

Zakład Chemii Ogólnej, Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: prof. dr hab. Stanisław Biliński

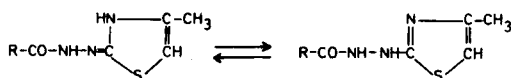
Lidia BIELAK, Diwa MISIUNA, Stanisław BILIŃSKI

Równowaga kwasowo-zasadowa pochodnych hydrazonu 4-metylo-3-R-tiazol-2-onu. VI. Stałe jonizacji 4-metylo-4-R-tiazol-2-ilideno oraz β-metylo-β-(4-metylo-tiazol-2-ilo)-hydrazydów kwasu pikolinowego, nikotynowego i izonikotynowego

Кислотно-основное равновесие производных гидразона 4-метил-3-R-тиазол-2-она. VI. Константы ионизации 4-метил-3-R-тиазол-2-илиден и β-метил-β-(4-метилтиазол-2-ил)-гидразидов пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой кислоты

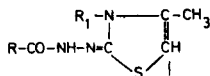
The Acid-base Equilibrium of 4-Methyl-3-R-thiazolone-(2)-Hydrazone Derivatives. VI. Ionization Constants of [4-Methyl-3-R-Thiazolidene-(2)] and β-Methyl-β-[4-Methylthiazolyl-(2)]-Hydrazides of Picolin, Nicotin and Isonicotin Acid

Praca obecna jest kontynuacją badań równowagi kwasowo-zasadowej i tautomerii tytułowych połączeń [1, 2, 3, 4, 11], i obejmuje pochodne odpowiednich kwasów pirydynowych. Są to związki III-H, IV-H, V-H, w których tautomeria jest możliwa:



III-H R = 2-pirydył; IV-H R = 3-pirydył [5]; V-H R = 4-pirydył [5].

Związki III-a, IV-a, V-a i III-b, IV-b, V-b o zablokowanej strukturze tiazolinowej:

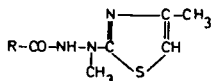


III-a R = 2-pirydył, R₁ = CH₃ [6]; III-b R = 2-pirydył, R₁ = C₆H₅ [6];

IV-a R = 3-pirydył, R₁ = C₆H₅ [7]; IV-b R = 3-pirydył, R₁ = C₆H₅ [7];

V-a R = 4-pirydył, R₁ = CH₃ [8]; V-b R = 4-pirydył, R₁ = C₆H₅ [8]

oraz związki III, IV, V o zablokowanej strukturze tiazolowej:



III R = 2-pirydył, IV R = 3-pirydył, V R = 4-pirydył.

Stałe jonizacji wyznaczono metodą spektrofotometryczną. Bardzo mała rozpuszczalność związków nie pozwala na zastosowanie innych metod badania równowagi kwasowo-zasadowej.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Synteza odczynników

1. (4-metylo-tiazol-2-ilo)-hydrazyd kwasu pikolinowego (III-H)

Mieszaninę 0,05 m tiosemikarbazydu kwasu pikolinowego i 0,06 m chloroacetonu w 30 cm³ metanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 1,50 h. Wytrącony osad na gorąco odsączono, rozpuszczono w 100 cm³ gorącej wody i zobojętniono nasyconym wodnym roztworem octanu sodowego. Po krystalizacji z wody bezbarwne kostki o t.t. 138–140°C. Wydajność 29%.

Analiza:

Dla wzoru C₁₀H₁₀N₄OS obliczono: 51,26% C, 4,30% H, 23,91% N;
otrzymano: 50,99% C, 4,14% H, 23,61% N.

2. (4-metylo-3-fenylotiazol-2-ilideno)-hydrazyd kwasu pikolinowego (III-b)

Do zawiesiny 0,01 m chlorku kwasu pikolinowego w 15 cm³ benzenu dodano roztwór 0,01 m hydrazonu 4-metylo-3-fenylotiazol-2-onu w 30 cm³ benzenu i ogrzewano do wrzenia w ciągu 2 h. Następnie oziębiono, osad (chlorowodorek) odsączono, przemyto benzenem, rozpuszczono w wodzie (ok. 30 cm³), dodano węglę kostnego, przesączono. Przesącz zobojętniono nasyconym roztworem octanu sodowego. Produkt krystalizowano z 50% wodnego roztworu propanolu, a następnie z mieszaniny benzen : heksan (3 : 2). Bezbarwne słupki o t.t. 128–130°C. Wydajność 35%.

