

Izotiokyanáty (XIII)

Príprava a infračervené absorpčné spektrá *m*-karbalkoxyfenylizotiokyanátov a *p*-karbalkoxyfenylizotiokyanátov

P. KRISTIÁN, Š. KOVÁČ, K. ANTOŠ, B. TOMÁNEK

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Za účelom štúdia syntézy a vlastností mononukleárných aromatických izotiokyanátov sa pripravila séria *m*-karbalkoxyfenylizotiokyanátov a *p*-karbalkoxyfenylizotiokyanátov s rôznou dĺžkou alkylového zvyšku. Z výsledkov rozboru infračervených spektier skúmaných izotiokyanátov vyplýva, že tieto sú v súlade s názormi vyslovenými o štruktúre izotiokyanatej skupiny viazanej na aromatické jadro.

V práci [1] sa opisuje príprava a vlastnosti niektorých *m*-acyloxyfenyl-ITK* a *p*-acyloxyfenyl-ITK. Z infračervených spektier vyplývajú závery o vzájomnom ovplyvňovaní izotiokyanatej skupiny a acyloxy skupiny, viazaných na aromatické jadro.

Nadväzujúc na uvedenú prácu, zamerali sme sa na štúdium syntézy a vlastností rozličných *m*-karbalkoxyfenyl-ITK a *p*-karbalkoxyfenyl-ITK. Z hľadiska biologickej účinnosti boli zaujímavé *m*-aminoderiváty a *p*-aminoderiváty esterov kyseliny benzoovej, ktoré sú bezprostrednými medziproduktmi syntézy uvedených izotiokyanátov. Išlo najmä o účinnosť insekticídnu [2], antifungálnu [3], anestetickú [4] a niektoré deriváty javili aj inhibičný účinok na anti-tripanozomálnu aktivitu [5].

Pri syntéze sa vychádzalo z kyselín *m*-aminobenzoových a *p*-aminobenzoových, ktoré sa priamou esterifikáciou previedli na príslušné estery. Z týchto sa izotiokyanáty pripravili tiofosfénovou metódou.

Z pripravených izotiokyanátov boli doteraz opísané *m*-karbmetoxy-, *m*-karbetoxy-, *p*-karbmetoxy-, *p*-karbetoxy- a *p*-karbamoxyfenylizotiokyanáty [6, 7].

Experimentálna časť

Príprava esterov kyseliny aminobenzoovej

Hexylester kyseliny m-aminobenzoovej

13,7 g (0,1 mólu) kyseliny *m*-aminobenzoovej sa rozpustí v 202 g (2 móly) hexylalkoholu zahriateho na 130 °C. Do roztoku sa v priebehu 7 hodín zavádza za ustavičného miešania a zahrievania pod spätným chladičom suchý chlorovodík pri teplote olejového kúpeľa 150 °C. Nadbytočný hexylalkohol sa vákuove oddestiluje a reakčný produkt sa roztokom

* Použité skratky: ITK izotiokyanáty.

sódy zneutralizuje do slabob alkalickéj reakcie. Hexylester kyseliny *m*-aminobenzoovej, ktorý sa vylúči v podobe oleja, extrahuje sa éterom. Éterická vrstva sa vysuší s MgSO_4 , povarí s aktívnym uhlím a odfiltruje sa. Po oddestilovaní éteru zvyšok sa vákuovo predestiluje. Hexylester kyseliny *m*-aminobenzoovej destiluje pri $175^\circ\text{C}/1$ torr ako svetlo-žltá olejovitá kvapalina. Výťažok je 11 g (49 %).

Pre $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ ($M = 221,29$)

vypočítané: 6,33 % N;

zistené: 6,17 % N.

