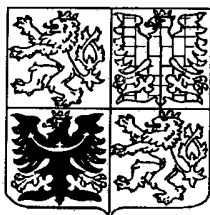


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 06.10.94

(40) 15.05.96

(21) 2470-94

(13) A3

6(51)

C 07 C 68/06

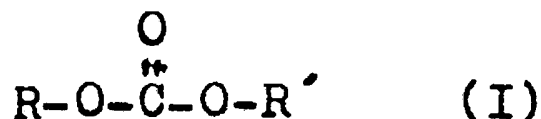
C 07 C 69/96

(71) Chang Chun Plastics Co., Ltd., Taipei, TW;

(72) Kuen-Yuan Hwang, Shin-Chu, TW;
Yu Zen Chen, Shin-Chu, TW;
Chia-Chun Chu, Shin-Chu, TW;
Hsiao Tai Liao, Shin-Chu, TW;

(54) Způsob přípravy karbonátových sloučenin

(57) Způsob přípravy karbonátových sloučenin vzorce I, kde R a R' jsou stejné nebo rozdílné a znamenají C₁₋₆ alkylovou skupinu, C₃₋₆ cykloalkylskupinu, popřípadě substituovanou C₆₋₁₄ arylskupinu, alkylarylskupinu, nebo arylalkylskupinu, který zahrnuje reakci močoviny nebo jejích derivátů vhodnými alkoholy nebo fenoly a přípravu karbonátových sloučenin procesem víceetapňové syntézy.



PK 2440 - 94
151075
00310
76 X 94
BRAD
INSTRUMENT
FRIEL

Způsob přípravy karbonátových sloučenin

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu přípravy karbonátových sloučenin způsobem víceetapové syntézy.

Dosavadní stav techniky

Obvykle se pro přípravu karbonátových sloučenin používá fosgenový proces a nefosgenový proces. Ve fosgenovém procesu reaguje fosgen s alkoholy za nepřítomnosti katalyzátoru při nízké teplotě za vzniku karbonátových sloučenin. Fosgenový proces je nicméně spojen s problémy jako je použití vysoce toxického fosgenu jako výchozí sloučeniny a je zapotřebí speciální výrobní zařízení pro práci s vysoce korozivním vedlejším produktem (kyselina chlorovodíková), který v tomto procesu vzniká. Takové zařízení je velmi nákladné. Dále je ve výsledných karbonátových produktech často obsaženo vysoké množství chloru.

Nefosgenový proces může být rozdělen na oxidační proces alkoholy/oxid uhelnatý, alkylnitritový proces a transesterifikační proces. Tyto procesy budou podrobněji popsány dále:

Oxidační proces alkoholy/oxid uhelnatý může být dále rozdělen na proces v kapalně fázi a proces v plynné fázi; pro proces v kapalně fázi jak je popsán v US patentu č. 4218391 jsou vyžadovány vysoký reakční tlak a korozivní katalyzátor. Je proto nutné speciální zařízení a taková zařízení jsou velmi nákladná v tomto způsobu. Dále výsledné karbonátové produkty vždy obsahují velké množství vody a dochází ke značné spotřebě energie při způsobu čištění, která je nutná pro odstranění vody z karbonátových produktů. Proces v plynné fázi jak je popsán v US patentu č. 3114762 nevyžaduje vysoký reakční tlak, tak jak tomu

je v procesu v kapalné fázi, protože; avšak protože se používá heterogenní katalyzátor je výtěžek produktu nízký a použitý katalyzátor je toxický.

Alkylinitritový proces také zahrnuje proces v kapalné fázi a proces v plynné fázi. Proces v kapalné fázi je popsán v US patentu č. 4229589 a týká se reakce oxidu uhelnatého s alkylinitritem za přítomnosti kovového palladia jako katalyzátoru za vysokého tlaku za získání karbonátových sloučenin. Proces je přesto spojen s problémy jako je nízký výtěžek a potřeba nákladného zařízení. Proces v plynné fázi jak je popsán v US patentu č. 4229591 využívá katalytické reakce oxidu uhelnatého s alkylinitritem a tato reakce se provádí za nízkého tlaku a v plynné fázi. Nevýhodou výše uvedeného postupu je, že náklady na recyklaci alkylinitritu z výsledných produktů jsou vysoké.

Transesterifikační proces může být dále rozdělen na následující dva procesy podle použitých výchozích materiálů: jedním je proces (viz US patent č. 4434105), který zahrnuje katalytickou reakci alkoholů, ethylenoxidu a oxidu uhličitého v kapalné fázi a druhým je proces (viz US patent č. 4062884), který zahrnuje katalytickou reakci alkoholů a ethylenkarbonátu v kapalné fázi. Nevýhodou těchto procesů je, že náklady na přípravu ethylenoxidu nebo ethylenkarbonátu, které se používají jako výchozí materiál, jsou vysoké a za účelem dosažení vysoké selektivity je vyžadováno použití velkého množství alkoholů s vysokým refluxním poměrem s vysokým refluxním poměrem výsledkem je zvýšení pracovních nákladů.