Analiza:

Dla wzoru C₁₆H₁₄N₄OS obliczono: 61,91% C, 4,54% H, 18,05% N;
otrzymano: 61,83% C, 4,49% H, 17,96% N.

3. 2-metylotiosemikarbazydy (VI)

0,01 m chlorowodoru 2-metylohydrazidu kwasu pikolinowego [10], nikotynowego [10] lub dwuchlorowodoru kwasu izonikotynowego [9], 0,011 m izotiocyjanianu potasu w 25 cm³ etanolu ogrzewano określony czas do wrzenia. Następnie odparowywano rozpuszczalnik, suchą pozostałość rozpuszczano w gorącej wodzie i zobojętniano nasyconym wodnym roztworem węglanu sodowego. Po oziębieniu wytrącony osad odsączano i krystalizowano z odpowiedniego rozpuszczalnika.

2-metylo-tiosemikarbazyd kwasu pikolinowego: czas ogrzewania 8 h, krystalizacja z 80% metanolu, a następnie z mieszaniny metanol:2-metoksy-etanol (1:1). Bezbarwne blaszki o t.t. 209°C. Wydajność 80%.

Analiza:

Dla wzoru $C_8H_{10}N_4OS$ obliczono: 45,69% C, 4,79% H, 26,64% N;
otrzymano: 45,44% C, 4,60% H, 26,30% N.

2-metylo-tiosemikarbazyd kwasu nikotynowego: czas ogrzewania 4 h, krystalizacja z wody. Bezbarwne płytki o t.t. 168–170°C. Wydajność 40%.

Analiza:

Dla wzoru $C_8H_{10}N_4OS$ obliczono: 45,69% C, 4,79% H, 26,64% N;
otrzymano: 45,65% C, 4,86% H, 26,65% N.

2-metylo-tiosemikarbazyd kwasu izonikotynowego: czas ogrzewania 4 h, krystalizacja z mieszaniny etanol:2-metoksy-etanol (1:2). Bezbarwne kostki o t.t. 290°C (rozkład).

Analiza:

Dla wzoru $C_8H_{10}N_4OS$ obliczono: 45,69% C, 4,79% H;
otrzymano: 45,67% C, 4,81% H.

4. Hydrazydy (III, IV, V) — schemat 1

0,01 m odpowiedniego 2-metylo-tiosemikarbazydu, 0,015 m chloroacetonu, 0,025 m bezwodnego octanu sodowego w 30 cm³ etanolu ogrzewano określony czas do wrzenia. Następnie odparowywano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość przemywano dokładnie wodą i krystalizowano z odpowiedniego rozpuszczalnika.

β -metylo- β -(4-metylo-tiazol-2-ilo)-hydrazyd kwasu pikolinowego (III): czas ogrzewania 4 h, krystalizacja z wody. Bezbarwne słupki o t.t. 124–126°C. Wydajność 84%.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{12}N_4OS$ obliczono: 53,20% C, 4,87% H, 22,56% N;
otrzymano: 53,10% C, 4,97% H, 22,25% N.

β -metylo- β -(4-metylo-tiazol-2-ilo)-hydrazyd kwasu nikotynowego (IV): czas ogrzewania 4 h, krystalizacja z wody, a następnie z benzenu. Bezbarwne blaszki o t.t. 92–96°C. Wydajność 53%.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{12}N_4OS \times H_2O$
obliczono: 49,60% C, 5,29% H, 21,04% N;
otrzymano: 49,81% C, 4,98% H, 20,87% N.

β -metylo- β -(4-metylo-tiazol-2-ilo)-hydrazyd kwasu izonikotynowego (V): czas ogrzewania 3 h, krystalizacja z mieszaniny benzen:heksan (3:2). Bezbarwne igły o t.t. 112–115°C (rozkład). Wydajność 80%.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{12}N_4OS \times H_2O$

obliczono: 49,60% C, 5,29% H, 21,04% N;

otrzymano: 49,83% C, 4,92% H, 21,30% N.

W celu potwierdzenia budowy związków III, IV, V poddano je hydrolizie kwaśnej uzyskując 2-(α -metylo)-hydrazyno-4-metylo-tiazol, wyizolowywany każdorazowo z ługów poreakcyjnych w postaci pochodnej p-nitrobenzylidenu (VII), identycznej z produktem cyklizacji 2-metylo-tiosemikarbazonu aldehydu p-nitrobenzoowego z chloroacetonem w metanolu (schemat 1).

