

## IZOTIOKYANÁTY (X) POLYKONDENZOVANÉ AROMATICKÉ IZOTIOKYANÁTY

P. KRISTIÁN, Š. KOVÁČ, K. ANTOŠ, A. HULKA

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej  
v Bratislave

V rámci štúdia vzťahu medzi štruktúrou a biologickou účinnosťou izotiokyanátov syntetizovali sme celú sériu známych, ako aj dosiaľ neopísaných izotiokyanátov alifatických, aromatických a heterocyklických. Kvôli úplnosti považovali sme za potrebné doplniť paletu týchto derivátov i niektorými zástupcami polykondenzovaných aromatických zlúčenín, a to derivátmi antracénu, antrachinónu, pyrénu a chryzénu.

Predmetom tejto práce je syntéza a štúdium infračervených absorpčných spektier 2-antracenyliizotiokyanátu (ďalej 2-antracenyli-ITK), 2-antrachinoyli-ITK, 3-pyrenyli-ITK a 6-chryzenyli-ITK. Infračervené absorpčné spektrá sme sledovali v oblasti 3200—670  $\text{cm}^{-1}$ . Pre porovnanie uvádzame aj infračervené absorpčné spektrum 2-naftyli-ITK ako jedného z najjednoduchších polykondenzovaných aromatických izotiokyanátov. Ako štandard slúžili tiež spektrá naftalénu, antracénu a antrachinónu (pre samotný pyrén a chryzén sa použili údaje z literatúry [1]).

Ako bezprostredné východiskové produkty pre syntézu izotiokyanátov sme použili príslušné amíny, ktoré sme na izotiokyanáty previedli tiofosgénovou metódou. Nie je bez zaujímavosti, že 2-aminoantracén, ktorý je štruktúrnym analógom kancerogénneho 2-naftylamínu, takisto sa vyznačuje kancerogénnou účinnosťou [2]. Pretože pri 2-naftyli-ITK (pripravenom z 2-naftylamínu) sme dokázali jeho antikancerogénnu účinnosť voči Ehrlichovmu ascitickému karcinómu [3] a kožnému karcinómu myši vyvolanému 3,4-benzpyrénom [16], očakávali sme možnosť obdobného biologického účinku aj v prípade 2-antracenyli-ITK.

2-Aminoantracén sme pripravili z 2-aminoantrachinónu redukciou zinkom v prostredí vodného roztoku NaOH podľa P. Rugliho a E. Henziho [5].

Pri príprave antrachinoyli-ITK sme vychádzali priamo z príslušného 2-aminoantrachinónu.

3-Aminopyrén sme pripravili z 3-nitropyrénu redukciou s NaHS podľa H. Vollmanna, H. Beckera, M. Corella a H. Streeckera [6].

Pri syntéze 6-chryzenyli-ITK sme vychádzali z 6-nitrochryzénu, ktorý sme previedli redukciou kyselinou jodovodíkovou v prítomnosti červeného fosforu podľa M. S. Newmana a J. A. Cathearta na 6-aminochryzén [4].

Z uvedených izotiokyanátov boli už predtým syntetizované 6-chryzenyli-ITK a 3-pyrenyli-ITK. Prvý z nich pripravil R. Abegý [7] ešte r. 1891 zahrievaním

roztoku 6-aminochryzénu s alkoholickým KOH v sírouhlíku. Táto metóda je opísaná veľmi stručne, nie sú pri nej uvedené výťažky a reakcia neprebíha jednoznačne.

3-Pyrenyl-ITK nedávno pripravili tiomočovínovou metódou J. Cymerman—Craig a W. J. Nealy [8].

Tiofosgénová metóda na prípravu 6-chryzenyl-ITK a 3-pyrenyl-ITK zatiaľ sa však nepoužila.

