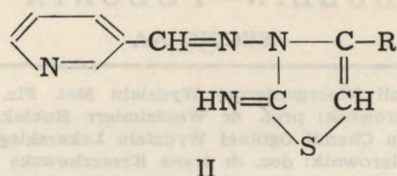


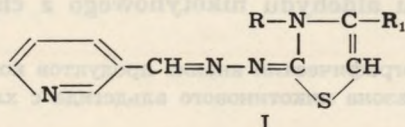


Należało natomiast wykluczyć strukturę imidu tiazolonu-2 (II):



którą powinny posiadać produkty reakcji chlorowodoru tiosemikarbazonu aldehydu nikotynowego z wyżej wspomnianymi chloroketonami [4]. Uzyskane wyniki skłoniły nas do podjęcia badań mających na celu ustalenie możliwości rozróżniania związków typu I i II na drodze analizy oscylopolarograficznej.

Tabela 1

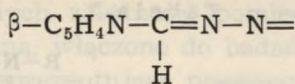


Nr	R	R <sub>1</sub>	Piśmien- nictwo	ryc. 1	Q. 100
Ia	H	CH <sub>3</sub>	5	I	72
Ib	poходna benzoiłowa związku Ia		2	II	58* 90
Ic	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5	I	71
Id	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6	I	68
Ie	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6	I	67
If	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6	I	66
Ig	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6	I	66

\* Zanika w czasie.

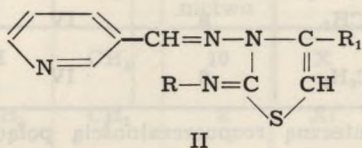
Analiza obrazów całego szeregu pochodnych β- i γ-pirydynowych [1] pozwala przypuszczać, że powstawanie wcięć wywołuje układ β-,

γ-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-C  $\begin{matrix} \diagup X \\ \diagdown Y \end{matrix}$  (bez względu na rodzaj X i Y), występujący między innymi w związkach β-pirydynowych o strukturze I. Układ ten, mający postać:



występuje także w związkach o strukturze II — powinny więc one być również oscylopolarograficznie czynne. Zmiany we fragmentach drobin bardziej odległych od pierścienia pirydynowego w dotychczas badanych związkach nie wpływały w wyraźny sposób na wartość  $Q$  wcięć. Należało więc zbadać, czy uzyskiwane wcięcia pozwolą na rozróżnianie obu struktur (I i II).

Tabela 2



Nr	R	R <sub>1</sub>	Piśmien- nictwo	ryc. 1	Q . 100
IIa	H	CH <sub>3</sub>	3	V	59
IIb	pochodna benzoilowa związku IIa		3	VI	58* 89
IIc	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6	V	58
IId	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6	V	57

\* Zanika w czasie.

Badaniami objęte zostały pochodne aldehydu nikotynowego, a dla porównania p-nitro-benzoowego o strukturze I (tab. 1 i 3) i II (tab. 2 i 4).

Pochodne β-pirydynowe I otrzymano dwoma metodami:

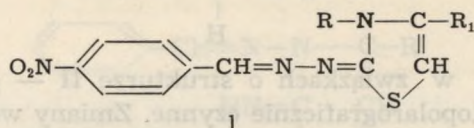
a) kondensacja 4-R-tiosemikarbazonu aldehydu nikotynowego (R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) z chloroacetonem i ω-chloroacetofenonem;

b) kondansacja aldehydu nikotynowego z hydrazonami 3-R-4-R<sub>1</sub>-tiazolonu-2 (III) o dokładnie zdefiniowanej strukturze. Reakcja ta służyła równocześnie jako dowód budowy otrzymywanych połączeń.

Pochodne β-pirydynowe II uzyskano w reakcji aldehydu nikotynowego z 2-R-imino-3-amino-4-R<sub>1</sub>-4-tiazoliną (IV).

Pochodne p-nitro-fenyłowe I i II otrzymano w reakcji aldehydu p-nitrobenzoowego z odpowiednimi zasadami III lub IV.

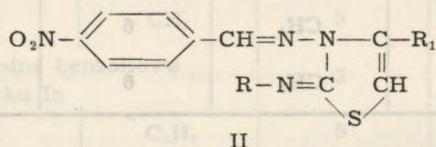
Tabela 3



Nr	R	R <sub>1</sub>	Písmien- nictwo	ryc. 1	Q. 100	
Ih	H	CH <sub>3</sub>	7	III	30	72
Ii	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	III	29	71
Ij	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	8	IV	36	69 76*
Ik	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8	IV	36	69 76**

W związku z niedostateczną rozpuszczalnością połączenia w 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jako roztwór podstawowy stosowano: \* 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 2-metoksy-etanol (1:1); \*\* 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 2-metoksy-etanol : etanol (1:1:1). Obraz 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — ryc. 1, XXIII. Obraz miesza-  
niny: 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 2-metoksy-etanol (1:1) — ryc. 1, XXII.