5. Pochodna p-nitrobenzylidenu 2-(α -metylo)-hydrazyno-4-metylo-tiazolu (VII)

a) 2-metylo-tiosemikarbazon aldehydu p-nitrobenzoowego. Do 0,01 m 2-metylo-tiosemikarbazonydu w 20 cm³ metanolu dodano 0,01 m aldehydu p-nitrobenzoowego i ogrzewano do wrzenia w ciągu 10 min. Następnie oziębiono, osad odsączono. Po krystalizacji z mieszaniny 2-metoksy-etanolu: metanol (4:1), żółte słupki o t.t. 256°C (rozkład). Wydajność 80%.

Analiza:

Dla wzoru $C_9H_{14}N_4O_2S$ obliczono: 45,36% C, 4,53% H, 23,51% N;

otrzymano: 45,49% C, 4,23% H, 23,21% N.

b) Mieszaninę 0,005 m 2-metylo-tiosemikarbazonu aldehydu p-nitrobenzoowego, 0,01 m chloroacetonu, 25 cm³ metanolu i 25 cm³ 2-metoksy-etanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 7 h. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem do ok. 1/4 objętości, oziębiono, produkt odsączono. Po krystalizacji z metanolu czerwone słupki o t.t. 185–187°C. Wydajność 50%.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{12}N_4OS$ obliczono: 52,16% C, 4,37% H, 20,27% N;

otrzymano: 52,15% C, 4,28% H, 20,40% N.

c) 0,002 m odpowiedniego β -metylo- β -(4-metylo-tiazol-2-ilo)-hydrazonydu (III, IV, V) z 15 cm³ 15% HCl ogrzewano do wrzenia w ciągu 2 h. Następnie oziębiano, zobojętniano amoniakiem, dodawano 0,002 m aldehydu p-nitrobenzoowego w 5 cm³ metanolu i ogrzewano ponownie do wrzenia w ciągu 1 h. Wytrącony osad odsączano i krystalizowano z etanolu. Czerwone słupki o t.t. 185–187°C (wydajność przy związku III — 40%, IV — 67%, V — 30%).

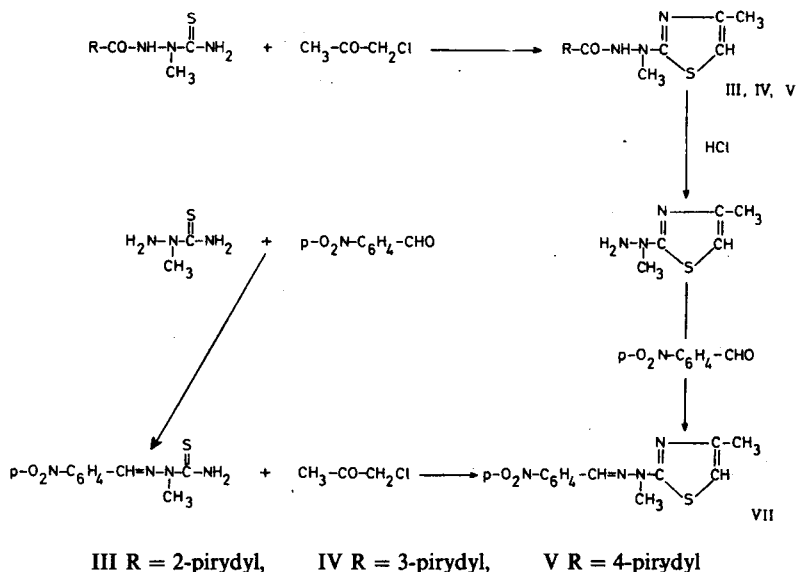
Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{12}N_4OS$ obliczono: 20,27% N,

otrzymano: 20,45% N.

Mieszanina kolejno otrzymywanej pochodnej ze związkiem VII topi się bez depresji.