## Experimentálna časť syntetická

### *2-Antracenyilizotiokyanát*

Do intenzívne miešaného roztoku 6,6 g (0,058 mólu) tiofosgénu v 80 ml acetónu sa nechal z oddelovacieho lievika prikvapkávať roztok 9,6 g (0,05 mólu) 2-aminoantracénu v 300 ml acetónu. Pritom teplota reakčnej zmesi pozvoľna vystúpila a rýchlosť pridávania amínu sa riadila tak, aby sa teplota udržala v rozmedzí 23—27 °C. Po pridaní všetkého amínu sa v miešaní reakčnej zmesi pokračovalo ešte 2 hodiny. Reakčná zmes sa potom zahriala na 45 °C, pričom prechodne vylúčený izotiokyanát znova prešiel do roztoku. Po dvoch hodinách sa nechal roztok ochladiť na 10 °C a vylúčené kryštáliky sa odsali a premyli studeným (0—5 °C) acetónom. Po dvojnásobnom prekryštalovaní z chloroformu sa získalo 8,2 g (69,4 %) 2-antracenyyl-ITK vo forme žltozelených lístočkov perleťového lesku. 2-Antracenyyl-ITK je dobre rozpustný vo vrúcom chloroforme a slabo rozpustný v acetóne.

### *2-Antrachinoylizotiokyanát*

Do 2,5 g (0,022 mólu)  $\text{CSCl}_2$  v 100 ml acetónu sa za stáleho miešania pridáva po malých dávkach 4,46 g (0,02 mólu) 2-aminoantrachinónu rozpusteného za tepla v 400 ml acetónu (časť látky ostáva nerozpustná). Po pridaní celého množstva amínu sa v miešaní pokračuje 2 hodiny. Acetón sa odparí do sucha a zrazenina sa extrahuje benzénom. Tmavočervený benzénový roztok sa dvakrát až trikrát čistí cez kolónku s aktívnym  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Odparením benzénu sa získa 2-antrachinoyl-ITK v podobe svetložltých tuhých ihličiek. Výťažok je 0,56 g.

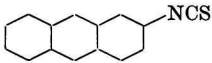
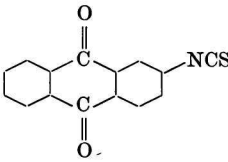

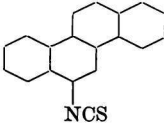
Antrachinoyl-ITK možno pripraviť aj bežným spôsobom v chloroformovom prostredí, avšak s menšími výťažkami.

### *3-Pyrenylizotiokyanát a 6-chryzenylizotiokyanát*

1,22 g (0,005 mólu) 6-aminochryzénu, resp. 1,08 g (0,005 mólu) 3-aminopyrénu sa za tepla rozpustí v 50 ml chloroformu a chloroformový roztok amínu sa postupne pridáva do emulzie 0,68 g (0,006 mólu) tiofosgénu v 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Počas pridávania amínu sa kyslosť reakčnej zmesi otupuje prídavkom  $\text{CaCO}_3$ . Po pridaní všetkého množstva amínu sa v miešaní pokračuje 1 hodinu. Potom sa reakčná zmes od nezreagovaného  $\text{CaCO}_3$  odsaje, chloroformová vrstva sa oddelí, vysuší chloridom vápenatým a nechá sa odpariť do sucha. Surový produkt sa extrahuje benzénom a čistí cez aktivovaný  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Odparením benzénu sa vyzráža izotiokyanát v podobe jemných ihličiek. Výťažok 6-chryzenyl-ITK je 0,58 g (žlté až bledooranžové ihličky) a 3-pyrenyl-ITK 0,4 g (svetložlté ihličky).

Syntetizované izotiokyanáty sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Zlúčenina	Sumárny vzorec	M	Výťažky v %	B. t. °C nekorig.	N*		S	
					vypočítané	zistené	vypočítané	zistené
	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> NS	235,290	69,4	199—200	5,95	6,11	13,62	13,84
	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	265,274	10,5	208	5,62	5,34	—	—
	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> NS	259,310	31,0	125—126	5,40	5,40	12,36	12,40
	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> NS	285,346	40,8	175—176	4,94	4,83	11,23	11,04

\* Dusík sa stanovil podľa Dumasa.

## Experimentálna časť spektrálna

Infračervené absorpčné spektrá skúmaných izotiokyanátov sa zmerali na dvojlúčovom spektrofotometri UR 10 v kvetách z NaCl o hrúbke 1,042 mm.

