

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

Stanisław BILIŃSKI, Lidia BIELAK, Józef CHMIELEWSKI,
Barbara MARCEWICZ-ROJEWSKA, Irena MUSIK

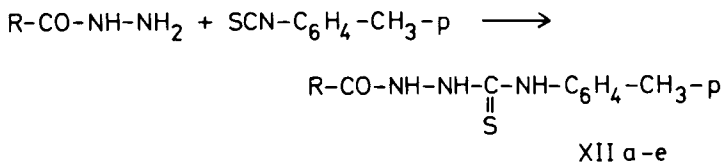
**Reakcja 1-acylo-4-(*p*-tolilo)-tiosemikarbazydu z α -chlorowcoketonami.
II. [1] Cyklizacja z chloroacetonem**

Реакция 1-ацил-4-(*p*-толил)-тиосемикарбазида с α -галогенкетонами.
II. [1] Циклизация с хлороацетоном

Reaction of 1-acyl-4-(*p*-tolyl)-thiosemicarbazide with α -halogenketones.
II. [1] Cyclization with Chloroacetone

Opierając się na założeniach przedstawionych w części I, przebadano reakcje 4-(*p*-tolilo)-tiosemikarbazydów kwasu octowego, benzoosowego, izonikotynowego, nikotynowego i pikolinowego (XIIa-e) z chloroacetonem. Syntezę wyjściowych tiosemikarbazydów przeprowadzono według schematu 1. Tiosemikarbazydy otrzymane po raz pierwszy w niniejszej pracy (XIIa, b, e) zestawiono w tab. 1.

Schemat 1



a. R=CH₃, b. R=C₆H₅, c. R=4-C₅H₄N, d. R=3-C₅H₄N, e. R=2-C₅H₄N

Reakcje z chloroacetonem (schemat 2) prowadzono w 3 układach: 1) metanol — środowisko silnie kwaśne wskutek wydzielania chlorowodoru (sposób A); 2) metanol w obecności bezwodnego octanu sodowego — środowisko słabo kwaśne (sposób B); 3) metanol w obecności trietyloaminy — środowisko silnie zasadowe (sposób C). Otrzymane związki zestawiono w tab. 2 (XIIIb-e), tab. 3 (XIVa-e) i tab. 4 (XVa-d).

nikotynowego, który w tych samych warunkach daje mieszaninę odpowiednich pochodnych 3-amino-tiazoliny (47%) i hydrazonu (12%). Przebieg zgodny z oczekiwanym stwierdzono natomiast w reakcji 4-(*p*-tolilo)-tiosemikarbazydu kwasu nikotynowego (XIId) i pikolinowego (XIIe). W obu przypadkach uzyskano mieszaninę izomerycznych połączeń: XIIIId (11%) i XIVd (17%) oraz XIIIe (25%) i XIVe (40%), podczas gdy 4-fenyltiosemikarbazydy obu kwasów dają wyłącznie pochodne 3-amino-tiazoliny z wydajnością 61 i 60%. Przesunięciu równowagi reakcji w kierunku aroilo-hydrazonów XIIIId i XIIIe towarzyszył również obserwowany także w sposobie A spadek wydajności odpowiednich pochodnych 3-amino-tiazoliny. Przy cyklizacji XIId wyizolowano, podobnie jak przy analogu fenylowym, niewielką ilość oksadiazolu XVd (2%).

Sposób C. Nie stwierdzono istotnych różnic w porównaniu z cyklizacją 4-fenyltiosemikarbazydów omawianych kwasów. Przy 4-(*p*-tolilo)-tiosemikarbazydach XIIa-e otrzymano kolejno: oksadiazol XVa; mieszaninę XIVb i oksadiazolu XVb; XIVc; mieszaninę XIIIId, XIVd i oksadiazolu XVd oraz XIVe. 4-Fenyltiosemikarbazyd kwasu octowego daje w tych samych warunkach mieszaninę acetylowych pochodnych hydrazonu (23%) i 3-amino-tiazoliny (33%). 4-Fenyltiosemikarbazydy kwasu benzoowego, izonikotynowego i nikotynowego — mieszaniny odpowiednich pochodnych 3-amino-tiazoliny i oksadiazolu (35 i 28%; 66 i 3%; 69 i 9%), natomiast 4-fenyltiosemikarbazyd kwasu pikolinowego — mieszaninę pikolinoilowych pochodnych hydrazonu (48%) i 3-amino-tiazoliny (8%).

