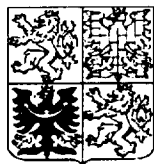


(19)

 ČESKÁ  
REPUBLICA

 ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

 (21) Číslo přihlášky: **1427-93**

 (22) Přihlášeno: **16. 07. 93**

 (40) Zveřejněno: **18. 01. 95**  
(Věstník č. 1/95)

 (47) Uděleno: **30. 07. 97**

 (24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 09. 97**  
(Věstník č. 9/97)

 (13) Druh dokumentu: **B6**

 (51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 07 D 319/12**
**C 07 D 317/16**
**C 07 D 309/04**
**C 07 D 307/10**

(73) Majitel patentu:

 Vysoká škola chemicko-technologická,  
Praha, CZ;

(72) Původce vynálezu:

 Paleta Oldřich doc. ing. CSc., Praha, CZ;  
Círka Vladimír ing., Nový Jičín, CZ;  
Kvičala Jaroslav ing. CSc., Praha, CZ;

(74) Zástupce:

 Kubičková Květoslava ing., Doubravčická  
2201, Praha 10, 10000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy fluoralkylderivátů  
cyklických etherů**

(57) Anotace:

Způsob přípravy fluoralkylderivátů cyklických etherů obecného vzorce I,

kde

**m** je 0, 1;

**Y** je O, CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>;

**R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> a R<sup>6</sup>** je H, C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>, cyklo-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>,

 kde **x** je 1 až 6, **y** je 5 až 8,

které mohou být stejné nebo různé;

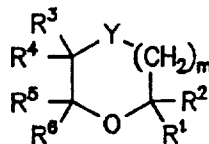
přičemž jeden až dva ze substituentů

**R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> a R<sup>6</sup>** je CX<sub>2</sub>-CHX-R<sub>f</sub>, kde **X** je H, F  
a kde **R<sub>f</sub>** je F, CF<sub>2</sub>Cl, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, C<sub>r</sub>F<sub>2r+1</sub>, kde **r** je 1 až  
12, dále (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>z</sub>H, kde **z** je 1 až 4,

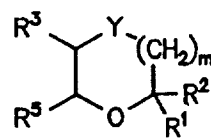
 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-O-[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>s</sub>, kde **s** je 0 až 4; dále  
C<sub>3</sub>Cl<sub>1</sub>F<sub>u</sub>O-[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>s</sub>, kde **t** je 0 až 3, **u** je 4 až 7,  
přičemž k jednomu atomu uhlíku cyklu je připojen  
pouze jeden fluorovaný substituent, tyto substi-  
tuenty mohou být shodné nebo různé;

 reakci cyklických etherů obecného vzorce II, kde maxi-  
málně jeden ze substituentů **R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> a R<sup>5</sup>** je CX<sub>2</sub>-  
-CHX-R<sub>f</sub>, s fluorolefny spočívá v tom, že fluoralkylace  
se provádí za ozařování ultrafialovým zářením z oblas-  
ti 180 až 420 nm, při teplotách od -50 °C až do teploty  
varu reakční směsi, za tlaku maximálně do 1 MPa. K  
fluoralkylaci se používají odpovídající fluorolefny a

 případně se provádí v přítomnosti iniciátorů  
jako jsou fotosenzibilizátory obecného vzorce  
R<sup>7</sup>-CO-R<sup>8</sup>,

 kde **R<sup>7</sup>** je alkyl nebo fluoralkyl o počtu atomů  
uhlíku 1 až 2, **R<sup>8</sup>** je alkyl nebo fluoralkyl o počtu  
atomů uhlíku 1 až 4, fenyl, fenyl se substituenty  
F, Cl, CN, OCF<sub>3</sub> a fluoralkyl o počtu atomů  
uhlíku 1 až 3, nebo radikálové iniciátory typu  
organoperoxidů, typu benzoinu a jeho derivátů  
nebo typu azolátek.


