



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

247158

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 22 07 82
(21) PV 5590-82

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 323/00,
C 08 K 5/15

(40) Zveřejněno 17 04 86

(45) Vydáno 16 05 88

(72) Autor vynálezu

TÖKE LÁSZLÓ, ÁGAI BÉLA, BITTER ISTVÁN, PUNGOR ERNŐ, SZEPESVÁRY KLÁRA,
LINDNER ERNŐ, HORVÁTH MÁRIA, HAVAS JENŐ, BUDAPEŠT (MLR)

(73) Majitel patentu

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA, BUDAPEŠT (MLR)

(54) Způsob výroby komplexotvorných kruhových etherů

Způsob výroby komplexotvorných kruhových etherů obecného vzorce I, ve kterém R, n, X, Y a Z mají definovaný význam, vyznačující se tím, že se isokyanát obecného vzorce II, ve kterém Y a n mají výše uvedený definovaný význam, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III, ve kterém R, X a Z mají výše uvedené definovaný význam, v prostředí organického aprotického rozpouštědla při teplotě v rozmezí 0 až 50 °C při molárním poměru sloučenin obecných vzorců II a III 2:1, popřípadě v přítomnosti 0,1 až 0,5 molárních % terciárního aminu, s výhodou triethylaminu, jakožto katalyzátoru, načež se vzniklý produkt obecného vzorce I izoluje.

Výnález se týká způsobu výroby nových kruhových etherů schopných tvořit kationtové komplexní sloučeniny, kterýchžto kruhových etherů je možno použít pro vytvoření iontové selektivních membránových elektrod.

Používání kruhových etherů je velmi rozšířené vzhledem k jejich schopnosti vytvářet komplexy s různými kationty. Rozsah vytváření komplexu (konstanta stability komplexu) závisí u daného kationtu kromě na geometrických vlastnostech kruhového etheru, jako je počet heteroatomů, též na rozpouštědle.

Stechiometrie vytvořeného komplexu je ovlivňována poměrem průměru kruhového etheru k průměru kationtu. O všechny výše uvedené faktory se opírá použití kruhových etherů jako aktivní složky iontové selektivních membránových elektrod.

V posledních 17 letech byly použity různé látky, například anorganické sloučeniny, různé iontoměničové sloučeniny, elektricky nabitá nebo nenabitá komplexotvorná činidla, jakožto iontové selektivní elektrody pro měření různých aniontů (halogenidů, pseudohalogenidů, dusičnanů atd.) jakož i různých kationtů (iontů alkalických kovů, iontů kovů alkalických zemin a iontů některých těžkých kovů, atd.) (Karl Camman, *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*, nakladatelství Springer, Berlín, Heidelberg, New York, 1977.; Peter L. Bailey, *Analysis with Ion-Selective electrodes*, Heydenovo nakladatelství, Londýn, New York, Rheine, 1976).

Jednotlivé elektrody mají různé aktivní složky, mechanické a dynamické vlastnosti a různé tzv. faktory selektivity, kteréžto posledně uvedené faktory jsou nejdůležitějšími parametry z hlediska použití.

V nejdůležitější oblasti používání v praxi tj. v oblasti biochemického používání jsou obzvláště důležité ty elektrody, které jsou vhodné pro kontrolování iontových pochodů buněčného metabolismu v organismu. Z měřicích sond vhodných pro měření biologicky důležitých iontů jsou obzvláště významné elektrody vhodné pro měření kationtů ze skupiny zahrnující sodík, draslík, vápník a hořčík.

U životních pochodů je obzvláště důležité měření iontů draslíku. To vysvětluje velký počet výzkumných prací týkajících se vytvoření elektrod selektivních na draslík, zkoumání jejich vlastností a optimalizace jejich přípravy.

Nejlepší až dosud použitou elektrodou selektivní na draslík je iontově selektivní elektroda mající jakožto aktivní složku valinomycin (švýcarský patentový spis č. 479 870).

