

УДК 547.327

Григорка Г.В., студ.; Фізер О.І., к.х.н., с.н.с.;
Фізер М.М., к.х.н., доц.; Сливка М.В., к.х.н., доц.

СИНТЕЗ 1-АЦИЛ-4-МЕТАЛІЛТІОСЕМІКАРБАЗИДІВ ІЗ ДОВГИМИ АЛКІЛЬНИМИ ЗАМІСНИКАМИ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46; e-mail: max.fizer@uzhnu.edu.ua

Вступ

Похідні тіосемікарбазиду володіють різноманітною біологічною активністю. Зокрема, тіосемікарбазида, які містять ізатиновий фрагмент є потенційними інгібіторами α -глюкоксидази [1], гетероароматичні ароїлтіосемікарбазида проявляють антигельмінтну активність [2] та протитуберкульозну дію [3]. Крім того, похідні тіосемікарбазида проявляють антиоксидантну та протимікробну активність [4]. Потрібно відмітити дослідження антимікробних властивостей металокомплексів на основі тіосемікарбазидвмісних лігандів [5-10]. Актуальний огляд літератури за 2001–2020 рр. по біологічній активності тіосемікарбазидів зроблено Ачар'я та авторами в роботі [11].

Полізаміщені похідні тіосемікарбазида широко використовуються в препаративній органічній хімії як вихідні речовин для одержання гетероциклічних систем [12-17]. Співробітники нашої лабораторії використовують 1-ацил-тіосемікарбазида для синтезу полізаміснених 1,2,4-триазол-3-тіонів в умовах лужної циклізації [18, 19]. У даній роботі описано синтез та фізико-хімічні властивості п'яти нових, раніше не описаних, 1-ацил-4-металіл-тіосемікарбазидів.

Експериментальна частина

Синтез 1-ацил-4-металілтіосемікарбазидів **2a-e** проводили згідно схеми 1. Гідрозид **1a-e** (0,02 моль) та металіл ізотіоціанат (0,02 моль, 2,3 мл) розчиняють у 50 мл етанолу. Одержаний розчин нагрівають при температурі кипіння протягом 1 год. Протягом цього часу на стінках колби починає виділятися цільовий продукт у

виділі білих кристалів. Реакційну суміш охолоджують, а продукт, що виділився при охолодженні відфільтровують, промивають невеликою кількістю холодного етанолу та висушують на повітрі. ^1H ЯМР спектри записували у розчині дейтерованого диметилсульфоксиду на приладі Varian VXR 400 (400 МГц).

2-Ацетил-N-металілгідрозин-1-карбо-тіоамід (2a). Вихід 52%. $T_{\text{топл}} = 143-144^\circ\text{C}$. Елементний аналіз, знайдено, %: С, 45.08; Н, 7.25; N, 22.31; S, 16.56; розраховано для формули $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$, %: С, 44.90; Н, 7.00; N, 22.44; S, 17.12. ПМР (ДМСО- d_6 , 400МГц), δ (м.ч.): 9.66 (с, 1H, NH), 9.15 (с, 1H, NH), 8.10 (с, 1H, NH), 4.73 (с, 2H, $\text{CH}_2=$), 4.01 (д, J = 4.0 Гц, 2H, NCH_2), 1.84 (с, 3H, CH_3), 1.65 (с, 3H, CH_3).