Tabela 4



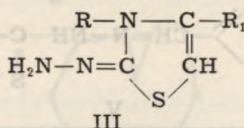
Nr	R	R <sub>1</sub>	Písmien- nictwo	ryc. 1	Q. 100	
IIe	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	9	VII	29 59 63	71
IIf	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	8	VIII	35	65 72*
IIg	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8	IX	37	68 71 77**

\* W związku z niedostateczną rozpuszczalnością połączenia w 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, jako roztwór podstawowy stosowano 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 2-metoksy-etanol (1:1).

\*\* Pochodne p-nitro-fenylowe wykazywały znaczną zależność obrazu i wartości Q wcięć od stężenia, zakresu polaryzacji, czasu trwania kropli i składu roztworu podstawowego; w przypadku związku IIg wcięcie przesuwa się w kierunku potencjałów dodatnich w czasie trwania kropli lub przy ograniczeniu polaryzacji dodatniej; w końcowej fazie pogłębia się i może nawet przecinać poziomą oś oscylogramu, tworząc charakterystyczne zapętlenie (ryc. 1, XXIV).

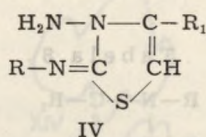
Poszukując ewentualnych zależności pomiędzy strukturą a aktywnością oscylopolarograficzną, włączono do badań niektóre porównywalne pary połączeń III i IV, reprezentujące poszczególne fragmenty omawianych związków: III (tab. 5) i IV (tab. 6),

Tabela 5



Nr	R	R <sub>1</sub>	Písmien- nictwo	ryc. 1	Q. 100
IIIa	H	CH <sub>3</sub>	10	X	94
IIIb	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	8	XI	—
IIIc	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8	XII	33 90

Tabela 6



Nr	R	R <sub>1</sub>	Písmien- nictwo	ryc. 1	Q. 100
IVa	H	CH <sub>3</sub>	11	XIII	*
IVb	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	8	XIV	**
IVc	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8	XV	***

Obrazy IVa—IVc źle zdefiniowane, zależne od parametrów polaryzacji i czasu trwania kropli: \* wcięcie tylko przy znacznym stężeniu na początku czasu trwania kropli; \*\* wcięcie widoczne przy ograniczonej polaryzacji dodatniej; \*\*\* wcięcie przesuwa się w kierunku potencjałów dodatnich w czasie trwania kropli lub ograniczeniu polaryzacji dodatniej — w końcowej fazie pogłębia się i może nawet przecinać poziomą oś oscylogramu, tworząc zapętlenie (ryc. 1, XXIV).

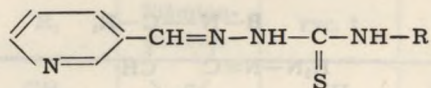
oraz inne produkty przejściowe jak: 4-R-tiosemikarbazony aldehydu nikotynowego V (tab. 7) i 3-R-4-R<sub>1</sub>-tiazolotiony-2, VI (tab. 8).

Pomiary wykonano na oscylopolarografii P 576, używając elektrody kroplowej i 2n kwasu siarkowego jako elektrolitu podstawowego. W tych

warunkach lewy punkt oscylogramu leży przy potencjale + 0,4 V, a prawy przy - 1,41 V. Krzywe odrysowane ręcznie z ekranu (ryc. 1).

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że związki  $\beta$ -pirydynowe o strukturze I (tab. 1) są oscylopolarograficznie czynne i tworzą

Tabela 7

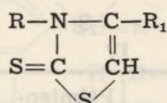


V

Nr	R	Piśmien- nictwo	ryc. 1	Q. 100	
Va	H	5	XVI	86	
Vb	CH <sub>3</sub>	12	XVII	80	90*
Vc	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	13	XVIII	70	90

\* Deformacja ujemnego obszaru krzywej (prawdopodobnie katalityczne wydzielanie wodoru) uniemożliwiało dokładniejsze wyznaczenie wartości Q wcięcia.

