



Stałe dysocjacji wyznaczono spektrofotometrycznie. Ze względu na minimalną rozpuszczalność badanych związków w roztworach wodnych o małej zawartości metanolu zastosowanie innych metod okazało się niemożliwe.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### SYNTEZA ODCZYNNIKÓW

#### 1. 1-metylotiosemikarbazyd kwasu octowego.

Mieszaninę 2,04g (0,02 mola) 1-acetylo-1-metylohydrazyny, 1,5cm<sup>3</sup> stężonego HCl i 1,52g (0,02 mola) tiocyjanianu sodu w 15 cm<sup>3</sup> metanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 3h i przesączono na gorąco. Przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, suchą pozostałość rozpuszczono w gorącej wodzie i zobojętniono nasyconym roztworem węglanu sodu. Po krystalizacji z wody, a następnie z metanolu bezbarwne kostki o t.t. 225°C (rozkład). Wydajność 0,7g (20%).

Analiza

Dla wzoru C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>OS obliczono: 32,63% C, 6,16% H, 28,54% N  
otrzymano: 32,68% C, 5,72% H, 28,70% N

#### 2. α-Metylo-β-(4-metylotiazol-2-ilo)-hidrazyd kwasu octowego (III-H)

2.1. 0,73g (0,005 mola) 1-metylotiosemikarbazyd kwasu octowego (pkt. 1), 0,73g bezwodnego octanu sodu i 0,46g (0,005 mola) chloroacetonu w 10cm<sup>3</sup> metanolu ogrzewano 3h do wrzenia. Następnie odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, zadano wodą, osad odsączono i krystalizowano z benzenu. Bezbarwne kostki o t.t. 146–148°C.

Wydajność 0,52g (57%).

Analiza

Dla wzoru C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>OS obliczono: 45,38% C, 5,94% H, 22,68% N  
otrzymano: 45,32% C, 6,39% H, 22,95% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1690cm<sup>-1</sup>.

2.2. Zawiesinę 0,42g (0,003 mola) surowej 1-metylo-2-(4-metylotiazol-2-ilo)-hidrazyny<sup>(1)</sup> w 10cm<sup>3</sup> suchego benzenu zadano 0,22cm<sup>3</sup> (0,003 mola) chlorku acetylu, pozostawiono na 15 min. i przesączono. Osad rozpuszczono w wodzie, zobojętniono wodnym roztworem węglanu sodu. Po krystalizacji z mieszaniny: benzen – heksan (1:1) bezbarwne kostki o t.t. 146–148°C. Mieszanina ze związkiem otrzymanym w pkt. 2.1. topi się bez depresji.

#### 3. α-Metylo-β-(4-fenylotiazol-2-ilo)-hidrazyd kwasu octowego (IV-H)

3.1. 0,74g (0,005 mola) 1-metylotiosemikarbazyd kwasu octowego (pkt. 1), 0,74g bezwodnego octanu sodu i 0,99g (0,005 mola) omega-bromoacetofenonu w 15cm<sup>3</sup> etanolu ogrzewano w ciągu 3h do wrzenia. Po odparowaniu roztworu pod zmniejszonym ciśnieniem zadano wodą. Pozostały osad odsączono, krystalizowano z 60% etanolu. Bezbarwne kostki o t.t. 161–163°C. Wydajność 0,82g (66%).

Analiza

Dla wzoru C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>OS obliczono: 58,27% C, 5,29% H, 16,99% N  
otrzymano: 58,46% C, 5,53% H, 17,09% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1688cm<sup>-1</sup>.

3.2. 0,5g (0,0024 mola) 1-metylo-2-(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazyny<sup>(1)</sup> zadano 0,6 cm<sup>3</sup> (0,0085 mola) chlorku acetylu i pozostawiono na 1h w temperaturze pokojowej. Następnie ostrożnie rozcieńczono wodą, zobojętniono wodnym roztworem węgłanu sodu, wytrącony osad odsączono, przemyto wodą i krystalizowano z 60% etanolu. Bezbarwne kostki o t.t. 161–163°C. Wydajność 0,5g (80%). Mieszanina ze związkami otrzymanym w pkt. 3.1. topi się bez depresji.

