



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

79714

C

(45) Patentti julkaistiin
Patentti- ja rekisterihallituksessa 18.03.1989
(51) Kv.1k.4 - Int.cl.4

C 07H 15/00, 1/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	861127
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	18.03.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	18.07.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	18.03.86
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.10.89
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	FR85/00197
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
19.07.84 FR 8411466	

(71) Hakija - Sökande

1. Beghin-Say S.A., Thumeries, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Defaye, Jacques, 202 Chemin du Vercors, Saint Dismier, France, (FR)
2. Wong, Emile, 117, Cours Jean Jaures, Grenoble, France, (FR)
3. Pedersen, Christian, Bredesvinget 18, Virum, Danmark, (DK)
4. Chedin, Jean, 1 ter, rue Mornay, Paris, France, (FR)
5. Bouchu, Alain, 11, av. R. Rosselini, Villeurbanne, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä alkyyl-, sykloalkyyli- tai alkenyylialdosidien tai -polyaldosidien synteetiksi
Förfarande för syntes av alkyl-, cykloalkyl- eller alkenylaldosider eller -polyaldosider

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä menetelmä käsittää tyydytetyn alifaattisen alkoholin tai sykloalifaattisen alkoholin tai etyleenisen kaksoissidoksen sisältävän alifaattisen tai sykloalifaattisen alkoholin, joka kaksoissidos ei ole hydroksyyliyhmän alfa-asemassa, saattamisen reagoimaan aldosiin, aldosiin tai polyaldosiin kanssa liuotuksessa ja reagenssissä, jotka koostuvat fluorivedyestä. Käyttö pinta-aktiivisten aineiden synteesiin tai lisäaineena polyuretaaniyhdistejen kovettamista varten.

Föreliggande förfarande omfattar reagerande av en mättad alifatisk eller cykloalifatisk alkohol eller en alifatisk eller cykloalifatisk alkohol som omfattar en etylendubbelbindning, vilken ej är belägen i alfaställningen av hydroxylgruppen, med en aldosi, en aldosiid eller en polyaldosiid i ett lösningsmedel och reaktant i form av vätefluorid. Finns användning vid syntes av ytaktiva medel eller som tillsatsmaterial för härdande av polyuretanskum.

Menetelmä alkyyli-, sykloalkyyli- tai alkenyylialdosidien tai -polyaldosidien synteesiksi

5 Keksinnön kohteena on paremman menetelmän aikaansaaminen alkyyli-, sykloalkyyli- tai alkenyylialdosidien tai -polyaldosidien synteesiksi.

10 Alkyylialdosidit ja -polyaldosidit ovat hyvin tunnettuja teollisia tuotteita, joita voidaan käyttää moniin erilaisiin tarkoituksiin ja erityisesti välituotteina valmistettaessa esimerkiksi pinta-aktiivisia aineita tai polyuretaanivaahtojen valmistuksessa.

Tekniikan taso

15 Tiedetään, että alkyylialdosideja tai -polyaldosideja voidaan syntetisoida antamalla hydroksiyhdisteen reagoida tärkkelyksen kanssa happokatalysaattorin läsnäollessa:

20 US-patentti 2 276 621 kuvaa metyyli-D-glukopyranosidien valmistusta tärkkelyksen alkoholyysillä happokatalysaattorin, kuten rikkihapon, läsnäollessa. Tässä tapauksessa reaktio suoritetaan 100°C:ssa 2 tuntia metanoliylimäärän läsnäollessa metyyli-glukosidien saannon korottamiseksi.

25 US-patentti 3 346 558 selostaa polyoliglukosidien valmistusta jatkuvan menetelmän mukaan. Etyleeniglukoli-, glyseroli- ja sorbitoliglukosidit saadaan johtamalla seos, jossa on tärkkelystä, polyalkoholia ja happokatalysaattori, kuten paratolueenisulfonihappo tai Lewis-happo, kuten booritrifluoridieteraatti, suulakepuristimeen, joka on kuumennettu 170°C:n yläpuolelle.

30 US-patentti 3 375 243 kuvaa alkyyliglukosidien ja erikoisesti metyyli-D-glukopyranosidien valmistusta glukosista tai tärkkelyksestä metanoliylimäärän (3 moolia monosakkaridiekvivalenttia kohti) läsnäollessa. Reaktio suoritetaan reaktorissa muutaman minuutin ajan lämpötilassa välillä 100 ja 250°C paineen ollessa enintään 15 - 20

35

bar ($15 - 20 \times 10^5$ Pa). Näissä olosuhteissa metyyli-glukosidien konversio on noin 85 - 90 %.

US-patentin 4 223 129 mukaan valmistetaan alkyyliglukosideja tärkkelyksestä ja polyosideista jatkuvalla menetelmällä. Tärkkelys suspendoidaan alkoholiin happaman epäorgaanisen tai orgaanisen katalysaattorin läsnäollessa ja johdetaan paineen alaisena kierukkaan, jossa on hyvin rajoitettu kuumennusvyöhyke, jossa reaktio tapahtuu. Tämä laitteisto on kuvattu US-patentteissa 2 735 792 ja

3 617 383. Erityisesti metyyli-D-pyranosidien valmistuksessa reaktiolämpötila on $160 - 180^\circ\text{C}$, ja paine on säädetty kuumennusvyöhykkeessä tapahtuvan halutun kontaktiajan mukaan (8 - 20 minuuttia). Metanoli/tärkkelys -suhde voi vaihdella välillä 15:1 ja 6,5:1, kun taas katalysaattorin pitoisuus on esimerkiksi 0,005 moolia monosakkaridiekvivalenttia kohti. Näissä olosuhteissa metyyli-glukosidien saanto vaihtelee välillä 65 ja 90 %, seoksena olennaisesti kondensaatiossa syntyneiden di- ja tri-sakkaridien kanssa. Keksijät esittävät, että tämä menetelmä on käyttökelpoinen $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ -alkoholiglukosidien valmistukseen. Tätä menetelmää täydentäen US-patentti 4 329 449 kuvaa tapaa kiteyttää metyyli-alfa-D-pyranosidi uudelleenkierrättämällä emäliuoksia.