(I)



(II)

## Způsob přípravy fluoralkylderivátů cyklických etherů

### Oblast techniky

5

Předmětem vynálezu je příprava fluoralkylderivátů cyklických etherů.

### Dosavadní stav techniky

10

Fluoralkylderiváty cyklických etherů, odvozených od tetrahydrofuranu (oxolanu), dioxolanu, tetrahydropyranu (oxanu) a 1,3- a 1,4-dioxanu, se připravují několika způsoby. Dosavadní způsoby přípravy látek obecného vzorce I spočívají ve fluoralkylaci výchozího cyklického etheru nebo cyklického fluoralkyletheru pomocí fluorolefinů (fluoralkenů). Tato fluoralkylace je v podstatě homolytickou adiční reakcí zmíněných etherů na dvojnou vazbu fluorolefinů a vyžaduje homolytickou iniciaci. Této iniciaci se dosahuje iniciátory radikálových reakcí, například peroxidy, azolátkami za zvýšené teploty, zahříváním na vyšší teploty po dobu několika dní, ozařováním ultrafialovým světlem a gama radiací.

15

20

Iniciátory radikálových reakcí cyklických etherů zpravidla vyžadují k vyvolání iniciačního účinku vyšší teplotu a uspořádání reakce vyžaduje úplné množství výchozího fluoralkenu v reakční směsi. Jestliže se jedná o níževroucí fluoralken, potom realizace reakce vyžaduje poměrně složité tlakové zařízení. Dosud používanou fotochemickou iniciaci pomocí ultrafialového záření bez aplikace fotosenzibilátorů lze použít jen výjimečně a zpravidla je toto záření absorbováno bez vyvolání iniciace. Kromě toho je tento způsob iniciace omezen na velmi úzkou oblast UV spektra. Nesenzibilovaná fotoiniciace fluoralkylačních reakcí cyklických etherů selhává rovněž při pokusech a zavedení druhého fluoralkylu do molekuly výchozího fluoralkylovaného cyklického etheru. Iniciace gama-radiací vyžaduje speciální zařízení, obecně je charakterizována nižší selektivitou a vyššími podíly vedlejších produktů.

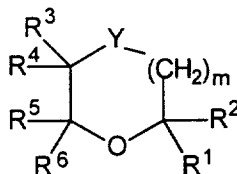
25

30

### Podstata vynálezu

35

Postup podle vynálezu odstraňuje některé nevýhody dřívějších postupů a umožňuje přípravu řady nových fluoralkylderivátů cyklických etherů obecného vzorce I,



(I)

40

kde  $m = 0, 1$ ;  
 $Y = O, CH_2, OCH_2$ ;  
 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  a  $R^6 = H, C_xH_{2x+1}, \text{cyklo-}C_yH_{2y}$ ,  
 kde  $x = 1$  až  $6$ ,  $y = 5$  až  $8$ ,

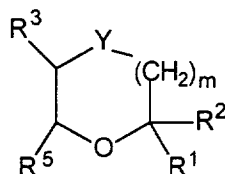
45

kteřé mohou být stejné nebo různé;  
 současně také jeden až dva ze substituentů  
 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  a  $R^6 = CX_2-CH_X-R_f$ , kde  $X = H, F$  a  
 kde  $R_f = F, CF_2Cl, CHF_2, CH_2F, CrF_{2r+1}$ , kde  $r = 1$  až  $12$ ,  
 dále  $(CF_2CF_2)_zH$ , kde  $z = 1$  až  $4$ ,

$C_3F_7-O-[CF(CF_3)CF_2-O]_s$ , kde  $s = 0$  až 4; dále  
 $C_3Cl_tF_uO-[CF(CF_3)CF_2O]_s$ , kde  $t = 0$  až 3,  $u = 4$  až 7,

