



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C07c 73/00
13/28

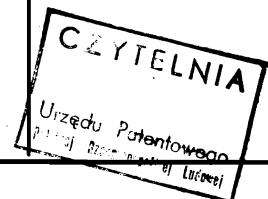
Zgłoszono: 16.07.1970 (P. 142101)

Pierwszeństwo: 17.07.1969 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.² C07C
179/08

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1976



Twórcy wynalazku: Paul Richard Story, Peter Busch, Bunge Lee

Uprawniony z patentu: Research Corporation, Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania mieszanych lub niemieszanych nadtlenków trójcykloalkilidenowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszanych lub niemieszanych nadtlenków trójcykloalkilidenowych o wzorze ogólnym 1, w którym min są takie same lub różne i oznaczają liczbę całkowitą od 4 do 17 lub większą, ewentualnie podstawionych przy grupach metylenowych w ugrupowaniach $-(CH_2)_m-$ i/lub $-(CH_2)_n-$ grupami: alkilowymi, aryłowymi, hydroksylowymi, karboksylowymi, hydroksyalkilowymi, karboksyalkilowymi, hydroksyaryłowymi, karboksyaryłowymi itp.

W sposobie według wynalazku jako reagenty stosuje się ketony mające postać ciała stałego, proces wymaga niewielkiego czasu reakcji, przy czym otrzymuje się wyżej wspomniane związki ze znacznie większą wydajnością niż sposobami dotychczas znanymi. W sposobie według wynalazku nie jest konieczne stosowanie dużego nadmiaru ketonu, jak również kosztownych katalizatorów. Ponadto sposób według wynalazku wymaga do wytworzenia wspomnianych związków jedynie prostych i mało pracochłonnych operacji.

Jest faktem znanym, że niemieszany trimer nadtlenku można otrzymać na drodze reakcji odpowiedniego pierścieniowego ketonu z nadtlenkiem wodoru w obecności katalizatora kwasowego. Ponadto mieszane nadtlenki trójcykloalkilidenowe można otrzymywać na drodze reakcji nadtlenków 1,1'-dwuwodoronadtlenodwucykloalkilowych z nadmiarem ciekłego ketonu i pewną ilością bezwodnego

2

siarczanu miedziowego, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej przez szereg dni.

Niemniej jednak opisanym powyżej sposobem otrzymano dotychczas jedynie dwa związki. Są to: 5 nadtlenek cyklopentyliidenocykloheksyliidenowy oraz nadtlenek cykloheksyliidenodwucyklopentyliidenowy. Ten znany sposób wymaga zastosowania nadmiaru ketonu jako rozpuszczalnika, a więc metoda ta ograniczona jest jedynie do ciekłych ketonów. Ponadto dotychczas znana metoda wymaga 10 długiego czasu reakcji np. do 30 dni.

Sposób według wynalazku polega na działaniu na odpowiedni nadtlenek 1,1'-dwuwodoronadtlenodwucykloalkilowy cyklicznym ketonem, rozpuszczonym 15 w rozpuszczalniku takim jak ciekły kwas karboksylowy, w obecności mocnego katalizatora kwasowego, w niskich temperaturach. Dokładniej, stwierdzono, że mieszane nadtlenki trójcykloalkilidenowe, w których wszystkie trzy cząsteczki wyjściowe ketonów nie posiadają takiej samej budowy, o ogólnym wzorze 1, w którym n jest liczbą całkowitą od 4 do 17 lub większą, a m jest liczbą 20 całkowitą od 4 do 17 lub większą otrzymuje się z dużą wydajnością przez działanie odpowiedniego nadtlenku 1,1'-dwuwodoronadtlenodwucykloalkilowego o ogólnym wzorze 2, w którym n oznacza 25 liczbę całkowitą od 4 do 17 lub powyżej na cykliczny keton o ogólnym wzorze 3, w którym m jest liczbą całkowitą od 4 do 17 lub powyżej, w roztworze stanowiącym ciekły organiczny kwas karboksy- 30

lowy, np. kwas octowy, mrówkowy, propionowy, masłowy, przy czym stosunek nadtlenu do kwasowego rozpuszczalnika wynosi od 50 milimoli nadtlenu w 10 ml rozpuszczalnika kwasowego do 50 milimoli nadtlenu w 3000 ml rozpuszczalnika kwasowego, przy czym najkorzystniejszy stosunek wynosi 50 milimoli nadtlenu do 100 ml rozpuszczalnika kwasowego.