Samalla alalla on US-patentilla 3 839 318 suojattu alkyyliglukosidien valmistus alipaineessa glukoosien suoralla reaktiolla alkoholin kanssa kuumentamalla rikkihapon läsnäollessa alipaineessa. Alkyyliglukosidien saannot vaihtelevat näissä olosuhteissa välillä 25 ja 60 %, lopun ollessa kondensoituneita alkyyliligosakkarideja.

Toinen jatkuva menetelmä on kuvattu EP-patentti-hakemuksessa 96 917. Alkyyliglukosideja ($\text{C}_8 - \text{C}_{15}$) valmistetaan antamalla aldoosin, aldosidin tai polyaldosidin reagoida 50 %:n alkoholiylimäärän kanssa happokatalysaattorin, erityisesti tolueenisulfonihapon, läsnäollessa, lämpötilassa välillä 80 ja 150°C . Näissä olosuhteissa glukoo-

sia syötetään jatkuvasti samalla poistaen reaktiossa syntyvää vettä sen muodostuessa.

Toiset menetelmät ehdottavat ioninvaihtohartsien hyväksikäyttämistä.

5 US-patentti 2 606 186 kuvaa metyyli-glukosidin valmistusta antamalla glukoosin reagoida metanolin kanssa sulfonihappohartsin läsnäollessa. Reaktioaika on 1 - 48 h lämpötilassa noin 100°C, jolloin vältetään hartsin hajoaminen. Seoksen väkevöimisen jälkeen kiteytyvät metyyli-glukosidit erotetaan sentrifugoimalla.

Toinen menetelmä käsittää pitkäketjuisten alkyyliglukosidien valmistuksen trans-glukosyloinnilla.

US-patentti 3 219 655 kuvaa alkyyliglukosidien (C_4-C_{18}) valmistusta trans-glukosyloinnilla sulfonihappohartsin läsnäollessa; osoitetaan, että US-patentin 2 606 186 kuvaama menetelmä sopii vain metyyli-glukosidin valmistukseen. Alkyyliglukosidit, joissa on enemmän kuin 4 hiiliatomia, valmistetaan transglukosyloinnilla butyyli-glukosidista, joka itse on saatu metyyli-alfa-D-glukopyranosidista. Alkyyliglukosidien valmistus tämän menetelmän mukaan on kuvattu myös DE-patentissa 1 905 523, jossa käytetään rikkihappoa katalysaattorina. Paratolueenisulfonihapon käyttämistä alkyyliglukosidien valmistukseen tämän menetelmän mukaisesti suositellaan EP-patentissa 92 875.

25 Alkyyliglukosidien raakaseoksen kuumennuskäsittely emäksisessä väliaineessa on kuvattu US-patentissa 3 450 690, jolloin on mahdollista poistaa epäpuhtaudet ja helpottaa metyyli-glukosidien kiteytymistä. Vastaavasti alkyyliglukosidien raakaseoksen käsittely emäksisellä ioninvaihtohartsilla mahdollistaa seoksen värin stabiloimisen (US-365 885).

Julkaisusta Carbohydr. Res., 110 (1982) 217, Defay et al. tunnetaan, että polysakkaridien (heksaanien ja pentosaanien), kuten selluloosan tai ksylaanin, liuottaminen fluorivetyyn, saa aikaan oligosakkaridien muodostumisen fluorolyysillä.

Keksinnön kohde

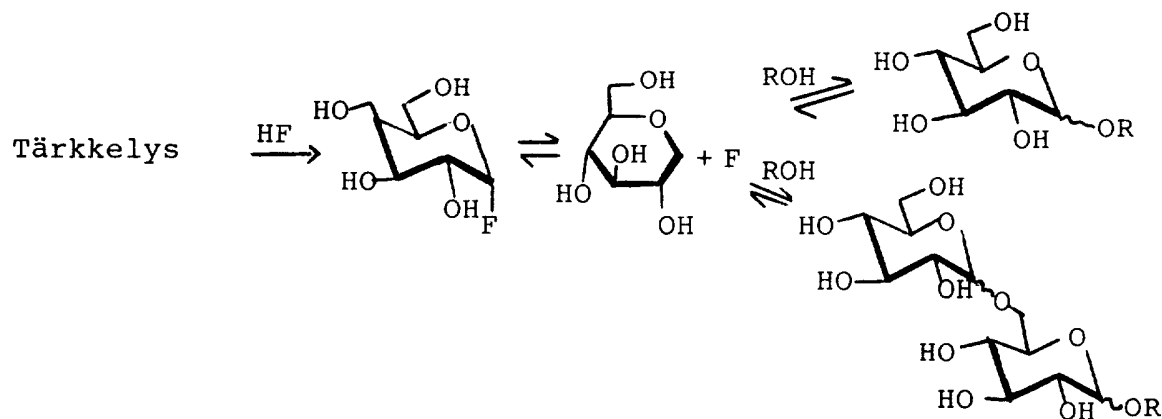
Keksinnön kohteena on uusi teollinen menetelmä alkyyli-, sykloalkyyli tai alkenyylialdosidien tai -polyaldosidien syntetisoimiseksi, hyvillä saannoilla.

Menetelmälle on tunnusomaista, että tyydyttynyt alifaattinen tai sykloalifaattinen alkoholi tai alifaattinen tai sykloalifaattinen alkoholi, jossa etyleeninen kaksoissidos ei ole hydroksyyli-ryhmän suhteen alfa-asemassa, saatetaan reagoimaan aldoosin, aldosidin tai polyaldosidin kanssa liuottimessa ja reagenssissa, joka on fluorivetyä.

Fluorivedyn käyttö liuottimena ja reagenssina mahdollistaa alkyyli- glykopyranosidien valmistuksen polyosi- deista, kuten tärkkelyksestä.

Fluorivetyyn (HF) liuotettu tärkkelys muutetaan pääasiassa sekä glukopyranosyyli- fluoridiksi että useiksi sekundäärisiksi tuotteiksi, jotka ovat tuloksena gluukosin autokondensaatiosta (reversiotuotteet).

Alla oleva kaavio on yhteenveto keksinnön kohteena olevan reaktion oletetusta mekanismista.