5 přičemž k jednomu atomu uhlíku cyklu je připojen pouze jeden fluorovaný substituent, tyto substituenty mohou být shodné nebo různé;

reakcí cyklických etherů obecného vzorce II,



10 (II)

kde  $m$ ,  $Y$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  a  $R^5$  mají vpředu uvedený význam a maximálně jeden ze substituentů  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  a  $R^5 = CX_2-CHX-R_f$ , kde  $X$  a  $R_f$  mají vpředu uvedený význam,  
 15 s fluorolefiny způsobem, který spočívá v tom, že fluoralkylace se provádí za ozařování ultrafialovým zářením z oblasti 180 až 420 nm, při teplotách  $-50$  °C až do teploty varu reakční směsi, za tlaku maximálně do 1 MPa. S výhodou se používají terminální fluorolefiny obecného vzorce III,



20

kde  $X$  a  $R_f$  mají vpředu uvedený význam.

Fluoralkylace se provádí v přítomnosti iniciátorů, jako jsou fotosenzibilátory, například  
 25 obecného vzorce IV,

25



30

kde  $R^7$  je alkyl nebo fluoralkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 2,  
 $R^8$  je alkyl nebo fluoralkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 4,  
 dále fenyl,  
 dále fenyl se substituenty  $F$ ,  $Cl$ ,  $CN$ ,  $OCF_3$   
 a fluoralkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 3,

35

nebo radikálové iniciátory typu organických peroxidů, jako jsou například diacyl-, dialkyl-, nebo  
 alkylacylperoxydy, nebo typu benzoinu a jeho derivátů, například benzil a alfa-substituované  
 benzoiny se substituenty jako fenyl a alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 6, nebo typu azolátek  
 o počtu atomů uhlíku 4 až 14, například azo-bis-isobutyronitrilu.

40

Fluoralkylace se s výhodou provádí v přítomnosti methanolu a/nebo alifatických nitrilů  
 a dinitrilů o počtu atomů uhlíku 2 až 6.

45

Pro fluoralkylaci se používají tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,3-dioxolan, 2,2-dimethyl-1,3-  
 dioxolan, 2,2,3-trimethyl-1,3-dioxolan, 1,4-dioxan a 2,2-dimethyl-1,3-dioxan. Fluoralkylaci  
 cyklických etherů je možno provádět také tehdy, jestliže výchozí cyklický ether obecného vzorce  
 II obsahuje fluoralkyl.

Použití fotosenzibilátorů a radikálových iniciátorů je spojeno s absorpčními charakteristikami  
 reaktantů a vlnovou délkou použitého záření. Jak fotosenzibilátory, tak iniciátory zpravidla mají  
 polohu maxim absorpce ultrafialového záření při větších vlnových délkách než fluoralkeny

a cyklické ethery. Tato skutečnost umožňuje lepší využití energie zdrojů ultrafialového záření. Na druhé straně použití senzibilátorů nebo iniciátorů má za následek vznik vedlejších produktů, jejichž podíl lze do jisté míry regulovat. S výhodou lze používat senzibilizátory obecného vzorce IV. K iniciaci se rovněž používají iniciátory radikálových reakcí typu diacylperoxidů, například

5 dibenzoylperoxid, typu benzoinu a jeho derivátů, například benzil a alfa-substituované benzoiny se substituenty, jako fenyl a alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 6, typu azolátek, například azo-bis-isobutyronitril.

Všechny reakce lze provozovat ve skleněných aparaturách za normálního či mírně zvýšeného

10 tlaku.

Způsob podle vynálezu je dále doložen několika příklady provedení.

### 15 Příklady provedení vynálezu

#### Příklad 1

20 Do tetrahydrofuranu (74 g) v ponorném fotochemickém fotoreaktoru se středotlakou rtuťovou výbojkou byl při teplotě -15 až 5 °C uváděn hexafluorpropen 5 hodin v celkovém množství 45 g, přitom nezreagovaný hexafluorpropen byl zachycován v nízkotepelném jímadle. Při destilaci byl získán 2-(2H-hexafluorpropyl)tetrahydrofuran (látka 1) s teplotou varu 80 °C/13,3 kPa ve

25 výtěžku 93,8 %.

