



# SUOMI-FINLAND

(FI)

## Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

89170

C (15) Patentti myönnetty  
Patent beviljat 05 09 1988

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 07F 9/48

(21) Patentihakemus - Patentansökning	884166
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	09.09.88
(24) Alkuperäisyys - Löpdag	09.09.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	12.03.89
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	14.05.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
11.09.87 GB 8721442 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Ciba-Geigy AG, 4002 Basel, Switzerland, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Wardleworth, Peter Stephen, 63 Treen Road, Tyldesley, Manchester M29 7HD, United Kingdom, (GB)  
2. Baylis, Eric Keith, 18, Abbey Grove, Offerton, Stockport, Cheshire, United Kingdom, (GB)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä alifatyylifosfiinihappojohdannaisten valmistamiseksi  
Förfarande för framställning av alifatylfosfinsyraderivat

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

-----

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä alifatyylifosfiinihappojohdannaisten, etenkin kaavan I



mukaisten alkyli-dialkoksialkyylifosfiinaattien valmistamiseksi, jossa kaavassa R merkitsee C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyyliä ja R' merkitsee vetyä tai C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyyliä, jossa menetelmässä vesipitoinen fosfiinihappo saatetaan reagoimaan happaman katalysaattorin läsnäollessa kaavan II



mukaisen vastaavan trialkyylortoesterin kanssa, jossa tähteillä R ja R' on edellä esitetyt merkitykset, jolloin kaavan II mukaisen ortoesterin määrä on yhtä suuri tai suurempi kuin vesipitoisessa fosfiinihappolähtöaineessa läsnä olevien veden ja fosfiinihapon stökiometrinen määrä.

Ett förfarande för framställning av alifatylfosfinsyraderivat, särskilt av alkyl-dialkoxialkyylfosfinater med formeln I



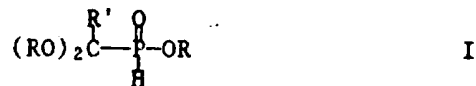
där R är C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl och R' är väte eller C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, vid vilket förfarande vattenhaltig fosfinsyra omsätts i närvaro av en sur katalysator med den motsvarande trialkylortoestern med formeln II



där R och R' har den ovannämnda betydelsen, varvid mängden av ortoestern med formeln II, som används, är densamma som eller större än den stökiometriska mängden av både vatten och fosfinsyra, som är närvarande i det vattenhaltiga fosfinsyraudgångsämnet.

Menetelmä alifatyylifosfiinihappojohdannaisten valmistamiseksi - Förfarande för framställning av alifatylfosfinsyraderivat

Keksinnön kohteena on uusi menetelmä alifatyylifosfiinihappojohdannaisten, etenkin kaavan I



mukaisten alkyyli-dialkoksialkyylifosfinaattien valmistamiseksi, jossa kaavassa R merkitsee C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyyliä ja R' merkitsee vetyä tai C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyyliä, jossa menetelmässä vesipitoinen fosfiinihappo saatetaan reagoimaan happaman katalysaattorin läsnäollessa kaavan II



mukaisen vastaavan trialkyyliortoesterin kanssa, jossa tähteillä R ja R' on edellä esitetyt merkitykset, jolloin kaavan II mukaisen ortoesterin määrä on yhtä suuri tai suurempi kuin vesipitoisessa fosfiinihappolähtöaineessä läsnä olevien veden ja fosfiinihapon stökiometrinen määrä.

Alifatyylifosfiinihappojohdannaisia, etenkin alkyyli-dialkoksialkyylifosfinaatteja voidaan käyttää sellaisten yhdisteiden välituotteina, joilla on arvokkaita ominaisuuksia, esimerkiksi farmaseuttisesti aktiivisille substituoiduille propaani-fosfonihapokeyhdisteille, joita on esitetty eurooppalaisessa patenttijulkaisussa 0181833.

