

С. Г. БОГОМОЛОВ, И. Я. ПОСТОВСКИЙ и Ю. Н. ШЕЙНКЕР

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ

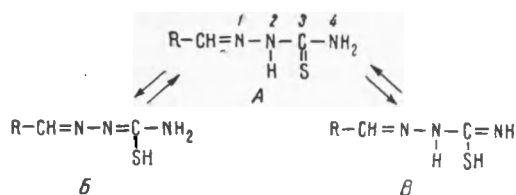
(Представлено академиком В. М. Родионовым 17 VI 1953)

В последнее время тиосемикарбазоны некоторых ароматических альдегидов получили известность как противотуберкулезные средства ⁽¹⁾. Так, в клинике в качестве активного противотуберкулезного препарата, наряду со стрептомицином и *n*-аминосалициловой кислотой (паск), нашел себе применение и *n*-ацетаминобензальтиосемикарбазон ⁽¹⁾.

Из известных тиосемикарбазонов большинство является биологически активными соединениями. Безусловно, имеется связь между строением вещества и его биологической активностью; первым шагом для выяснения этой связи должно быть изучение особенностей строения как активных, так и неактивных соединений.

В настоящей работе особенности химического строения тиосемикарбазонов изучаются с помощью инфракрасных спектров поглощения.

Обычно строение тиосемикарбазонов изображается формулой *A*, однако некоторые химические свойства, как растворимость в щелочи, образование медных комплексов, указывают на возможность таутомерного превращения в соединения *B* и *B'*.



Из того факта, что N²-метилзамещенные тиосемикарбазоны нерастворимы в щелочи, можно сделать заключение, что в превращении тионной группы ($\text{>C}=\text{S}$) в тиольную ($\text{>C}-\text{SH}$) принимает участие именно атом водорода у этого азота, а не атомы водорода у N⁴, т. е. таутомерная форма *B* в обычных условиях не является характерной для тиосемикарбазонов. В то же время таутомерная форма *B'* с сопряженными связями является в первую очередь ответственной за химическое поведение тиосемикарбазонов.

Для того чтобы выяснить, имеется ли форма *A*, *B* (или *B'*) в тиосемикарбазонах, находящихся в свободном состоянии вне реакции, мы сочли целесообразным рассмотреть инфракрасные спектры некоторых из этих соединений.

Отсутствие полосы поглощения в области $2500\text{--}2650\text{ см}^{-1}$ говорит о том, что в исследованных веществах (I—IV), находящихся в кристаллическом состоянии, наличие таутомерных форм Б и В, содержащих —SH-группу, спектроскопически не подтверждается и что, следовательно, строению тиосемикарбазонов в этих условиях отвечает формула А. Об этом свидетельствует и тот факт, что во всех исследованных тиосемикарбазонах, а также в тиосемикарбазиде обнаружена полоса поглощения в области $1516\text{--}1533\text{ см}^{-1}$, характерная для тиомочевинной группы, имеющейся только в веществе строения А.

Здесь, однако, необходимо подчеркнуть, что сделанный вывод о строении тиосемикарбазиде и тиосемикарбазонов касается веществ, находящихся вне реакции. В то же время известно, что тиосемикарбазид и тио-

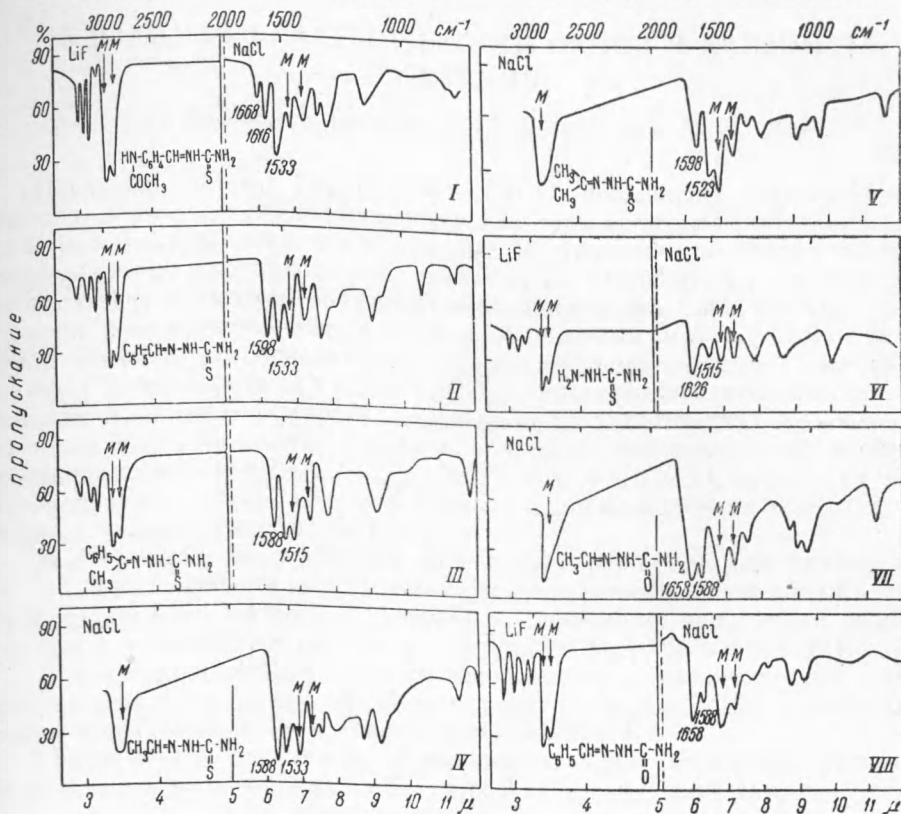


Рис. 1

семикарбазоны во многих реакциях ведут себя именно как соединения с —SH-группой. Очевидно, в процессе реакции происходит соответствующая перестройка молекулы.

Отметим, что в спектре соединения (I) наблюдается полоса поглощения с максимумом 1668 см^{-1} , обусловленная группой CO в ациламидном остатке —N—C=O (3). Естественно, что подобная полоса поглощения



наблюдается и в семикарбазонах (VII и VIII) (максимум $1658\text{--}1665\text{ см}^{-1}$).

В спектрах всех исследованных соединений наблюдается также полоса поглощения в области $1588\text{--}1626\text{ см}^{-1}$, которую следует, повидимому, отнести к деформационному колебанию —NH₂-группы. Выделить какие-либо характерные полосы поглощения в области $1350\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ не уда-

лось, так как здесь лежат полосы поглощения вазелинового масла, использованного в качестве среды при съемке спектров.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова, Свердловск
Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. Орджоникидзе, Москва

Поступило
28 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Н. Шукина, Г. М. Бородина, Е. Д. Сазонова, ЖОХ, **22**, 1609 (1952). ² H. M. Randall and oth., *Infrared Determination of Organic Structures*, 1949, p. 176, 177 etc. ³ H. Culberton, J. C. Decius, B. E. Christensen, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4824 (1952).