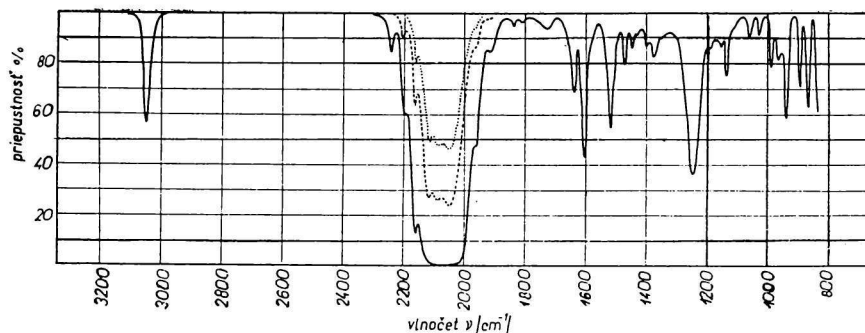
V oblasti 1800—670  $\text{cm}^{-1}$  sa použil hranol z NaCl, kým v oblasti 3200—1800  $\text{cm}^{-1}$  hranol z LiF. Ako rozpúšťadlá slúžili  $\text{CHCl}_3$  p. a. a  $\text{CCl}_4$  p. a. Koncentrácia pri 2-naftyl-ITK, 2-antraceny-ITK, 2-antrachinoyl-ITK bola 16,6 g/l  $\text{CHCl}_3$ ; pri 3-pyrenyl-ITK a 6-chryzenyl-ITK bola 6,6 g/l  $\text{CHCl}_3$ . Vzhľadom na malú rozpustnosť izotiokyanátov v  $\text{CCl}_4$  merali sa ich infračervené absorpčné spektrá v tomto rozpúšťadle len v oblasti 2200—2000  $\text{cm}^{-1}$ , pričom koncentrácia sa pohybovala od 0,7 do 2 g/l  $\text{CCl}_4$ .

## Výsledky a diskusia

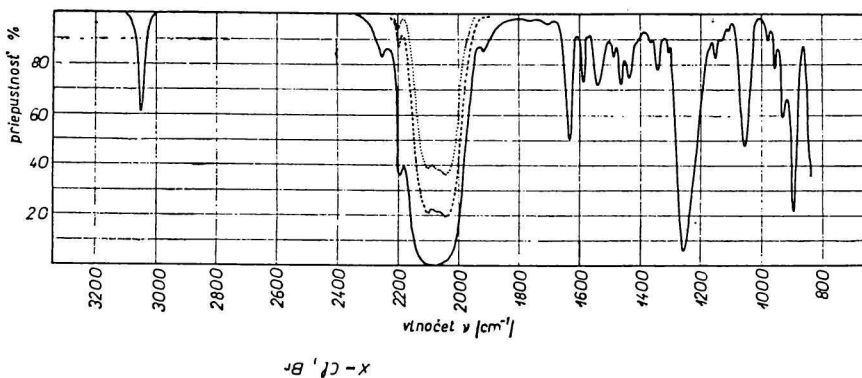
Syntézu 2-antraceny-ITK nebolo možné uskutočniť bežným spôsobom (pôsobením tiofosgénu na amín v systéme chloroform—voda) pre veľmi slabú rozpustnosť príslušného amínu. Ako rozpúšťadlo sme preto volili acetón, v ktorom je 2-aminoantracén pomerne dobre rozpustný. Predpokladali sme, že v dôsledku slabej zásaditosti amínu dôjde aj v bezvodom prostredí k rozkladu prechodne vznikajúceho tiokarbonylchloridu.

Obdobným spôsobom sme postupovali aj v prípade 2-antrachinoyl-ITK. Na rozdiel od 2-antraceny-ITK, pri ktorom sú výťažky relatívne veľmi vysoké, 2-antrachinoyl-ITK dáva len veľmi nízke výťažky. Príčinou je nielen pomerne slabá rozpustnosť 2-aminoantrachinónu v acetóne, ale aj veľmi nízka zásaditosť amínu, zapríčinená prítomnosťou dvoch karbonylových skupín v molekule aminoantrachinónu. V alkohole je síce 2-aminoantrachinón pomerne dobre rozpustný, avšak toto rozpúšťadlo sa na prípravu izotiokyanátu vôbec nehodí (alkohol reaguje so vznikajúcim izotiokyanátom za tvorby tiouretánu).

