

Izotiokyanáty (XX)

Príprava základných diarylmetylizotiokyanátov s jednoduchým a kondenzovaným aromatickým jadrom

J. KALAMÁR, K. BENCZE, P. KRÉNEK

*Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

*Výskumný ústav hygieny práce a chorôb z povolania,
Bratislava*

Uvádza sa syntéza benzohydrylizotiokyanátu, fenyl-1-naftylmetylizotiokyanátu, fenyl-2-naftylmetylizotiokyanátu a ich medziproduktov. Študujú sa spektrá syntetizovaných produktov v ultrafialovej oblasti, pričom sa sleduje vplyv funkčných skupín NH_2 a NCS na posun charakteristických frekvencií. Opisuje sa postup čistenia *n*-heptánu pre spektrálne účely.

Práca je prvým článkom série zaoberajúcej sa izotiokyanátmi diarylmetylového typu. Nadväzuje na práce venované štúdiu arylizotiokyanátov a arylmetylizotiokyanátov [1, 2].

Benzohydrylizotiokyanát ako prvý opísal H. L. Wheeler [3]. J. von Braun a H. Deutsch [4] pripravili benzohydrylizotiokyanát z benzohydrylamínu cez tiouramdisulfid. Štúdiom kinetiky prešmyku benzohydrylizotiokyanátov na benzohydrylizotiokyanáty sa podrobne zaoberali práce [5—7]. Fenyl-1-naftylmetylizotiokyanát syntetizovali H. L. Wheeler a G. S. Jamieson [8] zahrievaním fenyl-1-naftylmetylbromidu s rodanidom draselným v prostredí benzénu. Príprava fenyl-2-naftylmetylizotiokyanátu sa v literatúre neopisuje. Spektrálnymi vlastnosťami diarylmetylizotiokyanátov v infračervenej oblasti sa zaoberali A. Foffani, U. Mazzucato, U. Miotti a G. Semerano [9], a to z hľadiska ich štruktúry.

Experimentálna časť

Pri príprave benzohydrylizotiokyanátu sa vychádzalo z benzofenónu cez benzohydrylamín, ktorý sa syntetizoval podľa všeobecného postupu [10]. Izotiokyanát sa pripravil kondenzáciou amínu s tiofosgénom. Fenyl-1-naftylmetylizotiokyanát sa syntetizoval z naftalénu a benzoylchloridu cez fenyl-1-naftylketón [11] a fenyl-1-naftylmetylamín [10]. Fenyl-2-naftylmetylizotiokyanát sa syntetizoval štvorstupňovou syntézou z tetrahydronaftalénu a benzoylchloridu cez fenyl-2-tetrahydronaftylketón a fenyl-2-naftylketón, ktoré sa pripravili nami vypracovaným postupom na základe skúseností pri analogických prípravách [11—14]. Ketón sa previedol na izotiokyanát postupmi použitými pri 1-deriváte.

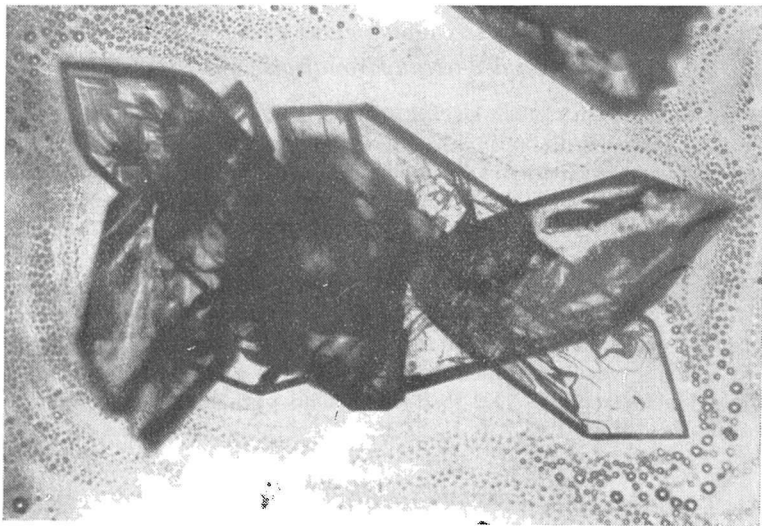
Benzohydrylizotiokyanát

Do dvojlitrovej trojhrdlovej banky, opatrenej miešadlom, teplomerom a spätným chladičom, sa pridalo 400 ml vody, 38,5 ml (58 g, 0,503 mólu) tiofosgénu, 54,8 g (0,548