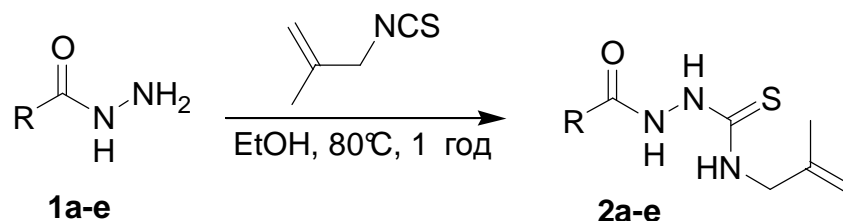
2-Гексанойл-N-металілгідрозин-1-карбо-тіоамід (2b). Вихід 70%. $T_{\text{топл}} = 127-128^\circ\text{C}$. Елементний аналіз, знайдено, %: С, 54.32; Н, 8.78; N, 17.17; S, 13.05; розраховано для формули $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}$, %: С, 54.29; Н, 8.70; N, 17.27; S, 13.18. ПМР (ДМСО- d_6 , 400МГц), δ (м.ч.): 9.62 (с, 1H, NH), 9.15 (с, 1H, NH), 7.98 (с, 1H, NH), 4.73 (с, 2H, $\text{CH}_2=$), 4.02 (д, J = 4.3 Гц, 2H, NCH_2), 2.12 (т, J = 8.0 Гц, 2H, CH_2), 1.65 (с, 3H, CH_3), 1.50 (м, 2H, CH_2), 1.26 (м, 4H, 2CH_2), 0.86 (т, J = 8.0 Гц, 3H, CH_3).

2-Октанойл-N-металілгідрозин-1-карбо-тіоамід (2c). Вихід 82%. $T_{\text{топл}} = 98-100^\circ\text{C}$. Елементний аналіз, знайдено, %: С, 57.58; Н, 9.41; N, 15.31; S, 11.63; розраховано для формули $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}$, %: С, 57.53; Н, 9.28; N, 15.48; S, 11.81. ПМР (ДМСО- d_6 , 400МГц), δ (м.ч.): 9.61 (с, 1H, NH), 9.16 (с, 1H, NH), 7.98 (т, J = 4.5 Гц, 1H, NH), 4.73 (с, 2H, $\text{CH}_2=$), 4.02 (д, J = 4.3 Гц, 2H, NCH_2), 2.12 (т, J = 8.0 Гц, 2H, CH_2), 1.65 (с, 3H, CH_3), 1.50 (м, 2H, CH_2), 1.25 (м, 4H, 2CH_2), 0.86 (т, J = 6.0 Гц, 3H, CH_3).

2-Пальмітиноіл-N-металілгідрозин-1-карботіоамід (2d). Вихід 94%. $T_{\text{топл}} = 142-145^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз, знайдено, %: С, 65.84; Н, 10.82; N, 10.69; S, 8.22; розраховано для формули $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{OS}$, %: С, 65.75; Н, 10.77; N, 10.95; S, 8.36.

2-Стеароїл-N-металілгідрозин-1-карботіоамід (2e). Вихід 91%. $T_{\text{топл}} = 147-150^{\circ}\text{C}$. Елементний аналіз, знайдено, %: С, 67.14; Н, 11.09; N, 10.03; S, 7.64; розраховано для формули $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{OS}$, %: С, 67.10; Н, 11.02; N, 10.21; S, 7.79.

Схема 1



R = CH_3 (a), C_5H_{11} (b), C_7H_{15} (c), $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ (d), $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ (e)