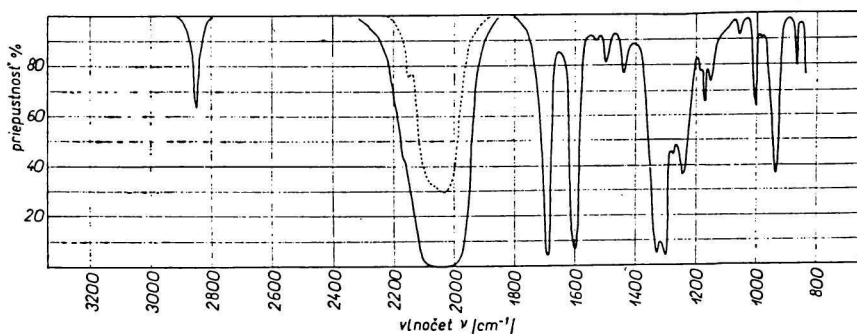
2-Antrachinoyl-ITK sme sa pokúsili pripraviť aj bežným spôsobom v chloroformovom prostredí, v ktorom je amín veľmi slabo rozpustný, takže pri reakcii bol zväčša v nerozpustnej forme. Výťažky boli oniečo nižšie než v acetóne.



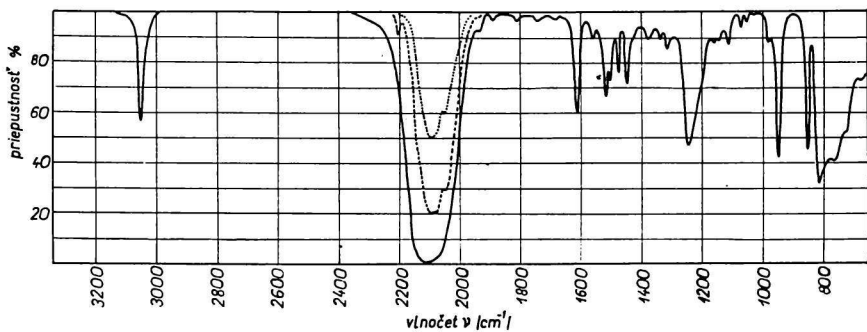
Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrum 2-naftylizotiokyanátu.  
 — 16,6 g/l  $\text{CHCl}_3$ ; - - - 2 g/l  $\text{CCl}_4$ ; . . . . 1 g/l  $\text{CCl}_4$ .



Obr. 2. Infračervené absorpčné spektrum 2-antracenyližotiokyanátu.  
—— 16,6 g/l  $\text{CHCl}_3$ ; - - - - 2 g/l  $\text{CCl}_4$ ; . . . . 1 g/l  $\text{CCl}_4$ .



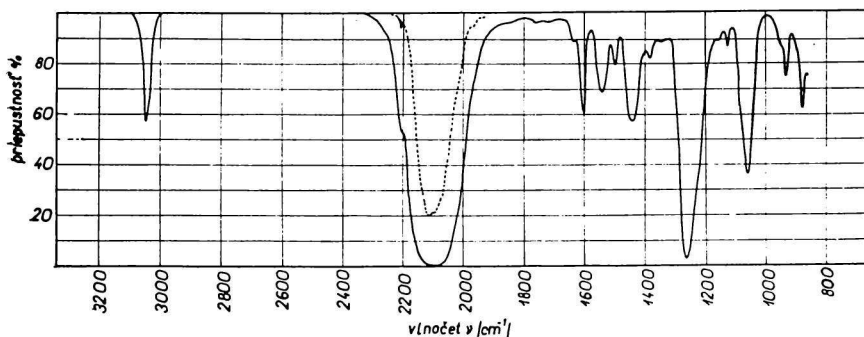
Obr. 3. Infračervené absorpčné spektrum 2-antrachinoyližotiokyanátu.  
—— 16,6 g/l  $\text{CHCl}_3$ ; - - - - 1,8 g/l  $\text{CCl}_4$ .



Obr. 4. Infračervené absorpčné spektrum 3-pyrenyližotiokyanátu.  
—— 6,6 g/l  $\text{CHCl}_3$ ; - - - - 1,8 g/l  $\text{CCl}_4$ ; . . . . 0,7 g/l  $\text{CCl}_4$ .

V prípade 6-chryzenyl-ITK a 4-pyrenyl-ITK reakcia prebieha bez väčších ťažkostí s relatívne dobrými výťažkami.

Infračervené absorpčné spektrá sledovaných izotiokyanátov sú uvedené na obr. 1 až 5 a ich charakteristické vibrácie v tab. 2.