Hydroliza zasadowa związków XIIIb-e i XIVa-e. Związki XIIIb-e wykazują istotne różnice. XIIIb daje oksadiazol XVb. Jego analog 3-fenylowy jest w tym środowisku trwałe. XIIIc-e są natomiast trwałe, podczas gdy ich analogi 3-fenylowe dają odpowiednie oksadiazole. Związki XIVa-e zachowują się podobnie jak ich analogi 2-fenyliminowe. Każdorazowo otrzymano oksadiazol (XVa-d). Różnice stwierdzono w przypadku hydrolizy XIVe. Wyizolowano jedynie 3-amino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolinę w postaci pochodnej *p*-nitro-benzylidenu. Analog 2-fenyliminowy daje natomiast odpowiedni oksadiazol.

Hydroliza kwaśna związków XIIIb-e i XIVa-e. Wszystkie związki dają 3-amino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolinę. Z analogów fenylowych w tych samych warunkach uzyskuje się 3-amino-2-fenyliminno-4-metylo-4-tiazolinę.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. 4-(*p*-Tolilo)-tiosemikarbazydy XIIa,b,e

Równomolowe ilości (0,01 M) izotiocyjanianu *p*-tolilu i hydrazynu odpowiedniego kwasu zawieszano w określonej objętości rozpuszczalnika.

XIIa metanol — 10 cm³. Pozostawiono na 24 h w temperaturze pokojowej.

XIIb metanol — 5 cm³. Ogrzewano w ciągu 5 min. do wrzenia, następnie oziębiono.

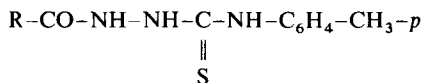
XIIe etanol — 30 cm³. Postępowano jak przy XIIb.

Temperatury topnienia, rozpuszczalniki do krystalizacji, postaci krystaliczne, wydajności oraz wyniki analizy elementarnej zestawiono w tab. 1.

2. Reakcje 4-(*p*-tolilo)-tiosemikarbazydów XIIa-e z chloroacetonem

2.1. Sposób A — w metanolu: [4-metylo-3-(*p*-tolilo)-tiazol-2-ilideno]-

Tabela 1



XIIa, b, c

Związek	R	t.t. °C Rozp. do kryst. Postać krystaliczna	Wyd. %	Wzór sumaryczny c.cz.	Analiza		
					Obliczono Otrzymano		
					%C	%H	%N
XIIa	CH ₃	167–168 benzen* bezbarwne igły	76	C ₁₀ H ₉ N ₃ OS 223,29	53,78 54,08	5,86 5,98	18,82 18,58
XIIb	C ₆ H ₅	172–174 etanol bezbarwne igły	82	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ OS 285,36	63,13 62,80	5,29 4,94	14,72 14,79
XIIe	2-C ₅ H ₄ N	193–195 z rozkł. etanol bezbarwne słupki	98	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ OS 286,35	58,72 58,68	4,92 5,13	19,56 19,36

* W roztworach wodnych ulega rozkładowi z wydzieleniem H₂S.

* In hydrous solutions it is subject to disintegration with emission of H₂S.

-hydrydy XIIc, d, e; 3-acyloamino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazoliny XIVa-e i 5-(β-pirydylo)-2-(*p*-toliloamino)-1,3,4-oksadiazol (XVd).

0,01 M 4-(*p*-tolilo)-tiosemikarbazydu odpowiedniego kwasu XIIa-e i 0,02 M chloroacetonu w odpowiedniej objętości metanolu ogrzewano określony czas do wrzenia.

XIIa — 20 cm³, 3 h. Całość oziębiono i zobojętniono nasyconym wodnym roztworem octanu sodu. 3-Acetyloamino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVa).

XIIb — 40 cm³, 5 h. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość rozpuszczono w małej objętości metanolu i zobojętniono nasyconym wodnym roztworem octanu sodu. 3-Benzoiloamino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVb).

XIIc [9] — 20 cm³, 6 h. Postępowano jak przy XIIb. Surowy produkt przekrystalizowano z benzenu. Osad — po krystalizacji z octanu etylu. [4-Metylo-3-(*p*-tolilo)-tiazol-2-ilideno]-hydryd kwasu izonikotynowego (XIIc). Przesącz benzenny zateżono pod zmniejszonym ciśnieniem do ok. 1/2 objętości. Osad odsączono i krystalizowano z octanu etylu. 3-Izonikotynoiloamino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVc).