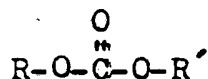
Vzhledem k výše uvedeným okolnostem vystupuje potřeba uvedené nevýhody překonat a po intenzivních studiích je výsledkem tohoto úsilí předložený vynález.

Podstata vynálezu

Hlavním objektem předloženého vynálezu je poskytnutí zlepšeného způsobu přípravy alkylkarbonátů, který zahrnuje reakci močoviny nebo jejích derivátů se vhodnými alkoholy nebo fenoly za poskytnutí karbonátových sloučenin procesem vícestupňové syntézy. Ve srovnání s obvyklými postupy přípravy alkylkarbonátů poskytuje způsob podle předloženého vynálezu následující výhody:

1. Použitím močovinových derivátů jako výchozího materiálu jsou sníženy náklady na surovinu,
2. Použití vzácného kovu jako katalyzátoru je výhodné protože náklady na katalyzátor se sníží ve srovnání s použitím nevzácného kovu jako katalyzátoru,
3. V tomto vynálezu se používají homogenní katalyzátory, které vedou k vysoké selektivitě reakce; katalyzátory jsou nekorozivní a mohou být znovu získány pro nové použití,
4. Reakce se provádí za nízkého tlaku a v kapalně fázi, proto jsou eliminovány problémy existující při reakci za vysokého tlaku jako je vysoký stupeň nebezpečnosti a vysoké náklady na zařízení jakož i na provedení a
5. Není během reakcí procesem produkována žádná voda ve způsobu podle vynálezu, takže katalyzátor bude prostý otravy způsobené kombinací vody a katalyzátoru a je možno vyloučit vedlejší reakce, které nežádoucím způsobem ovlivňují náklady na čištění výsledných alkylkarbonátů.

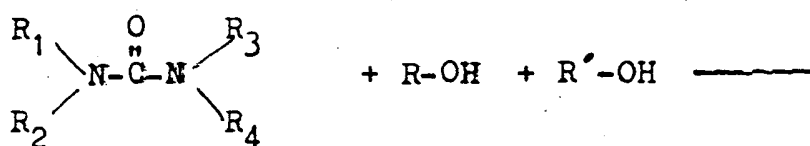
Předložený vynález je veden na způsob přípravy karbonátových sloučenin obecného vzorce I



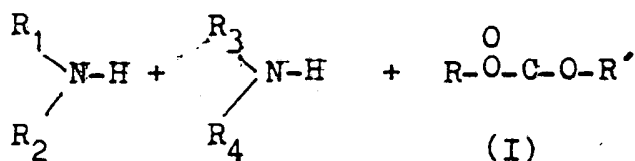
(I)

kde R a R' jsou stejné nebo rozdílné a znamenají C₁₋₆alkylskupinu, C₃₋₆cykloalkylskupinu, popřípadě substituovanou C₆₋₁₄arylskupinu, alkylarylskupinu nebo arylalkylskupinu. Karbonátové sloučeniny mohou být připraveny podle následujícího reakčního schéma A:

Reakční schéma A:



(II)



(I)

kde R a R' mají výše definovaný význam a R₁, R₂, R₃ a R₄ jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vodík, C₁₋₆alkylovou skupinu, C₃₋₆cykloalkylovou skupinu, popřípadě substituovanou C₆₋₁₄arylovou skupinu, alkylarylovou skupinu nebo arylalkylovou skupinu, nebo R₁ a R₂ nebo R₃ a R₄ mohou být navázány spolu s atomem dusíku, který je k nim připojen za vzniku popřípadě substituovaného dusík obsahujícího pěti nebo šestičlenného heterocyklického kruhu. Výraz "C₁₋₆alkylová skupina" zde zahrnuje přímo nebo rozvětvenou alkylovou skupinu, jako je methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sek.butyl, terc.butyl, n-pentyl, neopentyl, isopentyl a n-hexyl.

Příklady "C₃₋₆cykloalkylové skupiny" zahrnují cyklopropyl, cyklobutyl, cyklopentyl, cyklohexyl a podobně.

Příklady " C_{6-14} arylskupiny" zahrnují fenyl, naftyl a anthryl a podobně.

Příklady "arylalkylskupiny" zahrnují fenylmethyl, fenylethyl, fenylpropyl a podobně.

