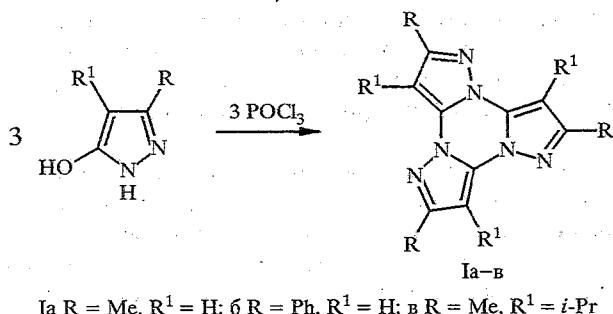


Н. Л. Нам, И. И. Грандберг, О. В. Шишкін

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
В ТРИПИРАЗОЛИЛЕНАХ. СТРУКТУРА
ТРИ(3-МЕТИЛ-4-ИЗОПРОПИЛПИРАЗОЛИЛЕН-1,5)

Галогенирование, нитрование и сульфирование ранее полученных трипиразолиленов-1,5 идет в положение 4 пиразольных ядер с образованием симметричных три[4-замещенных пиразолиленов-1,5] с количественными выходами. Однако в реакции Вильсмейера получается только моноформилтрипиразолилен. Приведено рентгеноструктурное исследование трипиразолиленового ядра соединения Ib.

Ранее нами была обнаружена [1]* новая конденсация пиразолонов-5, проходящая под действием оксихлорид фосфора и приводящая к трипиразолиленам-1,5 (I).

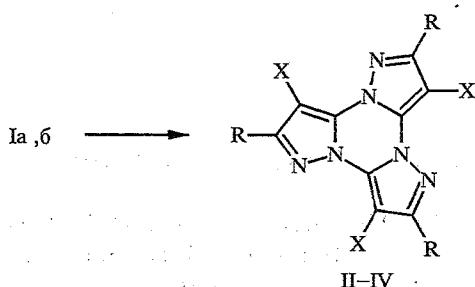


Ia R = Me, R¹ = H; b R = Ph, R¹ = H; в R = Me, R¹ = *i*-Pr

С общих позиций полученные гетероциклы должны были бы мало отличаться по легкости протекания реакций электрофильного замещения от пиразолов со свободным положением 4 ядра. Однако высокая степень конденсированности соединений I заметно изменила ожидаемый результат.

Для проведения реакций галогенирования трипиразолиленов мы решили использовать разработанный нами ранее [3] метод галогенирования пиразолов, который заключался в воздействии свободного галогена на пиразолы в концентрированной галогенводородной кислоте. Однако метод оказался малопригодным даже для наиболее основного три[3-метилпиразолиlena-1,5] (Ia), так как вхождение в молекулу уже одного атома галогена (Br или Cl) резко снижало ее основность и галогенпроизводные выпадали из раствора, поэтому реакция протекала только в гетерогенной фазе. С йодом реакция не шла вообще, а фенилпиразолилен Ib из-за низкой основности не растворялся в галогенводородных кислотах [1]. При проведении реакций в более жестких условиях, а именно применении избытка галогена (Cl₂ или Br₂) в хлорбензоле при нагревании или йода в присутствии I₂O₅ для окисления образующейся йодистоводородной кислоты, нам удалось с количественными выходами получить тригалогенпроизводные II.

* К сожалению, во время публикации [1] мы, по нашей оплошности, пропустили краткое сообщение [2], в котором была описана эта же конденсация для 3-метилпиразолона. Мы приносим извинения авторам упомянутой выше работы, а также благодарим J. Elguero, указавшего нам на эту оплошность.