Schemat 1



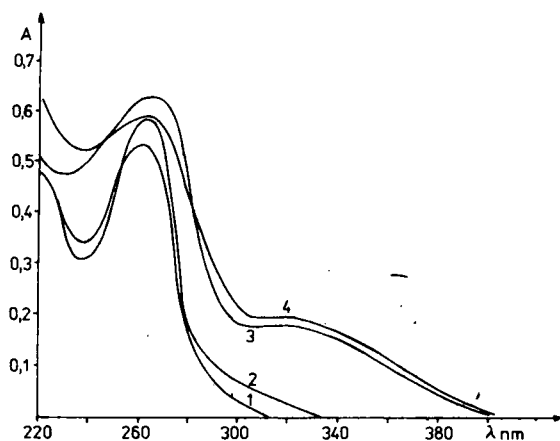
Roztwory związków, aparatura

Roztwory podstawowe badanych związków o stężeniu 10^{-3} M przygotowywano przez rozpuszczenie odważki związku w metanolu. Roztwory robocze o stężeniu $5 \cdot 10^{-4}$ M, $2 \cdot 10^{-4}$ M przyrządzano przez rozcieńczenie roztworów podstawowych wodą, każdorazowo przed użyciem. Siłę jonową ustalano 1 M roztworem chlorku potasu. *pH* regulowano buforem sporządzonym z 0,4 M roztworów amoniaku i kwasu octowego lub 1 M kwasem solnym i 1 M bezwęglanowym wodorotlenkiem potasu. Absorbancję mierzono używając spektrofotometru UV-Vis M-40 oraz spektrofotometru VSU-2P (Karl Zeiss — Jena). Do pomiarów *pH* stosowano pehametr firmy Radelkis typ OP 208/1.

Analiza spektralna związków

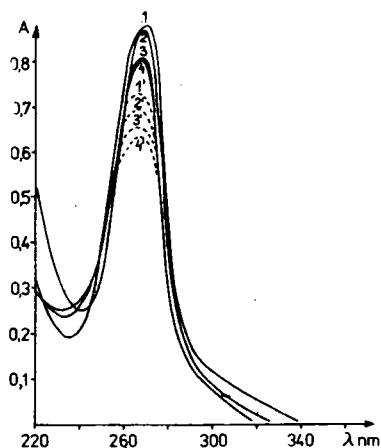
Przygotowano serię roztworów związków o stałym stężeniu $5 \cdot 10^{-5}$ M bądź $2 \cdot 10^{-5}$ M w 5% metanolu i stałej sile jonowej $I = 0,1$, a zmiennych wartościach *pH* 1–13. Większość badanych związków wykazywała dużą trwałość w roztworach o różnych wartościach *pH*. Jedynie związki typu III-H, IV-H i V-H ulegały rozkładowi w środowisku alkalicznym.

Absorbancję przygotowanych roztworów mierzono w całym zakresie widma od $\lambda = 220$ nm. Widma cząstek obojętnych, kationów i anionów badanych związków przedstawiono na ryc. 1–9, gdzie brak form dwuanionów związków III-H, IV-H i V-H (szybki rozkład w środowisku alkalicznym) oraz form jednokationów związków IV, IV-H, IV-a, IV-b, V, V-H, V-a i V-b (nie znaleziono takich wartości *pH*, przy których istniałyby w roztworze czyste formy jednokationów). Mimo to z danych doświadczalnych udało się wyliczyć wartości pK_1 i pK_2 większości badanych związków sposobem opisanym w części II tytułowych prac [2]. Analityczne długości fal dla kolejnych równowag oraz obliczone stałe jonizacji zestawiono w tab. 1.

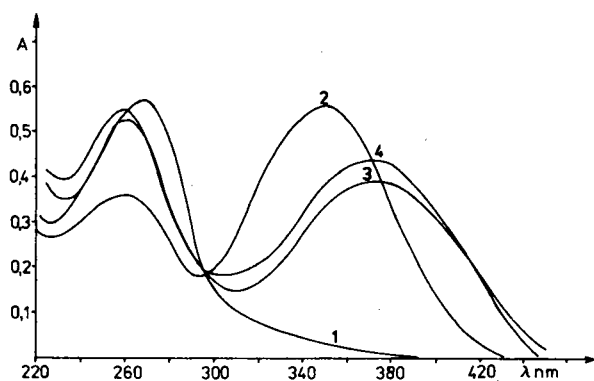


Ryc. 1. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: 1 — III, 2 — III-H, 3 — III-a, 4 — III-b

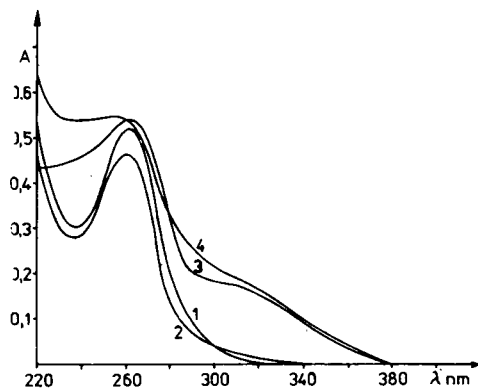
The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: 1 — III, 2 — III-H, 3 — III-a, 4 — III-b



