

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

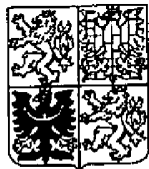
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2246-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16. 07. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.07.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/9709031**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 02. 99**
(Věstník č. 2/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 17/16
B 01 J 31/02

(71) Přihlašovatel:

**SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET
EXPLOSIFS, Paris, FR;**

(72) Původce:

Lecomte Loic, Toulouse, FR;

Metge Serge, Toulouse, FR;

Souyri Denis, Toulouse, FR;

(74) Zástupce:

**Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy alifatických nebo
cykloalifatických chloridů**

(57) Anotace:

Způsob spočívá v reakci odpovídajícího mono-
nebo polyakoholu s fosgenem nebo thi-
onylchloridem v přítomnosti přinejmenším
jednoho katalyzátoru vybraného z hexa-
substituovaných guanidinových halogenidů
a jejich hydrogenhalogenidů, případně narou-
bovaných prostřednictvím některé ze svých
skupin na nosičový materiál na bázi oxidu
křemičitého. Aby bylo dosaženo lepšího roz-
puštění katalyzátoru provádí se reakce v roz-
pouštědlovém médium, jehož teplota varu je
vyšší než reakční teplota a jež je inertní vzhle-
dem k použitým sloučeninám. Reakce probíhá
při teplotách od přibližně 20° do 150°C při
tlaku v rozmezí od 10 kPa do 2 MPa.

CZ 2246-98 A3

Způsob přípravy alifatických nebo cykloalifatických chloridů.

Oblast techniky

Vynález se týká postupu přípravy chloridů alifatických nebo cykloalifatických uhlovodíků reakcí odpovídajícího alkoholu s fosgenem nebo thionylchloridem v přítomnosti hexasubstituované guanidiniové soli jako katalyzátoru.

Dosavadní stav techniky

Chloridy alifatických nebo cykloalifatických uhlovodíků jsou z dosavadního stavu techniky známými sloučeninami, které jsou běžně používány pro nejrůznější účely, ať již jako produkty nebo jako meziprodukty pro nejrůznější organické syntézy, zejména se používají v oboru polymerů nebo k ochraně rostlin.

Alifatické chloridy je možno připravit z odpovídajících alkoholů reakcí těchto alkoholů s chlorovodíkovou kyselinou, ovšem tato reakce je reverzibilní a konverze neprobíhá úplně. Dokončení této reakce je zdlouhavé a velice obtížné. V mnoha případech je zapotřebí pracovat za použití tlaku většího než je tlak atmosférický. Při těchto reakcích dále vznikají isomerní sloučeniny a různé další vedlejší produkty, a rovněž se při těchto postupech vytváří vodná fáze, se kterou se obtížně manipuluje. Kromě toho je třeba poznamenat, že tento postup neumožňuje vhodné provedení konverze alkoholů obsahujících funkční skupiny, které jsou vysoce senzitivní na působení kyseliny chlorovodíkové, což zejména to platí o nenasycených

alkoholech.

V publikacích podle dosavadního stavu techniky je popisována řada různých postupů, při kterých reaguje alkohol s fosgenem v přítomnosti katalyzátoru.

Například je možno v tomto směru uvést zveřejněnou evropskou patentovou přihlášku EP 645 357, ve které je popisována reakce alkoholu s fosgenem, která probíhá v přítomnosti katalyzátorů, kterými jsou adiční sloučeniny N,N-disubstituovaných formamidů s fosgenem, ovšem tyto formamidové deriváty se rozkládají při vysokých teplotách a takto dávají příčinu ke vzniku četných vedlejších produktů.

Při provádění postupu podle zveřejněné evropské patentové přihlášky EP 514 683 se alkohol uvádí do reakce s fosgenem nebo s thionylchloridem v přítomnosti fosfinoxidů jako katalyzátorů. Tato reakce probíhá velice dlouho, přičemž se při ní tvoří znečišťující látky obsahující fosfor.