XIIId [10] — 30 cm³, 3 h. Oziębiono, rozcieńczono wodą. Osad przekrystalizowano z propanolu. 5-(β-pirydylo)-2-(*p*-toliloamino)-1,3,4-oksadiazol (XVd). Przesącz metanolowo-wodny zobojętniono nasyconym wodnym roz-

tworem octanu sodu. Produkt zadano 30 cm³ zimnego acetonu, pozostawiono na kilka godzin, przesączono. Osad — po krystalizacji z propanolu [4-metylo-3-(*p*-tolilo)-tiazol-2-ilideno]-hydryd kwasu nikotynowego (XIIIId). Przesącz acetonowy zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość krystalizowano z mieszaniny benzen/heksan (4:1), a następnie z octanu etylu. 4-Metylo-3-nikotynoiloamino-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVd).

XIIe — 30 cm³, 3 h. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość (olej) rozpuszczono w 10 cm³ metanolu, zobjętniono nasyconym wodnym roztworem octanu sodu. Osad przemyto metanolem i przekrystalizowano z etanolu. 4-Metylo-3-pikolinoiloamino-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVe). Przesącz metanolowo-wodny rozcieńczono wodą. Produkt krystalizowano z metanolu, a następnie z benzenu. [4-Metylo-3-(*p*-tolilo)-tiazol-2-ilideno]-hydryd kwasu pikolinowego (XIIIe).

Temperatury topnienia, rozpuszczalniki do krystalizacji, postaci krystaliczne, wydajności oraz wyniki analizy elementarnej zestawiono w tab. 2 (związki XIII), tab. 3 (związki XIV) i tab. 4 (związki XV).

2.2. Sposób B — w metanolu i obecności bezwodnego CH₃COONa: [4-metylo-3-(*p*-tolilo)-tiazol-2-ilideno]-hydrydy XIIIId,e; 3-acyloamino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazoliny XIVa-e i 5-(β -pirydylo)-2-(*p*-toliloamino)-1,3,4-oksadiazol (XVd).

0,01 M 4-(*p*-tolilo)-tiosemikarbazydu odpowiedniego kwasu (XIIa-e, 0,02 M chloroacetonu i 0,03 M bezwodnego octanu sodu w podanych niżej objętościach metanolu ogrzewano określony czas do wrzenia.

XIIa — 20 cm³, 3,5 h. Wydzielony osad (NaCl) odsączono, przesącz zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem do ok. 1/2 objętości i rozcieńczono wodą. 3-Acetyloamino-4-metylo-2-(*p*-tolilo-imino)-4-tiazolina (XIVa).

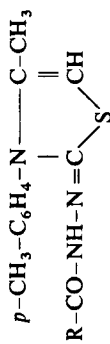
XIIb — 100 cm³, 1,5 h. Postępowano jak przy XIIa. 3-Benzoiloamino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVb).

XIIc — 70 cm³, 1,5 h. Oziębiono, rozcieńczono wodą. 3-Izonikotynoiloamino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVc).

XIIId — 20 cm³, 3 h. Oziębiono, przesączono. Osad przekrystalizowano z propanolu. 5-(β -pirydylo)-2-(*p*-toliloamino)-1,3,4-oksadiazol (XVd). Przesącz metanolowy pozostawiono na 24 h do krystalizacji i ponownie przesączono. Osad przekrystalizowano z propanolu. [4-Metylo-3-(*p*-tolilo)-tiazol-2-ilideno]-hydryd kwasu nikotynowego (XIIIId). Przesącz rozcieńczono wodą. Produkt krystalizowano z benzenu, a następnie z octanu etylu. 4-Metylo-3-nikotynoiloamino-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVd).

XIIe — 30 cm³, 3 h. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość przemyto dokładnie wodą i przekrystalizowano z 15 cm³ etanolu. Osad — 4-metylo-3-pikolinoiloamino-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVe). Przesącz etanolowy pozostawiono na 24 h. Wytrącony osad odrzucono, pozostałość odparowano do sucha pod zmniejszonym ciś-