Pro biologické použití je nejvýhodnější vlastností této elektrody její faktor selektivity na ionty sodíku: ($K_{K, Na}^{pot}$) je asi 3×10^{-4} . Při zkoušení této elektrody bylo zjištěno, že draslíková elektroda na bázi valinomycinu má vyšší nebo stejnou selektivitu na ionty alkalických kovů velkého objemu (Rb^+ , Cs^+) než na ionty draslíku K^+ , tj. tato elektroda měří tyto ionty lépe nebo s téměř stejnou selektivitou jako draslík (I. A. R. Pioda, V. Stankova a A. W. Simon, *Anal. Letters*, 2 (1969) str. 665).

Poněvadž v přírodě se ionty alkalických kovů často vyskytují společně, může být takováto shoda faktorů selektivity nevýhodná v případě draslíkové elektrody připravené pro jiné než biochemické účely.

Výše uvedené nevýhody je možno odstranit bez patrnějšího snížení selektivity na ostatní ionty, použije-li se jako iontově selektivní látky bis-kruhových sloučenin, jejichž dva kruhy jsou spolu spojeny přes alifatický řetězec.

Kimura a spolupracovníci (K. Kimura, T. Maeda, H. Tamura a T. Shono: *J. Elektroanal. Chem.* 95 (1979) str. 91-101, K. Kimura, H. Tamura, T. Shono: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53,

str. 547-548 (1980)) popsali dvě takovéto skupinové sloučeniny a jejich elektroanalytická data. Tyto sloučeniny mají společný strukturální člen: dvě benzo-15-kruhové-5 jednotky, vázané na dikarboxylové kyseliny přes atomy kyslíku nebo dusíku.

Praktickou použitelnost těchto sloučenin nelze posoudit, poněvadž elektroanalytické zhodnocení těchto sloučenin není ve výše zmíněných pojednáních uvedeno; v člancích jsou v nich pouze obsažena data selektivity na ionty alkalických kovů.

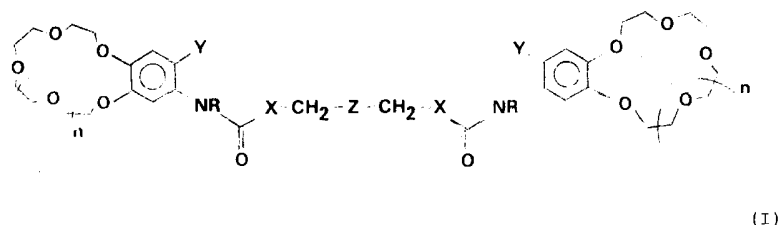
Nyní bylo zjištěno, že některé bis-kruhové sloučeniny splňují požadavek selektivity na ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Tyto sloučeniny obsahují nitroskupiny, vázané na aromatickém kruhu bis-kruhové etherové strukturální jednotky, a řetězec spojující obě kruhové etherové jednotky je vázán na aromatický kruh přes urethanovou resp. močovinovou skupinu.

Uvedené nitroskupiny tvoří intramolekulárně vodíkový můstek s NH-jednotkou urethanové resp. močovinové skupiny. Obě tyto kruhové etherové jednotky zaujímají optimální sterickou polohu potřebnou k vytváření komplexu pouze s iontem draslíku, čímž vzniká velká selektivita na draslík.

Je překvapující, že tato selektivita nezávisí na povaze řetězce spojujícího obě kruhové etherové jednotky (počet heteroatomů a jejich typ) a na jeho délce.

Mnohé z nových sloučenin, vyrobených způsobem podle vynálezu, jsou vhodné pro vytvoření elektrod selektivních na ionty draslíku. Elektrody vyrobené z těchto nových sloučenin se vyznačují toutéž citlivostí na koncentraci iontů draslíku jako je citlivost na koncentraci draslíku elektrod na bázi valinomycinu, přičemž jejich faktor selektivity na velkoobjemové ionty alkalických kovů je příznivější (0,1 až 0,01) než faktor selektivity elektrod na bázi valinomycinu, jejichž faktor selektivity je v rozmezí 4,6 až 0,5, přičemž však faktor selektivity na ionty kovů alkalických zemin je stejný jako u elektrod na bázi valinomycinu ($K_{K^+}^{pot}, Mn^{++} \sim 10^{-4}$).

