



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

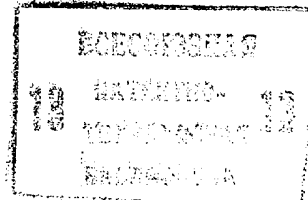
(19) SU (11) 1024009 A

3(5D) C 07 D 498/04// A 61 K 31/535

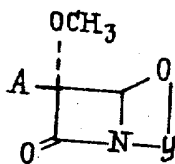
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

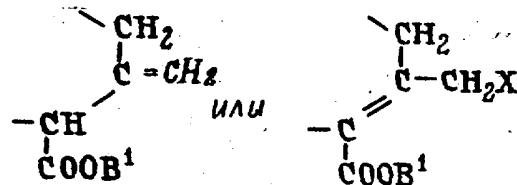
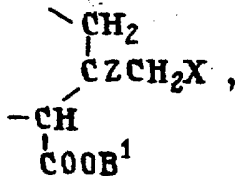
К ПАТЕНТУ



- (21) 2579850/2698998/23-04
 (22) 20.12.78
 (23) 14.02.78
 (31) 67025/77
 (32) 06.06.77
 (33) Япония
 (46) 15.06.83. Бюл. № 22
 (72) Мицуру Ёсиока, Соитиро Уео,
 Ёсио Хамасима, Икуо Киккава,
 Терудзи Цудзи и Ватару Нагата (Япо-
 ния)
 (71) Сионоги энд Ко, Лтд (Япония)
 (53) 547.867.2.07 (088.8)
 (56) 1. Патент СССР по заявке
 № 2464302/23-04, кл. С 07 D 498/04,
 1976.
 2. Патент СССР № 546282,
 кл. С 07 D 501/04, 1973.
 (54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1-ДЕТИА-1-
 -ОКСАЦЕФАЛОСПОРИНОВ формулы I

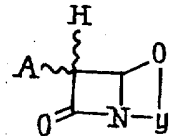


где Y является двухвалентной груп-
пой формулы



где COOB¹ - этерифицированная карб-
оксильная группа;
 X - атом водорода или галоген-
на;
 Z - атом галогена или окси-
или ацетоксигруппа,
 A - свободная аминогруппа или
 группа формулы R¹CONH-,

где R¹ - фенил, циано-, галоид-, нитро-
или метил-фенил или бензил,
 отличающийся с я тем, что
 соединение формулы II

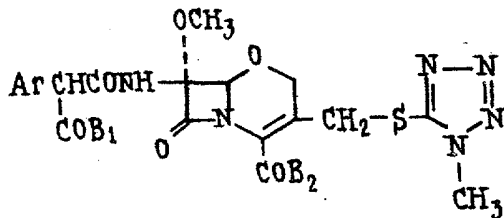


где Y и A имеют указанные значения,
 подвергают воздействию молекулярно-
го хлора или трет.-бутилгипохлорита
 в качестве N-галоидирующего реагента
 и метилата лития или натрия, или ка-
лия, или магния в качестве основа-
ния в метаноле, в среде галоидуглево-
дорода, например дихлорметана, или
эфира, например тетрагидрофурана,
или амида, например N, N-диметилфор-
мида, в качестве растворителя при
температуре от -55°C до 0°C в тече-
ние периода времени 5 - 70 мин.

(19) SU (11) 1024009 A

Изобретение относится к способу получения новых соединений - 1-детиа-1-оксацефалоспоринов, которые могут найти применение в качестве полупродуктов в синтезе цефалоспоринов, а также в качестве веществ с антимикробной активностью.

Известен способ получения 1-детиа-1-оксацефалоспоринов



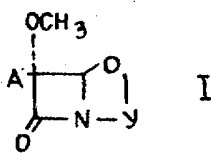
где Ag - 2- или 3-тиенил-фенил-*p*-оксифенил или алканоилоксифенил; COB₁ и COB₂ - независимо друг от друга свободная или защищенная карбоксигруппа, ацилированием 7-амино-7-метокси-3-(1-метилтетразол-5-илтиометил)-1-детиа-1-окса-3-цефем-4-карбоновой кислоты или ее защищенного производного соответствующим производным арилмалоновой кислоты [1].