mólu) uhličitanu vápenatého a 100 ml dichlóretánu. Z oddeľovacieho lievika sa do miešanej suspenzie pridalo 82,4 g (0,45 mólu) benzohydrylamínu rozpusteného v 100 ml dichlóretánu tak, aby sa teplota reakčnej zmesi udržala v rozmedzí 25—30 °C. Priebeh reakcie sa spočiatku prejavil intenzívnym uvoľňovaním kyslíčnika uhličitého, ktorého vývoj ustal po 3 hodinách od začiatku reakcie. Nadbytočný uhličitan vápenatý sa odfiltroval a dichlóretán sa vydestiloval preháňaním vodnou parou. Olejovitý zvyšok v banke sa extrahoval 150 ml benzénu. Extrakt sa sušil bezvodým síranom sodným a čistil sa premiešaním s 2 g aktívneho kyslíčnika hlinitého a 2 g aktívneho uhlia pri laboratórnej teplote. Po odfiltrovaní adsorbentov sa rozpúšťadlo vydestilovalo a zvyšok sa prekryštalizoval zo zmesi etyléter—petroléter. Získalo sa 81,2 g benzohydrylizotiokyanátu, čo je 80 % teoretického výťažku.

Fenyl-1-naftylmetylamínhydrochlorid

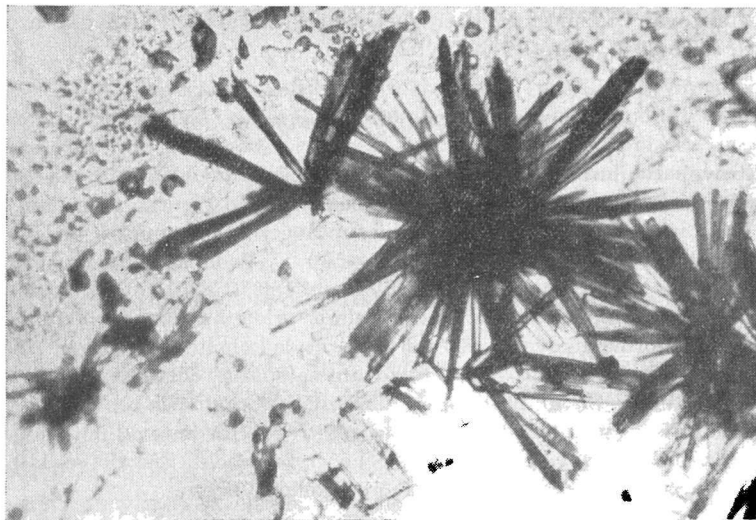
V trojlitrovej dvojhrdlovej banke, opatrenej spätným chladičom, za stáleho miešania sa zahrievala zmes 75 g (1,25 mólu) močoviny, 116,2 g (0,5 mólu) fenyl-1-naftylketónu a 148,5 ml (1,24 mólu) 85 % kyseliny mravčej za prítomnosti malého množstva niklového katalyzátora [15] 2 hodiny pri 125—130 °C. Voda zo spätného chladiča sa vypustila. Teplota sa v priebehu 1 hodiny zvýšila na 180 °C a udržiavala sa ešte 3 hodiny. Vzniknutá *N*-formylaminozlúčenina sa zmydlnila pridaním roztoku 600 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej v 600 ml 96 % etylalkoholu do reakčnej zmesi vychladenej na 120 °C. Po 45 minútovom refluxovaní sa spätný chladič nahradil zostupným a za miešania sa oddestilovali prehavejšie zložky až do stúpnutia teploty reakčnej zmesi na 96 °C. Hydrolýzou vzniknutý produkt sa odfiltroval, dekantoval horúcim benzénom, odfiltroval a prekryštalizoval sa zo zriedeného etylalkoholu. Získalo sa 110 g fenyl-1-naftylmetylamínhydrochloridu, čo je 81,8 % teoretického výťažku.