Oktylester kyseliny m-aminobenzoovej

41,1 g (0,3 mólu) kyseliny *m*-aminobenzoovej sa za tepla rozpustí v 520 g (4 móly) oktylalkoholu. Chlorovodík sa zavádza pri teplote olejového kúpeľa 165°C . Ďalej sa pokračuje ako v predchádzajúcom prípade. Oktylester kyseliny *m*-aminobenzoovej destiluje ako svetložltý olej o b. v. $198^\circ\text{C}/18$ torr. Výťažok je 25 g (34,5 %). Fyzikálne konštanty sú zhodné s údajmi v literatúre.

Hexylester kyseliny p-aminobenzoovej

20,5 g (0,15 mólu) kyseliny *p*-aminobenzoovej sa za tepla rozpustí v 326 g (3 móly) hexylalkoholu. Chlorovodík sa zavádza pri teplote olejového kúpeľa 130°C . Ďalej sa pokračuje ako v predchádzajúcom prípade. Surový produkt sa prekryštalizuje z petroléteri. Hexylester kyseliny *p*-aminobenzoovej sa získa vo forme bielych kryštálikov o b. t. 59°C . Výťažok je 51,5 %.

Pre $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ ($M = 221,29$)

vypočítané: 6,33 % N;

zistené: 6,24 % N.

Oktylester kyseliny p-aminobenzoovej

13,7 g (0,1 mólu) kyseliny *p*-aminobenzoovej sa rozpustí za tepla v 250 g (2 móly) oktylalkoholu. Počas zavádzania chlorovodíka sa udržiava teplota olejového kúpeľa pri 160°C . Ďalej sa pokračuje ako v predchádzajúcom prípade. Po prekryštalizovaní z petroléteri získa sa oktylester kyseliny *p*-aminobenzoovej vo forme bielych kryštálikov s b. t. 69°C v množstve 15,1 g (60 %). Fyzikálne konštanty sú zhodné s údajmi v literatúre.

Príprava karbalkoxyfenzylizotiokyanátov

Roztok 0,1 mólu alkylesteru kyseliny *m*-aminobenzoovej v 300 ml chloroformu sa za chladenia studenou vodou a intenzívneho miešania postupne pridáva do emulzie 0,105 mólu tiofosgénu v 500 ml vody. Po pridaní všetkého množstva esteru sa v miešaní pokračuje ešte 40 minút. Chloroformová vrstva sa oddelí a vysuší chloridom vápenatým. Chloroform sa oddestiluje, zvyšok sa predestiluje vo vákuu. Ako ukázali infračervené spektrá, všetky takto získané izotiokyanáty s vyššími alkylmi (začínajúc amyľom) boli čiastočne znečistené východiskovým amínom.

Tabuľka 1

| Izotiokeyanát | M | B. v./b. t. °C | n_D^{20} | Sumárny vzorec | Analýza | | | | Výťažok (%) |
|-------------------------------|--------|-------------------|------------|---|------------|---------|------------|---------|----------------|
| | | | | | % N* | | % S | | |
| | | | | | vypočítané | zistené | vypočítané | zistené | |
| ** <i>m</i> -karbmetoxyfenyl- | 193,21 | 126/1 torr | 1,6264 | C ₉ H ₇ NO ₂ S | — | — | — | — | 63 |
| ** <i>m</i> -karbetoxyfenyl- | 207,23 | 115/0,5 torr | 1,6055 | C ₁₀ H ₉ NO ₂ S | — | — | — | — | 57 |
| <i>m</i> -karbamoxyfenyl- | 249,29 | 151/0,8 torr | 1,5774 | C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ S | 5,62 | 5,58 | 12,86 | 13,02 | 66 |
| <i>m</i> -karbhexoxyfenyl- | 263,31 | 154/0,85 torr | 1,5461 | C ₁₄ H ₁₇ NO ₂ S | 5,32 | 5,52 | 12,17 | 12,32 | 61 |
| <i>m</i> -karboktoxyfenyl- | 291,35 | 156/0,7 torr | 1,5552 | C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ S | 4,81 | 5,01 | 11,00 | 10,87 | 42 |
| ** <i>p</i> -karbmetoxyfenyl- | 193,21 | 45 (petroléter) | — | C ₉ H ₇ NO ₂ S | — | — | — | — | 64 |
| ** <i>p</i> -karbetoxyfenyl- | 207,23 | 58 (etanol) | — | C ₁₀ H ₉ NO ₂ S | — | — | — | — | 58 |
| ** <i>p</i> -karbamoxyfenyl- | 249,29 | 205/5 torr | 1,5888 | C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ S | — | — | — | — | 60 |
| <i>p</i> -karbhexoxyfenyl- | 263,31 | 195/3,5 torr | 1,5800 | C ₁₄ H ₁₇ NO ₂ S | 5,32 | 5,46 | 12,17 | 12,34 | |
| <i>p</i> -karboktoxyfenyl- | 291,35 | 155/0,5 torr | 1,5662 | C ₁₆ H ₂₁ NO ₂ S | 4,81 | 5,03 | 11,00 | 11,16 | 35 |