#### Příklad 2

30 Směs tetrahydrofuranu (12,5 g), perfluorhexylethylenu (3,05 g) a acetonu (0,1 g) v křemenném reaktoru byla za míchání ozařována z vnějšku ultrafialovou lampou při 22 °C po dobu 5 hodin, kdy výchozí alken zcela zreagoval. Reakční směs byla zpracována destilací, při níž byl získán 2-(1H,1H,2H,2H-tridekafluorhexyl)tetrahydrofuran (látka 2) s teplotou varu 75 až 78 °C/1,33 kPa ve výtěžku 3,37 g.

35 Reakce tetrahydrofuranu (12,5 g), perfluorhexylethylenu (3,05 g) a 1,1-difluor-2-propanonu (0,15 g) ve 3 ml methanolu za stejných podmínek jako výše poskytla látku 2 ve výtěžku 3,27 g.

#### Příklad 3

40 Směs 2,2-dimethyl-1,3-dioxolanu (8,9 g), perfluorhexylethylenu (5,0 g) a fenyl(trifluormethyl)ketonu (0,15 g) v křemenném reaktoru byla za míchání z vnějšku ozařována 4 hodiny ultrafialovou lampou za varu reakční směsi. Tato byla zpracována destilací, při níž byl získán 2,2-dimethyl-4-(1H,1H,2H,2H-tridekafluorhexyl)-1,3-dioxolan (látka 3) s teplotou varu 62 až

45 65 °C/0,02 kPa ve výtěžku 3,87 g.

Reakce směsi 2,2-dimethyl-1,3-dioxolanu (9,0 g), perfluorhexylethylenu (4,9 g) a dibenzoylperoxidu (0,2 g) za výše uvedených podmínek poskytla látku 3 ve výtěžku 4,01 g.

50

#### Příklad 4

Směs tetrahydrofuranu (12,5 g), perfluor-1-oktenu (3,2 g), alfa-fenylbenzoinu (0,1 g) a 5 ml butannitrilu ve skleněném reaktoru byla 9 hodin ozařována rtuťovou lampou při 30-40 °C. Při

destilaci byl získán 2-(2H-hexadekafluoroktyl)tetrahydrofuran (látka 4) s teplotou varu 72 až 75 °C/1,3 kPa ve výtěžku 2,89 g.

5 Příklad 5

Do směsi 2-(2H-hexafluorpropyl)tetrahydrofuranu (18,5 g), acetonu (0,4 g) a 35 ml acetonitrilu v ponorném fotoreaktoru byl za ozařování ultrafialovou lampou 6 hodin uváděn hexafluorpropen (celkem 5,9 g) při -30 až -35 °C. Po neutralizaci hydrogenuhličitanem byla reakční směs  
10 vysušena a podrobena destilaci, při níž byl získán bis-2,5-(2H-hexafluorpropyl)tetrahydrofuran s teplotou varu 98 až 100 °C/0,6 kPa (látka 5) ve výtěžku 12,4 g.

15 Příklad 6

Směs 1,4-dioxanu (13 g), hexadekafluor-5,8-bis(trifluormethyl-3,6,9-trioxa-1-dodecenu (1,5 g) a azo-bis-isobutyro-nitrilu (0,1 g) v křemenném reaktoru byla za míchání 15 hodin ozařována ultrafialovou lampou při 25 °C, kdy konverse olefinu byla úplná. Po zpracování reakční směsi  
20 jako v příkladu 5 byl destilací získán 2-[2H-hexadekafluor-5,8-bis(trifluormethyl)3,6,9-trioxydodecyl]-1,4-dioxan s teplotou varu 115 až 117 °C/1,3 kPa ve výtěžku 1,52 g.

Příklad 7

25 Směs tetrahydrofuranu (64 g), hexafluorpropenu (15 g) a dibenzoylperoxidu (0,5 g) v křemenné ampuli s tlakovým uzávěrem byla za tlaku 0,6 MPa ozařována středotlakou rtuťovou výbojkou z vnějšku po dobu 8 hodin. Při destilaci byl získán 2-(2H-hexafluorpropyl)tetrahydrofuran (látka I) s teplotou varu 80 až 81 °C/13,3 kPa ve výtěžku 94,2 %.