Obr. 1. Mikroskopická snímka kryštálov fenyl-1-naftylmetylizotiokyanátu.

Fenyl-1-naftylmetylizotiokyanát

Pripravil sa analogicky ako benzohdrylizotiokyanát. Surový fenyl-1-naftylmetylizotiokyanát sa vyčistil od nepatrného množstva 1-izoméru prekryštalizovaním zo zmesi etyléter—*n*-heptán. Fenyl-1-naftylmetylizotiokyanát sa pripravil v množstve zodpovedajúcom 54,2 % teoretického výťažku. Vzhľadom na to, že je podstatný rozdiel medzi kryštalickou štruktúrou fenyl-1-naftylmetylizotiokyanátu a fenyl-2-naftylmetylizotiokyanátu, mikroskopická kontrola slúži na kontrolu čistoty izomérov (obr. 1 a 2).



Obr. 2. Mikroskopická snímka kryštálov fenyl-2-naftylmetylizotiokyanátu.

Fenyl-2-tetrahydronaftylketón

Do 1000 ml dichlóretánu ochladeného na 0 °C sa za stáleho miešania po čiastkách pridalo 300 g (2,25 mólu) chloridu hlinitého tak, aby teplota neprestúpila 15 °C. Pri tejto teplote sa pridalo za chladenia z oddeľovacieho lievika po kvapkách roztok pripravený zmiešaním 230 ml (280 g, 1,992 mólu) benzoylchloridu a 270 ml (264 g, 1,997 mólu) tetralínu. Priebeh reakcie bol indikovaný unikaním chlorovodíka. Po polhodinovom miešaní sa teplota zvýšila z 15 °C na 35 °C a pri tejto teplote sa reakčná zmes miešala 1 hodinu. Vliatím na ľad vznikli dve vrstvy. Dichlóretánová vrstva sa oddelila, dôkladne pretrepala 5 % kyselinou chlorovodíkovou, oddelila sa, vysušila bezvodým síranom sodným, organické rozpúšťadlo sa oddestilovalo a zvyšok sa vákuovo predestiloval. Zachytila sa frakcia vrúca v rozmedzí 220—225 °C/12 torr. Získalo sa 350 g fenyl-2-tetrahydronaftylketónu, čo je 74,2 % teoretického výťažku vzťahovaného na východiskový tetralín.

Fenyl-2-naftylketón

Do trojhrdlovej 500 ml banky, opatrenej miešadlom, teplomerom a spätným chladičom napojeným na absorpčné zariadenie na zachytávanie sírovodíka, dalo sa 236 g

(1 mól) fenyl-2-tetrahydronaftyketónu a 64 g (2 móly) síry. Reakčná zmes sa za miešania vyhriala na 215 °C, pričom spočiatku nerozpustená síra prešla do roztoku. Po dosiahnutí uvedenej teploty sa začal intenzívne uvoľňovať sírovodík. Po 8 hodinách sa reakčná zmes preliala do 500 ml destilačnej banky, zvyšok sa vymyl 50 ml dichlóretánu a pridal do hlavného podielu, ktorý sa vákuovo frakcioval. Zachytila sa frakcia vrúca v rozmedzí 235—238 °C/12 torr. Stuhnutý destilát sa prečistil kryštalizáciou z etylalkoholu a *n*-heptánu. Získalo sa 100 g fenyl-2-naftyketónu, čo je 43 % teoretického výťažku.