Podle dalších jiných postupů se nejdříve připravují chlormravenčany, přičemž v následující fázi se tyto látky rozkládají v přítomnosti katalyzátorů, jako jsou například kvarterní fosfoniové nebo amoniové soli. Tento postup je například popisován v patentu Spojených států amerických č. 4 734 535. Ovšem některé chlormravenčany, jako je například propargylchlormravenčan, se velice obtížně připravují. Kromě toho je třeba uvést, že jsou tyto chlormravenčany velice reaktivní ve vztahu k alkoholům, které se používají k jejich přípravě. Při těchto reakcích se tvoří velké množství vedlejších produktů, jako jsou například uhličitany.

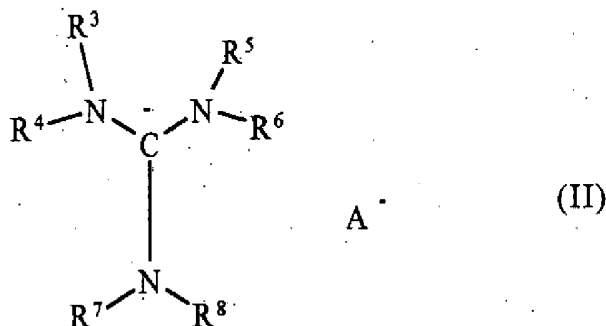
V následující fázi je proto potřebné tyto vedlejší produkty nějak oddělit. Některé z těchto uhličitánů jsou nebezpečné látky při reakčních teplotách používajících při výše uvedené výrobě. Kvarterní amoniové látky, používané jako katalyzátory ztrácejí svoji aktivitu během provádění této reakce a není tedy možno jich znovu použít.

Podstata vynálezu

Podstatou předmětného vynálezu je postup přípravy chloridů alifatických nebo cykloalifatických uhlovodíků z odpovídajících alkoholů, který nemá výše uvedené nedostatky.

Podstata tohoto postupu podle vynálezu, při kterém se připravují chloridy substituovaných nebo nesubstituovaných, nasycených nebo nenasycených, alifatických nebo cykloalifatických uhlovodíků, spočívá v tom, že se do reakce uvádí odpovídající mono- nebo polyalkohol s fosgenem nebo thionylchloridem v přítomnosti přinejmenším jednoho katalyzátoru vybraného ze skupiny zahrnující :

(1) hexasubstituované guanidiniové halogenidy a jejich hydrogenhalogenidy obecného vzorce II :

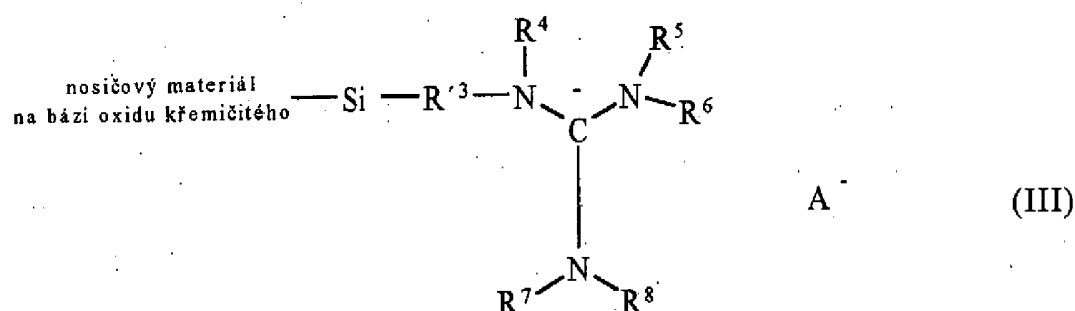


ve kterém :

R³ až R⁸ znamenají stejné nebo rozdílné zbytky, které představují substituované nebo nesubstituované, lineární nebo rozvětvené alkylové skupiny obsahující 1 až 12 atomů uhlíku a/nebo substituované nebo nesubstituované cykloalkylové skupiny obsahující 5 nebo 6 atomů uhlíku, a

A znamená atom chloru nebo bromu nebo skupinu HCl_2
nebo HBr_2 ,

(2) a hexasubstituované guanidiniové halogenidy a jejich hydrogenhalogenidy, naroubované prostřednictvím jednoho ze svých zbytků na nosičový materiál na bázi křemíku obecného vzorce III :



ve kterém :

R^4 až R^8 a anion A mají stejný význam jako bylo uvedeno shora, a

R³ znamená alkylenovou skupinu obsahující 2 až 10 atomů uhlíku.