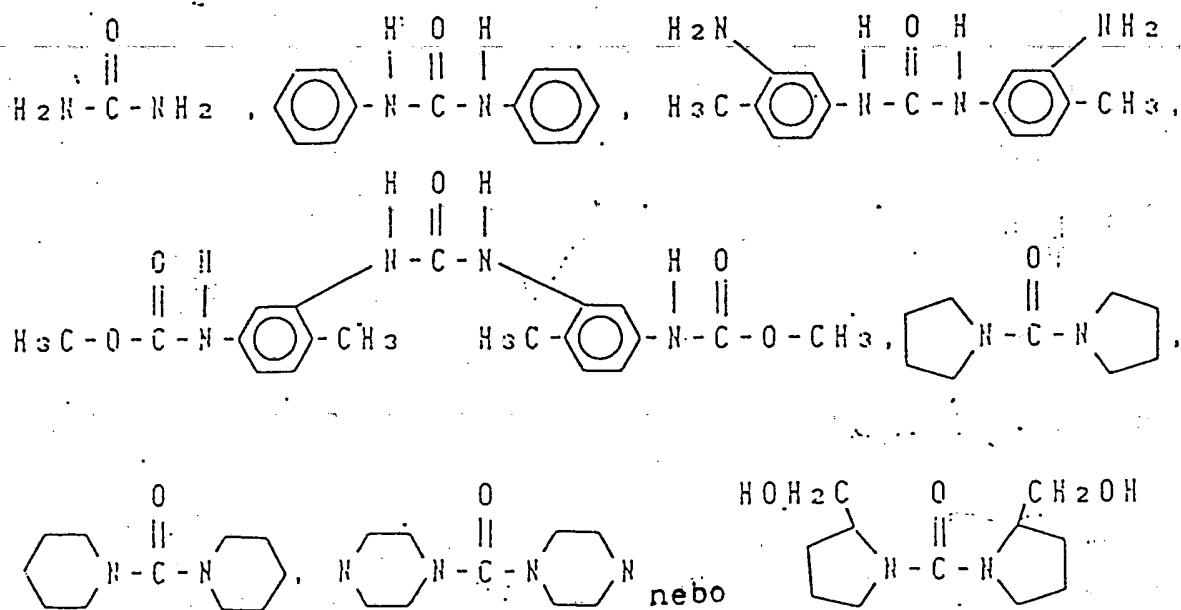
Příklady "alkylarylskupiny" zahrnují methylfenyl, ethylfenyl a podobně.

Příklady "dusík obsahujícího heterocyklického kruhu" který může být vytvořen spojením R_1 a R_2 nebo R_3 a R_4 s atomem dusíku připojeným k nim, zahrnují pyrrolidyl, pyrazolidinyl, imidazolidinyl, piperidinyl, piperazinyl a podobně.

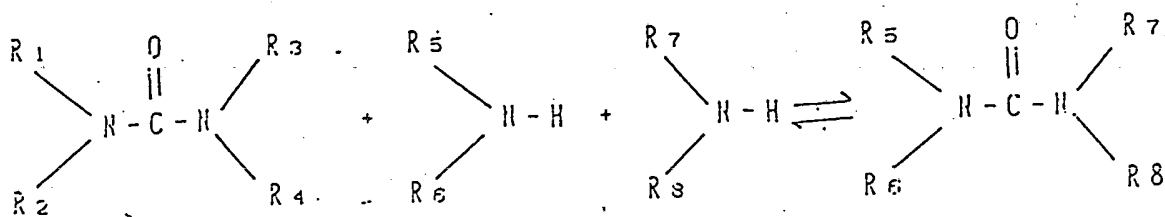
Příklady substituentů aryl, arylalkyl, alkylaryl a dusík obsahujícího heterocyklického kruhu zahrnují hydroxyl, C_{1-4} alkyl, C_{1-4} alkoxyl, hydroxyl- (C_{1-4}) alkyl, amino, C_{1-4} alkoxyalkarbonyl, N-monosubstituovaná amino, N,N-disubstituovaná amino, nitro, halogen, C_{1-4} alkylthio, thiol skupiny a podobně.

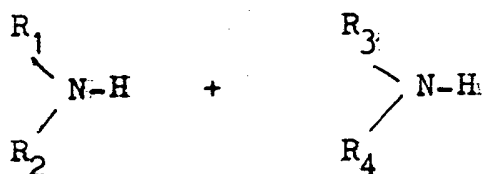
Výchozí materiál vzorce II v reakčním schéma A může být sloučenina, jejíž příklady jsou uvedeny dále:

Proces podle předloženého vynálezu podle reakčního schéma A je složen z následujících reakčních schémat A1, A2 a A3. Tyto reakce budou detailněji popsány ve spojení s následujícími reakčními schématy:



