

Izotiokyanáty (XII)
Príprava a infračervené absorpčné spektrá
***m*-acyloxyfenylizotiokyanátov a *p*-acyloxyfenylizotiokyanátov**

P. KRISTIÁN, K. ANTOŠ, Š. KOVÁČ

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Ako vyplýva z našej predchádzajúcej práce [1], aromatické izotiokyanáty (skrátene ITK) sa vyznačujú vysokou reaktivitou, na ktorú poukazujú aj niektoré kvantovochemické výpočty [2]. V dôsledku toho nebolo možné uskutočniť reakcie na aromatickom jadre bez atakovania samotnej izotiokyanatej skupiny, najmä pri kationoidnej substituenej reakcii. Doterajšie údaje v literatúre poukazujú jedine na možnosť alkylácie *m*-hydroxyfenyl-ITK alkylhalogenidmi [3—6]. Niektoré z uvedených derivátov boli patentované ako účinné prostriedky proti helmintom [3]. Doteraz nebola opísaná priama acylácia *m*-hydroxyfenyl-ITK a *p*-hydroxyfenyl-ITK. Z acyloxyfenyl-ITK bol síce pripravený *p*-acetyloxyfenyl-ITK [7] a *m*-acetyloxyfenyl-ITK [8], avšak iným postupom.

Už r. 1946 W. H. Davies a W. H. Sexton [8] zistili význačnú antifungálnu účinnosť *p*-acetyloxyfenyl-ITK a *m*-acetyloxyfenyl-ITK, ktoré zaradili medzi najúčinnnejšie dovtedy známe fungicídy.

Úlohou tejto práce bolo zistiť možnosti priamej acylácie *m*-hydroxyfenyl-ITK a *p*-hydroxyfenyl-ITK rozličnými typmi acylhalogenidov, ako aj zmerať a urobiť rozbor ich infračervených absorpčných spektier.

Experimentálna časť

Príprava m-acyloxyfenyl-ITK a p-acyloxyfenyl-ITK

0,1 mólu hydroxyfenyl-ITK a 0,1 mólu acylchloridu sa pol hodiny zahrieva pod spätným chladičom na vriacom vodnom kúpeli. Potom sa reakčný produkt rozpustí v 300 dieloch éteru a pretrepe sa 2×20 dielmi 5 % vodného roztoku KOH, ďalej 2×30 dielmi vody. Éterický roztok sa vysuší bezvodým MgSO_4 . Pridá sa 1 diel aktívneho uhlia a filtruje sa. Éter sa oddestiluje z vodného kúpeľa a získaný produkt sa destiluje vo vákuu, resp. sa prekrýštalizuje z vhodného rozpúšťadla.

Spektrálne merania

Infračervené absorpčné spektrá izotiokyanátov sa namerali na dvojlúčovom spektrofotometri UR 10 v oblasti $3600\text{—}400\text{ cm}^{-1}$. V oblasti $1800\text{—}670\text{ cm}^{-1}$ sa použil hranol z NaCl a v oblasti $670\text{—}400\text{ cm}^{-1}$ hranol z KBr. Infračervené absorpčné spektrá *m*-acetyloxyfenyl-ITK a butyryloxyfenyl-ITK sa v oblasti $1800\text{—}400\text{ cm}^{-1}$ namerali tak, že malé množstvo látky sa dalo medzi dve okienka z KBr, pričom sa vytvoril film o hrúbke