Uvedenými alkoholy, použitými jako výchozí látky pro uvedenou reakci, jsou ve výhodném provedení mono- nebo polyalkoholy obecného vzorce I :



ve kterém :

R^1 a R^2 , které mají stejný nebo různý význam, představují atom vodíku, nasycenou nebo nenasycenou, substituovanou nebo nesubstituovanou, lineární nebo rozvětvenou alifatickou skupinu obsahující 1 až 30 atomů uhlíku, ve výhodném provedení 1 až 22 atomů uhlíku, nasycenou nebo nenasycenou, substituovanou nebo nesubstituovanou cykloalifatickou skupinu obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, ve výhodném provedení 3 až 8 atomů uhlíku, nasycenou nebo nenasycenou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkoxyskupinu obsahující 1 až 30 atomů uhlíku, nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu nebo aryloxyskupinu,

nebo R^1 a R^2 společně tvoří s uhlíkem, ke kterému jsou připojeny, nasycenou nebo nenasycenou, substituovanou nebo nesubstituovanou cykloalifatickou skupinu obsahující 3 až 12 atomů uhlíku.

Výše uvedené substituenty R^1 a R^2 mohou být vybrány ze souboru zahrnujícího atomy halogenů, zejména jsou vhodné atomy fluoru, chloru a bromu, hydroxylové skupiny, nasycené nebo nenasycené, substituované nebo nesubstituované alifatické skupiny, halogenalifatické skupiny, zejména trifluormethylová skupina, nasycené nebo nenasycené, substituované nebo nesubstituované cykloalifatické skupiny, substituované nebo nesubstituované arylové skupiny, nasycené nebo nenasycené, substituované nebo nesubstituované aralifatické skupiny, alkoxyskupiny, polyalkoxyskupiny,

alkoxyarylové skupiny, aryloxyskupiny, nitroskupiny a kyanoskupiny. Tyto substituenty, jestliže se jedná o skupiny obsahující uhlovodíkovou část, mohou být samy o sobě rovněž substituovány těmito uvedenými různými substituenty.

Nenasycené vazby alifatických řetězců obsažené ve zbytcích R^1 a R^2 mohou představovat dvojné a/nebo trojné vazby.

Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu patří mezi tyto alkoholy takové alkoholy, ve kterých R^1 a R^2 jsou stejné nebo rozdílné, přičemž představují atom vodíku nebo následující substituované nebo nesubstituované skupiny:

- alkylové skupiny obsahující 1 až 22 atomů uhlíku, zejména 1 až 8 atomů uhlíku;
- alkenylové skupiny obsahující 2 až 22 atomů uhlíku, zejména 2 až 8 atomů uhlíku, jako je například vinylová skupina nebo allylová skupina,
- alkinylové skupiny obsahující 2 až 22 atomů uhlíku, zejména 2 až 8 atomů uhlíku, zejména ethinylová skupina,
- alkoxyskupiny obsahující 1 až 22 atomů uhlíku, zejména 1 až 4 atomy uhlíku, jako je například ethyloxyskupina nebo propoxyskupina,
- arylové skupiny, jako je například fenylová skupina nebo naftylová skupina,
- aryloxyskupiny, zejména fenoxyskupina,
- hydroxyalkylová skupina nebo polyhydroxyalkylová skupina obsahující 1 až 22 atomů uhlíku,
- hydroxyalkenylová skupina nebo hydroxyalkinylová skupina obsahující 2 až 22 atomů uhlíku,
- polyhydroxyalkenylová skupina nebo polyhydroxyalkinylová skupina obsahující 2 až 22 atomů

uhlíku,

- cykloalkylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, zejména 3 až 8 atomů uhlíku, nebo alkoholy, ve kterých R^1 a R^2 společně tvoří s atomem uhlíku, ke kterému jsou připojeny, cykloalkylovou skupinu nebo cykloalkenylovou skupinu obsahující 3 až 8 atomů uhlíku.

