

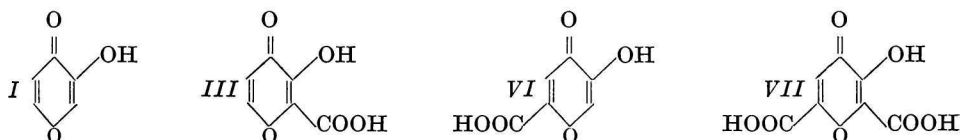
Oscilopolarografické štúdium derivátov 3-hydroxy-4-pyrónu*

V. P. GLADYŠEV

Kazašská štátna univerzita, Alma-Ata

Na možnosť redukcie 4-pyrónu na ortuťovej elektróde poukazuje práca H. Adkinsa a F. W. Coxa [1]. Vo viacerých prácach [2—5] sa zistilo, že kyselina mekónová (2,6-dikarboxy-3-hydroxy-4-pyrón) sa redukuje na ortuťovej elektróde v slabokyslých tlmivých roztokoch, resp. v neutrálnych a kyslých roztokoch, čo možno využiť pre analytické účely.

V práci sa predkladajú výsledky štúdia oscilopolarografického chovania 3-hydroxy-4-pyrónu (*I*) a jeho derivátov: 3-metoxy-4-pyrónu (*II*), 2-karboxy-3-hydroxy-4-pyrónu (*III*) (kyselina komenová), 2-karbetoxy-3-hydroxy-4-pyrónu (*IV*), 2-karbetoxy-3-metoxy-4-pyrónu (*V*), 3-hydroxy-6-karboxy-4-pyrónu (*VI*) (kyselina kojová), 2,6-dikarboxy-3-hydroxy-4-pyrónu (*VII*) (kyselina mekónová), 2,6-dikarbetoxy-3-hydroxy-4-pyrónu (*VIII*), 2,6-dikarbetoxy-3-etoxy-4-pyrónu (*IX*) na kvapkovvej ortuťovej elektróde:

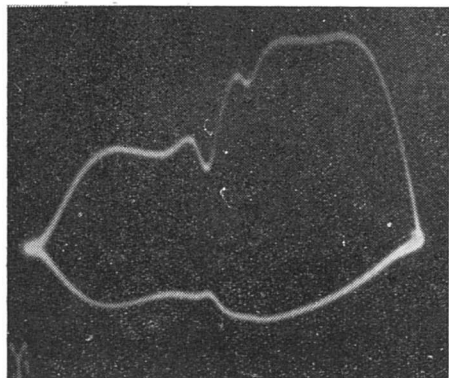


Experimentálna časť

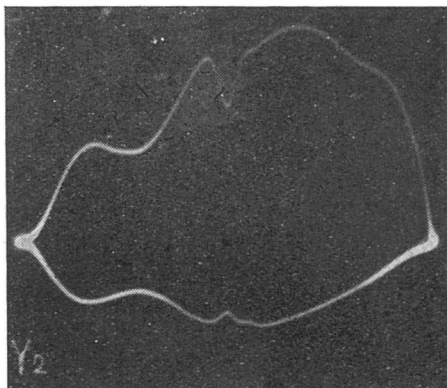
Pracovalo sa na polaroskope P-576 a oscilografе EO-7 s adaptérom pre krivky $dE/dt = f_1(E)$. Polarografovalo sa v obyčajnej polarografickej nádobke. Potenciály sa merali spôsobom podľa [6]. Ich hodnoty sa udávali voči nasýtenej kalomelovej elektróde. Syntézy niektorých derivátov 4-pyrónu sú opísané v [7]. Pri zlúčeninách (*I*) a (*II*) sa redukcia sleduje len v kyslých roztokoch. Charakterizovaná je jedným ireverzibilným katodickým zárezom na krivke $dE/dt = f_1(E)$, potenciál ktorého v 1 N-HCl a 1 N-H₂SO₄ je okolo -1,3 V. So zvyšovaním koncentrácie kyselín nastáva posun zárezu k pozitívnejším potenciálom.

Pri zlúčeninách (*III*—*IX*) sa redukčné deje sledujú v kyslých, ako aj v neutrálnych tlmivých a netlmivých roztokoch. Zlúčeniny (*III*—*IX*) v kyslých roztokoch sú charakterizované niekoľkými zárezmi na krivkách $dE/dt = f_1(E)$. Napríklad pri zlúčeninách (*III*) a (*VII*) dostávame dva reverzibilné zárezy. V 1 N-HCl potenciály zárezov zodpovedajú pri (*III*) — 0,80 V a — 0,90 V, pri (*VII*) — 0,66 V a — 0,81 V (obr. 1). So zvyšovaním kyslosti sa prehĺbuje prvý zárez, znižuje sa druhý a zárezy sa posúvajú k pozitívnym potenciálom. V roztokoch zásad, v roztoku uhličitanu sodného a v tlmivých roztokoch o pH okolo 7 redukcia nenastáva pri zlúčeninách (*III*) a (*VII*). V roztokoch neutrálnych solí sa na krivkách $dE/dt = f_1(E)$ pozorujú dva zárezy pri zlúčeninách

*Prednesené na Sympóziu o oscilografickej polarografii v Smoleniciach 17. septembra 1961.