II а R = Me, X = Cl; б R = Me, X = Br; в R = Me, X = I; г R = Ph, X = Cl; д R = Ph, X = Br;
е R = Ph, X = I; III R = Me, X = NO₂; IV R = Me, X = SO₃Na

Синтезированные соединения представляют собой высокоплавкие бесцветные порошки, практически нерастворимые в большинстве растворителей. Все наши попытки выделить продукты промежуточного галогенирования (моно- и дигроизводные) оказались безуспешными. Хроматографически и с помощью спектров ПМР было установлено, что в случае большого избытка трипиразолилена и медленном добавлении галогена в смеси кроме исходного трипиразолилена и тригалогенипираизолилена присутствуют соединения с R_f меньше, чем R_f тригалогенипроизводных, но больше, чем R_f исходного. Однако все наши попытки разделить смесь с целью идентификации моно- или дигалогенида оказались неудачными.

В сравнительно жестких условиях протекает нитрование метилипираизолиlena Ia (нитрующая смесь, 95°C, 5 ч) до тринитропроизводного III. Причем процесс нитрования сопровождается окислительными процессами, заметными по выделению окислов азота. Дополнительное подтверждение структуры III было получено из спектра ПМР: синглет эквивалентных групп CH₃ при 2,59 м. д. Фенилипираизолилен Ib не вводился в реакцию нитрования из-за возможного конкурирующего нитрования по фенильным ядрам. Аналогично происходило сульфирование пираизолов (олеум, 150°C, 3 ч) с образованием симметричной молекулы IV. При проведении реакции Вильсмейера даже в довольно жестких условиях (хлорбензол, 120°C, 3 ч) было получено только моноформилпроизводное V.

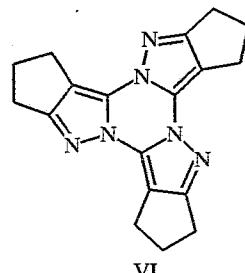
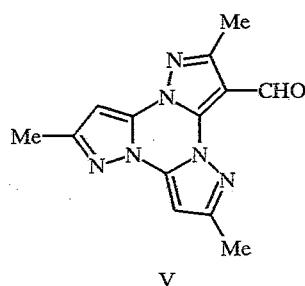
Т а б л и ц а 1

Выходы и константы трипиразолиленов II, III, VI

Трипиразолилен-1,5	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}^*$	ИК спектр, cm^{-1}	УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}, \text{нм} (\lg \varepsilon)$	Выход, %
IIа	333...336	1635	247 (4,35), 251 (4,29)	Колич.
IIб	305...307	1630	247 (4,59), 254 (4,53)	Колич.
IIв	315...317	1605	255 (4,64), 263 (4,66)	Колич.
IIг	334...337	1625	226 (4,29), 254 (4,53)	Колич.
IIд	288...290	1615	224 (4,37), 276 (4,82)	Колич.
IIе	330...332	1590	221 (4,53), 276 (4,66)	Колич.
VI	334...336	1660	250 (4,20) ^{*2} , 260 (4,15)	30
III	255...256	1645, 1525, 1390	222 (4,63) ^{*2} , 287 (4,48)	52

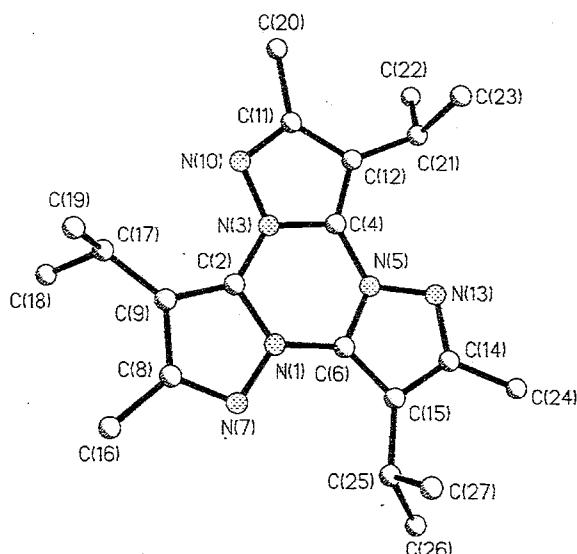
* Все вещества плавятся с разложением, $T_{\text{пл}}$ определялась в запаянном капилляре.

