

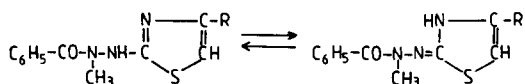
Katedra i Zakład Chemii Ogólnej. Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: prof. dr hab. Stanisław Biliński

Lidia BIELAK, Małgorzata KIEŁCZYKOWSKA,
Stanisław BILIŃSKI

**Równowaga kwasowo-zasadowa pochodnych hydrazonu 4-R-3-R₁-tiazol-2-onu.
I. Stałe jonizacji α-metylo-β-(4-R-tiazol-2-ilo)- oraz α-metylo-β-(4-R-3-R₁-tiazol-
-2-ilideno)-hydrazydów kwasu benzoowego**

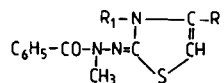
The Acid-Base Equilibrium of 4-R-3-R₁-Thiazol-2-one Hydrazone Derivatives. I. Ionization Constants of α-Methyl-β-(4-R-Thiazol-2-yl)- and α-Methyl-β-(4-R-3-R₁-Thiazol-2-ylidene)-Hydrazides of Benzoic Acid

W toku dalszych badań nad równowagą kwasowo-zasadową i tautomerią układu 2-hydrazyno-4-R-tiazol ⇌ hydrazon 4-R-tiazol-2-onu [1, 2, 6, 7] przedmiotem naszego zainteresowania była seria benzoilowych pochodnych metylohydrazonu 4-metylo- i 4-fenilo-3-R₁-tiazol-2-onu. Są to związki I-H i II-H:



I-H R=CH₃; II-H R=C₆H₅;

oraz związki I-Me, I-Ph, II-Me i II-Ph o zablockowanej strukturze tiazolinowej:



I-Me R₁=CH₃, R=CH₃; I-Ph R₁=C₆H₅, R=CH₃; II-Me R₁=CH₃, R=C₆H₅;
II-Ph R₁=C₆H₅, R=C₆H₅.

Głównym celem badań było wyznaczenie stałych dysocjacji wyżej wymienionych połączeń metodą spektrofotometryczną. Zastosowanie innych metod badania równowagi kwasowo-zasadowej okazało się niemożliwe ze względu na minimalną rozpuszczalność większości omawianych pochodnych w roztworach o małej zawartości metanolu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

SYNTEZA ODCZYNNIKÓW

1. α -Metylo- β -(4-metylotiazol-2-ilo)-hydrazyd kwasu benzoesowego (I-H)

1.1. 1-Metylotiosemikarbazyd kwasu benzoesowego. Do roztworu 6 g (0,04 m) 1-benzoilo-1-metylohydrazyny [5] w 30 cm³ wody dodano 3,5 cm³ stężonego HCl oraz 3,2 g (0,04 m) tiocyjanianu sodu. Całość ogrzewano 2 h do wrzenia, oziębiono, wydzielony osad odsączono, przemyto wodą. Wydajność 5,1 g (63%). Po krystalizacji z propanolu bezbarwne kostki o t.t. 213—215°C.

Analiza:

Dla wzoru: C₉H₁₁N₃OS obliczono: 51,65% C; 5,29% H; 20,08% N;
otrzymano: 51,78% C; 5,21% H; 20,03% N.

1.2. Mieszaninę 1,05 g (0,005 m) 1-metylotiosemikarbazydu kwasu benzoesowego, 1,05 g octanu sodowego i 0,53 g (0,0055 m) chloroacetonu w 30 cm³ metanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 5 h. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość rozpuszczono w metanolu, zadano nadmiarem wody. Wydzielony osad odsączono i krystalizowano z 50% wodnego roztworu metanolu. Bezbarwne słupki o t.t. 146—148°C. Wydajność 0,87 g (70%).

Analiza:

Dla wzoru: C₁₂H₁₃N₃OS obliczono: 58,27% C; 5,29% H; 16,99% N;
otrzymano: 57,98% C; 5,13% H; 17,34% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1667 cm⁻¹.