Substituenty těchto skupin jsou ve výhodném provedení podle vynálezu vybrány ze souboru zahrnujícího atomy halogenů, zejména jsou vhodné atomy fluoru, chloru a bromu, dále alkylové skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylové skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, zejména skupina CF_3 , cykloalkylové skupiny obsahující 3 až 8 atomů uhlíku, alkoxy skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, aralkylové skupiny obsahující 7 až 12 atomů uhlíku, arylové skupiny, zejména je vhodná fenylová skupina, dále alkoxyfenylové skupiny obsahující 1 až 22 atomů uhlíku, zejména je to 4-methoxyfenylová skupina, nebo aryloxyskupiny, zejména je to fenyloxyskupina.

Jako příklad výše uvedených alkoholů je možno uvést 1-butanol, 1-hexanol, 1-oktanol, 1-dodekanol, 1-hexadekanol, dokosanol, 1,4-butandiol, 2-butan-1,4-diol, 1,6-hexandiol, 1,8-oktandiol, 8-chlor-1-oktanol, cyklohexylmethanol, 2-ethyl-1-hexanol, but-3-en-1-ol, propargylalkohol, 2-(4-methoxyfenyl)-1-ethanol nebo cyklohexanol.

Uvedený postup podle předmětného vynálezu je zejména vhodný pro přípravu chloridu acetylenických alkoholů a zejména pro přípravu propargylchloridu.

Thionylchlorid nebo ve výhodném provedení fosgen se

uvádí při provádění postupu podle vynálezu do reakce s alkoholem, přičemž tento podíl těchto látek odpovídá přibližně 1 molu až přibližně 10 molům, ve výhodném provedení přibližně 1 mol až přibližně 2 moly, na mol hydroxylové skupiny, která má být konvertována.

Reakce podle předmětného vynálezu se obecně provádí při teplotě pohybující se v rozmezí od přibližně 20 °C do přibližně 150 °C, ve výhodném provedení v rozmezí od přibližně 50 °C do přibližně 130 °C, a dále při atmosférickém tlaku. V případě potřeby je ovšem rovněž možné provádět tuto reakci za nižšího nebo ^{vyššího} ~~nížejšího~~ tlaku, zejména při tlaku v rozmezí od přibližně 10 kPa (0,1 baru) do přibližně 2 MPa (20 barů).

Při provádění tohoto postupu je možno použít rozpouštědlo, které je inertní vzhledem k prováděné reakci, přičemž toto rozpouštědlo má vyšší teplotu varu než je použitá reakční teplota, a toto rozpouštědlo se používá zejména z toho důvodu, aby bylo dosaženo lepšího rozpuštění katalyzátoru a aby bylo dosaženo lepší převedení katalyzátoru do suspenze a tím lepšího kontaktu s reakčními složkami.

Jako příklad těchto rozpouštědel je možno uvést chlorované nebo ne-chlorované aromatické uhlovodíky, jako je například toluen, monochlorbenzen, xyleny nebo dichlorbenzeny, a rovněž tak alifatické uhlovodíky.

Uvedenými katalyzátory, které se používají k provádění postupu podle předmětného vynálezu, jsou hexasubstituované guanidiniové soli obecných vzorců II a III. V těchto sloučeninách obecného vzorce II a II znamená A ve výhodném

provedení podle vynálezu chlor nebo skupinu HCl_2 .

Substituenty výše uvedených zbytků R^3 až R^8 jsou vybrány ze souboru zahrnujícího skupiny, které jsou za použitých reakčních podmínek inertní vzhledem k probíhající reakci, jako jsou například atomy halogenů nebo alkylové skupiny, alkoxy skupiny, aryloxy skupiny a nitro skupiny.

Uvedenými skupinami R^3 až R^8 , které mohou být stejné nebo rozdílné, jsou podle výhodného provedení alkylové skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku. Skupinou R^3 je ve výhodném provedení podle vynálezu skupina $-(\text{CH}_2)_3-$.