Tabuľka 1

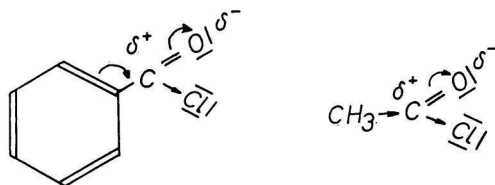
Zlúčenina	M	B. t./b. v.	n_D^{20}	Sumárny vzorec	Analýza				Výťažok (%)
					% N		% S		
					vypo- čítané	zistené	vypo- čítané	zistené	
<i>m</i> -acetyloxyfenyl-ITK	193,214	103/0,5 tor	1,6129	C ₉ H ₇ O ₂ NS	7,24	7,09	16,59	16,65	60
<i>m</i> -butyryloxyfenyl-ITK	221,256	133/1,2 tor	1,5855	C ₁₁ H ₁₁ O ₂ NS	6,33	6,10	14,49	14,60	55
<i>m</i> -benzoyloxyfenyl-ITK	255,280	61 °C (éter)	—	C ₁₃ H ₉ O ₂ NS	5,48	5,46	12,51	12,77	41,5
<i>m</i> -nikotinoyloxyfenyl-ITK	256,270	72 °C (éter)	—	C ₁₃ H ₉ O ₂ N ₂ S	10,54	10,74	12,51	12,60	35
<i>p</i> -acetyloxyfenyl-ITK	193,214	34 °C (petroléter)	—	C ₉ H ₇ O ₂ NS	7,24	7,13	16,59	16,44	72
<i>p</i> -butyryloxyfenyl-ITK	221,256	23 °C (petroléter)	—	C ₁₁ H ₁₁ O ₂ NS	6,33	6,25	14,49	14,65	69
<i>p</i> benzoyloxyfenyl-ITK	255,280	66 °C (petroléter)	—	C ₁₃ H ₉ O ₂ NS	5,48	5,49	12,51	12,77	64,5
<i>p</i> -nikotinoyloxyfenyl-ITK	256,270	82 °C (éter)	—	C ₁₃ H ₉ O ₂ N ₂ S	10,54	10,91	12,51	12,73	47

približne 0,01 mm; *p*-butyryloxyfenyl-ITK sa meral v $CHCl_3$ a *p*-acetyloxyfenyl-ITK, *m*-benzoyloxyfenyl-ITK, *p*-benzoyloxyfenyl-ITK, *m*-nikotinoyloxyfenyl-ITK, *p*-nikotinoyloxyfenyl-ITK v diskoch z KBr. V oblasti nad 1800 cm^{-1} sa infračervené absorpčné spektrá všetkých izotiokyanátov merali v $CHCl_3$ v kyvetách z NaCl o hrúbke 0,187 mm. Rozpúšťadlá sa kompenzovali kyvetou z NaCl o hrúbke 0,187 mm.

Výsledky a diskusia

Syntetizované izotiokyanáty a ich vlastnosti sú uvedené v tab. 1. Z výsledkov v tab. 1 vyplýva, že *m*-acyloxyfenyl-ITK a *p*-acyloxyfenyl-ITK s rôznou acylovou skupinou (alifatickou, aromatickou a heterocyklickou) možno získať v pomerne dobrých výtťažkoch priamym pôsobením acylhalogenidu na príslušný hydroxyfenyl-ITK.

Ako vidieť z tab. 1, výtťažky vzniknutých acyloxyfenyl-ITK sú pri acetyloxyfenyl-ITK a butyryloxyfenyl-ITK značne vyššie v porovnaní s benzoyloxyfenyl-ITK a nikotinoyloxyfenyl-ITK v dôsledku toho, že benzoylchlorid je menej reaktívny než acetylchlorid.



Keďže ide o bimolekulovú reakciu, dochádza k vytlačaniu chlóru acylhalogenidu voľným elektrónovým párom kyslíkového atómu fenolickej skupiny. Reaktívnosť acylhalogenidov súvisí s veľkosťou elektrónovej medzery na karbonylovom uhlíkovom atóme [9—11]. Elektrónová medzera na karbonylovom uhlíku, zapríčinená $-M$ efektom kyslíkového atómu a $-I$ efektom chlóru, je v menšej miere kompenzovaná $+I$ efektom alkylovej skupiny než $+M$ efektom aromatického jadra.

Ďalej musíme vziať do úvahy aj druhú reagujúcu zložku. *p*-Hydroxyfenyl-ITK sa bude uvedenými acylačnými činidlami acylovať ľahšie než *m*-hydroxyfenyl-ITK v dôsledku väčšej elektrónovej hustoty na kyslíkovom atóme fenolickej skupiny. Vyplýva to z uplatnenia elektrónakceptórneho účinku skupiny NCS, ktorý sa prejavuje v zvýšenej miere v *m*-polohe než v *p*-polohe, čo potvrdzujú Hammettove σ konštanty, stanovené pre skupinu NCS, pri kyselinách benzoových [12] ($\sigma_{m(\text{NCS})} = 0,49$; $\sigma_{p(\text{NCS})} = 0,38$).