Эти соединения служат полупродуктами в синтезе цефалоспоринов, а также сами обладают физиологически активными свойствами.

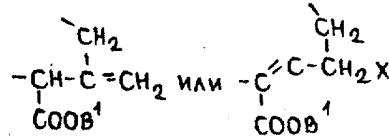
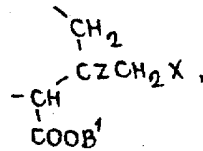
Известен способ получения *7d*-метоксицефалоспоринов, заключающийся в том, что соответствующий цефалоспорин подвергают взаимодействию с трет.-бутилгипохлоритом и метилатом лития в метаноле в среде инертного растворителя при температуре от -120 до -25°C [2].

Целью изобретения является получение новых соединений, расширяющих арсенал средств воздействия на живой организм, а также полупродуктов в их синтезе.

Эта цель достигается тем, что согласно основанному на реакции *7d*-метоксилирования цефалоспоринов способ получения 1-детиа-1-оксацефалоспоринов формулы



где Y является двухвалентной группой формулы:



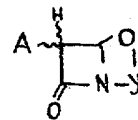
где COB¹ - этерифицированная карбоксильная группа;

X - атом водорода или галогена;

Z - атом галогена или оксигруппы или ацетоксигруппы и

A - свободная аминогруппа

или группа формулы R¹CONH-, где R¹ - фенил, циано-, галоид-, нитро- или метил-фенил или бензил, соединение формулы



где Y и A имеют указанные значения, подвергают воздействию молекулярного хлора или трет.-бутилгипохлорита в качестве N-галоидирующего реагента и метилата лития или натрия, или калия, или магния в качестве основания в метаноле в среде галоидуглеводорода, например дихлорметана, или эфира, например тетрагидрофурана, или амида, например N,N-диметилформамида, в качестве растворителя при температуре от -55°C до 0°C в течение 5-70 мин.

При обработке соединения II N-галоидирующим реагентом и основанием образуется соответствующее иминосоединение, обработка которого метанолом ведет к образованию целевого соединения I. Под действием N-галоидирующей части молекулы, но продукты можно восстановить с целью удаления избыточного введенного атома галогена.

Процесс включает реакцию исходного соединения II с N-галоидирующим реагентом: молекулярным хлором или трет.-бутилгипохлоридом, с последующим воздействием метилата лития, или натрия, или калия, или магния в метаноле.

Обычно амид формулы II растворяют в 10-50 ч инертного растворителя, перемешивают с 1-5 моль. экв. галоидирующего агента 2-10 мин при темпера-

туре от -70°C до -10°C , смешивают с 1-4 экв. метилата металла в метаноле и перемешивают при температуре от -50°C до 0°C 5-70 мин. Реакционную смесь можно нейтрализовать уксусной или минеральной кислотой, после чего продукт переносят в органический растворитель.

Способ позволяет получить 95%-ный выход соединений I.

Соединения I, полученные в результате метоксилирования, могут быть выделены из реакционной смеси посредством удаления использованного растворителя, непрореагировавших веществ, побочных продуктов и подобных загрязняющих примесей с помощью концентрирования, экстрагирования, промывки, сушки и т. д. и очищены при помощи повторного осаждения, хроматографии, кристаллизации, абсорбции или других методов очистки. Stereoизомеры в положениях 3 или 7 разделять в результате тщательной хроматографии или фракционной перекристаллизации. При желании stereoизомеры можно подвергать последующей обработке без их отделения.