Reakční schéma A1





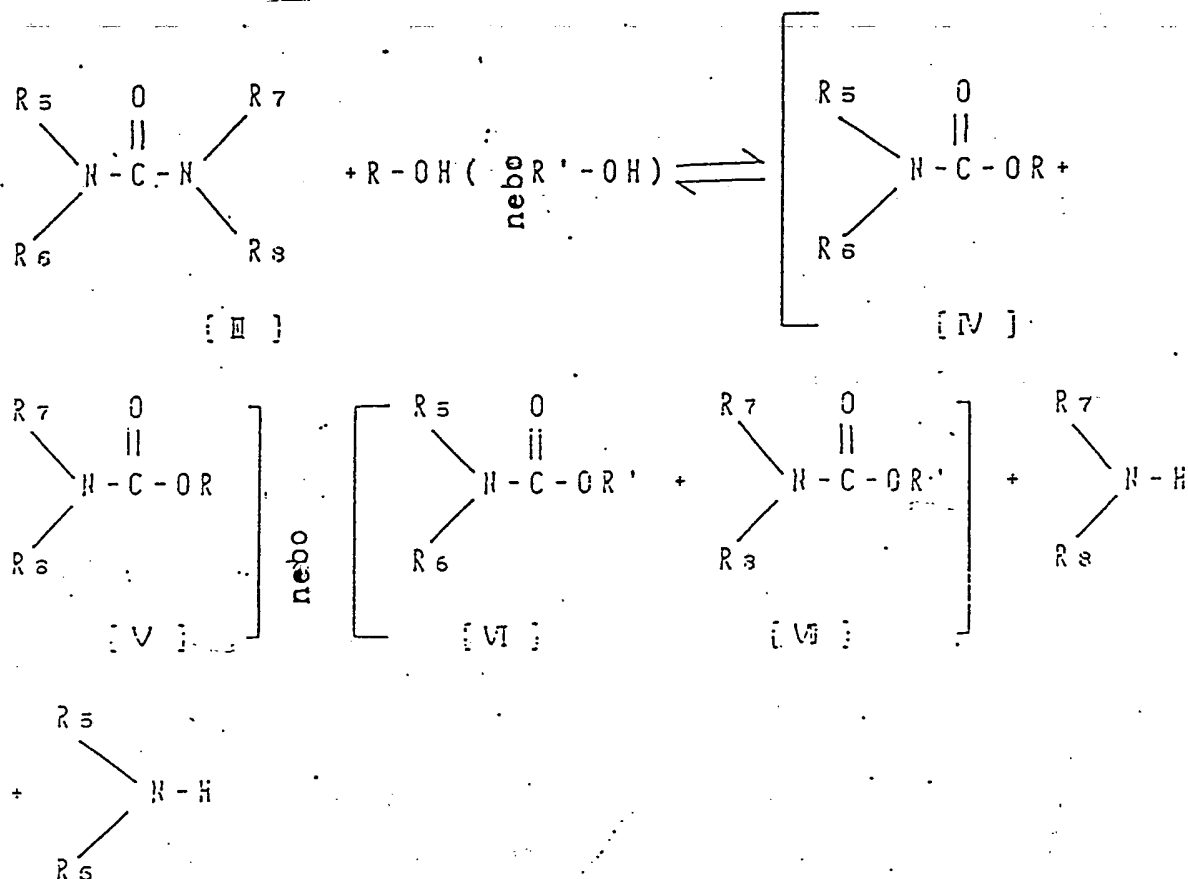
kde R_1 , R_2 , R_3 a R_4 mají výše definovaný význam a R_5 , R_6 , R_7 a R_8 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vodík, C_{1-6} alkylskupinu, C_{1-6} alkoxylskupinu, C_{1-6} alkoxykarbo-nylskupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou fenylo-ovou skupinu s tou podmínkou, že alespoň jeden z R_5 a R_6 je substituovaná nebo nesubstituovaná fenylová skupina a že alespoň jeden z R_7 a R_8 je substituovaná nebo ne- substituovaná fenylová skupina.

Příklady substituentů na substituované fenylové sku-
pině jsou C_{1-6} alkylskupina, nitroskupina, aminoskupina,
halogen, hydroxylskupina, C_{1-4} alkoxylskupina, C_{1-4} alkyl-
thioskupina, thiolskupina a podobně. Počet substituentů
je od 1 do 4, výhodně 1 až 2.

Reakce podle reakčního schématu A1 se provádí za
přítomnosti nebo nepřítomnosti katalyzátoru za atmosfé-
rického tlaku při teplotě od 100 do 300 °C, výhodně 120
až 180 °C, po dobu 1 až 4 hodin (viz US patent č.
2729677).

Podle následujícího reakčního schématu A2 reaguje výsled-
ný produkt III z reakčního schématu A1 dále s alkoholy nebo
fenoly.

