



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 75145
UTLÄGGNINGSSKRIFT
C Patentti- ja rekisterihallitus
(45) Patenttihakemus nro 75145/80 annettu 1988

(51) Kv.ik.4/Int.Cl.4 C 07 C 41/16, 43/20,
C 07 B 41/04

SUOMI-FINLAND

(FI)	(21) Patenttihakemus - Patentansökning	801987
	(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	19.06.80
Patentti- ja rekisterihallitus	(23) Alkuperä - Giltighetsdag	19.06.80
Patent- och registerstyrelsen	(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	21.12.80
	(44) Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.01.88
	(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
	(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	20.06.79
	Ranska-Frankrike(FR)	7915782

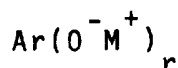
(71) Rhone-Poulenc Industries, 22, avenue Montaigne, Paris, Ranska-Frankrike(FR)

(72) Gerard Soula, Meyzieu, Daniel Michelet, Tassin-la-Demi-Lune,
Ranska-Frankrike(FR)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Aryylieetterien valmistusmenetelmä - Förfarande för framställning av aryletrar

Kyseessä olevan keksinnön kohteena on menetelmä aryylieetterien valmistamiseksi antamalla halogenidin, jonka halogeeniatomi on liittynyt asykliseen, tyydyttyneeseen hiileen, kuten esimerkiksi alkyylihalogenidin, allyylihalogenidin, epihalohydriinin tai halopropionaatin reagoida jossakin orgaanisessa liuottimessa alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- tai ammonium-fenolaatin tai -naftolaatin kanssa, jonka kaava on



jossa Ar esittää mahdollisesti substituotua fenyyli- tai naftyyliradikaalia, M^+ esittää kationia, joka on ammonium-, alkalimetalli- tai maa-alkalimetallikationi ja r on kokonaisluku 1-3.

Tämän tyyppisiä menetelmiä tunnetaan jo entisestä tekniikasta. Erikoisesti tunnetaan alkyylariyylieettereiden katalyyttinen synteesi faasin siirron avulla, eli vesiliuoksessa olevan fe-

nolin reaktio halokeenialkaanin kanssa, joka on veteen sekoittumattomassa orgaanisessa liuottimessa ja mukana on tällöin kvaternääristä ammoniumyhdistettä tai epäorgaanista emästä. Tämän tyyppinen menetelmä on selostettu esimerkiksi Synthesis 1973 sivut 441-456 ja Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13 sivut 170-179 (1974).

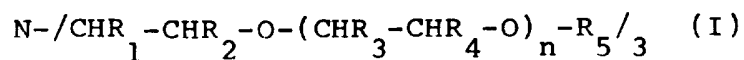
Tämän tyyppisen menetelmän haittana on, että siinä tarvitaan suuria määriä vettä. Jätevesiä on lisäksi käsiteltävä ennen niiden päästöä. Lisäksi on erikoistapauksia, joissa veden mukanaolo on haitallista: vesi voi turmella ainakin osan reagoivista aineista; se voi myös suosia sekundäärisiä reaktioita, kuten esimerkiksi kloorialkenyylien aiheuttamia polyfenolien C-alkyloimisreaktioita.

Tunnetaan myös ranskalainen patentti 2 255 279, joka tekee selkoa alkyyliryhmittäisten synteetistä alifaattisen halo-genidiin ja fenolin reaktion avulla, jossa on mukana jotakin alkalista ainetta polaarissa liuottimessa.

Tämä menetelmä, vaikkei siinä käytetäkään vettä, ei sovellu teolliselle tasolle, koska siinä käytetään kalliita liuottimia ja se vaatii vaivalloista käsittelyä.

Tämän keksinnön tarkoituksena on parantaa näitä aikaisemman tekniikan haittoja katalyyttisen menetelmän piirissä, faasin siirron kautta.

Keksinnön kohteena on siis menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa aryylietteriä orgaanisessa liuottimessa antamalla halo-genidin reagoida alkalimetalli- tai maaalkalimetalli- tai ammoniumfenolaatin tai -naftolaatin kanssa ja menetelmälle on tunnusomaista, että reaktio suoritetaan $-25 - 150^{\circ}\text{C}$:ssa siten, että mukana on ainakin yhtä sekvestroivaa ainetta, jonka kaava on



jossa R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 ovat joko identtiset tai erilaiset ja esittävät vetyatomia tai metyyli- α -radikaalia, n on kokonaisluku 0-6 ja R_5 esittää C_1-C_4 -alkyyliä, jolloin sekvestroivan aineen ja fenolaatin tai naftolaatin moolisuhde on suunnilleen välillä $\frac{0,5}{100} - \frac{15}{100}$, halogenidin ja

fenolaatin tai naftolaatin moolisuhde on suunnilleen välillä 0,8 - 10.

Tämän menetelmän edullisuus perustuu varsinkin siihen seikkaan, että käytettävä liuotin voi olla apolaarinen liuotin, eli siinä ei ole tähän asti käytettyjen liuottimien hankaluuksia teollisella tasolla. Joissakin tapauksissa voidaan jopa käyttää itse halogenidia liuottimena. On ilmeistä, että voidaan käyttää myös polaarista liuotinta, vaikka teollisuuden saama etu on silloin selvästi pienempi.

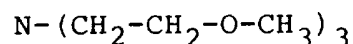
Keksintö perustuu siihen seikkaan, että kaavan I mukainen sekvestroiva aine muodostaa fenolaatin tai naftolaatin kanssa kompleksin ja että tämä kompleksiliukenee niihin liuottimiin, joihin fenolaatti tai naftolaatti on ei-kompleksisessa muodossa liukenematon tai vain hyvin vähän liukeneva. Tällä kompleksin muodostumisella on kaksoisvaikutus: ensiksi sen ansiosta fenolaatti tai naftolaatti liukenee ja reaktio voi tapahtua; toiseksi, vaikkei sitä olekaan täysin selvitetty, se aktivoi reaktiosysteemiä.

Keksinnön erään suositun toteutusmuodon mukaan käytetään kaavan I mukaista sekvestroivaa ainetta, jossa R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 esittävät vetyatomia tai metyyliiradikaalia ja R_5 ja n merkitsevät samaa kuin edellä on määritelty.

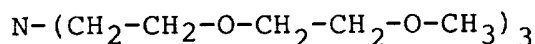
Näistä jälkimmäisistä käytetään vielä erityisen edullisesti niitä sekvestroivia aineita, joissa n on suurempi tai yhtä suuri kuin 0 ja pienempi tai yhtä suuri kuin 6 ja jossa R_5 esittää alkyyliradikaalia, jossa on 1-4 hiiliatomia.

Voidaan mainita:

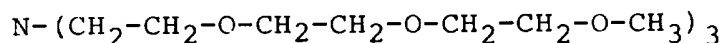
tris-(oksa-3-butyli)-amiini, jonka kaava on:



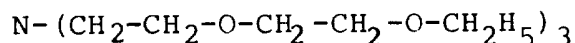
tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiini, jonka kaava on:



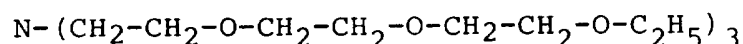
tris-(trioksa-3,6,9-dekyyli)-amiini, jonka kaava on:



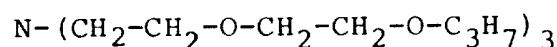
tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiini, jonka kaava on:



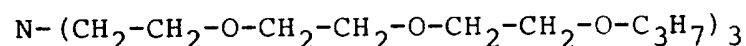
tris-(trioksa-3,6,9-undekyyli)-amiini, jonka kaava on:



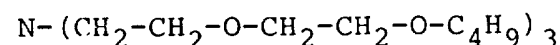
tris-(dioksa-3,6-nonyyli)-amiini, jonka kaava on:



tris-(trioksa-3,6,9-dodekyyli)-amiini, jonka kaava on:



tris-(dioksa-3,6-dekyyli)-amiini, jonka kaava on:



$$\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)$$

tris-(tetra-oksä-3,6,9,12-tridekyyli)-amiini, jonka kaava on:

$$\text{N}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_3 -\text{CH}_2 \right]_3$$

tris-(dioksa-3,6-metyyli-4-heptyyli)-amiini, jonka kaava on:

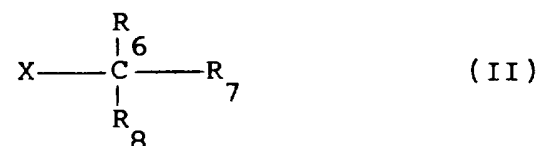
$$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$$

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt amiinit ovat sellaisenaan tunnettuja aikaisemmasta tekniikasta. Esimerkiksi ranskalaisessa patentissa 1 302 365 mainitaan tertiääristen amiinien $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2)_3$ ja $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2)_3$ saaminen vastaavien primääristen ja sekundääristen amiinien synteessin sivutuotteina, ja nämä primääriset ja sekundääriset amiinit ovat mielenkiintoisia välituotteita valmistettaessa farmaseuttisia aineita, korroosiota ehkäiseviä aineita, maanviljelyksessä tarvittavia synteettisiä kemiallisia aineita sekä emulsiota synnyttäviä aineita. On tärkeätä korostaa, että patentin 1 302 365, joka on yllä mainitun esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävien amiinien yhteydessä, mukaisesti valmistettujen yhdisteiden käyttöalue on täysin erilainen kuin keksinnön käyttöalue.