Tabela 8

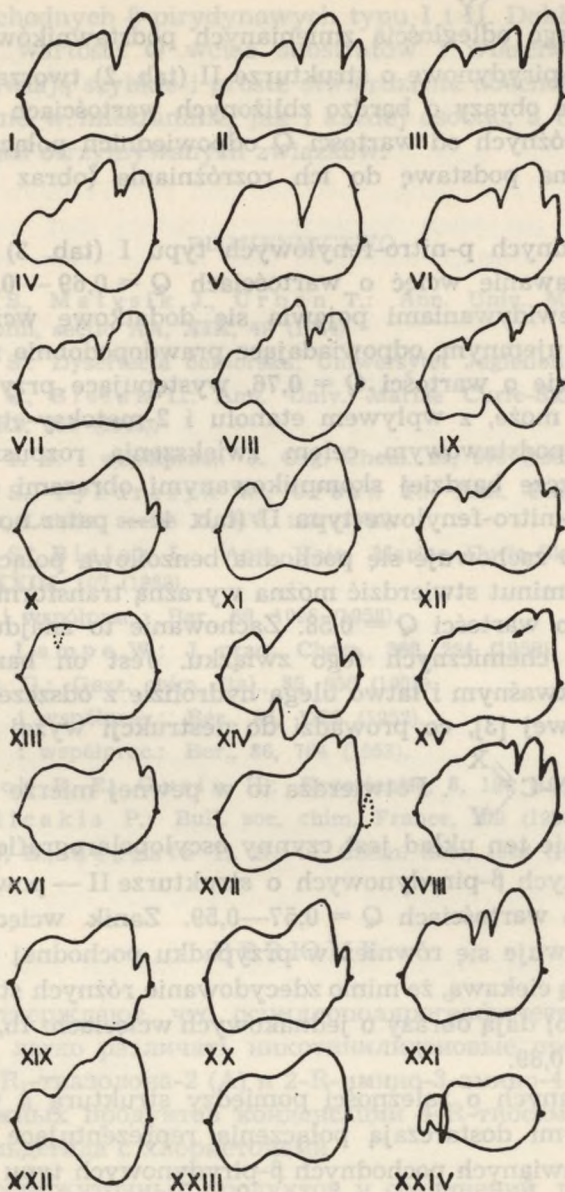


VI

Nr	R	R <sub>1</sub>	Piśmien- nictwo	ryc. 1	Q. 100
VIa	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	14	XIX	90*
VIb	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8	XX	94
VIc	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	14	XX	94
VId	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8	XX	94

\* Wartość przybliżona — wcięcie trudno wymierzalne.

podobne obrazy, charakteryzujące się obecnością dobrze wykształconych wcięć o zbliżonych wartościach Q (0,66—0,72). Podobieństwo to można wytłumaczyć występowaniem we wszystkich związkach tego samego



Ryc. 1. Krzywe oscylopolarograficzne  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  produktów kondensacji 4-R-tiosemikarbazonu aldehydu nikotynowego z chlorowcoketonami.

układu  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-C} \begin{array}{l} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{Y} \end{array}$ , przyjętego uprzednio za aktywny [1], oraz znaczną od niego odległością zmienianych podstawników R i R<sub>1</sub>.

Pochodne  $\beta$ -pirydynowe o strukturze II (tab. 2) tworzą również wzajemnie podobne obrazy o bardzo zbliżonych wartościach Q (0,57—0,59), ale wyraźnie różnych od wartości Q odpowiednich połączeń typu I, co stwarza dogodną podstawę do ich rozróżniania (obraz mieszaniny — ryc. 1, XXI).

Przy pochodnych p-nitro-fenylowych typu I (tab. 3) obserwuje się również powstawanie wcięć o wartościach Q = 0,69 — 0,72, a ponadto zgodnie z przewidywaniami pojawia się dodatkowe wcięcie przy potencjale mniej ujemnym, odpowiadające prawdopodobnie redukcji grupy nitrowej. Wcięcie o wartości Q = 0,76, występujące przy I<sub>j</sub> i I<sub>k</sub>, związane jest, być może, z wpływem etanolu i 2-metoksy-etanolu, użytych w roztworze podstawowym celem zwiększenia rozpuszczalności obu związków. Jeszcze bardziej skomplikowanymi obrazami charakteryzują się pochodne p-nitro-fenylowe typu II (tab. 4 — patrz notki).