^{*2} Снято в этиловом спирте.



Резюмируя, следует заключить, что активность трипиразолиленов в реакциях электрофильного замещения ниже, чем алкилпиразолов со свободным четвертым положением ядра и близка к активности 1-фенилпиразола.

Строение соединения I_в, полученного нами ранее [1], изучалось методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1, табл. 2, 3, 4). Тетрациклический фрагмент плоский (отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости N(1)...C(15) не превышает 0,04 Å). Длины связей в нем в значительной степени выравнены, что указывает на его ароматический характер. Эндоциклические валентные углы триазинового цикла при атомах азота увеличены до 124,8...115,8(5)°, а при атомах углерода уменьшены до 114,8...115,8(5)°. Изопропильные группы имеют конформацию с близким к синперипланарному расположению атома водорода при третичном атоме углерода и связей C(2)—C(9), C(4)—C(12), C(6)—C(15) (торсионные углы C(2)—C(9)—C(17)—C(18) 124,2(8)°, C(2)—C(9)—C(17)—C(19) -108,7(9)°, C(4)—C(12)—C(21)—C(22) 133,5(7)°, C(4)—C(12)—C(21)—C(23) -98,7(8)°, C(6)—C(15)—C(25)—C(26) 135,9(6)°, C(6)—C(15)—C(25)—C(27) -99,4(7)°). Обращает внимание отличие угла поворота изопропильного заместителя при атоме C(9) от аналогичных групп при атомах C(12) и C(15), что приводит к потере молекулой оси симметрии третьего порядка. Расчет методом молекулярной механики равновесной геометрии изолированной молекулы I_в дает одинаковые углы поворота для всех изопропильных групп. Следовательно, различие в ориентации изопропильных групп может быть обусловлено только межмолекулярными взаимодействиями в кристалле.



Строение молекулы соединения I_в

Таблица 2

Длины связей (Å) в структуре Ів

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
N(1)—C(2)	1,369(7)	C(9)—C(17)	1,482(9)
N(1)—C(6)	1,384(7)	N(10)—C(11)	1,341(7)
N(1)—N(7)	1,372(6)	C(11)—C(12)	1,416(8)
C(2)—N(3)	1,396(7)	C(11)—C(20)	1,49(1)
C(2)—C(9)	1,364(8)	C(12)—C(21)	1,497(8)
N(3)—C(4)	1,362(7)	N(13)—C(14)	1,325(7)
N(3)—N(10)	1,372(6)	C(14)—C(15)	1,401(7)
C(4)—N(5)	1,388(7)	C(14)—C(24)	1,496(9)
C(4)—C(12)	1,364(7)	C(15)—C(25)	1,517(8)
N(5)—C(6)	1,363(6)	C(17)—C(18)	1,48(1)
N(5)—N(13)	1,371(6)	C(17)—C(19)	1,49(1)
C(6)—C(15)	1,376(8)	C(21)—C(22)	1,52(1)
N(7)—C(8)	1,327(8)	C(21)—C(23)	1,51(1)
C(8)—C(9)	1,433(8)	C(25)—C(26)	1,52(1)
C(8)—C(16)	1,51(1)	C(25)—C(27)	1,51(1)

Анализ вкладов атомов изопропильных групп в общую энергию межмолекулярных взаимодействий, рассчитанную методом атом-атомных потенциалов, показал, что эти заместители в кристалле неэквивалентны. Наименьший вклад в общую энергию межмолекулярных взаимодействий вносит изопропильная группа при C(9), наибольший — при C(15). Соответственно эти заместители должны иметь и различную подвижность в кристалле. Расчет методом атом-атомных потенциалов показал (рисунок), что изопропильная группа при C(9) обладает фактически свободным вращением (энергия межмолекулярных взаимодействий при повороте на $\pm 60^\circ$ изменяется менее, чем на 0,5 ккал/моль). Ориентация изопропильного заместителя при атоме C(15), наоборот, фиксирована довольно жестко ($E \sim 6$ ккал/моль). Возможность реориентации изопропильной группы при C(12) оказывается промежуточной.