Keksinnön mukaisen menetelmän toinen etu on se, että käytetty sekvestroiva aine voidaan helposti palauttaa takaisin sykliin joko tislamalla tai uuttamalla.

Menetelmässä käytetyn halogenidin halogeeniatomi on liittynyt asykliseen, tyydyttyneeseen hiileen ja muodostaa siten esim.

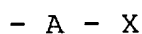
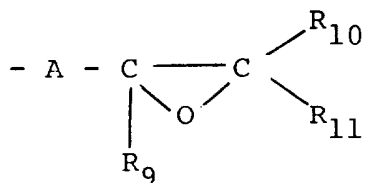
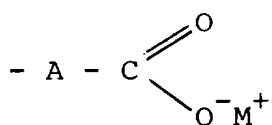
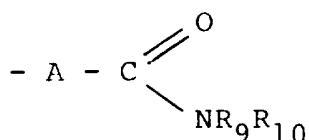
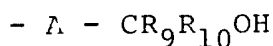
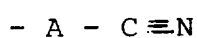
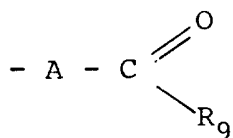
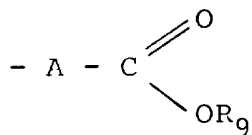
alkyylihalogenidin, allyylihalogenidin, epihalohydriinin ja halopropionaatin tapaisia yhdisteitä. Halogenidien, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä, yleinen kaava on:



jossa X esittää Cl:a tai Br:a, R_6 , R_7 ja R_8 , joko identtiset tai erilaiset, on valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety ja radikaalit:

75145

- alkyyli, jossa on 1-24 hiiliatomia,
- alkenyyli, jossa on 2-24 hiiliatomia,
- alkynyyli, jossa on 2-24 hiiliatomia,
- fenyyli tai naftyyli, mahdollisesti substituoitunut,



joissa A esittää valenssisidosta tai tyydytettyä tai tyydyttämätöntä hiilivetyjäännöstä, R_9 , R_{10} ja R_{11} , joko identtiset tai erilaiset, esittävät alkyyli- tai aryyli- radikaalia, jossa on 1-12 hiiliatomia, fenyyli- tai aryyli- radikaalia tai vetyä ja joissa M^+ esittää alkali- tai maa-alkalikationia ja X merkitsee samaa kuin edellä.

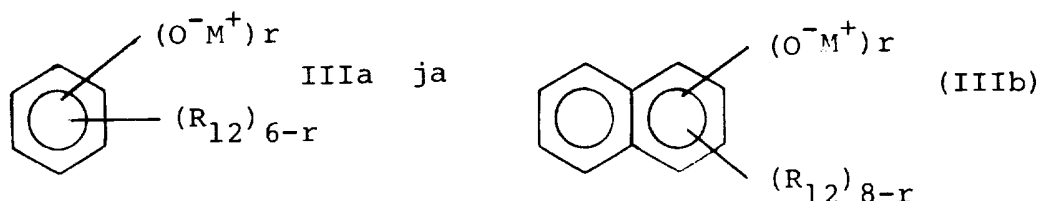
Fenolaattien tai naftolaattien, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä, kaava on:



jossa: Ar esittää mahdollisesti substituoitua fenyyli- tai naftyyli- radikaalia, M^+ esittää kationia, joka on valittu ryh-

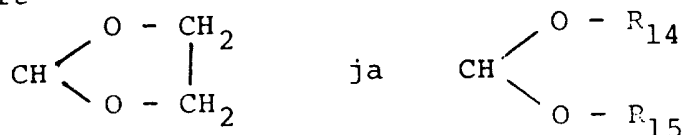
mästä, johon kuuluvat ammoniumkationi, alkali- tai maa-alkali-metalleista johdetut kationit ja r on kokonaisluku 1-3
($1 \leq r \leq 3$).

Keksintö koskee erikoisesti, muttei yksinomaan, kaavojen IIIa ja IIIb mukaisia yhdisteitä:



joissa: r on 1-2, kationi tai kationit M^+ , joko identtiset tai erilaiset on valittu ryhmästä, johon kuuluvat Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , radikaali tai radikaalit R_{12} , joko identtiset tai erilaiset, on valittu ryhmästä, johon kuuluvat:

- . vety
- . alkyyli- ja sykloalkyyli-radikaalit, jotka sisältävät 1-12 hiiliatomia;
- . alkenyyli-radikaalit, jotka sisältävät 3-12 hiiliatomia, kuten esimerkiksi radikaalit propenyyl-, nonyyli-, dodekyyli-;
- . radikaali -OH;
- . radikaalit, joiden kaava on $C_mH_{2m+1}-\emptyset-$; $C_mH_{2m-1}-\emptyset-$; tai $\emptyset-C_mH_{2m}-$, joissa m on kokonainen luku 1-12 ($1 \leq m \leq 12$) ja joissa $\emptyset$ voi olla substituoitu;
- . alkoksiradikaalit, jotka sisältävät 1-12 hiiliatomia ja fenoksiradikaalit;
- . radikaalit $-C_mH_{2m}-OH$ ja $-C_mH_{2m}OR_{13}$, joissa m on kokonaisluku 1-12 ($1 \leq m \leq 12$) ja jossa R_{13} on alkyyliradikaali, jossa on 1-12 hiiliatomia tai fenyyli-radikaali;
- . alkyylitoradikaalit, jotka sisältävät 1-12 hiiliatomia ja fenyyli-toradikaalit;
- . radikaalit $C_pH_{2p+1-q}F_q$, joissa p on 1-4 ($1 \leq p \leq 4$) ja q on 3-9 ($3 \leq q \leq 9$) kuten esimerkiksi CF_3 ja $-CH_2-CF_3-$
- . radikaalit



joissa R_{14} ja R_{15} , joko identtiset tai erilaiset, esittävät

kumpikin alkyyliiradikaalia, joka sisältää 1-12 hiiliatomia tai fenyyliradikaalia;

. radikaalit Cl ja F;

. ja radikaalit $-\text{NO}_2$, NH_2 , NHR_{14} , $\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, SO_3M , $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{R}_{14}$, $-\text{COR}_{14}$, $-\text{COH}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{14}$ jossa M esittää alkalimetallia ja joissa R_{14} ja R_{15} merkitsevät samaa kuin edellä.

Esimerkkeinä kaavan II mukaisista halogenideista voidaan mainita seuraavat:

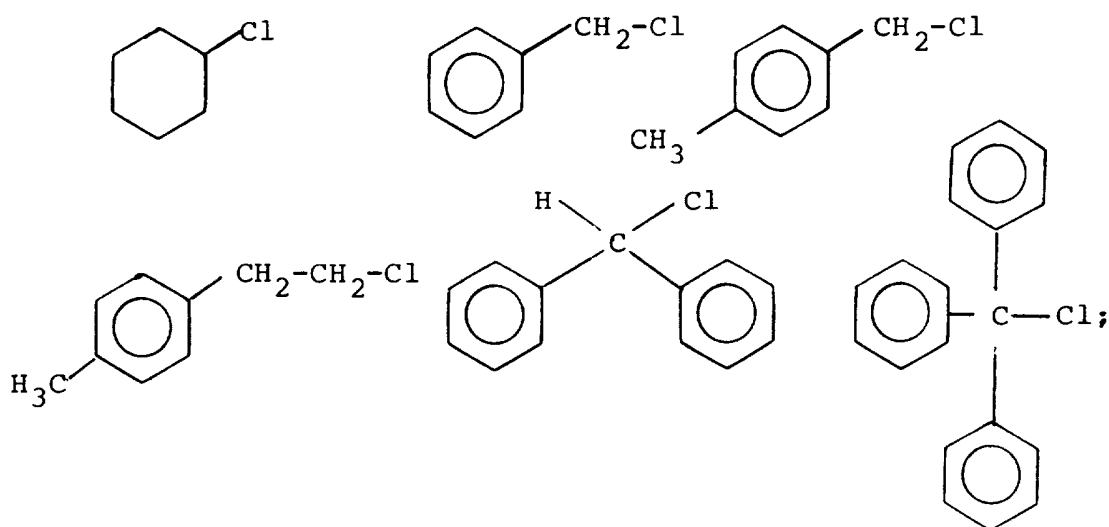
$\text{CH}_3\text{-Cl}$; $\text{CH}_3\text{-Br}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Cl}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Br}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Cl}$;

$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Cl}$; $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-Cl}$; $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-Cl}$;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-Cl}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-Cl}$; $\text{nC}_5\text{H}_{11}\text{-Cl}$;

$\text{nC}_6\text{H}_{13}\text{-Cl}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-Cl}$; $\text{nC}_{10}\text{H}_{21}\text{-Cl}$;

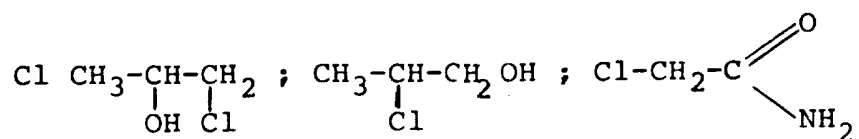
$\text{nC}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$; $\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-Cl}$; $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$;