Nové sloučeniny, vyrobené způsobem podle vynálezu, je možno znázornit obecným vzorcem I



kde

R znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

$\underline{n}$ znamená 1 nebo 2,

X znamená kyslík, síru nebo skupinu $-NH-$,

Y znamená vodík nebo nitroskupinu, a

Z znamená chemickou vazbu, skupinu $-CH_2-$, $-(CH_2)_2$ až $4-$, $-CH_2OCH_2-$, $-CH_2SCH_2-$,
 $-CH_2-O-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-CH_2-$ nebo skupinu vzorce

 (1),

 (2) nebo

$$\text{---CH}_2\text{---O---} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \quad | \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{---O---CH}_2\text{---} \quad (3).$$

Způsob podle vynálezu k výrobě sloučenin obecného vzorce I spočívá v tom, že se isokyanát obecného vzorce II

*OCCOCCOC1=CC=C(C=C1)C(=O)N=C=O (II),

kde

n a Y mají výše uvedený význam,
nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III

$$\text{RX} - \text{CH}_2 - \text{Z} - \text{CH}_2 - \text{XR} \quad (\text{III}),$$

kde

R, X a Z mají výše uvedený význam,
v prostředí organického aprotického rozpouštědla. Reakci je možno provádět při teplotě v roz-
mezí 0 až 50 °C v prostředí chlorovaných uhlovodíků, etherů, popřípadě v přítomnosti terci-
árních aminů, jako je triethylamin, v molárním množství 0,1 až 0,5 %, jakožto katalyzátoru.

Sloučeniny obecných vzorců II a III se použijí v molárním poměru 2:1. Vzniklý produkt se izoluje odfiltróváním nebo odpařením rozpouštědla a následným překrystalováním z vhodného rozpouštědla, jakým je například ethylacetát nebo methylišobutylketon.

Isokyanáty obecného vzorce II, použité jako výchozí látka při způsobu podle vynálezu, nebyly v technické literatuře až dosud popsány. Sloučeniny obecného vzorce II je možno připravit známými postupy reakcí sloučeniny obecného vzorce IV

Nc1cc(OC2CCOCC2)c(Y)cc1 (IV)

ve kterém

Y a n mají výše uvedený význam,
s fosgenem v prostředí aromatického rozpouštědla o vysoké teplotě varu.

Některých z nových sloučenin, připravených způsobem podle vynálezu, a jejich směsi se používá jako aktivních složek iontově selektivních elektrod takto:

a) zvolená sloučenina nebo sloučeniny se včlení do fáze tvořené polyvinylchloridovým nosičem v hmotnostním množství 0,2 až 3 % za použití vhodného změkčovadla, jako jsou estery kyseliny ftalové, estery kyseliny sebakové nebo o-nitrofenyloktylether.

b) Zvolená sloučenina nebo sloučeniny se včlení do silikonového kaučuku nebo do jiného polymeru, jako je například polyamid, polyvinylchlorid, polyethylen, jehož dielektrická konstanta je v rozmezí 2 až 30.

c) Zvolená sloučenina nebo sloučeniny se nanesou na pórovitou membránu, rozpuštěné ve ve vhodném rozpouštědle, s výhodou ve změkčovadlech uvedených v odstavci a).

Membrány, připravené jak výše popsáno, se umístí do vhodné elektrody a spojí s vhodnou referenční elektrodou k vytvoření analytického přístroje.

P ř í k l a d y

Příprava isokyanátů obecného vzorce II

0,1 molu aminosloučeniny obecného vzorce IV se rozpustí v 500 ml chlorbenzenu a vzniklý roztok se za stálého míchání a přivádění fosgenu přidá ke 150 ml chlorbenzenu nasyceného fosgenem při teplotě místnosti. Pak se reakční směs pomalu zahřeje až na teplotu varu.