Nosičovým materiálem na bázi oxidu křemičitého jsou obecně tělíska oxidu křemičitého, která obsahují silanolovou funkční skupinu na svém povrchu.

Tyto roubované nebo ne-roubované guanidiniové soli jsou běžně komerčně dostupné látky nebo je možno tyto látky připravit běžně známým způsobem, například metodou, která je uvedena v evropském patentu EP 545 774.

Jako příklad uvedených katalyzátorů obecného vzorce II je možno uvést hexamethylguanidiniumchlorid nebo bromid, dále hexaethylguanidiniumchlorid nebo bromid, hexabutylguanidiniumchlorid nebo bromid a jejich hydrochloridy nebo hydrobromidy.

Ve výhodném provedení podle předmětného vynálezu se jako katalyzátor používá hexabutylguanidiniumchlorid nebo jeho hydrochlorid.

Ze skupiny katalyzátorů obecného vzorce III.

naroubovaným na nosičový materiál na bázi oxidu křemičitého se podle předmětného vynálezu dává přednost látkám obecného vzorce III, ve kterých skupiny R^4 až R^8 představují butylové skupiny a R^3 je skupina $-(CH_2)_3-$.

Obecně je možno uvést, že se množství použitého katalyzátoru pohybuje v rozmezí od přibližně 0,001 molu do přibližně 0,20 molu guanidiniové skupiny na mol hydroxylové skupiny, která je určena k převedení, a ve výhodném provedení je toto množství v rozmezí od přibližně 0,005 molu do přibližně 0,05 molu.

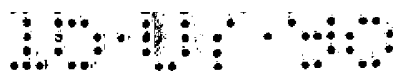
Tyto katalyzátory jsou velice stabilní za reakčních podmínek. Tyto katalyzátory neztrácí svoji aktivitu a mohou být snadno opětně použity pro jiné operace.

Postup podle předmětného vynálezu je možno provést kontinuálním způsobem nebo vsázkovým způsobem.

V případě, že je tento postup proveden vsázkovým způsobem, potom je výhodné přidávat postupně fosgen do reakční směsi, která obsahuje alkohol a katalyzátor a případně rozpouštědlo.

V případě postupu přípravy určitých chloridů, zejména při přípravě acetylenických chloridu, je výhodné provádět tuto reakci kontinuálně.

V případě, kdy se tato reakci provádí za použití propargylalkoholu jako výchozí látky, přičemž tato látka je kapalná, a fosgenu, přičemž tato látka je výhodně ve formě plynné, potom se tyto látky zavádí do reakční směsi obsahující katalyzátor a případně rozpouštědlo, která byla



zahřáta na zvolenou reakční teplotu, ve výhodném provedení na teplotu pohybující se v rozmezí od přibližně 90 °C do přibližně 130 °C. Při tomto postupu se rychle tvoří propargylchlorid. Tato látka se potom s ostatními plyny, uvolňujícími se při reakci, odděluje od reakční směsi současně s jejich tvorbou, například tak, že se vedou do destilační kolony. Propargylchlorid se potom shromažďuje jako produkt. Analýzou destilátu, která se provádí chromatografickou metodou, je možno zjistit, že tento destilát neobsahuje takřka vůbec žádný propargyluhličitan nebo chlormravenčan.

Postupem podle předmětného vynálezu je možno rychle připravit alifatické nebo cykloalifatické chloridy s dobrým výtěžkem a s malým množstvím vedlejších produktů a zejména s malým podílem nebo žádným podílem chlormravenčanů a uhličitanů. V případě přípravy propargylchloridu je nepřítomnost dipropargyluhličitanu zejména výhodná, neboť tato látka vzhledem ke svojí nestabilitě a toxicitě představuje naprosto nežádoucí vedlejší produkt.

Příklady provedení vynálezu

Postup přípravy chloridu alifatických a cykloalifatických uhlovodíků podle předmětného vynálezu bude v dalším blíže objasněn s pomocí konkrétních příkladů provedení, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu.