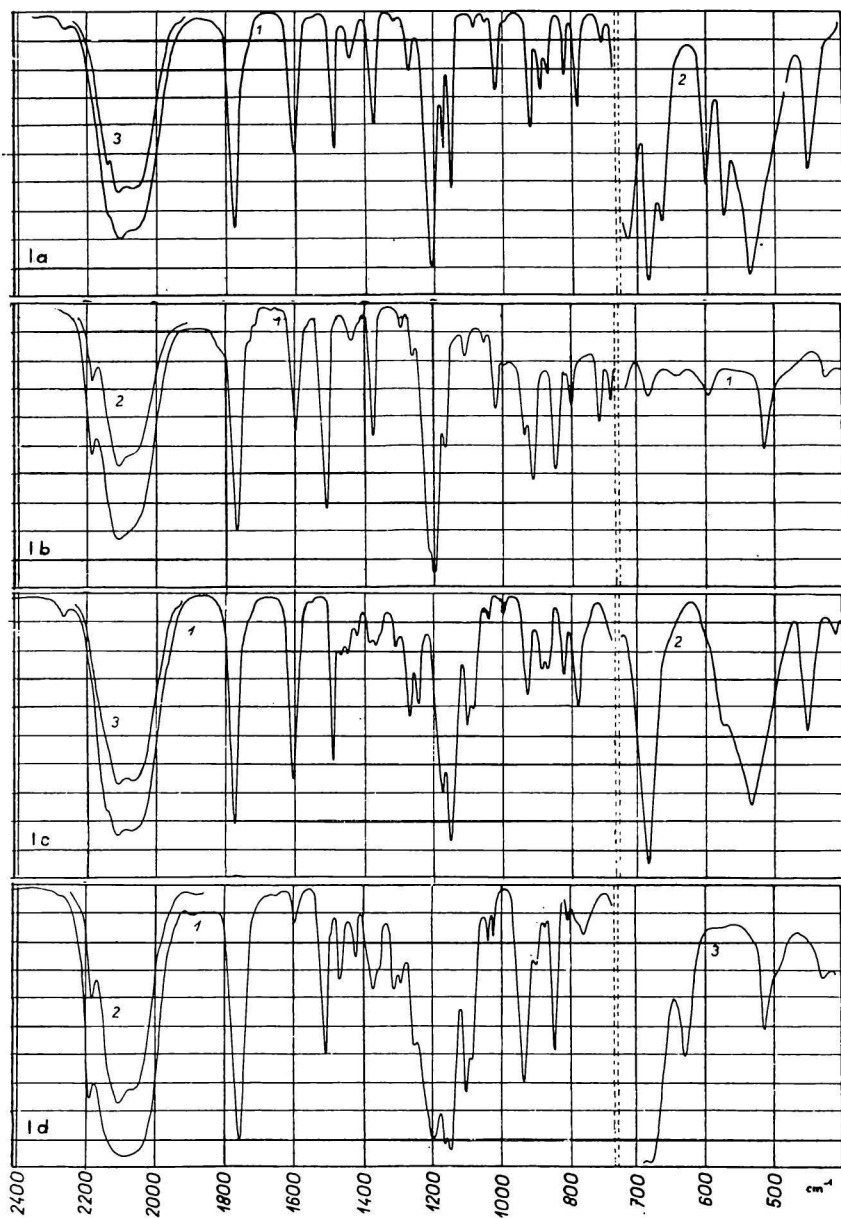
Infračervené absorpčné spektrá izotiokyanátov sú uvedené na obr. Ia—d a obr. IIa—d a ich charakteristické vibrácie v tab. 2.

