

SZABADALMI LEÍRÁS

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(11)

198671

B
Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

C 07 C 68/02



A bejelentés napja: (22) 1982. XI. 9. (21) 3600/82

A bejelentés elsőbbsége: (33) US

(32) 1981. XI. 10. 1982. III. 22.

(31) (320 006), (360 471)

A közzététel napja: (41)(42) 1984. VII. 28.

Megjelent: (45) 1989. 12. 20.

Feltaláló(k): (72)

Olotson Roy Arne, Martz Jonathan Thomas, Pittsburgh,
Pennsylvania, US

Szabadalmas: (73)

Société Nationale des Poudres et Explosifs, Párizs, FR

(54)

Eljárás klór-metil-klór-formiát előállítására

(57)KIVONAT

A találmány tárgya eljárás klór-metil-klór-formiát formaldehid foszgénezésével történő előállítására.

A találmány szerinti eljárás lényege, hogy előzetesen szárított gázalakú, monomer formaldehidet vezetnek be egy reaktorba, amely foszgént és egy katalizátort tartalmaz, az alábbiak közül:

– benzil-csoporttal és/vagy 1–7 szénatomos alkil-csoporttal négyszeresen szubsztituált ammóniumhalogenid, előnyösen benzil-tri-n-butil-ammóniumklorid,

– 1–7 szénatomos alkil-csoporttal négyszeresen helyettesített karbamidok vagy ezeknek a foszgénnel képezett reakcióterméke, előnyösen a tetra-n-butil-karbamid és a foszgén adott esetben in situ képezett reakcióterméke,

– egy alkálifém-halogenid és egy koronaéter, mint az 1,4,7,10,13,16 hexaoxaciklododekán vagy egy kriptát, mint a diaza-1,1-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciklo-(8,8,8)hexakozán komplex vegyülete, előnyösen a káliumklorid és a diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciklo-(8,8,8)hexakozán komplex vegyülete és a reakciót (-10) és (+60) °C közötti hőmérsékleten, víz és hidrogénklorid teljes kizárásával, kívánt esetben inert oldószerben hajtjuk végre.

A találmány tárgya klór-metil-klór-formiát előállítására vonatkozik, mely anyag számos szerves szintézishez fontos, ugyanakkor ipari méretű gyártása nem könnyű feladat.

Az α -klórozott klór-formiátok szintézise igen nehéz eljárás, ha arra törekszünk, hogy a szintézis során ne addicionálódjék további klóratom.

Müller az 1890-es évjáratú Liebig's Annalen 257. kötet 50-től kezdődő oldalain javasolt egy eljárást, mely mind a mai napig az egyetlen ismert és alkalmazott módszer. Ez abból áll, hogy az α -helyen nem helyettesített megfelelő klórformiátot fotolitikusan klórozzák. Sajnos a céltermék mellett a szükségesnél nagyobb mértékben sokféle klórozott melléktermék is keletkezik. Müller nem kevesebb, mint öt ilyen származékot talált az általa tanulmányozott etil-klór-formiát esetében.

Márpedig e melléktermékek jelenléte rendkívül zavaró a klórformiátok fő alkalmazási területén, azaz karbonátokká alakításukban, melyek többi között a finomgyógyszer-szintézisben hasznosíthatók például penicillin-sav-acilalok előállítására.

A reakciótermék desztillálása tehát elkerülhetetlen, ám kényes művelet a sokféle melléktermék jelenléte miatt.

Létezik egy másik régi publikáció is, az 1901-ben kelt 121.223 lajtrómszámú német szabadalom, mely 1,2,2,2-tetraklór-etil-klórformiát és α -klór-benzil-klórformiát szintézisét írja le triklór-acetaldehid, illetőleg benzaldehid foszgenézése útján egy, a piridinsorhoz nem tartozó tercier amin sztöchiometrikus mennyiségének jelenlétében.

Amennyiben ugyanolyan körülmények között más, az említetteknel kevésbé különleges aldehidekkel, például acetaldehiddel végeznek foszgenézést, megfigyelhető számos komplex és melléktermék képződése az α -klóretil-klórformiát mellett, mely utóbbi csupán közepes kihozattal keletkezik, és ezzel az eljárást iparilag érdektenné teszi.

Egyébként, ha a foszgenézést tercier alifás aminnal, például trietilamminnal végzik, lényegében ezen amin szétbomlása állapítható meg igen kevés klórformiát származék keletkezésétől kísérve.