Fenyl-2-naftylnymetylamínhydrochlorid

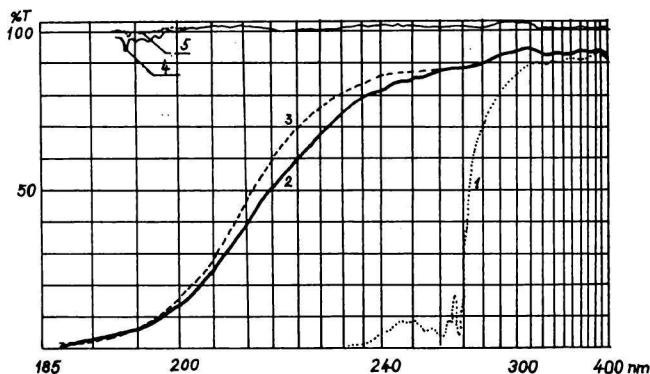
Príprava sa uskutočnila postupom uvedeným pri 1-izomére. Vychádzalo sa z 30 g (0,5 mólu) močoviny, 59,4 ml (1,3 mólu) 85 % kyseliny mravčej a 46,5 g (0,2 mólu) fenyl-2-naftyketónu. Získalo sa 40,25 g produktu, čo je 75 % teoretického výťažku.

Fenyl-2-naftylnymetylizotiokyanát

Príprava a izolácia sa vykonali spôsobom ako pri fenyl-1-naftylnymetylizotiokyanáte s tým rozdielom, že sa na syntézu použil príslušný amín ako hydrochlorid vo forme dichlóretánovej suspenzie s vodou. Vychádzalo sa z 10 g (0,037 mólu) fenyl-2-naftylnymetylamínhydrochloridu, 2,4 ml (0,0407 mólu) tiofosfénu, 9,4 g (0,066 mólu) uhličitanu vápenatého, 100 ml vody a 100 ml dichlóretánu. Získalo sa 6 g produktu, čo je 60 % teoretického výťažku. Mikrofotografia fenyl-2-naftylnymetylizotiokyanátu je uvedená na obr. 2.

Spektrálne merania

Merania v ultrafialovej oblasti sa robili v *n*-heptáne, ktorý sa prečistil takto: Na čistenie sa použil *n*-heptán p. a. Olefiny a aromáty sa odstránili pretrepaním s koncentrovanou kyselinou sírovou, neutralizovaním tuhým hydroxidom sodným p. a. a nakoniec ešte prečistením rozpúšťadla adsorpciou prepustením cez stĺpec aktívneho kyslíčnika hlinitého. Účinnosť čistiaceho procesu je zrejmalá z obr. 3.



Obr. 3. Ultrafialové spektrum *n*-heptánu.

1. *n*-heptán pred čistením; 2. vyčistený *n*-heptán; 3. *n*-heptán pre ultrafialovú spektrometriu (fy Merck, Darmstadt); ultrafialové spektrá 1 a 3 sa merali proti vzduchu; 4. 100 % priepustnosť vyčisteného *n*-heptánu; 5. 100 % priepustnosť Merckovho preparátu.

Vzorky izotiokyanátov a ketónov sa navažovali v pôvodnom stave. Amíny sa vzhľadom na reaktivitu voči vzdušnému CO_2 uvoľnili z príslušných hydrochloridov vodným amoniakom za súčasného vytrepania do *n*-heptánu. Tuhé preparáty sa izolovali v kryštalickej forme pred vážením a sušili sa prúdom teplého vzduchu zbaveného CO_2 . Kvapalné amíny sa po oddestilovaní *n*-heptánu vákuovo predestilovali. Výveva sa napojila cez trojcestný kohút a aparatura sa odvzdušnila cez uzáver naplnený granulovaným KOH. Predestilovaný amín sa potom zatavil do skleného balónika.

Merania sa vykonali registračným spektrofotometrom Perkin-Elmer model 450 v rozsahu 195–400 nm v kyvetách o hrúbke 10 mm z materiálu Suprasil voči *n*-heptánu. 100 % priepustnosť sa nastavila pred každým meraním vždy pri použití rozpúšťadla.

Diskusia

Pri syntéze izotiokyanátov sa vychádzalo z príslušných ketónov, ktoré sa modifikovaným postupom Leuckartovej–Wallachovej reakcie previedli na amíny. Kondenzácia amínov s tiofosgénom sa vykonala pri 30 °C v prostredí dichlórétanu a vody za prítomnosti uhličitanu vápenatého ako neutralizačného činidla. Vypracoval sa postup čistenia izomérnych fenylnaftylketónov kryštalizáciou z alkoholu a *n*-heptánu. Fyzikálnochemické konštanty syntetizovaných izotiokyanátov a medziproduktov sa uvádzajú v tab. 1.