Erilaisia menetelmiä on ehdotettu alkyyli-dialkoksimeetylifosfinaattien valmistamiseksi. Esimerkiksi Gallagher ja Honegger, Aust. J. Chem. 1980, 33, 287, esittävät menetelmän metyyli-dimetoksimeetylifosfinaatin tai etyyli-dietoksimeetylifosfinaatin valmistamiseksi lisäämällä p-tolueenisulfonihappoa vedettömään fosfiinihappoon ja sitten tri-metyyli- tai vast. trietyyliortoformiaattia.

Lisäksi Gross ja Costisella (J. Prakt. Chem. 1974, 316, 550) ovat esittäneet vedettömän fosfonihapon reaktion trialkyyliortoformiaattien kanssa dialkyyli- (dialkoksimetyyli) -fosfonaattien valmistamiseksi. Nämä tekijät ovat esittäneet, että alkylointi fosforissa tapahtuu ainoastaan silloin, kun käytetään vedetöntä happoa. Jos ei käytetä vedetöntä fosfiinihappoa, dialkyylifosfonaatti on ainoa tuote.

Edelleen neuvostoliittolaisessa patentissa 1174439A on esitetty menetelmä O-alkyyli-O-trimetyylisilyyli-dialkoksimetyylifosfinaattien valmistamiseksi saattamalla vedetön fosfiinihappo reagoimaan trialkyyliortoformiaatin kanssa p-tolueenisulfonihapon läsnäollessa ja saattamalla tämän jälkeen näin saatu seos reagoimaan bis(trimetyylisilyyli)-amiinin kanssa.

Päin vastoin kuin näissä tunnetuissa menetelmissä olemme nyt todenneet, että alkyli-dialkoksialkyylifosfinaatit voidaan valmistaa saattamalla trialkyyliortoesterit reagoimaan vesipitoisen fosfiinihapon kanssa, jolloin välteetään vedettömän fosfiinihapon käyttö, jonka on todettu olevan mahdollisesti vahingollinen (J. Org. Chem. 1961, 26, 4090).

R ja R' C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyylinä voivat merkitä metyyliä, etyyliä, n-propyyliä, isopropyyliä, n-butyliä tai t-butyliä.

Edullisia kaavan I mukaisia lähtöaineita ovat sellaiset, joissa kumpikin R on metyyli tai etyyli, etenkin ne lähtöaineet, joissa kumpikin R on etyyli ja R' on vety tai metyyli.

Erityisinä esimerkkeinä lähtöaineista II mainittakoon: trimetyyli-ortoformiaatti, trietyyli-ortoformiaatti, tri-

n-propyyli-ortoformiaatti, tri-n-butyylimu-ortoformiaatti, trimetyyli-ortoasettaatti, trietyyli-ortoasettaatti, tri-n-propyyli-ortoasettaatti ja tri-n-butyylimu-ortoasettaatti.

Kaavan II mukaiset ortoesterit ovat tunnettuja yhdisteitä ja ne voidaan valmistaa esim. menetelmällä, joka on esitetty julkaisussa "Carboxylic Ortho Acid Derivatives Preparation and Synthetic Applications", Robert H. DeWolfe, Organic Chemistry A Series of Monographs, Vol. 14, Academic Press.

Käytetty vesipitoinen fosfiinihappolähtöaine sisältää 55 - 95 paino-% fosfiinihappoa, etenkin 80 - 95 paino-% fosfiinihappoa lopun ollessa vettä.

Kaavan II mukaista trialkyylimu-ortoestereitä käytetään määrä, joka on yhtä suuri tai suurempi kuin vesipitoisessa fosfiinihapossa läsnä olevien veden ja fosfiinihapon stökiometrinen määrä. Edullisesti käytetään trialkyylimu-ortoesterin stökiometristä ylimäärää, joka toimii veden poistamiseksi reaktioseoksesta.