Igény mutatkozik tehát olyan α -klórozott klórformiátok gyártási eljárására, mellyel lehetőleg tiszta terméket jó hozammal lehet előállítani, és amely lehetővé teszi ezen egyszerű vegyületek alkalmazásának megérdemelt kifejlesztését, nevezetesen intermediereként való felhasználását.

A közelmúltban javasoltak egy utólagos helyettesítéssel létrejövő melléktermékektől mentes α -klórozott klórformiát gyártási eljárást, amely kevésbé drága nyersanyagokból indul ki, és kiváló hozamot produkál. Az 51.154 sz. országos szabadalom leírása szerinti eljárás egy RCHO általános képletű aldehid foszgenezéséből áll, katalizátor jelenlétében, oly módon, hogy a $\text{RCHCl} - \text{OCO} - \text{Cl}$ képletű α -klórozott klór-formiáthoz jutnak. Az eljárás mindazonáltal nem alkalmazható a formaldehidre, és nem teszi lehetővé klór-metil-klór-formiát ($\text{CH}_2\text{Cl} - \text{OCO} - \text{Cl}$) előállítását.

Ismeretes egyébként, hogy szóbanforgó klórmetil-klórformiáthoz metil-klórformiát vagy metil-formiát klórozása útján lehet jutni. MATZNER és munkatársai a Chemical Review 64. kötete 646. oldalán (1964) több hivatkozást idéznek erről az ismert eljárásról, de minden esetben kényes szintézisről van szó, amely a

kívánt terméktől nehezen elválasztható melléktermékekhez vezet.

A jelen találmány klórmetil-klórformiátnak formaldehid foszgenezésével történő szintetikus előállítási eljárására vonatkozik azzal jellemezve, hogy foszgént és katalizátort tartalmazó reaktorba előzetesen megszártított gázalakú monomer formaldehidet vezetünk mely katalizátort a következő csoportból választjuk ki:

– benzil-csoporttal és/vagy 1–7 szénatomos alkil-csoporttal négyszeresen szubsztituált ammóniumhalogenidek, előnyösen benzil-tri-n-butil-ammóniumklorid,

– 1–7 szénatomos alkil-csoporttal négyszeresen helyettesített karbamidok vagy ezeknek a foszgénnel képezett reakcióterméke, előnyösen a tetra-n-butil-karbamid és a foszgen adott esetben in situ képezett reakcióterméke,

– egy alkálifém-halogenid és egy koronaéter, mint az 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciklododekán vagy egy kriptát, mint a diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciklo(8,8,8)-hexakozán komplex vegyülete, előnyösen a káliumklorid és a diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciklo(8,8,8)-hexakozán komplex vegyülete,

mimellett a reakciót sósav és víz teljes távollétében folytatjuk le -10 és $+60$ °C közötti hőmérsékleten.

A találmány egyik különleges megvalósítási módja szerint a formaldehidnek katalizátor jelenlétében foszgénnel történő reagáltatását toluol, metilén-klorid kloroform, illetve tetraklór-metán oldószerben valósítjuk meg.

A találmány előnyös megvalósítási módja szerint a katalizátort a benzil-tributil-ammónium-klorid, a kationjával komplexképzésre képes valamely korona-

éterhez vagy kriptához kapcsolódó kálium-klorid, továbbá a foszgenezett tetra-butil-karbamid alkotta csoportból választjuk.

A találmány szerinti eljárás abból áll, hogy -10 és $+60$ °C közötti hőmérsékleten levő reaktorban monomer állapotú, száraz, gáznemű formaldehidet foszgénnel reagáltatunk katalizátor jelenlétében, víz és hidrogén-klorid teljes kizárásával.

A találmány szerinti eljárás abból áll, hogy -10 és $+60$ °C közötti hőmérsékleten levő reaktorban monomer állapotú, száraz, gáznemű formaldehidet foszgénnel reagáltatunk katalizátor jelenlétében, víz és hidrogén-klorid teljes kizárásával.

A találmány szerinti eljárás abból áll, hogy -10 és $+60$ °C közötti hőmérsékleten levő reaktorban monomer állapotú, száraz, gáznemű formaldehidet foszgénnel reagáltatunk katalizátor jelenlétében, víz és hidrogén-klorid teljes kizárásával.