Pri hodnotení ultrafialových spektier sa sledoval vplyv funkčných skupín NH_2 a NCS na absorpčné maximum patriace konjugovanému systému benzénu pri 260 nm (v poradí prvého α pásu [16]) a vplyv na absorpčné maximum naftalénu pri 311 nm (prvý α pás). Hodnoty polôh maxim syntetizovaných izotiokyanátov a medziproduktov sa uvádzajú v tab. 2.

V oblasti 260 nm sa prejavoval vplyv funkčných skupín skúmaných zlúčenín týmito hodnotami spektrálneho posunu:

Funkčná skupina	$-\text{NH}_2$	<	$-\text{NCS}$
Δ nm	–1,4 nm		–4 nm

Z hľadiska hypochrómneho efektu sú funkčné skupiny v opačnom poradí: $-\text{NCS} < -\text{NH}_2$.

V prípade fenylnaftylderivátov obe funkčné skupiny vykazovali rovnaký batochrómny efekt, avšak pri izotiokyanáte sa výraznejšie prejavila intenzita príslušného absorpčného maxima. Podobne je to pri fenylnaftylderivátoch:

Funkčná skupina	$-\text{NCS}$	=	$-\text{NH}_2$
Δ nm	+13 nm		+13 nm

Pri sledovaní spektrálneho posunu absorpčného maxima naftylovej skupiny sa zistilo, že vplyv skupiny $-\text{NH}_2$ a $-\text{NCS}$ je v prípade izomérnych naftylderivátov kvalitatívne a kvantitatívne odlišný:

1-Naftylderivát	$-\text{NH}_2$	<	$-\text{NCS}$
Δ nm	+2 nm		+1,5 nm

Tabuľka 1
Fyzikálnochemické údaje produktov

Vzorec ^a	Názov	B. t. °C b. v. °C/torr	B. t. °C b. v. °C/torr	Literatúra	Sumárny vzorec	M	Elementárna analýza	
							% N ^b	% S ^b
$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \text{>CO}$	benzofenón	50 306/760	47—48 187—190/15	[17]	C ₁₃ H ₁₀ O	182,21		
$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \text{>CO}$	fenyl-1-naftylketón	75,5	75,5	[11]	C ₁₇ H ₁₂ O	232,27		
$\begin{matrix} R \\ R'' \end{matrix} \text{>CO}$	fenyl-2-tetrahydro-naftylketón	222—223/13	222—223/13	[13]	C ₁₇ H ₁₆ O	236,30		
$\begin{matrix} R \\ R'' \end{matrix} \text{>CO}$	fenyl-2-naftylketón	82	82	[11]	C ₁₇ H ₁₂ O	232,27		
$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \text{>CH—NH}_2$	benzohydrylamín	175,5—176/23	288—289/760	[18]	C ₁₃ H ₁₃ N	184,24	7,65 7,74	
$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \text{>CH—NH}_2 \cdot \text{HCl}$	fenyl-1-naftylmetyl-aminhydrochlorid	292	275—278	[19]	C ₁₇ H ₁₆ ClN	269,76	5,19 4,95	
$\begin{matrix} R \\ R'' \end{matrix} \text{>CH—NH}_2$	fenyl-2-naftylmetylamin	155/0,5	265—270 ^c	[20]	C ₁₇ H ₁₅ N	233,30	6,00 6,15	
$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \text{>CH—NCS}$	benzohydrylizotiokyanát	60	59—60	[5]	C ₁₄ H ₁₁ NS	225,30	6,22 6,15	14,23 14,35
$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \text{>CH—NCS}$	fenyl-1-naftylmetyl-izotiokyanát	77,5	76—77	[8]	C ₁₈ H ₁₃ NS	275,35	5,09 5,00	11,64 11,80
$\begin{matrix} R \\ R'' \end{matrix} \text{>CH—NCS}$	fenyl-2-naftylmetyl-izotiokyanát	65	—		C ₁₈ H ₁₃ NS	275,35	5,09 4,92	11,64 11,82

a) R = —C₆H₅; R' = —C₁₀H₇ (1-naftyl-); R'' = —C₁₀H₇ (2-naftyl-); R''' = —C₁₀H₁₁ (2-tetrahydronaftyl-).