Соединения I можно использовать в качестве исходных веществ для получения известных бактерицидных 1-детиа-1-оксацефалосопринов с высоким выходом. Выбор групп A, COOB¹ и X в исходных веществах и промежуточных веществах может зависеть от легкости протекания реакции, обращения или использования, устойчивости в условиях реакции и обработки, отходов, затрат и других практических факторов.

Соединения I или II, включающие в качестве COOB¹ карбоксильную группу, являются бактерицидными веществами.

Примеры 1 - 24 (табл. 1). 7 β -незамещенный-7 α -амидо-1-детиа-1-оксацефам II растворяют в растворителе и смешивают в метаноле с N-галогенирующим агентом и основанием в соответствии с условиями, представ-

ленными в табл. 1, в результате чего образуется соответствующее γ -метокси-7 β -аминосоединение.

Экспериментальные ошибки в ИК-спектрах находятся в пределах $\pm 10 \text{ см}^{-1}$, а экспериментальные ошибки в ЯМР-спектрах - в пределах $\pm 0,2 \text{ ч/млн}$.

Точки плавления являются нескорректированными.

Для сушки раствора используют безводный сульфат натрия.

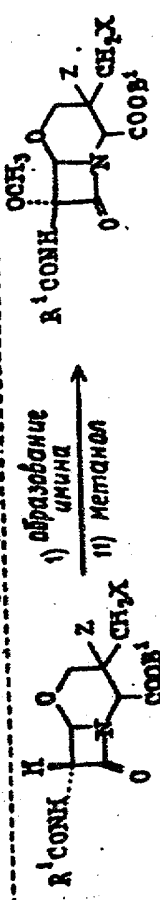
Ниже приведены примеры 5 и 9, показывающие экспериментальную процедуру метоксилирования.

Пример 5. К раствору 486 мг дифенилметил γ -бензамидо-3 α -окси-3 β -метил-1-детиа-1-оксацефам-4 α -карбоксилата в 20 мл безводного дихлорметана добавляют 0,15 мл трет. бутилгипохлорита и 1,1 мл 2н. раствора метилата лития в метаноле при -50°C , и смесь перемешивают 15 мин, смешивают с 1,2 мл уксусной кислоты, перемешивают 5 мин, разбавляют охлажденным льдом водным раствором бикарбоната натрия и экстрагируют дихлорметаном. Экстракт промывают водным раствором бикарбоната натрия и водой, сушат и упаривают. Бесцветный пенистый остаток очищают с помощью хроматографии на силикагеле с получением 250 мг дифенилметил-7 β -бензамидо-7 α -метокси-3 α -окси-3 β -метил-1-детиа-1-оксацефам-4 α -карбоксилата (выход 48%).

Пример 9. К раствору 187 мг дифенилметил γ -бензамидо-3 ϵ -бromo-3 ϵ -бромэтил-1-детиа-1-оксацефам-4 α -карбоксилата в 1 мл безводного дихлорметана добавляют 46 мкл трет. бутилгипохлорита и 0,17 мл 2 M раствора метилата лития в метаноле при -30°C и смесь перемешивают при той же температуре 1 ч.

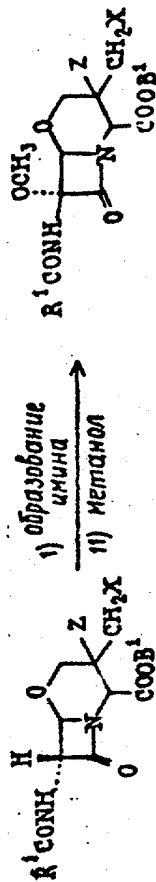
Физические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