1.3. 1-Metylo-2-(4-metylotiazol-2-ilo)-hydrazyna (pikrynian). Roztwór 2,47 g (0,01 m) związku I-H w 50 cm³ 15% HCl pozostawiono w temperaturze pokojowej. Po 10 dobach wydzielony osad odsączono. Przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość rozpuszczono w małej ilości wody i zobojętniono stałym węglanem sodowym. Otrzymany roztwór rozcieńczono równą objętością metanolu, dodano 1,4 g kwasu pikrynowego i ogrzewano 1 h do wrzenia. Produkt odsączono na gorąco i krystalizowano z mieszaniny: 2-metoksyetanol—metanol (1:1). Żółte słupki o t.t. 163—165°C. Wydajność 1,8 g (48%).

Analiza:

Dla wzoru: C₁₁H₁₂N₆O₇S obliczono: 35,48% C; 3,22% H; 22,58% N;
otrzymano: 35,73% C; 3,25% H; 21,89% N.

1.4. Roztwór 1 g (0,01 m) 1-metylotiosemikarbazydu [4] i 1,1 g (0,012 m) chloroacetonu w 20 cm³ metanolu ogrzewano 0,5 h do wrzenia. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszczono w metanolu, dodano 2 g kwasu pikrynowego i ogrzewano w ciągu 0,5 h. Po oziębieniu osad odsączono i krystalizowano z mieszaniny: 2-metoksyetanol—metanol (1:1). Żółte słupki o t.t. 163—165°C. Wydajność 1,25 g (33%). Mieszanina ze związkiem otrzymanym w pkt 1.3. topi się bez depresji.

2. α -Metylo- β -(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazyd kwasu benzoowego (II-H)

2.1. Mieszaninę 1,05 g (0,05 m) 1-metylotiosemikarbazydu kwasu benzoowego, 1,05 g bezwodnego octanu sodu oraz 1 g (0,005 m) ω -bromoacetofenonu w 25 cm³ metanolu ogrzewano do wrzenia w czasie 1 h. Powstały roztwór oziębiono, rozcieńczono wodą, wydzielony osad odsączono i krystalizowano z mieszaniny: etanol—woda (9:1). Bezbarwne słupki o t.t. 143—145°C. Wydajność 1,45 g (94%).

Analiza:

Dla wzoru: C₁₇H₁₅N₃OS obliczono: 65,99% C; 4,88% H; 13,57% N;
otrzymano: 65,76% C; 4,56% H; 13,67% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1642 cm⁻¹.

2.2. 1-Metylo-2-(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazyna.

2.2.1. 1,05 g (0,01 m) 1-metylotiosemikarbazydu [4] i 1,99 g (0,01 m) ω -bromoacetofenonu w 15 cm³ absolutnego etanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 0,5 h. Następnie oziębiono, wydzielony osad (bromowodorek) odsączono, rozpuszczono w ciepłym 50% metanolu i zobojętniono nasyconym wodnym roztworem octanu sodu. Po krystalizacji z 50% etanolu bezbarwne blaszki o t.t. 103—105°C. Wydajność 1 g (56%).

Analiza:

Dla wzoru: C₁₀H₁₁N₃S obliczono: 58,51% C; 5,40% H; 20,47% N;
otrzymano: 58,87% C; 5,62% H; 19,96% N.

2.2.2. 1 g (0,0032 m) związku II-H w 10 cm³ metanolu z 4 cm³ stężonego HCl ogrzewano do wrzenia w ciągu 2,5 h. Roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość rozpuszczono w 50% metanolu, zobojętniono amoniakiem. Osad krystalizowano z mieszaniny: etanol—woda (1:1). Blaszki o t.t. 103—105°C. Wydajność 0,53 g (80%). Mieszanina ze związkiem otrzymanym w pkt 2.2.1. topi się bez depresji.

2.3. Do roztworu 1 g (0,0035 m) bromowodorku 1-metylo-2-(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazyny w 20 cm³ suchej pirydyny dodano 0,4 cm³ (0,0035 m) chlorku benzoilu i ogrzewano w temp. 80°C w ciągu 3 h. Następnie odparowano pirydynę pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość zadano wodą, skrzepnięty olej przekrystalizowano z 80% propanolu. Wydajność 0,3 g (28%). Bezbarwne słupki o t.t. 143—145°C. Mieszanina ze związkiem otrzymanym w pkt 2.1. topi się bez depresji.

