ROCZNIK XIX 1965

WIADOMOŚCI chemiczne

PAŹDZIERNIK ZESZYT 10 (220)

ORGAN POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

*Zofia Skrowaczewska**

PROF. DR EDWIN PŁAŻEK
ŻYCIE I DZIAŁALNOŚĆ

Edwin Płażek urodził się 19. VI. 1898 r. w Wiedniu, gdzie jego ojciec — dr praw i poseł do Sejmu galicyjskiego — pełnił wówczas funkcję radcy Ministerstwa Kultury i Nauki. Do szkół uczęszczał również w Wiedniu, tam ukończył z odznaczeniem znane gimnazjum Theresianum w roku 1917. Powołany do służby wojskowej w armii austriackiej przebył ostatni etap I wojny światowej na froncie włoskim.

* Doc. dr inż., p. o. kier. Katedry Chemii Organicznej I Politechniki Wrocławskiej.

W roku 1918 zaciągnął się jako ochotnik do Wojska Polskiego i pełnił w nim służbę do końca 1920 r. Zaraz po zdemobilizowaniu rozpoczął studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Lwowskiej, gdzie dyplom inżyniera chemika uzyskał 11. VI. 1924 r. Już podczas studiów wyróżniał się nieprzeciętnymi zdolnościami i w roku 1922 rozpoczął swą drogę naukową na stanowisku asystenta przy Katedrze Chemii Ogólnej i Analitycznej pod kierownictwem prof. Niementowskiego, a od roku 1925, w rok po uzyskaniu dyplomu, został starszym asystentem przy Katedrze Chemii Organicznej kierowanej przez prof. Suchardę. Pod jego kierownictwem wykonał pracę, na podstawie której uzyskał tytuł doktora nauk technicznych w 1926 r. Tak szybkie postępy zdolnego i pracowitego chemika spotkały się z uznaniem. W roku 1930 otrzymał On długoterminowe stypendium naukowe Ministerstwa Oświaty, dzięki któremu odbył roczny staż naukowy u prof. Juliusza Brauna we Frankfurcie nad Menem.

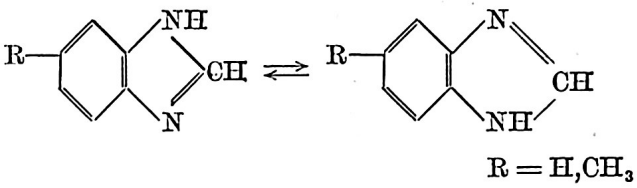
Osiągnięcia naukowe jednego z najmłodszych doktorów na Lwowskim Wydziale Chemicznym były tak wielkie, że już w 1931 r. został habilitowany z zakresu chemii organicznej i jako zastępca profesora objął kierownictwo Katedry Chemii Ogólnej na Wydziale Rolniczo-Lasowym Politechniki Lwowskiej. W 1936 r. został mianowany profesorem nadzwyczajnym, a w roku 1939 Politechnika Lwowska wystąpiła z wnioskiem o przemianowanie Go na profesora zwyczajnego, ale druga wojna światowa przerwała tok tego postępowania.

W latach 1939-1941 prof. Płażek kieruje nadal swoją Katedrą w uruchomionej przez władze radzieckie Uczelni pod nazwą Lwowskiego Instytutu Politechnicznego, a Komisja Weryfikacyjna dla Pracowników Szkolnictwa Wyższego w Moskwie zatwierdziła Jego stopień doktora nauk.

W roku 1945 wyjechał prof. Płażek ze Lwowa i od jesieni tego roku objął kierownictwo Katedry Chemii Ogólnej I na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu i Politechniki we Wrocławiu, a w sierpniu 1946 r. otrzymał nominację na profesora zwyczajnego. W dwa lata później obejmuje Katedrę Chemii Organicznej, pozbawionej kierownictwa wskutek przedwczesnej śmierci prof. Edwarda Suchardy, który Go wtajemniczał w arkana chemii organicznej, w początkach Jego drogi naukowej. Wskutek zmian organizacyjnych Katedra ta została przeniesiona na Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej jako Katedra Chemii Organicznej I i na stanowisku jej kierownika prof. Płażek pozostał aż do swej śmierci w dniu 25. XI. 1964 r.

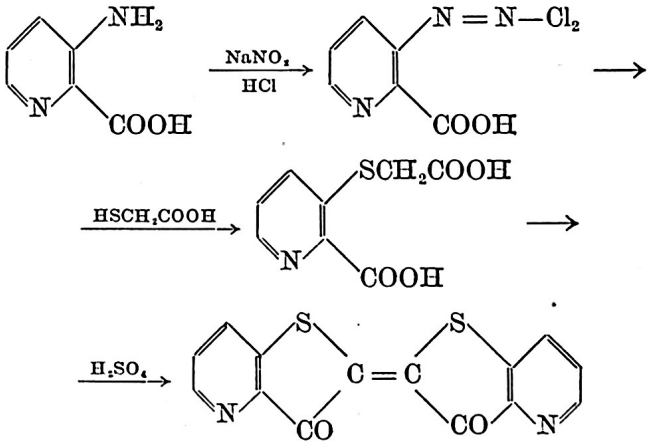
Omawiając działalność naukową prof. Edwina Płażka z perspektywy dzieła zakończonego, podkreślić należy wielką konsekwencję w prowadzonych badaniach. Z łatwością dostrzega się parę nurtów, które były realizowane od początku drogi naukowej aż do jej kresu.

Pierwszą pracą naukową E. Płażka była praca doktorska dotycząca tautomerii benzimidazoli [1]. Za pomocą odpowiednio dobranych doświadczeń, które wymagały bardzo trudnych syntez izomerycznych nitrotoluidyn, otrzymał metylobenzimidazole i stwierdził identyczność tych połączeń, niezależnie od tego, czy otrzymane zostały z m-, czy też p-nitrotoluidyny.

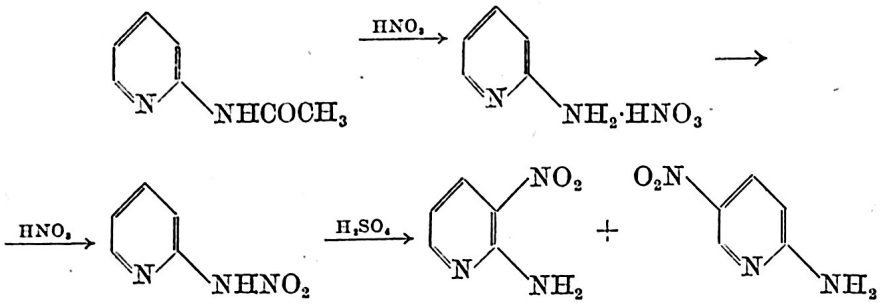


W ten sposób udowodnił istnienie u tych połączeń tautomerii, tzw. tautomerii wirtualnej, ponieważ nie wywołuje ona zmiany funkcji chemicznych w obu odmianach. Poprzednie próby rozwiązania tego zagadnienia były wielokrotnie przeprowadzane, jednak bez powodzenia.

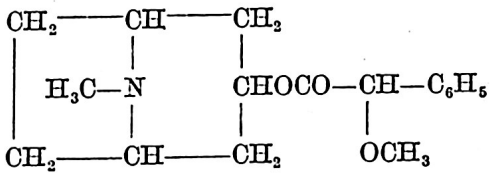
Celem następnych prac, wykonanych wspólnie z Suchardą [2, 2a, 4], były syntezy barwników odpowiedników tioindyga i fuksyny z resztami pirydynowymi, a więc tio-δ-pyrindyga i barwnika dwufenylopirydylome-



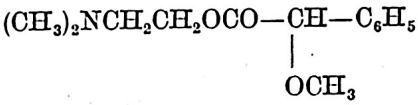
tanowego. Autorzy stwierdzili, że barwniki te wykazują wiele podobieństwa do odpowiednich barwników z resztami fenylowymi. W ostatniej pracy wykonanej pod kierunkiem prof. Suchardy E. Płażek zajmował się przemianami 2-acetyloaminopirydyny [5]. Stwierdził on, że azotan przegrupowuje się pod wpływem H_2SO_4 na 3-nitro- i 5-nitro-2-aminopirydynę. W celu porównania własności 2-aminopirydyny i aniliny autorzy poddali pochodne acetylowe tych połączeń bromowaniu i stwierdzili analogię w przebiegu tej reakcji u obydwu amin.

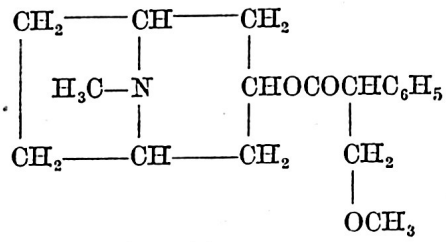


Podczas pobytu naukowego we Frankfurcie nad Menem E. Płażek przeprowadził wspólnie z prof. Braunem syntezy pochodnych atropiny i analogicznych aminoalkoholi estryfikowanych hydroksykwasami, jak O-metylomigdałowy i O-metylotropowy [8]. Syntezy te były prowadzone z myślą otrzymania połączeń fizjologicznie czynnych.

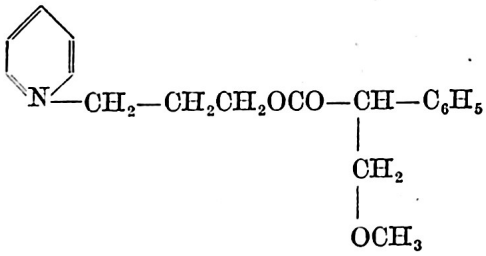


ester tropiny i kwasu O-metylomigdałowego

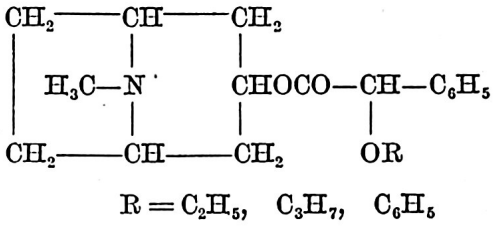


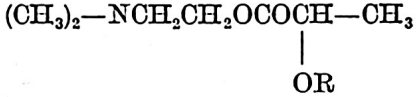


ester kwasu O-metylotropowego



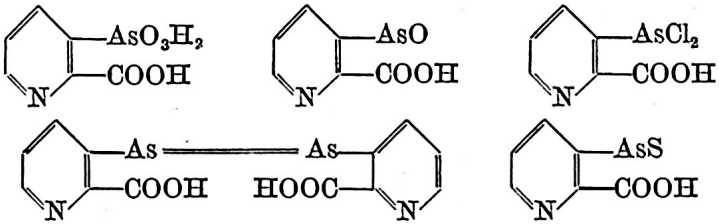
Dalsze badania z tego cyklu, prowadzone już samodzielnie przy współudziale Rodewalda [12, 14], oraz Rodewalda i Krzyżaniaka [13], rozszerzył E. Płażek po powrocie do kraju na pochodne zawierające grupy C_2H_5, C_3H_7 i C_6H_5, które otrzymywano w drodze estryfikacji atropiny i podobnych aminoalkanoli pochodnymi kwasów migdałowego, tropowego i mlekowego alkilowanymi lub arylowanymi tymi grupami. Niestety wyniki badań farmakologicznych prowadzonych przez badaczy