Метоксилирование соединений формулы II в соединения формулы I



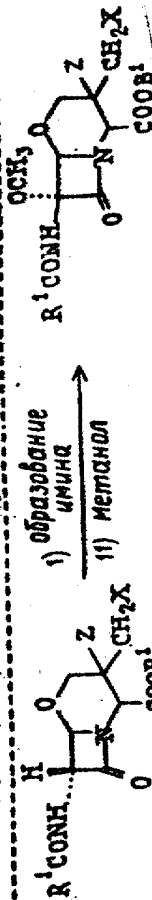
| Примечание | R ¹ | X | Y ¹ | -CH ₂ Ph | -Cl | -Cl | Z | Вес, мг | Растворитель, мл | Реагент, мл | Температура, °C | Время, ч | Выход, % | | Идентификация после превращений |
|------------|----------------|-----|--------------------|---------------------|-------------------------------------|---|-----|---------|------------------|-------------|--------------------|----------|----------|---|---------------------------------|
| | | | | | | | | | | | | | мг | % | |
| 1 | -Ph | -Cl | -Cl | 504 | CH ₂ Cl ₂ (5) | 0,92M-Cl ₂ /CCl ₄ (2.49) 2N-LiOCH ₃ (2.69) | -50 | 1/4 | 276 | 48 | Z = Δ ³ | | | | |
| 2 | " | " | " | 47 | " (1.5) | t-BuOCl (0.046) LiOCH ₃ (2eq) | " | 1/3 | 46 | -- | | | | | |
| 3 | " | " | " | 93 | " (10) | 3M-Br ₂ (30ml) t-BuOCl (30ml) 2N-LiOCH ₃ (0.14) | -25 | 1/3 | 41 | 42 | | | | | |
| 4 | " | " | -CHPh ₂ | 141 | " (2.1) | 1.1M-Cl ₂ /CCl ₄ (0.27) 1.3N-Mg(OCH ₃) ₂ (0.8) | " | 1/6 | -- | -- | | | | | |
| 5 | " | -H | " | 486 | " (20) | t-BuOCl (0.15) 2N-LiOCH ₃ (1.1) | -50 | 1/4 | 250 | 48 | | | | | |
| 6 | " | " | " | 1310 | " (54) | t-BuOCl (0.4) 2N-LiOCH ₃ (3) | " | 1/4 | 980 | 71 | | | | | |
| 7 | " | -Cl | " | 47 | " (1.5) | t-BuOCl (1.5eq) 2N-LiOCH ₃ (2eq) | " | 1/3 | -- | -- | Z = Δ ³ | | | | |
| 8 | " | " | " | 300 | " (5) | 1.1M-Cl ₂ /CCl ₄ (0.76) 1.3N-Mg(OCH ₃) ₂ (1.69) | -30 | 1/4 | 124 | -- | | | | | |

Метоксигирование соединений формулы II в соединения формулы I



| При- мер, № | R ⁴ | B ¹ | X | Z | Вес, мг | Растворитель, мл | Реагент, мл | Темпера- тура, °С | Время, ч | Выход, | | Идентификация после превра- щений |
|-------------------|-------------------------------------|----------------|-----|----------------|------------|---------------------------------------|---|----------------------|-------------|--------|----|---|
| | | | | | | | | | | мг | % | |
| 9 | " | " | -Br | -Br | 187 | " (1) | t-BuOCl (0.046) 2N-LiOCH ₃ (0.17) | " | 1 | -- | -- | Z = Δ ³ , X = STetr.*** |
| 10 | " | " | " | " | 157 | " (2.4) | 1.1M-Cl ₂ /CCl ₄ (0.4) 1.3M-Mg(OCH ₃) ₂ (1.1) | -15 | 1/6 | -- | -- | |
| 11 | " | " | -H | Δ ³ | 1360 | " (30) | t-BuOCl (0.51) 2N-LiOCH ₃ (2.1) | -30 | 3/4 | 1140 | -- | |
| 12 | " | " | -Cl | " | 127 | THF* (7.6) DMF** (0.6) | t-BuOCl (0.05) 2N-LiOCH ₃ (0.23) | -50 | 1/5 | 34 | 30 | |
| 13 | " | " | " | " | 272 | CH ₂ Cl ₂ (5.5) | t-BuOCl (0.93) 2N-LiOCH ₃ (0.35) | -40 | 1/4 | 300 | -- | |
| 14 | " | " | -Br | " | 135 | " | t-BuOCl (0.05) 2N-LiOCH ₃ (0.2) | -30 | 1 | -- | -- | Z = Δ ³ , X = STetr. |
| 15 | -C ₆ H ₄ Cl-P | --CHPh | -Cl | -Cl | 106 | CH ₂ Cl ₂ (6) | 1.2M-Cl ₂ /CCl ₄ (0.35) 2N-LiOCH ₃ (0.55) | -60 | 1/6 | -- | -- | Z = Δ ³ , X = STetr.:- |
| 16 | -C ₆ H ₄ CN-P | " | " | " | 246 | " (8) | 1.2M-Cl ₂ /CCl ₄ (0.98) 2N-LiOCH ₃ (1.57) | " | 1/6 | -- | -- | " " " |

