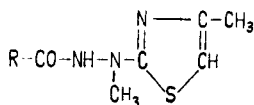


I-CH₃ R=CH₃, R₁=CH₃; I-C₆H₅ R=CH₃, R₁=C₆H₅; II-CH₃ R=C₆H₅
 R₁=CH₃ II-C₆H₅ R=C₆H₅, R₁=C₆H₅
 oraz związki I i II o zablokowanej strukturze tiazolowej:

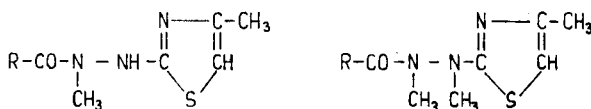


I R=CH₃, II R=C₆H₅.

Stale jonizacji wyznaczono metodą spektrofotometryczną.

Do badania tautomerii w układach I-H i II-H służyła analiza widm UV cząstek obojętnych, kationów i anionów tych związków, jak również związków o zablokowanej strukturze tiazolowej i tiazolinowej.

Na charakter widm przedmiotowych pochodnych może mieć również wpływ tautomeria keto-enolowa związana ze składową hydrazydową. Dlatego też pełniejszą ich interpretację będzie można uzyskać po włączeniu do badań związków o zablokowanej strukturze ketonowej:



Prace w toku.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Synteza odczynników

Badane związki otrzymano sposobami opisanymi w literaturze przez cyklizację odpowiednich tiosemikarbazydów kwasu octowego i benzoowego z chloroacetonem. W ten sposób otrzymano:

- 4-metylotiazol-2-ilohydrazyd kwasu octowego (I-H) [1];
- 4-metylotiazol-2-ilohydrazyd kwasu benzoowego (II-H) [6];
- 3-fenyl-4-metylotiazol-2-ilidenohydrazyd kwasu octowego (I-C₆H₅) [7];
- 3,4-dwumetylotiazol-2-ilidenohydrazyd kwasu benzoowego (II-CH₃) [9];
- 3-fenyl-4-metylotiazol-2-ilidenohydrazyd kwasu benzoowego (II-C₆H₅) [9].

3,4-dwumetylotiazol-2-ilidenohydrazyd kwasu octowego (I-CH₃)

Do 5 g 1-acetylo-4-metylotiosemikarbazydu (otrzymanego przez ogrzewanie w metanolu równomolowych ilości izotiocyanianu metylu i hydrazynu kwasu octowego) w 15 ml metanolu dodano 3,6 g chloroacetonu i ogrzewano do wrzenia w ciągu 35 min. Roztwór oziębiono, dodano 150 cm³ eteru dwuetylowego. Wytrącony osad odsączono, rozpuszczono

w 20 cm³ wody i zobojętniono nasyconym wodnym roztworem octanu sodu. Produkt przemyto wodą i krystalizowano z benzenu. Bezbarwne kostki o t.t. 168—170°C. Wydajność 3 g (55%).

A n a l i z a:

Dla wzoru C₇H₁₁N₃OS obliczono: 45,38% C, 5,98% H, 22,68% N;
otrzymano: 45,30% C, 6,06% H, 22,68% N.

**β - m e t y l o - β - (4 - m e t y l o t i a z o l - 2 - i l o) - h y d r a z y d
k w a s u o c t o w e g o (I)**

Do 1,2 g 1-acetylo-2-metylotiosemikarbazydu [10] w 10 cm³ metanolu dodano 1,2 g bezwodnego octanu sodu oraz 0,76 g chloroacetonu. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia w ciągu 4 godz. Następnie oziębiono, osad (NaCl) odsączono. Przesącz zateżono pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość wyekstrahowano wrzącym benzenem (dwa razy po 10 cm³). Po kolejnej krystalizacji z benzenu bezbarwne słupki o t.t. 136—138°C. Wydajność 0,6 g (40%).

A n a l i z a:

Dla wzoru C₇H₁₁N₃OS obliczono: 45,38% C, 5,98% H, 22,68% N;
otrzymano: 45,34% C, 6,04% H, 22,30% N.

**β - m e t y l o - β - (4 - m e t y l o t i a z o l - 2 - i l o) - h y d r a z y d
k w a s u b e n z o e s o w e g o (I I)**

Mieszaninę 1 g 1-benzoilo-2-metylotiosemikarbazydu [8], 1 g bezwodnego octanu sodu, 0,5 g chloroacetonu w 15 cm³ etanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 3 godz., następnie oziębiono i rozcieńczono wodą. Wytrącony osad odsączono i krystalizowano z benzenu. Bezbarwne słupki o t.t. 136—138°C. Wydajność 0,8 g (80%).