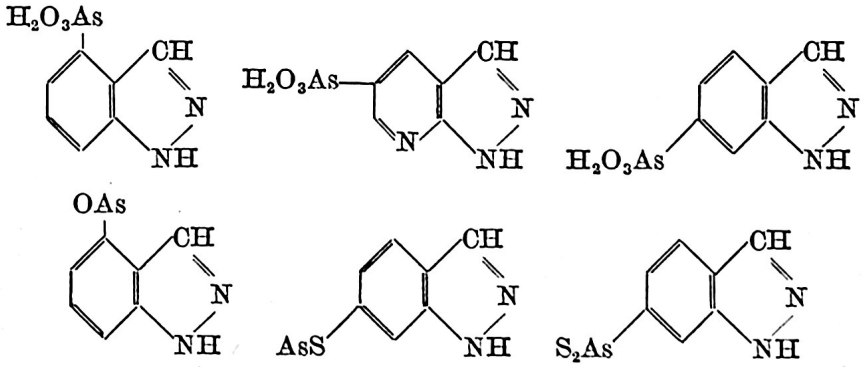


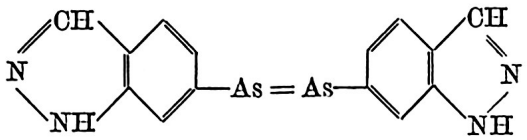
niemieckich w okresie przedwojennym nie dotarły nigdy do wiadomości Autora.

Rezultatem badań nad pochodnymi arsenowymi pirydyny [6] była synteza kwasu 3-arsyno-2-pirydylokarboksylowego i szeregu jego pochodnych. Autor stwierdził, że obecność kwaśnego podstawnika obok



grupy aminowej w pierścieniu pirydyny umożliwia przeprowadzenie reakcji Barta-Schmidta. Reakcję tę w dalszych badaniach, przeprowadzonych wspólnie z Neymanówną [9], przeniósł na pochodne indazolu; rezultatem ich były syntezy szeregu izomerycznych pochodnych arsenowych indazolu.





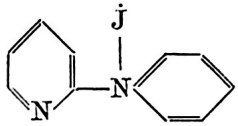
Cykl prac prowadzonych ze współpracownikami był poświęcony przemianom 3-aminopirydyny, połączenia trudno dostępnego i wówczas mało zbadanego. W pracy z Konopnickim [3] autorzy poddawali 3-aminopirydynę dalszemu aminowaniu za pomocą $NaNH_2$ w celu otrzymania dwuaminopirydyny, na której miały być badane reakcje ortokondensacyjne (analogia do ortofenylenodwuaminy). Reakcja przebiegała z niewielką wydajnością, dając izomer 2-, a nie 6-, co było ważnym stwierdzeniem i potwierdzało obserwacje Seidego*, który podczas aminowania 3-pikoliny stwierdził również podstawienie pozycji 2 grupą aminową.

Dalsze przemiany 3-aminopirydyny badane z Marcinkowem [11] miały ustalić, jak dalece sięga analogia we własnościach tej aminy i aniliny oraz jej pochodnych. Jak dotąd, stwierdzono, że w przeciwieństwie do 2-amino- i 4-aminopirydyny 3-aminopirydyna ulega dwuazowaniu i przemianom typowym dla aromatycznych związków dwuazoniowych. Na podstawie badań autorzy ustalili, że bromowanie 3-aminopirydyny, najlepiej w roztworze metanolu, prowadzi do 2,6-dwubromo-3-aminopirydyny, a przy nadmiarze bromu do 2,4,6-trójbromoaminopirydyny. Natomiast w przebiegu sulfonowania [11, 13] występują różnice; 3-aminopirydyna w przeciwieństwie do aniliny i 2- i 4-aminopirydyny sulfonuje się bardzo trudno, dopiero działaniem kwasu chlorosulfonowego i to w położeniu 2- lub 6- (nie rozstrzygnięte), nie zaś w 5-, jak tego oczekiwano.

Kolejna praca z Marcinkowem i Stammerem [15] obejmowała metylowanie 3-aminopirydyny i przemiany monometylo- i dwumetyloaminopirydyny. W reakcjach substytucji potwierdzili autorzy powstawanie pochodnych podstawionych w położeniu 2-, a nie w położeniach 6- lub 4-. W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzili, że pogląd o bardziej aromatycznym charakterze 3-aminopirydyny niż 2-amino- lub 4-aminopirydyny jest słuszny wyłącznie w odniesieniu do reakcji dwuazowania i przemian związków dwuazoniowych. W reakcjach podstawiania reaktywność 3-aminopirydyny jest najczęściej osłabiona. 3-N-Metyloaminopirydyna w reakcji nitrowania zachowuje się odmiennie niż 3-aminopirydyna, wytwarza nitroaminę, która przegrupowuje się na 2-nitro-3-metyloaminopirydynę, podczas gdy 3-nitroaminopirydyna nie ulega przegrupowaniu pod wpływem H_2SO_4, lecz wytwarza 3-hydroksypirydynę. Podczas badań z Rodewaldem [16] opracowana została metoda jodo-

* O. Seide Ber 57, 1802 (1924).

wania 3-aminopirydyny na 2,6-dwujodo-3-aminopirydynę w sposób pośredni działaniem ClJ. Autorzy stwierdzili, że dwujodopochodna, w przeciwieństwie do analogicznej dwubromopochodnej, daje się acetylować. Na marginesie tych badań zsyntetyzowali oni jodek 2-pirydylo-N-pirydyniowy [20] i wyjaśnili przebieg tej syntezy.



Celem następnej pracy [17] były syntezy pochodnych 3-aminopirydyny podstawionych w położeniu 5-. Połączenia takie były wówczas mało zbadane, gdyż synteza ich natrafiała na duże trudności. Badania były prowadzone na stosunkowo łatwo dostępnej 3,5-dwubromopirydynie, w której wymieniano jeden lub oba atomy bromu w reakcji amonolizy na grupę aminową, a pochodne aminowe poddawano dalszym przemianom, jak acetylowanie i alkilowanie.

Dalsze systematyczne badania pochodnych pirydyny podstawionych w pozycji 3- objęły przemiany 3-hydroksypirydyny. W 1936 r. [19] opisał E. Płażek reakcje aminowania i sulfonowania tego związku. Rezultat aminowania był interesujący, w czasie reakcji z $NaNH_2$ zachodziła redukcja grupy OH i powstawała 2,6-dwuaminopirydyna. Podczas sulfonowania tworzył się kwas 3-hydroksy-2-pirydynosulfonowy.

W publikacji ogłoszonej z Rodewaldem [21] opisane zostały dalsze reakcje substytucji 3-aminopirydyny, nitrowanie i przemiany 2-nitro-3-hydroksypirydyny, w których otrzymana została 2,3-dwuhydroksypirydyna, identyczna z dwuhydroksypirydyną opisaną przez Kudernatscha*, dla której autor ten przyjmował błędną budowę, a mianowicie 3,5-dwuhydroksypirydyny. W reakcji jodowania otrzymana została 2-jodo-3-hydroksypirydyna, połączenie o własnościach kwaśnych i ruchliwym atomie jodu.

Na podstawie przeprowadzonych przemian E. Płażek wyprowadził uogólnienie, że pochodne pirydyny zawierające w położeniu 3- silny podstawnik I rzędu, jak grupy NH_2, OH, kierują nowe podstawniki przede wszystkim w położenie 2- (orto), w niewielkim stopniu w 6- (para), w śladach w 4- (drugie położenie orto), ale nigdy w położenie 5- (meta). Jest to odmienne zachowanie od podobnych monopodstawionych pochodnych benzenu, które podczas dalszej substytucji dają przede wszystkim pochodne para.

W pracy następnej [23] E. Płażek potwierdza przedstawioną regułę substytucji, udowadniając, że produktami sulfonowania 3-amino- i 3-hy-

* R. Kudernatsch, M. 18, 613 (1897).

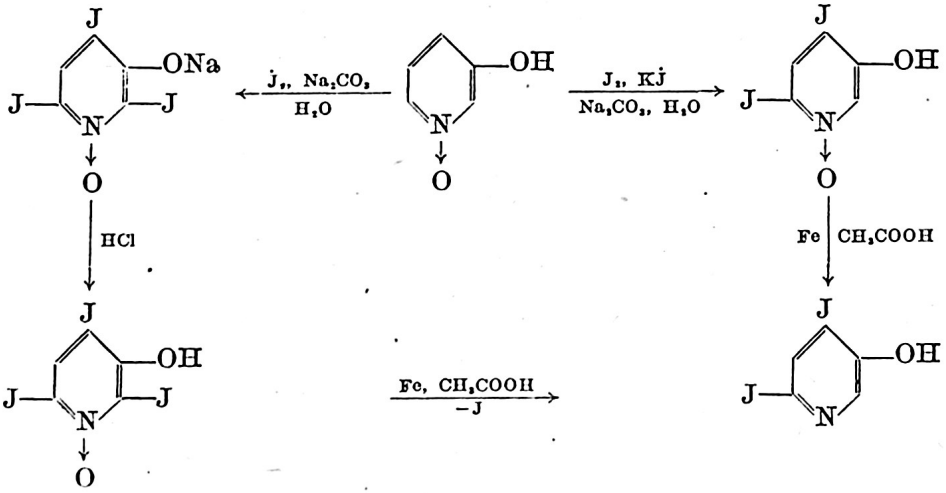
droksypirydyny są kwasy sulfonowe zawierające grupę sulfonową w położeniu 2-.

Do badań nad 3-hydroksypirydyną powraca E. Płażek po latach; w 1959 r. ustala wraz z Lewicką [47] warunki i przebieg reakcji nitrowania N-tlenku 3-hydroksypirydyny. Nitrowanie przebiega podobnie jak u niepodstawionej 3-hydroksypirydyny, powstaje N-tlenek 2-nitro-3-hydroksypirydyny, a więc dominuje wpływ kierujący grupy — OH nad ugrupowaniem N-tlenkowym. Grupa nitrowa w połączeniu tym jest ruchliwa i daje się wymieniać na Br i Cl; reakcja taka ma miejsce podczas dezoksydacji za pomocą PCl_3 lub PBr_3; oprócz odszczepienia tlenu następuje także wymiana grupy nitrowej na chlorowiec.

W dwu dalszych pracach [69, 70] autorzy badają przebieg bromowania i jodowania N-tlenku 3-hydroksypirydyny. Podczas bromowania w roztworze wodnym powstawała 2,4,6-trójbromopochodna N-tlenku, a w warunkach szczególnie dobranych w roztworze alkalicznym zachodziła substytucja tylko jednym atomem Br w położeniu 2-. Dwubromopochodną zsyntetyzowano na drodze dalszego bromowania N-tlenku 2-bromo-3-hydroksypirydyny; tworzyła się pochodna podstawiona w położeniu 6-. Reakcja bezpośredniego bromowania 3-hydroksypirydyny prowadziła do 2-bromo-3-hydroksypirydyny.