Esimerkkinä 1 kg 50%:sta (w/w) fosfiinihapon vesiliuosta sisältää 7,6 moolia fosfiinihappoa ja 27,8 moolia vettä ja ortoesterin stökiometrinen määrä, joka vaaditaan kaavan I mukaisen yhdisteen valmistamiseksi, on 43,0 moolia. Vastaavasti 1 kg 90%:ista (w/w) fosfiinihapon vesiliuosta sisältää 13,64 moolia fosfiinihappoa ja 5,56 moolia vettä ja ortoesterin tarvittava stökiometrinen määrä on 32,84 moolia. Koska ei ole mitään teoreettista ylärajaa ortoesterilähtöaineen ylimäärälle, määrä, joka on korkeintaan 10 kertaa, esimerkiksi korkeintaan 5, kuten n. 1,0 kertaa - n. 5 kertaa, kuten n. 2,2 kertaa - n. 4,4 kertaa stökiometrinen määrä on yleensä sopiva.

Reaktio voidaan suorittaa liuottimessa, joka on inertti reaktio-olosuhteissa, esim. metyleenikloridissa, toluenissa, etanolissa tai kaavan II mukaisen ortoesterin ylimäärässä.

Reaktio suoritetaan sopivasti 0 - 100, etenkin 5 - 35°C:n lämpötilassa ja inertissä atmosfäärissä ympäristön paineessa.

Reaktio suoritetaan happaman katalysaattorin läsnäollessa, joka voi olla Lewis- tai Bronsted-happo, kuten koordinaatiivisesti tyydyttymätön ryhmän IIB, ryhmän III tai ryhmän IV metallin halidi, tai mineraalihappo, alkaani- tai bentseenisulfonihappo tai  $\alpha$ -halogenoitu alkaanihappo, esim. rikkihappo, metaani- tai etaanisulfonihappo, p-tolueenisulfonihappo, trifluorietikkahappo, tai sinkkikloridi tai booritrifluoridi tai booritrifluoridieteraatti. Edullisin katalysaattori on booritrifluoridieteraatti, kun R' on C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyyli, tai, kun R' on vety, trifluorietikkahappo, joka saa aikaan puhtaamman tuotteen, joka voidaan puhdistaa helposti, esim. tislaamalla kaksoisseinämällä varustetulla molekyylytisluslaitteella. Yleisesti ottaen riittää happaman katalysaattorin katalyyttinen määrä. Kuitenkin on osoittautunut sopivaksi käyttää n. 0,01 - n. 0,4, etenkin n. 0,05 - n. 0,3 happoekvivalenttia hapanta katalysaattoria, s.o. n. 0,01 - n. 0,4, etenkin n. 0,05 - 0,3 moolia yksiemäksistä Bronsted-happoa, kuten trifluorietikkahappoa käytetyn fosfiinihapon moolia kohden.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat tätä keksintöä. Osat ja prosenttimäärät koskevat painoa, mikäli toisin ei ole mainittu.

Joissakin tapauksissa tuotteen saanto kasvaa maksimiin ja sitten vähenee ajan mukana. Maksimisaanto voidaan saada

valvomalla reaktion kulkua ja eristämällä tuote, kun saanto saavuttaa maksimiarvon. Tavallisesti reaktioaika voi olla aina 72 tuntiin asti.

#### Esimerkki 1

a) Kaupallisesti saatava 50%:inen vesipitoinen fosfiinihappo konsentroidaan haihduttamalla vakiopainoon kierto-haihduttimessa vesipumppupaineessa alle 40°C:n lämpötilassa, jolloin saadaan liuos, joka sisältää n. 80 paino-osaa fosfiinihappoa ja 20 paino-osaa vettä. Fosfiinihapon osuus määritetään tarkasti titraamalla laimennettu erä vakiolla natriumhydroksidiliuoksella.