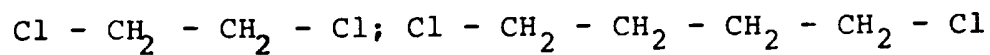
$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$; $\text{Cl} - \text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$; $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{C}\equiv\text{N}$

$\text{Cl} - \text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \searrow \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$; $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2^-\text{Na}^+$; $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2^-\text{Na}^+$

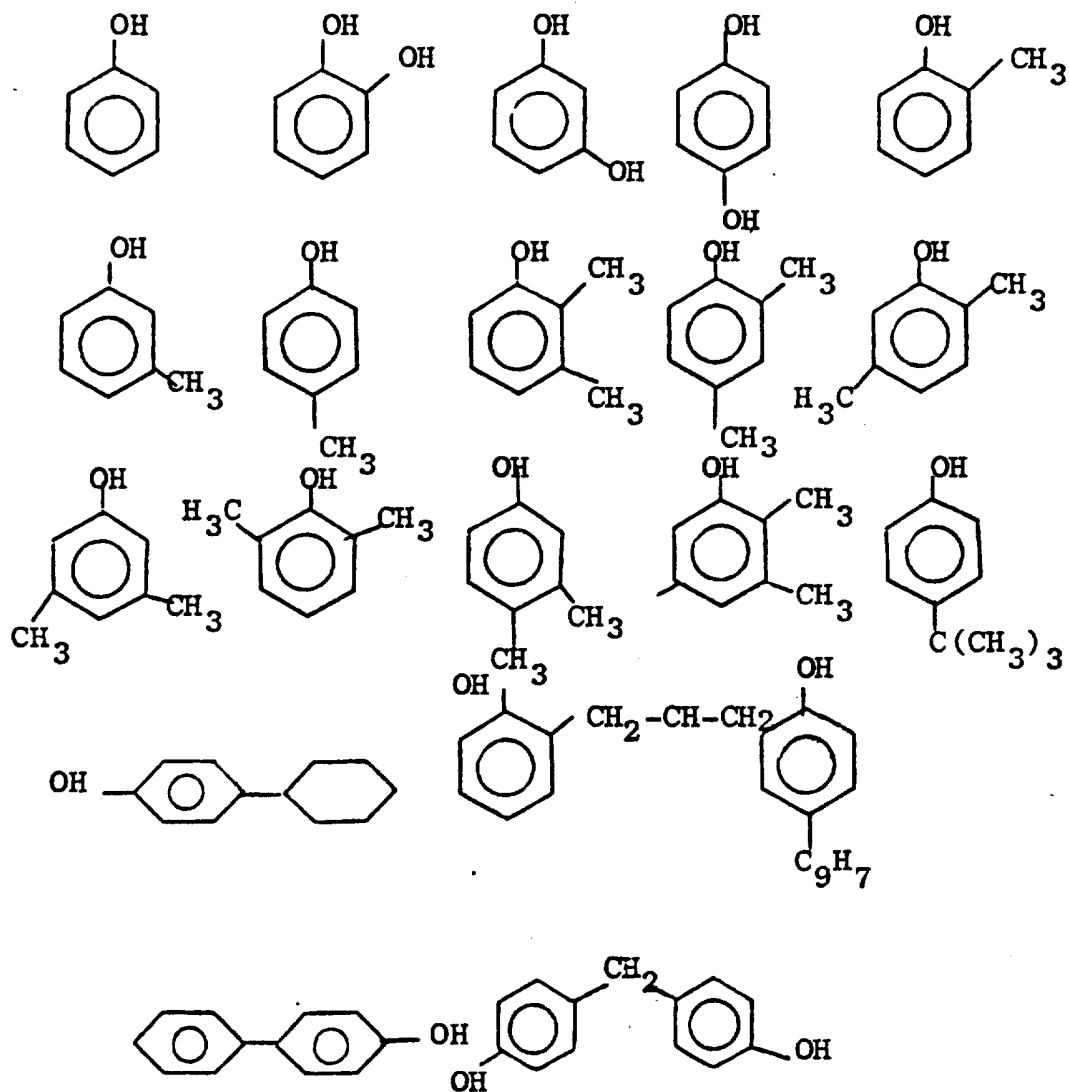
$\text{Cl} - \text{CH}_2\text{-C}(=\text{O})\text{-CH}_3$; $\text{Cl} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2\text{CH}_3$;



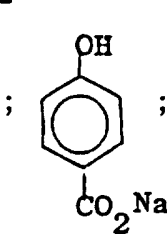
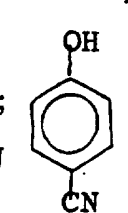
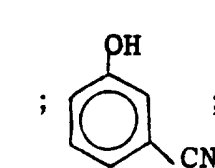
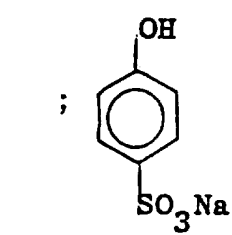
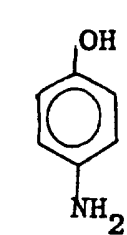
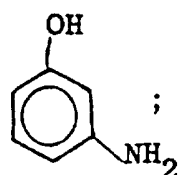
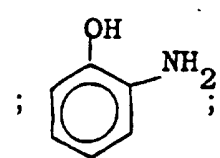
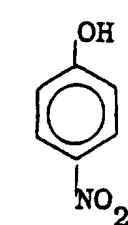
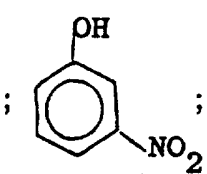
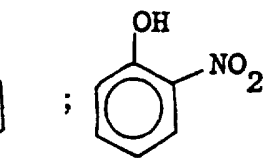
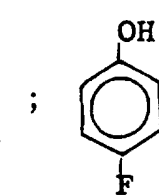
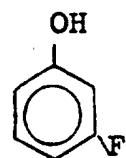
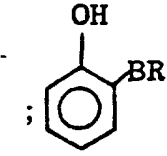
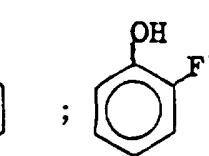
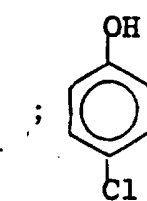
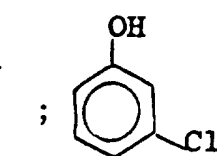
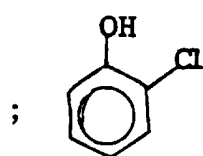
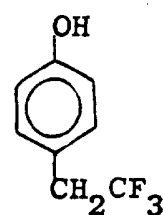
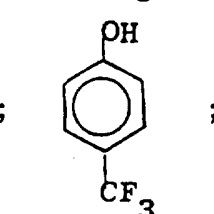
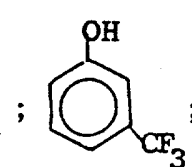
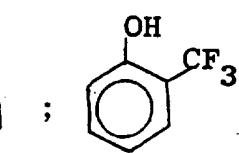
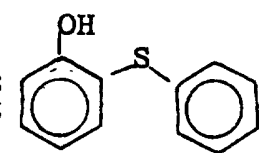
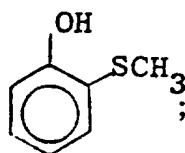
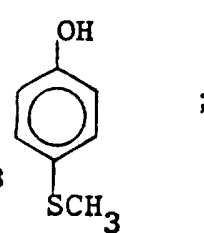
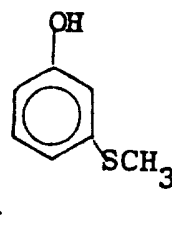
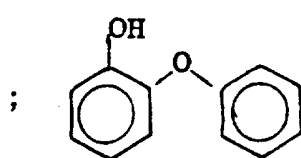
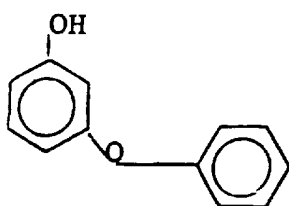
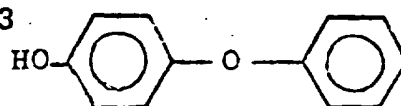
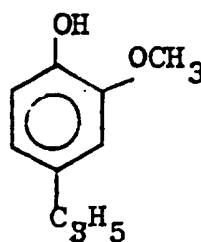
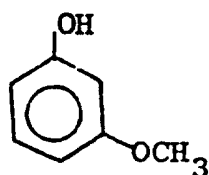
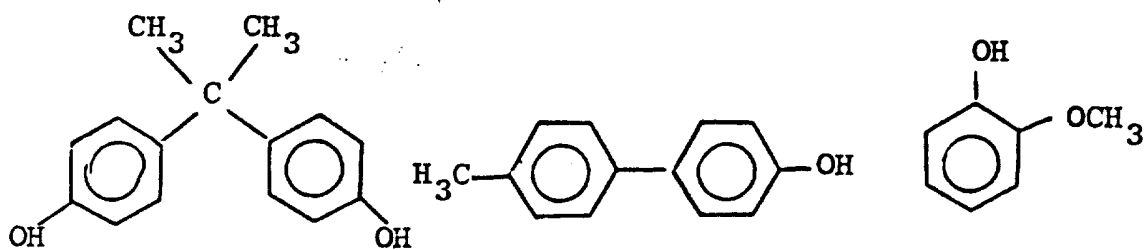
75145