Badania nad jodowaniem N-tlenku 3-hydroksypirydyny przyniosły nieoczekiwany rezultat. Podczas jodowania tworzyła się dwujodopochodna N-tlenku, która po dezoksydacji dawała produkt różny od 2,6-dwujodo-3-hydroksypirydyny. Na podstawie widma magnetycznego rezonansu jądrowego ustalono budowę jego jako 4,6-dwujodo-3-hydroksypirydyny.

Jodowanie większym nadmiarem jodu w roztworze alkalicznym prowadziło do oczekiwanej trójjodopochodnej, która jednakże podczas



dezoksydacji odszczepiała jeden atom jodu i przechodziła w 4,6-dwujodo-3-hydroksypirydynę. Autorzy wnioskują z tego, że produktem jodowania w tych warunkach była 2,4,6-trójjodopochodna, w której atom jodu w położeniu 2- jest bardzo ruchliwy, podobnie jak atom bromu w 2,4,6-trójbromo-3-hydroksypirydynie.

Dokonana obserwacja, że jodowanie N-tlenku 3-hydroksypirydyny zachodzi w położeniu 6- przed położeniem 2-, jest jak dotąd jedyna i taki kierunek podstawiania nie daje się wytłumaczyć względami sterycznymi.

W pracach ogłoszonych z Batkowskim [56, 57] badane były przemiany grupy aminowej w 3-amino-2,6-lutydynie i 3-amino-2,4,6-kolidynie. Celem ich było określenie wpływu podstawników alkilowych na charakter aromatyczny grupy aminowej. Na podstawie licznych przemian stwierdzono, że grupa aminowa w obu połączeniach wykazuje typowy charakter aromatyczny.

Seria badań E. Płażka została poświęcona reakcji halogenowania pirydyny i homologów i stanowiła wypełnienie luki istniejącej wówczas w chemii tej grupy związków. W pracy z Rodewaldem [22] ogłoszona została metoda bezpośredniego jodowania pirydyny na 3-jodopirydynę, obok której w nieznacznych ilościach tworzyła się 3,5-dwujodopirydyna. Była to praca pionierska, gdyż jak dotąd nie udało się wprowadzić jodu do pierścienia pirydynowego w drodze bezpośredniego jodowania. W publikacji następnej [24] opisano sposób bezpośredniego chlorowania pirydyny, w którym otrzymuje się w dość dobrej wydajności 3,5-dwuchloropirydynę, obok niewielkich ilości 3-chloropirydyny.

Sposób bezpośredniego jodowania pirydyny zastosowano następnie [30] do pikoliny, uzyskując w łagodniejszych warunkach niż przy jodowaniu pirydyny i z nieco lepszą wydajnością 5-jodo-2-metylopirydynę.

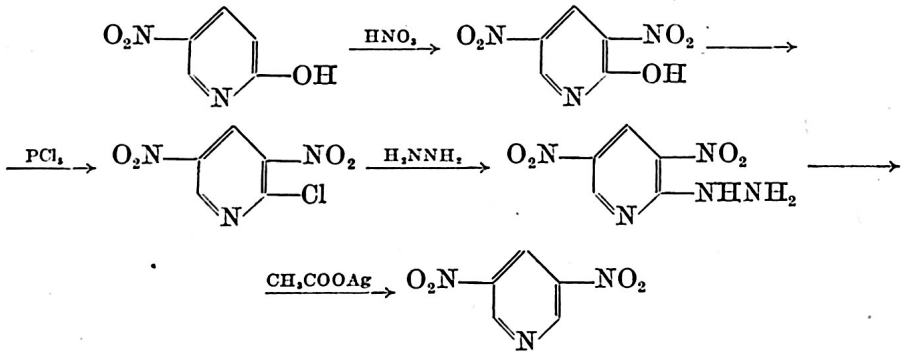
Do zagadnienia halogenowania homologów pirydyny powraca E. Płażek po wojnie; w 1951 r. opisuje z Batkowskim [33] metodę otrzymywania 3-jodo-2,6-dwumetylopirydyny, a w rok później z Dohaniuk i Grzybem [35] jodowanie 4-metylopirydyny na 3-jodo-4-metylopirydynę i 2,4,6-trójmetylopirydyny na 3-jodo-2,4,6-trójmetylopirydynę.

Trudności napotykane podczas chlorowania pewnych połączeń stały się przyczyną przeprowadzenia badań nad chlorowaniem, a częściowo także nad nitrowaniem, w ośrodku alkoholu metylowego [7]. Metanol okazał się korzystny jako środowisko dla reakcji chlorowania.

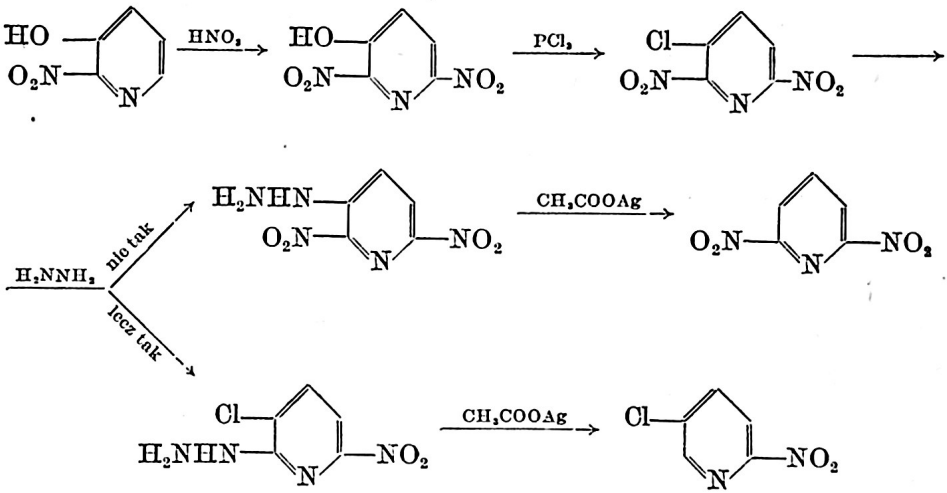
Badania nad reakcją nitrowania pochodnych pirydyny rozpoczął E. Płażek z Sorokowską i Tołopką [25] od reakcji bezpośredniego nitrowania halogenopochodnych pirydyny przewidując, że obecność podstawników I rz. będzie ułatwiała tę substytucję. Okazało się, że nitrowanie zachodzi jedynie w przypadku 3-halogenopirydyn (Cl, Br, J) i w warunkach drastycznych, podobnie jak nitrowanie niepodstawionej pirydyny,

a grupa nitrowa wchodzi w położenie 5 (β). 2- i 4-halogenopirydyny praktycznie nie ulegały nitrowaniu. Ten rezultat nitrowania β-halogenopochodnych pirydyny był nieoczekiwany i wykazał, że w przypadku obecności dwu podstawników o sprzecznym wpływie kierującym (azot pierścieniowy i halogen) dominuje wpływ kierujący azotu pierścieniowego, który jako podstawnik II rzędu kieruje grupę nitrową w położenie β' wbrew działaniu kierującemu chlorowca.

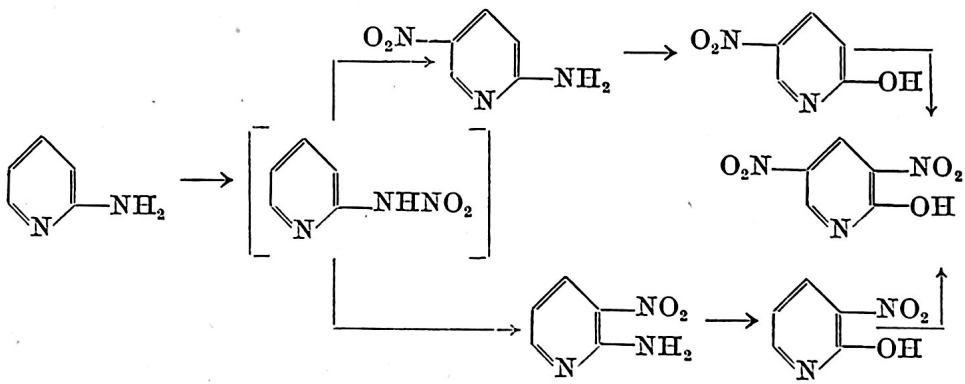
W 1939 r. ogłosił E. Płażek pracę o bezpośrednim nitrowaniu metylowych pochodnych pirydyny [26], w której wykazał, że grupy metylowe w położeniach 2-, 4- i 6- ułatwiają nitrowanie tym bardziej, im więcej ich występuje w pierścieniu. Grupa nitrowa zajmuje zawsze pozycje 3-. W pracy z Kozdrojówną [34] wskazał on na możliwość użycia HNO_3 do utleniania 3-pikoliny i chinoliny na kwas nikotynowy. W 1953 r. otrzymał 3,5-dwunitropirydynę jako pierwszą i jedyną dotąd spośród dwunitropirydyn [36]. Do syntezy jej użył 2-hydroksy-5-nitropirydynę, którą znitrował na nieopisaną dotąd 3,5-dwunitro-2-hydroksypirydynę, a następnie w szeregu przejść wyeliminował z niej grupę hydroksylową. Synteza tej dwunitropirydyny była prowadzona z myślą porównania jej własności z własnościami m-dwunitrobenzenu i ustalenia stopnia charakteru aromatoidalnego.



W pracy prowadzonej wspólnie z Czubą [43] zamierzali autorzy otrzymać 2,6-dwunitropirydynę w syntezie analogicznej do syntezy 3,5-dwunitropirydyny. Nitrowanie otrzymanej dawniej [21] 3-hydroksy-2-nitropirydyny na 2,6-dwunitro-3-hydroksypirydynę udało się przeprowadzić w roztworze bezwodnika octowego. Wymiana grupy hydroksylowej na atom chloru zachodziła zgodnie z oczekiwaniem, natomiast następny etap syntezy — zastąpienie chloru grupą hydrazynową, miał przebieg zupełnie nieoczekiwany, gdyż, jak się okazało, wymianie uległa grupa nitrowa w położeniu 3-, a nie chlor. Eliminowanie grupy nitrowej z tej pozycji zachodziło także działaniem KOH i NH_3. W ten sposób zamierzona synteza nie doprowadziła do pożądanego wyniku.



W doświadczeniach przeprowadzonych z Kozłowską [48] autorzy opracowali metodę otrzymywania 2-hydroksy-3,5-dwunitropirydyny korzystniejszą od znanej. Metoda ta polegała na tym, że produkty przegrupowania 2-nitroaminopirydyny przeprowadza się razem w 2-hydroksy-3-nitro- i 2-hydroksy-5-nitropirydynę, a następnie nitruje wspólnie na 2-hydroksy-3,5-dwunitropirydynę.