Fluoridi-ionin stabiloiman, välituotteena olevan glykosyyli-oksikarbeniumionin sen ollessa tasapainossa glykopyranosyyli- fluoridin kanssa, on oletettu selittävän tässä reaktiossa sekä havaitun hydrolyysinopeuden että reversiotuotteiden muodostumisen, kun tasapaino siirretään

liuosta väkevöimällä (Carbohydr., Res., 110 (1982) 217-227 (diagrammi)).

Alkoholin lisäys reaktioväliaineeseen antaa vastaa-
van glykosidin, kahden anomeerin syntymisen selittyessä
5 välituotteena olevalla oksi-karbeniumionilla ja niiden
suhteen termodynaamisilla tekijöillä (diagrammi). Alkyyli-
disakkarideja, edullisesti sitoutuneina (1-6) (diagrammi),
mutta myös (1-2), (1-3), ja (1-4) voi muodostua tässä
reaktiossa tietyissä olosuhteissa. Joitakin alkyylioligo-
10 sakkaridiglykosideja hyvin pieninä määrinä voi myös muo-
dostua reaktiokaavion mukaan, tässä patentissa kuvatuissa
olosuhteissa.

Suunniteltu aikomus oli siksi saada alkyyliglyko-
sideja hyvillä saannoilla ooseista ja polysakkarideista
15 käyttäen tätä reaktiokaaviota.

Reaktio suoritetaan edullisesti nestemäisessä väli-
aineessa. Lämpötila ja paine, vastoin tekniikan tunnettua
tasoa, eivät ole määrääviä tekijöitä tälle reaktiolle, ne
määräävät pääasiassa nopeuden, jolla reaktio tapahtuu.
20 Suotuisissa tapauksissa toimitaan edullisesti ympäristön
lämpötilassa tai lähellä sitä, ilmakehän paineessa, koska
tämä itse asiassa on helpoin tapa. Tämä alhainen lämpöti-
la, mahdollistaa sivutuotteiden pitoisuuden alentamisen
sekä lämpötilasta johtuvien värin ja ongelmien vähentymi-
sen. Mutta reaktio voidaan suorittaa vielä alemmassa läm-
25 pötilassa (ei alle -25°C :ssa). Se voidaan myös suorittaa
korkeammassa lämpötilassa tapauksissa, kun tämä on toivot-
tavaa, tietenkin sillä edellytyksellä, että käytetään so-
pivaa paineen ja korroosion kestävää laitetta.

30 Lisäksi tässä menetelmässä ei ole mitään dehydraa-
tiosta johtuvia furaanityyppisiä hajoamistuotteita, kun
taas nämä tuotteita muodostuu epäorgaanisten happojen ja
happamien hartsiin kanssa.

Muut edut, jotka on havaittu aikaisempiin menetel-
35 miin verrattuna, koskevat mahdollisuutta uudelleenkierrät-

tää reagensseja, glukopyranoosi-alfa-D-anomeerin edullista muodostumista beeta-D-anomeerin suhteen ja lopuksi, lähtöaineena olevien polysakkaridien osittain hydrolysoituneitten tuotteiden puuttuminen.

5 Alkoholeja, jotka voivat olla sopivia, on monia ja ne valitaan halutun lopputuotteen mukaan.

Ei-rajoittavina esimerkkeinä voidaan mainita seuraavat alifaattiset tai sykloalifaattiset alkoholit:

- Primääriset alkoholit, joiden kaava on $R-OH$,
 10 jossa R on suoraketjuinen tai haarautunut C_1-C_{20} -alkyyyliryhmä tai C_4-C_{20} -alkyyyliryhmä, joka sisältää ainakin yhden sykloalkyyyliryhmän, tai suora ketjuinen tai haarautunut C_3-C_{20} -alkyyyliryhmä, joka sisältää tyydyttämättömän etyleenisidoksen, joka ei ole alkoholifunktion suhteen alfa-
 15 asemassa.
- Sekundääriset tai tertiääriset alkoholit, joiden kaava on $R'-OH$, joissa R' on suoraketjuinen tai haarautunut C_3-C_{20} -alkyyyliryhmä tai C_3-C_{20} -
 20 sykloalkyyli- tai polyalkyyyliryhmä tai suoraketjuinen tai haarautunut C_4-C_{20} -alkyyyliryhmä, joka sisältää tyydyttämättömän etyleenisidoksen, joka ei ole alkoholifunktion suhteen alfa-ase-
 25 massassa.
- Diolit, triolit ja polyolit, kuten etyleeniglykoli, glyseroli, mannitoli tai sorbitoli.
- Aminoalkoholit, kuten ne, joiden kaava on:
 $HOCH_2 - CH(CH_3) - NH - CH_3$

30 Aldooseiksi kutsutaan monosakkarideja, joissa on aldehydifunktio, kuten aldoheksosot, aldopentoosit, aldotetroosit.

Aldosideiksi kutsutaan yhdisteitä, jotka on saatu aldoosin asetalisoinnista alkoholilla, joko keksinnön mukaisella menetelmällä tai millä tahansa tunnetulla menetelmällä, esimerkiksi jollakin niistä, joita on siteerattu
 35 tunnetuissa julkaisuissa. Reaktio tapahtuu silloin vaihtamalla substituutioryhmiä.

Alkyyliidisakkarideiksi (metyyli..., etyyli..., jne...) kutsutaan oligosakkaridiyhdisteitä, jotka saadaan sen alkoholin glykosidaatiosta, jota on läsnä di- tai oligosakkaridien reaktioympäristössä, josta mainittuja sakkarideja saadaan reaktion tuloksena, pääasiassa disakkaridien reaktio ympäristössä, jolloin disakkaridit ovat sitoutuneet (1→6), kuten sivulla 4 olevassa kaaviossa on esitetty.

Polyaldosideiksi kutsutaan oligo- ja polysakkarideja, jotka saadaan yllä mainittujen aldoosien polymeroinnista, mukaanluettuina disakkaridit ja trisakkaridit. Polyaldosidit valitaan edullisesti kasvipolysakkarideista. Tärkkelys ja selluloosa ovat edullisia polymeerejä. Eläimistä tai sienistä peräisin olevat polysakkaridit (kitiini, kitosaani, jne.) ovat myös sopivia.

Aldoosien joukosta glukoosi on edullinen monosakkaridi.