b) 412,5 osaa 80%:ista fosfiinihapon vesiliuosta, joka on valmistettu esimerkissä la) esitetyllä tavalla, liuotetaan 2223 osaan trietyyli-ortoformiaattia typpi-atmosfäärissä. Sitten sekoitettuun liuokseen lisätään tipoittain 10 minuutin kuluessa 114 osaa trifluorietikkahappoa. Tapahtuu lievästi eksoterminen reaktio, jolloin reaktioseoksen lämpötila nousee n. 28 - 30°C:seen. Seosta sekoitetaan ympäristön lämpötilassa typpivirrassa 48 - 60 tunnin ajan, kunnes <sup>31</sup>P-nmr-spektri osoittaa, että reaktio on olennaisesti päättynyt. Haihduttaminen vakiopainoon kiertohaihduttimessa alle 40°C:n haudelämpötilassa ja vesipumppupaineessa tuottaa öljyisen jäännöksen. Tämä liuotetaan 4000 osaan dikloorimetaania ja muodostunut liuos lisätään hitaasti voimakkaasti sekoittaen liuokseen, jossa on 358 osaa dinatriumvetyfosfaatti-dodekahydraattia liuotettuna 3000 osaan vettä. Orgaaninen kerros erotetaan, kuivatetaan vedettömällä natriumsulfaatilla ja haihdutetaan kierto-haihduttimessa alle 40°C:ssa, jolloin saadaan 822 osaa raakaa tuotetta, joka sisältää <sup>31</sup>P-nmr-analyysin mukaisesti 90,6 % etyyli-dietoksimetyyli-fosfinaattia. Raaka tuote puhdistetaan tislaamalla kaksoisseinämällä varustetulla

tislauslaitteella 45°C:n seinämälämpötilassa ja  $1,5 \times 10^{-2}$  mbaarin paineessa, jolloin saadaan 644 osaa (65,6 %) etyyli-dietoksimetyylifosfinaattia, jonka puhtaus on 98,5 %.

#### Esimerkki 2

Käyttämällä esimerkin 1b) mukaista menetelmää 363 osaa 90%:ista fosfiinihapon vesiliuosta saatetaan reagoimaan trietyyli-ortoformiaatin 1930 osan kanssa, kun läsnä on 114 osaa trifluorietikkahappoa. Loppuvaiheet ja puhdistus suoritetaan esimerkin 1b) mukaisesti, jolloin saadaan 631,5 osaa (64,5 %) etyyli-dietoksimetyylifosfinaattia, jonka puhtaus on 96,9 %.

#### Esimerkki 3

Käyttämällä esimerkin 1b) mukaista menetelmää 3,3 osaa kaupallisesti saatavaa 50%:ista fosfiinihapon vesiliuosta saatetaan reagoimaan trietyyliortoformiaatin 22,25 osan kanssa, kun läsnä on 0,57 osaa trifluorietikkahappoa. Loppuvaiheet ja puhdistus suoritetaan esimerkin 1b) mukaisesti, jolloin saadaan 3,1 osaa (62,9 %) etyyli-dietoksimetyylifosfinaattia, jonka puhtaus on 94,7 %.

#### Esimerkki 4

Käyttämällä esimerkin 1b) mukaista menetelmää 7,31 osaa 90%:ista (w/w) fosfiinihapon vesiliuosta käsitellään 52,1 osalla tri-n-butyylortoformaattia, kun läsnä on 1,14 osaa trifluorietikkahappoa. Puhdistamalla tislaamalla saadaan 16,0 osaa n-butyylidi-n-butoksimetyylifosfinaattia (58 %:n saanto teoreettisesta), jonka kp. on 85° ( $3,3 \times 10^{-1}$  mbaarissa) ja puhtaus 90 %.

Esimerkki 5

Käyttämällä esimerkin lb) mukaista menetelmää 3,3 osaa 90%:ista (w/w) fosfiinihapon vesiliuosta saatetaan reagoimaan trietyyliortoformaatin 16,3 osan kanssa, kun läsnä on 0,96 osaa metaanisulfonihappoa, jolloin saadaan etyyli-dietoksimetyylifosfinaatti (61,5 %  $^{31}\text{P}$ -nmr-analyysillä).