* Dusík sa stanovil podľa Dumasa.

** Označené látky boli už predtým opísané v literatúre.

Čistenie surového produktu

Získaný produkt sa rozpustí v ca 100 ml suchého benzénu a do roztoku sa zavádza suchý chlorovodík. Prítomný aminoderivát prejde na hydrochlorid, ktorého časť sa vylúči (roztok sa zakalí), časť ostane rozpustená v benzéne. Benzénový roztok sa prefiltruje a nadbytočný chlorovodík sa odstráni prefukovaním prúdom suchého vzduchu. Roztok sa potom prečistí cez stúpec čerstvo aktivovaného Al_2O_3 . Benzén sa oddestiluje a zvyšok sa vákuovo predestiluje (resp. prekryštalizuje z vhodného rozpúšťadla). Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Spektrálne meranie

Infračervené absorpčné spektrá karbalkoxyfenyl-ITK sa namerali na dvojlúčovom spektrofotometri UR 10 Zeiss v oblasti $2400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. V oblasti $2400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ sa použil hranol z LiF, v oblasti $1800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ hranol z NaCl a v oblasti $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ hranol z KBr. Infračervené spektrá čistých látok sa namerali tak, že malé množstvo látky sa dalo medzi dve okienka z KBr, pričom sa vytvoril film o hrúbke približne 0,01 mm. Okrem toho sa kvapalnú izotiokyanáty merali v kyvetách z KBr o hrúbke 0,043 mm. Tuhé izotiokyanáty (*p*-karbmetoxyfenyl-ITK a *p*-karbetoxyfenyl-ITK) sa merali v kyvetách z NaCl o hrúbke 0,187 mm a v kyvetách z KBr o hrúbke 0,427 mm, pričom ako rozpúšťadlo sa použil CHCl_3 . Koncentrácia bola 17,5—50 g/l CHCl_3 .

Okrem toho v oblasti okolo $2100\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ sa všetky izotiokyanáty merali v kyvetách z NaCl o hrúbke 0,187 mm v CCl_4 , pričom koncentrácia bola 9—15 g/l CCl_4 (0,05 M).

Výsledky a diskusia

Syntetizované izotiokyanáty a ich vlastnosti sú uvedené v tab. 1. Ako bezprostredné východiskové produkty na prípravu *m*-karbalkoxyfenyl-ITK a *p*-karbalkoxyfenyl-ITK sa použili príslušné estery kyselín *m*-aminobenzoových a *p*-aminobenzoových.

Z doteraz opísaných metód na prípravu týchto esterov sa volila metóda priamej esterifikácie kyseliny aminobenzoovej príslušným alkoholom za katalytického účinku chlorovodíka. Týmto spôsobom sa pripravili metylestery, etylestery a amylystery kyseliny *p*-aminobenzoovej a kyseliny *m*-aminobenzoovej [8—10].