A monomer formaldehidet ismert módon tiszta

állapotban előállíthatjuk például paraformaldehid esetében termikus depolimerizációval, vagy trioxán esetében katalizátor segítségével. A depolimerizáció mind a polimer formaldehid szárítása közben, mind a szárítás után megtörténhet.

A száraz, monomer állapotú formaldehidet ezután a katalizátort és a foszgent tartalmazó tökéletesen száraz reaktorba vezetjük.

A jelen leírásban a katalizátor fogalmát korlátozott értelemben kell kezelni. A katalizátorként szereplő vegyület nélkülözhetetlen a reakció helyes lefolyásához, a reakcióban közvetlenül nem vesz részt, és a formaldehidéhez képest viszonylag csekély mennyiségben kerül alkalmazásra: ebben az értelemben igen csak katalizátorként tekintendő, viszont a katalizátorokra elfogadott nézettel szemben nem mindig használható fel ismételten egy másik reakcióhoz, ha egyszer a foszgen betáplálását leállítottuk, és nincs elméleti magyarázatunk a jelenségre.

A találmány keretében megfelelőnek bizonyult bizonyos számú katalizátorra közös definíciót sikerült találnunk. E katalizátorok szerves, vagy szervesetlen anyagok, melyek formaldehidet, foszgent és esetleg oldószert tartalmazó közegben képesek egy ionpár keletkezését kiváltani, mely ionpár egyik tagja egy halogenid-anion, a másik pedig az említett halogenid-aniontól kellően elkülönült kation, amiáltal az előbbi nukleofil hatásúvá válik s képes a formaldehid aldehidcsoportját megtámadni. A találmány szerint e meghatározást kielégítő katalizátorokként a következő anyagokat, vagy foszgennel képzett reakcióterméket nevezhetjük meg:

– benzil-csoporttal és/vagy 1–7 szénatomos alkil-csoporttal négyszeresen szubsztituált ammónium-halogenidek, előnyösen benzil-tri-n-butil-ammóniumklorid,

– 1–7 szénatomos alkil-csoporttal négyszeresen helyettesített karbamidok vagy ezeknek a foszgennel képezett reakcióterméke, előnyösen a tetra-n-butil-karbamid és a foszgen adott esetben in situ képezett reakcióterméke,

– egy alkálifém-halogenid és egy koronaéter, mint az 1,4,7,10,13,16-hexaoxadoklododekán vagy egy kriptát, mint a diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciklo-(8,8,8)-hexakozán komplex vegyülete, előnyösen a káliumklorid és a diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciklo-(8,8,8)hexakozán komplex vegyülete.

Mind fentebb kifejtettük, bizonyos katalizátorok vagy közvetlenül, vagy foszgennel történő reagálás után halogenid-anion képződést váltanak ki.

Ez esetben a katalizátor általános hatásmechanizmusát minden valószínűség szerint az 1. reakcióvázlatl írhatjuk le, ahol M^+ szerves, vagy szervesetlen eredetű komplex vagy nem-komplex kationt jelent, amely a katalizátorban vagy már kezdettől fogva jelen van, vagy a katalizátor és a foszgen egymáshatásának első pillanataiban képződik.

Ily módon M^+ vagy egy komplex fémkation, vagy egészében szerves ónium-típusú kation, mint amilyen például az (I) képletben szerepel, vagy pedig katalitikus hatásért felelős anyag és a foszgen többé-kevésbé előrehaladott reakciójából ered, amelyet például a 2. reakcióvázlat ábrázol, amelyet M^+ egy terjedelmes klórimmónium kation.

Megfigyeltük, hogy a legjelentősebb eredményeket

a következő katalizátorokkal kapjuk: négyszeresen helyettesített karbamidok, mint a tetrabutil-karbamid és tetrametil-karbamid, kvaterner ammónium-halogenid, mint pl. a tributil-benzil-ammónium-klorid, továbbá a kationjalk révén valamely komplexképzővel komplexet alkotó alkálifémhalogenidek, nevezetesen gyűrűs éterhez kapcsolódó káliumklorid, mint amilyen éter például a 18-korona-6 éter (kémiai néven 1,4,7,10,13,16-hexaoxadoklododekán) vagy pedig egy kriptát, mint a (2,2,2)-kriptát, vagy kémiai néven diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciklo[8,8,8]-hexakozán.