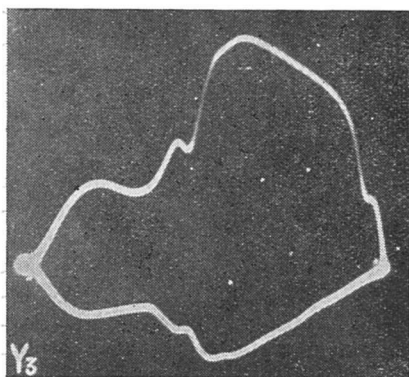
Obr. 1. Oscilopolarografická krivka $dE/dt = f_1(E)$.
 10^{-3} M roztok 2,6-dikarboxy-3-hydroxy-4-pyrónu v 1 N-HCl.



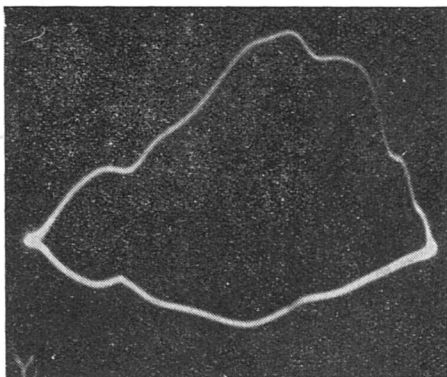
Obr. 2. Oscilopolarografická krivka $dE/dt = f_1(E)$.
 10^{-3} M roztok 2,6-dikarboxy-3-hydroxy-4-pyrónu v 1 N-NH₄Cl.

(III) a (VII), z ktorých prvý je výraznejší než druhý. Pri zlúčenine (VII) prvý reverzibilný zárez sa pozoruje pri potenciáli — 0,98 V v 1 N-NH₄Cl (obr. 2) a — 0,90 V v 1 N-KCl. V amoniakálno-chloridových roztokoch o pH pod 6 sa pri zlúčeninách (III) a (VII) pozorujú reverzibilné zárezy pri potenciáloch okolo — 1 V.

Pri zlúčeninách (IV) a (V), ktoré sú esterifikovanými derivátmi (III), a pri zlúčeninách (VIII) a (IX), ktoré sú esterifikovanými derivátmi (VII), pozorujú sa dva katodické a jeden anodický zárez (obr. 3). Prvý, reverzibilný zárez je veľmi blízko potenciálu prvého katodického zárezu zlúčenín (III) a (VII) (obr. 1). Druhý, ireverzibilný zárez sa nachádza pri — 1,27 V pre zlúčeninu (V) a pri — 1,15 V pre zlúčeninu (IX). So zvyšovaním koncentrácie kyseliny sa obidva zárezy posúvajú k pozitívnejším potenciálom. V neutrálnych a amoniakálno-chloridových roztokoch sa pozoruje len jeden, a to reverzibilný zárez pri potenciáli okolo — 1,2 V pre zlúčeniny (IV), (V), (VIII), (IX).

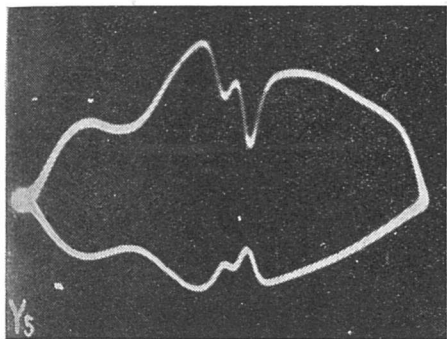


Obr. 3. Oscilopolarografická krivka $dE/dt = f_1(E)$.
 10^{-3} M roztok 2,6-dikarboxy-3-etoxy-4-pyrónu v 1 N-HCl.

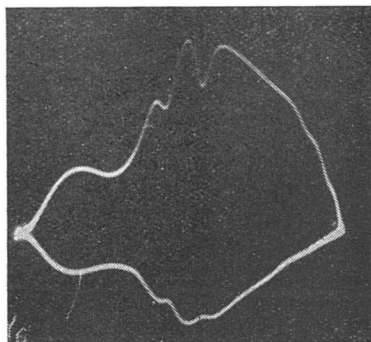


Obr. 4. Oscilopolarografická krivka $dE/dt = f_1(E)$.
 10^{-3} M roztok 3-hydroxy-6-karboxy-4-pyrónu v 1 N-HCl.