Tabela 2



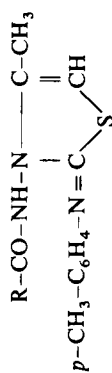
XIIIb-e

Związek	R	t.t. °C Rozp. do kryst. Postać krystaliczna	Wzór sumaryczny c.c.z.	Analiza			IR Pasmo walcynjne CO (amidowe I) (cm ⁻¹)	UV λ _{max} (E)	Sposób (Wydajność %)				
				Obliczono Otrzymano					A	B	C	D	E
				%C	%H	%N							
XIIIb	C ₆ H ₅	183–185 etanol jasnożółte igły	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS 323,419	66,94	5,29	12,99	1647	*	–	–	–	28	68
				66,69	5,16	12,83							
XIIIc	4-C ₃ H ₄ N	221–223 octan etylu bezbabarwe słupki	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ OS 324,403	62,94	4,97	17,27	1670	260 (11 600)	16	–	–	47	73
				62,94	4,77	17,54							
XIII d	3-C ₃ H ₄ N	238–240 n-propanol bezbabarwe słupki	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ OS 324,403	62,94	4,97	17,27	1600	256 (11 400)	25	11	3,5	62	21
				62,59	5,08	17,20							
XIII e	2-C ₃ H ₄ N	150–151 etanol żółte kostki	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ OS 324,403	62,94	4,97	17,27	1690	255 (11 600) 334 (4 150)	20	25	–	–	–
				62,71	5,21	17,42							

* W przedziale 220–370 nm łagodny spadek absorpcji.

* In the interval 220–370 nm slight decline of absorption.

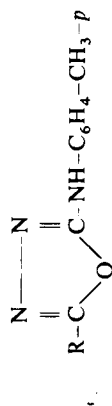
Tabela 3



XIV a-e

Związek	R	t.t. °C Rozp. do kryst. Postać krystaliczna	Wzór sumaryczny c.c.z.	Analiza				IR Pasmo walencyjne CO (amidowe I) (cm ⁻¹)	UV λ_{max} (E)	Sposób (Wydajność %)			
				Obliczono Otrzymało						A	B	C	F
				%C	%H	%N	%N						
XIV a	CH ₃	177-179 czterochlorek węgla bezbardwie płytki	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ OS 261,340	59,74 59,50	5,78 5,61	16,08 16,35	1710	230 (9 900) 292 (9 300)	68	31	-	-	
XIV b	C ₆ H ₅	185-187 etanol bezbardwie blaszki	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS 324,419	66,94 66,97	5,29 5,54	12,99 12,98	1695	230 (21 400) 292 (11 900)	76	70	35	-	
XIV c	4-C ₅ H ₄ N	204-206 octan etylu bezbardwie kostki	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ OS 324,403	62,94 62,73	4,97 5,05	17,27 17,17	1702	252 (9 450) 279 (10 600)	8	71	79	-	
XIV d	3-C ₅ H ₄ N	190-192 octan etylu bezbardwie kostki	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ OS 324,403	62,94 63,13	4,97 4,92	17,27 17,39	1700	264 (10 200) 286 (9 550)	11	17	23	40	
XIV e	2-C ₅ H ₄ N	176-179 etanol bezbardwie kostki	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ OS 324,403	62,94 63,11	4,97 5,08	17,27 17,41	1720	266 (11 550) 288 (9 750)	54	40	54	-	

Tabela 4



XV a-d

Związek	R	t.t. °C Rozp. do kryst. Postać krystaliczna	Wzór sumaryczny c.c.z.	Analiza			Sposób (Wydajność %)			
				Obliczono Otrzymano			A	B	C	G
				%C	%H	%N				
XVa	CH ₃	185–187 [11] czterochlorek węgla bezbabarwne słupki	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O 189,212	63,47 63,29	5,86 5,65	22,21 22,40	–	–	46	69
XVb	C ₆ H ₅	214–216 [12] etanol bezbabarwne blaszki	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O 251,287	71,69 71,81	5,21 5,05	16,72 16,53	–	–	21	64
XVc	4-C ₅ H ₄ N	247–248 etanol bezbabarwne płytki	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O 252,274	66,65 66,80	4,79 4,91	22,20 22,10	–	–	–	50
XVd	3-C ₅ H ₄ N	260–262 n-propanol bezbabarwne słupki	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O 252,274	66,65 66,58	4,79 4,95	22,20 22,37	1,6	2	5	35

nieniem. Po krystalizacji z benzenu, a następnie z etanolu [4-metylo-3-(*p*-tolilo)-tiazol-2-ilideno]-hydrazyd kwasu pikolinowego (XIIIe).

2.3. Sposób C — w metanolu i obecności $N(C_2H_5)_3$: [4-metylo-3-(*p*-tolilo)-tiazol-2-ilideno]-hydrazyd kwasu nikotynowego (XIIIId), 3-acyloamino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazoliny XIVb-e i 5-R-2-(*p*-toliloamino)-1,3,4-oksadiazole XVa,b,d.