4.  $\alpha$ -Metylo- $\beta$ -(3,4-dimetylotiazol-2-ilideno)-hydrazid kwasu octowego (III-Me)

4.1. 1,61g (0,01 mola) 1,4-dimetylotiosemikarbazydu kwasu octowego<sup>(2)</sup>, 1,6 cm<sup>3</sup> (0,024 mola) chloroacetonu w 20 cm<sup>3</sup> metanolu ogrzewano 4,5h do wrzenia, odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem do sucha, rozpuszczono w wodzie, zobojętniono stężonym amoniakiem i ponownie odparowano. Suchą pozostałość ekstrahowano na zimno benzenem (3 razy po 5 cm<sup>3</sup>), roztwór benzenowy zadano nadmiarem heksanu. Wytrącony produkt krystalizowano z mieszaniny: benzen : heksan (1:1). Bezbarwne płytki o t.t. 133–135°C. Wydajność 1,25g (60%).

Analiza

Dla wzoru C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>OS obliczono: 48,21% C, 6,57% H, 21,08% N

otrzymano: 47,98% C, 6,39% H, 20,87% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1649cm<sup>-1</sup>.

4.2. Chlorowodorek metylohydrazonu 3,4-dimetylotiazol-2-onu.

Mieszaninę 1,19g (0,01 mola) 1,4-dimetylotiosemikarbazydu<sup>(2)</sup> i 1,6cm<sup>3</sup> (0,02 mola) chloroacetonu w 15cm<sup>3</sup> metanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 3h. Następnie odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość zadano 10cm<sup>3</sup> acetonu i przesączono. Po krystalizacji z 2-propanolu bezbarwne blaszki o t.t. 200–202°C. Wydajność 0,65g (40%).

Analiza

Dla wzoru C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>SCl obliczono: 37,17% C, 6,24% H

otrzymano: 36,96% C, 6,03% H.

4.3. 0,5g (0,005 mola) chlorowodoru (pkt. 4.2.) w 2cm<sup>3</sup> (0,028 mola) chlorku acetylu ogrzewano przez 15 min. do wrzenia, oziębiono, rozcieńczono wodą i zobojętniono stężonym amoniakiem. Następnie całość odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość ekstrahowano na zimno benzenem (2 razy po 5cm<sup>3</sup>). Dalej postępowano jak w pkt. 4.1. Bezbarwne płytki o t.t. 133–135°C. Wydajność 0,1g (20%). Mieszanina ze związkami otrzymanym w pkt. 4.1. topi się bez depresji.

5.  $\alpha$ -Metylo- $\beta$ -(4-fenyl-3-metylotiazol-2-ilideno)-hydrazid kwasu octowego (IV-Me)

5.1. 1,61g (0,01 mola) 1,4-dimetylotiosemikarbazydu kwasu octowego<sup>(2)</sup> i 1,99g (0,01 mola) omega-bromoacetofenu w 20cm<sup>3</sup> metanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 3,5h, oziębiono, wytrącony osad (bromowodorek) odsączono, rozpuszczono w wodzie i zobojętniono wodnym roztworem węgłanu sodu. Po krystalizacji z 30% etanolu bezbarwne słupki o t.t. 161–163°C. Wydajność 1g (35%).

Analiza

Dla wzoru C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>OS obliczono: 59,74% C, 6,16% H, 16,08% N

otrzymano: 59,58% C, 5,94% H, 15,87% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1646cm<sup>-1</sup>.

5.2. Chlorowodorek metylohydrazonu 4-fenyl-3-metylotiazol-2-onu.

1,2g (0,01 mola) 1,4-dimetylotiosemikarbazydu<sup>(2)</sup>, 1,54g (0,01 mola) omega-chloroacetofenonu w 20cm<sup>3</sup> metanolu ogrzewano w ciągu 4h do wrzenia. Po oziębieniu produkt wytrącono nadmiarem eteru dietylowego i krystalizowano z izopropanolu. Bezbarwne słupki o t.t. 168–170°C. Wydajność 1,6g (70%).