Упаковка молекул в кристалле осуществляется на нормальных ван-дер-ваальсовых расстояниях [4] и не имеет специфических особенностей.

В экспериментальной части мы приводим синтез еще одного нового трипразолилена в дополнение к описанным ранее [1], а именно три[3,4- trimетиленпираразолилена-1,5] (VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на приборе Perkin-Elmer 577 в таблетках KCl, УФ спектры — на спектрофотометре Specord M-40 в изопропиловом спирте и в ацетонитриле; спектры ПМР — на приборе Tesla-497 (100 МГц) в CF_3COOH .

Рентгеноструктурные исследования*. Кристаллы Ів (из уксусной кислоты) ромбические. При 20°C $a = 10,675(4)$, $b = 12,486(4)$, $c = 32,862(11)$ Å, $V = 4380(5)$ Å 3 , $d_{\text{выч}} = 1,112$ г/см 3 , пространственная группа Pbca, $Z = 4$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1639 отражений с $F > 7$ (F) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC (MoK α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$).

* Рентгеноструктурные исследования выполнены в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова РАН в лаборатории рентгеноструктурных исследований, заведующий лабораторией Ю. Т. Стручков.

Таблица 3

Валентные углы (град.) в структуре Ів

Угол	ω	Угол	ω
C(2)—N(1)—C(6)	124,6(4)	C(8)—C(9)—C(17)	130,7(6)
C(2)—N(1)—N(7)	110,8(4)	N(3)—N(10)—C(11)	103,8(4)
C(6)—N(1)—N(7)	124,6(4)	N(10)—C(11)—C(12)	113,1(5)
N(1)—C(2)—N(3)	114,8(4)	N(10)—C(11)—C(20)	117,9(6)
N(1)—C(2)—C(9)	109,5(5)	C(12)—C(11)—C(20)	129,0(6)
N(3)—C(2)—C(9)	135,6(5)	C(4)—C(12)—C(11)	103,0(5)
C(2)—N(3)—C(4)	124,8(4)	C(4)—C(12)—C(21)	127,7(5)
C(2)—N(3)—N(10)	124,1(4)	C(11)—C(12)—C(21)	129,2(5)
C(4)—N(3)—N(10)	110,8(4)	N(5)—N(13)—C(14)	103,6(4)
N(3)—C(4)—N(5)	115,3(4)	N(13)—C(14)—C(15)	114,2(5)
N(3)—C(4)—C(12)	109,3(4)	N(13)—C(14)—C(24)	117,9(5)
N(5)—C(4)—C(12)	135,4(5)	C(15)—C(14)—C(24)	127,9(6)
C(4)—N(5)—C(6)	124,3(4)	C(6)—C(15)—C(14)	102,8(5)
C(4)—N(5)—N(13)	124,4(4)	C(6)—C(15)—C(25)	125,8(5)
C(6)—N(5)—N(13)	111,0(4)	C(14)—C(15)—C(25)	131,1(5)
N(1)—C(6)—N(5)	115,8(5)	C(9)—C(17)—C(18)	115,3(7)
N(1)—C(6)—C(15)	135,7(5)	C(9)—C(17)—C(19)	111,9(7)
N(5)—C(6)—C(15)	108,5(4)	C(18)—C(17)—C(19)	110,3(8)
N(1)—N(7)—C(8)	103,8(4)	C(12)—C(21)—C(22)	113,8(6)
N(7)—C(8)—C(9)	113,8(5)	C(12)—C(21)—C(23)	112,3(6)
N(7)—C(8)—C(16)	118,1(5)	C(22)—C(21)—C(23)	111,5(7)
C(9)—C(8)—C(16)	128,1(6)	C(15)—C(25)—C(26)	112,5(6)
C(2)—C(9)—C(8)	102,0(5)	C(15)—C(25)—C(27)	110,1(5)
C(2)—C(9)—C(17)	127,2(6)	C(26)—C(25)—C(27)	111,2(6)