Když ustane unikání plynného chlorovodíku, přeruší se přívod fosgenu a nadbytek fosgenu se vyžene za varu uváděním plynného dusíku a argonu (po dobu asi 1,5 až 2 hodin). Poté se chlorbenzen oddestiluje za sníženého tlaku a zbytek se přečistí jak uvedeno v tabulce I.

Výše popsaným postupem se připraví tyto sloučeniny:

- (IIa) 2-nitro-4,5-(1',4',7',10',13'-pentacyklopentadec-2'-en)fenylisokyanát,
(IIb) 3,4-(1',4',7',10',13'-pentaoxacyklopentadec-2'-en)fenylisokyanát,
(IIc) 3,4-(1',4',7',10',13',16'-hexaoxacyklooktadec-2'-en)fenylisokyanát.

T a b u l k a I

Sloučenina obecného vzorce II

Údaje z přípravy 4'-isokyanátobenzo-m-kruhu-n a jeho fyzikální a spektroskopická data

Příklad

č.	(II)	n	Y	Způsob výroby	Teplota tání °C	Analýza (%)			IR spektrum (cm ⁻¹) N=C=O	Mole- kulová hmot- nost M ^x (%)
						empirický vzorec	vyoč- teno	nale- zeno		
1	a	1	NO ₂	krystalizace směs benzenu s benzinem	116	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₈	C 50,85 H 5,12	51,19 4,81	2 270	--
						354	N 7,91	7,81		

pokračování tabulky 1

Příklad č.	(II)	n	Y	Způsob výroby	Teplota tání °C	Analýza (%)			IR spektrum (cm ⁻¹) N=C=O	Mole- kulová hmot- nost M ^x (%)
						empirický vzorec	vypoč- teno	nale- zeno		
2	b	1	H	vakuová destilace	38	C ₁₅ H ₁₉ NO ₆	C 58,24	57,89		
					a)	309,30	H 6,19	6,59	2 300	309
							N 4,53	4,34		(35)
3	c	2	H	vakuová destilace	b)	C ₁₇ H ₂₃ NO ₇	C 57,78	57,93		
							H 6,56	6,71	2 290	353
						353,36	N 3,96	3,89		(3,7)

a) Teplota tání: 150 až 152 °C/13,3 Pa
Výtěžky: a: 94 %; b: 70 %; c: 74 %

b) Teplota tání: 168 až 180 °C/13,3 Pa

Příprava dvoukruhových sloučenin obecného vzorce I

Roztok 0,2 molu isokyanátu (vzorce IIa, b, c) v 500 ml bezvodého dioxanu nebo bezvodého chloroformu se míchá při teplotě místnosti po dobu 1 až 2 hodin s 0,1 molu vhodného glykolu (6,2 g ethylenglykolu, 10,6 g diethylenglykolu, 12,2 g thioethylenglykolu, 19,8 g 2,2'-bis-hydroxyethylpyrokatechinu, 12,8 g 2,5-dihydroxymethylfuranu, 13,9 g 2,6-dihydroxymethylpyridinu) nebo s 0,1 molu alfa,omega-polymethylendiaminu (6,0 g ethylendiaminu, 7,4 g 1,3-propylendiaminu, 11,6 g 1,6-hexamethylendiaminu). Při použití sloučenin obsahujících hydroxylové skupiny se použije 0,005 molu triethylaminu jakožto katalyzátoru.

Izolování

a) Jestliže se vzniklý produkt vylučuje v podobě sraženiny, odfiltruje se, promyje dioxanem nebo chloroformem a překrystaluje z rozpouštědla uvedeného v tabulce II.

b) Jestliže se produkt nevylučuje, pak se rozpouštědlo oddestiluje za sníženého tlaku a zbytek se překrystaluje z rozpouštědla uvedeného v tabulce II.