Analiza

Dla wzoru C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>SCl obliczono: 51,65% C, 5,51% H  
otrzymano: 51,60% C, 5,71% H.

5.3. 0,51g (0,002 mola) chlorowodoru (pkt 5.2.) zadano 2cm<sup>3</sup> (0,028 mola) chlorku acetylu i pozostawiono na 5h. Następnie roztwór rozcieńczono wodą i zobojętniono stężonym amoniakiem. Po krystalizacji z 30% etanolu bezbarwne słupki o t.t. 161–163°C. Wydajność 0,4g (60%). Mieszanina ze związkami otrzymanym w pkt. 5.1. topi się bez depresji.

6.  $\alpha$ -Metylo- $\beta$ -(3,4-difenylootiazol-2-ilideno)-hydryd kwasu octowego (IV-Ph) i 3-acetyloamino-2-fenyloimino-4-fenyl-4-tiazolina (VI-Ph)

6.1. Mieszaninę 2,23g (0,01 mola) 1-metylo-4-fenylootiazol-2-ilidenu kwasu octowego<sup>(5)</sup> i 1,99g (0,01 mola) omega-bromoacetofenonu w 25cm<sup>3</sup> metanolu ogrzewano 3h do wrzenia. Zależono pod zmniejszonym ciśnieniem do około 1/4 objętości, zobojętniono wodnym roztworem wodorowęglanu sodu. Produkt wytrącono nadmiarem wody i przekrystalizowano z 80% metanolu. Osad. Po kolejnej krystalizacji z 80% metanolu związek VI-Ph. Bezbarwne słupki o t.t. 178–180°C. Wydajność 0,47g (30%).

Analiza

Dla wzoru C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OS obliczono: 66,80% C, 5,29% H, 13,05% N  
otrzymano: 66,57% C, 5,55% H, 12,70% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1690cm<sup>-1</sup>.

H.NMR, p[ppm], D<sub>3</sub>C-CO-CD<sub>3</sub>:

7,005 – 7,410 (m, 10H, ar); 5,943 (s, 1H, N-C=CH); 3,146 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-N); 2,155 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C)

Przesącz metanolem. Odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość przekrystalizowano z 50% metanolu – związek IV-Ph. Bezbarwne słupki o t.t. 158–160°C. Wydajność 0,35g (24%).

Analiza

Dla wzoru C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OS obliczono: 66,80% C, 5,29% H, 13,05% N  
otrzymano: 66,60% C, 5,25% H, 12,70% N

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1652cm<sup>-1</sup>.

H.NMR, p[ppm], D<sub>3</sub>C-CO-CD<sub>3</sub>:

7,153 – 7,335 (m, 10H, ar); 6,430 (s, 1H, N-C=CH); 2,999 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-N); 1,887 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C)

6.2.  $\alpha$ -Metylo- $\beta$ -(3,4-difenylootiazol-2-ilideno)-hydryd kwasu octowego (IV-Ph)

Do roztworu 0,6g (0,003 mola) metylohydrazonu 3,4-difenylootiazol-2-onu<sup>(1)</sup> w 15cm<sup>3</sup> suchego benzenu dodano 0,22cm<sup>3</sup> (0,003 mola) chlorku acetylu i pozostawiono na 24h. Następnie osad odsączono, rozpuszczono w metanolu i zobojętniono nasyconym, wodnym roztworem octanu sodu. Po krystalizacji z 50% metanolu bezbarwne słupki o t.t. 158–160°C. Wydajność 0,35g (50%). Mieszanina z odpowiednim związkiem otrzymanym w pkt. 6.1. topi się bez depresji.