W poszukiwaniu energicznych czynników nitrujących zastosował E. Płażek wraz z Ropuszyńskim [46] do nitrowania pochodnych pirydyny nitroglicerynę i inne poliazotany alkoholi wielohydroksylowych, stwierdzając, że pochodne pirydyny nie nitrują się tymi czynnikami, natomiast nitrowaniu ulegają proste połączenia aromatyczne. Siła nitrująca nitrogliceryny w roztworze stężonym H_2SO_4 odpowiada HNO_3 dym., zaś działanie utleniające jest znacznie obniżone. Najaktywniejsza jako czynnik nitrujący okazała się nitroceluloza wysoko znitrowana.

Problem reaktywności chlorowca związanego „aromatycznie" stał się

przedmiotem badań E. Płażka już w 1936 r. i w pracach późniejszych doprowadził do bardzo interesujących rezultatów.

W pracy wydanej z Marcinkowem [17] znaleziona została możliwość częściowej i zupełnej wymiany chlorowca w 3,5-dwubromopirydynie na grupę aminową działaniem NH_3 wobec $CuSO_4$ jako katalizatora.

Analogiczne przemiany były następnie studiowane na mono- i dwuhalogenobenzenach [18], zawierających nieruchliwy, „aromatycznie" związany atom chlorowca. Autorzy ustalili, że chlorowiec ulega wymianie, a jego reaktywność zależy w znacznym stopniu od zasadowości aminy użytej do aminolizy.

Praca z Rodewaldem [24] nad bezpośrednim chlorowaniem pirydyny miała także drugi aspekt, mianowicie na otrzymanej 3,5-dwuchloropirydynie studiowano aminolizę parcjalną i całkowitą. Stwierdzono, że reakcja zachodzi podobnie jak u 3,5-dwubromopirydyny, jednak atom chloru wymienia się na grupę aminową o wiele trudniej niż atomyBr lub J.

Do zagadnienia ruchliwości chlorowca powraca E. Płażek po 15 latach [31], chcąc rozstrzygnąć, czy reakcja częściowego aminowania wielochlorowcozwiązków aromatycznych lub aromatoidalnych jest swoista dla roztworów NH_3 w metanolu wobec bezwodnika $CuSO_4$. Przebieg częściowej amonolizy trzech izomerycznych dwubromobenzenów w warunkach opracowanych dla 3,5-dwuhalogenopirydyn daje odpowiedź potwierdzającą, jakkolwiek wydajność otrzymywanych tak izomerycznych dwubromoanilin nie jest zbyt wysoka.

Ten sam problem był rozwijany w pracy ogłoszonej z L. Kuczyńskim [37], w której badano ruchliwość atomu bromu w izomerycznych nitrowych pochodnych bromobenzenu oraz 3-bromopirydynie i 3-bromo-5-nitropirydynie. Stwierdzono, że katalizator ($CuSO_4$) nie wywiera istotnego wpływu na ruchliwość chlorowca w orto i para-bromonitrobenzenach, natomiast wpływa bardzo silnie na zwiększenie ruchliwości w m-nitrobenzenie. Nieoczekiwanie wielka jest ruchliwość bromu w 3,5-dwunitrobromobenzenie i niezależna od działania katalizatora. Autorzy tłumaczą ją wpływem dwu grup nitrowych obecnych w położeniu meta do chlorowca. Obecność grupy nitrowej w pozycji meta do chlorowca w 3-bromo-5-nitropirydynie zwiększa ruchliwość chlorowca w porównaniu z 3-bromopirydyną; bardzo wielki wpływ wywiera tu jednak katalizator.

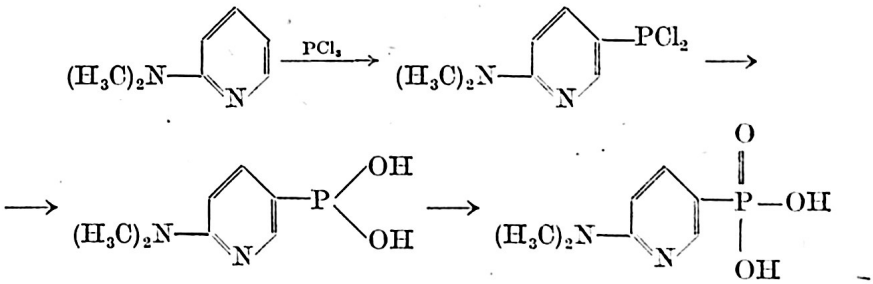
Dalszym obiektem badań nad ruchliwością stała się otrzymana przez E. Płażka 2-chloro-3,5-dwunitropirydyna [36]. Zgodnie z przewidywaniem chlorowiec w położeniu α okazał się bardzo ruchliwy.

W serii prac opisanych wspólnie z Z. Talik przeprowadzono kolejno badania nad wymianą chloru na grupy hydroksylową i alkoksylowe, na tiolową, siarczkową i dwusiarczkową, cyjanową i rodanową, oraz reszty rozlicznych amin [50, 51]. Na podstawie wyników badań skorygowali

mylną informację Takahashi i Yamamoto o 2-chloro-3,5-dwunitropirydynie i jej przemianach i o 2-hydroksy-3,5-dwunitropirydynie [50]. W pracy następnej [52] wykazano, że reaktywność 2-chloro- i 2-bromo-3,5-dwunitropirydyn, jest większa niż reaktywność chloro-2,4-dwunitrobenzenu i chloro-2,4,6-trójnitrobenzenu w reakcjach z NH_3, wodą, metanolem i etanolem.

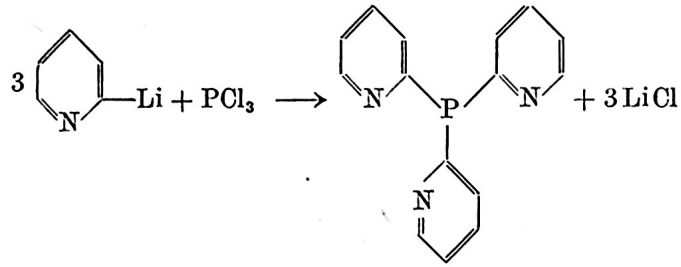
W pracy ostatniej z tej serii [53, 53a] autorzy wykazali, że 2-chloro-3,5-dwunitropirydyna tworzy bardzo łatwo krystaliczne pochodne z najważniejszymi alifatycznymi aminokwasami, jak również z niektórymi polipeptydami i białkami. Na tej podstawie zaproponowali użycie jej do badań nad białkami (ustalenie sekwencji aminokwasów), podobnie jak używany jest do tych celów fluoro-2,4-dwunitrobenzen. Substancja wzbudziła duże zainteresowanie wśród badaczy białek.

Badania w zakresie syntez pochodnych pirydyny rozszerza E. Płażek w 1934 r. na pochodne fosforowe. W pracy przeprowadzonej z Sasykiem [10] autorzy opisują pierwsze połączenie zawierające atom fosforu związany bezpośrednio z atomem węgla pierścienia pirydynowego. Otrzymali je w reakcji analogicznej do zastosowanej przez Michaelisa i Rabinersona* do otrzymywania pochodnych arsenowych pirydyny. W reakcji 2-dwumetyloaminopirydyny z PCl_3 powstawała 2-dwumetyloaminopirydyna-5(?)-dwuchlorofosfina, która po hydrolizie alkalicznej dawała odpowiedni kwas fosfonawy, a po utlenieniu fosfonowy. Autorzy przyjęli, że reszta fosforowa zajmuje w pierścieniu położenie 5-, przez analogię do pochodnych szeregu benzenowego; bezpośredniego dowodu nie można było wówczas przeprowadzić z powodu braku znanych połączeń fosforowych, na które można by otrzymane związki zdegradować. Nowe połączenia wykazywały dużo podobieństwa do odpowiednich pochodnych benzenu.



Do tematyki fosforowej powraca E. Płażek w 1957 r. i w pracy ogłoszonej z Tyką [42] komunikują o nowym sposobie otrzymania trój-2-pirydylofosfiny i trój-2-pirydyloarsyny w reakcji 2-litopirydyny z PCl_3 i $AsCl_3$. Reakcja taka nie zachodzi z $SbCl_3$.

* A. Michaelis, J. Rabinerson, Ann. **270**, 141 (1892).



W pracy dalszej [54] opisują autorzy nowy typ połączeń organicznych fosforu, trójacylofosfidy powstające w reakcji acylowania PH_3 chlorkami kwasowymi w środowisku pirydyny. Są to substancje ogromnie wrażliwe na hydrolizę alkaliczną i wywierają działanie acylujące

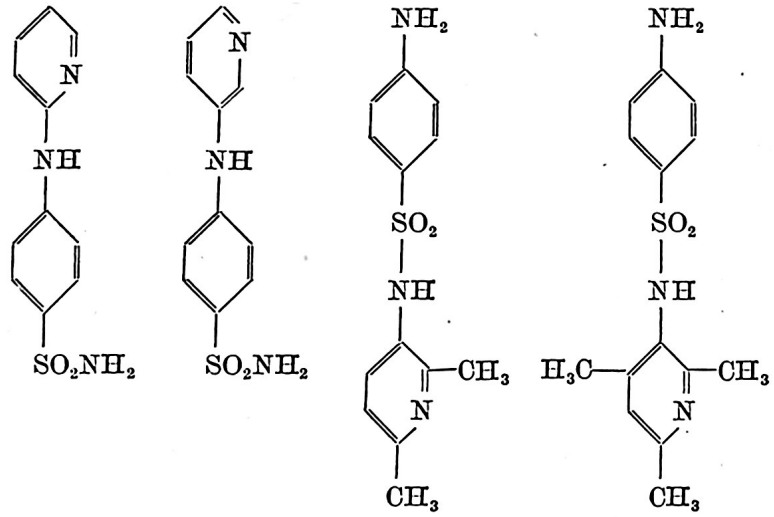
$$3ArCOCl + PH_3 \xrightarrow{C_5H_5N} (ArCO)_3P + 3HCl$$

$$Ar = C_6H_5, \quad mC_6H_4CH_3, \quad p-C_6H_4CH_3$$

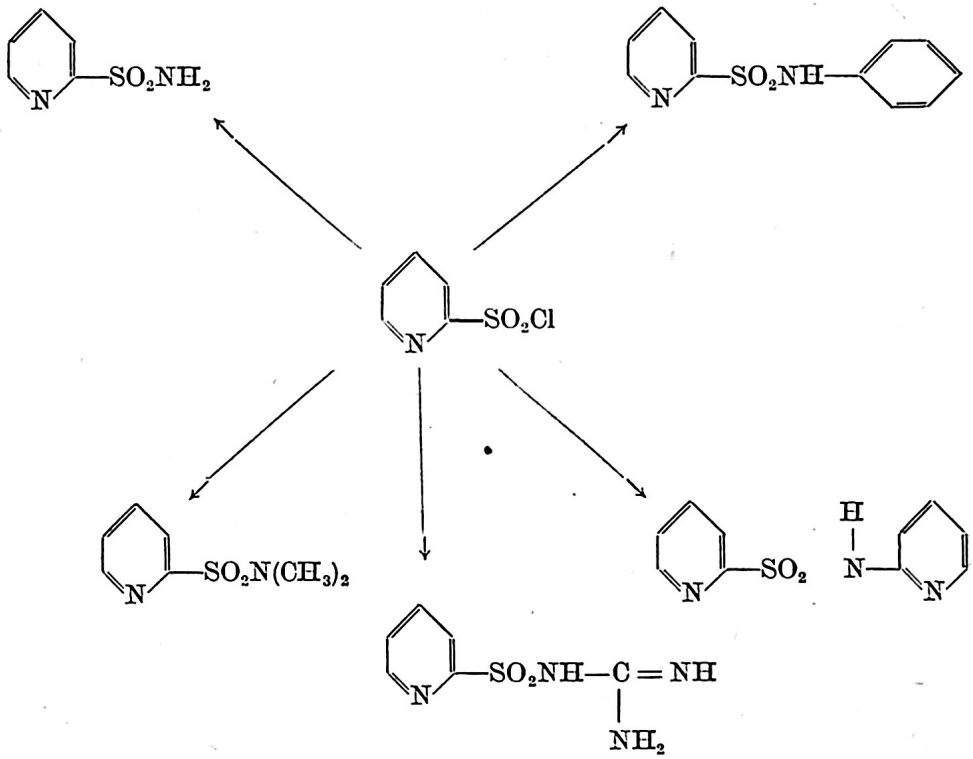
$$\alpha C_{10}H_7, \quad \beta-C_{10}H_7$$