Reakční schema A2

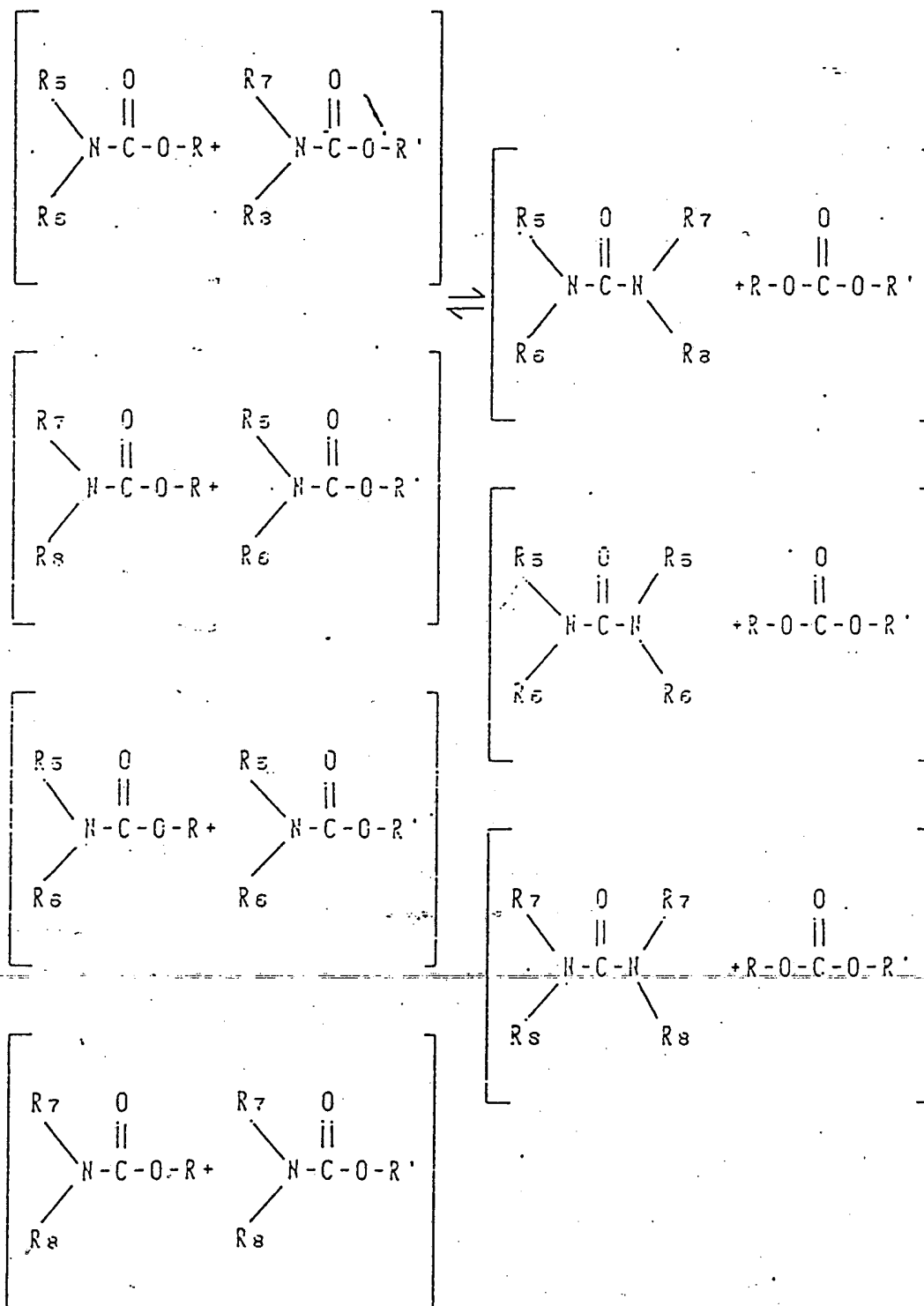


kde symboly mají výše uvedený význam.

Reakce podle reakčního schema A2 se provádí za přítomnosti nebo nepřítomnosti katalyzátoru při teplotě od 100 do 300 °C, výhodně od 140 do 200 °C v tlakovaném reaktoru, jehož tlak je systematicky samoregulován (viz US patent č. 2409712).

Podle následujícího reakčního schema A3 mohou být výsledné reakční produkty IV až VII z reakčního schema A2 dále podrobeny buď nezávisle vratnému rozkladu nebo přesmyku mezi produkty IV a V nebo produkty VI a VII za vzniku sloučenin vzorce I. Reakční schema je uvedeno dále:

Reakční schema A3



Reakce podle reakčního schéma A3 se provádí za přítomnosti katalyzátoru při teplotě od 100 do 300 °C, výhodně 140 až 200 °C, pod atmosférickým tlakem, za sníženého tlaku nebo za podmínek tlakování.

Množství použitého katalyzátoru je v rozmezí mezi 0,001 a 10 % hmotn., výhodně mezi 0,01 a 5 % hmotnostními vztaženo na celkovou hmotnost reaktantů.

Katalyzátor použitý v předloženém vynálezu, který může být použit samotný nebo v kombinaci s jinými, je vybrán ze skupiny, zahrnující následující sloučeniny A až H:

- A) hydroxidy, oxidy, hydridy, alkoholáty a halogenidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, a soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin s organickými nebo anorganickými kyselinami jako je LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂; Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃, BaCO₃; LiBH₄, NaBH₄, KBH₄, Mg(BH₄)₂, Ca(BH₄)₂; Li₂HPO₄, Na₂HPO₄, K₂HPO₄, MgHPO₄, CaHPO₄; LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂; Li(CH₃COO), Na(CH₃COO), K(CH₃COO), Mg(CH₃COO)₂, Ca(CH₃COO)₂, lithný, sodný nebo draselný fenolát a lithný, sodný nebo draselný bisfenol A;
- B) sloučeniny, obsahující titan a zirkon jako je TiCl₄, Ti(OR)₄, ZrCl₄, Zr(OR)₄, atd,
- C) sloučeniny, obsahující železo, kobalt a nikl, zejména jejich komplexy atd.,
- ~~D) sloučeniny, obsahující zinek, kadmium, gallium, cín,~~
olovo, antimon a vismut, výhodně komplexy a oxidy, obsahující zinek, cín, olovo a antimon jako je R₂SnO, kde R je alkyl, aryl, arylalkyl nebo alkylarylskupina, nebo Sb₂O₃, atd.,
- E) boritany jako je B(OR)_m(OH)_{3-n}, kde n je 1, 2 nebo 3, například B(OMe)₃, B(OMe)₂OH, B(OMe)(OH)₂, B(OPh)₃ atd.,