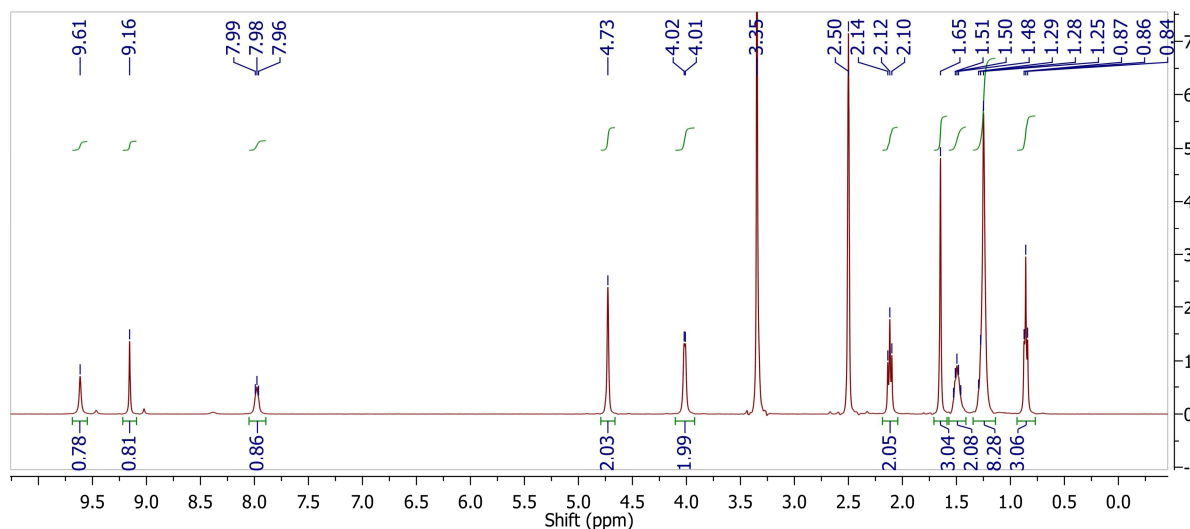
Обговорення результатів

Перетворення гідрозидів **1a-e** у N-ацил-оїлтіосемікарбазиди **2a-e** проводили при взаємодії з металіл ізотіоціанатом [20] в середовищі етанолу при нагріванні протягом 1 години. ПМР спектр сполуки **2c** чітко вказує на введення металільного фрагменту в молекулу (рис. 1). Так, спостерігається дублет при 4.02 м.ч., з константою спінової взаємодії 4.3 Гц, який відповідає метиленовій групі біля аміногрупи NH. У свою чергу, сигнал відповідної NH-групи проявляється у вигляді триплету при 7.98 м.ч. з константою спінової взаємодії 4.5 Гц. Цікаво відмітити, що метиліденова група металільного фрагменту проявляється при 4.73 м.ч. у вигляді синглету з відносною інтенсивністю 2, тоді як більш очікуваним було б розщеплення її сигналу на два синглети. Так, у спектрі структурно схожого N,N'-біс(2-металіл)гідрозин-1,2-дикарботіоаміду сигнали протонів метиліденової групи проявляються у вигляді двох синглетів при 4.74 та 4.78 Гц [18]. Синглет з відносною інтенсивністю три при 1.65 м.ч. відповідає метильній групі металільного фрагменту. Також, можна чітко відстежити сигнали гептильного ланцюга у спектрі ПМР. Так, сигнал α -метиленової групи проявляється у вигляді триплету при 2.12 м.ч. з константою

спін-спінової взаємодії 7.5 Гц. Сигнал β -метиленової групи спостерігається при 1.50 м.ч. у вигляді мультиплету з відносною інтенсивністю 2. В діапазоні 1.25-1.29 м.ч. спостерігається уширений пік з відносною інтенсивністю 8, обумовлений накладанням сигналів чотирьох метиленових груп гептильного фрагменту. Термінальна метильна група гептильного ланцюга проявляється у вигляді триплету при 0.86 м.ч. з константою спінової взаємодії 6.5 Гц.

Висновки

Таким чином, у даній роботі проведено синтез нових 1-ацил-4-металілтіосемікарбазидів із довгими алкільними замісниками та проаналізовані ^1H ЯМР спектри отриманих сполук. Відмічено, що сигнал метиліденової групи металільного фрагменту проявляється в ПМР спектрі у вигляді синглету з відносною інтенсивністю 2, на противагу очікуваному розщепленню на два синглети з відносними інтенсивностями 1. Отримані сполуки є перспективні для використання в синтетичній органічній хімії (для одержання гетероциклічних сполук), а також як ліганди для синтезу комплексів, які володітимуть біологічною активністю.

Рис. 1. ^1H -ЯМР спектр сполуки **2c**.