W następnej publikacji [58] opisują autorzy przemiany tych związków, w tym bardzo interesującą reakcję typu Friedelá-Craftsa, w której wobec $AlCl_3$ z benzenu tworzy się benzofenon, a z chlorobenzenu p-chlorobenzofenon.

Syntezy przeprowadzone przez E. Płażka miały zawsze jakiś ogólniejszy aspekt. Problem oddziaływania farmakologicznego i przydatności leczniczej był przedmiotem Jego licznych badań. Pod tym kątem widzenia były prowadzone syntezy pochodnych arsenowych indazolu [9] i pochodnej sulfonamidowej o budowie fenacetyny [29], a następnie [27, 28] kondensacje mono- i dwuaminopirydyn z benzenosulfonamidem, w których powstawały izomery sulfidyny.



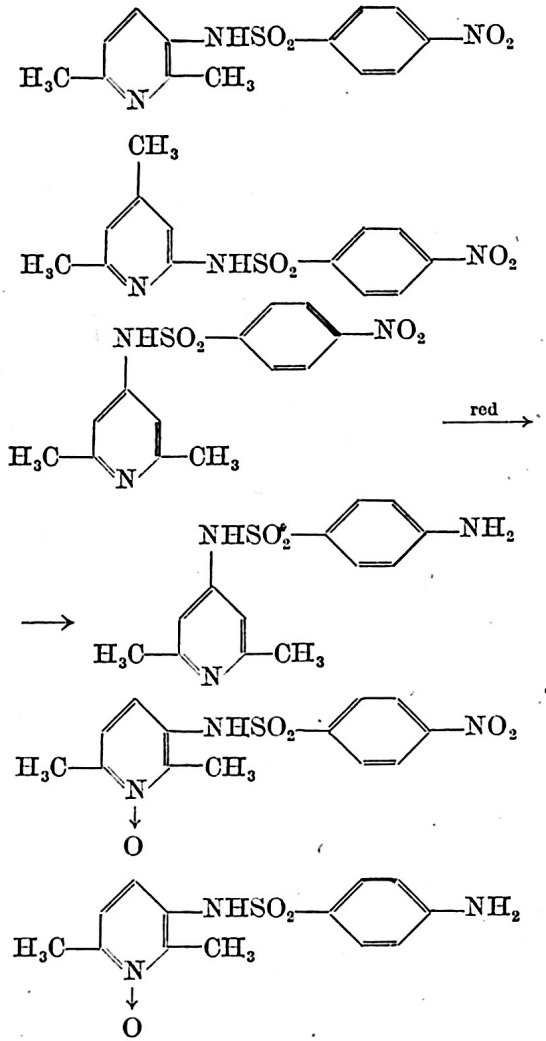
Czteroetylodwuamid kwasu dwupikolinowego [32] zsyntetyzowano z myślą otrzymania analogu koraminy z łatwo dostępnej 2,6-dwumetylopirydyny. W pracy wykonanej z Z. Talik [38] otrzymany został działaniem chloru na 2-merkaptopirydynę w 0° nie znany dotąd chlorek kwasu pirydyno-2-sulfonowego, substancja bardzo reaktywna. Z połączenia tego otrzymano następnie pochodne sulfonamidowe.



Podobnym przemianom poddano także izomeryczny, jeszcze mniej trwały, chlorek kwasu pirydyno-4-sulfonowego. W pracy z T. Talikiem [39] przeprowadzili autorzy syntezy hydrazydów kwasów pirydynosulfonowych w celu porównania ich własności z własnościami tuberkulostatycznymi hydrazydu kwasu izonikotynowego. Hydrazyd kwasu pirydyno-2-sulfonowego wykazywał pewną aktywność *in vitro*. Z kolei z Ż. Talik [44] przeprowadził Płażek syntezy pochodnych nie znanego w stanie wolnym hydrazydu kwasu rodanooctowego, nawiązując w ten sposób do syntezy hydrazydu kwasu cyjanooctowego, który wykazuje wybitne działanie tuberkulostatyczne. Produkty kondensacji hydrazydu kwasu rodanooctowego z aldehydem benzoesowym i m-nitrobenzoesowym wykazały *in vitro* działanie tuberkulostatyczne.

W publikacjach z Wandą Śliwą [59, 66] opisali autorzy syntezy sul-

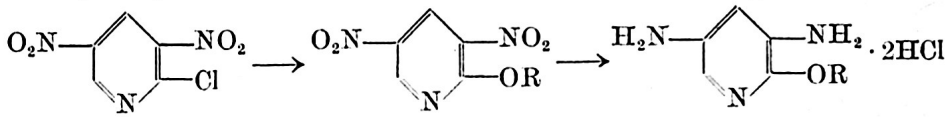
fonamidów pochodnych dwuaminopirydyn, prowadzono analogicznie do syntezy sulfonamidów wywodzących się z dwumetylopirymidyny (sulfamerazyna, sulfametazyna). Syntezy zostały rozszerzone na odpowiednie N-tlenki i na pochodne z grupą nitrową w miejsce grupy aminowej.



W pracy wykonanej z Baryckim [60] zostały opisane syntezy 2-alkoksy-3,5-dwuaminopirydyn i ich pochodnych acetylowych. Związki te otrzymano z 2-chloro-3,5-dwunitropirydyny, w której ruchliwy atom Cl jest podatny na przemiany z alkoholami. Praca ta miała za cel otrzymanie połączeń do badań bakteriostatycznych, działanie takie przewidywano na podstawie pracy Friedmana* nad 2-alkoksy-5-aminopiry-

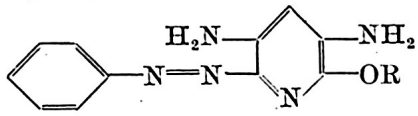
* H. L. Friedman i wsp., J. Am. Chem. Soc., 1947, 67, 1204, 1975.

dynami. Stwierdzono, że pochodne alkoksylowe 3,5-dwuaminopirydyn nie wykazują działania bakteriostatycznego.



R = CH_3, C_2H_5, n—C_3H_7, n—C_4H_9, n C_5H_{11}

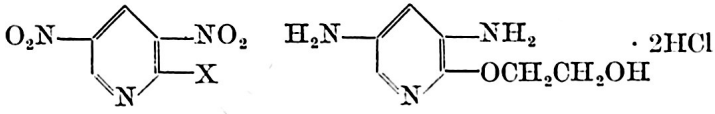
W dalszej pracy z tej serii [62] 3,5-dwuamino-2-alkoksypirydynę sprzęgano z chlorkiem benzenodwuazoniowym. Otrzymywano w ten sposób barwniki, których budowa przypominała wprowadzony w latach trzydziestych do lecznictwa pod nazwą „pyridium" barwnik, antyseptyk dróg moczowych, utworzony w wyniku sprzęgania dwuazowanej aniliny z 2,6-dwuaminopirydyną i później stosowaną „neotropiną", która w położeniu 2- pierścienia pirydynowego miała grupę alkoksylową. Niektóre z barwników uzyskanych przez autorów wykazywały aktywność bak-



R = CH_3, C_2H_5, n—C_3H_7, n—C_4H_9, n—C_5H_{11}

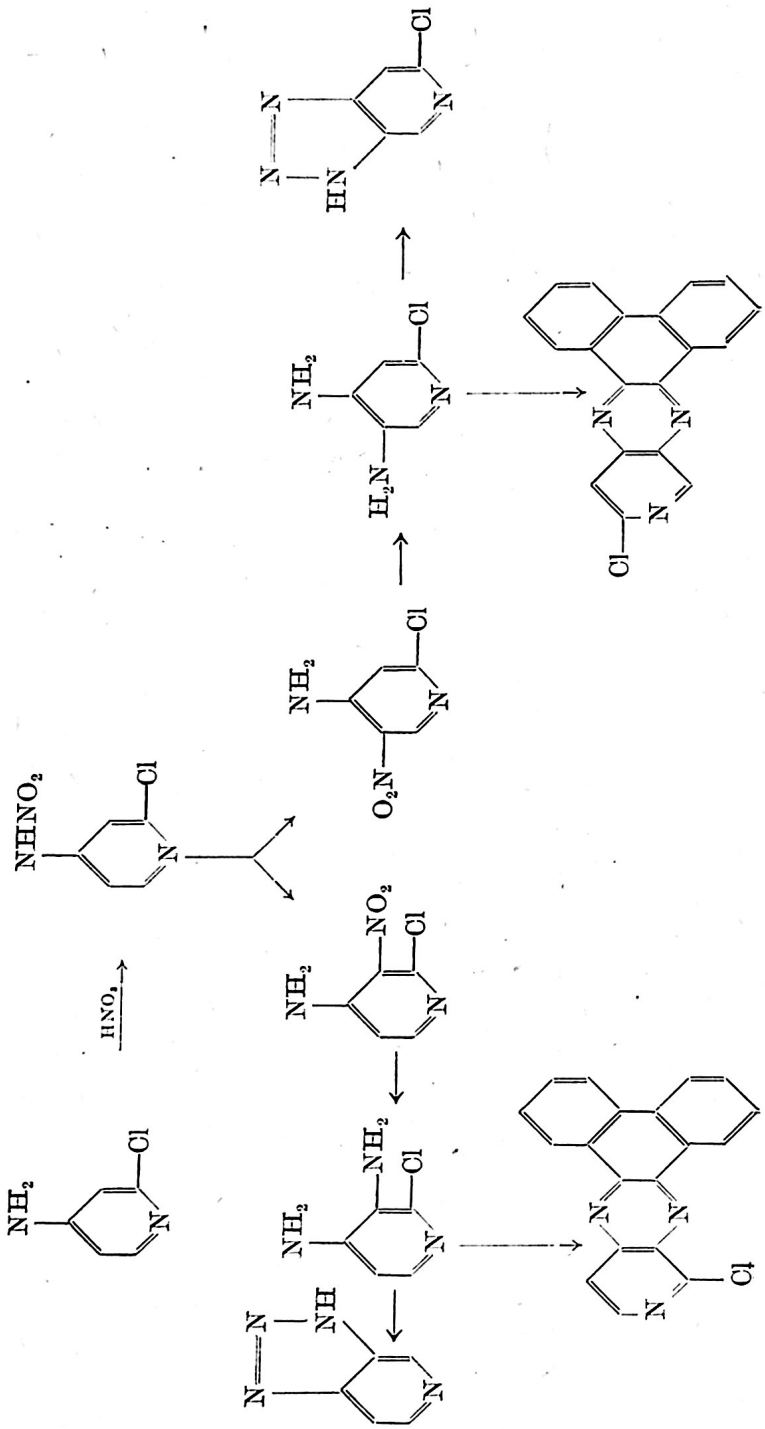
teriostatyczną, przy jednoczesnej jednak znacznej toksyczności. W następnej więc pracy [68] modyfikowano rodzaj podstawnika w położeniu 2-, by uzyskać efekt bakteriostatyczny bez ubocznego działania toksycznego. Do pierścieni 3,5-dwunitro- i dwuaminopirydyn wprowadzono rodniki dwufunkcyjne pochodzące od glikoli, aminoalkoholi i dwuamin.