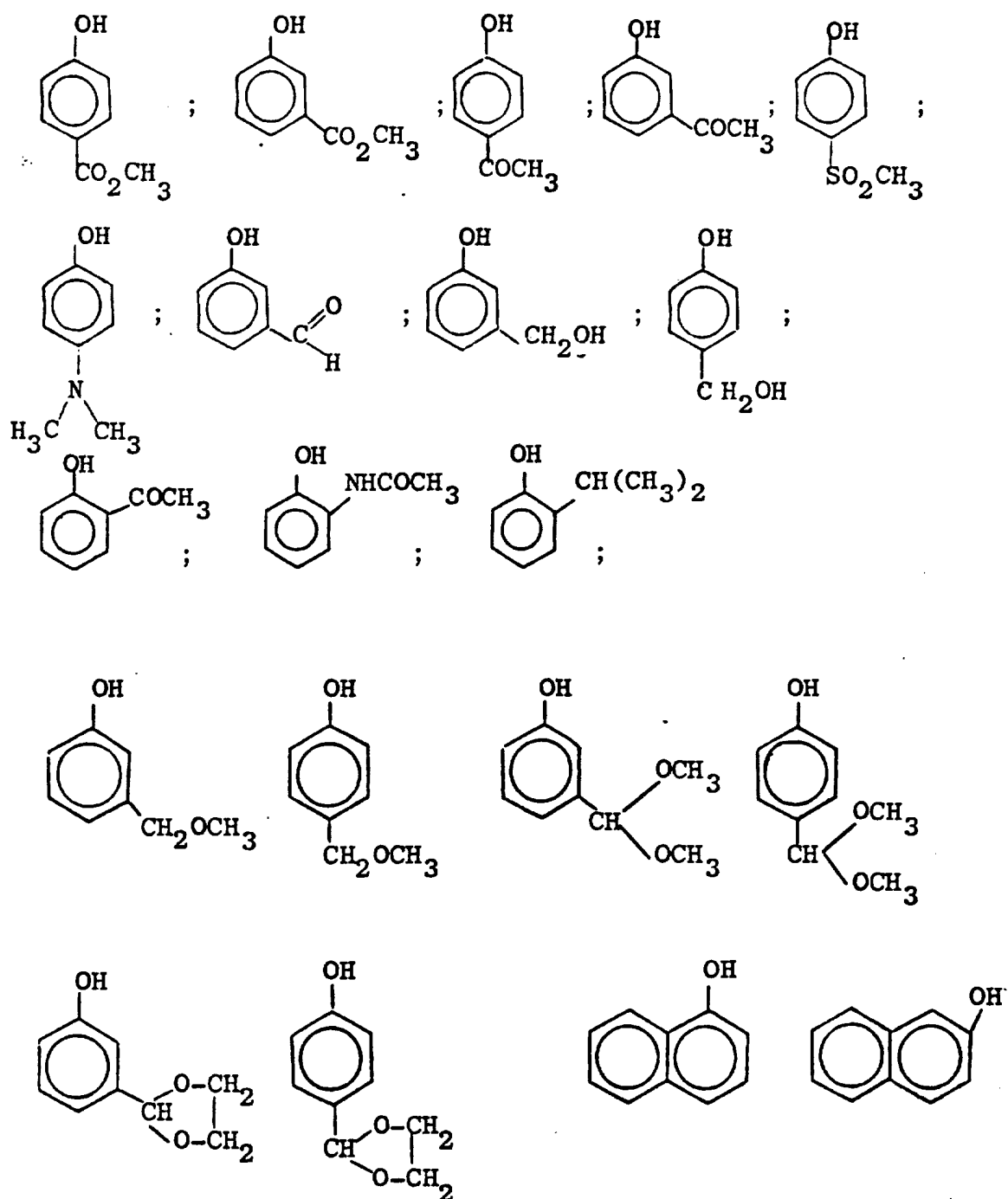


Esimerkkeinä kaavan IIIa ja IIIb mukaisista fenolaateista ja naftolaateista voidaan mainita seuraavat fenoleista ja naftoleista johdetut yhdisteet:



75145





Keksinnön mukaisen menetelmän suorittamiseen kaikkein parhaiten sopivan sekvestroivan aineen valinta tulee tehdä ottamalla huomioon kationin M^+ koko. Mitä suurempi on kationin koko, sitä suurempi on oltava sekvestroivan aineen molekyylissä olevien happiatomien lukumäärän. Jos siis käytetään kaliumfeno-laattia, pidetään parempana käyttää tris-(trioksa-3,6,9-dekyyli)-amiinia, kun taas vastaavan natriumsuolan kanssa pidetään parempana tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinia.

Liuottimen, silloin kun sitä käytetään, on täytettävä joitakin ehtoja: ensiksi sen on liuotettava sekvestroivaa ainetta (tämä jälkimmäinen liukenee useimpiin tavanmukaisiin liuottimiin): sen on myös oltava kemiallisesti inerttiä liuotettavien suolojen suhteen. Keksinnön mukaisen menetelmän parhaan toteuttamisen vuoksi on myös huomattava, että mitä selvemmin apolaarinen on luonteeltaan valittu liuotin, sitä selvempi lipofii-linen luonne on oltava sekvestroivalla aineella (eli sitä enemmän on sekvestroivan aineen sisällettävä hiiliatomeja).

Keksinnön mukaisen menetelmän piirissä käytettäviä liuottimia ovat esimerkiksi: bentseeni, tolueeni, o-, m- ja p-ksyleeni, monoklooribentseeni, ortodiklooribentseeni, kloroformi, anisoli, difenyylieetteri, asetonitriili, dikloorietaani, klooributaani, bentsyylikloridi, nitrometaani, dimetyyliformamidi ja dimetyyliasetamidi.

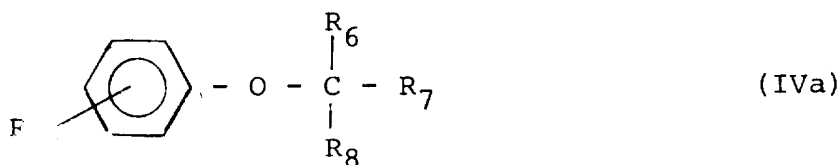
Keksinnön mukainen menetelmä on suoritettava lämpötilavälillä noin -25°C - noin 150°C .

Yleensä työskennellään atmosfäärin paineessa. Mutta atmosfäärin painetta alemmat tai ylempät paineet eivät luonnollisesti ole ole poissuljettuja kyseessä olevan keksinnön toteutuksesta.

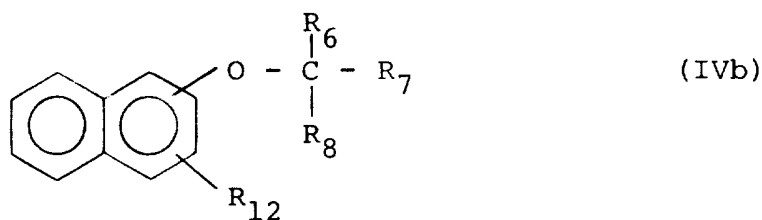
Sekvestroivaa ainetta käytetään sellainen määrä, että sekvestroivan aineen ja fenolaatin tai naftolaatin moolisuhde on suunnilleen välillä $\frac{0,5}{100} - \frac{15}{100}$ ja edullisimmin tämä suhde on välillä $\frac{1}{100} - \frac{10}{100}$.

Kaavan II mukaisen halogenidin ja fenolaatin tai naftolaatin moolisuhde on suunnilleen välillä 10-0,8. Tämän suhteen korkeat arvot vastaavat tapausta, jolloin halogenidia käytetään liuottimena.