Список використаних джерел

- Fazal Rahim F., Taha M., Iqbal N., Hayat S., Qureshi F., Uddin I., Zaman K., Rab A., Wadood A., Uddin N., Nawazd M., Shah S.A.A., Khan K.M. Isatin based thiosemicarbazide derivatives as potential inhibitor of α -glucosidase, synthesis and their molecular docking study. *J. Mol. Struct.* 2020, 1222, 128922. Doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128922.
- Dziduch K., Kołodziej P., Paneth A., Bogucka-Kocka A., Wujec M. Synthesis and anthelmintic activity of new thiosemicarbazide derivatives – a preliminary study. *Molecules.* 2020, 25(12), 2770. Doi: 10.3390/molecules25122770.
- Pitucha M., Karczmarzyk Z., Swatko-Ossor M., Wysocki W., Wos M., Chudzik K., Ginalska G., Fruzinski A. Synthesis, in vitro screening and docking studies of new thiosemicarbazide derivatives as antitubercular agents. *Molecules.* 2019, 24(2), 251. Doi: 10.3390/molecules24020251.
- Altalhi A.A., Hashem H.E., Negm N.A., Mohamed E.A., Azmy E.M. Synthesis, characterization, computational study, and screening of novel 1-phenyl-4-(2-phenylacetyl)-thiosemicarbazide derivatives for their antioxidant and antimicrobial activities. *J. Mol. Liq.* 2021, 333, 115977. Doi: 10.1016/j.molliq.2021.115977.
- Huedo C., Zani F., Mendiola A., Pradhan S., Sinha C., López-Torres E. Synthesis, antimicrobial activity and molecular docking of di- and triorganotin (IV) complexes with thiosemicarbazide derivatives. *Appl. Organomet. Chem.* 2019, 33(2), e4700. Doi: 10.1002/aoc.4700.
- Fizer M., Sukharev S., Slivka M., Mariychuk R., Lendel V. Preparation of bithiourea and 5-amino-4-benzoyl-1,2,4-triazol-3-thione complexes of copper(II), nickel and zinc and their biological evolution. *J. Organomet. Chem.* 2016, 804, 6–12. Doi: 10.1016/j.jorganchem.2015.12.024.
- Namiecińska E., Sobiesiak M., Małecka M., Guga P., Rozalska B., Budzisz E. Antimicrobial and structural properties of metal ions complexes with thiosemicarbazide motif and related heterocyclic compounds. *Curr. Med. Chem.* 2019, 26(4), 664–693. Doi: 10.2174/0929867325666180228164656.
- Gaber M., Fayed T.A., El-Gamil M.M., Abu El-Reash G.M. Structural, thermogravimetric, B3LYP and biological studies on some heterocyclic thiosemicarbazide copper (II) complexes and evaluation of their molecular docking. *J. Mol. Struct.* 2018, 1151, 56–72. Doi: 10.1016/j.molstruc.2017.09.035.
- Matesanz A.I., Herrero J.M., Quiroga A.G. Chemical and biological evaluation of thiosemicarbazone-bearing heterocyclic metal complexes. *Curr. Top. Med. Chem.* 2021, 21(1), 59–72. Doi: 10.2174/1568026620666201022144004.
- Konakanchi R., Haribabu J., Prashanth J., Nishtala V.B., Mallela R., Manchala S., Gandamalla D., Karvembu R., Reddy B.V., Yellu, N.R., Kotha, L.R. Synthesis, structural, biological evaluation, molecular docking and DFT Studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes bearing heterocyclic thiosemicarbazone ligand. *Appl. Organomet. Chem.* 2018, 32(8), e4415. Doi: 10.1002/aoc.4415.
- Acharya P.T., Bhavsar Z.A., Jethava D.J., Patel D.B., Patel H.D. A review on development of bio-active thiosemicarbazide derivatives: Recent advances. *J. Mol. Struct.* 2021, 1226, 129268. Doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129268.
- Metwally M.A., Bondock S., El-Azap H., Kandeel E.-E.M. Thiosemicarbazides: Synthesis and reactions. *J. Sulphur Chem.* 2011, 32(5), 489–519. Doi: 10.1080/17415993.2011.601869.