Oblasť 3600—2400 cm^{-1}

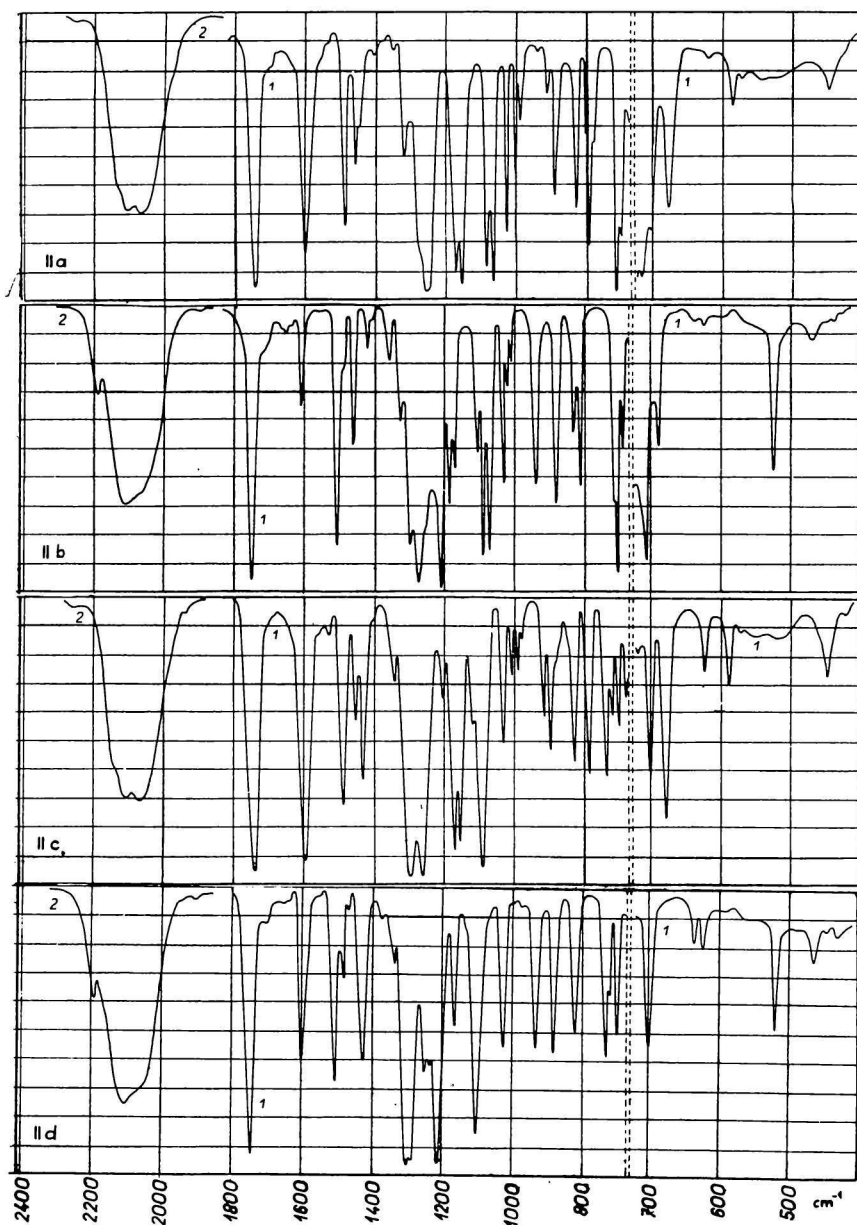
V tejto oblasti možno pozorovať väčší počet absorpčných pásov o rôznej intenzite, ktoré prislúchajú valenčným vibráciám väzieb C—H v skupinách $-\text{CH}_2-$ a $-\text{CH}_3$, ako aj vibráciám väzieb C—H aromatického systému [13—15].

Oblasť 2400—1800 cm^{-1}

Veľmi intenzívny absorpčný pás s maximom absorpcie okolo 2100 cm^{-1} na spektrách všetkých izotiokyanátov svedčí o prítomnosti skupín NCS. Tento absorpčný pás prislúcha valenčným asymetrickým vibráciám väzieb $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ [13, 14]. Poloha tohto absorpčného pásu je pri všetkých ITK s výnimkou *m*-benzoyloxyfenyl-ITK a *m*-nikotinoyloxyfenyl-ITK približne rovnaká ($\nu_{\text{NCS}}^* \sim 2113 \text{ cm}^{-1}$). Poloha absorpčného pásu asymetrických valenčných vibrácií väzieb NCS *m*-benzoyloxyfenyl-ITK a *m*-nikotinoyloxyfenyl-ITK je pri $\sim 2070 \text{ cm}^{-1}$. Vyplýva z toho, že pri skupine NCS viazanej v *p*-polohe pôsobia oproti sebe $+M$ efekty skupiny NCS a kyslíkového atómu.