W środowisku reakcji musi znajdować się jako katalizator mocny kwas mineralny lub organiczny, np. kwas nadchlorowy, kwas p-toluenosulfonowy, kwas chlorowodorowy, siarkowy lub azotowy, przy czym stosunek nadtlenu do katalizatora kwasowego wynosi od 200 milimoli nadtlenu do katalitycznych ilości stężonego kwasu do 200 milimoli nadtlenu na 1000 ml stężonego kwasu, przy czym najkorzystniejszy stosunek wynosi 200 milimoli nadtlenu na 20 ml katalizatora. Reakcję prowadzi się w temperaturze od -30°C do $+50^{\circ}\text{C}$, najkorzystniej w temperaturze około -20°C .

Wytworzony w ten sposób nadtlenek uzyskuje się w postaci stałej, po prostu przez dodanie wody lub metanolu do wspomnianego wyżej roztworu reakcyjnego, stanowiącego głównie kwas organiczny, po odpowiednim czasie reakcji wynoszącym od kilku minut do wielu dni, przy czym najkorzystniejszy czas reakcji wynosi 5 godzin. Czysty produkt otrzymuje się następnie na drodze przemysławania uzyskanego ciała stałego za pomocą wody.

Sposób według wynalazku stosuje się również do wytwarzania podstawionych w różny sposób mieszanych nadtlenu trójcykloalkilidenowych. Nadtlenu te mogą być podstawione przy grupach metylenowych ugrupowań $-(\text{CH}_2)_n-i-(\text{CH}_2)_m-$ następującymi grupami: alkilową, aryłową, hydroksylową, karboksylową, hydroksyalkilową, karboksyalkilową, hydroksyaryłową, karboksyaryłową itp. Nadtlenu te wytwarza się sposobem według wynalazku i znajdują one zastosowanie w syntezie związków wielopierścieniowych zgodnie z amerykańskim zgłoszeniem patentowym nr 697593.

Sposób według wynalazku znajduje także zastosowanie przy otrzymywaniu niektórych niemieszanych nadtlenu trójcykloalkilidenowych, np. nadtlenu trójcykloalkilidenowego z nadtlenu 1,1'-dwuwodoronadtlenocykloalkilowego i cykloheksanonu. Sposób według wynalazku może być także zastosowany do syntezy tlenków policykloalkilidenowych.

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. Roztwór 5 milimoli cyklopentanonu w 10 ml kwasu propionowego umieszczono w kolbie Erlenmeyera o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz ochłodzono do temperatury poniżej -20°C przez dodanie do roztworu suchego lodu. Do tak ochłodzonego roztworu dodano podczas mieszania 0,5–10% roztworu kwasu nadchlorowego w kwasie octowym oraz 5 milimoli nadtlenu 1,1'-dwuwodoronadtlenodwucyklopentylowego. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze -20°C przez okres 1 godziny po zakończeniu dodawania reagentów. Następnie temperaturę podniesiono do 0°C i mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przez okres

4 godzin, po czym dodano około 35 ml wody, co spowodowało wydzielenie się krystalicznego osadu. Otrzymany produkt przemyto wodą i wysuszono uzyskując 1,09 g nadtlenu trójcyklopentylidenowego (wydajność 73%). Produkt ten zidentyfikowano na podstawie widma w podczerwieni, analizy elementarnej oraz charakteru produktów otrzymywanych w wyniku rozkładu termicznego nadtlenu, prowadzącego do powstania związków wielopierścieniowych.