13. Gazieva G., Kravchenko A.N. Thiosemicarbazides in the synthesis of five- and six-membered heterocyclic compounds. *Russ. Chem. Rev.* 2012, 81(6), 494–523. Doi: 10.1070/RC2012v081n06ABEH004235.
14. Aly A.A., Hassan A.A., Abd El-Latief E.-S.S.M. An update of the use of thiocarbohydrazides and thiosemicarbazides in the preparation of heterocycles and their biological importance. *J. Heterocycl. Chem.* 2018, 55(10), 2196–2223. Doi: 10.1002/jhet.3295.
15. Ramadan S.K., Sallam H.A. Synthesis, spectral characterization, cytotoxic, and antimicrobial activities of some novel heterocycles utilizing 1,3-diphenylpyrazole-4-carboxaldehyde thiosemicarbazone. *J. Heterocycl. Chem.* 2018, 55(8), 1942–1954. Doi: 10.1002/jhet.3232.
16. Acharya P.T., Bhavsar Z.A., Jethava D.J., Patel D.B., Patel H.D. A review on development of bioactive thiosemicarbazide derivatives: Recent advances. *J. Mol. Struct.* 2021, 1226, 129268. Doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129268.
17. Abd El-Azim M.H.M., Assy M.G., Khalil M.I., Selim Y.A. Cyclization of thiosemicarbazide derivative: As a source of novel synthesis of some azoles and azines. *J. Heterocycl. Chem.* 2020, 57(8), 3153–3160. Doi: 10.1002/jhet.4022.
18. Fizer M., Slivka M., Lendel V. Peculiarities of 4-methallyl-5-methallylamino-1,2,4-triazole-3-thione halogenation. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2019, 55(4/5), 478–480. Doi: 10.1007/s10593-019-02484-8.
19. Григорка Г.В., Фізер М.М., Фізер О.І., Сливка М.В., Фаринюк Ю.І., Лендел В.Г. Синтез, спектральне та теоретичне дослідження 5-(2-гідоксифеніл)-4-металіл-1,2,4-триазол-3-тіону. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія».* 2019, 1(41), 81–85. Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.81-85.
20. Fizer M. Methallyl isothiocyanate. *Synlett.* 2013, 24(15), 2019–2020. Doi: 10.1055/s-0033-1339703.

Стаття надійшла до редакції: 14.05.2021.

SYNTHESIS OF 1-ACYL-4-METALLYLTHIOSEMICARBASIDES WITH LONG ALKYL SUBSTITUENTS

Hryhoroka H.V., Fizer O.I., Fizer M.M., Slivka M.V.

*Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine;
e-mail: max.fizer@uzhnu.edu.ua*

Thiosemicarbazide derivatives are increasingly attracting the attention of scientists due to their diverse biological activity. For example, substituted thiosemicarbazides are potent α -glucosidase inhibitors, have antihelmintic action, as well as antituberculosis, antioxidant, and antimicrobial activity. Many metal complexes based on thiosemicarbazide-containing ligands exhibit antimicrobial properties. In addition, polysubstituted thiosemicarbazide derivatives are widely used in preparative organic chemistry as starting materials for the synthesis of heterocyclic compounds.

This paper describes the method of production and physicochemical properties of five new 1-acyl-4-methyl-thiosemicarbazides. The synthesis was performed by the interaction of acid hydrazides with methyl isothiocyanate in ethanol under heating. The structure of the obtained compounds was confirmed based on ¹H NMR spectroscopy data. The corresponding spectra were recorded in a solution of deuterated dimethyl sulfoxide on a Varian VXR 400 instrument.