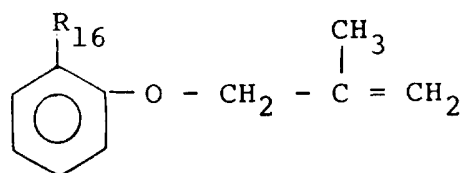
Keksinnön mukaisten yhdisteiden yleinen kaava on:



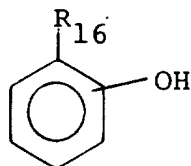
75145



Kaavan IVa mukaisen yhdisteen esimerkkeinä, johon keksinnön mukainen menetelmä soveltuu erityisen hyvin, voidaan mainita seuraavat kaavan

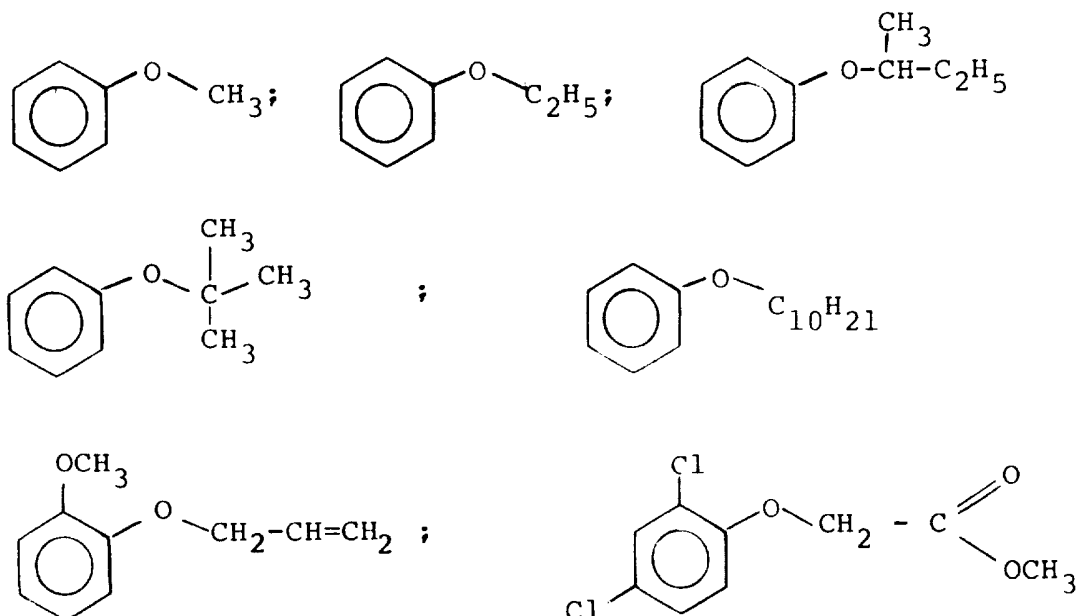


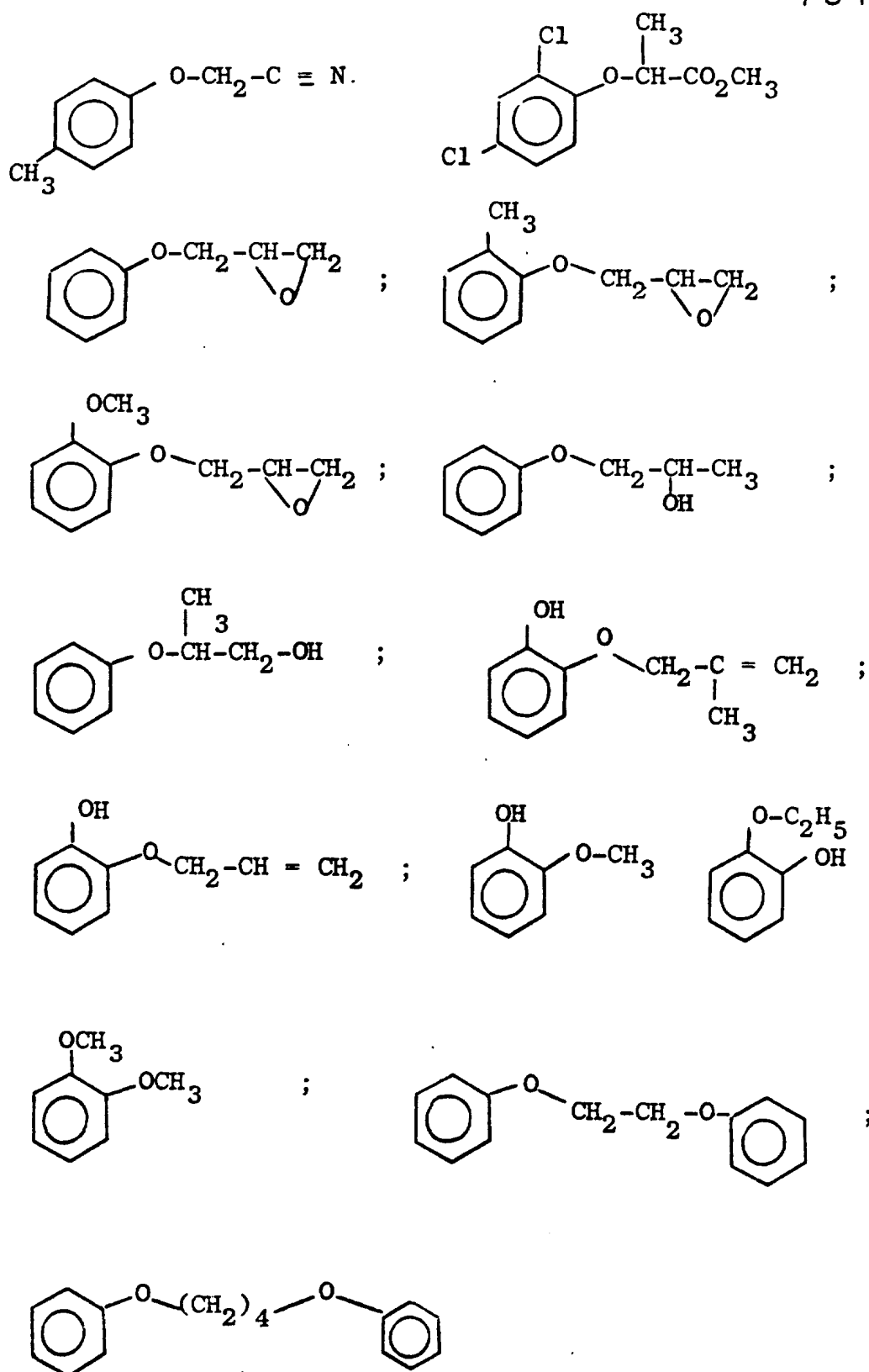
mukaiset yhdisteet, joissa R_{16} esittää radikaalia, joka on valittu ryhmästä johon kuuluvat: OH, F, Cl, Br, NO_2 ja radikaalit alkoksi, alkanyyli, (esimerkiksi $-\text{CO}-\text{CH}_3$); $-\text{NHCO}-$ alkyyli ja alkyyli, ja näissä radikaaleissa on mieluummin 1-4 hiiliatomia, jotka yhdisteet ovat tuloksena fenolin alkalisuolan



reaktiosta metallyylikloridin kanssa.

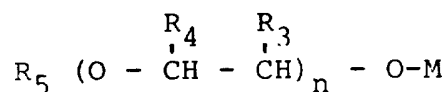
Muita esimerkkejä yhdisteistä IVa ja IVb ovat seuraavat:



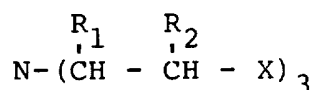


Näitä yhdisteitä käytetään varsinkin välituotteina valmistettaessa synteettisesti yhdisteitä, joilla on kasvitauteja torjuva tai farmaseuttinen vaikutus.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyjä kaavan I mukaisia sekvestroivia aineita voidaan valmistaa kondensoimalla suolaa, jonka kaava on:



jossa R_3 , R_4 , R_5 ja n merkitsevät samaa kuin edellä ja jossa M esittää alkalimetalliatomia, joksi on valittu natrium, kalium tai litium, joko amiinin kanssa, jonka yleinen kaava on



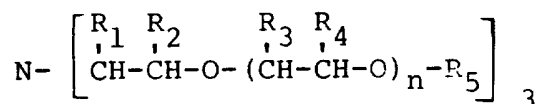
jossa R_1 ja R_2 merkitsevät samaa kuin edellä ja X esittää klooria tai bromia, tai vastaavan hydrokloridin tai hydrobromidin kanssa.

Moolisuhde alkalimetallisuola/amiini on välillä noin 3 - noin 5.

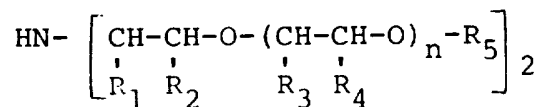
Kondensoiminen suoritetaan lämpötilavälillä $100^{\circ} - 150^{\circ}C$ 1-15 h kuluessa käyttäen liuotinta, joka voi olla esimerkiksi klooribentseeni tai edullisesti etyleeniglykolin monoalkyylieteeri, jonka kaava on $R_5 - (O-CHR_4-CHR_3)_n - OH$.

Työskennellään mieluummin siten, että liuos sisältää 2-5 mol alkalimetallisuolaa litraa kohti liuotinta.

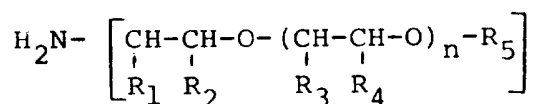
Reaktion lopussa sisältää seos pääasiallisesti tertiääristä amiinia, jonka kaava on:



mutta se sisältää myös pienen osan vastaavaa sekundääristä amiinia:



ja hivenen primääristä amiinia:



Tertiääriset, sekundääriset ja primääriset amiinit ovat tavallisesti suhteessa 90:8:2 tislauksen jälkeen.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan käyttää suoraan edellä ensimmäisen tislauksen jälkeen saatua seosta eli seosta, joka sisältää kaikkia kolmea amiinityyppiä.

Keksinnön paremman suorittamisen vuoksi pidetään parhaana suorittaa edellä olevan seoksen lisätislaus, jotta saataisiin käytännöllisesti katsoen puhdasta tertiääristä amiinia.