W serii prac ogłoszonych z T. Talikiem [40, 45, 49, 55] studiowane



X = —OCH_2CH_2OH, —$O(CH_2)_3OH$, —OCH_2CH_2Cl
—$O(CH_2)_3Cl$, —$N(C_2H_5)_2$, —$NHCH_2CH_2OH$,
$NHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, $OCH_2CH_2OCOCH_3$

było wykryte przez autorów anormalne zachowanie się wobec HNO_2 4-aminopirydyny podstawionej w położeniu 2-. Stwierdzono, że 4-aminopirydyna z podstawnikami I rzędu jak chlorowce, grupa metylowa lub metoksylowa, ulega reakcji dwuazowania, a produkt reaguje w sposób typowy dla aromatycznych związków dwuazoniowych. Najlepsze wydajności połączeń dwuazoniowych otrzymano w przypadku obecności atomu chloru w pozycji 2-. W przemianach połączonych z wydzielaniem azotu otrzymano szereg pochodnych podstawionych w pozycji 4-. W obecności podstawników II rzędu, jak —COOH i —$CONH_2$, w położeniu 2 reakcja dwuazo-


NH2
Cl
N
HNO2
NHNO2
NH2
NO2
O2N
H2N
NH
HN

wania 4-aminopirydyny zachodziła i udawało się wymienić grupę dwuazoniową na hydroksylową, nie udawało się natomiast przeprowadzić reakcji Sandmeyera. W celu zbadania wpływu grupy CN autorzy musieli zsyntetyzować nie znaną 2-cyjano-4-aminopirydynę, pokonując przy tym wielkie trudności. Reakcja dwuazowania tego połączenia przebiegała trudno, a związek dwuazoniowy nie ulegał dalszym przemianom.

W pracy opublikowanej z Z. Talik [41] badano przebieg reakcji nitrowania 2-chloro-4-aminopirydyny. Autorom wydawało się interesujące zbadać ją na połączeniu, które z HNO_2 reaguje w sposób nietypowy dla 4-aminotropiny. Stwierdzili, że nitrowanie przebiega łatwo, a obecność chloru w położeniu 2- ułatwia wyraźnie przegrupowanie nitroaminy. Wyodrębnioną 2-chloro-3-nitro-4-aminopirydynę i 2-chloro-4-amino-5-nitropirydynę poddawano redukcji na chlorodwuaminę, a następnie reakcjom ortokondensacyjnym. Otrzymane 2-chloro-3,4-pirydynotriazol i 2--chloro-4,5-pirydynotriazol miały odmienne własności od substancji opisanych przez Bremera*.

Na podstawie własności otrzymanych przez siebie połączeń Autorzy skorygowali mylne dane Koenigsa i Bremera** o budowie 3,4-dwuamino--2-chloropirydyny, 2-chloro-3,4-pirydynotriazolu i innych pochodnych. Badacze niemieccy podczas redukcji 3-nitro-4-aminopirydyny $SnCl_2$ wobec HCl otrzymali chloro-3,4-dwuaminopirydynę, w której przyjęli mylnie położenie chloru w pozycji 6-, czyli para do redukowanej grupy nitrowej, zamiast, jak to jest istotnie, położenie 2-, czyli orto. Stąd pochodziły dalsze mylne określenia pozycji podstawników.

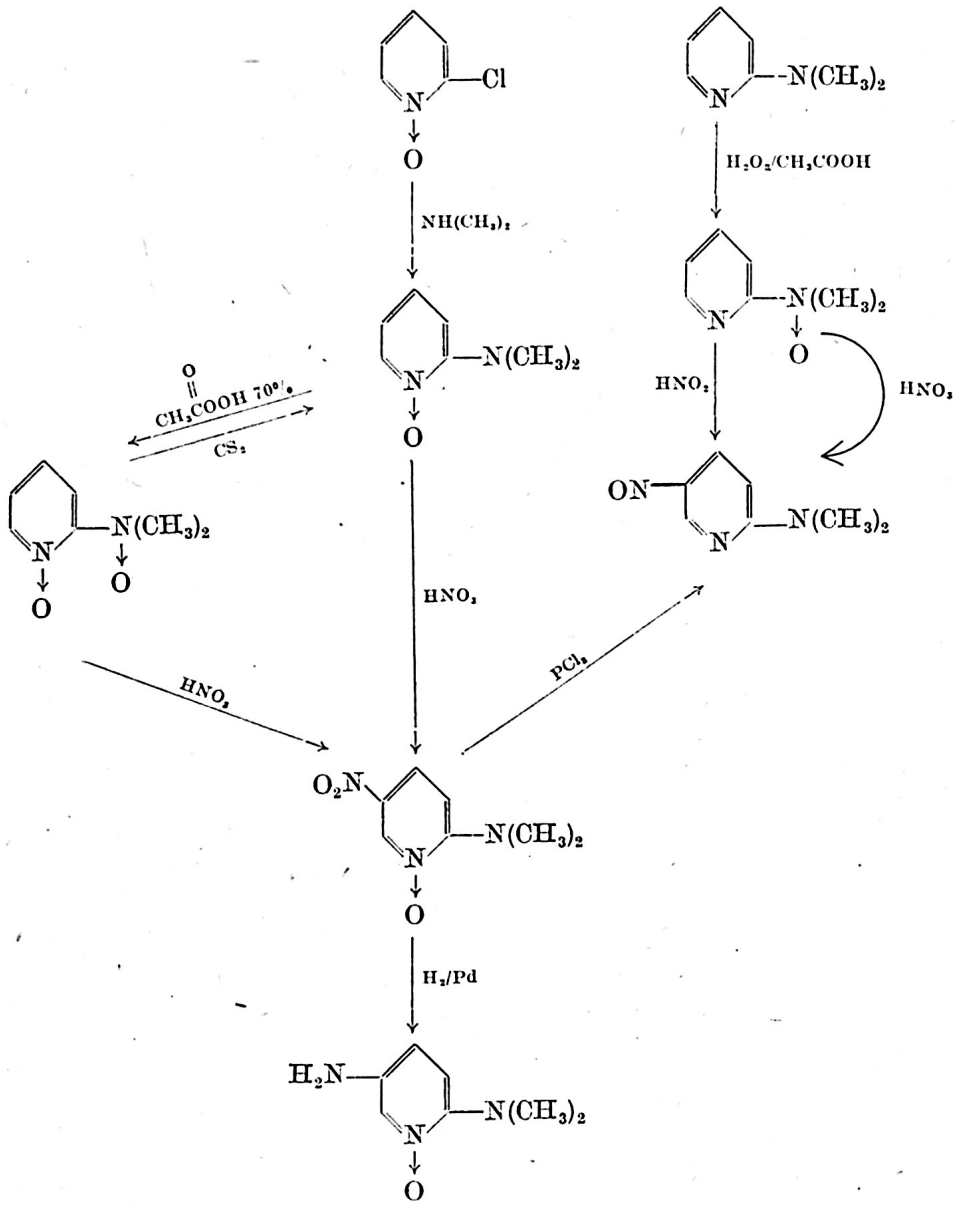
W pracy wykonanej z Lewicką [64] opisane są dwie nie znane nitroaminopirydyny, a mianowicie 2-nitro-5-nitro-aminopirydyna i 2-jodo-4--nitroaminopirydyna oraz próby ich przegrupowania.

Tematem prac Płażka i Wieczorka [61, 67] były syntezy i przemiany N-tlenków 2-dwumetyloaminopirydyny. Otrzymano 3 możliwe z uwagi na budowę N-tlenki tego połączenia, w tym N^1, N^2-dwutlenek i N^2-tlenek z atomem tlenu przy azocie „alifatycznym" dotąd nie znane. Uzupełniono dane o „rdzeniowym" N^1-tlenku 2-dwumetyloaminopirydyny opisanym przez Katritzky'ego*** i wyjaśniono przebieg reakcji nitrowania tych połączeń. Wszystkie N-tlenki nitrowały się w pozycji 5-, co wskazuje na decydujący wpływ kierujący grupy dwumetyloaminowej, a nie ugrupowania N-tlenkowego; przy czym u dwu-N-tlenku i N^2-tlenku zachodziła jednocześnie dezoksydacja przy N^2. Reakcji nitroazowania ulegał tylko N^2-tlenek, reakcja ta była połączona z dezoksydacją ugrupowania N-tlenkowego i utlenieniem grupy nitrozowej w położeniu 5- na nitrową.

* O. Bremer Ann. 518, 274 (1935).

** E. Koenigs, M. Mields, H. Gurlt Ber. 57, 1179 (1924).

*** A. R. Katritzky, J. Chem. Soc., 1957, 1, 191.



Autorzy odkryli odtleniające działanie selektywne dwusiarczku węgla, który z N^1, N^2 dwutlenku usuwa tlen od N^2.

Przedmiotem badań z P. Tomasikiem była częściowa redukcja 3,5-dwunitropirydyny w celu bezspornego ustalenia budowy 3-nitro-5-aminopirydyny, dla której badacze japońscy podali błędne stałe fizyczne [63].*

* M. Kimura, Y. Takano, Chem. Abstr., 1959, **53**, 19030.