Метоксипирование соединений формулы II в соединения формулы I

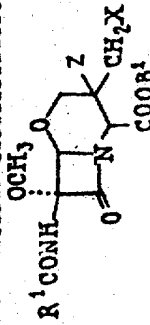


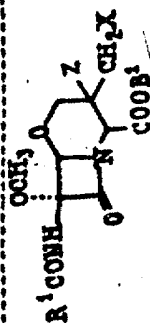
| Пример, № | R ¹ | B ¹ | X | Z | Вес, мг | Растворитель, мл | Реагент, мл | Температура, °С | Выход, мг | | Идентификация после превращения |
|-----------|---|---------------------|---|---|---------|---------------------------------|---|-----------------|-----------|-----|---------------------------------|
| | | | | | | | | | 1 | 2 | |
| 17 | -C ₆ H ₄ NO ₂ -p | " | " | " | 100 | " | (2) 1.2M-Cl ₂ /CCl ₄ (0.34) | -50 | 1/6 | 47 | 42 |
| | | | | | | | 2M-LiOCH ₃ (0.48) | | | | |
| 18 | -C ₆ H ₄ CH ₃ -p | " | " | " | 439 | " | (10) 1.2M-Cl ₂ /CCl ₄ (1.4) | -55 | 1/6 | 391 | 79 |
| | | | | | | | 2M-LiOCH ₃ (2.3) | | | | |
| 19 | -CH ₂ Ph | -Bu-t | " | " | 76 | " | (2) 1.2M-Cl ₂ /CCl ₄ (0.15) | -50 | 1/6 | 74 | -- |
| | | | | | | | 2M-LiOCH ₃ (0.34) | | | | |
| 20 | " | -CH ₂ Ph | " | " | 222 | " | (4.4) 1.2M-Cl ₂ /CCl ₄ (0.95) | -75 | 1/4 | 193 | 75 |
| | | | | | | | 2M-LiOCH ₃ (1.36) | | | | |
| 21 | " | -CHPh | " | " | 101 | " | (1) 0.8M-Cl ₂ /CCl ₄ (0.56) | -50 | 1/6 | 95 | 83 |
| | | | | | | | 2M-LiOCH ₃ (0.52) | | | | |
| 22 | " | " | " | " | 78 | THF | t-BuOCl (0.026) | -35 | 1/4 | 81 | 95 |
| | | | | | | CH ₂ Cl ₂ | 2M-LiOCH ₃ (0.1) | | | | |
| 23 | " | " | " | " | 90 | CH ₂ Cl ₂ | t-BuOCl (0.02) | -20 | 1/12 | 54 | 58 |
| | | | | | | | 2M-LiOCH ₃ (0.09) | | | | |
| 24 | A=NH ₂ - | " | " | " | 100 | " | (4) t-BuOCl (0.02) | -50 | 1/12 | 32 | -- |
| | | | | | | | 2M-LiOCH ₃ (0.08) | | | | |