O niečo odlišne od ostatných zlúčenín sa chová kyselina kojová (VI), ktorá v 0,1—1,0 N-HCl alebo H₂SO₄ dáva tri ireverzibilné oválne zárezy pri potenciáloch —1,0 V, —1,27 V a —1,35 V. Na anodickej vetve krivky v oblasti potenciálov —0,25 až 0,30 V sa pozorujú jeden až tri zárezy, tvar a hĺbka ktorých závisí od hodnoty jednosmernej zložky prúdu. V neutrálnom a amoniakálno-chloridovom prostredí zlúčenina (VI) je bez efektu. Pri zlúčeninách (III)—(V) a (VII)—(IX) medzi hĺbkou prvých katodických zárezov a ich koncentráciou je jednoduchá hyperbolická závislosť, umožňujúca kvantitatívne stanovenia v koncentračnom rozsahu $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ M/l. Pomocou oscilografickej polarografie môžu sa identifikovať deriváty 4-pyrónu v ich zmesiach. Na obr. 5 a 6 sú znázornené oscilogramy roztokov, obsahujúcich zlúčeniny (III) a (VII) (obr. 5) a zlúčeniny (V) a (IX) (obr. 6).



Obr. 5. Oscilopolarografická krivka $dE/dt = f_1(E)$. 10^{-3} M roztok 2-karboxy-3-hydroxy-4-pyrónu + $2,5 \cdot 10^{-3}$ M roztok 2,6-dikarboxy-3-hydroxy-4-pyrónu v 1 N-HCl.



Obr. 6. Oscilopolarografická krivka $dE/dt = f_1(E)$. 10^{-3} M roztok 2-karboxy-3-metoxi-4-pyrónu + $1,5 \cdot 10^{-3}$ M roztok 2,6-dikarboxy-3-etoxy-4-pyrónu v 1 N-HCl.

Diskusia

S ohľadom na možnosť posunu elektrónov z dvojitej väzby ku γ -uhlíkovému atómu v pyrónovom jadre a na tendenciu kyslíka karbonylovej skupiny viazať protón [8] deriváty 4-pyrónu v kyslom prostredí tvoria katióny typu hydroxypyrónia. Podobne sa môžu chovať v kyslom prostredí aj zlúčeniny (I), (II), (IV), (V), (VIII) a (IX). Zlúčeniny (III), (VI) a (VII) sú povahy kyslej a disociujú odštiepením jedného alebo dvoch protónov v závislosti od reakcie prostredia [7]. Z publikácií E. Borscheho [9] je známe, že dvojité väzby pyrónového jadra môžu podliehať katalytickej hydrogenácii. Pri zlúčeninách (I) a (II) prítomnosť jedného ireverzibilného zárezu, vznikajúceho iba v kyslom prostredí pri negatívnych potenciáloch, vedie k predpokladu, že tento zárez zodpovedá redukcii katiónov typu hydroxypyrónia. Redukcii zlúčenín (III)—(V) a (VII)—(IX) prináleží prvý reverzibilný zárez, čo zodpovedá

hydrogenácii dvojitych väzieb pyrónového jadra [9]. Na prítomnosť vodíka pri tejto reakcii poukazuje posun redukčného potenciálu k pozitívnejším hodnotám pri zvyšovaní koncentrácie vodíkových iónov v roztoku. Vznik dvoch zárezov pri redukcii zlúčenín (*III*) a (*VII*) sa môže vysvetliť prítomnosťou disociovej a nedisociovej formy látok v roztoku [7]. Prehĺbenie prvého zárezu, ktoré sa pozoruje pri zvyšovaní kyslosti, môže byť podmienené zvýšením koncentrácie nedisociovej formy. Prítomnosť jedného zárezu pri esterifikovaných derivátoch (*IV*), (*V*), (*VII*), (*IX*) súvisí s tým, že sú v roztoku iba v nedisociovej forme. Druhý ireverzibilný zárez v oblasti negatívnych potenciálov, pozorovaný pri esterifikovaných derivátoch, zrejme zodpovedá redukcii katiónov typu hydroxypyróna analogicky ako pri zlúčeninách (*I*) a (*II*). Látka (*IV*), na rozdiel od ostatných skúmaných látok, je ketonickej povahy a efekty pozorované na anodickej vetve kriviek $dE/dt = f_1(E)$ v oblasti potenciálov $-0,2$ až $-0,3$ V majú charakter artefaktov, ktoré sa prejavujú pri ketónoch v kyslom prostredí.