Obr. 1. a) *m*-Acetyloxyfenyl-ITK: 1. film $\sim 0,01$ mm; 2. film 0,043 mm; 3. 9,65 g/l CHCl_3 , kvjeta 0,187 mm. — b) *p*-Acetyloxyfenyl-ITK: 1. 3,5 mg/g KBr; 2. 9,65 g/l CHCl_3 , kvjeta 0,187 mm. — c) *m*-Butyryloxyfenyl-ITK: 1. film $\sim 0,01$ mm; 2. film 0,043 mm; 3. 17,0 g/l CHCl_3 , kvjeta 0,187 mm. — d) *p*-Butyryloxyfenyl-ITK: 1. 50 g/l CHCl_3 , kvjeta 0,187 mm; 2. 17 g/l CHCl_3 , kvjeta 0,187 mm; 3. 8,3 g/l CHCl_3 , kvjeta 0,624 mm.



Obr. 2. a) *m*-Benzoyloxyfenyl-ITK: 1. 3,5 mg/g KBr; 2. 17,0 g/l CHCl₃, kvveta 0,187 mm. — b) *p*-Benzoyloxyfenyl-ITK: 1. 3,5 mg/g KBr; 2. 17,0 g/l CHCl₃, kvveta 0,187 mm. — c) *m*-Nikotinoyloxyfenyl-ITK: 1. 3,5 mg/g KBr; 2. 4 g/l CHCl₃, kvveta 1,042 mm. — d) *p*-Nikotinoyloxyfenyl-ITK: 1. 3,5 mg/g KBr; 2. 17 g/l CHCl₃, kvveta 0,187 mm.

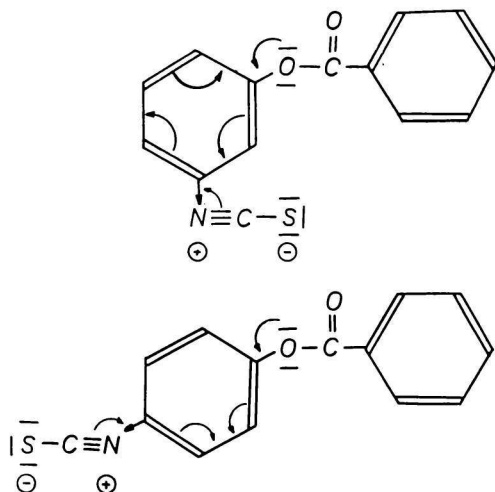
Tabuľka 2

Charakteristické vibrácie aromatických izotiookyanátov (cm^{-1})

ITK	$\nu_{\text{sym}}^* \text{NCS}$	$\nu_{\text{asym}}^* \text{NCS}$ CHCl_3	$\nu_{\text{C=O}}^*$	$\nu_{\text{C-H}}^* (\text{alif})$	$\nu_{\text{C-H}}^* (\text{arom})$
<i>m</i> -acetyloxyfenyl-	924 (str)	2113 (vs) 2065 (výst) 2143 (výst) 2260 (vsl)	1768 (vs)	2850 (sl) 1490 (s) 1370 (s)	3080 (s) 3025 (sl) 2990 (výst) 1600 (s)
<i>p</i> -acetyloxyfenyl-	935 (str)	2113 (vs) 2075 (výst) 2189 (sl) 2189 (sl)	1770 (vs)	2940 (str) 2880 (str) 1440 (sl) 1375 (s)	3040 (s) 3020 (s) 1600 (s)
<i>m</i> -butyryloxyfenyl-	930 (str)	2112 (vs) 2065 (výst) 2145 (výst) 2260 (vsl)	1770 (vs)	2940 (s) 2880 (s) 1490 (s) 1370 (s)	3080 (s) 3040 (sl) 2970 (vs) 1608 (s)
<i>p</i> -butyryloxyfenyl-	936 (vs)	2114 (vs) 2070 (výst) 2190 (str)	1765 (vs)	2930 (str) 2880 (str) 1475 (str) 1370 (str)	3015 (str) 2975 (s) 1598 (str)
<i>m</i> -benzoyloxyfenyl-	940 (sl)	2072 (vs) 2110 (výst) 1970 (výst) 2260 (vsl)	1748 (vs)		3080 (str) 3035 (výst) 3015 (s) 1603 (vs)
<i>p</i> -benzoyloxyfenyl-	935 (vs)	2108 (vs) 2073 (výst) 2140 (výst) 1970 (vsl)	1750 (vs)		3080 (str) 3035 (výst) 3015 (s) 1600 (vs)
<i>m</i> -nikotinoyloxyfenyl-	920 (s)	2066 (vs) 2103 (výst) 2140 (výst) 2226 (výst)	1750 (vs)		3015 (s) 2995 (výst) 1610 (s)
<i>p</i> -nikotinoyloxyfenyl-	938 (s)	2105 (vs) 2070 (výst) 2189 (výst) 1930 (výst)	1747 (vs)		3015 (s) 2995 (s) 1600 (s)

s = silný; *vs* = veľmi silný; *str* = stredný; *sl* = slabý; *vsl* = veľmi slabý; *výst* = výstupok.