b) Vrchná číslica udáva teoretické množstvo prvku v %.

c) Bod topenia fenyl-2-naftylaminhydrochloridu.

Tabuľka 2

Polohy absorpčných maxím ultrafialových spektier izotiokyanátov a ich medziproduktov (nm)

Zlúčenina	Poloha maxím (nm)																
R ₂ C=O	201					248			273,5					334	345	357	375
R ₂ CH—NH ₂		218,6		248	252,8	258,6	263,5	267,5									
R ₂ CH—NCS				242	252,5	256	262,5	267			305						
RR'CO	218,5					245			279			302,5			347	360	377,5
RR'CH—NH ₂		225		261	271	281	289	294				313					
RR'CH—NCS		222	252,5	261	271	281	292	296				312,5					
RR''CO	218					249			282	290		325				360	375
RR''—CH—NH ₂		228,2		258	264	273	282					303	317				
RR''—CH—NCS		228,5		254,5	262	273	283					302,5	312				

 $R = -C_6H_5$; $R' = -C_{10}H_7$ (1-naftyl-); $R'' = -C_{10}H_7$ (2-naftyl-).

2-Naftylderivát — funkčná skupina	—NH ₂	<	—NCS
Δ nm	—8 nm		—8,5 nm

Uvedené spektrálne posuny vyvolané vplyvom funkčných skupín na elektrónový obal molekuly odzrkadľujú ich reaktivitu, pozorovanú pri príprave príslušných derivátov.

Spektrá v infračervenej oblasti sa sledovali z hľadiska izotiokyanátovej skupiny. Infračervené spektrum benzohydrylizotiokyanátu namerané v chlo-ride uhličitom sa pri 2060 cm⁻¹ vyznačuje nerozčleneným absorpčným maximumom. V tom istom prostredí má fenyl-1-naftylmetylizotiokyanát maximum v oblasti pri 2052 cm⁻¹ a inflexné body pri 2104 cm⁻¹ a pri 2078 cm⁻¹. Tá istá látka v tablete z KBr má tri absorpčné pásy pri 2078 cm⁻¹, 2119 cm⁻¹ a 2181 cm⁻¹. Fenyl-2-naftylmetylizotiokyanát sa prejavuje dubletom s maximumami pri 2069 cm⁻¹ a 2133 cm⁻¹.

Infračervená spektrofotometria rozlíši izomérne fenyl-naftylderiváty. Zatiaľ čo spektrum 1-naftylizomérov namerané v prostredí sírouhlika má charakteristické maximá pri 781 cm⁻¹ a 1257 cm⁻¹, adekvátne hodnoty 2-naftyl-derivátov sú pri 754 cm⁻¹ a 1238 cm⁻¹. Tie isté hodnoty v KBr sú pre 1-izomér pri 785 cm⁻¹ a 1318 cm⁻¹ a pre 2-izomér pri 766 cm⁻¹ a 1298 cm⁻¹.

Ďakujeme M. Zemanikovej z Katedry analytickej chémie SVŠT za vykonanie analytického stanovenia dusíka a síry.