6.3. 2-fenyloimino-4-fenyl-3-metyloamino-4-tiazolina

2,7g metylohydrazonu 3,4-difenylootiazol-2-onu<sup>(1)</sup> w 20cm<sup>3</sup> stężonego HCl ogrzewano 45 minut do wrzenia. Następnie roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem i dodano nadmiar wody. Wytrącony osad odsączono, zawieszono w 10cm<sup>3</sup> acetonu, przesączono, rozpuszczono

w metanolu i zobojętniono stężonym amoniakiem. Po krystalizacji z 80% etanolu bezbarwne płytki o t.t. 70–72°C. Wydajność 0,9g (33%).

Analiza

Dla wzoru C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S obliczono: 68,29% C, 5,37% H, 14,93% N  
otrzymano: 68,37% C, 5,39% H, 14,82% N.

6.4. 3-acetylometyloamino-2-fenyloimino-4-fenyl-4-tiazolina (VI-Ph)

0,25g (0,0009 mola) tiazoliny (pkt. 6.3.) w 5cm<sup>3</sup> (0,07 mola) chlorku acetylenu ogrzewano przez 1h w temperaturze 70–80°C. Po odparowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem suchą pozostałość rozpuszczono w 10cm<sup>3</sup> metanolu, zobojętniono rozcieńczonym amoniakiem, wytrącony produkt (skrzepnięty olej) przekrystalizowano z 2-propanolu. Bezbarwne słupki o t.t. 178–180°C. Wydajność 0,25g (80%). Mieszanina ze związkami otrzymanymi w pkt. 6.1. topi się bez depresji.

7. 3-acetylometyloamino-2-fenyloimino-4-metylo-4-tiazolina (V-Ph)

2,29g (0,01 mola) 1-metylo-4-fenyltiosemikarbazonydu kwasu octowego<sup>(5)</sup> i 1,6cm<sup>3</sup> (0,02 mola) chloroacetonu w 30cm<sup>3</sup> metanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 6h, a następnie odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość zadano 10cm<sup>3</sup> wody, przesączono, przesącz zobojętniono roztworem wodorowęglanu sodu. Po krystalizacji z 40% etanolu bezbarwne słupki o t.t. 114–116°C. Wydajność 1g (30%).

Analiza

Dla wzoru C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>OS obliczono: 59,77% C, 5,75% H, 16,05% N  
otrzymano: 59,64% C, 5,74% H, 16,26% N.

Widmo IR. Pasma grupy CO (amidowe I): 1693cm<sup>-1</sup>.

#### ROZTWORY BADANYCH ZWIĄZKÓW, APARATURA

Roztwory podstawowe o stężeniach: 2,5\*10<sup>-3</sup>mol/dm<sup>3</sup> (związek III-H seria kwaśna i alkaliczna, IV-H seria kwaśna, III-Me, IV-Me, VI-Ph); 2\*10<sup>-3</sup>mol/dm<sup>3</sup> (V-Ph) i 1,25\*10<sup>-3</sup>mol/dm<sup>3</sup> (IV-H seria alkaliczna, IV-Ph) przygotowano przez rozpuszczenie odpowiedniej odważki w metanolu.

Roztwory robocze o stężeniach: 5\*10<sup>-4</sup>mol/dm<sup>3</sup> (związek III-H obydwie serie, IV-Me); 2,5\*10<sup>-4</sup>mol/dm<sup>3</sup> (IV-H obydwie serie) 2\*10<sup>-4</sup>mol/dm<sup>3</sup> (III-Me, V-Ph) i 10<sup>-4</sup>mol/dm<sup>3</sup> (IV-Ph, VI-Ph) sporządzono przez rozcieńczenie roztworów podstawowych odpowiednią objętością wody, metanolu lub mieszaniny obu rozpuszczalników.

Absorbancję mierzono spektrofotometrem VSU-2P i UV-VIS SPECORD M40 firmy ZEISS Jena. Do pomiarów pH stosowano pH-metr firmy RADELKIS typ OP 208/1.