Jotta reaktio tapahtuisi normaalisti, lisäehdon täytyy täyttyä, erityisesti siinä tapauksessa, että polyaldosidit reagoivat: Aldoosin, aldosidin tai polyaldosidin ja fluorivedyn välisessä reaktiossa voi muodostua oligosakkaridivälituotteita. Jos alkoholin määrä on suuri, väliaineessa läsnä olevalla suurella oligosakkaridien määrällä on taipumus saostua, mikä siirtää seoksen tasapainoa liuoksessa oligomeerien muodostumisen suuntaan. Tällä prosessilla on taipumus hidastaa reaktionopeutta, koska oligomeerien uudelleenliuottaminen vaatii lisääaikaa. Vaikka reaktio edullisesti suoritetaan alkoholiylimäärässä läsnä olevien monosakkaridiekvivalenttien suhteen, ei ole toivottua ylittää alkoholin määrää 60 (mooleissa) monosakkaridiekvivalenttia kohti.

Monosakkaridiekvivalenteiksi kutsutaan yhdisteitä, joita voidaan saada reagoivien polyaldosidien kokonaishydrolyysistä.

Reaktiossa käytetty fluorivetymäärä määrää väliaineessa muodostuneen glukopyranosyylifluoridin stabiiliu-

den. Kun HF/monosakkaridiekvivalentti-moolisuhde on 90, niin lopullisissa tuotteissa läsnä olevan glukopyranosyylifluoridin määrä on yli 50 %, huolimatta käytetyn alkoholin suuresta määrästä; toisaalta aldoosin, aldosidin tai polyaldosidin liuotus ja fluorisointi vaatii minimi-HF-määrän ja HF/monosakkaridiekvivalentti-moolisuhteen välillä 10 ja 60, edullisesti välillä 30 ja 50.

On havaittu edulliseksi käyttää primäärisiä alkoholeja ja edullisesti alifaattisia alkoholeja, joissa on vähintään 4 hiiliatomia. Näyttää siltä, että korkeammilla alkoholeilla alkoholifunktion protonaatio estää reaktion kulun.

Edulliset alkoholit valitaan metanolin, etanolin, 1-propanolin, 1-butanolin, 3-buten-1-olin, allyylialkoholin joukosta.

Ensimmäinen sovellutus käsittää aldoosin, aldosidin, tai polyaldosidin liuottamisen fluorivetyyn, jotta saadaan aikaan edellä mainittujen reaktiovälituotteiden muodostuminen. Seokseen lisätään sitten alkoholia määränä 20 kertaa enemmän mutta 50 kertaa vähemmän kuin aldoosien, aldosidien tai monosakkaridivälituotteiden määrä mooleina. Reaktio on hyvin nopea ja antaa halutun alkyyli- tai sykloalkyyli- tai alkenyylialdosidin tai -polyaldosidin.

Tämä menetelmä vaatii kuitenkin suuren alkoholimäärän käyttämisen. Siitä syystä annetaan etusija seuraavalle sovellutukselle, joka lisäksi antaa sen edun, että HF:n talteenotto tulee mahdolliseksi, mikä on ratkaiseva ongelma, ja lisäksi saanto kasvaa.

Seokseen, jossa on HF ja alkoholi ja aldoosi, lisätään aldosiidi tai polyaldosiidi, edullisesti sekoittaen, ja muodostuneet yhdisteet erotetaan. Aldoosi, aldosiidi tai polyaldosiidi lisätään edullisesti sillä tavalla, että saadaan alkoholi/monosakkaridiekvivalentti-moolisuhde 3 - 20 edullisesti 6 - 15.

Kun käytetään raskaampaa alkoholia, C₅:stä alkaen, voi olla tarpeen lisäliuotin helpottamaan tämän reagenssin

liuotusta HF:ään; dioksaani tai rikkidioksidi ovat sopivia liuottimia tähän tapaukseen. Nämä liuottimet rajoittavat lisäksi alkoholin protonaatiota.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä.

- 5 Muodostuneiden metyyli-glukosidien seokset analysoitiin ^{13}C :n NMR:llä ja asetyloidut ja silyloidut johdannaiset kaasukromatografoitiin, jotka johdannaiset olivat jonkin seuraavan menetelmän mukaisia:

- 10 - Asetylointi etikkahapon anhydridillä pyridiinin läsnäollessa.
- Silylointi bis-trimetyylisilyylitrifluoryyliasetamidin (BSTFA) ja trimetyylikloorisilaanin (TMCS) seoksella.
- Analyysi OV-1 -kapillaarikolonnilla.

- 15 Käytettyjen tärkkelysten vesipitoisuus mitattiin termogravimetrisellä tasapainomenetelmällä. Seuraavissa esimerkeissä se oli, ellei toisin ole ilmoitettu:

- 10 % vehnä- ja maissitärkkelyksille
- 14 % perunatarkkelykselle.

- 20 Huomattakoon, että esimerkeissä annetut saannot eivät ole optimoituja, ne on katsottava minimiarvoiksi toimintaolosuhteissa.

Esimerkki 1

- 25 Metyyli-D-glukopyranosidien synteesi liuottamalla ensin tärkkelys.

- 30 Polyetyleeniasiassa liuotettiin 10 g maissitärkkelystä (0,055 moolia) 25 ml:aan fluorivetyä (1,25 moolia) 25°C:ssa. Kun oli sekoitettu 15 minuuttia magneettisekoittajalla, lisättiin 50 ml metanolia (1,25 moolia) liuokseen, se on 23 ekvivalenttia yhtä monosakkaridiekvivalenttia kohden, ja reaktioseosta sekoitettiin 45 minuuttia. Kokonaisreaktioaika oli 1 tunti. Reaktioseos saostettiin sitten 300 ml:lla etyylietteriä sekoittaen hieman magneettisekoittajalla ja suodatettiin. Lopuksi kuivattu sakka suodatettiin alipaineessa kalsiumkarbonaatin läsnäollessa.
- 35

Reaktion saanto käytetyn vedettömän tärkkelyksen määrän suhteen oli 90 %. Saatiin 9,7 g tuotteita seuraavassa suhteessa:

	Metyyli-D-glukopyranosidit (alfa ja beeta)	50 %
5	Metyyli-disakkaridit (alfa ja beeta)	50 %

Suoritettiin koe samoissa olosuhteissa 40 ml:lla fluorivetyä (2 moolia) ja 100 ml:lla metanolia (2,5 moolia), se on 45 monosakkaridiekvivalenttia antoi 10,2 g tuotteita seuraavassa suhteessa, saannon ollessa 98 %:

10	Metyyli-D-glukopyranosidit (alfa ja beeta)	80 %
	Metyylidisakkaridit	20 %

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä sekä kaikissa seuraavissa esimerkeissä syntetisoitiin alkyyliglukosidi fluorivety-alkoholiseoksessa.