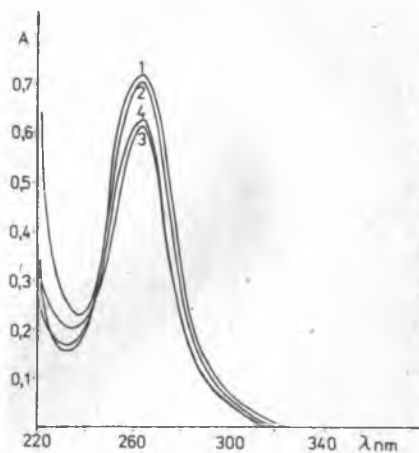
Ryc. 2. Widma absorpcji dikationów związków: 1 — III, 2 — III-H, 3 — III-a, 4 — III-b oraz maksima absorpcji monokationów: 1' — III, 2' — III-H, 3' — III-a, 4' — III-b
The absorption spectra of dications of compounds: 1 — III, 2 — III-H, 3 — III-a, 4 — III-b and absorption maximum of monocations: 1' — III, 2' — III-H, 3' — III-a, 4' — III-b



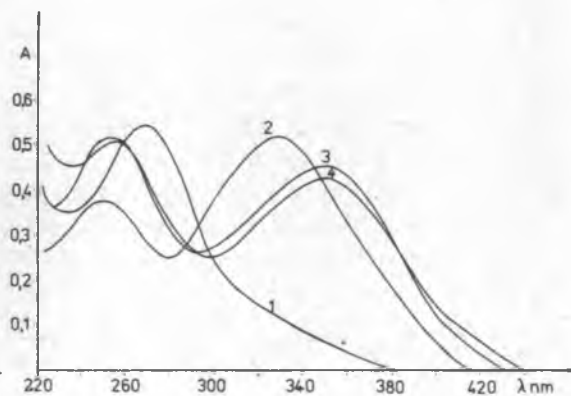
Ryc. 3. Widma absorpcji monoanionów związków: 1 — III, 2 — III-H, 3 — III-a, 4 — III-b
The absorption spectra of the monoanions of compounds: 1 — III, 2 — III-H, 3 — III-a, 4 — III-b



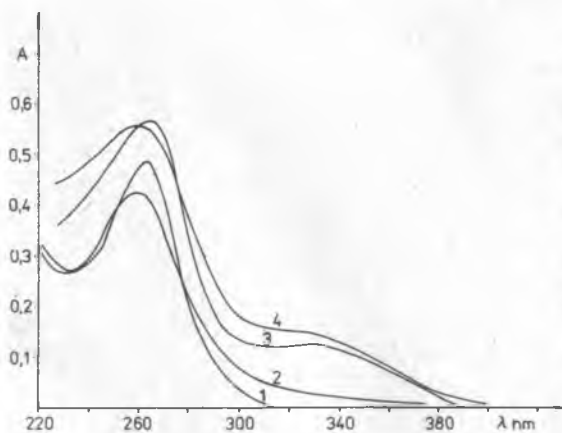
Ryc. 4. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: 1 — IV, 2 — IV-H, 3 — IV-a, 4 — IV-b
The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: 1 — IV, 2 — IV-H, 3 — IV-a, 4 — IV-b



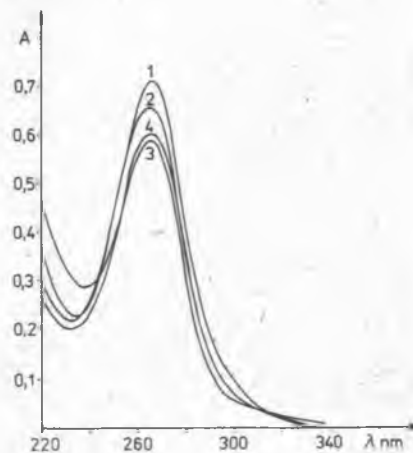
Ryc. 5. Widma absorpcji dikationów związków: 1 — IV, 2 — IV-H, 3 — IV-a, 4 — IV-b
The absorption spectra of dicationic forms of compounds: 1 — IV, 2 — IV-H, 3 — IV-a, 4 — IV-b