Структура расшифрована прямым методом с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS [5]. Уточнение для неводородных атомов в анизотропном приближении (положения атомов водорода рассчитаны геометрически и в дальнейшем уточнялись методом «наездника» с $U_{изо} = 0,08 \text{ \AA}^2$) полноматричным методом наименьших квадратов проведено до $R = 0,072$ ($R_w = 0,073$, $S = 1,94$). Координаты неводородных атомов приведены в табл. 4.

Расчеты методом молекулярной механики выполнены по программе MM2 [6], модифицированной для азотсодержащих гетероциклов [7]. Энергия межмолекулярных взаимодействий в кристалле вычислена методом атом-атомных потенциалов по программе NONPOL [8].

Данные элементного анализа на C, H, N соответствуют вычисленным значениям.

Три(4-хлорпиразолилены-1,5) (Па,г). Растворяют 0,001 моль соответствующего трипиразолилена при нагревании в 10 мл хлорбензола для Іб и в 10 мл CCl_4 для Іа и 2 мл воды в колбе с обратным холодильником, охлаждают и барботируют слабый ток Cl_2 сначала без нагревания, а затем при нагревании смеси на водяной бане в темноте. (Всего через раствор проходит примерно двухкратный избыток хлора (0,006 моль).) Затем из реакционной смеси с паром удаляют растворитель, остаток подщелачивают аммиаком и отфильтровывают осадок Па,г. Выход количественный. Для очистки может быть перекристаллизован из большого объема толуола. Константы приведены в табл. 1.

Три(4-бромпиразолилен-1,5) (Пб,д). Растворяют 0,001 моль трипиразолилена при нагревании в 10 мл хлорбензола и 2 мл воды в колбе с обратным холодильником и мешалкой. После охлаждения вводят под слой жидкости 0,004 моль брома при энергичном размешивании. Через 0,5 ч смесь нагревают до кипения на водяной бане 1 ч, обрабатывают так же, как в случае хлорирования. Выход количественный. Для очистки вещество может быть перекристаллизовано из хлорбензола. Константы см. в табл. 1.

Три(4-йодпиразолилен-1,5) (Пв,е). Смесь 0,001 моль трипиразолилена, 10 мл уксусной кислоты, 1 мл воды, 0,002 моль I_2 , 0,0002 моль I_2O_5 и 2 мл четыреххлористого углерода помещают

Таблица 4

Координаты неводородных атомов ($\times 10$) в структуре IV

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
N(1)	-739(4)	7227(3)	1572(1)
C(2)	-821(5)	6922(4)	1173(2)
N(3)	-7(4)	6099(3)	1060(1)
C(4)	827(5)	5614(4)	1314(2)
N(5)	774(4)	5941(3)	1717(1)
C(6)	58(5)	6769(4)	1855(2)
N(7)	-1540(4)	8061(4)	1652(1)
C(8)	-2118(5)	8223(5)	1300(2)
C(9)	-1707(5)	7525(5)	981(2)
N(10)	145(4)	5745(4)	668(1)
C(11)	1077(5)	5029(4)	695(2)
C(12)	1536(5)	4907(4)	1097(2)
N(13)	1538(4)	5557(4)	2019(1)
C(14)	1237(5)	6150(4)	2339(2)
C(15)	330(5)	6934(4)	2259(2)
C(16)	-3072(9)	9110(7)	1277(2)
C(17)	-2116(7)	7439(7)	551(2)
C(18)	-3472(9)	7269(10)	490(3)
C(19)	-1674(13)	8365(9)	303(3)
C(20)	1478(8)	4471(7)	317(2)
C(21)	2599(6)	4232(5)	1248(2)
C(22)	2530(10)	3068(7)	1112(3)
C(23)	3862(9)	4721(8)	1152(4)
C(24)	1877(7)	5914(7)	2734(2)
C(25)	-169(6)	7840(5)	2521(2)
C(26)	-596(9)	7461(8)	2939(3)
C(27)	798(8)	8717(5)	2555(3)