Obr. 5. Infračervené absorpčné spektrum 6-chryzenylizotiokyanátu.  
 — 6,6 g/l  $\text{CHCl}_3$ ; - - - - 1,6 g/l  $\text{CCl}_4$ .

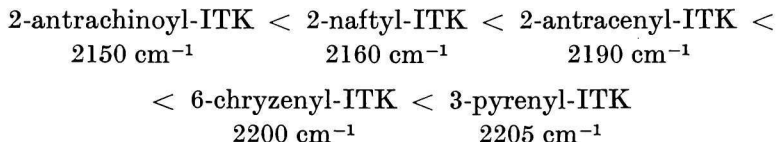
#### Oblasť 3100—2900 $\text{cm}^{-1}$

V tejto oblasti dávajú všetky skúmané izotiokyanáty pomerne silný absorpčný pás pri 3040  $\text{cm}^{-1}$ , prislúchajúci valenčným vibráciám väzieb C—H aromatického systému.

#### Oblasť 2400—2000 $\text{cm}^{-1}$

Na rozdiel od základných uhľovodíkov (naftalén, antracén, pyrén, chryzén, antrachinón) je na infračervených absorpčných spektrách skúmaných látok v oblasti 2100  $\text{cm}^{-1}$  široký, veľmi intenzívny absorpčný pás, ktorý je typický pre izotiokyanáty. Uvedený absorpčný pás má niekoľko výstupkov zapríčinených Fermiho rezonanciou [9, 10]. Tento absorpčný pás prislúcha asymetrickým valenčným vibráciám skupiny —NCS. Ani pri znižovaní koncentrácie nebolo možné spomenutý pás podstatnejšie rozdeliť, pretože v tejto oblasti silne absorbujú skupiny C=S a C≡N, ktoré sa v molekule izotiokyanátu vzájomne ovplyvňujú [11].

Je zaujímavé, že výstupok širokého absorpčného pásu v oblasti 2200—2150  $\text{cm}^{-1}$  sa so zvyšovaním počtu kondenzovaných kruhov posúva k vyšším vlnočtom:



Tabuľka 2

Charakteristické vibrácie aromatických polynukleových ITK

ITK	$\nu_{\text{asym.NCS}}$	$\nu_{\text{sym.NCS}}$	$\nu \text{ C—H}$	$\nu \text{ C=O}$	Iné absorpčné pásy
2-Naftyl-	2160 (sl) 2115 2090 (vs) 2050	940 (s)	1605 (s) 1635 (str) 3040 (s)	—	1520 (s); 1470 (str); 1445 (sl); 1430 (vsl); 1390 (vsl); 1370 (sl); 1180 (vsl); 1140 (vsl); 1150 (sl); 1130 (str); 1160 (vsl); 1020 (sl); 985 (str); 965 (sl); 890 (s); 865 (s)
2-Antraceny-	2190 (sl) 2105 (vs) 2040	940 (s)	1635 (s) 1585 (str) 3040 (s)	—	1540 (str); 1485 (sl); 1465 (str); 1435 (str); 1370 (sl); 1345 (str); 1410 (sl); 1165 (str); 1140 (sl); 1115 (sl); 1110 (sl); 1065 (vsl); 985 (sl); 960 (str); 905 (s)
2-Antrachinoyl-	2150 (vsl) 2030 (vs)	940 (s)	1600 (vs) 3040 (s)	1685 (vs)	1520 (sl); 1490 (str); 1430 (str); 1380 (vsl); 1330 (vs); 1310 (vs); 1275 (s); 1175 (vsl); 1165 (str); 1150 (str); 1120 (vsl); 1080 (vsl); 1055 (sl); 1030 (vsl); 1010 (str); 980 (sl); 860 (str)
3-Pyrenyl-	2205 (sl) 2100 2080 (vs) 2050	950 (s)	1605 (s) 3040 (s)	—	1550 (sl); 1510 (str); 1495 (str); 1475 (str); 1440 (str); 1420 (sl); 1410 (sl); 1370 (sl); 1330 (sl); 1160 (sl); 1140 (vsl); 1110 (sl); 1070 (sl); 1050 (vsl); 980 (vsl); 855 (s)
6-Chryzenyl-	2200 (vsl) 2090 2070 (vs)	940 (s)	1625 (sl) 1600 (s) 3040 (s)	—	1535 (str); 1490 (str); 1460 (str); 1440 (str); 1370 (sl); 1340 (sl); 1150 (sl); 1125 (sl); 1110 (vsl); 1065 (vsl); 955 (vsl); 910 (vsl); 885 (str)

s — silný, str — stredný, sl — slabý, vs — veľmi silný, vsl — veľmi slabý.