Keksinnölle tunnusmerkilliset muut seikat ja sen edut tulevat selvemmin esiin seuraavia esimerkkejä luettaessa. Näitä esimerkkejä ei ole missään tapauksessa pidettävä keksintöä rajoittavina.

Esimerkki 1

Fenolin n-butyylieetterin valmistaminen, jonka kaava on:

-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ antamalla natriumfenaatin ja n-butyyliekloridin reagoida klooribentseenissä ja mukana on tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinia.

500 ml:n kolmikaulakolviin pannaan peräkkäin 200 cm³ vedetöntä klooribentseeniä, 11,6 g vedetöntä natriumfenaattia (1 mol), 12 g n-butyyliekloridia (0,13 mol), ja 1,6 g tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinia (0,005 mol).

Reaktioväliainetta sekoitetaan ja kuumennetaan 80°C:ssa. Reaktion tuotos on 78 % 29 h kuluttua ja 98 % 46 h kuluttua.

Vertaileva esimerkki

Samoissa työskentelyolosuhteissa ilman tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinia ei havaita fenolin-n-butyylieetterin muodostumista.

Esimerkki 2

Fenoksi-3-propeeni-1:n valmistaminen, jonka kaava on:

CH₂ = CH - CH₂ - O  lähtemällä natriumfenaatista ja allyy-

likloridista klooribentseenissä ja reaktiossa on mukana tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinia.

500 ml:n kolmikaulakolviin, joka on varustettu mekaanisella sekoittajalla, lämpömittarilla ja pystyjäähdyttäjällä, pannaan peräkkäin 200 cm³ vedetöntä klooribentseeniä, 11,6 g (0,1 mol) vedetöntä natriumfenaattia, 10 g allyylikloridia (0,13 mol) ja 1,6 g tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinia (0,005 mol).

Reaktioväliainetta kuumennetaan 45°C:ssa.

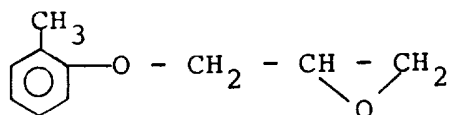
6 h reaktion jälkeen on tuotos 47 % ja 98 % 23 h jälkeen.

Vertaileva esimerkki

Ilman tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinia samoissa työskentelyolosuhteissa ei havaita allyylieetterin muodostumista.

Esimerkki 3

Ortokresolin glysidieetterin, jonka kaava on:



valmistaminen antamalla natriumortokresolaatin ja epikloorihydriinin $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{O}) - \text{CH}_2$ reagoida keskenään tetrahydrofuraanissa ja reaktiossa on mukana tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia.

500 ml:n kolmikaulakolviin, joka on varustettu mekaanisella sekoittajalla, lämpömittarilla ja pystyjäähdyttäjällä, pannaan peräkkäin 300 cm³ vedetöntä tetrahydrofuraania, 65 g natrium-orkresolaattia (0,5 mol), 51 g vasta tislattua epikloorihydriiniä (0,55 mol) ja 9,1 g tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia (0,025 mol). Reaktioväliainetta kuumennetaan 67°C:ssa. Muuttumisaste on 51 % 5 h reaktion jälkeen.

Vertaileva esimerkki

Ilman tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia, samoissa työskentelyolosuhteissa, on muuttumisaste 24 % 5 h reaktion jälkeen.

Esimerkki 4

Guiakolin glysidieetterin valmistaminen antamalla natriumgaiakolaatin reagoida epikloorihydriinin kanssa (epikloorihydriini toimii liuottimena) ja mukana reaktiossa on tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia.

Natriumgaiakolaatin valmistaminen

3 l:n vetoiseen kolmikaulaiseen reaktoriin, joka on varustettu mekaanisella sekoittajalla, jäähdyttäjällä ja nesteiden lisäysampullilla, pannaan:

- 341 g gaiakolia (2,75 mol)
- 300 g vettä
- 700 g tolueenia

Käyttäen nesteen lisäysampullia lisätään hitaasti natriumhydroksidin 33-prosenttista vesiliuosta (300 g eli 2,5 mol natriumhydroksidia) ja varoen että lämpötila pysyy välillä 45-55°C. Sekoitetaan 2 h ajan ja annetaan sitten dekantoitua. Vesikerros konsentroidaan natriumgaiakolaatin saostumiseen asti. Jäähdytetään ja suodatetaan gaiakolaattikiteet ja kuivataan ne sitten atseotrooppisen tislauksen avulla tolueenin kanssa.

Suodatuksen jälkeen kuivataan kiinteä aine 80-90°C:ssa paineessa 20 mm Hg 8 h ajan. Saalis 95 %.

Guiakolin glysidieetterin valmistaminen

2 l:n vetoiseen nelikaulakolviin, joka on varustettu mekaanisella sekoittajalla, pystyjäähdyttäjällä, joka on varustettu CaCl₂-pidättimellä ja lämpömittarilla, pannaan 740 g tislattua ja seulan päällä säilytettyä epikloorihydriiniä, 18,3 g tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia (0,05 mol). Seosta kuumennetaan 118°C:ssa typpivirrassa. Natriumgaiakolaatti lisätään kymmenenä fraktion 0,1 mol kukin 15 min välein. Viimeisen fraktion jälkeen pidetään kuumennusta yllä vielä 15 min.

Sen jälkeen annetaan seoksen jäähtyä ja sitten suodatetaan muodostunut NaCl (60 g, teoreettinen määrä = 58 g); epikloorihydriini otetaan talteen käyttäen pyörivää haihdutinlaitetta 5 mm Hg paineessa (öljyhauteen lämpötila: 80°C).

Saatu raakatuote (205 g) tislataan: pääfraktio muodostuu Guiakolon glysidieetteristä ($\phi = 96 - 109^{\circ}$ paineessa 0,1 mm Hg). Talteenotetun aineen määrä vastaa 93 %:n saalista las-kettuna lisätystä gaiakolista.

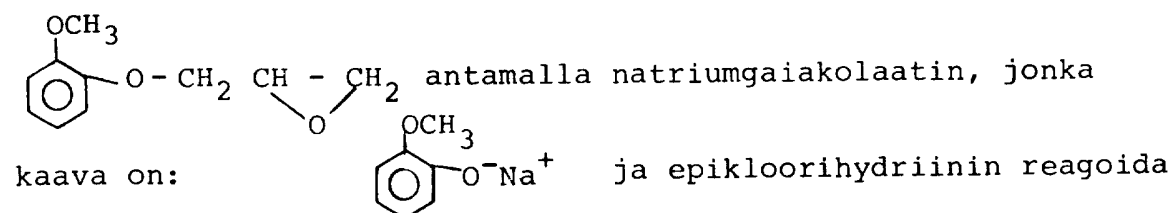
Otetaan talteen toinen fraktio, joka tislautuu välillä $130 - 160^{\circ}\text{C}$ paineessa 0,2 mm Hg; tämä fraktio muodostuu 14 g:sta tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia (77 % käytetystä sekvestroi-vasta aineesta).

Vertaileva esimerkki

Ilman tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia on reaktion tuotos 68 %.

Esimerkki 5

Guiakolin glysidieetterin valmistaminen, jonka kaava on:



asetonitriilissä ja reaktiossa on mukana tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia.

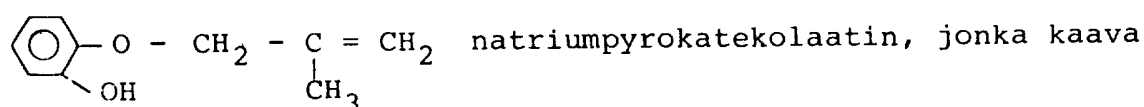
500 ml:n kolmikaulakolviin, joka on varustettu pystyjäähdyt-täjällä, lämpömittarilla ja mekaanisella sekoittajalla, pan-naan peräkkäin 300 cm^3 vedetöntä asetonitriiliä, 73 g nat-riumgaiakolaattia (0,5 mol), 51 g epikloorihydriiniä (0,55 mol) ja 9,1 g tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia (0,025 mol). Reaktioseosta kuumennetaan palautusjäähdyttämällä asetonitriiliä ilman sekoitusta. Muuttumisaste on 60 % 5 h reaktion jälkeen.

Vertaileva esimerkki

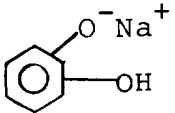
Samoissa työskentelyolosuhteissa ilman tris(dioksa-3,6-ok-tyyli)-amiinia on muuttumisaste 25 % 5 h reaktion jälkeen.

Esimerkki 6

Monoeetterin valmistaminen, jonka kaava on:



75145

on:  ja metallyylikloridin $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$ reaktion avulla tolueenissa ja mukana on tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia.

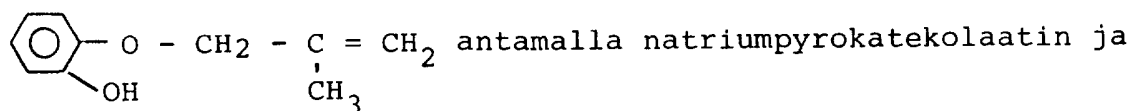
250 ml:n kolmikaulakolviin, joka on varustettu mekaanisella sekoittajalla, pystyjäähdyttäjällä ja lämpömittarilla, pannaan peräkkäin 70 cm³ tolueenia, 6,6 g natriumpyrokatekolaattia (0,05 mol), 9,1 g tislattua metallyylikloridia (0,1 mol) ja 1,5 g tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia (0,005 mol). Johdetaan argonvirta ja kuumennetaan sitten reaktioseosta 100°C:ssa 5 h. Natriumpyrokatekolaatin muuttumisaste on 55 %. Muodostuneen monoeetterin tuotos on 92 %.