Természetesen ebben az utóbbi esetben előnyösen egy olyan komplexképzőt társítunk a fém-klorid kationjával, amely növelt stabilitást állandóval bíró komplexre vezet. Ez igen könnyen elérhető, tekintve az e tárgyban végzett számos kutatást, köztül például Kappenstein-ét a Bulletin de la Société Chimique de France 1974. évfolyamata 1-2. számának 89-109. oldalán, és J.M. LEHN-ét a Structure and Bonding 16. kötete 2-64. oldalán a Springer Verlag (1974) kiadásában. Az előző tárgyalás keretében halogeniden lényegében klór, bróm vagy jód értendő – előnyösen természetesen a klór, oly módon alkalmazva, hogy már a katalizátorból származó halogenid hatására átalakult első formaldehid molekula is klór-metil-klórformiáttá változzék.

Az alkalmazott katalizátor mennyiségi aránya fontos, de nem alapvető jellemzője a találmány szerinti eljárásnak. Mivel valójában különlegesen hatékony katalizátorról van szó, 0,5–10 mól% (előnyösen 2–7 mól%) katalizátor-mennyiséget kell alkalmaznunk a foszgen 1 móljára számítva. Ezzel szemben bizonyos katalizátorok a találmány szerinti eljárásban kevésbé hatékonyak, ezekből mintegy 1–50 mól%-ot (előnyösen 5–40 mól%-ot), azaz átlagosan nagyobb mennyiséget kell alkalmazni.

A találmány szerinti eljárásban alapvető fontosság a reagensek reagáltatásának sorrendje. Úgy kell ugyanis a katalizátort és foszgent tartalmazó reaktorba a gázalakú monomer formaldehidet bevezetni, hogy a formaldehid azonnal reagáljon a foszgennel, és ne maradjon ideje polimerizálódni, tekintettel a formaldehid-foszgen reakciónak a formaldehid polimerizációjánál nagyobb sebességére a művelet körülményei között. A reaktornak tehát legalább a katalizátort tartalmaznia kell, a foszgennel vagy teljes mennyiségben a reaktorban kell lennie, vagy a formaldehiddel egyidőben kell a művelet során keletkeznie. Nem lehetséges viszont jelen találmány keretében a formaldehidet és a katalizátort együtt keletkeztetni, majd oda bevezetni a foszgent, mert ekkor a formaldehid polimerizálódna, és a foszgenezési reakciólehetetlenné válna.

A foszgenezési reakciót keverés közben valósítjuk meg. A formaldehid bevezetése alatt a reakcióközeg hőmérsékletét előnyösen -10 és +30 °C között tartjuk, különösen kedvező, ha a hőmérséklet 0 °C körül a formaldehid adagolása kezdetén, és befejezéséig kb. 20 °C-ig hagyjuk felmenni. Előnyös lehet, ha a reakció befejezését a reakciókeverék 40–60 °C-ra való felmelegítése kíséri.

A formaldehid polimerizációjának elkerülése végett a reakcióelegyben nyomokban sem lehet jelen víz és sósav, ezért a reakciót megelőzően száraz levegővel vagy száraz inert gázzal a reaktort át kell öblíteni. Jóllehet a találmány kivitelezésének nem ez a leg-

inkább kitüntetett módja, a reakciót oldószer jelenlétében is lefolytathatjuk. Ügyelni kell azonban arra, hogy ne alkalmazzunk olyan oldószereket, melyek a foszfénnel reagálva sósavat adnak, mint például az alkohokok és aminok, továbbá melyek sósav képződése közben elbomlanak, mint a ketonok, és a tetrahidrofuran, s végül melyek nehezen száríthatók, mint például az éterek. Kívánt esetben oldószerként toluolt, vagy klórozott alifás oldószereket alkalmazhatunk, mint a metilén-diklorid, a kloroform, a tetraklór-metán. Mindenesetre bizonyos esetekben érdekünkben állhat oldószer alkalmazása, mivel az oldószerben végzett reakció hőmérséklete még a formaldehid-bevezetés folyamán is 30–60 °C között tartható.

A következő példák illusztrálják a találmány szerinti eljárás megvalósítását.

1. Példa

A készülék egy szárazjeges hűtővel, hőmérővel, keverővel és gázbevezető csővel felszerelt 100 ml-es üvegreaktorból áll.