3. α -Metylo- β -(3,4-dimetylotiazol-2-ilideno)-hydrazyd kwasu benzoowego (I-Me)

Mieszaninę 1,4 g (0,06 m) 1,4-dimetylotiosemikarbazydu kwasu benzoowego [8], 1,2 g (0,012 m) chloroacetonu w 15 cm³ metanolu ogrzewano 5 h do

wrzenia. Następnie odparowano do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w wodzie, zobojętniono amoniakiem i krystalizowano z mieszaniny: woda—propanol (4:1), a następnie z mieszaniny: heksan—czterochlorek węgla (2:1). Bezbarwne słupki o t.t. 117—119°C. Wydajność 1,35 g (80%).

Analiza:

Dla wzoru: $C_{13}H_{15}N_3OS$ obliczono: 59,77% C; 5,75% H; 16,09% N;
otrzymano: 59,75% C; 5,48% H; 15,91% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1640 cm^{-1} .

4. α -Metylo- β -(4-fenyl-3-metylotiazol-2-ilideno)-hydrazyd kwasu benzoowego (II-Me)

4.1. Mieszaninę 2,07 g (0,01 m) 1,4-dimetylotiosemikarbazydu kwasu benzoowego [8] oraz 1,99 g (0,01 m) ω -bromoacetofenonu w 15 cm^3 metanolu ogrzewano w ciągu 4 h, następnie oziębiono i zobojętniono wodnym nasyconym roztworem octanu sodu. Powstały olej rozpuszczono w benzenie, następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość zadano heksanem, odsączono i krystalizowano z mieszaniny: heksan—benzen (3:1). Bezbarwne kostki o t.t. 96—98°C. Wydajność 2,3 g (80%).

Analiza:

Dla wzoru: $C_{18}H_{17}N_3OS$ obliczono: 66,84% C; 5,30% H; 12,99% N;
otrzymano: 66,61% C; 5,44% H; 13,25% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1706 cm^{-1} .

4.2. Bromowoderek metylohydrazonu 4-fenyl-3-metylotiazol-2-onu. Roztwór 1,2 g (0,01 m) 1,4-dimetylotiosemikarbazydu [4] i 1,99 g (0,01 m) ω -bromoacetofenonu w 20 cm^3 metanolu ogrzewano 4 h do wrzenia. Roztwór oziębiono, zadano nadmiarem eteru dietylowego. Osad bromowodorku odsączono, przekrystalizowano z izopropanolu. Bezbarwne blaszki o t.t. 208—210°C. Wydajność 1,8 g (60%).

Analiza:

Dla wzoru: $C_{11}H_{14}N_3SBr$ obliczono: 44,00% C; 4,66% H;
otrzymano: 44,34% C; 4,80% H.

4.3. 0,72 g (0,0024 m) bromowodorku (otrzymanego w pkt 4.2.) w 15 cm^3 pirydyny, 0,8 cm^3 trietyloaminy i 0,4 cm^3 (0,0034 m) chlorku benzoilu ogrzewano w temp. 80—90°C w ciągu 3 h. Po zakończeniu reakcji pirydynę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość zadano wodą. Wyzdzielony olej rozpuszczono w benzenie, rozpuszczalnik ponownie odparowano, a następnie zadano mieszaniną: heksan—benzen (9:1). Produkt krystalizowano z mieszaniny: heksan—benzen (2:1). Wydajność 0,4 g (50%). Temp. 96—98°C. Mieszanina ze związkiem otrzymanym w pkt 4.1. topi się bez depresji.

5. α -Metylo- β -(3-fenyl-4-metylotiazol-2-ilideno)-hydrazyd
kwasu benzoowego (I-Ph)

Mieszaninę 2 g (0,007 m) 1-metylo-4-fenyltiosemikarbazydu kwasu benzoowego [3] i 0,65 g (0,007 m) chloroacetonu w 15 cm³ absolutnego etanolu ogrzewano 1 h do wrzenia. Następnie dodano ponownie 0,65 g (0,007 m) chloroacetonu i ogrzewano 3 h (łączny czas ogrzewania 4 h). Po odparowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałość rozpuszczono w metanolu i zobojętniono wodnym nasyconym roztworem octanu sodu. Wytrącony osad odsączono i krystalizowano z mieszaniny: woda—izopropanol (3:2). Bezbarwne blaszki o t.t. 121—123°C. Wydajność 1,2 g (50%).