Dále uvedené sloučeniny byly připraveny jak výše uvedeno:

(Ia): ethylen-,2-bis-N-/2"-nitro-4",5"- (1",4",7",10",13"-pentaoxacyklopentadec-2"-en) fenyl/-karbamát

(Ib): ethylen-1,2-bis-N-/3",4"- (1",4",7",10",13",16"-hexaoxacyklooctadec-2"-en)-fenyl/-karbamát

(Ic): diethylether-2,2'-bis-N-/2"-nitro-4",5"- (1",4",7",10",13"-pentaoxacyklopentadec-2"-en) fenyl/-karbamát

(Id): diethylether-2,2'-bis-N-/3",4"- (1",4",7",10",13"-pentaoxacyklopentadec-2"-en)-fenyl/-karbamát

(Ie): diethylether-2,2'-bis-N-/3",4"- (1",4",7",10",13",16"-hexaoxacyklooctadec-2"-en)-fenyl/-karbamát

(If): diethylsulfid-2,2'-bis-N-/2"-nitro-4",5"- (1",4",7",10",13"-pentaoxacyklopentadec-2"-en)-fenyl/karbamat

(Ig): diethylsulfid-2,2-bis-N-(3",4"-(1",4",7",10",13"-pentaoxacyklopentadec-2"-en)-fenyl/-karbamát

(Ih): diethylsulfid-2,2-bis-N-(3",4"-(1",4",7",10",13",16"-hexaoxacyklooctadec-2"-en)-fenyl/-karbamát

(Ii): (1,2-fenylendioxy)-diethyl-2,2-bis-N-(3",4"-(1",4",7",10",13"-pentaoxy-cyklopentadec-2"-en)-fenyl/-karbamát

(Ij): (1,2-fenylendioxy)-diethyl-2,2-bis-N-(3",4"-(1",4",7",10",13",16"-hexaoxacyklooctadec-2"-en)-fenyl/-karbamát

(Ik): (1,2-fenylendioxy)-diethyl-2,2-bis-N-(2"-nitro-4",5"-(1",4",7",10",13"-pentaoxacyklopentadec-2"-en)-fenyl/-karbamát

(Il): 2,5-bis-(2"-nitro-4",5"-(1",4",7",10",13"-pentaoxacyklopentadec-2"-en)-fenylkarbamoyloxymethyl/-furan.

Výtěžek: 60 až 85 %

Charakteristické údaje výše uvedených sloučenin (teplota tání, rozpouštědlo při překrystalování, IR spektrum, ¹H-NMR spektrum, analýza) jsou uvedeny v tabulkách II až IV.

T a b u l k a II

(I) Teplota tání, analýza, údaje týkající se IR spektra karbamátů obecného vzorce I, kde X znamená kyslík

Příklad č.	(I)	n	Y	Z	Teplota tání °C	Empirický vzorec molekulová hmotnost	Analýza (%)		IR (KBr)	
							vypočteno	nalezeno	cm ⁻¹	$\nu_{\text{N-C-O}}$ $\begin{smallmatrix} \text{N} & \text{C} & \text{O} \\ & & \\ \text{O} & & \end{smallmatrix}$
2.1.	a	1	NO ₂	-	170-172	C ₃₂ H ₄₂ N ₄ O ₁₈	C 49,87	49,54	3 320	1 735
							H 5,49	5,94		
					a)	770,67	N 7,27	6,96		
2.2.	b	2	H	-	130-132	C ₃₆ H ₅₂ N ₂ O ₁₆	C 56,23	56,16	3 270	1 690
							H 6,82	7,11		
					b)	768,79	N 3,64	3,45		
2.3.	c	1	NO ₂	-CH ₂ OCH ₂ -	98	C ₃₄ H ₄₆ N ₄ O ₁₉	C 50,12	50,27	3 320	1 735
							H 5,69	5,58		
					a)	814,72	N 6,88	6,72		
2.4	d	1	H	-CH ₂ OCH ₂ -	84	C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₁₅	C 56,35	56,33	3 260	1 715
							H 6,68	7,07		
					b)	727,72	N 3,87	3,95		1 690
2.5	e	2	H	-CH ₂ OCH ₂ -	64	C ₃₈ H ₅₆ N ₂ O ₁₇	C 56,14	56,04	3 280	1 715
							H 6,94	7,33		
					b)	812,84	N 3,45	3,44		1 690
2.6.	f	1	NO ₂	-CH ₂ SCH ₂ -	100	C ₃₄ H ₄₆ N ₄ O ₁₈ S	C 49,16	48,92	3 320	1 740
							H 5,58	5,64		
					a)	830,70	N 6,75	6,15		