The PMR spectra of 2-R-N-methallylhydrazine-1-carbothioamides clearly indicate the introduction of a methallyl fragment. Thus, there is a doublet of the CH₂NH group at 4.02 ppm. It is noted that the signal of the methylidene group of the methallyl fragment is manifested in the PMR spectrum in the form of a singlet at 4.73 ppm with a relative intensity of 2, as opposed to the expected splitting into two singlets with relative intensities of 1. A singlet with a relative intensity of 3 at 1.65 ppm corresponds to the methyl group of the methallyl fragment. Also, it can be clearly tracked the signals of the heptyl chain in the PMR spectrum (R = C₇H₁₅). Thus, the signals of the α -methylene and β -methylene groups are manifested in the form of a triplet at 2.12 ppm and a multiplet at 1.50 ppm,

respectively. The terminal methyl group of the heptyl chain is manifested in the form of a triplet at 0.86 ppm with a relative intensity of 3. The signals of the other four methylene groups of the heptyl chain overlap and form a widened multiplet in the range of 1.25–1.29 ppm with a relative intensity of 8. Thus, in this work, the synthesis of new 1-acyl-4-methallyl-thiosemicarbazides with alkyl substituents was performed, and the ^1H NMR spectra of the obtained compounds were analyzed.

The obtained compounds are promising for use in synthetic organic chemistry (for the production of heterocyclic compounds), as well as ligands for the synthesis of complexes that will have biological activity.

Keywords: thiosemicarbazide; methallyl isothiocyanate; hydrazide; NMR.