P ř í k l a d 1

Podle tohoto příkladu bylo použito 300 gramů xylenu (ve formě směsi isomerů), dále 25 gramů (což představuje přibližně 0,058 molu) hexabutylguanidiniumchloridu a 17 gramů (přibližně 0,17 molu) fosgenu, které byly zavedeny do jednolitrové nádoby s kulatým dnem jako základní podíl, přičemž tato nádoba byla vybavena Vigreuxovou kolonou opatřenou chladícím systémem o teplotě 0 °C.

Tato směs byla potom zahřáta na teplotu 100 °C. Potom byly současně zaváděny do této reakční směsi propargylalkohol, který byl přiváděn v kapalně formě za použití peristaltického čerpadla, a fosgen, který byl zaváděn v plynné formě za použití ponorné trubice.

Tyto látky byly zaváděny do reakční směsi po dobu 2 hodin, přičemž podíly jednotlivých látek byly 163 gramů (což je přibližně 2,9 molu) alkoholu na 398 gramu (což je přibližně 4,02 molu) fosgenu. Tato reakční směs byla potom udržována na teplotě 100 °C.

Po zahájení tohoto postupu, při kterém byly alkohol a fosgen přiváděny současně do reakční směsi, byl na horním konci destilační kolony pozorován rychlý vzrůst reakční teploty. Tato teplota se potom stabilizovala na přibližně 60 až 65 °C.

Množství takto získaného destilátu bylo 237,5 gramu. Jeho složení, což bylo stanoveno plynovou chromatografickou analýzou (GC), bylo následující :

- propargylchlorid : 57,6 %,
- xyleny : 36,6 %,



- propargylalkohol : 2,6 %.

V tomto případě nebyla zaznamenána přítomnost ani dipropargyluhličitanu ani propargylchlormravenčanu.

Propargylchlorid byl oddělen destilací při atmosférickém tlaku a při teplotě 60 °C. Výtěžek tohoto produktu byl 60 %.

P o r o v n á v a c í p ř í k l a d 1

Postup podle tohoto příkladu byl stejný jako v příkladu 1 ovšem s tím rozdílem, že místo hexabutylguanidiniumchloridu bylo použito 0,058 molu dimethylformamidu, který byl použit jako základní podíl reakční směsi.

Reakční interval, při kterém byly alkohol a fosgen zaváděny současně do reakční nádoby, trval dvě hodiny, přičemž během tohoto intervalu bylo přivedeno 400 gramů fosgenu a 194 gramů propargylalkoholu.

Při tomto postupu bylo získáno 250 gramů destilátu, přičemž jeho složení, které bylo stanoveno plynovou chromatografickou analýzou (GC), bylo následující :

- propargylchlorid : 62 %,
- propargylalkohol : 2,5 %,
- xyleny : 54 %,
- propargylchlormravenčan : 11 %.

Postup podle tohoto příkladu ukazuje, že při použití jiného katalyzátoru, než je katalyzátor podle předmětného vynálezu, se dosáhne získání mnohem menšího podílu

propargylchloridu a současně vznikne významně velké množství propargylchlormravenčanu jako vedlejšího produktu.

P ř í k l a d 2

Podle tohoto příkladu bylo použito 30 kilogramů xylenů a 2,5 kilogramu hexabutylguanidiniumchloridu, které byly zavedeny do stolitrového reaktoru jako základní podíl, přičemž tato nádoba byla vybavena destilační kolonou opatřenou chladicím systémem, načež bylo potom přivedeno 100 gramů fosgenu.

Tato směs byla potom zahřáta na teplotu 100 °C. Potom byly současně zaváděny do této reakční směsi propargylalkohol a fosgen. Tento alkohol byl zaváděn do reakční směsi pomocí dávkovacího čerpadla v průtočném množství pohybujícím se v rozmezí od 1,5 do 3 kilogramů/hodinu a fosgen byl zaváděn v plynné formě za použití ponorné trubice v průtočném množství pohybujícím se v rozmezí od 3 do 7 kilogramů/hodinu, takže množství fosgenu bylo vždy v přebytku v této reakční směsi. Teplota této reakční směsi byla udržována v rozmezí od 98 °C do 108 °C.