Esimerkki 6

Käyttämällä esimerin lb) mukaista menetelmää 3,3 osaa 90%:ista (w/w) fosfiinihapon vesiliuosta saatetaan reagoimaan trietyyli-ortoformaatin 16,3 osan kanssa, kun läsnä on 1,48 osaa p-tolueenisulfonihappoa, jolloin saadaan etyyli-dietoksimetyylifosfinaatti (69,5 %  $^{31}\text{P}$ -nmr-analyysillä).

Esimerkki 7

Käyttämällä esimerkin lb) mukaista menetelmää 3,75 osaa 90%:ista (w/w) fosfiinihapon vesiliuosta saatetaan reagoimaan trietyyliortoformaatin 20,0 osan kanssa, kun läsnä on 1,42 osaa booritrifluoridieteraattia, jolloin saadaan etyyli-dietoksimetyylifosfinaatti (56,2 %  $^{31}\text{P}$ -nmr-analyysillä).

Esimerkki 8

1908 osaa (11,76 moolia) trietyyliortoasettaattia laitetaan 5 litran reaktioastiaan ja sekoitetaan johtamalla argonia läpi. Erä jäädytetään  $10^{\circ}\text{C}$ :seen ja lisätään 53,2 osaa (0,375 moolia) booritrifluoridieteraattia tipoittain 15 minuutin kuluessa pitämällä lämpötila  $10^{\circ}\text{C}$ :ssa. Kun lisäys on päättynyt, seos jäädytetään edelleen  $0 - 5^{\circ}\text{C}$ :seen ja lisätään 178,7 osaa (2,5 moolia) 92,3%:ista fosfiinihappoa

tipoitain pitämällä lämpötila 0 - 5°C:ssa. Kun tämä li-  
säys on päättynyt, reaktioseoksen annetaan lämmitä  
20°C:seen ja sekoittamista jatketaan 24 tunnin ajan.

24 tunnin kuluttua lisätään 2650 osaa dikloorimetaania ja  
näin saatu liuos lisätään voimakkaasti sekoitettuun liuok-  
seen, jossa on 147,7 osaa (0,4125 moolia) dinatriumvetyor-  
tofosfaattidodekahydraattia 1100 osassa vettä. Muodostuvat  
kaksi nestefaasia erotetaan ja vesifaasi uutetaan 650  
osalla dikloorimetaania. Orgaaniset utteet yhdistetään ja  
pestään 1000 osalla vettä. Pesty orgaaninen faasi kuivate-  
taan magnesiumsulfaatin päällä, suodatetaan ja liuotin  
poistetaan tyhjiössä. Näin saatu raaka tuote (517,2 osaa)  
tislataan, jolloin saadaan 338,5 osaa (64,4 %:n saanto  
teoreettisesta) etyyli(1,1-dietoksietyyli)fosfinaattia vä-  
rittömänä nesteenä, jonka kiehumispiste on 70°C 10<sup>-2</sup>  
mbaarissa ja jolla on seuraavat analyytiset arvot:  
31p-nmr = +30,85 ppm (CDCl<sub>3</sub>) J<sub>Ph</sub> = 539,8 Hz.

Patenttivaatimukset

## 1. Uusi menetelmä kaavan I



mukaisten alkyyli-dialkoksialkyylifosfinaattien valmistamiseksi, jossa kaavassa R merkitsee C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyyliä ja R' merkitsee vetyä tai C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyyliä, t u n n e t t u siittä, että vesipitoinen fosfiinihappo saatetaan reagoimaan happaman katalysaattorin läsnäollessa kaavan II