Przykład II. Roztwór 5 milimoli cykloheksanonu w 10 ml kwasu propionowego umieszczono w kolbie Erlenmeyera o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz ochłodzono do temperatury poniżej -20°C przez dodanie do roztworu suchego lodu. Do tak ochłodzonego roztworu dodano podczas mieszania 0,5 ml 10% roztworu kwasu nadchlorowego w kwasie octowym oraz 5 milimoli nadtlenu 1,1'-dwuwodoronadtlenodwucyklopentylowego. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze około -20°C przez okres 1 godziny po zakończeniu dodawania reagentów. Następnie temperaturę podniesiono do 0°C i mieszaninę reakcyjną utrzymywano przez okres 4 godzin w tej temperaturze, po czym dodano około 35 ml wody, co spowodowało wydzielenie się krystalicznego osadu. Otrzymany produkt przemyto wodą i wysuszono uzyskując 0,99 g nadtlenu dwucyklopentylidenocykloheksylidenowego (wydajność 63%).

Przykład III. Roztwór 5 milimoli cykloheptanonu w 10 ml kwasu propionowego umieszczono w kolbie Erlenmeyera o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i ochłodzono do temperatury poniżej -20°C przez dodanie do roztworu suchego lodu. Do tak ochłodzonego roztworu dodano podczas mieszania 0,5 ml 10% roztworu kwasu nadchlorowego w kwasie octowym oraz 5 milimoli nadtlenu 1,1'-dwuwodoronadtlenocyklopentylowego. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze około -20°C przez okres 1 godziny po zakończeniu dodawania reagentów. Następnie temperaturę podniesiono do 0°C i mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przez okres 4 godzin, po czym dodano około 35 ml wody, co spowodowało wydzielenie się krystalicznego osadu. Otrzymany produkt przemyto wodą i wysuszono uzyskując 0,61 g nadtlenu dwucyklopentylidenocykloheptylidenowego (wydajność 37%). Produkt zidentyfikowano w sposób opisany w przykładzie I.

Przykład IV. Roztwór 5 milimoli cyklopentanonu w 10 ml kwasu propionowego umieszczono w kolbie Erlenmeyera o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz ochłodzono do temperatury poniżej -20°C przez dodanie do roztworu suchego lodu. Do tak ochłodzonego roztworu dodano podczas mieszania 0,5 ml 10%-owego roztworu kwasu nadchlorowego w kwasie octowym oraz 5 milimoli nadtlenu 1,1'-dwuwodoronadtlenodwucykloheksylowego.

Mieszaninę utrzymywano w temperaturze około -20°C przez okres 1 godziny po zakończeniu dodawania reagentów. Następnie temperaturę podniesiono do 0°C i mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przez okres 4 godzin, po czym

5 dodano około 35 ml wody, co spowodowało wydzielanie się krystalicznego osadu. Otrzymany produkt przemyto wodą i wysuszono uzyskując 1,02 g nad-
tlenku dwucykloheksyildenocyklopentyldenowego (wydajność 62%). Produkt zidentyfikowano w spo-
sób opisany w przykładzie I.

Przykład V. Roztwór 5 milimoli cyklohek-
sanonu w 10 ml kwasu propionowego umieszczono
w kolbie Erlenmeyera o pojemności 50 ml, zaopa-
trzonej w mieszadełko magnetyczne oraz ochłodzo-
do temperatury poniżej -20°C przez dodanie do
roztworu suchego lodu. Do tak ochłodzonego roz-
tworu dodano podczas mieszania 0,5 ml 10% roz-
tworu kwasu nadchlorowego w kwasie octowym
oraz 5 milimoli nadtlenku 1,1'-dwuwodoronadtleno-
dwucykloheksylowego.

Mieszaninę utrzymywano w temperaturze około
 -20°C przez okres 1 godziny po zakończeniu
dodawania reagentów.

Następnie temperaturę podniesiono do 0°C i mie-
szaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze
przez okres 4 godzin, po czym dodano około 35 ml
wody, co spowodowało wydzielanie się krystalicz-
nego osadu. Otrzymany produkt przemyto wodą
i wysuszono uzyskując 1,30 g nadtlenku trójcyklo-
heksyildenowego (wydajność 76%). Produkt ziden-
tyfikowano w sposób opisany w przykładzie I.