Během 15 minut bylo do reakční směsi takto přivedeno 74,4 kilogramů fosgenu a 29,2 kilogramu propargylalkoholu.

Při tomto postupu bylo získáno 31,9 kilogramu destilátu, přičemž tento destilát sestával v podstatě z propargylchloridu, který obsahoval 4 % zbytkového fosgenu a 3 % dalších zněčišťujících složek (stanoveno GC analýzou). Výtěžek tohoto surového produktu byl 80 %.



P ř í k l a d 3

Při tomto postupu bylo použito 60 gramů xylenu a 5 gramů hydrochloridu hexabutylguanidiniumchloridu (1 molové procento vzhledem k podílu butanolu), které byly zavedeny do 250 mililitrové tříhrdlové nádoby s kulatým dnem jako základní podíl, přičemž tato nádoba byla vybavena destilační kolonou opatřenou chladícím systémem.

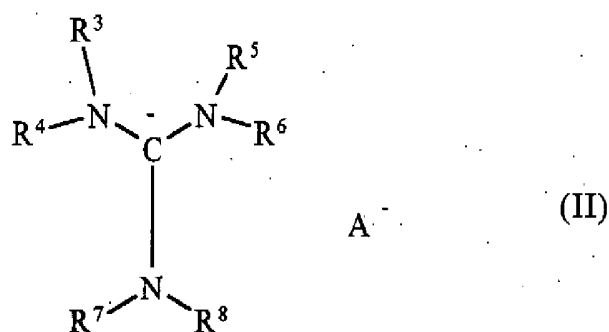
Tato reakční směs byla potom zahřáta na teplotu v rozmezí od 120 do 130 °C. Potom bylo přidáno přibližně 5 gramů fosgenu. V dalším postupu byly potom současně přiváděny n-butanol a fosgen, přičemž podíl fosgenu byl v této směsi vždy v přebytku. Tímto způsobem bylo během intervalu 8 hodin přivedeno do reakční směsi 80 gramů n-butanolu a 155 gramů fosgenu (40 %-ní přebytek), přičemž teplota reakční směsi byla udržována v rozmezí od 120 do 130 °C.

Množství takto získaného destilátu, při současném přivádění těchto dvou uvedených reakčních látek, bylo 46 gramů. V takto získané směsi byl podíl n-butylchloridu 98 % (stanoveno GC analýzou).

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy chloridů substituovaných nebo nesubstituovaných, nasycených nebo nenasycených, alifatických nebo cykloalifatických uhlovodíků reakcí odpovídajícího mono- nebo polyalkoholu s fosgenem nebo thionylchloridem, vyznačující se tím, že se tato reakce provádí v přítomnosti přinejmenším jednoho katalyzátoru vybraného ze skupiny zahrnující :

- (1) hexasubstituované guanidiniové halogenidy a jejich hydrogenhalogenidy obecného vzorce II :



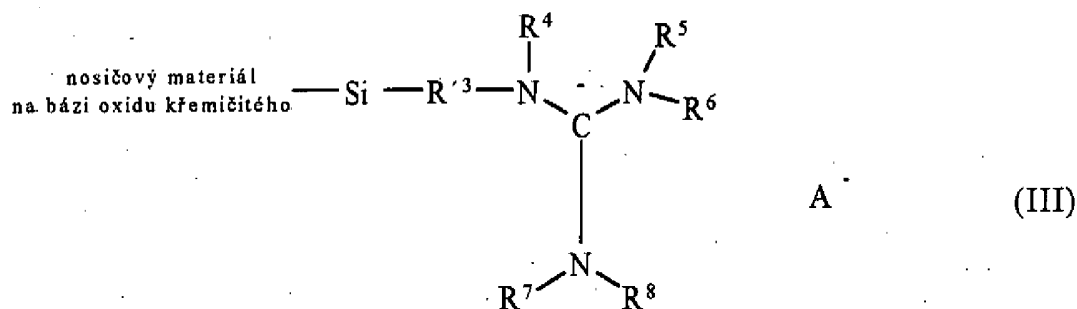
ve kterém :