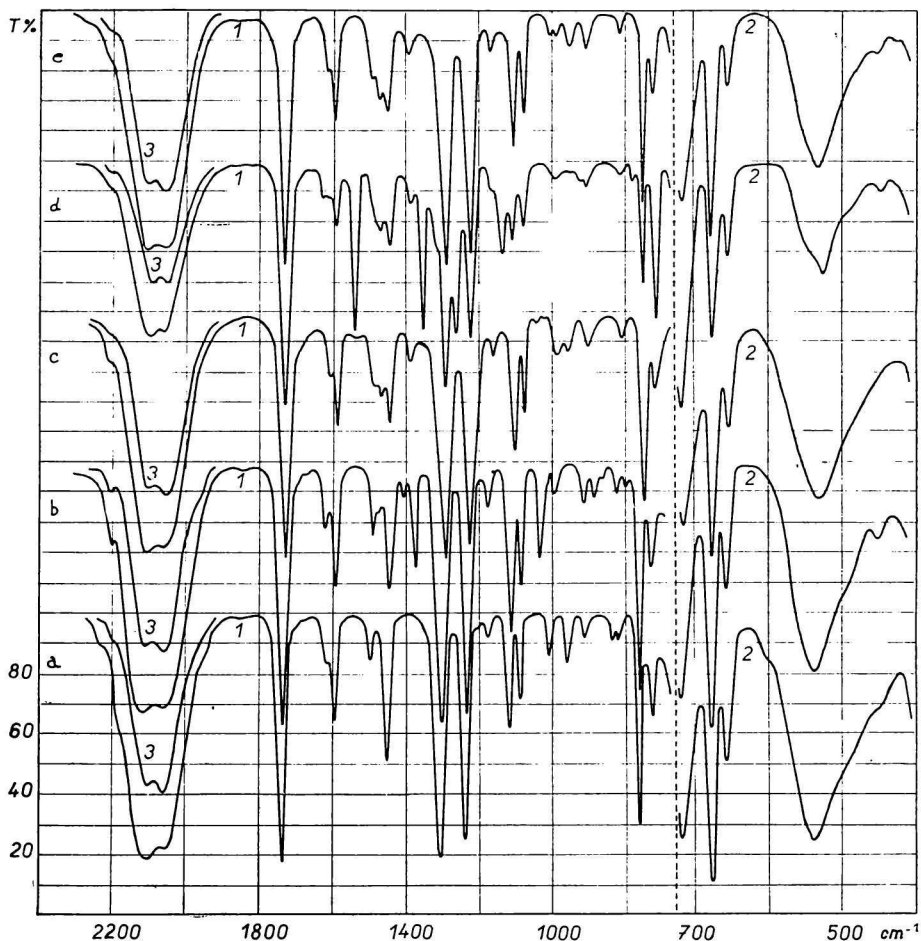
Analogicky sa pripravili aj hexylestery kyseliny *m*-aminobenzoovej a kyseliny *p*-aminobenzoovej, ktoré neboli doteraz v literatúre opísané.

Oktylester kyseliny *p*-aminobenzoovej pripravili H. G. Rule a spolupracovníci [11] reesterifikáciou z príslušného metylesteru. Hoci autori udávajú 21 % výťažky, použitím tejto metódy dosiahli sa len 8 % výťažky.

Aj v tomto prípade sa osvedčila priama esterifikácia kyseliny *p*-aminobenzoovej oktylalkoholom, ktorou sa dosiahli až 60 % výťažky. Príprava oktylesteru uvedenou metódou nebola dosiaľ publikovaná.