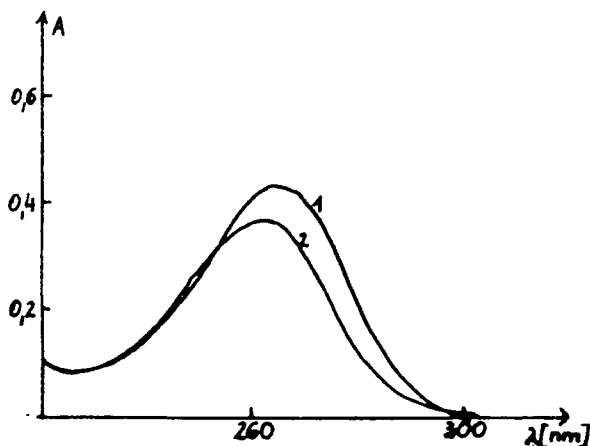
#### ANALIZA SPEKTRALNA

Dla każdego związku przygotowano serię roztworów o stałym stężeniu: 5\*10<sup>-5</sup>mol/dm<sup>3</sup> (związek III-H obydwie serie, IV-Me); 2,5\*10<sup>-5</sup>mol/dm<sup>3</sup> (IV-H obydwie serie); 2\*10<sup>-5</sup>mol/dm<sup>3</sup> (III-Me, V-Ph) i 10<sup>-5</sup>mol/dm<sup>3</sup> (IV-Ph, VI-Ph). Zawartość metanolu w roztworach wynosiła 2%. W roztworach związków IV-Ph i VI-Ph ze względu na ich bardzo słabą rozpuszczalność w wodzie zwiększono zawartość metanolu odpowiednio do 4% i 10%. Wartości pH zmieniały się od 0 do 14. Absorbancję mierzono w całym zakresie widma od 220nm (w przypadku trudności z zerowaniem spektrofotometru od 230nm). Stosowano kiuwety o grubości warstwy l=1cm (związek III-H obydwie serie, IV-H oby-

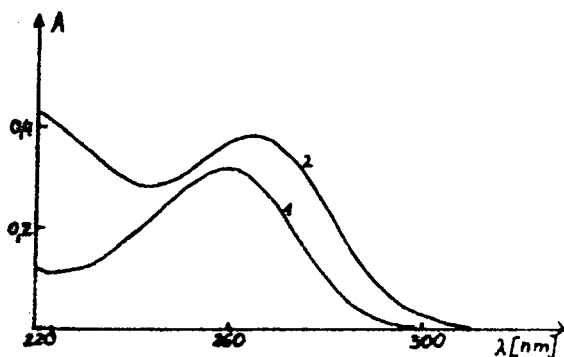
dwie serie, IV-Me),  $l=5\text{cm}$  (III-Me, IV-Ph, V-Ph, VI-Ph). Analityczne długości fal dla kolejnych równowag oraz obliczone wartości pK zestawiono w tabeli 1. Widma monokationów, cząsteczek obojętnych i monoanionów badanych związków przedstawiono na ryc. 1–8.

Tab. 1

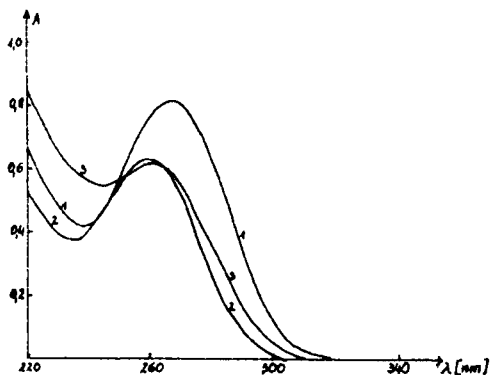
Związek	Typ reakcji	$\lambda_{\text{anal}}$ [nm]	pK
III-H	$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$	264	$3,21 \pm 0,04$
	$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}^+$	280	$12,44 \pm 0,05$
IV-H	$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$	228	$2,00 \pm 0,03$
	$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}^+$	248	$11,96 \pm 0,05$
III-Me	$\text{LH}^+ \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}^+$	228	$4,05 \pm 0,03$
IV-Me	$\text{LH}^+ \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}^+$	288	$3,58 \pm 0,05$
IV-Ph	$\text{LH}^+ \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}^+$	292	$3,23 \pm 0,04$
V-Ph	$\text{LH}^+ \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}^+$	240	$4,26 \pm 0,06$
VI-Ph	$\text{LH}^+ \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}^+$	298	$3,70 \pm 0,06$