- F) aminosloučeniny, obsahující primární, sekundární, terciární aminové a kvarterní amoniové soli, například RNH_2 , R_2NH , R_3N a $R_4N^+X^-$, kde R je alkyl, aryl, arylalkyl nebo alkylarylskupina, jako je $(CH_3)_4N^+Cl^-$, $(CH_3)_4N^+Br^-$, $(CH_3)_4N^+OH^-$ atd.,
- G) elektrondonorové dusík obsahující heterocyklické sloučeniny:
- a) pyridiny jako je 4-aminopyridin, 2-aminopyridin, 4-dimethylaminopyridin, 4-hydroxypyridin, 2-hydroxypyridin, 4-methoxypyridin a 4-merkaptopyridin,
 - b) imidazoly jako je imidazol, 2-methylimidazol, 4-methylimidazol, 2-dimethylaminoimidazol, 2-methoxyimidazol a 2-thiolimidazol,
 - c) jiné sloučeniny jako je pikolin, pyrimidin, pyrazol, aminochinolin, pyrrolidin, morfolin, piperidin, piperazin a pyrrol,
- H) elektrondonorové fosfor obsahující sloučeniny, například fosfiny a fosfity jako je trimethylfosfin, trifenylyfosfin, trimethylfosfit, trifenylyfosfit a tris(tolyl)fosfit.

Způsob podle vynálezu bude dále podrobněji popsán v následujících příkladech, které jej však nikterak neomezuují.

Příklady provedení vynálezu

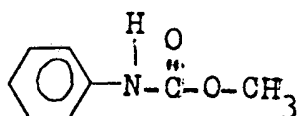
Příklad 1

Do třílitrového reaktoru se vloží 180 g močoviny a 2,232 gramů anilinu. Směs se zahřeje na 160 °C a nechá se za míchání reagovat 4 hodiny. Směs se pak ochladí na teplotu pod 20 °C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu. Ve výtěžku 99,5 % byl získán produkt N,N'-difenylmočovina (zkráceno DPU, chemického vzorce



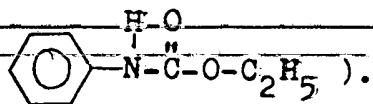
Příklad 2

Do dvoulitrového reaktoru se vloží 424 gramů DPU získané v příkladu 1 a 800 gramů methanolu. Směs se zahřeje na 160 °C a nechá se reagovat 3 hodiny za míchání. Směs se pak ochladí na teplotu pod 20 °C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu. Byla zjištěna konverze z 99,6 % pro DPU a selektivita 99,4 % pro výsledný produkt methyl-N-fenylkarbamát (zkráceno jako MNPC, chemický vzorec:



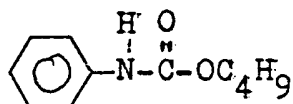
Příklad 3.

Do dvoulitrového reaktoru se vloží 424 gramů DPU získané z příkladu 1 a 1,150 gramů ethanolu. Směs se zahřeje na 170 °C a nechá se za míchání 3 hodiny reagovat. Směs se pak ochladí na teplotu pod 20 °C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu. Byla zjištěna konverze 98,4 % pro DPU a selektivita 99,0 % pro výsledný produkt ethyl-N-fenylkarbamát (zkráceno jako ENPC, chemický vzorec



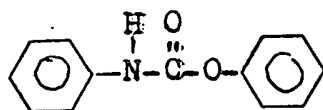
Příklad 4

Do dvoulitrového reaktoru se vloží 318 gramů DPU získané v příkladu 1 a 1,388 gramů n-butylalkoholu. Směs se zahřeje na 180 °C a nechá se reagovat po 3 hodiny za míchání. Směs se pak ochladí na teplotu pod 20 °C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu. Byla zjištěna konverze 96,2 % pro DPU a selektivita 98,1 % pro výsledný produkt n-butyl-N-fenylkarbamát (zkráceno jako BNPC, chemický vzorec:



Příklad 5

Do dvoulitrového reaktoru se vloží 318 gramů DPU získané z příkladu 1 a 2,350 gramů fenolu. Směs se zahřívá na 180 °C a nechá reagovat za míchání 4 hodiny. Směs se pak ochladí na teplotu pod 20 °C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu. Byla zjištěna konverze 91,2 % pro DPU a selektivita 88 % pro výsledný produkt fenyl-N-fenylkarbamát (zkráceno jako PNPC, chemický vzorec:



Příklad 6

Do jednolitrového reaktoru se vloží 500 gramů MNPC získaného z příkladu 2 a 5 gramů $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O$. Směs se zahřívá na 180 °C a nechá se reagovat 3,5 hodiny za míchání. Po ukončení reakce se směs ochladí na teplotu pod 20 °C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu a pro GC. Byla zjištěna konverze 87,3 % pro MNPC a selektivita 85,2 % pro výsledný produkt dimethylkarbonát (zkráceno jako DMC,

chemický vzorec: $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$).