Pri 2-antrachinoyl-ITK absorpčný pás asymetrických valenčných vibrácií skupiny —NCS je značne posunutý k nižším vlnčotom. Je to v dôsledku prítomnosti karbonylových skupín v molekule izotiokyanátu, ktoré svojím — $M$  efektom spôsobujú väčšie zriedenie elektrónovej hustoty na atónoch skupiny —NCS, čo je v súlade s údajmi v literatúre [11, 13].

#### *Oblasť 1800—1600 $\text{cm}^{-1}$*

Táto oblasť je charakteristická už pre samotné základné uhľovodíky [1]. 2-Antraceny-ITK dáva v uvedenej oblasti dva absorpčné pásy strednej intenzity (1635 a 1585  $\text{cm}^{-1}$ ), kým samotný antracén len jeden absorpčný pás. Ostatné izotiokyanáty poskytujú v tejto oblasti obdobné absorpčné pásy ako ich základné uhľovodíky.

#### *Oblasť 1600—670 $\text{cm}^{-1}$*

V tejto oblasti je väčší počet absorpčných pásov, prislúchajúcich deformačným vibráciám väzieb C—H, skeletálnym a iným vibráciám. V oblasti okolo 1080  $\text{cm}^{-1}$  sú slabé absorpčné pásy, ktoré niektorí autori pripisujú tzv. pseudosymetrickým valenčným vibráciám skupiny —NCS [14, 15]. Tieto absorpčné pásy sú však intenzívnejšie v Ramanovom spektre, avšak i tu ich výška veľmi závisí od substituentov viazaných na aromatické jadro [10, 12]. N. S. Ham a J. B. Willis [10] na rozdiel od predchádzajúcich autorov [14, 15] prisudzujú slabé absorpčné pásy v oblasti 1080  $\text{cm}^{-1}$  vibráciám väzby C—N a nie symetrickým valenčným vibráciám skupiny —NCS. Tento ich predpoklad potvrdzuje aj výpočet valenčnej vibrácie väzby C—N podľa Wilsonovej metódy (FG — matrix method) [7].

Skúmané izotiokyanáty dávajú pri  $\nu = 940 \text{ cm}^{-1}$  silné absorpčné pásy, ktoré možno na základe prác N. S. Hama a J. B. Willisa [10] prisúdiť symetrickým valenčným vibráciám skupiny —NCS, pretože v blízkosti tohto vlnčotu sa absorpčné pásy deformačných vibrácií väzieb C—H nevyskytujú.

V porovnaní s jednoduchými aromatickými izotiokyanátmi sú symetrické valenčné vibrácie skupiny —NCS pri polykondenzovaných aromatických izotiokyanátoch posunuté k vyšším vlnčotom (pozri tab. 2).

*Ďakujeme inž. C. Párkányimuz z Fyzikálneho ústavu ČSAV v Prahe a inž. C. Peciarovi z Chemického ústavu SAV v Bratislave za vzorné vykonanie analýz.*

### **Súhrn**

Práca sa zapodieva syntézou a štúdiom infračervených absorpčných spektier týchto polykondenzovaných aromatických izotiokyanátov: 2-antracenyizotiokyanátu, 2-antrachinoylizotiokyanátu, 3-pyrenylizotiokyanátu a 6-chryzenylizotiokyanátu. Všetky izotiokyanáty sa pripravili tiosfénovou metódou.



Z uvedených *izotiokyanátov* boli už predtým opísané 3-pyrenyl*izotiokyanát* a 6-chryzenyl*izotiokyanát*, avšak tiofosgéovou metódou neboli dosiaľ pripravené.