pokračování tabulky II

Příklad č.	(I)	n	Y	Z	Teplota tání °C	Empirický vzorec molekulová hmotnost	Analýza (%) vypočteno nalezeno		IR (KBr) cm ⁻¹ ν _{NM} ν _{N-C-O} h O	
2.7.	g	1	H	-CH ₂ SCH ₂ -	135	C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₁₄ S	C 55,13 H 6,53	55,28 6,96	3 280	1 715
				b)		740,70	N 3,78	3,77		1 690
2.8.	h	2	H	-CH ₂ SCH ₂	87	C ₃₈ H ₅₆ N ₂ O ₁₆ S	C 55,06 H 6,81	54,56 7,30	3 270	1 715
				b)		728,82	N 3,38	3,16		1 690

Překrystalování: a) z ethylacetátu

b) z methylisobutylketonu

T a b u l k a III

Karbamáty obecného vzorce I, kde X znamená kyslík
údaje týkající se NMR spekter delta (ppm) (CDCl₃, TMS)

Příklad č.	(I)	m/n	Y	Z	Ar-H	O-CH ₂ (kruhu)	
2.1.	a	15/5	NO ₂	-	7,67/s, 2H Ar-H-6/ 8,10/s, 2H Ar-H-3/	3,6-4,4/m, 32H/	4,45 (s, 4H C-O-CH ₂ / NO
2.2.	b	18/6	H	-	6,77/s, 4H Ar-H-5,6/ 6,98/s, 2H Ar-H-3/	3,5-4,2/m, 40H/	4,37/s, 4H C-O-CH ₂ / O
2.3.	c	15/5	NO ₂	-CH ₂ OCH ₂ -	7,58/s, 2H Ar-H-3/ 8,05/s, 2H Ar-H-6/	3,6-4,5 /m, 40H/	
2.4.	d	15/5	H	-CH ₂ OCH ₂ -	6,76/s, 4H Ar-H-5,6/ 7,13/s, 2H Ar-H-3/	2,2-4,5 /m, 40H/	c)
2.5.	e	18/6	H	-CH ₂ OCH ₂ -	6,82/s, 4H Ar-H-5,6/ 7,10/s, 2H, Ar-H-3/	3,5-4,5 /m, 48H/	
2.6.	f	15/5	NO ₂	-CH ₂ SCH ₂ -	7,61/s, 2H, Ar-H-3/ 8,05/s, 2H Ar-H-6/	3,5-4,6/m, a)	2,90/t, 4H S-CH ₂ / d) 4,36/t, C-O-CH ₂ a) O
2.7.	g	15/5	H	-CH ₂ SCH ₂ -	6,75/s, 4H Ar-H, 5,6/ 7,22/s, 2H Ar-H-3/	3,5-4,5 /m ^{a)}	2,83/t, 4H S-CH ₂ / 4,33/t, C-O-CH ₂ a) O
2.8.	h	18/6	H	-CH ₂ SCH ₂ -	6,86/s, 4H Ar-H-5,6/ 7,22/s, 2H Ar-H-3/	3,6-4,5/m ^{b)}	2,88/t, 4H S-CH ₂ / 4,38/t, C-O-CH ₂ / b) O

a): brutto celek 36 H

b) brutto celek 44 H

c) Skupina CH₂ řetězce je naznačena

d): vazebná konstanta ve všech případech J = 6 Hz

vznikem z multipletu při 3,34 a
4,31 ppm

2.9. (ii)

n znamená 1

teplota tání: 148 - 150 °C (z ethylalkoholu) Y znamená vodík

Analýza pro C₄₀H₆₂N₂O₁₆ (816,8)