A n a l i z a:

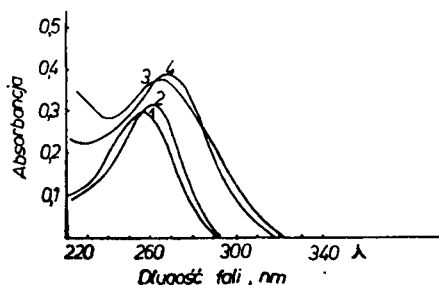
Dla wzoru C₁₂H₁₃N₃OS obliczono: 58,27% C, 5,29% H, 16,99% N;
otrzymano: 58,09% C, 5,14% H, 17,09% N.

R o z t w o r y z w i ą z k ó w , a p a r a t u r a

Roztwory podstawowe badanych związków o stężeniu 10⁻³ M przygotowano przez rozpuszczenie odważki związku w metanolu. Roztwory robocze o stężeniu 5·10⁻⁵ M i 2·10⁻⁵ M przyrządzono przez rozcieńczenie roztworów podstawowych wodą, każdorazowo przed użyciem. Do ustalania siły jonowej stosowano 1 M roztwór chlorku potasu. pH regulowano 0,4 M roztworem amoniaku i kwasu octowego, jak również 1 M kwasem solnym i 1 M bezwęglanowym wodorotlenkiem potasu. Do pomiarów absorbancji stosowano spektrofotometr VSU-2P. pH roztworów mierzono pehametrem PHM22 (Radiometer), z ekspanderem skali PHA-630P.

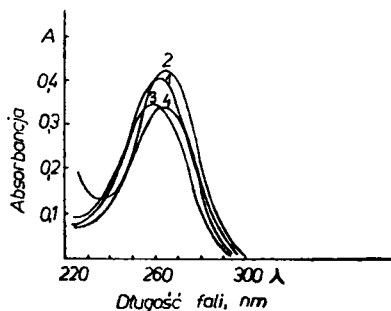
Analiza spektralna związków

Przygotowano serię związków o stałym stężeniu $5 \cdot 10^{-5}$ M i $2 \cdot 10^{-5}$ M (5% metanol) i sile jonowej $I=0,1$, a różnych wartościach pH 1–13. Następnie dokonano pomiarów absorbancji danej próbki w całym zakresie widma, począwszy od $\lambda = 220$ nm. Roztwory badanych związków były trwale w stosowanym zakresie pH , tylko związki typu I-H i II-H w środowisku alkalicznym ulegały dość szybkiemu rozkładowi. Dlatego nie udało się wyodrębnić w widmach form jedno- i dwuanionu związku I-H oraz formy dwuanionu związku II-H. Uniemożliwiło to wyznaczenie odpowiednich stałych jonizacji. Widma absorpcji cząstek obojętnych, kationów i anionów badanych połączeń przedstawiono na ryc. 1–6.



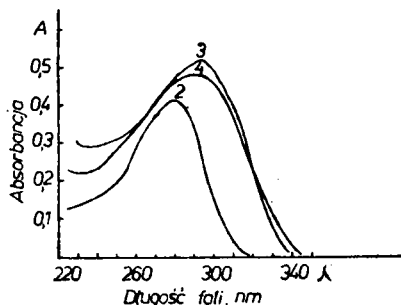
Ryc. 1. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: 1 — I-H, 2 — I, 3 — I-CH₃, 4 — I-C₆H₅

The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: 1 — I-H, 2 — I, 3 — I-CH₃, 4 — I-C₆H₅



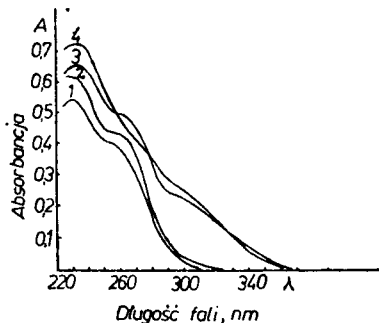
Ryc. 2. Widma absorpcji monokationów związków: 1 — I-H, 2 — I, 3 — I-CH₃, 4 — I-C₆H₅

The absorption spectra of the monocations of compounds: 1 — I-H, 2 — I, 3 — I-CH₃, 4 — I-C₆H₅