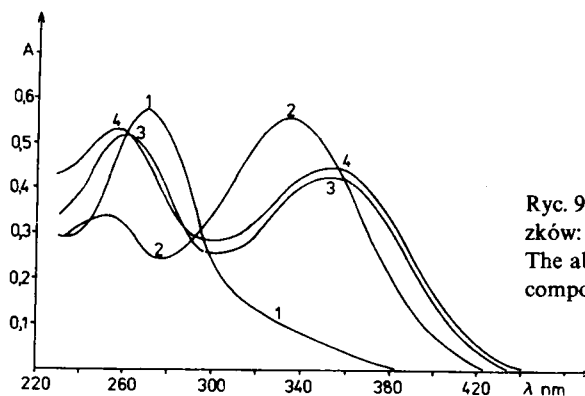
Ryc. 6. Widma absorpcji monoanionów związków: 1 — IV, 2 — IV-H, 3 — IV-a, 4 — IV-b
The absorption spectra of the monoanions of compounds: 1 — IV, 2 — IV-H, 3 — IV-a, 4 — IV-b



Ryc. 7. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: 1 — V, 2 — V-H, 3 — V-a, 4 — V-b
The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: 1 — V, 2 — V-H, 3 — V-a, 4 — V-b



Ryc. 8. Widma absorpcji dikationów związków: 1 — V, 2 — V-H, 3 — V-a, 4 — V-b
The absorption spectra of the dicationic forms of compounds: 1 — V, 2 — V-H, 3 — V-a, 4 — V-b



Ryc. 9. Widma absorpcji monoanionów związków: 1 — V, 2 — V-H, 3 — V-a, 4 — V-b
The absorption spectra of the monoanions of compounds: 1 — V, 2 — V-H, 3 — V-a, 4 — V-b

Tabela 1

Typ reakcji	III-H		IV-H		V-H	
	anal.	pK	anal.	pK	anal.	pK
$\text{LH}_4^{3+} \rightleftharpoons \text{LH}_3^+ + \text{H}^+$	270	< 1	235	$2,97 \pm 0,06$	—	2 stałe w przedziale wartości 3-4
$\text{LH}_3^+ \rightleftharpoons \text{LH}_2 + \text{H}^+$	270	$3,93 \pm 0,03$	262	ok. 4*	—	
$\text{LH}_2 \rightleftharpoons \text{LH}^- + \text{H}^+$	330	$9,89 \pm 0,02$	330	$9,06 \pm 0,01$	350	$8,65 \pm 0,01$
$\text{LH}^- \rightleftharpoons \text{L}^{2-} + \text{H}^+$	—	—**	—	—**	—	—**
$\text{LH}_3^{3+} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{H}^+$	III-a		IV-a		V-a	
	270	< 1	264	ok. 3*	284	$2,62 \pm 0,03$
	240	$4,21 \pm 0,02$	244	$4,06 \pm 0,02$	244	$3,94 \pm 0,03$
$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$	350	$12,18 \pm 0,03$	350	$10,88 \pm 0,01$	374	$10,45 \pm 0,02$
$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	III-b		IV-b		V-b	
	270	< 1	227	$2,40 \pm 0,03$	290	$2,58 \pm 0,02$
	242	$3,91 \pm 0,04$	253	$3,87 \pm 0,02$	240	$3,88 \pm 0,03$
$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	350	$11,78 \pm 0,03$	350	$10,76 \pm 0,03$	372	$10,21 \pm 0,03$
$\text{LH}_3^{3+} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{H}^+$	III		IV		V	
	268	< 1	—	2 stałe w przedziale wartości 2-4	—	2 stałe w przedziale wartości 3-4
	268	$3,54 \pm 0,03$	—	—	—	—
$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$	290	$10,68 \pm 0,02$	270	$9,86 \pm 0,01$	278	$9,38 \pm 0,02$

* Małe przyrosty absorpcji w zależności od pH roztworów uniemożliwiają dokładne obliczenia wartości pK.

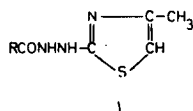
** Rozkład związków.

* Small absorption increase depending on pH of solutions render impossible precise calculation of pK value.