Interesująco zachowuje się pochodna benzoilowa połączenia IIa (IIb). W ciągu kilku minut stwierdzić można wyraźną transformację obrazu — zanik wcięcia o wartości Q = 0,58. Zachowanie to znajduje odbicie we właściwościach chemicznych tego związku. Jest on bardzo nietrwały w środowisku kwaśnym i łatwo ulega hydrolizie z odszczepieniem reszty nikotynylidenowej [3], co prowadzi do destrukcji wyżej wspomnianego

układu  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-C} \begin{array}{l} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{Y} \end{array}$ . Potwierdza to w pewnej mierze słuszność założenia, że właśnie ten układ jest czynny oscylopolarograficznie i w przypadku pochodnych  $\beta$ -pirydynowych o strukturze II — powoduje powstawanie wcięć o wartościach Q = 0,57—0,59. Zanik wcięcia o wartości Q = 0,58 obserwuje się również w przypadku pochodnej benzoilowej Ia (Ib). Jest rzeczą ciekawą, że mimo zdecydowanie różnych struktur obydwu związki (Ib i IIb) dają obrazy o jednakowych wcięciach: Ib, Q = 0,58 i 0,90; IIb, Q = 0,58 i 0,89.

Dalszych danych o zależności pomiędzy strukturą a właściwościami oscylograficznymi dostarczają połączenia reprezentujące tylko pewne fragmenty omawianych pochodnych  $\beta$ -pirydynowych typu I i II. Związki III i IV nie zawierają wspomnianego układu i są bądź nieaktywne oscylograficznie, bądź tworzą całkowicie odmienne obrazy (tab. 5 i 6). Związki V są aktywne, ich obrazy odbiegają jednakże wyraźnie od obrazów pochodnych  $\beta$ -pirydynowych I i II (tab. 7). Związki VI tworzą również odmienne obrazy o bardzo wysokich wartościach Q wcięć (tab. 8).



Jak wynika z tych porównań, dobrze zdefiniowane obrazy o stałych określonych wartościach  $Q$  wcięć otrzymuje się praktycznie tylko w przypadku pochodnych  $\beta$ -pirydynowych typu I i II. Dokładna znajomość obrazów oraz wartości  $Q$  wcięć substratów i właściwych produktów reakcji umożliwiają szybkie i proste stwierdzenie obecności obu struktur (I i II), zarówno w mieszaninie, jak i każdej osobno, a także oznaczenie stopnia czystości otrzymywanych związków.

## PIŚMIENICTWO

1. Biliński S., Matysik J., Urban T.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XIX**, 49 (1964).
2. Biliński S.: Dysertacja doktorska. Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1963.
3. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio D, **XXI**, 263 (1966).
4. Gardner T. S. i współprac.: J. Org. Chem. **20**, 976 (1955).
5. Biliński S., Tyburczyk W., Urban T.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio D, **XV**, 123 (1960).
6. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XXIII**, 107 (1968).
7. Beyer H. i współprac.: Ber., **89**, 1095 (1956).
8. Hünig S., Lampe W.: J. pract. Chem., **280**, 264 (1959).
9. Traverso G.: Gazz. chim. Ital., **85**, 956 (1955).
10. Beyer H. i współprac.: Ber., **85**, 1122 (1952).
11. Beyer H. i współprac.: Ber., **86**, 764 (1953).
12. Hagenbach R. E., Gysin H.: Experientia, **8**, 184 (1952).
13. Grammaticakis P.: Bull. soc. chim. France, 109 (1956).
14. Kendal J. D., Suggate H. G.: J. Chem. Soc., 1503 (1949).

## РЕЗЮМЕ

Авторы утверждают, что осциллополярографический метод позволяет очень легко различать никотинилиденовые производные гидразона 3-R-4-R<sub>1</sub>-тиазолона-2 (А) и 2-R-имино-3-амино-4-R<sub>1</sub>-4-тиазолина (В) — возможных продуктов конденсации 4-R-тиосемикарбазона никотинового альдегида с хлоркетонами.

Анализ промежуточных продуктов и соединений, имеющих фрагменты структур А и В, подтверждает наше предыдущее предположение, что возникновение осциллографических зубцов обусловли-

вает система  $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-C
$$\begin{array}{l} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{Y} \end{array}$$

## ZUSAMMENFASSUNG

In der Kondensation von 4-R-Nikotinaldehydthiosemikarbazon mit Halogenketonen sind die Nikotinderivate der 3-R-4-R<sub>1</sub>-thiazolon-2-hydrasonen (A) oder 2-R-imino-3-amino-4-R<sub>1</sub>-4-thiazoline (B) als Reaktionsprodukte zu erwarten. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass man die beiden Strukturen oszillopolarographisch leicht unterscheiden kann. Die Analyse von Durchgangsprodukten und von Verbindungen, die die Fragmente der geprüften Strukturen enthalten, hat unsere früheren Untersuchungen gefestigt, nämlich, dass das Entsehen von Einschnitte

mit der Anwesenheit der Systems  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-C}$   $\begin{matrix} // & \text{X} \\ & \backslash \\ & \text{Y} \end{matrix}$  zu erklären ist.