Oktylester kyseliny *m*-aminobenzoovej pripravili H. G. Rule a spolupra-

covníci [11] redukcíou oktylesteru kyseliny *m*-nitrobenzoovej hliníkovým amalgámom. Metóda je pomerne zdĺhavá, pričom redukcia nitroesteru prebieha s nízkymi výťažkami. Na prípravu tohto derivátu sa opäť použila priama

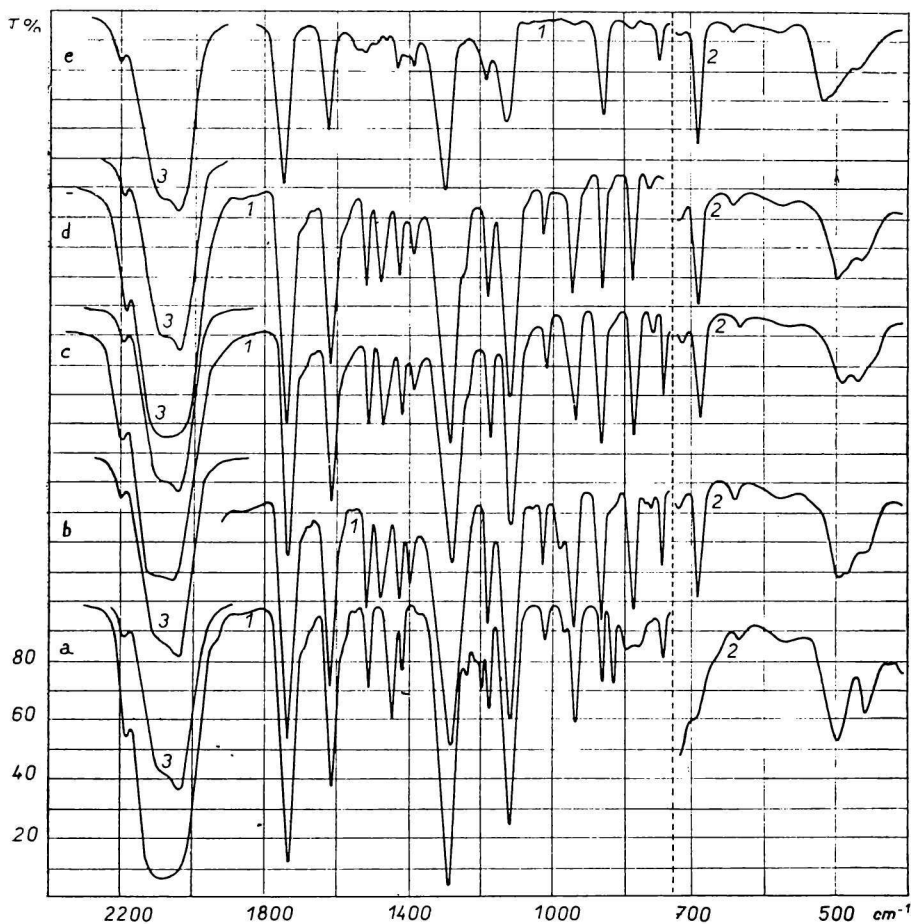


Obr. 1.

- a) *m*-Karbmetyoxyfenyl-ITK: 1. film ~ 0,01 mm; 2. film 0,043 mm, kvjeta z KBr; 3. 9,66 g/l CCl₄, kvjeta z NaCl 0,187 mm.
 b) *m*-Karbetoxyfenyl-ITK: 1. film ~ 0,01 mm; 2. film 0,043 mm, kvjeta z KBr; 3. 10,36 g/l CCl₄, kvjeta z NaCl 0,187 mm.
 c) *m*-Karbamoxyfenyl-ITK: 1. film ~ 0,01 mm; 2. film 0,043 mm, kvjeta. z KBr; 3. 12,46 g/l CCl₄, kvjeta z NaCl 0,187 mm.
 d) *m*-Karbhexoxyfenyl-ITK: 1. film ~ 0,01 mm; 2. film 0,043 mm, kvjeta z KBr; 3. 13,16 g/l CCl₄, kvjeta z NaCl 0,187 mm.
 e) *m*-Karboktoxyfenyl-ITK: 1. film ~ 0,01 mm; 2. film 0,043 mm, kvjeta z KBr; 3. 14,56 g/l CCl₄, kvjeta z NaCl 0,187 mm.

esterifikácia kyseliny *m*-aminobenzoovej. V porovnaní s *p*-derivátom sú však výťažky podstatne nižšie (34 %).