Таблица 5

Данные элементного анализа

Соединение	Трипразолилен-1,5	Брутто-формула	Найдено, %		
			C	H	N
IIa	3-Метил-4-хлор	C ₁₂ H ₉ Cl ₃ N ₆	41,46 41,86	3,36 2,62	
IIб	3-Метил-4-бром	C ₁₂ H ₉ Br ₃ N ₆	30,45 30,18	2,02 1,89	17,30 17,60
IIв	3-Метил-4-йод	C ₁₂ H ₉ I ₃ N ₆	24,13 23,30	1,62 1,46	
IIг	3-Фенил-4-хлор	C ₂₇ H ₁₅ Cl ₃ N ₆	60,77 61,12	3,10 2,86	
IIд	3-Фенил-4-бром	C ₂₇ H ₁₅ Br ₃ N ₆	49,81 48,87	2,79 2,28	
IIе	3-Фенил-4-йод	C ₂₇ H ₁₅ I ₃ N ₆	40,02 40,30	2,16 1,82	
VI	3,4-Триметилен	C ₁₈ H ₁₈ N ₆	67,94 67,92	5,53 5,66	26,32 26,32
III	3-Метил-4-нитро	C ₁₂ H ₉ N ₉ O ₆	38,89 38,35	2,74 2,42	32,81 33,69
V	3-Метил-моноформил	C ₁₃ H ₁₂ N ₆ O	58,21 58,13	4,48 4,80	31,10 31,10
IV	3-Метил-4-натрсульфонат	C ₁₂ H ₉ N ₆ Na ₃ O ₉ S ₃	25,81 26,37	2,4 1,61	

в колбу с обратным холодильником и мешалкой. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 5 ч и обрабатывают так же, как при хлорировании. Выход количественный. Для очистки может быть перекристаллизован из хлорбензола.

3,4-Триметиленпиразолон. К 15,6 г (0,1 моль) свежеперегнанного 2-карбэтоксициклогептанона, растворенного в 20 мл метанола, добавляют 6 мл уксусной кислоты и затем 80% раствор гидразингидрата, содержащего 0,105 моль гидразина. Смесь нагревают с обратным холодильником 1 ч, охлаждают, фильтруют. После промывания осадка холодным 60% метанолом получают 11,2 г (90%) пиразолона с $T_{пл}$ 268 °C [9].

Три[3,4-триметиленпиразолилен-1,5] (VI). Смесь 6,20 г (0,05 моль) сухого 3,4-триметиленпиразолона-5 и 5,1 мл (0,055 моль) $POCl_3$ нагревают на масляной бане 5 ч при 220 °C. После охлаждения до 60...70 °C медленно разлагают 25 мл воды, а после прекращения бурной реакции 10% раствором $NaOH$ до pH 8...9. Затем содержимое колбы нагревают до кипения и охлаждают. Осадок отделяют и нагревают до кипения с 20 мл воды, снова охлаждают, отфильтровывают кристаллическую массу трипиразолиlena (4,27 г) и перекристаллизовывают из 25 мл уксусной кислоты. Выход 1,57 г (30%), $T_{пл}$ 334...336 °C.