Przykład VI. Roztwór 5 milimoli cyklopenta-
nonu w 10 ml kwasu propionowego umieszczono
w kolbie Erlenmeyera o pojemności 50 ml, zaopa-
trzonej w mieszadełko magnetyczne oraz ochłodzo-
do temperatury poniżej -20°C przez dodanie
do roztworu suchego lodu. Do tak ochłodzonego
roztworu dodano podczas mieszania 0,5 ml 10%
roztworu kwasu nadchlorowego w kwasie octowym
oraz 5 milimoli nadtlenku 1,1'-dwuwodoronadtleno-
dwucykloheksylowego.

Mieszaninę utrzymywano w temperaturze około
 -20°C przez okres 1 godziny po zakończeniu doda-
wania reagentów. Następnie temperaturę podnie-
siono do 0°C i mieszaninę reakcyjną utrzymywano
w tej temperaturze przez okres 4 godzin, po czym
dodano około 35 ml wody, co spowodowało wydzie-
lenie się krystalicznego osadu. Otrzymany produkt
przemyto wodą i wysuszono uzyskując 1,17 g nad-
tlenku dwucykloheptylidenocyklopentyldenowego
(wydajność 66%). Produkt zidentyfikowano w spo-
sób opisany w przykładzie I.

Przykład VII. Roztwór 50 milimoli 4-meto-
ksycykloheksanonu w 20 ml kwasu propionowego
ochłodzono do temperatury -20°C przez dodanie
do roztworu suchego lodu. Do tak ochłodzonego
roztworu dodano podczas mieszania 0,2 ml 10%-
wego roztworu kwasu nadchlorowego w kwasie
octowym oraz 5 milimoli nadtlenku 1,1'-dwuwo-
doronadtlenodwucykłododecylowego. Mieszaninę
utrzymywano w temperaturze około -20°C przez
okres 1,5 godziny po zakończeniu dodawania
reagentów.

Następnie temperaturę podniesiono do 0°C i mie-
szaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperatu-
rze przez okres 2,5 godziny. Następnie dodano do
mieszaniny reakcyjnej wodę co spowodowało
wydzielenie się 2 g bezbarwnej masy. Po odsą-

czeniu masę o konsystencji pasty wymieszano
z metanolem i mieszano ją przez okres 4 godzin
w temperaturze 0°C w wyniku czego otrzymano
bezbarwny krystaliczny produkt, który jak wyka-
zała analiza w podczerwieni stanowił nadtlenek
dwucykłododecylidenowo-4-metoksycykloheptylide-
nowy.

Przykład VIII. Roztwór 5 milimoli 4-meto-
ksycykloheksanonu w 20 ml kwasu propionowego
umieszczono w kolbie Erlenmeyera o pojemności
100 ml zaopatrzonej w mieszadełko magnetyczne
oraz ochłodzono do temperatury poniżej -20°C przez
dodanie do roztworu suchego lodu. Do tak ochłod-
zonego roztworu dodano podczas mieszania 0,5 ml
10%-wego roztworu kwasu nadchlorowego w kwa-
sie octowym oraz 10 milimoli nadtlenku 1,1'-dwu-
wodoronadtlenodwucyklopentyłowego.

Mieszaninę utrzymywano w temperaturze około
 -20°C przez okres 2 godzin po zakończeniu doda-
wania reagentów. Następnie temperaturę podnie-
siono do 0°C i mieszaninę reakcyjną utrzymywano
w tej temperaturze przez okres ponad 2 godziny.
Następnie dodano 100 ml wody, co spowodowało
wydzielenie się ciężkiego oleju. Olej ten prze-
kształcił się w pastowatą masę podczas mieszania go
z dużą ilością wody przez szereg godzin w tempe-
raturze 0°C . Następnie wodę zdekantowano i pro-
dukt reakcyjny wysuszono. Stwierdzono w wyniku
badań w podczerwieni, że produkt ten stanowił
nadtlenek dwucyklopentylidenowo-4-metoksycyklo-
heksyildenowy.