30

Příklad 8

Směs 1,3-dioxolanu (11,1 g) a 3-chlopenrafluorpropenu (5,1 g) v křemenném reaktoru byla za míchání ozařována z vnějšku ultrafialovou lampou při 18 °C po dobu 3 hodin, kdy výchozí  
35 fluoralken zcela zreagoval. Reakční směs byla zpracována destilací, při níž byl získán 2-(3-chlor-1,1,2,3,3-pentafluorpropyl)-1,3-dioxolan s b. v. 95 až 97 °C/6,6 kPa ve výtěžku 6,6 g.

40 Příklad 9

Křemenná ampule s tlakovým uzávěrem byla naplněna 1,4-dioxaspiro[4,5]dekanem (25 g), 2-methyl-2-propanolem (20 g), hexadekafluor-5,8-bis(trifluormethyl-3,6,9-trioxa-1-dodecenem (4 g) a diterc.butyl peroxidem (0,5 g), pak byla ochlazená v suchém ledu, naplněna dusíkem, evakuována. Po vytemperování na 19 °C byla směs ozařována z vnějšku za tlaku 0,04 MPa po  
45 dobu 6 hodin. Z reakční směsi byly nejdříve oddestilovány výchozí reaktanty a zbytek byl vyčištěn prolitím krátkým sloupcem silikagelu (délka 10 cm) a eluován acetonem. Po oddestilování rozpouštědel byl získán produkt 4-[2H-hexadekafluor-5,8-bis (trifluormethyl)-3,6,9-trioxadodecyl]-2,2-pentamethylen-1,3-dioxolan ve výtěžku 5,3 g.

50

Příklad 10

Směs 2,2-dimethyl-1,3-dioxolanu (10,2 g), 1H,1H,2H,6H-oktafluor-1-hexenu (4,9 g) a acetonu (0,7 g) byla ozařována jako v příkladu 2 při teplotě 20 °C po dobu 3 hodin. Reakční směs byla

zpracována destilací, při níž byl získán produkt, tj. 2-(3,3,4,4,5,5,6,6-oktafluorhexyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan. s b. v. 119 až 122 °C/5,4 kPa ve výtěžku 6,04 g.

5 Příklad 11

Směs 1,3-dioxanu (13 g), hexadekafluor-5,8-bis(trifluormethyl-3,6,9-trioxa-1-dodecenu (1,7 g) a azo-bis-isobutyronitrilu (0,1 g) v křemenném reaktoru byla za míchání 7 hodin ozařována ultrafialovou lampou při 24 °C. Po zpracování reakční směsi jako v příkladu 5 byl destilací  
10 získán 2-[2H-hexadekafluor-5,8-bis(trifluormethyl)-3,6,9-trioxadodecyl]-1,3-dioxan s teplotou varu 113 až 116 °C/1,2 kPa ve výtěžku 1,86 g.

15 Příklad 12

Směs 2-propyl-1,3-dioxolanu (25 g), 4-chlor-3-oxanonafluorhexanu (8,2 g) a dibenzoylperoxidu (0,6 g) byla ozařována jako v příkladu 2 po dobu 6 hodin. Při rektifikaci reakční směsi byl získán produkt, tj. 2-(4-chlor-1,1,2,4,4,5,5,6,6-nonafluor-3-oxahexyl)-2-propyl-1,3-dioxolan s b. v. 103 až 107 °C/1,32 kPa ve výtěžku 11,4 g.