mukaisen vastaavan trialkyyliortoesterin kanssa, jossa tähteillä R ja R' on edellä esitetyt merkitykset, jolloin kaavan II mukaisen ortoesterin käytetty määrä on yhtä suuri tai suurempi kuin vesipitoisessa fosfiinihappolähtöaineessä läsnä olevien veden ja fosfiinihapon stökiometrinen määrä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että käytetty vesipitoinen fosfiinihappo sisältää 50 - 95 paino-% fosfiinihappoa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että kaavan II mukaisen ortoesterilähtöaineen käytetty määrä on 1 - 10 kertaa vesipitoisessa fosfiinihappolähtöaineessä läsnäolevien veden ja fosfiinihapon stökiometrinen määrä.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siittä, että kaavan II mukaisen ortoesterilähtöaineen käytetty määrä on 1,0 - 5 kertaa vesipitoisessa fosfiinihappolähtöaineessä läsnäolevien veden ja fosfiinihapon stökiometrinen määrä.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavan II mukaisen ortoesterilähtöaineen käytetty määrä on 2,2 - 4,4 kertaa vesipitoisessa fosfiinihappolähtöaineessä läsnä olevien veden ja fosfiinihapon stökiometrinen määrä.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapan katalyysaattori on mineraalihappo, alkaani- tai bentseenisulfonihappo tai -halogenoitu alkaanihappo tai booritrifluoridieteraatti.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapan katalyysaattori on trifluorietikkahappo.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapanta katalyysaattoria käytetään 0,01 - 0,4, esim. 0,05 - 0,3 happoekvivalenttia.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavan II mukaisena lähtöaineena on trimetyyli-ortoasettaatti, trimetyyli-ortoformiaatti, trietyyli-ortoasettaatti, trietyyli-ortoformiaatti, tri-n-propyyli-ortoasettaatti, tri-n-propyyli-ortoformiaatti, tri-n-butyli-ortoasettaatti ja tri-n-butyli-ortoformiaatti.

Patentkrav

1. Nytt förfarande för framställning av alkyl-dialkoxialkylfosfinater med formeln I



i vilken R betecknar C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl och R' betecknar väte eller C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, k ä n n e t e c k n a t därav att vattenhaltig fosfinsyra omsättes i närvaro av en sur katalysator med en motsvarande trialkylortoester med formeln II



i vilken resterna R och R' har ovan anförda betydelser, varvid den använda mängden ortoestern med formeln II är lika stor eller större än den stökiometriska mängden av vatten och fosfinsyra närvarande i det vattenhaltiga fosfinsyrautgångsmaterialet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den använda vattenhaltiga fosfinsyran innehåller 50 - 95 vikt-% fosfinsyra.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den använda mängden ortoesterutgångsmaterial med formeln II är 1 - 10 gånger den stökiometriska mängden av vatten och fosfinsyra närvarande i det vattenhaltiga fosfinsyrautgångsmaterialet.

4. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den använda mängden ortoesterutgångsmaterial med formeln II är 1,0 - 5 gånger den stökiometriska mängden av vatten och fosfinsyra närvarande i det vattenhaltiga fosfinsyrautgångsmaterialet.

5. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den använda mängden ortoester-utgångsmaterial med formeln II är 2,2 - 4,4 gånger den stökiometriska mängden av vatten och fosfinsyra närvarande i det vattenhaltiga fosfinsyrautgångsmaterialet.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att den sura katalysatorn är en mineralsyra, alkan- eller bensensulfonsyra eller en  $\alpha$ -halogenerad alkansyra eller bortrifluordieterat.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att den sura katalysatorn är trifluorättiksyra.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att den sura katalysatorn används i en mängd av 0,01 - 0,4, t.ex. 0,05 - 0,3 syraekvivalenter.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 8, k ä n n e t e c k n a t därav att utgångsmaterialet med formeln II är trimetyl-ortoacetat, trimetyl-ortoformiat, trietyl-ortoacetat, trietyl-ortoformiat, tri-n-propyl-ortoacetat, tri-n-propyl-ortoformiat, tri-n-butyl-ortoacetat och tri-n-butyl-ortoformiat.