0,007 M 4-(*p*-tolilo)-tiosemikarbazydu odpowiedniego kwasu (XIIa-e), 0,014 M chloroacetonu i 0,014 M $N(C_2H_5)_3$ ogrzewano w metanolu (XIIId w etanolu).

XIIa — 15 cm³, 4 h. Roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość zadano wodą. 5-Metylo-2-(*p*-toliloamino)-1,3,4-oksadiazol (XVa) [11].

XIIb — 50 cm³, 1,5 h. Po oziębieniu przesączono. Osad krystalizowano z etanolu. 5-Fenilo-2-(*p*-toliloamino)-1,3,4-oksadiazol (XVb) [12]. Przesącz metanolowy rozcieńczono wodą. Produkt krystalizowano z etanolu. 3-Benziloamino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVb).

XIIc — 30 cm³, 1 h. Zateżono pod zmniejszonym ciśnieniem do ok. 1/2 objętości i rozcieńczono wodą. 3-Izonikotynoiloamino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVc).

XIIId — 15 cm³, 3,5 h. Po oziębieniu przesączono. Osad krystalizowano z propanolu. 5- β -pirydylo-2-(*p*-toliloamino)-1,3,4-oksadiazol (XVd). Przesącz (po oddzieleniu związku XVd) pozostawiono na 24 h. Wytrącony ponownie osad odsączono i krystalizowano z mieszaniny benzen/heksan (4:1). 4-Metylo-3-nikotynoiloamino-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVd). Przesącz (po oddzieleniu związku XIVd) rozcieńczono wodą. Produkt wysuszono, dokładnie rozdrobniono, zadano 30 cm³ acetonu i pozostawiono na 12 h. Nie rozpuszczoną pozostałość krystalizowano z propanolu. [4-Metylo-3-(*p*-tolilo)-tiazol-2-ilideno]-hydrazyd kwasu nikotynowego (XIIIId).

XIIe — 20 cm³, 2 h. Postępowano jak przy XIIa. 4-Metylo-3-pikolinoiloamino-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVe).

3. [4-Metylo-3-(*p*-tolilo)-tiazol-2-ilideno]-hydrazydy XIIIb,c,d

3.1. Sposób D.

0,01 M 4-metylo-3-(*p*-tolilo)-tiazolo-2-ionu stopiono ostrożnie z równomolową ilością siarczanu dimetylowego. Stop rozpuszczono w 15 cm³ etanolu, dodano 0,015 M trietyloaminy, 0,02 M hydrazynu odpowiedniego kwasu i utrzymywano określony czas w stanie wrzenia.

XIIIb — 1,5 h. Zateżono pod zmniejszonym ciśnieniem do ok. 1/2 objętości, rozcieńczano wodą.

XIIIc — 1,5 h. Oziębiono. Produkt zawieszono w 50 cm³ wody, zagotowano i przesączono na gorąco.

XIIIId — 0,5 h. Postępowano jak przy XIIIc.

3.2. Sposób E.

0,005 M hydrazonu 4-metylo-3-(*p*-tolilo)-2-tiazolonu [1] rozpuszczono w 15 cm³ dimetyloformamidu (przy XIIIc 15 cm³ suchej pirydyny), dodano 0,5 g trietyloaminy i 0,005 M chlorku odpowiedniego kwasu (przy XIIIc i XIIIId chlorowodoru chlorku).

XIIIb — pozostawiono na 24 h. Wytrącony chlorowodorek trietyloaminy odsączono, przesącz rozcieńczono wodą.

XIIIc — ogrzewano 3 h w temp. 70–80°C, oziębiono, przesączono. Osad przemyto dokładnie wodą. Przesącz pirydynowy rozcieńczono eterem naftowym, wytrącony produkt połączono z otrzymanym wyżej i razem przekryształizowano z propanolu.

XIIIId — ogrzewano 0,5 h w temp. 60–70°C, oziębiono. Osad odsączono, dokładnie przemyto wodą i przekryształizowano z izopropanolu.

4. 4-Metylo-3-nikotynoiloamino-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina (XIVd)

Sposób F.

Do mieszaniny 0,005 M 3-amino-4-metylo-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazoliny [1], 0,005 M trietyloaminy w 30 cm³ suchej pirydyny dodano 0,005 M chlorowodoru chlorku kwasu nikotynowego. Całość ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 2 h. Następnie odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość przemyto dokładnie wodą i niewielką ilością octanu etylu.