Pre porovnanie sa uvádza aj infračervené absorpčné spektrum 2-naftyl*izotiokyanátu*. Z pripravených *izotiokyanátov* sa zmerali infračervené absorpčné spektrá na dvojlúčovom spektrofotometri UR 10 v oblasti 3200—670  $\text{cm}^{-1}$ . Všetky *izotiokyanáty* dávajú silné a široké absorpčné pásy v oblasti okolo 2100  $\text{cm}^{-1}$ , prislúchajúce asymetrickým valenčným vibráciám skupiny —NCS. Uvádzané absorpčné pásy v tejto oblasti sú v dôsledku Fermiho rezonancie rozštiepené na niekoľko maxim, z ktorých maximá v oblasti 2200—2150  $\text{cm}^{-1}$  sa so zvyšovaním počtu kondenzovaných aromatických kruhov posúvajú k vyšším vlnóčtom.

Silný absorpčný pás skupiny —NCS ( $\nu_{\text{asym.NCS}} = 2030 \text{ cm}^{-1}$ ) pri 2-antra-chinoyl*izotiokyanáte* je značne posunutý k nižším vlnóčtom v porovnaní s ostatnými *izotiokyanátmi* ( $\nu_{\text{asym.NCS}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ ).

Pri  $\nu = 940 \text{ cm}^{-1}$  sa skúmané *izotiokyanáty* vyznačujú pomerne silnými absorpčnými pásmi, ktoré možno prisúdiť symetrickým valenčným vibráciám skupiny —NCS. Poloha tohto absorpčného pásu je pri všetkých skúmaných *izotiokyanátoch* posunutá k vyšším vlnóčtom v porovnaní s fenyl*izotiokyanátom* ( $\nu_{\text{sym.NCS}} = 927 \text{ cm}^{-1}$ ).

## ИЗОТИОЦИАНАТЫ (X) ПОЛИКОНДЕНСИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ИЗОТИОЦИАНАТЫ

П. КРИСТИАН, Ш. КОВАЧ, К. АНТОШ, А. ГУЛКА

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы  
в Братиславе

В работе рассматривается синтез и изучение инфракрасных спектров поглощения следующих поликонденсированных ароматических *изотиоцианатов*: 2-антраценил*изотиоцианата*, 2-антрахиноил*изотиоцианата*, 3-пиренил*изотиоцианата* и 6-хризенил*изотиоцианата*. Все *изотиоцианаты* были приготовлены тиофосгеновым методом. Из приведенных *изотиоцианатов* были уже описаны 3-пиренил*изотиоцианат* и 6-хризенил*изотиоцианат*, но приготовление пока что не было проведено тиофосгеновым методом.

Для сравнения приводится и инфракрасный спектр поглощения 2-нафтил*изотиоцианата*. У приготовленных *изотиоцианатов* были определены абсорбционные спектры на двойлучевом спектрофотометре UR 10 в области от 3200 до 670  $\text{cm}^{-1}$ . Все *изотиоцианаты* дают сильные и широкие полосы поглощения в области около 2100  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие асимметрическим валентным колебаниям —NCS группы. Приведенные полосы поглощения в этой области вследствие резонанции Ферми расщеплены на несколько максимумов, из которых максимы в области 2200—2150  $\text{cm}^{-1}$  с увеличением количества конденсированных ароматических кругов посовываются к высшим значениям волн.

Сильная полоса поглощения —NCS группы ( $\nu_{\text{asym.NCS}} = 2030 \text{ cm}^{-1}$ ) у 2-антра-

хиноилизотиоцианата значительно посунута к нисшим значениям волн в сравнении с остальными изотиоцианатами ( $\nu_{\text{asym.NCS}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ ).

При  $\nu = 940 \text{ cm}^{-1}$  исследуемые изотиоцианаты проявляются значительно сильными полосами поглощения, которые можно присудить симметрическим валентным колебаниям — NCS группы. Положение этой полосы поглощения у всех исследованных изотиоцианатов сдвинуты к высшим значениям волн в сравнении с фенилизотиоцианатами ( $\nu_{\text{sym.NCS}} = 927 \text{ cm}^{-1}$ ).

Поступило в редакцию 3. 2. 1962 г.

## ISOTHIOCYANSÄUREESTER (X) POLYKONDENSIERTE AROMATISCHE ISOTHIOCYANSÄUREESTER

P. KRISTIÁN, Š. KOVÁČ, K. ANTOŠ, A. HULKA

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und dem Studium der Infrarotabsorptionsspektren der folgenden polykondensierten aromatischen Isothiocyansäureester: 2-Anthracenylisothiocyansäureester, 2-Anthrachinoylisothiocyansäureester, 3-Pyrenylisothiocyansäureester und dem 6-Chrysenylisothiocyansäureester. Alle diese Isothiocyansäureester wurden nach der Thiophosgenmethode hergestellt. Von den angeführten Isothiocyansäureestern wurden schon vorher der 3-Pyrenylisothiocyansäureester und der 6-Chrysenylisothiocyansäureester beschrieben, aber diese Verbindungen wurden bisher nicht nach der Thiophosgenmethode hergestellt.