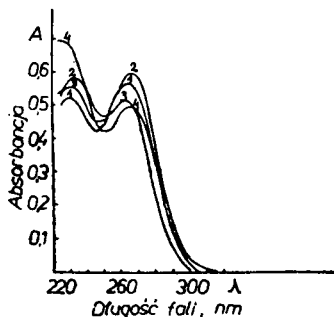
Ryc. 3. Widma absorpcji monoanionów związków: 2 — I, 3 — I-CH₃, 4 — I-C₆H₅

The absorption spectra of the monoanions of compounds: 2 — I, 3 — I-CH₃, 4 — I-C₆H₅



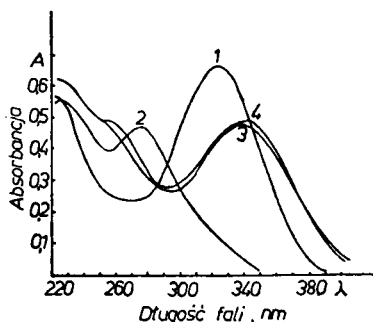
Ryc. 4. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: 1 — II-H, 2 — II, 3 — II-CH₃, 4 — II-C₆H₅

The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: 1 — II-H, 2 — II, 3 — II-CH₃, 4 — II-C₆H₅



Ryc. 5. Widma absorpcji monokationów związków: 1 — II-H, 2 — II, 3 — II-CH₃, 4 — II-C₆H₅.

The absorption spectra of the monocations of compounds: 1 — II-H, 2 — II, 3 — II-CH₃, 4 — II-C₆H₅.



Ryc. 6. Widma absorpcji monoanionów związków: 1 — II-H, 2 — II, 3 — II-CH₃, 4 — II-C₆H₅.

The absorption spectra of the monoanions of compounds: 1 — II-H, 2 — II, 3 — II-CH₃, 4 — II-C₆H₅.

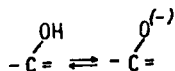
Z danych doświadczalnych wyliczono wartości *pK* sposobem przedstawionym w części II tytułowych prac [3].

Wybrane analityczne długości fal dla kolejnych równowag oraz obliczone wartości stałych jonizacji zestawiono w tab. 1.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Pierwsze wartości *pK* (tab. 1) odpowiadają odprotonowaniu azotu pierścienia tiazolowego jednokationu (*pH* 2—5). Widma kationów mają przebieg charakterystyczny, w minimalnym stopniu zależny od formy tiazolowej czy tiazolinowej związku, jak również od charakteru rodnika w położeniu 3 tiazolu (ryc. 2 i 5).

Drugie wartości *pK* wiążą się z dysocjacją protonu form enolowych związków i powstaniem jednoanionów tych połączeń (*pH* 9—13), ryc. 3 i 6:

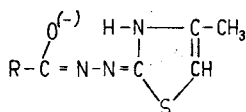


Widoczne są tu wyraźne różnice w widmach form tiazolowych i tiazolinowych.

Nie zaobserwowano natomiast w widmach badanych związków zmian, które można by przypisać tautomerii keto-enolowej. Pozwala to przypuszczać, że w badanym zakresie *pH* pochodne te występują już w formie enolowej.

Przez analogię do pochodnych aldehydowych [2—5], w związkach I-H i II-H można by się spodziewać (w środowisku silnie alkalicznym) trze-

strukturze tiazolinowej, zaś widmo jednoanionu związku II-H ($\lambda_{\max} = 324$ nm), wskazuje, że w tym środowisku występuje już przewaga formy tiazolinowej:



(λ_{\max} II = 276 nm; λ_{\max} II-C₆H₅ i II-CH₃ = 340 nm).

Wniosków co do formy związków I-H w tym środowisku nie udało się wprowadzić wskutek jego rozkładu.