acyloxy skupiny, v dôsledku čoho sa $+M$ efekt skupiny NCS v *p*-polohe nemôže prejaviť natoľko ako v *m*-polohe.



Z týchto príčin je pri *p*-substituovaných aromatických ITK na skupine NCS väčšia elektrónová hustota, ktorá sa na infračervených absorpčných spektrách v porovnaní s *m*-substituovanými ITK prejaví posunom absorpčného pásu *asym* NCS k vyšším vlnočtom:

m-acetyloxyfenyl-ITK > *m*-butyryloxyfenyl-ITK > *m*-benzoyloxyfenyl-ITK > *m*-nikotinoyloxyfenyl-ITK
 2113 cm⁻¹ 2112 cm⁻¹ 2072 cm⁻¹ 2066 cm⁻¹

p-acetyloxyfenyl-ITK > *p*-butyryloxyfenyl-ITK > *p*-benzoyloxyfenyl-ITK > *p*-nikotinoyloxyfenyl-ITK
 2113 cm⁻¹ 2114 cm⁻¹ 2108 cm⁻¹ 2105 cm⁻¹

Oblasť 1800—400 cm⁻¹

Táto oblasť je charakteristická už pre samotné acyloxyaromatické zlúčeniny. Je v nej väčší počet absorpčných pásov, prislúchajúcich valenčným a deformačným vibráciám väzieb C—H, C—O, skeletálnym vibráciám a iným. Na spektrách všetkých ITK sú v oblasti 1800—1700 cm⁻¹ intenzívne absorpčné pásy, ktoré prislúchajú valenčným vibráciám väzieb C=O [16, 17].

Aromatický zvyšok, naviazaný na karbonylovej skupine, zapríčiňuje posun valenčných vibrácií väzieb C=O k nižším vlnočtom v porovnaní s acyloxyfenyl-ITK, ktoré majú alifatický zvyšok naviazaný na karbonylovej skupine:

m-acetyloxyfenyl-ITK > *m*-nikotinoyloxyfenyl-ITK > *m*-benzoyloxyfenyl-ITK
 1770 cm⁻¹ 1750 cm⁻¹ 1748 cm⁻¹

Z uvedeného vyplýva, že aromatické jadro, naviazané na karbonylovej skupine, uplatňuje sa v tomto prípade svojím +*M* efektom, ktorý zapríčiňuje

posun π elektrónov skupiny C=O, čím sa väzba C=O predlžuje. Prejavuje sa to aj na infračervenom absorpčnom spektre posunom valenčných vibrácií väzieb C=O k nižším vlnočtom [17].

V oblasti 1600 cm^{-1} sú na spektrách intenzívne absorpčné pásy, ktoré prislúchajú valenčným vibráciám väzieb C—H aromatického systému. Poloha týchto pásov je na spektrách všetkých izotokykánátov približne rovnaká.

V oblasti $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ sú na spektrách izotokykánátov absorpčné pásy o rôznej intenzite, ktoré prislúchajú symetrickým vibráciám skupiny NCS [15].

Ďakujeme doc. inž. O. Liškovi z Katedry analytickej chémie SVŠT v Bratislave za vykonanie elementárnych analýz.