Analiza:

Dla wzoru: C₁₈H₁₇N₃OS obliczono: 66,84% C; 5,29% H; 12,99% N;
otrzymano: 66,70% C; 5,07% H; 13,47% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1670 cm⁻¹.

6. α -Metylo- β -(3,4-difenylotiazol-2-ilideno)-hydrazyd kwasu
benzoowego (II-Ph)

6.1. 1 g (0,0035 m) 1-metylo-4-fenyltiosemikarbazydu kwasu benzoowego [3] i 0,7 g (0,0035 m) ω -bromoacetofenonu w 10 cm³ absolutnego etanolu ogrzewano do wrzenia w czasie 4 h. Roztwór oziębiono, przesączono, przesącz zobojętniono wodnym nasyconym roztworem octanu sodu. Produkt krystalizowano z izopropanolu. Bezbarwne kostki o t.t. 176—178°C. Wydajność 0,3 g (22%).

Analiza:

Dla wzoru: C₂₃H₁₉N₃OS obliczono: 71,66% C; 4,98% H; 10,90% N;
otrzymano: 71,72% C; 4,75% H; 11,04% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1621 cm⁻¹.

6.2. Metylohydrazon 3,4-difenylotiazol-2-onu.

6.2.1. 2,7 g (0,01 m) 3,4-difenylotiazol-2-tionu stopiono z 1,26 g (0,01 m) siarczanu dimetylu. Klarowny stop rozpuszczono w 15 cm³ etanolu, dodano 2,2 cm³ trietyloaminy i 1 g (0,022 m) metylohydrazyny. Całość ogrzewano do wrzenia w ciągu 3 h. Mieszaninę oziębiono, wydzielony osad odsączono, przemyto dokładnie wodą. Po krystalizacji z etanolu żółte igły o t.t. 130—132°C. Wydajność 1,7 g (60%).

Analiza:

Dla wzoru: C₁₆H₁₅N₃S obliczono: 68,29% C; 5,37% H; 14,93% N;
otrzymano: 68,26% C; 5,28% H; 14,65% N.

6.2.2. 0,62 g związku II-Ph w 10 cm³ metanolu nasyconego gazowym HCl ogrzewano w ciągu 5 h. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszczono w wodzie, zobojętniono węglanem sodu, wytrącony osad odsączono i przemyto wodą. Po krystalizacji

z mieszaniny: izopropanol—woda (3:1) żółte słupki o t.t. 130—132°C. Wydajność 0,3 g (40%). Mieszanina ze związkim otrzymanym w pkt 6.2.1. topi się bez depresji.

6.3. Do roztworu 0,7 g (0,0025 m) metylohydrazonu 3,4-difenylootiazol-2-onu w 15 cm³ suchej pirydyny dodano 0,8 cm³ trietyloaminy oraz 0,35 g (0,0025 m) chlorku benzoilu. Całość ogrzewano w temp. 80—90°C w ciągu 3 h. Pirydynę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, suchą pozostałość zadano wodą, wydzielony osad odsączono. Po krystalizacji z izopropanolu bezbarwne kostki o t.t. 176—178°C. Wydajność 0,8 g (80%). Mieszanina ze związkim otrzymanym w pkt 6.1. topi się bez depresji.

ROZTWORY BADANYCH ZWIĄZKÓW, APARATURA

Roztwory podstawowe związków o stężeniach: $2,5 \cdot 10^{-3}$ m (II-Ph), $2 \cdot 10^{-3}$ m (I-Me, I-Ph, II-Me), $1,5 \cdot 10^{-3}$ m (II-H seria kwaśna), $1,25 \cdot 10^{-3}$ m (I-H seria kwaśna), 10^{-3} m (I-H, II-H serie alkaliczne) przygotowano przez rozpuszczenie odważki związku w metanolu. Roztwory robocze o stężeniach: $4 \cdot 10^{-4}$ m (II-Me), $3 \cdot 10^{-4}$ m (II-H seria kwaśna), $1,25 \cdot 10^{-4}$ m (I-H seria kwaśna), $2 \cdot 10^{-4}$ m (II-H seria alkaliczna), 10^{-4} m (I-H seria alkaliczna, II-Ph, I-Me, I-Ph) przyrządzono przez rozcieńczenie roztworów podstawowych wodą, metanolem lub mieszaniną wody i metanolu w odpowiednim stosunku. Absorbancję mierzono spektrofotometrem VSU-2P. Do pomiarów *pH* stosowano pehametr firmy Radelkis typ OP 208/1.