PIŚMIENNICTWO

1. Beyer H., Laessig W.: XII. Mitteilung Synthesen von Thiazolyl(2)hydrazine. Ber. 85, 1122, 1952.
2. Biliński S., Misiuna D.: Równowaga kwasowo-zasadowa pochodnych hydrazonu 4-metylo-3-R-tiazolonu-2. I. Stałe jonizacji [4-metylo-3-R-tiazolideno-(2)]-hydrazonów aldehydu octowego i benzoosowego. Chem. Anal. 19, 661, 1974.
3. Biliński S., Misiuna D.: Równowaga kwasowo-zasadowa pochodnych hydrazonu 4-metylo-3-R-tiazolonu-2. II. Stałe jonizacji [4-metylo-3-R-tiazolideno-(2)]-hydrazonów aldehydu nikotynowego i izonikotynowego. Chem. Anal. 20, 775, 1975.
4. Biliński S. i wsp.: Równowaga kwasowo-zasadowa pochodnych hydrazonu 4-metylo-3-R-tiazolonu-2. III. Stałe jonizacji β -metylo- β -[4-metylo-tiazolilo-(2)]-hydrazonów aldehydu octowego, benzoosowego, nikotynowego i izonikotynowego. Chem. Anal. 22, 469, 1977.
5. Biliński S. i wsp.: Równowaga kwasowo-zasadowa pochodnych hydrazonu 4-metylo-3-R-tiazolonu-2. IV. Stałe dysocjacji [4-metylo-3-R-tiazolideno-(2)]- oraz β -metylo- β -[4-metylo-tiazolilo-(2)]-hydrazonów aldehydu pikolinowego. Chem. Anal. 26, 207, 1981.
6. Biliński S., Misiuna D.: Badania metodyczne nad przydatnością pochodnych 2-hydrazynotiazolu do wykrywania mikrogramowych ilości jonów metali na bibule. I. Analiza jakościowa. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D 26, 405, 1971.
7. Biliński S., Marcewicz-Rojewska B.: Kondensacja 4-fenylotiosemikarbazylu kwasu octowego z chloroacetonem i ω -bromoacetofenonem. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D 34, 383, 1979.
8. Durant J. G.: The Reaction of Benzoyl Isothiocyanate with Hydrazine Derivatives. Part I. Reaction with Some Alkyl Hydrazines. J. Chem. Soc. (c), 92, 1967.
9. Hünig S. i wsp.: Umlagerungen in der Thiazolreihe. J. Prakt. Chem. 228, 264, 1959.
10. Kröger C. F. i wsp.: The Reaction of Methyl Substituted Thiosemicarbazides with Aliphatic Carboxylic Acids. Ber deut. Chem. Ges. 34, 3110, 1901.

РЕЗЮМЕ

Определено спектрофотометрическим методом, в водных растворах, константы ионизации соединений:

I-H	$pK_1=3,89 \pm 0,03$	(в щелочной среде соединение неустойчивое);
II-H	$pK_1=3,84 \pm 0,01$, $pK_2=10,10 \pm 0,01$	(в сильнощелочной среде соединение неустойчивое);
I-CH ₃	$pK_1=4,66 \pm 0,03$, $pK_2=13,08 \pm 0,03$.	
I-C ₆ H ₅	$pK_1=4,44 \pm 0,02$, $pK_2=12,84 \pm 0,03$.	
II-CH ₃	$pK_1=4,40 \pm 0,04$; $pK_2=11,98 \pm 0,02$.	
II-C ₆ H ₅	$pK_1=4,26 \pm 0,03$, $pK_2=11,76 \pm 0,02$.	
I	$pK_1=3,86 \pm 0,02$, $pK_2=11,75 \pm 0,02$.	
II	$pK_1=3,68 \pm 0,03$, $pK_2=10,83 \pm 0,02$.	

Сравнение спектров поглощения соединений I-H и II-H со спектрами I и II (структура тиазола) и I-CH₃, II-CH₃, I-C₆H₅, II-C₆H₅ (структура тиазолина) показывает, что нейтральные молекулы I-H и II-H имеют строение тиазола, а у моноаниона II-H преобладает форма тиазолина.

SUMMARY

The ionization constants of the following compounds have been determined spectrophotometrically in aqueous solution:

I-H	$pK_1=3,89 \pm 0,03$,	in the alkaline medium the compound is unstable;
II-H	$pK_1=3,84 \pm 0,01$; $pK_2=10,10 \pm 0,01$,	in the strongly alkaline medium the compound is unstable;
I-CH ₃	$pK_1=4,66 \pm 0,03$; $pK_2=13,08 \pm 0,03$;	
I-C ₆ H ₅	$pK_1=4,44 \pm 0,02$; $pK_2=12,84 \pm 0,03$;	
II-CH ₃	$pK_1=4,40 \pm 0,04$; $pK_2=11,98 \pm 0,02$;	
II-C ₆ H ₅	$pK_1=4,26 \pm 0,03$; $pK_2=11,76 \pm 0,02$;	
I	$pK_1=3,86 \pm 0,02$; $pK_2=11,75 \pm 0,02$;	
II	$pK_1=3,68 \pm 0,03$; $pK_2=10,83 \pm 0,02$.	

From the comparison of absorption spectra in UV of the I-H and II-H derivatives, with the spectra of I, II (thiazole form) and I-CH₃, II-CH₃, I-C₆H₅, II-C₆H₅ (thiazoline form) compounds, it follows that the neutral molecules of I-H and II-H have a thiazole form, while in II-H monoanions a thiazoline form prevails.