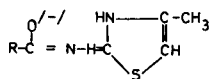
** Decomposition of compounds.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Porównanie widm absorpcji cząstek obojętnych (pH 4–9) pozwala wnioskować, że maksima krzywych absorpcji związków o zablokowanej strukturze tiazolinowej (III-a, IV-a, V-a i III-b, IV-b, V-b) wykazują, w porównaniu z maksimami związków o zablokowanej strukturze tiazolowej (III, IV, V), batochromowe przesunięcia (ryc. 1, 4, 7), podobnie jak to miało miejsce w szeregu pochodnych kwasu octowego i benzoesowego [11]. Kształt krzywych absorpcji związków III-H, IV-H i V-H, u których tautomeria jest możliwa, wskazuje, że ich cząstki obojętne występują w roztworze w przewadze formy tiazolowej:



Różnice w ukształtowaniu widm absorpcji związków o zablokowanej strukturze tiazolowej i tiazolinowej widoczne są szczególnie wyraźnie w środowisku alkalicznym — pH 9–12 (ryc. 3, 6, 9), a położenia maksimów absorpcji widm związków III-H, IV-H, V-H wskazują, że cząstki jednoanionów tych połączeń występują w przewadze formy tiazolinowej:



Badane związki powinny posiadać 3 bądź 4 wartości stałych jonizacji. Wartości pK_1 i pK_2 (środowisko kwaśne) związane są z odprotonowaniem azotu pierścieni pirydyny i tiazolu. Przypisanie tych wartości odpowiednim typom równowagi jest w tym przypadku jednak bardzo utrudnione ze względu na niemożność znalezienia widm czystych form jednokationów. W szeregu pochodnych kwasu pikolinowego (III, III-H, III-a i III-b), gdzie widma form jednokationów są uchwytne, maksima absorpcji jedno- i dwukationów leżą w bardzo zbliżonym zakresie długości fal (ryc. 2 — wycinki widm obejmujących maksima absorpcji jednokationów pokazano linią przerywaną). W tym samym zakresie długości fal leżą również maksima absorpcji widm jednokationów pochodnych kwasu benzoesowego, nie zawierających azotu pierścienia pirydyny [11]. W związku z tym porównanie widm tych pochodnych nie daje wskazówek co do kolejności protonowania azotów pierścieni heterocyklicznych. Trzecie wartości pK są związane z dysocjacją protonu form enolowych związków i powstaniem iednoanionów:



W środowisku silnie alkalicznym związki typu III-H, IV-H i V-H powinny posiadać czwartą stałą dysocjacji, związaną z odprotonowaniem azotu pierścienia tiazolu formy tiazolinowej tych połączeń. Stałych nie wyznaczono ze względu na bardzo szybki rozkład tych związków.

PIŚMIENICTWO

1. 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 benzoowego. *Chem. Anal.* **19**, 661, 1974.
2. 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.
3. 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, benzoowego, nikotynowego i izonikotynowego. *Chem. Anal.* **22**, 469, 1977.
4. 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.
5. Biliński S., Moszew J., Urban T.: Heterocyclische Derivate von Hydraziden der Nicotin und Isonicotinsäure. *Bull. Acad. Pol. Sci. Chim.* **13**, 393, 1965.
6. Biliński S., Bielak L.: Kondensacja 4-R-tiosemikarbazydu kwasu pikolinowego z α -chlorowcoketonami. I. Reakcja z chloroacetonem. *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D* **30**, 101, 1975.
7. Biliński S., Bielak L.: Kondensacja 4-R-tiosemikarbazydu kwasu nikotynowego z α -chlorowcoketonami. I. Reakcja z chloroacetonem. *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D* **38**, 161, 1973.
8. Biliński S.: Kondensacja 4-R-tiosemikarbazydu kwasu izonikotynowego z α -chlorowcoketonami. I. Reakcja z chloroacetonem. *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D* **13**, 183, 1968.
9. Fox H., Gibas J. T.: Synthesis Tuberculostates Alkilidene Derivatives of Isonicotinoyl Hydrazine. *J. Org. Chem.* **18**, 994, 1953.
10. Masao Shimizu, Fakeo Naito: Synthesis of Compounds Related to Isonicotinic Acid Hydrazide and Their Bacteriostatic Activity. *J. Pharm. Soc. Japan* **72**, 1639, 1952; *C. A.* **47**, 8077 h.
11. Misiuna D., Bielak L., Biliński S.: Równowaga kwasowo-zasadowa pochodnych hydrazonu 4-metylo-3-R-tiazol-2-onu. V. Stałe jonizacji 4-metylo-3-R-tiazol-2-ilideno- oraz β -metylo- β -(4-metylo-tiazol-2-ilo)-hydrazydów kwasu octowego i benzoowego. *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D* **29**, 217, 1983.