Seokseen, jossa oli fluorivetyä (2,5 moolia) ja metanolia (0,75 moolia) ja joka oli polyetyleenipullossa, lisättiin 10 g maissitärkkelystä ympäristön lämpötilassa. Alkoholin määrä oli siis 12,5 ekvivalenttia yhtä monosakkaridiekvivalenttia kohti. Tärkkelyksen nopean liuottamisen jälkeen seoksen annettiin seistä samalla kun sekoitettiin magneettisekoittajalla.

500 ml:n etyylietterilisäys aiheutti muodostuneiden reaktiotuotteiden saostumisen, jotka erotettiin suodattamalla ja pestiin eetterillä. Ne kuivattiin alipaineessa kalsiumkarbonaatin läsnäollessa ja saatiin 9,2 g vaalean beigeä siirappimaista yhdistettä, jonka analyysi osoitti, että sen koostumus oli:

	Metyyli-alfa-D-glukopyranosidi	80 %
30	Metyyli-beeta-D-glukopyranosidi	10 %
	Metyylidisakkaridit	10 %

Metyyliglukosidin saanto oli 85 paino-% laskettuna alkuperäisen kuivan tärkkelyksen määrästä ja huomattiin, että näissä olosuhteissa ei havaittu olevan läsnä glukosia eikä glukofuranosidijohdannaisia.

Esimerkki 3

Samoissa toimintaolosuhteissa kuin esimerkissä 2, mutta jakamalla metanolin määrä kahdella, saatiin suurempi metyylidisakkaridien määrä (20 %).

5 Käsittelyn jälkeen metyyliglykosidiseoksen analyysi antoi seuraavat tulokset:

Tuotteita saatiin 9,5 g (saanto 88 %)

Metyyli-alfa-D-glukopyranosidi 70 %

Metyyli-beeta-D-glukopyranosidi 10 %

10 Metyylidisakkaridit 20 %

Tämä tulos osoitti, että glukopyranosidifluoridi reagoi samalla tavalla metanolin ja glukosyysikköjen primäärisien hydroksyyli-ryhmien kanssa ja että monosakkaridisaanto on kasvava funktio moolisuhteeseen alkoholi/mo-
15 nosakkaridiekvivalentit nähden.

Esimerkki 4

Tässä ja seuraavissa esimerkeissä kokeet suoritettiin sellaisella tavalla, että talteen voitiin ottaa jäljellä oleva fluorivety/alkoholi-seos. Ne suoritettiin
20 ruostumattomasta teräksestä olevassa reaktorissa (316 Ti), jossa voitiin käyttää paineita enintään 18 bar (18×10^5 Pa), magneettisekoittajan kanssa. Kuumennus ja jäähdytys saatiin aikaan vaipalla. HF/alkoholi-seoksen haihduttamiseksi reaktion tapahduttua reaktori voitiin liittää kaksi-
25 vaiheiseen liukuvaan epäkeskoroottoripumppuun, joka antoi keskimäärin 0,1 mm Hg (13 Pa) vakuumin, seos otettiin sitten talteen nestetyyppi lauhduttimessa. Tämä vaakumiarvo (0,1 mm Hg (n. 13 Pa)) ei ole millään tavoin.

10 g maissitärkkelystä (0,055 moolia) saatettiin
30 reagoimaan seoksen kanssa, jossa oli 50 ml fluorivetyä (2,5 moolia) ja 30 ml metanolia (0,75 moolia). Reaktio sai tapahtua 10 minuuttia 40°C:ssa. Lämpötila laskettiin sitten 30°C:seen ennen haihdutusta. Ylimääräistä HF-metanoli-seosta haihdutettiin alipaineessa (0,1 mmHg (n. 13 Pa))
35 20 minuuttia. 9,5 g vaaleanpunertavanpunaista, hiukan ha-

panta siirappimaista yhdistettä otettiin talteen (0,1 % laskettuna käytetyn HF:n määrästä). Seosta sekoitettiin 20 ml:n kanssa vettä ja neutraloitiin kalsiumkarbonaatilla. Ylimääräinen karbonaatti sekä muodostunut kalsiumfluoridi suodatettiin ja pestiin kylmällä vedellä. Suodoksesta poistettiin suolat sekaionivaihtohartsilla ja väkevöitiin kuumana alennetussa paineessa.

Lopuksi saadun, jauheen muodossa olevan värittömän seoksen analyysi antoi seuraavat tulokset:

10	Talteenotettuja tuotteita: 9,2 g	
	Metyyli-alfa-D-glukopyranosidi	65 %
	Metyyli-beeta-D-glukopyranosidi	25 %
	Metyylidisakkaridit	10 %

Tämä koe osoitti, että lämpötilan nostaminen nostaa oleellisesti reaktionopeutta. Disakkaridipitoisuus pysyy vakiona, kuumennus vaikuttaa ainoastaan metyyli-glukosidin alfa/beeta-anomeerien suhteeseen.

Esimerkki 5

Suoritettiin kokeita veden vaikutuksen tutkimiseksi, joka vesi on peräisin esimerkiksi tärkkelyksestä HF/-alkoholiseoksen uudelleenkierrätyksen aikana. Kokeet suoritettiin kuivaamattomalla vehnätärkkelyksellä määrätystä HF/metanoliseoksesta lisäämällä nousevia määriä vettä suoraan HF:ään.