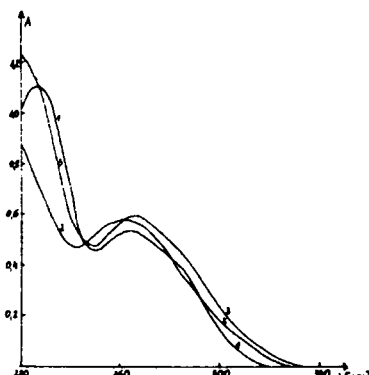
Ryc. 1. Widma absorpcji monokationów związków: III-H (1), III-Me (2)  
The absorption spectra of the monocations of compounds: III-H (1), III-Me (2)



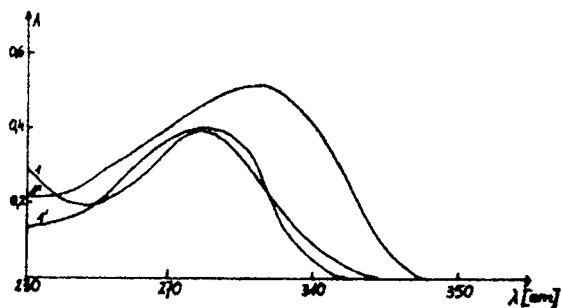
Ryc. 2. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: III-H (1), III-Me (2)  
The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: III-H (1), III-Me (2)



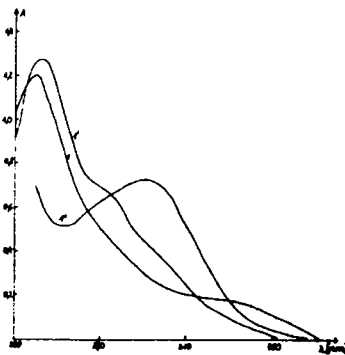
Ryc. 3. Widma absorpcji monokationów związków: IV-H (1), IV-Me (2), IV-Ph (3)  
The absorption spectra of the monocations of compounds: IV-H (1), IV-Me (2), IV-Ph (3)



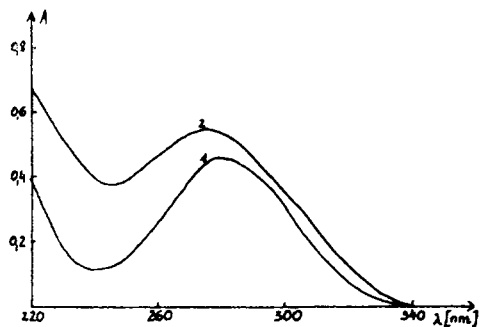
Ryc. 4. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: IV-H (1), IV-Me (2), IV-Ph (3)  
The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: IV-H (1), IV-Me (2), IV-Ph (3)



Ryc. 5. Widma absorpcji monoanionów związków: III-H (1), I<sup>A</sup> (1'), I-CH<sub>3</sub> (1'')  
The absorption spectra of the monoanions of compounds: III-H (1), I<sup>A</sup> (1'), I-CH<sub>3</sub> (1'')