W następnej pracy [71] opisują redukcję częściową i zupełną 3,5-dwunitropirydyny i pochodnych podstawionych w położeniu 2- podstawnikami I rzędu i stwierdzają, że redukcji parcjalnej ulega grupa nitrowa sąsiadująca z podstawnikiem I rzędu.

Przedmiotem dalszej publikacji E. Płażka i P. Tomasika [72] było zbadanie ruchliwości chloru w 2-chloro-3,5-dwunitropirydynie na podstawie reakcji z pirydyną. Opisano syntezę i przemiany chlorku 2-(3,5--dwunitropirydylo)-pirydyniowego w środowisku alkalicznym.

Praca nad dwuazowaniem 3-amino-5-hydroksypirydyny [65] nawiązała do prac bardzo wczesnych, dotyczących przemian 3-aminopirydyny [17]. Autorzy stwierdzili, że produktem reakcji jest bardzo nietrwałe połączenie dwuazoniowe, a produktami jego rozkładu są 3,5--dwuhydroksypirydyna i 3-hydroksypirydyna.

W ostatniej swej pracy [75] wykonanej z Golubskim i Mastalerzem powraca E. Płażek do związków fosforoorganicznych. Otrzymane zostały fosfonowe analogi Parathionu o wzorze ogólnym $(O_2N)C_6H_4P(O)SR)_2$, w których $R = CH_3$, C_2H_5, $n-C_3H_7$.

Prof. Płażek był członkiem wielu Towarzystw Naukowych, a przede wszystkim Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Towarzystwa Przyrodników im. Kopernika, Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. Od roku 1948 działał we Wrocławskim Towarzystwie Naukowym. Przed wojną był członkiem Niemieckiego Towarzystwa Chemicznego, po wojnie Holenderskiego Towarzystwa Naukowego.

Brał żywy udział w życiu Politechniki Wrocławskiej. Kilkakrotnie pełnił funkcje dziekana, a w latach 1956-1959 piastował godność prorektora do spraw naukowych. W uznaniu swych zasług odznaczony był Medalem X-lecia, odznaką XX-lecia i Krzyżem Oficerskim Orderu Odrodzenia Polski.

Prof. Płażek miał duży talent pedagogiczny, umiejąc najtrudniejsze zagadnienia chemii organicznej przedstawić w łatwy sposób. Ten dar jasnego wykładu zjednywał Mu młodych słuchaczy, którzy chętnie uczęszczali na Jego wykłady, dla których pisał bardzo cenione podręczniki.

Interesował się też organizacją pracy naukowej i dydaktyki, zagadnieniem stałego uaktualniania programów szkolenia w celu kształcenia chemików o profilu przydatnym dla potrzeb rozwijającego się przemysłu. Sprawy te leżały Mu głęboko na sercu, gdyż nauka, dydaktyka i praktyka łączyły się w Jego umyśle organicznie. Przyczyniał się On w ten sposób do rozwoju chemii nie tylko własnymi wynikami badań, nie tylko w roli eksperta i konsulenta dla przemysłu chemicznego, ale także przez kształcenie dla niego odpowiednio przygotowanych kadr. W sprawach tych miał głęboko przemyślane poglądy, które chętnie przedstawiał w dyskusjach i swych artykułach publicystycznych.

Prof. Płażek był człowiekiem wielkiego serca i szerokich horyzontów. Nie ograniczał się do swej dziedziny zawodowej, ale jako intelektualista interesował się innymi dziedzinami wiedzy, przemianami politycznymi i społecznymi, będąc czarującym dyskutantem. Jego uzdolnienia prawnicze, odziedziczone po ojcu, były powszechnie cenione, toteż był On powoływany do wszelkich Komisji o charakterze prawniczym, do redagowania memoriałów i statutów Uczelni. Był przewodniczącym Senackiej Komisji Dyscyplinarnej dla Pracowników Nauki, w pracach której odznaczał się sprawiedliwością, taktem i głębokim zrozumieniem człowieka.

Na każdym stanowisku prof. Płażek był nie tylko propagatorem, ale i żywym przykładem dobrych obyczajów akademickich, pociągając innych swym urokiem osobistym. Zarówno na Politechnice, jak i w Towarzystwach Naukowych uchodził za jeden z najpoważniejszych autorytetów moralnych, z Którego zdaniem powszechnie się liczono.

Prof. Płażek był głębokim humanistą o precyzyjnym umyśle i wspaniałej, chłonnej pamięci, a przy tym człowiekiem skromnym i łagodnym, o pogodnym usposobieniu i wielkim harcie ducha. Jego stosunek do ludzi, a szczególnie do młodych pracowników nauki i studentów, był nacechowany prawdziwą życzliwością. Cieszył się On ich postępami i popierał wszystkich, którzy swoją pracą zasługiwali na wyróżnienie. Toteż wyszło z Jego pracowni kilku docentów i kilkunastu doktorów, którzy dalej rozwijają Jego dziedzinę pracy, tworząc szkołę naukową, która jest najtrwalszym pomnikiem uczonego żyjącego w swoich uczniach.

SPIS PUBLIKACJI PROF. DRA EDWINA PŁAŻKA

A. PRACE NAUKOWO-BADAWCZE

[1] E. Płażek, *Badania nad tautomerią benzimidazoli*, rozprawa doktorska 1926 r.

[2] E. Płażek, E. Sucharda, *Über eine Synthese des delta-Thio-pyrindiges*, Ber. **59**, 2282 1926.

[2a] E. Płażek, E. Sucharda, *Synteza tio-delta-pyrindyga*, Roczniki Chemii, 1927, **7**, 187.

[3] A. Konopnicki, E. Płażek, *Über die Darstellung des 2,3-Diamino-pyridins durch Aminierung des 3-Aminopyridins*, Ber. 1927, **60**, 2045.

[4] E. Płażek, E. Sucharda, *Über einen Diphenyl-pyridyl-methan-Farbstoff*, Ber. 1928, **61**, 1811.

[5] E. Płażek, E. Sucharda, *Untersuchungen über 2-Acetylamino-pyridyn*, Ber. 1928, **61**, 1813.

[6] E. Płażek, *Badania nad związkami arsenopirydynowymi*, Roczniki Chemii 1930, **10**, 751.

[7] E. Płażek, *Doświadczenia nad chlorowaniem i nitrowaniem w ośrodku alkoholu metylowego*, Roczniki Chemii 1930, **10**, 761.

[8] J. Braun, E. Płażek, *Syntezy alkeinów pochodnych metoksykwasów*, Roczniki Chemii 1931, **11**, 890.

[9] E. Płażek, E. Neymanówna, *O pochodnych arsenowych indazolu*, Roczniki Chemii 1932, **12**, 706.

[10] E. Płażek, Z. Sasyk, *O pewnych związkach fosforopirydynowych*, Roczniki Chemii 1934, **14**, 1198.

[11] E. Płażek, A. Marcinków, *Badania nad 3-aminopirydyną. I. Bromowanie, sulfonowanie, metylowanie*, Roczniki Chemii 1934, **14**, 326.

[12] Z. Rodewald, E. Płażek, *Syntezy alkeinów pochodnych O-alkylowanych kwasów alfa-oksypropionowych*, Roczniki Chemii 1935, **15**, 81.

[13] E. Płażek, Z. Rodewald, D. Krzyżaniak, *Syntezy alkein, pochodnych kwasu O-fenylo-mlekowego i O-fenylomigdałowego*, Roczniki Chemii 1935, **15**, 360.

[14] E. Płażek, Z. Rodewald, *Syntezy pewnych alkein, pochodnych kwasów migdałowego i tropowego*, Roczniki Chemii 1935, **15**, 481.

[15] E. Płażek, A. Marcinków, Ch. Stammer, *Badania nad 3-aminopirydyną. II. (Pochodne metylowane, acetyloaminopirydyna, formyloaminopirydyna)*, Roczniki Chemii 1935, **15**, 365.

[16] Z. Rodewald, E. Płażek, *Badania nad 3-aminopirydyną. III. (jodowanie)*, Roczniki Chemii 1936, **16**, 130.

[17] A. Marcinków, E. Płażek, *O otrzymywaniu pewnych pochodnych 3-(beta)-aminopirydyny podstawionych w położeniu 5-(beta)*, Roczniki Chemii 1936, **16**, 136.

[18] A. Marcinków, E. Płażek, *Z badań nad reaktywnością chlorowcozwiązków aromatycznych*, Roczniki Chemii 1936, **16**, 396.

[19] E. Płażek, *Badania nad 3-oksypirydyną I. Amidowanie, sulfonowanie*, Roczniki Chemii 1936, **16**, 403.

[20] Z. Rodewald, E. Płażek, *O pewnym przypadku powstawania pochodnych 2-pirydylo-N-pirydyniowych*, Roczniki Chemii 1936, **16**, 444.

[21] E. Płażek,, Z. Rodewald, *Badania nad 3-oksypirydyną. II. Nitrowanie, jodowanie, 2,3-dwuoksypirydyna*, Roczniki Chemii 1936, **16**, 502.

[22] Z. Rodewald, E. Płażek, *Untersuchungen über direkte Jodierung des Pyridins*, Ber. 1937, **70**, 1159.

[23] E. Płażek, *O budowie produktów sulfonowania 3-aminopirydyny i 3-oksypirydyny*, Roczniki Chemii 1937, **17**, 1.

[24] Z. Rodewald, E. Płażek, *Badania nad bezpośrednim chlorowaniem pirydyny*, Roczniki Chemii 1938, **18**, 39.

[25] E. Płażek, A. Sorokowska, D. Tołopka *Untersuchungen über die Nitrierung der Halogenpyridine*, Atti del X Congresse Internazionale di Chimica, Roma, 15-21 Maggie, 1938 XVI Vol. III, 290.

[25a] E. Płażek, A. Sorokowska, D. Tołopka, *Badania nad nitrowaniem chlorowcopochodnych pirydyny*, Roczniki Chemii 1938, **18**, 210.

[26] E. Płażek, *Über die Nitrierung von einigen Methylhomologen des Pyridins*, Ber. 1939, **72**, 577.

[27] E. Płażek, J. Richter, *Benzosulfamidnyje proizwodnyje pirydina*, ŻOCh. 1948, **XVIII**, 1154.

[28] E. Płażek, J. Richter, *Benzosulfamidowe pochodne pirydyny. II*, Roczniki Chemii 1947, **21**, 55.

[29] E. Płażek, J. Richter, *4-(4-aminobenzosulfamido)-etoksybenzen*, Roczniki Chemii 1947, **21**, 148.

[30] E. Płażek, Z. Rodewald, *Jodowanie alfa-pikoliny (2-metylopirydyny)*, Roczniki Chemii 1947, **21**, 150.

[31] E. Płażek, *O częściowym aminowaniu dwubromobenzenów*, Roczniki Chemii 1951, **25**, 136.

[32] A. Inasiński, E. Płażek, *O czteroetylodwuamidzie kwasu dwupikolinowego*, Roczniki Chemii 1951, **25**, 142.

[33] T. Batkowski, E. Płażek, *O jodowaniu 2,6-dwumetylopirydyny*, Roczniki Chemii 1951, **25**, 251.