РЕЗЮМЕ

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

III	$pK_1 < 1$;	$pK_2 = 3,54 \pm 0,03$;	$pK_3 = 10,68 \pm 0,02$;
III-H	$pK_1 < 1$;	$pK_2 = 3,93 \pm 0,03$;	$pK_3 = 9,89 \pm 0,02$;
III-a	$pK_1 < 1$;	$pK_2 = 4,21 \pm 0,02$;	$pK_3 = 12,18 \pm 0,03$;
III-b	$pK_1 < 1$;	$pK_2 = 3,91 \pm 0,04$;	$pK_3 = 11,78 \pm 0,03$;
IV	pK_1, pK_2 две константы в пределе 2-4;		$pK_3 = 9,86 \pm 0,01$;
IV-H	$pK_1 = 2,98 \pm 0,06$;	$pK_2 = \text{ca } 4$;	$pK_3 = 9,06 \pm 0,01$;
IV-a	$pK_1 = \text{ca } 3$;	$pK_2 = 4,06 \pm 0,02$;	$pK_3 = 10,88 \pm 0,01$;
IV-b	$pK_1 = 2,40 \pm 0,03$;	$pK_2 = 3,87 \pm 0,02$;	$pK_3 = 10,76 \pm 0,03$;
V	pK_1, pK_2 две константы в пределе 3-4;		$pK_3 = 9,38 \pm 0,02$;
V-H	pK_1, pK_2 две константы в пределе 3-4;		$pK_3 = 8,65 \pm 0,01$;
V-a	$pK_1 = 2,62 \pm 0,03$;	$pK_2 = 3,94 \pm 0,03$;	$pK_3 = 10,45 \pm 0,02$;
V-b	$pK_1 = 2,58 \pm 0,02$;	$pK_2 = 3,87 \pm 0,03$;	$pK_3 = 10,21 \pm 0,03$;

Сравнение спектров поглощения соединений: III-H; IV-H; V-H; соединений III-a, b; IV-a, b; V-a, b (структура гидразона 4-метил-3-R-тиазол-2-она) и соединений III, IV, V (структура 2-(N₁-метилгидразин)-4-метилтиазола) показывает, что у нейтральных молекул III-H, IV-H и V-H строение 2-гидразин-4-метилтиазола, а у моноанионов преобладает форма гидразона 4-метил-3-R-тиазол-2-она.

SUMMARY

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

III	$pK_1 < 1$;	$pK_2 = 3,54 \pm 0,03$;	$pK_3 = 10,68 \pm 0,02$;
III-H	$pK_1 < 1$;	$pK_2 = 3,93 \pm 0,03$;	$pK_3 = 9,89 \pm 0,02$;
III-a	$pK_1 < 1$;	$pK_2 = 4,21 \pm 0,02$;	$pK_3 = 12,18 \pm 0,03$;
III-b	$pK_1 < 1$;	$pK_2 = 3,91 \pm 0,04$;	$pK_3 = 11,78 \pm 0,03$;
IV	pK_1, pK_2 two ionization constants in the range of 2-4;		$pK_3 = 9,86 \pm 0,01$;
IV-H	$pK_1 = 2,98 \pm 0,06$;	$pK_2 = \text{ca } 4$;	$pK_3 = 9,06 \pm 0,01$;
IV-a	$pK_1 = \text{ca } 3$;	$pK_2 = 4,06 \pm 0,02$;	$pK_3 = 10,88 \pm 0,01$;
IV-b	$pK_1 = 2,40 \pm 0,03$;	$pK_2 = 3,87 \pm 0,02$;	$pK_3 = 10,76 \pm 0,03$;
V	pK_1, pK_2 two ionization constants in the range of 3-4;		$pK_3 = 9,38 \pm 0,02$;
V-H	pK_1, pK_2 two ionization constants in the range of 3-4;		$pK_3 = 8,65 \pm 0,01$;
V-a	$pK_1 = 2,62 \pm 0,03$;	$pK_2 = 3,94 \pm 0,03$;	$pK_3 = 10,45 \pm 0,02$;
V-b	$pK_1 = 2,58 \pm 0,02$;	$pK_2 = 3,87 \pm 0,03$;	$pK_3 = 10,21 \pm 0,03$;

From the comparison of absorption spectra in UV of the III-H, IV-H and V-H derivatives with the spectra of III, IV, V 2-(N₁-methylhydrazine)-4-methylthiazole form and III-a, b, IV-a, b, V-a, b 4-methyl-3-R-thiazol-2-one hydrazone form compounds, it results that the neutral molecules III-H, IV-H, V-H have thiazole form, while III-H, IV-H, V-H monoanions thiazoline form prevails.