Vo všetkých prípadoch sú výťažky esterifikácie vyššie pri kyseline *p*-aminobenzoovej než pri kyseline *m*-aminobenzoovej, čo pravdepodobne súvisí s lepšou rozpustnosťou kyseliny *p*-aminobenzoovej v príslušných alkoholoch.



Obr. 2.

- a) *p*-Karbmetoxyfenyl-ITK: 1. 30 g/l CHCl₃, kyveta z NaCl 0,187 mm; 2. 30 g/l CHCl₃, kyveta z KBr 0,427 mm; 3. 9,66 g/l CCl₄, kyveta z NaCl 0,187 mm.
 b) *p*-Karbetoxyfenyl-ITK: 1. 17,5 g/l CHCl₃, kyveta z NaCl 0,187 mm; 2. 30 g/l CHCl₃, kyveta z KBr 0,427 mm; 3. 10,36 g/l CCl₄, kyveta z NaCl 0,187 mm.
 c) *p*-Karbamoxyfenyl-ITK: 1. film ~ 0,01 mm; 2. 12,46 g/l CCl₄, kyveta z NaCl 0,187 mm.
 d) *p*-Karbhexoxyfenyl-ITK: 1. film ~ 0,01 mm; 2. 13,16 g/l CCl₄, kyveta z NaCl 0,187 mm.
 e) *p*-Karboktoxyfenyl-ITK: 1. film ~ 0,01 mm; 2. 14,56 g/l CCl₄, kyveta z NaCl 0,187 mm.

Na prípravu izotiokyanátov sa použila tiofosgénová metóda. Izotiokyanáty vyšších esterov kyseliny benzoovej boli znečistené príslušnými východiskovými amínmi, ktorých odstránenie narážalo na ťažkosti v dôsledku podobných fyzikálnych vlastností izotiokyanátu a príslušného amínu. Vypracovala sa účinná metóda na čistenie týchto derivátov. Výťažky izotiokyanátov sa pohybovali okolo 60 % s výnimkou oktylderivátov (40 %).

Infračervené absorpčné spektrá izotiokyanátov sú uvedené na obr. 1 a 2 a ich charakteristické vibrácie v tab. 2.

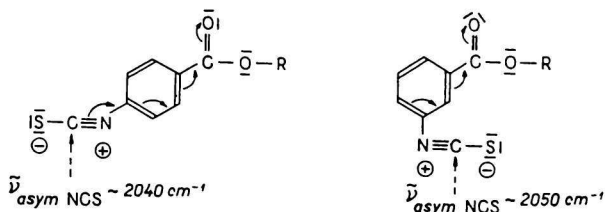
Tabuľka 2

Charakteristické vibrácie *m*-karbalkoxyfenyl-ITK a *p*-karbalkoxyfenyl-ITK (cm^{-1})

| Izotiokyanát | $\tilde{\nu}_{\text{sym NCS}}$ | $\tilde{\nu}_{\text{asym NCC}}$ (CCl_4) | $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ (CCl_4) |
|----------------------------|--------------------------------|---|--|
| <i>m</i> -karbmetoxyfenyl- | 954 | 2045 | 1742 |
| <i>p</i> -karbmetoxyfenyl- | 942 | 2037 | 1737 |
| <i>m</i> -karbetoxyfenyl- | 955 | 2050 | 1736 |
| <i>p</i> -karbetoxyfenyl- | 932 | 2042 | 1732 |
| <i>m</i> -karbamoxyfenyl- | 905 | 2048 | 1736 |
| <i>p</i> -karbamoxyfenyl- | 942 | 2041 | 1733 |
| <i>m</i> -karbhexoxyfenyl- | 925 | 2050 | 1737 |
| <i>p</i> -karbhexoxyfenyl- | 940 | 2040 | 1733 |
| <i>m</i> -karboktoxyfenyl- | 950 | 2049 | 1736 |
| <i>p</i> -karboktoxyfenyl- | 944 | 2038 | 1732 |