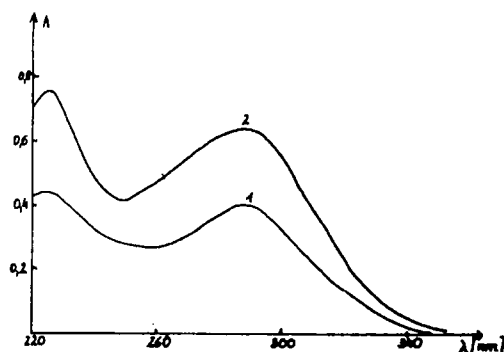


Ryc. 6. Widma absorpcji monoanionów związków: IV-Ph(1), I<sup>C</sup> (1'), I-a (1'')  
The absorption spectra of the monoanions of compounds: IV-Ph(1), I<sup>C</sup> (1'), I-a (1'')



Ryc. 7. Widma absorpcji monokationów związków: V-Ph (1), VI-Ph (2)  
The absorption spectra of the monocations of compounds: V-Ph (1), VI-Ph (2)





Ryc. 8. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: V-Ph (1), VI-Ph (2)  
The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: V-Ph (1), VI-Ph (2)

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wartości pK w środowisku kwaśnym związane są najprawdopodobniej z odprotonowaniem atomu azotu pierścienia tiazolowego. Wartości pK w środowisku zasadowym – z odszczepieniem wodoru związanego z atomem azotu składowej hydrazydowej obu związków (III-H i IV-H).

Opierając się na założeniach przedstawionych w cz.I<sup>(1)</sup> oraz widmach absorpcji i wartościach pK otrzymanych wcześniej  $\beta$ -metylo- $\beta$ -(4-R-tiazol-2-ilo)-hydrazydów kwasu octowego o zablokowanej strukturze tiazolowej oraz (4-R-3-metylotiazol-2-ilideno)-hydrazydów kwasu octowego o zablokowanej strukturze tiazolinowej (R = CH<sub>3</sub><sup>(3)</sup>, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>(4)</sup>) stwierdzono, że cząsteczki obojętne i monoaniony związków III-H i IV-H występują w roztworach głównie w formie tiazolowej. W porównaniu z pochodnymi przedstawionymi w części I różnice występują tylko w przypadku  $\alpha$ -metylo- $\beta$ -(4-metylotiazol-2-ilo)-hydrazydu kwasu benzoowego, którego cząsteczki obojętne posiadają formę tiazolinową.

### PIŚMIENNICTWO

1. Bielak L., Kielczykowska M., Biliński S.: Równowaga kwasowo-zasadowa pochodnych hydrazonu 4-R-3-R<sub>1</sub>-tiazol-2-onu. I. Stałe jonizacji  $\alpha$ -metylo- $\beta$ -(4-R-tiazol-2-ilo)- oraz  $\alpha$ -metylo- $\beta$ -(4-R-3-R<sub>1</sub>-tiazol-2-ilideno)-hydrazydów kwasu benzoowego. Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio D, vol. 47, Lublin 1992
2. Jensen K.A. i wsp.: Studies of Thioacids and Their Derivatives. IX. Thiosemicarbazides. Acta Chem. Scand. 22(1), 1, 1968
3. 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

- $\beta$ -metylo- $\beta$ -(4-metylo-tiazol-2-ilo)-hydrazydów kwasu octowego i benzoosowego. Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio D, vol. 38, Lublin 1983
4. Misiuna D. i wsp.: Tautomeria układu 2-hydrazyno-4-fenylotiazol  $\rightleftharpoons$  hydrazon 4-fenylotiazol-2-onu. Pochodne acylowe. I. 4-fenyl-3-R-tiazol-2-ilideno- oraz  $\beta$ -metylo- $\beta$ -4-(fenylotiazol-2-ilo)-hydrazydy kwasu octowego i benzoosowego. Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio D, vol. 42, Lublin 1987
  5. 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

Otrz.: 1997.12.05

### SUMMARY

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

III-H	3.21±0.04	12.44±0.05
IV-H	2.00±0.03	11.96±0.05
III-Me	4.05±0.03	
IV-Me	3.58±0.05	
IV-Ph	3.23±0.04	
V-Ph	4.26±0.06	
VI-Ph	3.70±0.06	

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 aqueous solution for the III-H and IV-H neutral molecules and monoanions the thiazole form is more probable.