THF* - тетрагидрофуран
DMF** - диметилформамид
Stetr*** - 1-метилтетразол-5-илтио

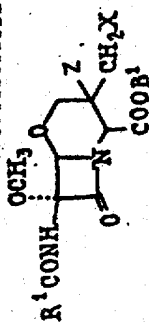
Т а б л и ц а 2

| При- мер № | R ¹ | B ¹ | X | Z | Т. пл. °С | ИК-спектр IR: ν _{max} см ⁻¹ | ЯМР-спектр δ ¹ CDCl ₃ | Значения N _Z связи | показывают постоянные |
|------------------|----------------|---------------------|---------|----------------------|-----------|--|---|--|-----------------------|
| 1 | -Ph | -H | -H | -OH | 100-105 | 3330, 1765, 1662 (KBr). | 1.50s3H, 3.52s3H, (3.53d+3.93d)ABq2H, 4.33s1H, 5.33s1H; 7.4-8.2m5H. (CD ₃ COCD ₃) | | |
| 2 | " | " | " | -OAc | 203-213 | 3280, 1785, 1739, 1722, 1659(KBr) (CDCl ₃ +CD ₃ OD = 4:1) | 1.50s3H, 1.98s3H, 3.55s3H, 5.00s1H, 5.60s1H, 7.4-8.1m5H | | |
| 3 | " | " | " | -OCOCF ₃ | 108-113 | 1780, 1740, 1660 (KBr) | | | |
| 4 | " | -CH ₂ Ph | -Cl | -Cl | | | 3.420, 2.840, 1.790, 1.725, 1.680. | 3.59s3H, 3.83s3H, 4.27s2H, 4.60s2H, 5.15s1H, 5.32s2H, 7.00-7.92m11H | |
| 5 | " | " | -Br | -Br | | | | | |
| 6 | " | " | -Stetr. | | | | | | |
| 7 | " | -CHPh ₂ | | | 196-198 | 3.425, 1.780, 1.746, 1.683 | 3.53s3H, 4.23s2H, 5.17+5.27-3H, 5.47s1H, 6.87s1H, 7.2-8.0m17H. | | |
| 8 | " | " | -H | -OH | | 3.430, 3.350, 1.780, 1.747, 1.690. | 1.43s3H, 3.52s3H, (3.53d+3.83d)(12Hz)ABq2H 4.57s1H, 5.40s1H, 3.03brs1H, 6.9-8.0m17H. | | |
| 9 | " | " | " | -OAc | | 3.430, 1.782, 1.740, 1.690. | 1.27s3H, 1.97s3H, 3.60s3H, (3.88d+4.32d)(12Hz)2H, 5.22brs1H, 5.60s1H, 7.0-8.1m16H. | | |
| 10 | " | " | " | -POCOCF ₃ | | | 1.50s3H, 2.67brs1H, 3.58s3H, 3.82s2H, 4.55s1H, 5.42s1H, 6.9-8.2m16H. | | |
| 11 | " | " | " | A ³ | | 3.430, 1.788, 1.728, 1.688. | 1.95s3H, 3.63s3H, 4.25s2H, 5.12s1H, 6.96s1H, 7.2-8.1m15H. | | |