Příklad 7

Do jednolitrového reaktoru se vloží 500 gramů MNPC získaného z příkladu 2 a 10 gramů $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Směs se zahřeje na 170°C a nechá se reagovat 4 hodiny za míchání.

Po ukončení reakce se směs ochladí na teplotu pod 20°C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu a Gc. Byla zjištěna konverze 75,4 % pro MNPC a selektivita 77,6 % pro DMC.

Příklad 8

Do jednolitrového reaktoru se vloží 500 gramů MNPC získaného z příkladu 2 a 1 gram KI. Směs se zahřívá na 160°C a nechá se za míchání reagovat 6 hodin.

Po ukončení reakce se směs ochladí na teplotu pod 20°C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu a Gc. Byla zjištěna konverze 81,8 % pro MNPC a selektivita 80,1 % pro DMC.

Příklad 9

Do jednolitrového reaktoru se vloží 500 gramů ENPC získaného z příkladu 3 a 5 gramů $\text{Ti}(\text{OPr})_4$. Směs se zahřeje na 180°C a nechá se reagovat za míchání 5 hodin.

Po ukončení reakce se směs ochladí na teplotu pod 20°C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu a Gc. Byla zjištěna konverze 75,0 % pro ENPC a selektivita 69,7 % pro výsledný produkt ethylenkarbonát (zkráceno jako DEC, chemický vzorec $\text{H}_5\text{C}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$).

Příklad 10

Do jednolitrového reaktoru se vloží 500 gramů ENPC získaného z příkladu 3 a 10 gramů Na_2CO_3 . Směs se zahřívá na 180°C a nechá se reagovat za míchání 6 hodin.

Po ukončení reakce se směs ochladí na teplotu pod 20°C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu a GC. Byla zjištěna konverze 68,2 % pro ENPC a selektivita 53,2 % pro DEC.

Příklad 11

Do jednolitrového reaktoru se vloží 500 gramů ENPC získaného z příkladu 4 a 1 gram N,N-dimethyltolylaminu. Směs se zahřívá na 160°C a nechá se reagovat 6 hodin za míchání.

Po ukončení reakce se směs ochladí na teplotu pod 20°C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu a GC. Byla nalezena konverze 60,1 % pro ENPC a selektivita 45,5 % pro výsledný produkt di-n-butyln-karbonát (zkráceno jako DEC, chemický vzorec $\text{H}_9\text{C}_4\text{-O-CO-P-C}_4\text{H}_9$).

Příklad 12

Do jednolitrového reaktoru se vloží 500 gramů ENPC získaného z příkladu 4 a 1 gram $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 1 gram NaOCH_3 . Směs se zahřeje na 160°C a nechá se reagovat 6 hodin za míchání.

Po ukončení reakce se směs ochladí na teplotu pod 20°C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu a GC. Byla zjiš-

těna konverze 82,5 % pro ENPC a selektivita 76,7 % pro DBC.

Příklad 13

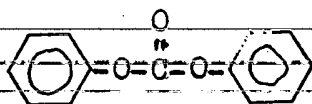
Do jednolitrového reaktoru se vloží 250 gramů MNPC získaného z příkladu 2 a 250 gramů ENPC získaného z příkladu 3 a 1 gram $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$. Směs se zahřeje na 180 °C a nechá se reagovat 5 hodin za míchání.

Po ukončení reakce se směs ochladí na teplotu pod 20 °C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu a GC. Byla zjištěna konverze 80,4 % pro (MNPC + ENPC) a selektivita 26,1 %, 8,8 % a 36,5 % pro DMC, DEC a výsledný produkt ethylmethylkarbonát (zkráceno jako EMC, chemický vzorec $\text{H}_5\text{C}_2\text{-O-CO-O-CH}_3$).

Příklad 14

Do jednolitrového reaktoru se vloží 500 gramů PNPC získaného z příkladu 5 a 3 gramy LiCl. Směs se zahřívá na 180 °C a nechá se reagovat 6 hodin za míchání.