ИЗОТИОЦИАНАТЫ (XX) ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ДИАРИЛМЕТИЛИЗОТИОЦИАНАТОВ С ПРОСТЫМ И КОНДЕНСИРОВАННЫМ АРОМАТИЧЕСКИМ ЯДРОМ

Ю. Каламар, К. Бенце, П. Кржежек

Кафедра органической технологии Сдовацкого политехнического института,
Братислава

Исследовательский институт гигиены труда и профзаболеваний,
Братислава

Описан синтез бензогидрилизотиоцианата, фенил-1-нафтилметилизотиоцианата, фенил-2-нафтилметилизотиоцианата а также их промежуточных продуктов. При синтезе изотиоцианатов исходилось из соответственных бензофенонов через амины, которые конденсировались с тиофосгеном в среде дихлорэтана и воды при присутствии углекислого кальция в качестве нейтрализационного реактива. Изучались ультрафиолетовые спектры синтезированных продуктов в области 195—400 мμ, причем изучалось влияние функциональных групп NH₂ и NCS на смещение характеристических частот. В дальнейшем описана очистка *n*-гептана для спектральных целей.

Preložil M. Fedoroňko

ISOTHIOCYANSÄUREESTER (XX)
HERSTELLUNG DER GRUNDLEGENDEN
DIARYLMETHYLISOTHIOCYANSÄUREESTER MIT EINEM EINFACHEN
UND EINEM KONDENSIERTEN AROMATISCHEN KERN

J. Kalamár, K. Bencze, P. Křenek

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Forschungsinstitut für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten,
Bratislava

Es wird die Synthese des Benzohydrylisothiocyansäureesters, des Phenyl-1-naphthylmethylisothiocyansäureesters, des Phenyl-2-naphthylmethylisothiocyansäureesters sowie auch deren Zwischenprodukte beschrieben. Bei der Synthese der Isothiocyansäureester wurde von den entsprechenden Benzophenonen über die Amine ausgegangen, die mit Thiophosgen im Medium von Dichloräthan und Wasser in Gegenwart von Calciumcarbonat als Neutralisationsreagens kondensiert wurden. Es wurden die UV-Spektren der synthetisierten Produkte im Gebiet von 195 bis 400 nm dem Studium unterzogen, wobei der Einfluß der funktionellen Gruppen NH_2 und NCS auf die Verschiebung der charakteristischen Frequenzen untersucht wurde. Weiter wird die Reinigung des *n*-Heptans für spektrale Zwecke beschrieben.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Antoš K., Štullerová A., Knoppová V., Kristián P., *Chem. zvesti* **19**, 353 (1965).
2. Kristián P., Sprinzl M., Antoš K., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 3658 (1965).
3. Wheeler H. L., *J. Am. Chem. Soc.* **26**, 345 (1904).
4. Braun J. v., Deutsch H., *Ber.* **45**, 2188 (1912).
5. Iliceto A., Fava A., Mazzucato U., Radici P., *Gaz. chim. ital.* **90**, 919 (1960).
6. Iliceto A., Fava A., Mazzucato U., Rossetto O., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2729 (1961).
7. Fava A., Iliceto A., Ceccon A., Koch P., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1045 (1965).
8. Wheeler H. L., Jamieson G. S., *J. Am. Chem. Soc.* **24**, 743 (1902).
9. Foffani A., Mazzucato U., Miotti U., Semerano G., *Accademia naz. dei lincei Estratto dai Rendiconti della Classe di Sci. fis., mat. e nat. Serie VIII, vol. XXIX, fasc. 5*, 1960.
10. Kalamár J., Ryban B., *Chem. zvesti* **20**, 79 (1966).
11. Baddeley G., *J. Chem. Soc.* **1949**, Supl. 99.
12. Frederick R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1226 (1957).
13. Scharwin W., *Ber.* **35**, 2511 (1909).
14. Barbot A., *Bull. Soc. chim. France* (**4**) **47**, 1317 (1930).
15. Kost A. N., Terentiev A. P., Švechgejmer G. A., *Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk* **1951**, 150.
16. Clar E., *Ber.* **69**, 607 (1936).
17. Marvel C. S., Sperry W. M., *Organic Syntheses*, Coll. Vol. I, 95 (1948).
18. Leuckart R., Bach E., *Ber.* **19**, 2129 (1886).
19. Betti M., Poccianti P., *Gaz. chim. ital.* **45**, 612 (1915).
20. Poccianti P., *Gaz. chim. ital.* **45**, 111 (1915).

Do redakcie došlo 6. 8. 1966

V revidovanej podobe 9. 1. 1967