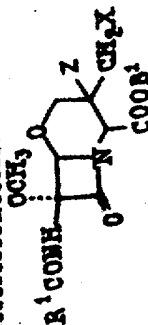




| Пример | R ¹ | B ¹ | X | Z | T. пл. °С | ИК-спектр IR: ν _{CHCl₃} ν _{max} | ЯМР-спектр δ ¹ CDCl ₃ | Значения H ^z связи | показывает постоянные |
|--------|---|--------------------|---------|----------------|--|---|---|----------------------------------|-----------------------|
| 12 | " | " | -Cl | -Cl | 3430, 1785, 1748, 1684. | (3-40d+3-70d)ABq(12Hz)2H, 3-57s3H, (3-88d+4-30d)ABq (12Hz)2H, 5-02s1H, 5-43s1H, 6-93s1H, 7-2-8-2m. | 3-63s3H, 4-50s2H, 4-55s2H, 5-25s1H, 7-00s1H, 7-1-7-95ml4H. | | |
| 13 | " | " | " | Δ ³ | 3430, 1787, 1728, 1682. | 3-63s3H, 4-50s2H, 4-55s2H, 5-25s1H, 7-00s1H, 7-1-7-95ml4H. | | | |
| 14 | " | " | -Br | -Br | 3430, 1789, 1740, 1688, 1605, 1585. | 3-50ABq(19;12Hz)2H, 3-53s3H, 4-08ABq(19;12Hz)2H, 5-07 s1H, 5-37s1H, 6-90s1H, 7-2-8-0ml6H. | | | |
| 15 | p-CH ₃ C ₆ H ₄ | " | -Cl | Δ ³ | 1788, 1727, 1680. | 2-38s3H, 3-60s3H, 4-45s2H, 4-50s2H, 5-20s1H, 6-93s1H, 7-06-7-96ml4H. | | | |
| 16 | " | " | -STetr. | " | 1788, 1720, 1683. | 2-38s3H, 3-60s3H, 3-76s3H, 4-26s2H, 4-61s2H, 5-16s1H, 6-91s1H, 6-96s1H, 7-10-7-90ml4H. | | | |
| 17 | NO ₂ C ₆ H ₄ | -CHPh ₂ | -Cl | Δ ³ | 1788, 1728, 1690. | 3-61s3H, 4-45s2H, 4-55s2H, 5-21s1H, 6-93s1H, 7-06-8-36ml4H. | | | |
| 18 | " | " | -STetr. | " | 1790, 1725, 1695. | 3-63s3H, 3-80s3H, 4-25s2H, 4-66s2H, 5-16s1H, 6-88s1H, 7-13-8-36ml4H. | | | |
| 19 | ClC ₆ H ₄ | " | " | " | 3425, 2230, 1790, 1721, 1693, 1632. | 3-60s3H, 3-77s3H, 4-25s2H, 4-63s2H, 5-15s1H, 6-92s1H, 7-8ml4H. | | | |
| 20 | NCC ₆ H ₄ | " | " | " | 3425, 2230, 1790, 1721, 1693, 1632. | 3-63s3H, 3-73s3H, 4-25s2H, 4-57s2H, 5-17s1H, 6-92s1H, 7-2-8-3ml4H. | | | |
| 21 | PhCH ₂ | -CH ₃ | -Cl | " | 3410, 1285, 1795, 1727, 1696. | 3-43s3H, 3-65s2H, 3-87s3H, 4-50s4H, 5-07s1H, 6-47srs1H, 7-33srs5H. | | | |