5. Hydroliza zasadowa związków XIVa-d i XIIIb. 5-R-2-(*p*-toliloamino)-1,3,4-oksadiazole XVa-d

Sposób G.

1 g związku XIVa-d lub XIIIb w 10% wodnym roztworze NaOH ogrzewano do wrzenia. Po oziębieniu zobojętniano 50% CH₃COOH. Produkt kryształizowano z odpowiedniego rozpuszczalnika (tab. 4).

XIVa — 50 cm³, 1,5 h, XVa. XIVc — 30 cm³, 2 h, XVc.

XIVb — 25 cm³, 1,5 h, XVb. XIVd — 40 cm³, 2 h, XVd.

PIŚMIENICTWO

1. Biliński S. i wsp.: Reakcja 1-acylo-4-(*p*-tolilo)-tiosemikarbazydu z α -chlorowcoketonami. I. Hydrazon 4-R-3-(*p*-tolilo)-tiazol-2-onu i 3-amino-4-R-2-(*p*-toliloimino)-4-tiazolina. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D **38**, 225, 1983.
2. Biliński S., Bielak L.: Kondensacja 4-R-tiosemikarbazydu kwasu nikotynowego z α -chlorowcoketonami. II. Reakcja z Ω -chloroacetofenonem. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D **28**, 171, 1973.
3. Biliński S., Bielak L.: Kondensacja 4-R-tiosemikarbazydu kwasu pikolinowego z α -chlorowcoketonami. Cz. II. Reakcja z Ω -chloroacetofenonem. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D **30**, 113, 1975.
4. Biliński S., Marcewicz-Rojewska B.: Kondensacja 4-fenilo-tiosemikarbazydu kwasu octowego z chloroacetonem i Ω -bromoacetofenonem. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D **34**, 383, 1979.
5. Biliński S., Chmielewski J.: Badania nad produktami kondensacji 4-fenilo-tiosemikarbazydu kwasu benzoowego z α -chlorowcoketonami. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA **26/27**, 33, 1971/1972.
6. Biliński S.: Kondensacja 4-R-tiosemikarbazydu kwasu izonikotynowego z α -chlorowcoketonami. I. Reakcja z chloroacetonem. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA **13**, 183, 1968.
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 **28**, 161, 1973.
8. 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.
9. Буу-Ної N. P. i wsp.: Chemie thérapeutique. — Une nouvelle famille de composés tuberculostatiques: les 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides. Comptes Rendus **238**, 295, 1954.
10. Dymek W., Dziewońska M.: Transformations of the Thiosemicarbazides. Diss. Pharm. **13**, 313, 1961.
11. Gehlen H., Drohla R.: Zur kenntnis der 2-Amino-1,3,4-oxdiazole. XXVIII. Darstellung und Reaktionen von 4-Amino-5-arylamino-s-triazolen. J. pract. Chem. **311**, 539, 1969.
12. Gehlen H., Möckel K.: Zur kenntnis der 2-Amino-1,3,4-oxdiazole, XI. Darstellung von 2-Amino-1,3,4-oxdiazolen aus acylierten Semicarbaziden. Liebigs Ann. Chem. **660**, 144, 1962.
13. Hünig S., Lampe W.: Unlangerung in der Thiazolreihe. J. prakt. Chem. **8**, 264, 1959.

Otrzymano 1988.02.02.

РЕЗЮМЕ

Описаны реакции 4-(*p*-толил)-тиосемикарбазидов уксусной, бензойной, изоникотиновой, никотиновой и пиколиновой кислоты (XII а–е) с хлорацетоном в среде: 1) метанола (метод А); 2) метанола в присутствии безводного CH_3COONa (метод В); 3) метанола в присутствии $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (метод С). Изучены изменения соединений XIII в–е и XIV а–е в условиях кислотного и щелочного гидролиза. Проведены данные Уф и ИК-спектров.

SUMMARY

The reaction of 4-(*p*-tolyl)-thiosemicarbazides of acetic, benzoic, isonicotinic, nicotinic and picolinic acids (XIIa-e) with chloracetone was investigated in various media: 1) methanol (method A); 2) methanol and anhydrous CH_3COONa (method B); 3) methanol and $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (method C). Acid and basic hydrolysis of compounds XIIIb-e and XIVa-e was investigated. Results of UV and IR spectrometric measurements were also presented.