ₅	CH ₃	1	3	60	66	11						14	22
I-8	Se	C ₆ H ₅	CH ₃	8	2		64	12	42					16	
I-9	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2	2	61		13	40					15	26
I-10	Se	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	8	4	54	60	14		52		68			

Tab. 2



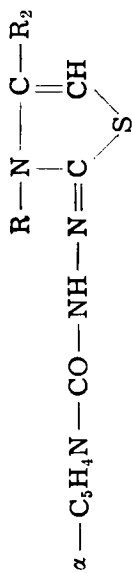
Nr	R	R ₂	Piśmien- nictwo	1m H ₂ SO ₄ /metanol 1:1				1m KOH/metanol 1:1					
				rzc.	wcięcia katodowe Q · 100		rzc.	wcięcia katodowe Q · 100		wcięcia anodowe Q · 100			
I-11	H	CH ₃	9	15	79	90	17	18	24	40	70		23
I-12	H	C ₆ H ₅	9	15	78	90	18		24	43	62		24
I-13	CH ₃	CH ₃	3	15	79	90	19		24			16	
I-14	CH ₃	C ₆ H ₅	4	15	80	91	20		28		66		
I-15	C ₆ H ₅	CH ₃	3	15	78	89	21		24		68	12	
I-16	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4	16	73		20		27		67		

szanie z metanolem w stosunku objętościowym 1:1. Czas trwania kropli — 2 sekundy. Obrazy rejestrowano fotograficznie. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 1—5.

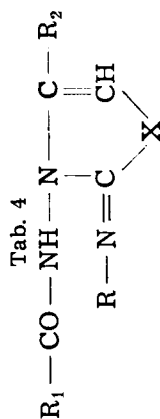
Pomiary w roztworze 1m H₂SO₄/metanol

Obrazy pochodnych pirydoilowych I i II wykazują dużą zależność od charakteru podstawników R i R₂ pierścienia tiazolowego lub selenazolo-

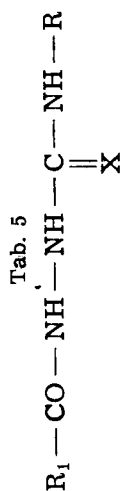
Tab. 3



Nr	R	R ₂	Písmien- nictwo	1m H ₂ SO ₄ /metanol 1:1		1m KOH/metanol 1:1		wcięcia anodowe Q · 100							
				wcięcia katodowe Q · 100	γc	wcięcia katodowe Q · 100	γc								
I-17	H	CH ₃	15	22	12	61	69	92	27	14	23	42	57	65	21
I-18	H	C ₂ H ₅	15	23				84	91			33			
I-19	CH ₃	CH ₃	5	24	64	75		29	29	30	27	30	67	70	16
I-20	CH ₃	C ₂ H ₅	6	25	61	71		30	10	10		32	46	88	18
I-21	C ₆ H ₅	CH ₃	5	26	65	73		31	16	16		32	47	88	16
I-22	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	6	26	64	72		32							



Nr	R ₁	X	R	R ₂	Pismien. liczba	1m H ₂ SO ₄ metanol 1:1		1m KOH/metanol 1:1		wcięcia anodowe Q · 100			
						wcięcia katodowe Q · 100	wcięcia anodowe Q · 100	wcięcia katodowe Q · 100	wcięcia anodowe Q · 100				
II-1	γ-pirydyl	S	C ₆ H ₅	CH ₃	1	33	60	67	40	24	34	48	86
II-2	γ-pirydyl	Se	C ₆ H ₅	CH ₃	8	34	62	70	41	24	24	62	74
II-3	γ-pirydyl	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2	35	64	83	42	28	28	66	87
II-4	γ-pirydyl	Se	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	8	36	64	76	42	23	23	68	
II-5	β-pirydyl	S	C ₆ H ₅	CH ₃	3	37	80	80	43	27	27	63	
II-6	β-pirydyl	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4	37	64	72	42	26	26	38	
II-7	α-pirydyl	S	C ₆ H ₅	CH ₃	5	38	64	79	44	27	27	64	
II-8	α-pirydyl	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	6	39	72	79	42	27	27	64	