ANALIZA SPEKTRALNA

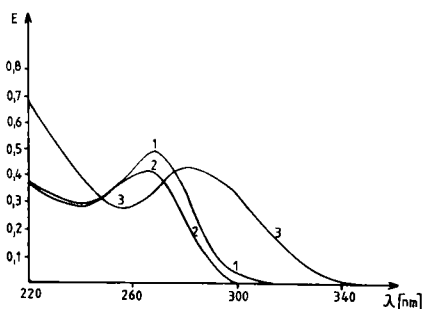
Przygotowano serię roztworów o stałym stężeniu związków odpowiednio: $4 \cdot 10^{-5}$ m (II-Me), $3 \cdot 10^{-5}$ m (II-H seria kwaśna), $2 \cdot 10^{-5}$ m (II-H seria alkaliczna), $1,25 \cdot 10^{-5}$ m (I-H seria kwaśna), 10^{-5} m (I-H seria alkaliczna, I-Me, I-Ph) w 2% metanolu i 10^{-5} m dla pochodnej II-Ph w 10% metanolu. Wartości *pH* zmieniały się od 0 do 14. Absorbancję sporządzonych roztworów mierzono w całym zakresie widma od 220 lub 230 nm (w przypadku trudności z zerowaniem spektrofotometru). Dla związków II-H i II-Me stosowano kiuwety o grubości warstwy $l = 1$ cm, dla pozostałych $l = 5$ cm. Analityczne długości fali dla kolejnych równowag oraz obliczone wartości *pK* zestawiono w tab. 1. Widma monokationów, cząstek obojętnych i monoanionów badanych związków przedstawiono na ryc. 1—6.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wartości *pK*₁ (środowisko kwaśne) związane są prawdopodobnie z odprotonowaniem pierścienia tiazolu. Wartości *pK*₂ (środowisko alkaliczne) wiążą się przypuszczalnie z odszczepieniem atomu wodoru związanego z atomem azotu

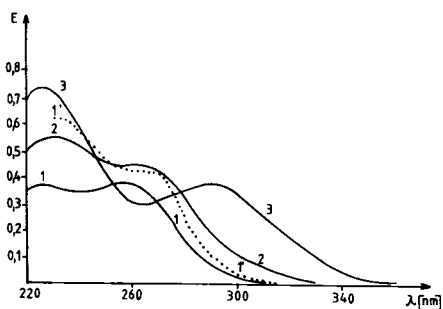
Tabela 1

Związek	Typ reakcji	λ_{anal}	pK
I-H	$LH_2^+ \rightleftharpoons LH + H^+$	274	$3,31 \pm 0,05$
	$LH \rightleftharpoons L^- + H^+$	290	$12,16 \pm 0,05$
I-Me	$LH^+ \rightleftharpoons L + H^+$	232	$3,70 \pm 0,06$
I-Ph	$LH^+ \rightleftharpoons L + H^+$	234	$3,72 \pm 0,06$
II-H	$LH_2^+ \rightleftharpoons LH + H^+$	264	$2,16 \pm 0,05$
	$LH \rightleftharpoons L^- + H^+$	252	$11,48 \pm 0,04$
II-Me	$LH^+ \rightleftharpoons L + H^+$	292	$3,23 \pm 0,04$
II-Ph	$LH^+ \rightleftharpoons L + H^+$	300	$3,01 \pm 0,05$



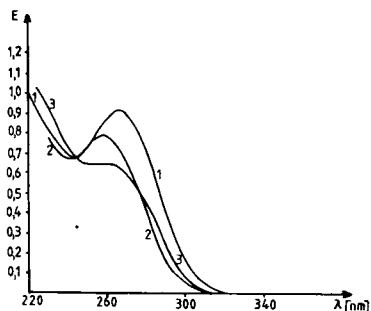
Ryc. 1. Widma absorpcji monokationów związków: I-H (1), I-Me (2), I-Ph (3)

The absorption spectra of the monocations of compounds: I-H (1), I-Me (2), I-Ph (3)