Súhrn

Vypracovala sa nová metóda na priamu acyláciu *m*-hydroxyfenyl-ITK a *p*-hydroxyfenyl-ITK s rozličnými typmi acylhalogenidov. Uvedenou metódou sa pripravili tieto izotokykánáty: *m*-acetyloxyfenyl-ITK a *p*-acetyloxyfenyl-ITK, *m*-butyryloxyfenyl-ITK a *p*-butyryloxyfenyl-ITK, *m*-benzoyloxyfenyl-ITK a *p*-benzoyloxyfenyl-ITK, *m*-nikotinoyloxyfenyl-ITK a *p*-nikotinoyloxyfenyl-ITK. Výťažky poukazujú na to, že reakcia prebieha výhodnejšie s príslušnými alifatickými acylhalogenidmi než s acylhalogenidmi aromatického a heterocyklického typu, čo súvisí s ich rozdielnou reaktivitou. Takisto z výťažkov vyplýva zvýšená reaktivita *m*-hydroxyfenyl-ITK v porovnaní s *p*-hydroxyfenyl-ITK, čo je v súlade s elektrónovým vplyvom skupiny NCS na aromatické jadro.

Uvádzajú sa infračervené absorpčné spektrá spomínaných izotokykánátov, zmerané na dvojlúčovom spektrofotometri UR 10 v oblasti $3600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Zo spektier vyplýva, že absorpčné pásy $\nu_{\text{asym NCS}}^*$ sú v prípade *m*-benzoyloxyfenyl-ITK a *m*-nikotinoyloxyfenyl-ITK posunuté k nižším vlnočtom ($\nu_{\text{asym NCS}}^* \sim 2070\text{ cm}^{-1}$) v porovnaní s ostatnými izotokykánátmi ($\nu_{\text{asym NCS}}^* \sim 2110\text{ cm}^{-1}$).

Absorpčné pásy valenčných vibrácií väzieb CO v prípade acyloxyfenyl-ITK s alifatickým acylovým zvyškom sú posunuté k vyšším vlnočtom ($\nu_{\text{C=O}}^* \sim 1770\text{ cm}^{-1}$) v porovnaní s acyloxyfenyl-ITK s aromatickou acylovou skupinou ($\nu_{\text{C=O}}^* \sim 1750\text{ cm}^{-1}$).

Diskutuje sa o príčinách týchto posunov v obidvoch uvedených prípadoch.

ИЗОТИОЦИАНАТЫ (XII)
ПОЛУЧЕНИЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ
m- И *n*-АЦИЛОКСИФЕНИЛИЗОТИОЦИАНАТОВ

П. Кристиан, К. Антош, Ш. Ковач

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Был разработан новый метод прямого ацилирования *m*- и *n*-гидроксифенилизотиоцианатов с различными типами ацилгалогенидов. Этим методом получились следующие изотиоцианаты: *m*- и *n*-ацетилоксифенилизотиоцианат, *m*- и *n*-бутирилоксифенилизотиоцианат, *m*- и *n*-бензоилоксифенилизотиоцианат и *m*- и *n*-никотиноилоксифенилизотиоцианат. Выходы свидетельствуют о том что реакция протекает выгоднее с соответствующим алифатическими ацилгалогенидами, чем с ацилгалогенидами ароматического и гетероциклического типов, что находится в связи с их различной реактивностью. Из выходов также вытекает повышенная реактивность *m*-гидроксифенилизотиоцианата относительно *n*-гидроксифенилизотиоцианата, что находится в согласии с влиянием электронов NCS группы на ароматическое ядро.

В работе также приводятся инфракрасные абсорбционные спектры приведенных изотиоцианатов, снятых на двухлучевом спектрофотометре UR 10 в области 3600—400 cm^{-1} . Из спектров вытекает, что абсорбционные полосы $\nu_{\text{асим NCS}}^*$ в случае *m*-бензоилоксифенилизотиоцианата и *m*-никотиноилоксифенилизотиоцианата, смещены к низшим волновым числам ($\nu_{\text{асим NCS}} \sim 2070 \text{ cm}^{-1}$) в сравнении с остальными изотиоцианатами ($\nu_{\text{асим NCS}} \sim 2110 \text{ cm}^{-1}$).

Абсорбционные полосы валентных колебаний связей CO в случае ацилоксифенилизотиоцианатов с алифатическим ацильным остатком смещены к высшим волновым числам ($\nu_{\text{C=O}}^* \sim 1770 \text{ cm}^{-1}$) в сравнении с ацилоксифенилизотиоцианатами с ароматической ацильной группой ($\nu_{\text{C=O}}^* \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$).

Дискутируются причины этих смещений в обоих приведенных случаях.