R^3 až R^8 znamenají stejné nebo rozdílné zbytky, které představují substituované nebo nesubstituované, lineární nebo rozvětvené alkylové skupiny obsahující 1 až 12 atomů uhlíku a/nebo substituované nebo nesubstituované cykloalifatické skupiny obsahující 5 nebo 6 atomů uhlíku, a

A znamená atom chloru nebo bromu nebo skupinu HCl_2 nebo HBr_2 ,

- (2) a hexasubstituované guanidiniové halogenidy a jejich hydrogenhalogenidy, naroubované prostřednictvím

jednoho ze svých zbytků na nosičový materiál na bázi křemíku obecného vzorce III :



ve kterém :

R^4 až R^8 a anion A mají stejný význam jako bylo uvedeno shora, a

R^3 znamená alkylenovou skupinu obsahující 2 až 10 atomů uhlíku.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že alkohol představuje látku obecného vzorce I :



ve kterém :

R^1 a R^2 , které mají stejný nebo různý význam, představují atom vodíku, nasycenou nebo nenasycenou, substituovanou nebo nesubstituovanou, lineární nebo rozvětvenou alifatickou skupinu obsahující 1 až 30 atomů uhlíku, nasycenou nebo nenasycenou, substituovanou nebo nesubstituovanou cykloalifatickou skupinu obsahující 3 až

12 atomů uhlíku, nasycenou nebo nenasycenou, substituovanou nebo nesubstituovanou alkoxy skupinu obsahující 1 až 30 atomů uhlíku, nebo substituovanou nebo nesubstituovanou arylovou skupinu nebo aryloxyskupinu,

nebo R^1 a R^2 společně tvoří s uhlíkem, ke kterému jsou připojeny, nasycenou nebo nenasycenou, substituovanou nebo nesubstituovanou cykloalifatickou skupinu obsahující 3 až 12 atomů uhlíku.

3. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že R^1 a R^2 jsou zbytky vybrané ze souboru zahrnujícího atomy halogenů, hydroxylové skupiny, nasycené nebo nenasycené, substituované nebo nesubstituované alifatické skupiny, halogenalifatické skupiny, nasycené nebo nenasycené, substituované nebo nesubstituované cykloalifatické skupiny, substituované nebo nesubstituované arylové skupiny, nasycené nebo nenasycené, substituované nebo nesubstituované aralifatické skupiny, alkoxy skupiny, polyalkoxy skupiny, alkoxyarylové skupiny, aryloxyskupiny, nitroskupiny a kyanoskupiny.

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že A představuje atom chloru nebo skupinu HCl_2 .

5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zbytky R^3 až R^8 , které mohou být stejné nebo rozdílné, představují alkylové skupiny obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a zbytek R'^3 představuje skupinu $-(CH_2)_3-$.

6. Způsob podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že použité množství katalyzátoru se pohybuje v rozmezí od přibližně 0,001 molu do přibližně 0,20 molu guanidiniové skupiny na mol hydroxylové skupiny, která

10001000

má být konvertována.

7. Způsob podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že použité množství fosgenu se pohybuje v rozmezí od přibližně 1 molu do přibližně 10 molů guanidiniové skupiny na mol hydroxylové skupiny, která má být konvertována.

8. Způsob podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že použitá teplota se pohybuje v rozmezí od přibližně 20 °C do přibližně 150 °C.

9. Způsob podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že se reakce provádí v rozpouštědlovém médiu, které je inertní vzhledem k použitým sloučeninám, přičemž teplota varu tohoto rozpouštědlového média je vyšší než je reakční teplota.

10. Způsob podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že se tento postup provádí kontinuálním způsobem.

11. Způsob podle některého z nároků 2 nebo 10, vyznačující se tím, že použitým alkoholem je propargylalkohol.

12. Způsob podle nároku 11, vyznačující se tím, že reakční teplota se pohybuje v rozmezí od přibližně 90 °C do přibližně 130 °C.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všetečka