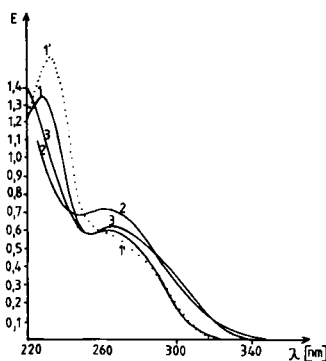
Ryc. 2. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: I-H (1), I-Me (2), I-Ph (3), II^A (1')

The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: I-H (1), I-Me (2), I-Ph (3), II^A (1')



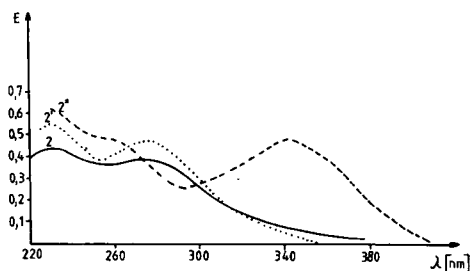
Ryc. 3. Widma absorpcji monokationów związków: II-H (1), II-Me (2), II-Ph (3)

The absorption spectra of the monocations of compounds: II-H (1), II-Me (2), II-Ph (3)



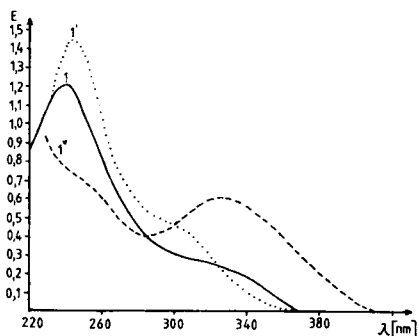
Ryc. 4. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: II-H (1), II-Me (2), II-Ph (3), II^C (1')

The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: II-H (1), II-Me (2), II-Ph (3), II^C (1')



Ryc. 5. Widma absorpcji monoanionów związków: I-H (2), II^A (2'), II-CH₃ (2'')

The absorption spectra of the monoanions of compounds: I-H (2), II^A (2'), II-CH₃ (2'')

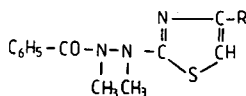


Ryc. 6. Widma absorpcji monoanionów związków: II-H (1), II^C (1'), II-a (1'')

The absorption spectra of the monoanions of compounds: II-H (1), II^C (1'), II-a (1'')

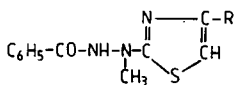
w położeniu β składowej hydrazynowej (związek II-H) lub z atomem azotu N-3 pierścienia tiazolowego (związek I-H).

Dokładne wyznaczenie struktury tautomerycznej monokationów, cząstek obojętnych i monoanionów związków I-H i II-H było niemożliwe ze względu na brak widm odpowiednich połączeń o zablockowanej budowie tiazolowej:

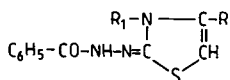


R = CH₃ i R = C₆H₅.

Na podstawie porównania widm absorpcji i wartości pK omawianych związków z uzyskanymi wcześniej wynikami [6, 7] dla odpowiednich pochodnych kwasu benzoesowego o budowie tiazolowej:



II^A R = CH₃ [6] II^C R = C₆H₅ [7]
i tiazolinowej:

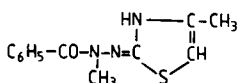


II-CH₃ R₁ = CH₃, R = CH₃ [6]; II-a R₁ = CH₃, R = C₆H₅ [7];

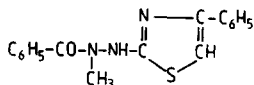
II-C₆H₅ R₁ = C₆H₅, R = CH₃ [6]; II-b R₁ = C₆H₅, R = C₆H₅ [7];

można jedynie przypuszczać, że:

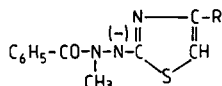
a) w przypadku cząstki obojętnej I-H przeważa forma tiazolinowa:



b) w przypadku cząstki obojętnej II-H — forma tiazolowa:



c) monoaniony I-H i II-H występują w roztworze głównie w formie tiazolowej:



I-H R = CH₃; II-H R = C₆H₅.

Analityczne długości fali i wartości *pK* dla połączeń II^A, II^C, II-CH₃, II-C₆H₅, II-a i II-b zestawiono w tab. 2.