Ympäristön lämpötilassa tärkkelyksen liukenemisnopeus pysyi hyvin nopeana 0,4 ekvivalenttiin H_2O/HF saakka. Tämän luvun yläpuolella liukeneminen hidastui. Esimerkin 4 koeolosuhteissa liuotettiin 10 g vehnätärkkelystä 10 minuutissa ympäristön lämpötilassa seokseen, jossa oli 50 ml HF, 30 ml metanolia ja 2,5 ml vettä, se on, 5 % HF:n suhteen. 2 tunnin sekoittamisen jälkeen HF/alkoholiseos haihdutettiin.

Saadussa siirappimaisessa seoksessa oli läsnä metyyli-D-glukopyranosideja seoksena jäljellä olevien tärkkelysoligosakkaridien (5 %) kanssa. Samoissa olosuhteissa

30 minuutin kuumennus 40°C:ssa teki mahdolliseksi tärkkelyksen täydellisen fluorolyysin ja metanolyysin.

Saadun värittömän tuotteen analyysi antoi seuraavat tulokset:

5	Karkean tuotteen paino: 9 g	
	Metyyli-alfa-D-glukopyranosidi	60 %
	Metyyli-beeta-D-glukopyranosidi	25 %
	Metyylidisakkaridit	14 %
	Glukoosi	1 %

- 10 Lisäksi saatiin samoissa olosuhteissa vertailukelpoisia tuloksia veden pitoisuuksilla enintään 10 % laskettuna käytetyn HF:n määrästä (vastaa seoksen 5 tai 6 uudelleenkierrätystä), jos lähtöainetärkkelys sisältää 10 % kosteutta), tai veden pitoisuuksilla enintään 15 % laskettuna käytetyn HF:n määrästä.

Käytetyissä haihdutusolosuhteissa saatu tuotteiden raaka seos pidättää 40-50 % tärkkelyksen tuomasta kosteudesta, joka on 5 % muodostuneiden tuotteiden kokonaispainosta.

20 Esimerkki 6

Käytetyn tärkkelyksen kuivaaminen ennen käyttöä mahdollistaisi HF/alkoholiseosten talteenoton reaktion tapahduttua helpommin ja tehokkaammin.

- 25 Esimerkin 4 olosuhteissa 10 g kuivattua vehnätärkkelystä, joka sisälsi 3 % vettä (kuivattu 12 h 50°C:ssa paineessa 50 mmHg (n. 6,7 kPa)) liuotettiin 5 minuuttia ympäristön lämpötilassa seokseen, jossa oli 50 ml metanolia.

- 30 1 tunnin reaktioajan kuluttua HF/metanoliseos haihdutettiin. 10 g käytännöllisesti katsoen kuivaa, siirappimaista yhdistettä, vielä hiukan hapanta (käytetty 0,1 % HF) otettiin talteen. Tuotteen analyysi antoi seuraavat tulokset:

35	Metyyli-alfa-D-glukopyranosidi	80 %
	Metyyli-beeta-D-glukopyranosidi	10 %
	Metyylidisakkaridit	10 %

Koko seoksen sekoittaminen kuuman metanolin (20 ml) kanssa ja sen jälkeen jäädyttäminen, mahdollisesti metyyli-alfa-D-glukopyranosidin kiteytymisen selektiivisesti.

- 5 Tässä esimerkissä metyyli-alfa-D-glukopyranosidin (joka sisälsi 1-2 % metyyli-beeta-D-glukopyranosidia) saanto oli 60 % kahden peräkkäisen kiteytyksen jälkeen.

Esimerkki 7

- 10 Reagenssimäärien (HF, alkoholi) alentamiseksi monosakkaridiekvivalenttien suhteen ja HF:n ja haihdutettavan HF:n ja alkoholin määrien rajoittamiseksi havaittiin, että alkoholi/monosakkaridiekvivalentti -suhteen alentaminen antoi paljon suuremman määrän metyylidisakkarideja, kuten on esitetty seuraavassa taulukossa.

15	Vehnätärkkelys, g	10	20	20	30	40
	Vesipitoisuus %	10	10	3	10	10
	HF, ml	50	50	50	50	50
	Metanoli, ml	30	30	30	30	30
	Metanoli/tärkkelys,					
20	mol/mol	13,6	6,8	6,8	4,5	3,4
		1	1	1	1	1
	Lämpötila, °C	40	40	40	40	40
	Metyyli-glukosidit, %	90	85	85	75	65
	Metyylidisakkaridit, %	10	15	15	25	35

- 25 Nämä kokeet suoritettiin 40°C:ssa, koska alemmassa lämpötilassa oli havaittu, että reaktio oli epätäydellinen ja että läsnä oli reagoimatonta oligosakkaridia, kun olosuhteet taulukon toisesta sarakkeesta lähtien olivat identtiset. Lämpötilan nostaminen mahdollisesti reaktionopeuden nousemisen, kun tärkkelyksen määrää nostettiin.

Esimerkki 8

Voidaan saada korkeampien alkoholien (enintään C₄) glukosideja samoissa olosuhteissa kuin syntetisoitaessa metyyli-glukosideja.

- 35 10 g vehnätärkkelystä (0,055 moolia) liuotettiin ympäristön lämpötilassa seokseen, jossa oli 50 ml HF ja

44 ml absoluuttista etanolia (0,75 moolia), se on, 13,6 ekvivalenttia monosakkaridiekvivalenttia kohti. Reaktio sai tapahtua 1 tunti 30 minuuttia ympäristön lämpötilassa. HF/etanoli-seosta haihdutettiin 40 minuuttia alennetussa
 5 paineessa (0,1 mmHg (n. 13 Pa) 25°C:ssa. Jäännös sekoitettiin pienen vesimäärän kanssa (20 ml) ja neutraloitiin kalsiumkarbonaatilla. Suodatuksen jälkeen suodos johdettiin sekaionien vaihtohartsin läpi ja haihdutettiin kuiviin.

10 Saadun tuotteen analyysi antoi seuraavat tulokset:
 Raakatuotteen paino: 9,0 g

Etyyli-alfa-D-glukopyranosidi	75 %
Etyyli-beeta-D-glukopyranosidi	10 %
Etyylidisakkaridit	15 %

15 Esimerkki 9

20 g vehnätärkkelystä liuotettiin ympäristön lämpötilassa seokseen, jossa oli 50 ml HF ja 56 ml 1-propanolia (6,8 ekvivalenttia monosakkaridiekvivalenttia kohti).