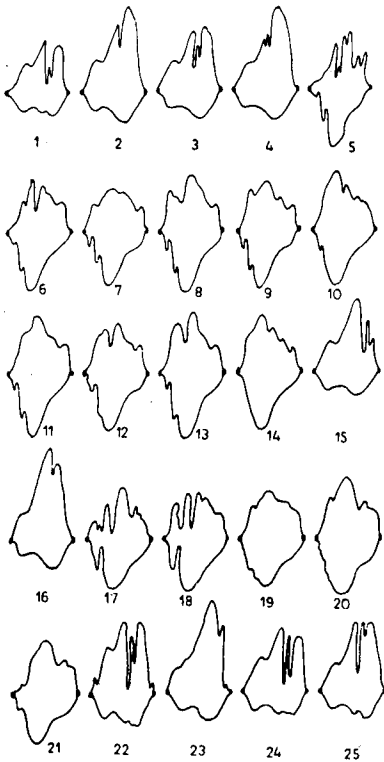
Nr	R ₁	X	R	Pismitwo	1m H ₂ SO ₄ /metanol 1:1		1m KOH/metanol 1:1		Z	Z	wciąża anodowe Q · 100	wciąża katodowe Q · 100	wciąża anodowe Q · 100
					wciąża katodowe Q · 100	wciąża anodowe Q · 100	wciąża katodowe Q · 100	wciąża anodowe Q · 100					
III-1	γ-pirydyl	S	H	10	45	17	70	24	62	53	27	45	18
III-2	γ-pirydyl	S	CH ₃	11	46	19	70	19	70	54	24	45	23
III-3	γ-pirydyl	Se	C ₂ H ₅	8	47		68	94		55	16	55	64
III-4	γ-pirydyl	S	C ₆ H ₅	12	48		72			56		47	63
III-5	γ-pirydyl	Se	C ₆ H ₅	8	49	28	68	77		57			61
III-6	β-pirydyl	S	H	13	50					58	22	42	22
III-7	β-pirydyl	S	CH ₃	3	50					59	20	47	8
III-8	β-pirydyl	S	C ₆ H ₅	3	50					60		44	9
III-9	α-pirydyl	S	H	14	51	12	18			61	26	26	22
III-10	α-pirydyl	S	CH ₃	5	52					62	12	24	22
III-11	α-pirydyl	S	C ₆ H ₅	5	50					63	39	46	22

wego. Przejawia się to w liczbie i wielkości potencjałów kolejnych wcięć. Nie stwierdza się natomiast określonych charakterystycznych zmian w szeregu porównywanych pochodnych α -, β - i γ -pirydoilowych. Połączenia hydrazynu kwasu izonikotynowego — typu I, tiazolowe i selenazolowe wykazują jedno wyraźnie wykształcone wcięcie katodowe o wartości Q w granicach 0,57—0,61. Zmiana podstawnika R_1 nie wpływa na charakter krzywej. W przypadku kiedy $R_2 = \text{CH}_3$ pojawia się zawsze dodatkowe wcięcie katodowe ($Q = 0,64 - 0,72$). Połączenia izonikotynoilowe typu II zależności takich nie wykazują. Porównywana para związków I i II ($R = \text{C}_6\text{H}_5$; $R_2 = \text{CH}_3$) daje obrazy o praktycznie jednakowych wartościach Q . Obraz mieszaniny zawiera jednak wcięcia pochodzące od obu połączeń, co umożliwia ich rozróżnianie. Pochodne 2,4-dwufenylole zawierające układ 2-fenyloimino-3-amino-4-tia(selena)zolinę zachowują się identycznie jak odpowiednie związki aldehydów pirydynowych. W roztworze 1 m H_2SO_4 /metanol dają dobrze zdefiniowane obrazy. W samym 1 m H_2SO_4 obserwuje się również charakterystyczne przepętlenie w pobliżu lewego punktu krzywej. Połączenia hydrazynu kwasu nikotynowego — typu I z wyjątkiem I-16, dają dwa wyraźnie wykształcone wcięcia katodowe o wartościach $Q = 0,73 - 0,80$ i $0,89 - 0,91$.