A reaktort száraz nitrogénnel átöblítjük, majd 38 g (0,38 mól) foszfént vezetünk a reaktorba, amely 3,3 g (0,016 mól) tökéletesen száraz benzil-tri-butil-ammónium-kloridot tartalmaz. A környezeti hőmérsékletet 0 °C körül tartjuk, és a foszfént merülő gázbevezető csővön át egy 18 g (0,6 mól) paraformaldehidet és 10 g difoszfor-pentaoxidot tartalmazó lombikból formaldehidet adagolunk, mely lombikot előzetesen száraz nitrogénnel átöblítettük és 150 °C-ra melegítettük. Folytatjuk a formaldehid bevezetését félórán keresztül mindaddig, míg a paraformaldehid teljes mennyisége eltűnik, aztán hagyjuk 20 °C-ra lehűlni a reakcióelegyet, és ezen a hőfokon egy órán át keverjük. Ezt követően a maradék foszfént gáztalanítással eltávolítjuk, és a kapott klór-metil-klórformiátot előbb vákuumban történő elgőzölögtetéssel, majd az összegyűjtött illékony anyagok (forráspont: 106 °C) atmoszférikus desztillációjával tisztítjuk.

Ily módon 20,7 g teljesen száraz terméket kapunk a bevezetett foszféntre számítva 42%-os kitermeléssel. A kapott klórmetil-klórformiátra jellemző, hogy NMR spektrográfia 5,5 ppm-nél egy szingulett mutatkozik.

2. példa

Az 1. példában leírt módon most 10 g foszfént, 10 g paraformaldehidet és 5 g difoszfor-pentaoxidot használunk fel foszfénezett tetra-n-butil-karbamid katalizátor alkalmazása mellett. A katalizátort 1,5 g tetra-n-butil-karbamid 50 °C-on történő foszfénezésével állítjuk elő a 3. reakcióvázlát szerint.

A foszfénezett tetra-n-butil-karbamid azonosítási adatai:
IR: 1610 cm⁻¹ (C=O-N=),
NMR, ¹³C (CDCl₃, delta, ppm): 12,0 (az n-butil-csoport

1. helyzetű -CH₃- csoportja), 18,3 (az n-butil-csoport

2. helyzetű -CH₂- csoportja), 28,4 (az n-butil-csoport

3. helyzetű -CH₂- csoportja), 54,0 (az n-butil-csoport

4. helyzetű -CH₂- csoportja), 157,8 (C=O-N=).

A formaldehid bevezetésének végeztével a reakcióelegyet egy órán át 50 °C-on tartjuk.

Ily módon a hozzáadott foszféntre számított 91,5%-os hozammal kapjuk a klór-metil-klórformiátot. E hozamot NMR-el határoztuk meg, belső etalonként toluolt alkalmazva.

3. példa

A 2. példában leírt módon 20 g foszfént, 15 g paraformaldehidet és 10 g difoszfor-pentaoxidot használunk fel 1,3 g mennyiségű, 0,4 g (2,2,2) kriptáttal társított kálium-klorid katalizátor alkalmazása mellett. Így a bevezetett foszféntre számítva 63%-os hozammal kapjuk a klórmetil-klórformiátot.

4. példa

A készülék az 1. példában szereplővel azonos. A reaktort száraz nitrogénnel átöblítjük. Bevezetünk 20 g foszfént az 1,3 g mennyiségű, 0,4 g (2,2,2) kriptáttal társított kálium-kloridot tartalmazó reaktorba.

A reakcióelegy hőmérsékletét 0 °C körüli értéken tartva, a foszfént merülő buborékcsővön át bevezetjük a formaldehidet, melyet 150 °C-ra felfűtött, 15 g paraformaldehidet tartalmazó lombikból nyerünk. A lombikot előzőleg nitrogénnel átöblítjük, és a depolimerizációs lombikba való bevezetés előtt a paraformaldehidet difoszfor-pentaoxid felett 0,1 mmHg nyomású vákuumban szárítjuk. Folytatjuk a formaldehid adagolását félórán keresztül, majd 50 °C-ra növeljük a reakcióelegy hőmérsékletét egy órán át, hogy a reakció teljesen végbemenjen.

Igy a reakcióba bevitt foszféntre számítva 73%-os kitermeléssel kapjuk a klór-metil-klórformiátot.

Az előbbieket szerinti eljárva, azonban katalizátorként káliumklorid-(2,2,2)kriptát komplex helyett 0,4 g 18-korona-6-éter és 1,3 g káliumklorid komplexét alkalmazva 60%-os kitermeléssel kapjuk a klórmetil-klórformiátot.