Reaktio sai tapahtua 1 h 40°C:ssa magneettisekoituksen alaisena. HF/propanoli-seos haihdutettiin 30 minuutissa 40°C:ssa paineessa 0,1 mmHg (n. 13 Pa).
 20

Esimerkin 8 tavoin tapahtuneen käsittelyn jälkeen seoksen analyysi antoi seuraavat tulokset:

Saadut tuotteet: 18,1 g

25 Propyyli-alfa-D-glukopyranosidi	65 %
Propyyli-beeta-D-glukopyranosidi	15 %
Propyylidisakkaridit	20 %

Esimerkki 10

10 g vehnätärkkelystä liuotettiin seokseen, jossa
 30 oli 50 ml HF (2,5 moolia) ja 7 g etyleeniglykolia (0,112 moolia), se on 2 molekyyli-ekvivalenttia monosakkaridiekvivalenttia kohti, ympäristön lämpötilassa reaktorissa. 2 tunnin reaktion jälkeen ympäristön lämpötilassa HF haihdutettiin alipaineessa 20 minuuttia (ilman glykolin poistamista). Jäännös sekoitettiin 30 ml:n kanssa vettä, neutraloitiin kalsiumkarbonaatilla ja suodatettiin.
 35

Suodos väkevöitiin haihduttamalla. Jäljellä oleva etyleeniglykoli tislattiin atseotrooppisesti tolueenin kanssa. Talteen otetun seoksen analyysi antoi seuraavat tulokset:

- 5 Raakatuotteen paino: 9,4 g
- | | |
|---------------------------------------|------|
| Glykolimonoglukosidit (alfa ja beeta) | 70 % |
| Glykoli- <u>bis</u> -glukosidit | 20 % |
| Glykolidisakkaridit | 10 % |
- 10 Samoissa olosuhteissa ylimäärä etyleeniglykolia (0,22 moolia - 4 molekyyliequivivalenttia) antoi glykolimonoglukosidia saannolla 85 %, käytännössä ilman yhtään glykoli-bis-glukosidia (< 5 %).

Esimerkki 11

- 15 10 g vehnätärkkelystä liuotettiin seokseen, jossa oli 50 ml HF ja 16 ml glyserolia (0,22 moolia), se on, 4 molekyyliequivivalenttia, ympäristön lämpötilassa.

Reaktion annettiin tapahtua 2 h, magneettisekoituksen alaisena ympäristön lämpötilassa.

- 20 HF haihdutettiin sitten alipaineessa 30 minuuttia. Seosta sekoitettiin 50 ml:n kanssa vettä, neutraloitiin kalsiumkarbonaatilla ja suodatettiin; suodoksesta poistettiin suolat sekahartsilla ja väkevöitiin.

- 25 Saadun tuotteen analyysin mukaan komponenttien seoksella oli glyseroli/glukosideja, ja glyserolidisakkarideja suhteessa 7/3 sekä reagoimattomaa glyserolia.

Esimerkki 12

- 30 Tämä suora oosien ja polyosidien glykosidaatio HF:llä antoi kohtuullisia saantoja alifaattisilla alkoholeilla, joissa on enintään 4 hiiliatomia. Korkeammilla alkoholeilla hydroksyylifunktion protonaatio, joka havaittiin ^{13}C -NMR:llä, luultavasti esti glykosyylioksikarbeniumionin alkyloitumisen. Tämä haitta voidaan estää laimentamalla fluorivety dioksaanilla tai rikkidioksidilla. Ottamalla 1-oktanoli esimerkiksi, huomataan että tämän alkoholin protonoitunut muoto väheni väliaineen laimentumisen
- 35 mukaan näillä liuottimilla. HF/dioksaanisuhteen ollessa

yli 4/1 (v/v) havaittiin, ettei oktanoli protonoidu. HF/-dioksaani/1-oktanoli-seoksen käyttö mahdollisesti seuraavissa esimerkeissä annettujen oktyyli-glukosidien syntetisoimisen:

5 Oktyyli-glukosidien valmistus käyttäen HF/dioksaaniseosta 4:1 (v/v)

Seokseen, jossa oli fluorivetyä (25 ml, 1,25 moolia) ja dioksaania (6,25 ml), lisättiin 5 g tärkkelystä (vesipitoisuus alennettu 10 %:iin), ja liuosta sekoitettiin 15 minuuttia.

Reaktioseokseen lisättiin 1-oktanolia (22 ml) 5 ekvivalenttia yhtä monosakkaridiekvivalenttia kohti ja saatua liuosta sekoitettiin 30 minuuttia. Reagenssien haihduttamisen jälkeen alipaineessa (1 mm Hg (n. 130 Pa)) ympäristön lämpötilassa (HF/dioksaanin talteenotto), sitten 50°C:ssa (oktanolin talteenotto), saatiin 7,3 g siirappimaista tuotetta. Analyysi osoitti, että se käsitti:

	Oktyyli-alfa-D-glukopyranosidi	55 %
	Oktyyli-beeta-D-glukopyranosidi	5 %
20	Oktyylidisakkaridit	25 %
	Glukopyranosyylifluoridi	15 %

Konversio oktyyli-glukosideiksi, laskettuna oktanolin suhteen, oli 17 %.

Kun glukopyranosyylifluoridin määrä kasvoi (tapaus, jolloin reaktioseos käsitti 1-2 ekvivalenttia oktanolial/monosakkaridiekvivalentti). Glykosyylifluoridin määrää voitaisiin laskea laimentamalla dioksaanilla. Laskettuna HF/dioksaanin laimennussuhteesta 2:1 (til.) glukosyylifluoridin määrä oli vain muutama prosentti. HF/dioksaaniseoksen käyttöä noin 2:1 (tilavuuksista) suositellaan siinä tapauksessa, että oktanoli-ekvivalenttien lukumäärä monosakkaridiekvivalentteja kohti on 1-2, kuten seuraavassa esimerkissä.

Esimerkki 13Oktyylyglukosidien valmistus käyttämällä HF/dioksaaniseosta 2:1 (til.)