ISOTHIOCYANSÄUREESTER (XII)
HERSTELLUNG UND INFRAROTABSORPTIONSSPEKTREN
VON *m*- UND *p*-ACYLOXYPHENYLISOTHIOCYANATEN

P. Kristián, K. Antoš, Š. Kováč

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurde eine neue Methode zur direkten Acylierung der *m*- und *p*-Hydroxyphenylisothiocyanate mit verschiedenen Typen von Acylhalogeniden ausgearbeitet. Mittels dieser Methode wurden folgende Isothiocyansäureester hergestellt: *m*- und *p*-Acetyloxyphenylisothiocyanat, *m*- und *p*-Butyryloxyphenylisothiocyanat, *m*- und *p*-Benzoyloxyphenylisothiocyanat, *m*- und *p*-Nikotinoyloxyphenylisothiocyanat. Die Ausbeuten deuten auf einen günstigeren Reaktionsverlauf bei aliphatischen Acylhalogeniden als im Falle von Acylhalogeniden des aromatischen und heterocyklischen Typus. Auf Grund

der Ausbeuten lässt sich auf die erhöhte Reaktivität von *m*-Hydroxyphenylisothiocyanat gegenüber *p*-Hydroxyphenylisothiocyanat schliessen; dies ist im Einklang mit der vorausgesetzten Einwirkung der NCS-Gruppe auf die Elektronendichte des aromatischen Kerns.

Infrarotabsorptionsspektren der angeführten Isothiocyansäureester wurden im Bereich 3600—400 cm^{-1} ermittelt. Die Absorptionsbanden $\nu_{\text{asym}}^* \text{NCS}$ sind bei *m*-Benzoyloxyphenylisothiocyanat und *m*-Nikotinoyloxyphenylisothiocyanat ($\nu_{\text{asym}}^* \text{NCS} \sim 2070 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich mit anderen Isothiocyanaten ($\nu_{\text{asym}}^* \text{NCS} \sim 2110 \text{ cm}^{-1}$) zu den niederen Wellenzahlen verschoben.

Die Absorptionsbanden der Valenzschwingungen der CO-Bindungen sind im Falle vom Acyloxyphenylisothiocyanaten ($\nu_{\text{C=O}}^* \sim 1770 \text{ cm}^{-1}$) mit aliphatischer Acylgruppe gegenüber den Acyloxyphenylisothiocyanaten mit aromatischer Acylgruppe ($\nu_{\text{C=O}}^* \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$) nach höheren Wellenzahlen verschoben.

Die Ursachen dieser Verschiebungen von Absorptionsbanden werden diskutiert.

LITERATÚRA

1. Vlachová D., Zahradník R., Antoš K., Kristián P., Hulka A., *Collection* **27**, 2826 (1962).
2. Zahradník R., Vlachová D., Koutecký J., *Collection* **27**, 2337 (1962).
3. Hoffmann F-La Roche, Švajč. pat. 283 652 (1952).
4. Whitaker W. D., Brit. pat. 673 798 (1950).
5. Hoffmann F-La Roche, Švajč. pat. 279 109 (1952).
6. Spiegelberg H., Rey-Bellet G., U. S. pat. 2 595 723 (1952).
7. Kalkhoff F. A., *Ber.* **16**, 1831 (1883).
8. Davies W. H., Sexton W. H., *Biochem. J.* **40**, 331 (1946).
9. Norris F. J., Ware W., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1418 (1939).
10. Norris F. J., Young L., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1420 (1935).
11. Kováč Š., *Chem. zvesti* **8**, 659 (1954).
12. Kristián P., Antoš K., Vlachová D., Zahradník R., *Collection* **28**, 1651 (1963).
13. Badger R. M., *J. Chem. Phys.* **5**, 178 (1937).
14. Ham N. S., Willis J. B., *Spectrochim. Acta* **16**, 279 (1960).
15. Kristián P., Kováč Š., Antoš K., Hulka A., *Chem. zvesti* **16**, 542 (1962).
16. Thompson M. V., Jameson D. A., *Spectrochim. Acta* **13**, 236 (1958).
17. Brooks C. J., Eglinton G., Morman J. F., *J. Chem. Soc.* **1961**, 661.

Do redakcie došlo 17. 5. 1963

Adresa autorov:

Inž. Pavol Kristián, C. Sc., doc. inž. Kamil Antoš, C. Sc., doc. dr. inž. Štefan Kováč,
C. Sc., Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.