500 mg próbkę nadtlenku dwucyklopentylidenowo-
4-metoksycykloheksyildenowego poddano rozkładowi
termicznemu na drodze ogrzewania do wrzenia pod
chłodnicą zwrotną w 10 ml dekanu przez okres
2 godzin. Analiza metodą chromatografii gazowej,
potwierdzona badaniami w podczerwieni wykazała,
że produkty rozkładu stanowiły: metoksycyklotri-
dekan (wydajność 20%), metoksycyklotetrad-
kanolid (wydajność około 20%) oraz pochodna
metoksycyklicznego dwulaktonu zawierającego
15 atomów węgla.

Przykład IX. Roztwór 5 milimoli cykłododeka-
nonu w 10 ml kwasu propionowego umieszczono
w kolbie Erlenmeyera o pojemności 50 ml, zaopa-
trzonej w mieszadełko magnetyczne oraz ochłodzo-
no do temperatury około -20°C przez dodanie
do roztworu suchego lodu. Do tak ochłodzonego roztwo-
ru dodano podczas mieszania 0,5 ml 10%-wego roz-
tworu kwasu nadchlorowego w kwasie octowym
oraz 5 milimoli nadtlenku 1,1'-dwuwodoronadtleno-
dwucykloheptyłowego. Mieszaninę utrzymywano
w temperaturze około -20°C przez okres 1 go-
dziny po zakończeniu dodawania reagentów. Nas-
tępnie temperaturę podniesiono do 0°C i miesza-
ninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze
przez okres 4 godzin, po czym dodano około 35
ml wody, co spowodowało wytworzenie się wars-
twy lepkiej cieczy w dolnej części naczynia.

Warstwę tę przekrystalizowano z metanolu uzy-
skując bezbarwne kryształy w ilości 0,86 g, stano-
wiące nadtlenek dwucykloheptylidenocykłododecy-
lidenowy o temperaturze topnienia $83-139^{\circ}\text{C}$.

Otrzymany produkt zidentyfikowano metodą analizy w podczerwieni. Uzyskane wyniki potwierdziły zgodność z budową wytworzonego nadtlenku.

Dalszy dowód, że otrzymano ten związek uzyskano przez rozkład termiczny 500 mg produktu na drodze ogrzewania do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w 10 ml dekanu w ciągu 2 godzin.

Analiza metodą chromatografii gazowej wykazała w mieszaninie reakcyjnej produkty rozkładu: cyklotrieikozan, cyklotetraeikozanolid i cyklopentaeikozanolid.

Przykład X. Przygotowano roztwór złożony z 30,4 milimola (3,78 g) świeżo przedestylowanego cyklooktanonu i 30 ml acetonitrylu. Do roztworu tego dodano 2 ml 98%-owego nadtlenku wodoru i mieszaninę mieszano mechanicznie przez okres 10 minut w temperaturze 0°C, a następnie dodano 5 kropli 70%-owego roztworu kwasu nadchlorowego. Po 24 godzinach mieszania w temperaturze 0°C otrzymano bardzo lepłą ciecz, na którą podziałano 30 ml metanolu.

Roztwór reakcyjny odstawiono na 24 godziny w temperaturze 0°C, uzyskując 870 mg nadtlenku trójcyklooktylidenowego (wydajność 20%) w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 72–75°C.

Roztwór 400 mg nadtlenku trójcyklooktylidenowego ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w 10 ml dekanu przez okres 3 godzin. Analiza metodą chromatografii gazowej wykazała obecność 3 pików, których czasy retencji pokrywały się ze spodziewanymi produktami rozkładu termicznego wspomnianego związku.

Przykład XI. Roztwór 5 ml cykloheksanodionu-1,4 w 30 ml kwasu propionowego umieszczono w kolbie Erlenmeyera o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i ochłodzono do temperatury około -20°C przez dodanie do roztworu sproszkowanego suchego lodu. Po ochłodzeniu do roztworu dodano podczas mieszania 0,5 ml 10%-owego roztworu kwasu nadchlorowego w kwasie octowym oraz 20 milimoli nadtlenku 1,1'-dwuwodoronadtlenodwucykloheksylowego.