[34] E. Płażek, H. Kozdrój, *Doświadczenia nad utlenianiem chinoliny i beta pikoliny kwasem azotowym*, Roczniki Chemii 1951, **25**, 509.

[35] E. Płażek, K. Dohaniuk, Z. Grzyb, *O jodowaniu 4-metylopirydyny i 2,4,6-trójmetylopirydyny*, Roczniki Chemii 1952, **26**, 106.

[36] E. Płażek *Über eine Synthese des 3,5-Dinitropyridins*, Rec. trav. chim. 1953, **72**, 569.

[37] E. Płażek, L. Kuczyński, *Doświadczenia porównawcze nad względną ruchliwością atomu chlorowca związanego aromatycznie*, Zeszyty nauk. Politechniki Wrocławskiej (Chemia 17) 1954 r.

[38] E. Płażek, Z. Talik, *O otrzymywaniu chlorków 2- i 4-pirydynosulfonowych i niektórych 2- i 4-pirydynosulfonamidów*, Acta Polon. Pharm. 1/55 str. 5.

[39] T. Talik, E. Płażek, *Syntezy hydrazydów kwasów pirydynosulfonowych*, Acta Polon. Pharm. 3/55 str. 179.

[40] T. Talik, E. Płażek *O anormalnym zachowaniu się 2-chloro-4-aminopirydyny z kwasem azotawym*, Roczniki Chemii 1955, **29**, 1019.

[41] Z. Talik, E. Płażek, *O nitrowaniu 2-chloro-4-aminopirydyny* Roczniki Chemii 1956, **30**, 1139.

[42] E. Płażek, R. Tyka, *O otrzymywaniu trój-2-pirydylofosfiny, i trój-2-pirydyloarsyny*, Zesz. Nauk. Politechn. Wrocł. Chemia IV. 1957, 79.

[43] W. Czuba, E. Płażek, *Untersuchungen ueber Nitroderivate des Pyridins*, Rec. trav. chim. 1958, **77**, 92.

[44] Z. Talik, E. Płażek, *Synteza pewnych pochodnych hydrazydu kwasu rodanooctowego*, Roczniki Chem. 1959, **33**, 379.

[45] T. Talik, E. Płażek, *O reakcji niektórych pochodnych 4-aminopirydyny podstawionych w położeniu 2 i 4 z kwasem azotawym*. III, Roczniki Chem. 1959, **33**, 387.

[46] E. Płażek, S. Ropuszyński, *O nitrowaniu związków aromatycznych za pomocą nitrogliceryny i innych poliazotanów alkoholi wielowodorotlenowych*, Roczniki Chem. 1959, **33**, 397.

[47] K. Lewicka, E. Płażek, *Über die Nitrierung des N-Oxyds des 3-Hydroxypyridins*, Rec. trav. chim. 1959, **78**, 644.

[48] J. Kozłowska, E. Płażek, *O otrzymywaniu 2-hydroksy-2,5-dwunitropirydyny*, Roczniki Chem. 1959, **33**, 831.

[49] T. Talik, E. Płażek, *O reakcji z kwasem azotawym niektórych pochodnych 4-aminopirydyny podstawionych w położeniu 2*. IV. *2-metoksy-4-aminopirydyna*, Roczniki Chem. 1959, **33**, 1343.

[50] Z. Talik, E. Płażek *Badania nad 2-chloro-3,5-dwunitropirydyną*, Roczniki Chem. 1960, **34**, 165.

[51] Z. Talik, E. Płażek, *Untersuchungen über 2-Chlor-3,5-dinitropyridin*, Bull. Acad. Polon. Sci. chim. Vol. VIII 1960, **5**, 219.

[52] Z. Talik, E. Płażek, *Untersuchungen über 2-Chlor-3,5-dinitropyridin*. II, Bull. Acad. Polon. Sci. chim. Vol. VIII, 1960, **5**, 223.

[53] Z. Talik, E. Płażek, *Über die Verwendungsmöglichkeiten von 2-Chlor-3,5-Dinitropyridin bei Untersuchungen über Eiweissabbau und Aminosauren*, Rec. trav. chim. 1960, **79**, 193.

[53a] Z. Talik, E. Płażek, *Untersuchungen über 2-Chlor-3,5-dinitropyridin.* III, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. sci. chim. Vol. VIII No **5**, 227.

[54] R. Tyka, E. Płażek, *O otrzymywaniu pewnych aromatycznych trójacylofosfidów*, Roczniki Chem. 1961, **35**, 183.

[54a] R. Tyka, E. Płażek, *Über Triaroylphosphide*, Bull. Acad. Polon. Sci. chim. (Chemia) 1961, **9**, 577.

[55] T. Talik, E. Płażek, *O reakcji niektórych pochodnych 4-aminopirydyny podstawionych w położeniu 2 z kwasem azotawym. V. Kwas 4-aminopikolinowy, amid kwasu 4-aminopikolinowego i 2-cyjanopirydyna*, Roczniki Chem. 1961, **35**, 463.

[56] T. Batkowski, E. Płażek, *O niektórych reakcjach 3-amino-2,6-dwumetylopirydyny i 3-amino-2,4,6-trójmetylopirydyny* I. *Przemiany pochodnych dwuazowych*, Roczniki Chem. 1962, **36**, 51.

[57] T. Batkowski, E. Płażek, *O niektórych reakcjach 3-amino-2,6-dwumetylopirydyny i 3-amino-2,4,6-trójmetylopirydyny.* II, Roczniki Chem. 1963, **37**, 273.

[58] R. Tyka, E. Płażek, *O trójaroilofosfidach.* II, Roczniki Chem. 1963, **37**, 293.

[59] W. Śliwa, E. Płażek, *Pochodne sulfapirydyny o dwu grupach metylowych*, Acta Polon. pharm. XX, 1963, 3, 253.

[60] J. Barycki, E. Płażek, *O otrzymywaniu 2-alkoksy-3,5-dwuaminopirydyn*, Roczniki Chem. 1963, **37**, 1443.

[61] J. S. Wieczorek, E. Płażek *Untersuchungen über N-Oxyde des 2-Dimethylaminopyridins.* I, Rec. trav. chim. 1964, **83**, 249.

[62] J. Barycki, E. Płażek, *Badania pochodnych 3,5-dwunitro-2-chloropirydyny o możliwym działaniu leczniczym.* II. *Otrzymywanie pewnych analogów, Piridium*, Roczniki Chem. 1964, **38**, 553.

[63] P. Tomasik, E. Płażek, *O parcjalnej redukcji 3,5-dwunitropirydyny*, Roczniki Chem. 1964, **38**, 709.

[64] K. Lewicka, E. Płażek, *O pewnych nitroaminopirydynach*, Roczniki Chem. 1965, **39**, 643.

[65] E. Płażek, P. Tomasik *O reakcji 3-amino-5-hydroksypirydyny z kwasem azotawym*, Roczniki Chem. 1965, **39**, 365.

[66] W. Śliwa, E. Płażek, *Pochodne sulfapirydyny o dwu grupach metylowych.* II, Acta Polon. pharm. 1965, **39**, 365.

[67] J. S. Wieczorek, E. Płażek *Untersuchungen über N-Oxyde des 2-Dimethylaminopyridins.* II, Rec. trav. chim. 1965, **84**, 785.

[68] J. Barycki, E. Płażek, *Badania pochodnych 3,5-dwunitro-2-chloropirydyny o możliwym działaniu leczniczym.* III. *Otrzymanie pochodnych 3,5-dwunitro- i 3,5-dwuaminopirydyny podstawionych rodnikami dwufunkcyjnymi w położeniu 2-* (w druku).

[69] K. Lewicka, E. Płażek, *O niektórych reakcjach podstawienia N-tlenku 3-hydroksypirydyny.* II. *Bromowanie* (w przygotowaniu do druku).

[70] K. Lewicka, E. Płażek, *O niektórych reakcjach podstawienia N-tlenku 3-hydroksypirydyny.* III. *Jodowanie* (w przygotowaniu do druku).

[71] P. Tomasik, E. Płażek, *O redukcji 3,5-dwunitropirydyny i jej pochodnych z podstawnikami I rzędu w pozycji 2-* (wysłana do druku).

[72] P. Tomasik, E. Płażek, *Porównanie reakcji 2-chloro-3,5-dwunitropirydyny i chlorku pikrylu z pirydyną* (wysłane do druku).

[73] Z. Golubski, E. Płażek, P. Mastalerz, *Synteza fosfonowych analogów parationu* (E. 605) (w przygotowaniu do druku).

B. ARTYKUŁY REFERATOWE, DYSKUSYJNE, WSPOMNIENIA

[1] E. Płażek, *Z zagadnień wojny gazowej. Chemia gazów bojowych,* Kosmos LII 1947, 141.

[2] E. Płażek, *O działalności naukowej ś. p. Prof. dra Edwarda Suchardy,* Roczniki Chem. 1947, **21**, 75.

[3] E. Płażek, *Postępy w dziedzinie chemii gazów bojowych,* Wiadomości Chem. 1952, VI, 183.

[4] E. Płażek *W sprawie studiów chemicznych,* Życie Szkoły Wyższej 1953, **11**, 47.

[5] E. Płażek, *Stefan Niementowski (W 30-lecie śmierci),* Wiadomości Chem. 1955, IX. 371.

[6] E. Płażek, *O pracy naukowej na wyższych uczelniach technicznych,* cz. I, Życie Szkoły Wyższej 1958, **11**, 55.

[7] E. Płażek *O pracy naukowej na wyższych uczelniach technicznych,* cz. II, Życie Szkoły Wyższej 1958, **12**, 55.

[8] E. Płażek, *O pracy naukowej na wyższych uczelniach technicznych,* Życie Szkoły Wyższej 1959, **2**, 45.

[9] E. Płażek, *Praca naukowa na wyższych uczelniach technicznych* (Odpowiedź na uwagi), Życie Szkoły Wyższej 1960, **1**, 71.

[10] E. Płażek, *Uwagi do artykułu Michała Staszkowa pt. O studenckim balu i pośpiesznych doktoratach,* Odra 1962, **4**, 105.

[11] E. Płażek, *Nowy program nauczania na wydziałach chemicznych Politechnik* (Uwagi krytyczne), Przemysł Chem. 1964, **43**, 694.

C. OPRACOWANIA PODRĘCZNIKOWE

E. Płażek, *Chemia Ogólna,* I. *Nieorganiczna,* Księgarnia Akademicka.

E. Płażek, *Chemia Ogólna.* II. *Organiczna,* Poznań 1949.

E. Płażek, *Chemia Organiczna,* część I. *Związki łańcuchowe,* część II. *Związki cykliczne i wybrane działy związków organicznych,* skrypt PWN Wrocław, 1957. II Wydanie 1961.

E. Płażek, L. Sobczyk, Z. Skrowaczewska, Tłumaczenie podręcznika H. Staaba *Einführung in die theoretische organische Chemii* (w druku PWN).

Rękopis przyjęto do druku 26. V. 1965 r.