Na spektrách všetkých látok sú veľmi intenzívne absorpčné pásy, prislúchajúce valenčným asymetrickým vibráciám väzieb NCS [12, 13]. Poloha týchto pásov je pri *p*-karbalkoxyfenyl-ITK ($\tilde{\nu}_{\text{asym NCS}} \sim 2040 \text{ cm}^{-1}$) posunutá k nižším vlnčotom v porovnaní s *m*-karbalkoxyfenyl-ITK ($\tilde{\nu}_{\text{asym NCS}} \sim 2050 \text{ cm}^{-1}$).

Príčinou tohto rozdielu je, že $-M$ efekt karbonylovej skupiny môže vplývať na skupinu NCS len pri *p*-substituovaných fenyliizotiokyanátoch, v dôsledku čoho majú na tejto skupine menšiu elektrónovú hustotu:



Veľmi intenzívne absorpčné pásy sa pozorujú na spektrách látok pri 1730 cm^{-1} , prislúchajúce valenčným vibráciám väzieb $\text{C}=\text{O}$. V dôsledku uplatnenia —I efektu skupiny NCS sú tieto pásy v prípade *m*-substituovaných izotiokyanátov posunuté k vyšším vlnočtom v porovnaní s *p*-substituovanými izotiokyanátmi ($m - \tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}} \sim 1736\text{ cm}^{-1}$, $p - \tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}} \sim 1732\text{ cm}^{-1}$). Uvedené výsledky sú v súlade s názormi o štruktúre skupiny NCS, ktoré vyplývajú z našich predchádzajúcich prác [14, 15].

V oblasti $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ sú na spektrách absorpčné pásy, ktoré podľa N. S. Hama a J. B. Willisa [13] prislúchajú valenčným symetrickým vibráciám väzieb NCS. Intenzita týchto pásov je pri *p*-substituovaných izotiokyanátoch väčšia než pri *m*-substituovaných izotiokyanátoch. Vzájomné ovplyvňovanie skupiny NCS inými skupinami naviazanými v *p*-polohe a *m*-polohe je podrobnejšie rozobrané v predchádzajúcej práci [1].

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

ИЗОТНОЦИАНАТЫ (XIII) ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ *m*- И *n*-КАРБАЛКОКСИФЕНИЛИЗОТНОЦИАНАТОВ

П. Кристиан, Ш. Ковач, К. Антош, Б. Томанек

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе описывается получение некоторых до сих пор неописанных производных: *m*-карбамокси-, *m*- и *n*-карбгексокси-, *m*- и *n*-карбоксоксифенилизотиоцианатов, а также *m*- и *n*-аминобензойногексилового эфира. Кроме того были получены *m*- и *n*-карбметоксифенилизотиоцианат, *m*- и *n*-карбэтоксифенилизотиоцианат и *n*-карбамоксифенилизотиоцианат. Синтез *m*- и *n*-аминобензойнооктилового эфира проводился прямой этерификацией соответствующих аминокислот октиловым спиртом. Изотиоцианаты готовили тиофосгеновым методом, в то время как эфиры аминокислоты прямо этерификацией аминокислоты соответствующим спиртом при каталитическом действии хлористого водорода.

Из инфракрасных спектров синтезированных изотиоцианатов вытекает, что в результате действия —M эффекта карбонильной группы в *n*-карбалкоксифенилизотиоцианатах в отличие от их *m*-производных происходит смещение адсорбционной полосы валентных колебаний связей NCS к низким значениям частот ($\nu_{\text{асим. n-NCS}} \sim 2040\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{асим. m-NCS}} \sim 2050\text{ см}^{-1}$). Полученные результаты соответствуют взглядами на структуру изотиоцианатной группы соединенной с ароматическим ядром.