Po ukončení reakce se směs ochladí na teplotu pod 20 °C a odebere se vzorek pro HPLC analýzu a GC. Byla zjištěna konverze 75,2 % pro PNPC a selektivita 36,4 % pro výsledný produkt difenylkarbonát (zkráceno jako DPC, chemický vzorec:



7V 2470-94

č. j.	6 5 1 0 7 5
došlo	0 6 . X . 9 4
GRAD	
PRŮMYSLOVÉHO	
VLASTNÍK	
PŘÍL.	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

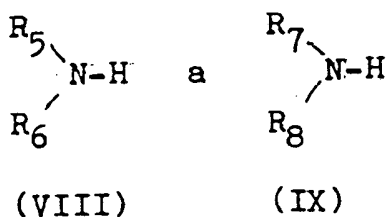
1. Způsob přípravy karbonátů obecného vzorce I



kde R a R' jsou stejné nebo rozdílné a znamenají C₁₋₆alkylskupinu, C₃₋₆cykloalkylskupinu, popřípadě substituovanou C₆₋₁₄arylskupinu, alkylarylskupinu nebo arylalkylskupinu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje stupně
1) reakce derivátů močoviny vzorce II



kde R₁, R₂, R₃ a R₄ jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vodík, C₁₋₆alkylskupinu, C₃₋₆cykloalkylskupinu, popřípadě substituovanou C₆₋₁₄arylskupinu, alkylarylskupinu nebo arylalkylskupinu, nebo R₁ a R₂, nebo R₃ a R₄ jsou navázány spolu s atomem dusíku, který je k nim připojen za vzniku popřípadě substituovaného dusík obsahujícího pěti nebo šestičlenného heterocyklického kruhu,
se sloučeninami vzorce VIII a IX při teplotě mezi 100 a 300 °C po 1 až 4 hodiny

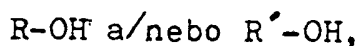


kde R_5 , R_6 , R_7 a R_8 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vodík, C_{1-6} alkylskupinu, C_{1-6} alkoxy skupinu, C_{1-6} alkoxykarbonylskupinu, substituovanou nebo nesubstituovanou fenylovou skupinu s tou podmínkou, že alespoň jeden z R_5 a R_6 je substituovaná nebo nesubstituovaná fenylová skupina a alespoň jeden z R_7 a R_8 je substituovaná nebo nesubstituovaná fenylová skupina, za vzniku sloučenin vzorce III



kde R_5 , R_6 , R_7 a R_8 mají výše definovaný význam,

2) reakce výsledné sloučeniny vzorce III s



kde R a R' mají výše definovaný význam, při teplotě mezi 100 a 300 °C za vzniku sloučenin následujících vzorců IV až VII,

3) sloučeniny vzorců IV až VII se pak nechají buď nezávisle různě rozložit nebo se provede přesmyk sloučenin vzorce IV a V nebo sloučenin vzorce VI a VII mezi nimi za vzniku sloučenin vzorce I.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že substituenty na substituované fenylové skupině R_5 až R_8 jsou vybrány ze skupiny, zahrnující C_{1-6} alkyl, nitro, amino, halogen, hydroxy, C_{1-4} alkoxyl, C_{1-4} alkylthio a thiol skupinu.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že substituenty na substituované aryl, alkylaryl, arylalkyl a dusík obsahující pěti nebo šestičlenné heterocyklické skupině pro R , R' a R_1 až R_4 jsou vybrány ze skupiny, zahrnující hydroxy, C_{1-4} alkyl, C_{1-4} alkoxy, hydroxy-(E_{1-4})alkyl, amino, C_{1-4} alkoxykarbonyl, N-mono-substituovaná amino, N,N-disubstituovaná amino, nitro, halogen, C_{1-4} alkylthio a thiol skupinu.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že popřípadě substituovaná pěti nebo šestičlenná heterocyklická skupina, která je vytvořena navázáním R_1 a R_2 nebo R_3 a R_4 spolu s dusíkovým atomem, který je k nim připojen, je vybrána ze skupiny, zahrnující pyrrolidyl, pyrazolidinyl, imidazolidinyl, piperidinyl a piperazinyl.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že teplota stupně 1 je od 120 do 180 °C.

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakční teplota stupně 2 je od 140 do 200 °C.

7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakční teplota stupně 3 je od 140 do 200 °C.

8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství použitého katalyzátoru ve stupni 3 je od 0,001 do 10 % hmotn. vztaženo na celkovou hmotnost reaktantů.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství použitého katalyzátoru je od 0,01 do 5 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost reaktantů.

10. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátorem použitým ve stupni 3 je jedna nebo více sloučenin vybraných ze skupiny, zahrnující

- A) hydroxidy, oxidy, hydridy, alkoholáty a halogenidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a solí alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin s organickou a anorganickou kyselinou,
- B) sloučeniny, obsahující titan a zirkon,
- C) sloučeniny, obsahující železo, kobalt a nikl,
- D) komplexy a oxidy, obsahující zinek, cín, olovo a antimon,
- E) boritany vzorce $B(OR)_n(OH)_{3-n}$, kde n je 1, 2 nebo 3,
- F) báze aminosloučeniny, zahrnující kvarterní amoniovou sůl, terciární amin, sekundární amin a primární amin,
- G) elektrondonorové dusík obsahující heterocyklické sloučeniny, zahrnující pyridiny, imidazoly, pikolin, pyrimidin, pyrazol, aminochinolin, pyrrolidin, morfolin, piperidin, piperazin a pyrrol a
- H) elektrondonorové fosfor obsahující sloučeniny, zahrnující fosfiny a fosfity.