Vertaileva esimerkki

Samoissa olosuhteissa ilman tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia on muutosaste alle 5 %.

Esimerkit 7 - 10

Monoeetterin valmistaminen, jonka kaava on



metallyylikloridin reagoida erilaisissa liuottimissa ja mukana on tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia.

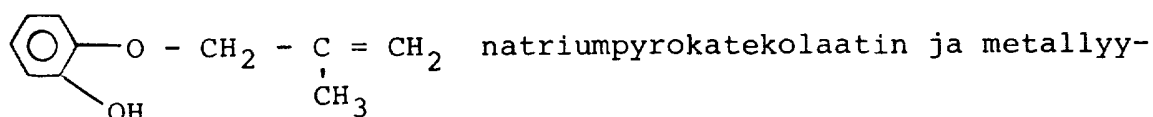
Työskennellään kuten esimerkissä 6 korvaten tolueeni klooribentseenillä (esimerkit 7 ja 8), anisolilla (esimerkki 9) ja asetonitriilillä (esimerkki 10). Tulokset on annettu taulukossa I.

TAULUKKO I

Esi- merkki	Liuotin	Reaktion kesto aika	Muutos- aste	Selektiivisyys
7	klooribentseeni	4 h 15	67 %	95 %
8	klooribentseeni	5 h 55	74 %	93 %
9	anisioli	6 h 30	73,5 %	94,5 %
10	asetonitriili	10 h 30	67,5 %	90 %

Esimerkit 11 ja 12

Monoeetterin valmistaminen, jonka kaava on:



likloridin reaktion avulla erilaisissa liuottimissa ja mukana on tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinia.

Menetellään kuten esimerkissä 6 mutta korvataan tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiini tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinilla ja korvaamalla tolueeni klooribentseenillä (esimerkki 11) ja anisolilla (esimerkki 12).

Saadut tulokset on annettu taulukossa II.

TAULUKKO II

Esi- merkki	Liuotin	Reaktion kesto aika	Muutos- aste	Selektiivisyys
11	klooribentseeni	2 h 30	39 %	95 %
12	anisoli	3 h 30	66 %	93 %

Esimerkki 13

Natriumpyrokatekolaatin ja etyylibromidin reaktio asetonitriilissä ja mukana reaktiossa on tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinia.

500 ml:n kolmikaulakolviin, joka on varustettu mekaanisella sekoittajalla, lämpömittarilla ja pystyjäähdyttäjällä, pannaan peräkkäin 200 ml asetonitriiliä, 13,2 g natriumpyrokatekolaattia (0,1 mol), 16,4 g etyylibromidia (0,15 mol) ja 1,6 g tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinia (0,005 mol). Seosta sekoitetaan ja kuumennetaan 40°C:ssa 8 h. Natriumpyrokatekolaatin muutosaste on 70 %.

Vertaileva esimerkki

Samoissa työskentelyolosuhteissa ilman tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinia on natriumpyrokatekolaatin muuttumisaste vain 8 %.

Esimerkki 14

Natriumpyrokatekolaatin reaktio etyylibromidin kanssa asetonitriilissä ja mukana on tris-(trioksa-3,6,9-dekyyli)-amiinia.

Edellä kuvattuun laitteeseen pannaan 200 ml asetonitriiliä, 14,8 g kaliumpyrokatekolaattia (0,1 mol), 16,4 g etyylibromidia (0,15 mol) ja 2,27 g tris-(trioksa-3,6,9-dekyyli)-amiinia (0,005 mol). Seosta sekoitetaan ja kuumennetaan 40°C:ssa 8 h. Kaliumpyrokatekolaatin muuttumisaste on 87 %.

Esimerkki 15

Metyyli 2-(2-metyyli-4-kloori-fenoksi)-propionaatin synteesi antamalla natrium 2-metyyli-4-kloori-fenaatin reagoida metyyli 2-klooripropionaatin kanssa tolueenissa ja reaktiossa on mukana tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia.

500 ml:n vetoiseen kolmikaulakolviin, joka on varustettu mekaanisella sekoittajalla, lämpömittarilla ja pystyjäähdyttäjällä, pannaan peräkkäin 250 cm³ tolueenia, 32,9 g metyyli-2-kloori-4-natriumfenaattia (0,2 mol), 24,5 g kloori-2-metyyli-propionaattia (0,2 mol), ja 1,8 g tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia (0,005 mol). Seosta kuumennetaan 50°C:ssa 7 h ja jäähdytetään sitten 20°C:en. Sitten lisätään 100 cm³ vettä muodostuneiden suolojen ja ei-muuttuneen natrium-kloorikresolaatin poistamiseksi. Orgaaninen faasi kuivataan silikageelin kanssa ja sen jälkeen haihdutetaan tolueeni. (Metyyli-2-kloori-4-fenoksi-2)-metyylipropionaatti otetaan talteen tislamalla (Θ = 91-93°C paineessa 0,5 mm Hg). Reaktion tuotos on 74 %.

Vertaileva esimerkki

Samoissa työskentelyolosuhteissa ilman tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinia on reaktion tuotos 12 %.

Esimerkki 16

Tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiinin valmistaminen.

a) 1 litran vetoiseen kolmikaulakolviin, joka on varustettu mekaanisella sekoittajalla, lämpömittarilla ja jäähdyttäjällä, pannaan 450 g etoksi-2-etanolia (5 mol). Lisätään 23 g natriumia (1 mol) 3 h kuluessa pitäen seoksen lämpötilaa 40°C:ssa.

b) Edellä olevaan seokseen lisätään 51,6 g tris-(kloori-2-etyyli)-amiinin hydrokloridia (noin 0,215 mol). Sen jälkeen kuumennetaan etoksi-2-etanolin seosta palautusjäähdyttään 12 h ja sen jälkeen tislataan liuotin alennetussa paineessa.

Ylimäärä etoksi-2-natriumetanolaattia neutraloidaan lisäämällä 12 cm³ HCl:n vesiliuosta (10 N). Natriumkloridi suodatetaan ja liuos tislataan. Tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiini tislautuu välillä 200°C-210°C paineessa 1 mm Hg. Tuotos on 68 %.

Esimerkki 17

Tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiinin valmistaminen.

a) 1 litran vetoiseen kolmikaulakolviin, joka on varustettu mekaanisella sekoittajalla, lämpömittarilla ja jäähdyttäjällä, pannaan 380 g metoksi-2-etanolia (5 mol). Lisätään 23 g natriumia (1 mol) 3 h aikana pitäen seoksen lämpötilaa 40°C:ssa.

b) Edellä olevaan seokseen lisätään 51,6 g tris-(kloori-2-etyyli)-amiinihydrokloridia (noin 0,215 mol). Metoksi-2-etanolin seosta kuumennetaan sitten palautusjäähdyttäen (125°C) 12 h ajan, sen jälkeen tislataan liuotin alennetussa paineessa. Ylimäärä metoksi-2-natriumetanolaattia neutraloidaan lisäämällä 11,6 cm³ HCl:n vesiliuosta (10 N). Natriumkloridi suodatetaan ja liuos tislataan.

Esimerkki 18

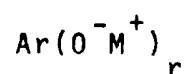
Tris-(trioksa-3,6,9-dekyyli)-amiinin valmistaminen.

1 litran vetoiseen kolmikaulakolviin, joka on varustettu mekaanisella sekoittajalla, jäähdyttäjällä ja lämpömittarilla, pannaan 600 g dietyyliglykolin monometyylieetteriä (dioksa-3,6-heptanoli-1), noin 5 mol, ja sen jälkeen 23 g natriumia (1 mol) pienin erin, jolloin muodostuu dioksa-3,6-natriumheptanolaattia.