Zum Vergleich wird auch das Infrarotabsorptionsspektrum des 2-Naphthylisothiocyansäureesters angeführt. Von den hergestellten Isothiocyansäureestern wurden die Infrarotabsorptionsspektren auf dem Doppelstrahlinfrarotspektrophotometer UR 10 im Bereich von  $3200\text{—}670 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Alle Isothiocyansäureester geben starke und breite Absorptionsbanden im Bereich um  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , welche den asymmetrischen Valenzschwingungen der —NCS-Gruppe zugehörig sind. Die angeführten Absorptionsbanden in diesem Bereich sind infolge der Fermi-Resonanz in einige Maxima aufgespalten, unter denen sich die Maxima im Bereich von  $2200\text{—}2150 \text{ cm}^{-1}$  mit der Erhöhung der Anzahl der kondensierten aromatischen Ringe zu höheren Wellenzahlen verschieben.

Die starke Absorptionsbande der —NCS-Gruppe ( $\nu_{\text{asym.NCS}} = 2030 \text{ cm}^{-1}$ ) beim 2-Anthrachinoylisothiocyansäureester ist beträchtlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, im Vergleich mit den übrigen Isothiocyansäureestern ( $\nu_{\text{asym.NCS}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ ).

Bei  $\nu = 940 \text{ cm}^{-1}$  zeichnen sich die untersuchten Isothiocyansäureester durch verhältnismässig starke Absorptionsbanden aus, welche man den symmetrischen Valenzschwingungen der —NCS-Gruppe zuschreiben kann. Die Lage dieser Absorptionsbanden ist bei allen untersuchten Isothiocyansäureestern zu höheren Wellenzahlen verschoben, im Vergleich mit dem Phenylisothiocyansäureester ( $\nu_{\text{sym.NCS}} = 927 \text{ cm}^{-1}$ ).

In die Redaktion eingelangt den 3. 2. 1962

### LITERATÚRA

1. Cannon C. G., Sutherland G. B. B. M., Spectrochim. Acta 4, 373 (1951). —
2. Bielchowsky F., Brit. J. Exptl. Pathol. 27, 54 (1946). — 3. Nemeč P., Drobnicea L., Antoš K., Kristián P., Hulka A., Horáková K., Neoplasma 5, 207 (1958).

— 4. Newman M. S., Catheart J. A., *J. Org. Chem.* *5*, 618 (1940). — 5. Rugli P., Henzi E., *Helv. Chim. Acta* *13*, 429 (1930). — 6. Vollmann H., Becker H., Corell M., Streecker H., *Ann.* *531*, 109 (1937). — 7. Abegy R., *Ber.* *23*, 793 (1891). — 8. Cymerman—Craig J., Nealy W. J., *Australian J. Chem.* *13*, 341 (1960). — 9. Badger R. M., *J. Chem. Phys.* *5*, 178 (1937). — 10. Ham N. S., Willis J. B., *Spectrochim. Acta* *16*, 279 (1960).

11. Caldow G. L., Thomson H. W., *Spectrochim. Acta* *13*, 212 (1958). — 12. Svátek E., Zahradník R., Kjaer A., *Acta Chem. Scand.* *13*, 442 (1959). — 13. Ramachandra C. N., Ramachandran J., Somasekhara S., *Current Sci.* *12*, 474 (1958). — 14. Goubeau J., Gott O., *Ber.* *73*, 127 (1940). — 15. Miller F. A., White W. B., *Z. Elektrochem.* *64*, 701 (1960). — 16. Balan J., Drobnica L., *Neoplasma* *8*, 127 (1961). — 17. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., *Molecular Vibrations*, New York 1955.

Do redakcie došlo 3. 2. 1962

*Adresa autorov:*

*Inž. Pavel Kristián, C. Sc., dr. inž. Štefan Kováč, C. Sc., Doc. inž. Kamil Antoš, C. Sc., inž. Alexander Hulka, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*