Preložil A. Sedlák

Súhrn

Sledovalo sa oscilopolarografické chovanie 3-hydroxy-4-pyrónu (*I*) a jeho derivátov: 3-metoxi-4-pyrónu (*II*), 2-karboxy-3-hydroxy-4-pyrónu (*III*), 2-karbetoxi-3-hydroxy-4-pyrónu (*IV*), 2-karbetoxi-3-metoxi-4-pyrónu (*V*), 3-hydroxy-6-karboxy-4-pyrónu (*VI*), 2,6-dikarboxy-3-hydroxy-4-pyrónu (*VII*), 2,6-dikarbetoxi-3-hydroxy-4-pyrónu (*VIII*) a 2,6-dikarbetoxi-3-etoxy-4-pyrónu (*IX*). Pomocou oscilografickej polarografie možno identifikovať deriváty 4-pyrónu v ich zmesiach. Redukčné zárezy na oscilopolarografických krivkách sú vhodné pre kvantitatívne stanovenie (*III*) — (*V*) a (*VII*) — (*IX*) v koncentračnom rozsahu $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ M/l.

ОСЦИЛЛОПОЛЯГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ГИДРОКСИ-4-ПИРОНА

В. П. Гладышев

Казахский государственный университет, Алма-Ата

Изучалось осциллополяграфическое поведение 3-гидрокси-4-пирона (*I*) и его производных: 3-метокси-4-пирона (*II*), 2-карбоксии-3-гидрокси-4-пирона (*III*), 2-карбетокси-3-гидрокси-4-пирона (*IV*), 2-карбетокси-3-метокси-4-пирона (*V*), 3-гидрокси-6-карбоксии-4-пирона (*VI*), 2,6-дихидрокси-3-гидрокси-4-пирона (*VII*), 2,6-дихидрокси-3-гидрокси-4-пирона (*VIII*) и 2,6-дихидрокси-3-этокси-4-пирона (*IX*). С помощью осциллополяграфической полярографии можно идентифицировать производные 4-пирона

в их смесях. Зубцы восстановления на осциллополярографических кривых удобны для количественного определения (III) — (V) и (VII) — (IX) в концентрационном диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ м/л.

OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DER DERIVATE DES 3-OXY-4-PYRONS

V. P. Gladýšev

Kazakische Staatsuniversität, Alma-Ata

Das oszillopolarographische Verhalten des 3-Oxy-4-pyróns (I) und dessen Derivate: 3-Methoxy-4-pyróns (II), 2-Carboxy-3-oxy-4-pyróns (III), 2-Carbäthoxy-3-oxy-4-pyróns (IV), 2-Carbäthoxy-3-methoxy-4-pyróns (V), 3-Oxy-6-carboxy-4-pyróns (VI), 2,6-Dicarboxy-3-oxy-4-pyróns (VII), 2,6-Dicarbäthoxy-3-oxy-4-pyróns (VIII), 2,6-Dicarbäthoxy-3-äthoxy-4-pyróns (IX) wurde mittels Quecksilbertropfelektrode untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die oszillographische Polarographie die Identifizierung der Derivate des 4-Pyróns in deren Gemischen ermöglicht. Die Reduktionseinschnitte an den oszillopolarographischen Kurven sind für die quantitative Bestimmung von (III) — (V) und (VII) — (IX) im Konzentrationsbereich $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ м/л geeignet.

LITERATÚRA

1. Adkins H., Cox F. W., *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1151 (1938).
2. Hobza J., Šantavý F., *Čas. čes. lékař.* **62**, 86 (1949).
3. Kirkpatrick H., *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **18**, 338 (1945).
4. Matsumoto K., Matsui T., *J. Pharm. Soc. Japan* **73**, 652 (1953); *Chem. Abstr.* **47**, 9563 (1953).
5. Gladýšev V. P., Tolstikov G. A., *Izv. Akad. nauk Kaz SSR, seriya chimičeskaja*, vyp. 1 (15), 47 (1959); *Chem. Abstr.* **54**, 24021 (1960).
6. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Akademie-Verlag, Berlin, 90, 1960.
7. Gorjajev M. I., Volkova V. S., Tolstikov G. A., *Ž. obšč. chim.* **28**, 20102 (1958).
8. *Geterocikličeskije sojedinenija I.* Elderfield R. C. (Editor), *Heterocyclic Compounds*. Wiley, New York; ruský preklad Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1953.
9. Borsche E., *Chem. Ber.* **48**, 682 (1915); **49**, 2358 (1916); **56**, 2012, 2132 (1923); **59**, 237 (1926).

Do redakcie došlo 26. 9. 1961

Adresa autora:

V. P. Gladýšev, Kazašská štátna univerzita, Alma-Ata.