| Прим. № | R ¹ | B ¹ | X | Z | T. пл. °С | ИК-спектр IR: $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{N-H}}$ | ЯМР-спектр δ CDCl ₃ | Значения N _Z связей | показывают постоянные |
|---------|------------------------------------|---------------------|---------|------------|-------------------------------------|---|--|--------------------------------|-----------------------|
| 22 | " | -Bu-t | " | " | | | 1.50s9H, 3.43s3H, 3.66s2H, 4.46s4H, 5.05s1H, 6.66s1H, 7.30s5H. | | |
| 23 | " | " | -STetr. | " | 3400, 1783, 1700. | | 1.55s9H, 3.43s3H, 3.66s2H, 3.93s3H, 4.30s2H, 4.56s2H, 5.01s1H, 6.41s1H, 7.30s5H. | | |
| 24 | " | -CH ₂ Ph | -Cl | " | 3410, 1788, 1725, 1698. | | 3.38s3H, 3.60s2H, 4.42s4H, 5.02s1H, 5.27s2H, 6.70brs1H, 7.27-7.33m10H. | | |
| 25 | " | " | -STetr. | " | | | 3.40s3H, 3.60s2H, 3.80s3H, 4.22s2H, 4.55s2H, 5.00s1H, 5.27s2H, 6.55brs1H, 7.25-7.33m10H. | | |
| 26 | " | -CHPh ₂ | -Cl | " | | | 3.43s3H, 3.63s2H, 4.48s4H, 5.07s1H, 6.40brs1H, 6.92s1H, 7.23-7.60m15H. | | |
| 27 | " | " | -STetr. | " | 176-178 3410, 1792, 1700. | | 3.42s3H, 3.60s2H, 3.67s3H, 4.17s2H, 4.53brs2H, 5.02s1H, 6.77brs1H, 6.87s1H, 7.17-7.50m15H. | | |
| 28 | 7-amino deriv. | -CH ₂ Ph | " | " | | | 3.43s3H, 3.80s3H, 4.23s2H, 4.62s2H, 4.82s1H, 5.30s2H, 7.32m5H, 2.25brs2H. | | |
| 29 | " | -CHPh ₂ | " | " | 3360, 3300, 1770, 1740, 1600. | | 3.33br2H, 3.45s3H, 4.31brs2H, 5.1-5.5m4H, 6.88s1H, 7.1-7.7m10H. | | |
| 30 | " | " | -STetr. | Δ^3 | 149-151 | | | | |
| 31 | pClC ₆ H ₄ - | " | " | " | | | 3.60s3H, 3.77s3H, 4.25s2H, 4.63s2H, 5.15s1H, 6.92s1H, 7.8m14H. | | |
| 32 | pNCC ₆ H ₄ - | " | " | " | 3425, 2230, 1790, 1721, 1693, 1632. | | 3.63s3H, 3.73s3H, 4.25brs2H, 5.17brs2H, 5.17s1H, 6.92s1H, 7.2-8.3m14H. | | |



| Пример | R ¹ | B ¹ | X | Z | T.пл. °С | ИК-спектр IR: ν _{снср} ν _{к=о} | ЯМР-спектр δ ^{сдс} с _с | Значения Hz связи | показываю постоянные |
|--------|---|--|---|---|----------|--|--|----------------------|----------------------|
| 33 | Р ₆ НС ₆ Н ₄ ⁻ | " | " | " | --- | 1790, 1725, 1695. | 3.65a3H, 3.80a3H, 4.25a2H, 4.66a2H, 5.16a1H, 6.88a1H, 7.1-8.4ml4H. | | |
| 34 | РСН ₃ С ₆ Н ₄ ⁻ | " | " | " | --- | 1788, 1720, 1683. | 2.38a3H, 3.60a3H, 3.76a3H, 4.26a2H, 4.61a2H, 5.16a1H, 6.91a1H, 6.96a1H, 7.1-7.9ml4H. | | |
| 35 | Рн- | -СН ₂ С ₆ Н ₄ СН ₃ р | " | " | --- | 3420, 1780, 1718, 1680. | 2.33a3H, 3.56a3H, 3.83a3H, 4.25a2H, 4.58a2H, 5.13a1H, 5.28a2H, 6.9-8.0ml0H. | | |
| 36 | Рн- | -СН ₂ С ₆ Н ₄ Сl-р | " | " | --- | 3425, 1791, 1729, 1690. | 3.56a3H, 3.83a3H, 4.26a2H, 4.60a2H, 5.11a1H, 5.25a2H, 6.95a1H, 7.1-8.0ml9H. | | |
| 37 | Рн- | -СН ₂ (нафта) | " | " | --- | 3430, 1790, 1728, 1688. | 3.58a3H, 3.80a3H, 4.25a2H, 4.60a2H, 5.15a1H, 5.85a2H, 6.98a1H, 7.2-8.3ml2H. | | |