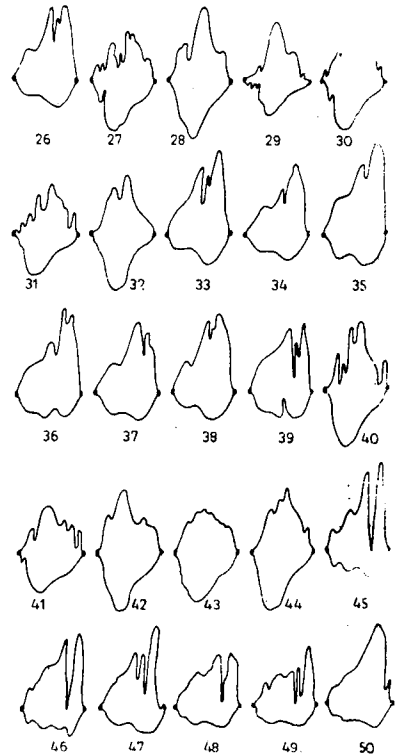
Nikotynoilowe związki II w mieszaninie 1 m H_2SO_4 /metanol dają odmienne od I obrazy oscylopolarograficzne, pozwalające na rozróżnianie obu struktur. W 1 m H_2SO_4 związki II-5 i I-15 dają jednakowe krzywe. Taki sam jest również obraz mieszaniny obu połączeń. W przypadku związku II-6 obserwuje się wspomniane wyżej charakterystyczne przepętlenie. Pochodne hydrazynu kwasu pikolinowego — o budowie I z wyjątkiem I-17 i I-18 (przy $R = \text{H}$), dają praktycznie jednakowe krzywe o dwóch wcięciach katodowych ($Q = 0,61 - 0,65$ i $0,71 - 0,75$). Związki II dają wyraźnie odmienne obrazy, a przy II-8 dodatkowym elementem odróżniającym jest wcięcie anodowe o $Q = 0,56$. W samym 1 m H_2SO_4 połączenia pikolinoilowe zachowują się tak samo jak ich analogii β i γ -pirydylole.

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

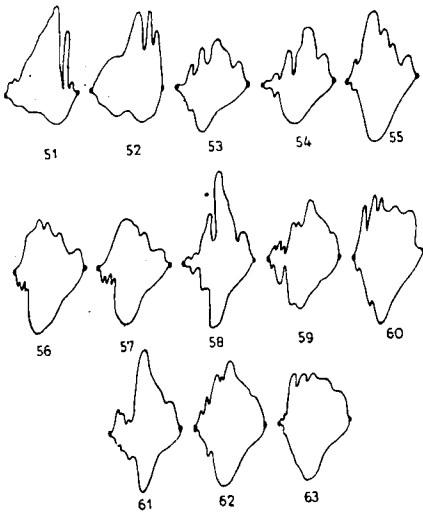
Podobnie jak przy pochodnych aldehydowych wszystkie badane połączenia wykazują bardzo zróżnicowane obrazy oscylopolarograficzne, w których brak jest wcięć charakterystycznych dla struktury I lub II. Różne obrazy dają także mieszaniny odpowiednich izomerycznych par związków.



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)



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

PIŚMIENICTWO

1. Biliński S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA. **13**, 183—202, 1968.
 2. Biliński S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA. **13**, 203—222, 1968.
 3. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. D. **28**, 161—170, 1973.
 4. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. D. **28**, 171—187, 1973.
 5. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. D. **30**, 101—108, 1975.
 6. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. D. **30**, 113—123, 1975.
 7. Urban T.: O pewnych heterocyklicznych pochodnych hydrazynu kwasu izonikotynowego. Dysertacja doktorska. Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1963.
 8. Chmielewski J.: Studia nad syntezą nowych selenazolowych pochodnych hydrazynu kwasu izonikotynowego. Dysertacja doktorska. Akademia Medyczna, Lublin 1974.
 9. Biliński S.: Studia nad syntezą pochodnych kwasu nikotynowego. Dysertacja doktorska. Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1963.
 10. Fox H.: J. Org. Chem. **17**, 555—562, 1952.
 11. Patent węgierski 148949 Feb. **28**, 1962.
 12. Dymek W.: Disser. Pharmac. **13**, 313—325, 1961.
 13. Gardner T. S.: J. Org. Chem. **16**, 1121—1125, 1951.
 14. Hammerich P., Prijs B., Erlenmeyer H.: Helv. Chim. Acta **41**, 2058—2065, 1958.
 15. Biliński S., Łukasiewicz J.: Wyniki nie opublikowane.
- Otrzymano 24 VI 1975.

РЕЗЮМЕ

Пиридольные производные гидрозона 3-R-4-R₂-тия/селено/золона-2 (I) и 2-R-имино-3-амино-4-R₂-4-тия/селено/золина (II) — возможные продукты конденсации 4-R-тио/селено/семикарбазида пиридиновых кислот с α-хлоркетонами показывают характеристические осциллограммы. Делает это возможным различать соединения I и II (x=S, Se) даже непосредственно в реакционной смеси.

SUMMARY

The pyridoyl derivative of 3-R-4-R₂-thia/selena/zoline hydrazone (I) and 2-R-imino-4-R₂-4-thia/selena/zoline (II), obtained by means of the cyclization of 4-R-thio/selena/semicarbazides of pyridine acids with alpha-chloro-ketones, give characteristic oscillographic pictures. This permits the differentiation of (I) and (II)-compounds (X=S,Se) even directly in the postreactional mixture.