5. példa

A készülék az 1. példában leírttal azonos. A reaktort száraz nitrogénnel kiöblítjük. Bevezetünk 40 ml vízmentes tetraklór-metánt mint oldószert, 12 g foszfént és katalizátorként 1,5 g tetra-n-butil-karbamidból a 2. példában ismertetett módon kapott foszfénezett tetra-n-butil-karbamidot.

A reakcióelegyet 40 °C-ra melegítjük, és bevezetünk 3,8 g paraformaldehidből a 4. példában leírt módon előállított formaldehidet. A formaldehid bevezetése után a hőfokot két órán keresztül 40 °C-on tartjuk.

Ily módon a bevitt formaldehidre számítva 65%-os hozammal kapjuk a klór-metil-klórformiátot.

Azonos eredményeket kapunk oldószerként széntetraklorid helyett 40 ml toluolt alkalmazva.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás klór-metil-klór-formiát formaldehid foszfénezésével történő előállítására, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy előzetesen szárított gázalakú, monomér formaldehidet vezetünk be egy reaktorba, amely foszfént és egy katalizátort tartalmaz, az alábbiak közül:

– benzil-csoporttal és/vagy 1–7 szénatomos alkil-csoporttal négyszeresen szubsztitált ammóniumha-

logenidek, előnyösen benzil-tri-n-butil-ammóniumklorid,

– 1–7 szénatomos alkil-csoporttal négyszeresen helyettesített karbamidok vagy ezeknek a foszgénnel képezett reakcióterméke, előnyösen a tetra-n-butil-karbamid és a foszgén adott esetben in situ képezett reakcióterméke,

– egy alkálifém-halogenid és egy koronaéter, mint az 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciklododekán vagy egy kriptát, mint a diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16-21,24-biciklo(8,8,8)hexakozán komplex vegyülete, előnyösen a káliumklorid és a diaza-1,10-hexaoxa-4,7,13,16,21,24-biciklo(8,8,8)hexakozán komplex vegyülete

és a reakciót (-10) és (+60) °C közötti hőmérsékleten, víz és hidrogénklorid teljes kizárásával, kívánt esetben inert oldószerben – mint toluolban vagy klórozott alifás oldószerben – hajtjuk végre, a következő mennyiségi arányok alkalmazásával: formaldehid/foszgén: sztoichiometrikus arány vagy foszgén-felesleg, katalizátor/foszgén: 0,5–10 mól%, foszgén/oldószer: 5–15 tömeg%. (Elsőbbsége: 1981. 11. 10.)

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a formaldehid előzetes szárítására szárító hatású anyagként difoszfor-pentoxidot használ-

unk. (Elsőbbsége: 1982. 03. 22.)

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a formaldehid bevezetése közben a reakcióelegy hőmérsékletét -10 és +30 °C között tartjuk. (Elsőbbsége: 1981. 11. 10.)

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a reakcióelegy hőmérsékletét 0 °C-on tartjuk a formaldehid adagolásának kezdetén, és 20 °C-on annak befejezésekor. (Elsőbbsége: 1982. 03. 22.)

5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a reakcióelegy hőmérsékletét 0 °C-on tartjuk a formaldehid bevezetést követően 40 és 60 °C közé emeljük. (Elsőbbsége: 1982. 03. 22.)

6. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a reakciót inert oldószerben valósítjuk meg. (Elsőbbsége: 1981. 11. 10.)

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy oldószerként toluolt, metilén-dikloridot, kloroformot, vagy tetraklór-metánt használunk. (Elsőbbsége: 1981. 11. 10.)

8. A 6. vagy 7. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy a reakciót 30 és 60 °C közötti hőmérsékleten valósítjuk meg. (Elsőbbsége: 1982. 03. 22.)

1 db rajz

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
Felelős kiadó: Himer Zoltán o.v.

UNITAS-KÓDEX

$$\begin{array}{c}
 \text{M}^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array} \longrightarrow \text{M}^{\oplus} + \text{Cl}-\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}-\text{O}^{\ominus} \\
 \text{Cl}-\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}-\text{Cl} + \text{Cl}^{\ominus} \quad \text{HCOH} \quad \text{M}^{\oplus} \longleftarrow \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}-\text{Cl} \\ || \\ \text{O} \end{array}
 \end{array}$$
$$\text{O}=\text{C}(\text{N}(\text{n-butyl})_2)_2 \xrightarrow{\text{COCl}_2} \text{Cl}^\ominus \text{Cl}-\text{C}^\oplus(\text{N}(\text{n-butyl})_2)_2 + \text{CO}_2$$