20

Příklad 13

Směs 2-(1,1,2,3,3,3-hexafluorprop-1-yl)oxolanu (6,66 g) dekafluor-3-oxa-1-hexenu (4 g) a acetonu (0,5 g) byla ozařována ultrafialovou lampou z vnějšku za míchání. Konečná reakční směs byla zpracována destilací, která poskytla 2-(1,1,2,4,4,5,5,6,6,6-dekafluor-3-oxahex-1-yl)-5-(1,1,2,3,3,3-hexafluorprop-1-yl)oxolan s teplotou tání 90 až 92 °C/2,67 kPa ve výtěžku 1,55 g.

25

30 Průmyslové využití

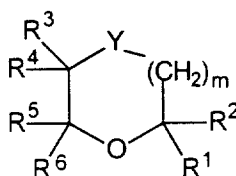
Fluoralkylované cyklické ethery mají řadu použití. Používají se buď přímo jako komponenty pro přípravu polymerů na bázi epoxidů, nebo jako meziprodukty, např. pro další fluoraci na perfluorderiváty s vlastnostmi perfluorinertů, dále jako chemické meziprodukty v přípravě  
35 fluoralkyldiolů pro přípravu amfifilních (meth)akrylátů, nebo přímo pro přípravu polymerů například polyesterového a polyurethanového typu.

40

**PATENTOVÉ NÁROKY**

45

1. Způsob přípravy fluoralkylderivátů cyklických etherů obecného vzorce I,



(I)

kde  $m$  je 0, 1;  
 $Y$  je O,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{OCH}_2$ ;  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  jsou H,  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ , cyklo- $\text{C}_y\text{H}_{2y}$ ,  
kde  $x$  je 1 až 6,  $y$  je 5 až 8,

5

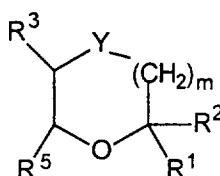
které mohou být stejné nebo různé;  
příčemž jeden až dva ze substituentů  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  a  $R^6$  jsou  $\text{CX}_2\text{-CHX-R}_f$ , kde  $X$  je H, F a  
kde  $R_f$  je F,  $\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{C}_r\text{F}_{2r+1}$ , kde  $r$  je 1 až 12,  
dále  $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_z\text{H}$ , kde  $z$  je 1 až 4,  
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{-O}]_s$ , kde  $s$  je 0 až 4; dále  
 $\text{C}_3\text{Cl}_t\text{F}_u\text{O-}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_s$ , kde  $t$  je 0 až 3,  $u$  je 4 až 7,

10

příčemž k jednomu atomu uhlíku cyklu je připojen pouze jeden fluorovaný substituent, tyto  
substituenty mohou být shodné nebo různé;

15

působením odpovídajících fluorolefinů na cyklické ethery obecného vzorce II,



20

( II )

kde  $m$ ,  $Y$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  a  $R^5$  mají vpředu uvedený význam a maximálně jeden ze substituentů  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  a  $R^5$  je  $\text{CX}_2\text{-CHX-R}_f$ , kde  $X$  a  $R_f$  mají vpředu uvedený význam, **v y z n a ě u j í c í**  
**s e t í m**, že fluoralkylace se provádí za ozařování ultrafialovým zářením z oblasti 180 až  
420 nm, při teplotách  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  až do teploty varu reakční směsi, za tlaku maximálně do 1 MPa.

25

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že fluoralkylace se provádí  
v přítomnosti iniciátorů, jako jsou fotosenzibilizátory obecného vzorce IV,

30



kde  $R^7$  je alkyl nebo fluoralkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 2,  
 $R^8$  je alkyl nebo fluoralkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 4,  
fenyl, fenyl se substituenty F, Cl, CN,  $\text{OCF}_3$   
a fluoralkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 3,

35

nebo radikálové iniciátory typu organoperoxidů, typu benzoinu a jeho derivátů, nebo  
typu azolátek s počtem atomů uhlíku 4 až 14, například azo-bis-izobutyronitrilu.

40

3. Způsob podle nároku 1 a 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se fluoralkylace provádí  
v přítomnosti methanolu a/nebo alifatických nitrilů a dinitrilů o počtu atomů uhlíku 2 až 6.

45

---

Konec dokumentu

---