Mieszaninę utrzymywano w temperaturze -20°C przez okres 3 godzin, a następnie podniesiono ją do 0°C i utrzymywano przez dalszych 17 godzin. Następnie dodano 100 ml wody, co spowodowało wytworzenie się dolnej warstwy w postaci lepkiej cieczy. Warstwę tę oddzielono i przemyto wodą, a następnie rozpuszczono w około 20 ml metanolu. Roztwór utrzymywano przez okres 7 dni w temperaturze 0°C i wytworzone w tym czasie kryształy oddzielono, odsączono, przemyto metanolem i przekrystalizowano z acetonu uzyskując 0,48 g (wydajność 13%) produktu o temperaturze topnienia 169°C.

Produktem tym był tetracykloheksylideno-1,4-cykloheksyliden, jak to stwierdzono na podstawie analizy elementarnej, określenia ciężaru cząsteczkowego w benzenie oraz metodą spektrometrii w podczerwieni.

Sposób według wynalazku jest sposobem umożliwiającym wytwarzanie mieszanych nadtlenków trójcykloalkilidenowych z dużymi wydajnościami, tlenków przy jednocześnie krótkim czasie reakcji. Ponadto można tu stosować ketony, będące ciałami stałymi, przy czym nadmiar ketonu nie jest konieczny. Sama bezpośrednia reakcja nie jest złożona. Z otrzymanych sposobem według wynalazku związków można otrzymywać nowe związki — nadtlenki dwucykloalkilidenowych. Produkty uzyskane sposobem według wynalazku są bardzo użyteczne w otrzymywaniu związków wielopierścieniowych o dużej wartości w przemyśle perfumeryjnym jako związki piżmowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszanych lub niemieszanych nadtlenków cykloalkilidenowych o wzorze ogólnym 1, w którym m i n są takie same lub różne i oznaczają liczbę całkowitą od 4 do 17 lub większą, ewentualnie podstawionych przy grupach metylenowych rodnikami alkilowymi, aryłowymi, hydroksylowymi, karboksylowymi, hydroksyalkilowymi, karboksyalkilowymi, hydroksyaryłowymi, karboksyaryłowymi, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji nadtlenek 1,1'-dwuwodoronadtlenodwucykloalkilowy o wzorze 2, w którym n posiada powyższe znaczenie, ewentualnie podstawiony przy grupach metylenowych wymienionymi powyżej grupami z pierścieniowym ketonem o wzorze ogólnym 3, w którym m posiada powyższe znaczenie ewentualnie podstawiony wyżej wymienionymi grupami w środowisku ciekłego organicznego kwasu karboksylowego i w obecności katalizatora, którym jest mocny kwas mineralny, przy czym reakcję prowadzi się w niskiej temperaturze przez okres niezbędny do wytworzenia się nadtlenku trójcykloalkilidenowego.

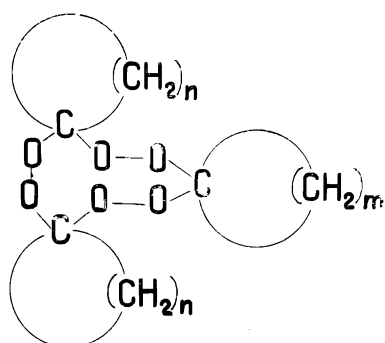
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciekły organiczny kwas karboksylowy stosuje się kwas octowy, mrówkowy, propionowy lub masłowy.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2 **znamienny tym**, że jako katalizator o mocnych własnościach kwasowych stosuje się kwas nadchlorowy, chlorowodorowy, siarkowy, azotowy lub p-toluenosulfonowy.

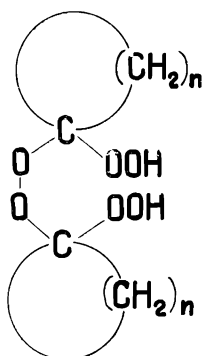
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze od -30 do +50°C.

5. Sposób według zastrz. 4 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze -20°C.

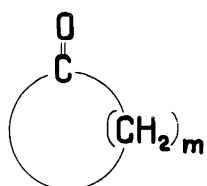
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związki wyjściowe, w których grupy metylenowe są ewentualnie podstawione rodnikami aryłowymi, alkilowymi, hydroksylowymi, karboksylowymi, hydroksyalkilowymi, karboksyalkilowymi, hydroksyaryłowymi lub karboksyaryłowymi.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3