Tabela 2

Związek	Typ reakcji	λ_{anal}	<i>pK</i>
II-CH ₃	LH ₂ ⁺ ⇌ LH + H ⁺	294	4,40 ± 0,04
	LH ⇌ L ⁻ + H ⁺	338	11,98 ± 0,02
II-C ₆ H ₅	LH ₂ ⁺ ⇌ LH + H ⁺	300	4,26 ± 0,03
	LH ⇌ L ⁻ + H ⁺	340	11,76 ± 0,02
II ^A	LH ₂ ⁺ ⇌ LH + H ⁺	266	3,68 ± 0,03
	LH ⇌ L ⁻ + H ⁺	276	10,83 ± 0,02
II-a	LH ₂ ⁺ ⇌ LH + H ⁺	295	4,02 ± 0,05
	LH ⇌ L ⁻ + H ⁺	328	12,16 ± 0,03
II-b	LH ₂ ⁺ ⇌ LH + H ⁺	294	~ 3,5
	LH ⇌ L ⁻ + H ⁺	328	~ 11,7
II ^C	LH ₂ ⁺ ⇌ LH + H ⁺	266	2,00 ± 0,05
	LH ⇌ L ⁻ + H ⁺	252	10,80 ± 0,04

PIŚMIENICTWO

- Bielak L., Misiuna D., Biliński S.: Równowaga kwasowo-zasadowa pochodnych hydrazonu 4-metylo-3-R-tiazol-2-onu. VI. Stałe jonizacji 4-metylo-3-R-tiazol-2-ilideno- oraz β-metylo-β-(4-metylo-tiazol-2-ilo)-hydrazydów kwasu pikolinowego, nikotynowego i izonikotynowego. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D **42**, 5, 1987.
- Bielak L. i wsp.: Tautomeria układu 2-hydrazyno-4-fenylotiazol ⇌ hydrazon 4-fenylotiazol-2-onu. Pochodne acylowe. II. (4-Fenyl-3-R-tiazol-2-ilideno)- oraz β-metylo-β-(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazidy kwasu pikolinowego, nikotynowego, izonikotynowego. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D **44**, 41, 1989.

3. Hinman R. L., Fulton D.: The Reactions of Methylhydrazine and Unsym-Dimethylhydrazine with Esters and Anhydrides of Carboxylic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1896, 1958.
4. Jensen K. A. i wsp.: Studies of Thioacids and Their Derivatives. IX. Thiosemicarbazides. *Acta Chem. Scand.* **22** (1), 1, 1968.
5. Michaelis A., Hadanck E.: Über die Konstitution der Säurederivate des Methylhydrazins. *Ber.* **41**, 3285, 1908.
6. 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 benzoesowego. *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D* **38**, 217, 1983.
7. Misiuna D. i wsp.: Tautomeria układu 2-hydrazyno-4-fenylo-tiazol \rightleftharpoons hydrazon 4-fenylo-tiazol-2-onu. Pochodne acylowe. I. 4-Fenylo-3-R-tiazol-2-ilideno- oraz β -metylo- β -(4-fenylo-tiazol-2-ilo)-hydrazydy kwasu octowego i benzoesowego. *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D* **42**, 167, 1987.
8. Potts K. T., Roy S. K., Jones D. P.: *Meso-Ionic Compounds. II. Derivatives of the s-Triazole Series.* *J. Org. Chem.* **32** (7), 2245, 1967.

Otrzymano 1991.12.27

SUMMARY

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

I-H	$pK_1 = 3.31 \pm 0.05;$	$pK_2 = 12.16 \pm 0.05;$
I-Me	$pK_1 = 3.70 \pm 0.06;$	
I-Ph	$pK_1 = 3.72 \pm 0.06;$	
II-H	$pK_1 = 2.16 \pm 0.05;$	$pK_2 = 11.48 \pm 0.04;$
II-Me	$pK_1 = 3.23 \pm 0.04;$	
II-Ph	$pK_1 = 3.01 \pm 0.05.$	

The comparison of absorption spectra in UV and pK values of the compounds being described in this work and of the derivatives having a thiazole or thiazoline structure which were studied previously let us suggest that in the II-H neutral molecule and the I-H and II-H monoanions the thiazole form prevails while in the case of the I-H neutral molecule the thiazoline form is more probable.