Три[3-метил-4-нитропиразолилен-1,5] (III). К 480 мг (0,002 моль) метилпиразолиlena Ia добавляют холодную смесь 2 мл 96% H_2SO_4 и 2 мл HNO_3 (d 1,5), нагревают на кипящей водяной бане 5 ч (первые 3 ч наблюдается заметное выделение окислов азота, которое затем прекращается). Далее к реакционной массе добавляют еще 2 мл HNO_3 (d 1,50) и нагревают еще 2 ч (окислы азота не выделялись). Реакционную массу охлаждают и затем медленно добавляют по каплям к 15 мл воды так, чтобы температура не поднималась выше 50 °C. После охлаждения добавляют по каплям 3 мл концентрированного раствора аммиака. Через сутки отфильтровывают выпавшие кристаллы. После промывания водой и сушки получают 600 мг сырого тринитропиразолиlena, который после перекристаллизации из смеси 12 мл бензола и 8 мл гексана дает 390 мг чистого тринитропроизводного (выход 52%), константы см. в табл. 1.

Моноформилтри[3-метилпиразолилен-1,5] (V). Растворяют 2,4 г (0,01 моль) пиразолиlena Ia, 10,2 г (~0,04 моль) оксихлорида фосфора, 2,9 г (0,04 моль) сухого ДМФА в 40 мл сухого хлорбензола, нагревают при кипении 3 ч, выливают в воду и кипятят с отгонкой хлорбензола с паром. Осадок отфильтровывают. После перекристаллизации из смеси бензол—гексан получают 1,7 г (63%) моноформилпроизводного, $T_{пл}$ 185...187 °C. УФ спектр, λ_{max} , нм ($lg \varepsilon$): 231 (4,59), 251 (4,62), 279 (4,42) (в спирте). ИК спектр: 1680 (C=O), 1620 cm^{-1} . Спектр ПМР (CF_3COOH): 2,86, 2,78 и 2,68 (3 × 3H, три с, три CH_3), 7,09 и 6,97 (2 × 1H, два с, два 4-H), 10,32 м. д. (1H, с, CHO).

На соль три[3-метил-4-сульфопиразолилен-1,5] (IV). Растворяют 2,4 г (0,01 моль) метилпиразолиlena Ia в 25 мл 7% олеума, нагревают реакционную массу при 150 °C 3 ч, охлаждают и осторожно выливают при размешивании в 200 мл воды. Затем нейтрализуют $CaCO_3$ до прекращения выделения CO_2 , фильтруют и к фильтрату очень медленно добавляют при интенсивном размешивании раствор Na_2CO_3 точно до pH 8. Снова фильтруют, фильтрат упаривают до 10 мл и добавляют к нему смесь 5 мл ацетона и 5 мл метанола. Отфильтровывают выпавший осадок Na соли, промывают его метанолом и сушат. Получают 1,85 г (33,9%) соли. УФ спектр (вода), λ_{max} , нм ($lg \varepsilon$): 215 (4,06) (перегиб), 248 (4,69), 282 (3,94) (перегиб). ИК спектр (табл. KCl): 1610, 1220 и 1035 cm^{-1} (SO_3^-). Спектр ПМР (D_2O): 2,59 м. д. (9H, с, CH_3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грандберг И. И., Нам Н. Л. // ХГС. — 1994. — № 5. — С. 616.
2. Bjorgvist B., Helgstrom E., Stjepstrom N. // Acta Chem. Scand. — 1967. — Vol. 21. — P. 2295.
3. А. с. 320493 СССР / Грандберг И. И., Бареева Д. Н. // Б. И. — 1971. — № 34.
4. Зефиров Ю. В., Зоркий П. М. // Успехи химии. — 1989. — Т. 58. — С. 713.
5. Sheldrick G. M. SHELXTL PLUS. PS Version. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data. — Rev. 4.2.1992.
6. Sprague J. T., Tai J. C., Yuh Y., Allinger N. L. // J. Comput. Chem. — 1987. — Vol. 8. — P. 581.
7. Tai J. C., Allinger N. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1988. — Vol. 110. — P. 2050.
8. Шильников В. И. NONVROT — комплекс программ для кристаллохимических расчетов. — Центр рентгеноструктурных исследований ООТХ РАН, 1994.
9. Dieckmann W. // Lieb. Ann. — 1901. — Bd 317. — S. 60.