Preložila T. Dillingerová

ISOTHIOCYANSÄUREESTER (XIII)
HERSTELLUNG UND INFRAROTSPEKTREN DER *m*- UND
p-CARBALKOXYPHENYLISOTHIOCYANSÄUREESTER

P. Kristián, Š. Kováč, K. Antoš, B. Tománek

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese der folgenden, bisher nicht beschriebenen Derivate angeführt: *m*-Carbamoxy-, *m*- und *p*-Carbhexoxy-, *m*- und *p*-Carboctoxyphenylisothiocyansäureester, sowie *m*- und *p*-Aminobenzoesäurehexylester. Weiter wurden hergestellt: *m*- und *p*-Carbmethoxyphenylisothiocyansäureester, *m*- und *p*-Carbäthoxyphenylisothiocyansäureester und *p*-Carbamoxyphenylisothiocyansäureester. Die Synthese des *m*- und *p*-Aminobenzoesäureoctylesters erfolgte durch direkte Veresterung der entsprechenden Aminobenzoesäuren mit Octylalkohol. Die Isothiocyansäureester wurden nach der Thiophosgenmethode hergestellt, wogegen die Aminobenzoesäureester durch direkte Veresterung der Aminobenzoesäure mit dem entsprechenden Alkohol unter katalytischer Wirkung von Chlorwasserstoff gewonnen wurden.

Aus den Infrarotspektren der synthetisierten Isothiocyansäureester geht hervor, dass es zufolge des —*M* Effekts der Carbonylgruppe bei den *p*-Carbalkoxyphenylisothiocyansäureestern im Vergleich mit den *m*-Derivaten zu einer Verschiebung der Absorptionsbande der Valenzschwingungen der NCS-Bindungen zu niedrigeren Wellenzahlen kommt ($\bar{\nu}_{\text{asymm. } p\text{-NCS}} \sim 2040 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\nu}_{\text{asymm. } m\text{-NCS}} \sim 2050 \text{ cm}^{-1}$). Die angeführten Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den über die Struktur der an den aromatischen Kern gebundenen Isothiocyansäureester-Gruppe dargelegten Anschauungen.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Kristián P., Antoš K., Kováč Š., *Chem. zvesti* **17**, 747 (1963).
2. Travis B. V., Morton F. A., Jones H. A., Robinson J. H., *J. Econ. Entomol.* **42**, 656 (1949).
3. Cavił G. V. K., Vincent J. M., *J. Soc. Chem. Ind.* **67**, 25 (1948).
4. Kuna S., Seeler A. O., *J. Pharmacol.* **90**, 181 (1947).
5. Schleyer W. L., Schmitzer R. J., *J. Immunol.* **60**, 625 (1948).
6. Dyson G. M., George H. J., Hunter R. F., *J. Chem. Soc.* **1927**, 436.
7. Browne D. W., Dyson G. M., *J. Chem. Soc.* **1934**, 178.
8. Müller G., *Ber.* **19**, 1494 (1886).
9. Vorländer D., Meyer F., *Ann.* **320**, 135 (1902).
10. Salkowski H., *Ber.* **28**, 1921 (1895).
11. Rule H. G., Miles J. B., McGillivray W. E., *J. Chem. Soc.* **1929**, 2274, 2279.
12. Caldow G. L., Thompson H. W., *Spectrochim. Acta* **3**, 212 (1958).
13. Ham N. S., Willis J. B., *Spectrochim. Acta* **16**, 279 (1960).
14. Kristián P., Antoš K., Vlachová D., Zahradník R., *Collection* **28**, 1651 (1963).
15. Antoš K., Martvoň A., Kristián P., *Chem. zvesti* **17**, 294 (1963).