References

1. Fazal Rahim F., Taha M., Iqbal N., Hayat S., Qureshi F., Uddin I., Zaman K., Rab A., Wadood A., Uddin N., Nawazd M., Shah S.A.A., Khan K.M. Isatin based thiosemicarbazide derivatives as potential inhibitor of α -glucosidase, synthesis and their molecular docking study. *J. Mol. Struct.* 2020, 1222, 128922. Doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128922.
2. Dziduch K., Kołodziej P., Paneth A., Bogucka-Kocka A., Wujec M. Synthesis and anthelmintic activity of new thiosemicarbazide derivatives – a preliminary study. *Molecules.* 2020, 25(12), 2770. Doi: 10.3390/molecules25122770.
3. Pitucha M., Karczmarzyk Z., Swatko-Ossor M., Wysocki W., Wos M., Chudzik K., Ginalska G., Fruzinski A. Synthesis, in vitro screening and docking studies of new thiosemicarbazide derivatives as antitubercular agents. *Molecules.* 2019, 24(2), 251. Doi: 10.3390/molecules24020251.
4. Altalhi A.A., Hashem H.E., Negm N.A., Mohamed E.A., Azmy E.M. Synthesis, characterization, computational study, and screening of novel 1-phenyl-4-(2-phenylacetyl)-thiosemicarbazide derivatives for their antioxidant and antimicrobial activities. *J. Mol. Liq.* 2021, 333, 115977. Doi: 10.1016/j.molliq.2021.115977.
5. Huedo C., Zani F., Mendiola A., Pradhan S., Sinha C., López-Torres E. Synthesis, antimicrobial activity and molecular docking of di- and triorganotin (IV) complexes with thiosemicarbazide derivatives. *Appl. Organomet. Chem.* 2019, 33(2), e4700. Doi: 10.1002/aoc.4700.
6. Fizer M., Sukharev S., Slivka M., Mariychuk R., Lendel V. Preparation of bithiourea and 5-amino-4-benzoyl-1,2,4-triazol-3-thione complexes of copper(II), nickel and zinc and their biological evolution. *J. Organomet. Chem.* 2016, 804, 6–12. Doi: 10.1016/j.jorganchem.2015.12.024.
7. Namiecińska E., Sobiesiak M., Małeczka M., Guga P., Rozalska B., Budzisz E. Antimicrobial and structural properties of metal ions complexes with thiosemicarbazide motif and related heterocyclic compounds. *Curr. Med. Chem.* 2019, 26(4), 664–693. Doi: 10.2174/0929867325666180228164656.
8. Gaber M., Fayed T.A., El-Gamil M.M., Abu El-Reash G.M. Structural, thermogravimetric, B3LYP and biological studies on some heterocyclic thiosemicarbazide copper (II) complexes and evaluation of their molecular docking. *J. Mol. Struct.* 2018, 1151, 56–72. Doi: 10.1016/j.molstruc.2017.09.035.
9. Matesanz A.I., Herrero J.M., Quiroga A.G. Chemical and biological evaluation of thiosemicarbazone-bearing heterocyclic metal complexes. *Curr. Top. Med. Chem.* 2021, 21(1), 59–72. Doi: 10.2174/1568026620666201022144004.
10. Konakanchi R., Haribabu J., Prashanth J., Nishtala V.B., Mallela R., Manchala S., Gandamalla D., Karvembu R., Reddy B.V., Yellu, N.R., Kotha, L.R. Synthesis, structural, biological evaluation, molecular docking and DFT Studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes bearing heterocyclic thiosemicarbazone ligand. *Appl. Organomet. Chem.* 2018, 32(8), e4415. Doi: 10.1002/aoc.4415.
11. Acharya P.T., Bhavsar Z.A., Jethava D.J., Patel D.B., Patel H.D. A review on development of bioactive thiosemicarbazide derivatives: Recent advances. *J. Mol. Struct.* 2021, 1226, 129268. Doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129268.
12. Metwally M.A., Bondock S., El-Azap H., Kandeel E.-E.M. Thiosemicarbazides: Synthesis and reactions. *J. Sulphur Chem.* 2011, 32(5), 489–519. Doi: 10.1080/17415993.2011.601869.
13. Gazieva G., Kravchenko A.N. Thiosemi-carbazides in the synthesis of five- and six-membered heterocyclic compounds. *Russ. Chem. Rev.* 2012, 81(6), 494–523, Doi: 10.1070/RC2012v081n06ABEH004235.
14. Aly A.A., Hassan A.A., Abd El-Latif E.-S.S.M. An update of the use of thiocarbohydrazides and thiosemicarbazides in the preparation of heterocycles and their biological importance. *J. Heterocycl. Chem.* 2018, 55(10), 2196–2223. Doi: 10.1002/jhet.3295.
15. Ramadan S.K., Sallam H.A. Synthesis, spectral characterization, cytotoxic, and antimicrobial activities of some novel heterocycles utilizing 1,3-diphenylpyrazole-4-carboxaldehyde thiosemicarbazone. *J. Heterocycl. Chem.* 2018, 55(8), 1942–1954. Doi: 10.1002/jhet.3232.

16. Acharya P.T., Bhavsar Z.A., Jethava D.J., Patel D.B., Patel H.D. A review on development of bioactive thiosemicarbazide derivatives: Recent advances. *J. Mol. Struct.* 2021, 1226, 129268. Doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129268.
17. Abd El-Azim M.H.M., Assy M.G., Khalil M.I., Selim Y.A. Cyclization of thiosemicarbazide derivative: As a source of novel synthesis of some azoles and azines. *J. Heterocycl. Chem.* 2020, 57(8), 3153–3160. Doi: 10.1002/jhet.4022.
18. Fizer M., Slivka M., Lendel V. Peculiarities of 4-methallyl-5-methallylamino-1,2,4-triazole-3-thione halogenation. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2019, 55(4/5), 478–480. Doi: 10.1007/s10593-019-02484-8.
19. Hryhorka H.V., Fizer M.M., Fizer O.I., Slivka M.V., Faryniuk Yu.I., Lendel V.G. Tautomeric forms of 5-(2-hydroxyphenyl)-4-methyl-1,2,4-triazole-3-thione: spectral and theoretical studies. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2019, 1(41), 81–85. Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.81-85.
20. Fizer M. Methallyl isothiocyanate. *Synlett.* 2013, 24(15), 2019–2020. Doi: 10.1055/s-0033-1339703.