5 Toimintaolosuhteet olivat identtiset edellisen esimerkin kanssa, mutta määrät olivat seuraavat:

Tärkkelys (vesipitoisuus 10 %)	5 g
HF	25 ml
Dioksaani	12,5 ml
1-oktanoli	4,5 ml

10 Reagenssien haihduttamisen jälkeen saatiin 7,2 g siirappimaista tuotetta. Analyysi osoitti, että se käsitti:

Oktyylyglukosidit	35 %
Oktyylidisakkaridit	40 %
15 Ei-glukosidireversiotuotteet	20 %
Glukopyranosyylifluoridi	5 %
Konversio käytetyn oktanolin suhteen oli noin	
50 %.	

Esimerkki 14

20 Laurylyglukosidien valmistus käyttämällä HF/dioksaaniseosta 2:1 (til.).

Seokseen, jossa oli fluorivetyä (50 ml, 2,5 moolia) ja dioksaania (25 ml) lisättiin 10 g tärkkelystä (peruna-tärkkelys, vesipitoisuus 13 %). Liuosta sekoitettiin 15 minuuttia. Reaktioseokseen lisättiin 1-dodekanolia (12 ml, 1 ekvivalentti monosakkaridiekvivalenttia kohti) ja liuosta sekoitettiin 20 minuuttia ympäristön lämpötilassa. Seos kuumennettiin 35°C:seen 20 minuutiksi fluorivedyn haihduttamiseksi ilmakehän paineessa. Ylimääräisen alkoholin sekä dioksaanin haihdutus alennetussa paineessa (0,1 mmHg (n. 13 Pa)) antoi kiinteän tuotteen (14,5 g). Analyysi osoitti, että se koostui seuraavista yhdisteistä:

Lauryyli-alfa-D-glukopyranosidi	25 %
Lauryyli-beeta-D-glukopyranosidi	5 %
35 Lauryylidisakkaridit	10 %

19

79714

Glukoosi)

55 %

Reversiotuotteet)

Glukopyranosidifluoridi

< 5 %

Layryylliglukosidin konversioaste lauriinialkoholín

5 suhteen oli 35 %.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä alkyyli-, sykloalkyyli- tai alkenyyli-aldosidien tai -polyaldosidien synteetiksi, t u n n e t t u siitä, että tyydyttynyt alifaattinen tai sykloalifaattinen alkoholi tai alifaattinen tai sykloalifaattinen alkoholi, jossa etyleenisidos ei ole hydroksyyli-ryhmän suhteen alfa-asemassa, saatetaan reagoimaan aldoosin, aldosidin tai polyaldosidin kanssa liuottimessa ja reagenssissa, joka on fluorivety.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholi on primäärinen alkoholi.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholi sisältää 4 hiiliatomia.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen synteettinen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aldoosi on glukosi.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyaldosidi on kasvisakkaridi, tärkkelys tai selluloosa.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyaldosidi on eläin- tai sienialkuperää oleva polysakkaridi.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fluorivety ja monosakkaridiekvivalenttien välinen moolisuhde on 10 - 60.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholi- ja monosakkaridiekvivalenttien välinen moolisuhde on pienempi tai yhtä suuri kuin 60.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aldoosi, aldosidi tai polyaldosidi liuotetaan fluorivetyyn, minkä jälkeen lisätään alkoholi siten että alkoholi- ja monosakkaridiekvivalenttien välinen moolisuhde on alle 50.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että HF/alkoholi-seokseen lisätään
aldoosi, aldosidi tai polyaldosisi siten että alkoholi-
ja monosakkaridiekvivalenttien välinen moolisuhde on 3-20.

5 11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että reagenssien mukana tuleva
veden määrä on edullisesti alle 15 % laskettuna fluorive-
dyn määrästä.

10 12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että alkoholi on dioli, trioli tai
polyoli.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että alkoholi on aminoalkoholi.

15 14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jol-
loin alkoholi sisältää vähintään 5 hiiliatomia, t u n -
n e t t u siitä, että lisätään sopivaa lisäliuotinta hel-
pottamaan alkoholin liukenemista fluorivetyyn ja vähentä-
mään väliaineen protonaatiokapasiteettia.

20 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että lisäliuotin on dioksaani tai
rikkidioksidi.

Patentkrav

1. Förfarande för syntes av alkyl-, cykloalkyl- eller alkenylaldosider eller polyaldosider, k ä n n e -
5 t e c k n a t därav, att en mättad alifatisk eller cykloalifatisk alkohol eller en alifatisk eller cykloalifatisk alkohol innehållande en etylenisk dubbelbindning, vilken ej är belägen i alfa-ställningen med hänsyn till hydroxylgruppen, omsätts med en aldosa, en aldosa eller en
10 polyaldosa i ett lösningsmedel och en reagens, vilken utgörs av fluorväte.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att alkoholen utgörs av en primär alkohol.

15 3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e - t e c k n a t därav, att alkoholen innehåller över 4 kolatomer.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att aldosen utgörs av glukos.

20 5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att polyaldosiden utgörs av en växtsackarid, en stärkelse eller en cellulosa.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att polyaldosiden utgörs av en polysackarid av animalt eller fungalt ursprung.
25

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan fluorväte- och monosackaridekvivalenter är 10 - 60.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan alkohol- och monosackaridekvivalenter är mindre eller lika med 60.
30

9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att aldosen, aldosa eller polyaldosa löses i fluorväte och alkoholen tillsätts sålunda att molförhållandet mellan alkohol- och monosackaridekvivalenter är mindre än 50.
35

10. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att till en HF/alkoholblandning
sätts en aldosa, en aldosa eller en polyaldosa, sålunda
att molförhållandet mellan alkohol- och monosackaridekvi-
5 valenter är 3 - 20.

11. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den tillsammans med reagenserna
tillförda vattenmängden företrädesvis är mindre än 15 %
beräknat på mängden av fluorväte.

10 12. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att alkoholen utgörs av en diol,
triol eller polyol.

13. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att alkoholen utgörs av en aminoal-
15 kohol.

14. Förfarande enligt patentkravet 1, varvid alko-
holen innehåller minst 5 kolatomer, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att man tillsätter ett lämpligt samlösnings-
medel, vilket möjliggör lösandet av alkoholen i fluorväte
20 och reducerar mediets protonationskapacitet.

15. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att samlösningsmedlet utgörs av di-
oxan eller svaveldioxid.