Z znamená skupinu vzorce (3)

vypočteno: C 59,81 H 7,42 N 3,43 %

nalezeno: C 58,42 H 7,66 N 3,77 %

IR spektrum: ν N-C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ 1 690 cm⁻¹ ν NH 3 280 cm⁻¹
(KBr)

NMR spektrum delta (ppm) 660 MHz, CDCl₃, TMS:
 3,5-4,6 O-CH₂ (m, 4H)
 6,76 Ar-H-5,6 (s, 4H)
 6,93 Ar-H (s, 4H)
 7,12 Ar-H-3 (s, 2H)

2.10. (Ij)

teplota tání: 109 °C (methylisobutylketon) n znamená 2
 Y znamená vodík
 Z znamená skupinu vzorce (3)

Analýza pro C₄₄H₆₀N₂O₁₈ (904,92)

vypočteno: C 58,39 H 6,68 N 3,10 %
 nalezeno: C 58,35 H 7,07 N 3,27 %.

IR spektrum: ν N-C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ 1 685 cm⁻¹ ν NH 3 250 cm⁻¹
 NMR spektrum delta (ppm) (60 MHz, CDCl₃, TMS):
 3,4-4,6 O-CH₂ (m, 4H)
 6,76 Ar-H-5,6 (s, 4H)
 6,92 Ar-H (s, 4H)
 7,14 Ar-H-3 (s, 2H)

2.11. (Ik)

teplota tání: 118-119 °C n znamená 1
 Y znamená NO₂
 Z znamená skupinu vzorce (3)

Analýza pro C₄₀H₅₀N₄O₂₀ (906,8)

vypočteno: C 52,98 H 5,56 N 6,18 %
 nalezeno : C 52,87 H 5,24 N 6,55 %.

IR spektrum
(KBr) ν N-C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ 1 735 cm⁻¹ ν NH 3 300 cm⁻¹

2.12. (Il)

teplota tání: 190 - 192 °C (ze směsi toluenu s benzenem) n znamená 1
 Y znamená NO₂
 Z znamená skupinu vzorce (2)

Analýza pro C₃₆H₄₄N₄O₁₉ (836,7)

vypočteno: C 51,67 H 5,26 N 6,69 %
 nalezeno : C 52,39 H 5,95 N 6,67 %.

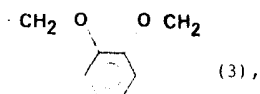
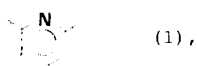
IR spektrum ν N-C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ 1 730 cm⁻¹ ν NH 3 350 cm⁻¹
(KBr)

NMR spektrum ppm (60 MHz, CDCl₃, TMS)
 3,60-4,40 O-CH₂ (m, 32H) kruh
 5,10 -CH₂- (furan) (s, 4H)

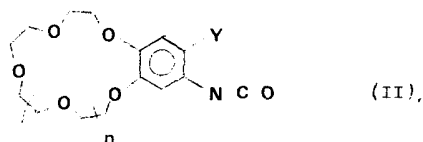
X znamená kyslík, síru nebo skupinu $-\text{NH}$,

Y znamená vodík nebo nitroskupinu, a

Z znamená chemickou vazbu, skupinu $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2$ až $4-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$,
 $-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}-\text{CH}}}-\text{O}-\text{CH}_2-$ nebo skupinu vzorce

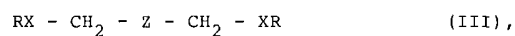


vyznačující se tím, že se isokyanát obecného vzorce II



kde

n a Y mají výše uvedený význam,
 nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce III



kde

R, X a Z mají výše uvedený význam,
 v prostředí organického aprotického rozpouštědla při teplotě v rozmezí 0 až 50 °C při molárním poměru sloučenin obecných vzorců II a III 2:1 popřípadě v přítomnosti 0,1 až 0,5 molárních % terciárního aminu, s výhodou triethylaminu, jakožto katalyzátoru, načež se vzniklý produkt obecného vzorce I izoluje.