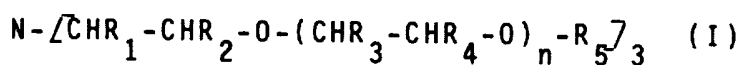
Kun natrium on täysin muuttunut, lisätään 51,8 g tris-(kloori-2-etyyli)-amiinihydrokloridia (noin 0,215 mol). Seosta kuumennetaan 130°C:ssa 8 h ajan sekoittaen ja sen jälkeen se jäähdytetään ja ylimäärä natriumalkoholaattia neutraloidaan kloorivetyhapon vesiliuoksella, joka on 10 %:sta. Dioksa-3,6-heptanoli-1 poistetaan tislaamalla 130°C:ssa paineessa 20 mm Hg. Saatu seos suodatetaan natriumkloridin poistamiseksi ja sen jälkeen aine tislataan. Näin saadaan 83 g tris-(trioksa-3,6,9-dekyyli)-amiinia, joka tislautuu 189°C:ssa ja paineessa 0,1 mm Hg.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä aryylieetterien valmistamiseksi antamalla halogenidin, jonka halogeeniatomi on liittynyt asykliseen, tyydyttyneeseen hiileen, kuten esimerkiksi alkyylihalogenidin, allyylihalogenidin, epihalohydriinin tai halopropionaatin reagoida jossakin orgaanisessa liuottimessa alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- tai ammoniumfenolaatin tai -naftolaatin kanssa, jonka kaava on



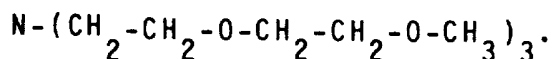
jossa Ar esittää mahdollisesti substituoitua fenyyli- tai naftyyli- radikaalia, M^+ esittää kationia, joka on ammonium-, alkalimetalli- tai maa-alkalimetallikationi ja r on kokonaisluku 1-3, tunnettu siitä, että reaktio suoritetaan -25 - 150⁰ C:ssa siten, että mukana on ainakin yhtä sekvestroivaa ainetta, jonka kaava on



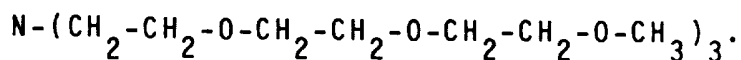
jossa R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 ovat joko identtiset tai erilaiset ja esittävät vetyatomia tai metyyli-¹radikaalia, n on kokonaisluku 0-6 ja R_5 esittää C_1 - C_4 -alkyyliä, jolloin sekvestroivan aineen ja fenolaatin tai naftolaatin moolisuhde on suunnilleen välillä $\frac{0,5}{100} - \frac{15}{100}$, halogenidin ja

fenolaatin tai naftolaatin moolisuhde on suunnilleen välillä 0,8 - 10.

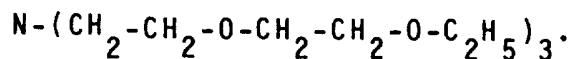
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kaavan (I) mukainen sekvestroiva aine on tris-(dioksa-3,6-heptyyli)-amiini, jonka kaava on:



3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kaavan (I) mukainen sekvestroiva aine on tris-(trioksa-3,6,9-dekyyli)-amiini, jonka kaava on:



4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kaavan (I) mukainen sekvestroiva aine on tris-(dioksa-3,6-oktyyli)-amiini, jonka kaava on:



5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että työskennellään käyttäen jotakin ei-polaarista liuotinta.

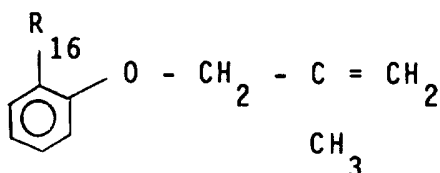
6. Patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että työskennellään käyttäen liuotinta, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat bentseeni, tolueeni, o-ksyleeni, m-

ksyleeni, p-ksyleeni, monoklooribentseeni, orto-diklooribentseeni, kloroformi, anisoli, difenyylietteri, asetonitriili, dikloorietaani, klooributaani, bentsyylikloridi, nitrometaani, dimetyyliformamidi ja dimetyyliasetamidi.

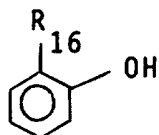
7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että työskennellään käyttäen liuotinta, joka on jokin alifaattinen halogenidi.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sekvestroivan aineen ja fenolaatin tai naftolaatin moolisuhde on välillä $\frac{1}{100} - \frac{10}{100}$.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä aryylietterien valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että aryylietterin kaava on



jossa R_{16} esittää radikaalia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat radikaalit OH, alkoksi, jossa on 1-4 hiiliatomia, F, Cl, Br, NO_2 , alkanoyyli, jossa on 1-4 hiiliatomia, alkyyl CONH- ja alkyyl, jossa on 1-4 hiiliatomia, ja että annetaan fenolin, jonka kaava on:



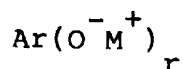
jossa R_{16} merkitsee samaa kuin edellä on määritelty, alkalisuolan reagoida alifaattisen halogenidin kanssa, joka on metalliyylikloridi.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä aryylieetterien valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että aryylieetterin kaavassa R_{16} on OH, ja kaavassa (I) n on 1, R_1 , R_2 , R_3 ja R_4 ovat vetyatomeja, ja R_5 on etyyli tai metyyli.

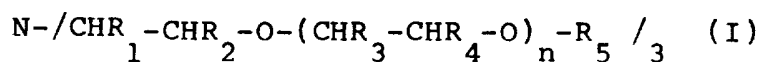
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä aryylieetterien valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että työskennellään liuottimella, joka on tolueeni, klooribentseeni, anisoli tai asetonitriili silloin, kun R_5 on etyyli, ja klooribentseeni tai anisoli silloin, kun R_5 on metyyli.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av aryleterar genom att i ett organiskt lösningsmedel omsätta en haloqenid, vars haloqenatom är bunden vid ett acykliskt, mättat kol, exempelvis en alkylhaloqenid, allylhaloqenid, ett epihalohydrin eller halopropionat, med ett alkalimetall-, jordalkalimetall- eller ammoniumfenolat eller -naftolat med formeln



där Ar betecknar en eventuellt substituerad fenyl- eller naf-tylradikal, M^+ betecknar en katjon, som är en ammonium-, alkalimetall- eller jordalkalimetallkatjon och r är ett heltal 1-3, **kännetecknat** av att omsättningen genomförs vid $-25 - 150^\circ \text{C}$ i närvaro av åtminstone ett sekvestrerande ämne med formeln

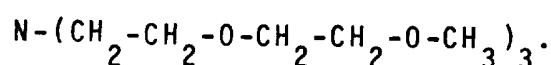


där R_1 , R_2 , R_3 och R_4 är lika eller olika och betecknar en väteatom eller metylradikal, n är ett heltal 0-6 och R_5 betecknar en $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -alkyl, varvid molförhållandet mellan det sekvestrerande ämnet och fenolatet eller naftolatet

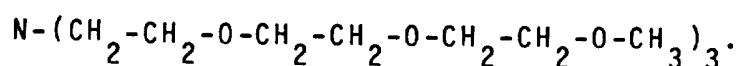
är mellan c:a $\frac{0,5}{100}$ och c:a $\frac{15}{100}$, och molförhållandet

mellan halogeniden och fenolatet eller naftolatet är mellan c:a 0,8 och c:a 10.

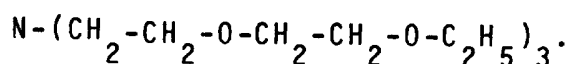
2. Förfarandet enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att det sekvestrerande ämnet med formeln (I) utgöres av tris(dioxa-3,6-heptyl)amin med formeln:



3. Förfarandet enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att det sekvestrerande ämnet med formeln (I) utgöres av tris(trioxa-3,6,9-decyl)amin med formeln:



4. Förfarandet enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att det sekvestrerande ämnet med formeln (I) utgöres av tris(dioxa-3,6-oktyl)amin med formeln:



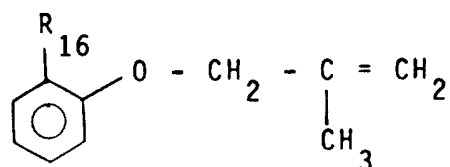
5. Förfarande enligt något av de föregående patentkrav, **kännetecknat** av att man arbetar i närvaro av ett opolärt lösningsmedel.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att man arbetar i närvaro av ett lösningsmedel, som valts ur den grupp, vilken omfattar bensen, toluen, o-xylen, m-xylen, p-xylen, monoklorbensen, ortodiklorbensen, kloroform, anisol, difenyleter, acetonitril, dikloreteran, klorbutan, bensylklorid, nitrometan, dimetylformamid och dimetylacetamid.

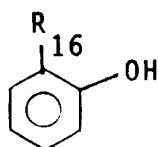
7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att man arbetar i närvaro av ett lösningsmedel, som utgöres av alifatisk halogenid.

8. Förfarandet enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att molförhållandet mellan det sekvestrerande ämnet och fenolatet eller naftolatet är mellan $\frac{1}{100}$ och $\frac{10}{100}$.

9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven för framställning av aryletrar, **kännetecknat** av att aryletern har formeln



där R_{16} betecknar en radikal, som valts ur den grupp, som omfattar radikalerna OH, alkoxi med 1-4 kolatomer, F, Cl, Br, NO_2 , alkanoyl med 1-4 kolatomer, alkyl-CONH och alkyl med 1-4 kolatomer genom att omsätta ett alkaliskt av en fenol med formeln:



där R_{16} har den ovan angivna betydelsen, med en alifatisk halogenid, som är metallylchlorid.

10. Förfarande enligt patentkravet 9 för framställning av aryletrar, **kännetecknat** av att i formeln för aryletern

R_{16} betecknar OH och i formeln (I) n är 1, R_1 , R_2 , R_3 och R_4 är väteatomer, och R_5 är etyl eller metyl.

11. Förfarande enligt patentkravet 10 för framställning av aryletrar, **kännetecknat** av att arbetet utförs med lösningsmedlet toluen, klorbensen, anisol eller acetonitril då R_5 är etyl, och klorbensen eller anisol då R_5 är metyl.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

--