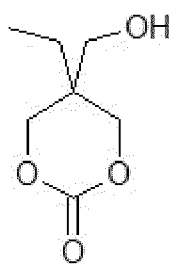


Sposób otrzymywania 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-onu
i 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-onu

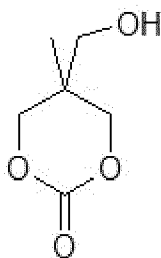
Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-onu o wzorze 1



wzór 1

i

5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-onu o wzorze 2



wzór 2

Cyklicznie węglany znalazły zastosowanie m.in. jako aprotonowe rozpuszczalniki, elektrolity w bateriach litowych (węglan etylenu i węglan propylenu), środki immobilizujące enzymy dodawane do powłok (*Progress in Organic Coatings*, 2003, 47, 77). Są one także coraz częściej wykorzystywane w syntezie poli(hydroksyuretanów) metodą bezizocyjanianową (*J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2000, 38, 2375, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1993, 31, 2765). Po raz pierwszy sześciocząłkowe węglany cykliczne zostały otrzymane w wyniku depolimeryzacji

liniowych poliwęglanów w wysokiej temperaturze, w obecności katalizatora oraz z zastosowaniem destylacji pod obniżonym ciśnieniem (*J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 5031). Taka metoda syntezy nadal jest stosowana w celu otrzymywania sześć-, czy siedmioczłonowych węglanów cyklicznych (*Prog. Polym. Sci.*, 2000, 25, 259).

Sześcioczłonowe cykliczne węglany mogą być otrzymane poprzez katalityczną addycję dwutlenku węgla do oksetanów. Otrzymanie sześcioczłonowych cyklicznych węglanów jest znacznie trudniejsze od otrzymania węglanów pięcioczłonowych ze względu na większe naprężenia występujące w pierścieniu sześcioczłonowym, co wpływa na ich większą reaktywność. Z tego względu, w reakcji oksetanu z CO₂ powstaje zarówno cykliczny węglan jak i poliwęglan. W pracy Styringa (*Elsevier*, 2015, 99) wykazano, że odpowiednio dobrany katalizator zwiększa selektywność reakcji w stosunku do pożądanego produktu reakcji, np. zastosowanie tlenku tributylfosfiny (Bu₃P=O) wykazuje selektywność w stosunku do węglanu trimetylenu, natomiast tributylfosfina (Bu₃P) do poli(węglanu trimetylenu).

Cykliczne węglany można też otrzymać w wyniku reakcji między związkami alifatycznymi zawierającymi dwie grupy hydroksylowe (w przypadku cyklicznych węglanów pięcioczłonowych będą to pochodne 1,2-diolu, natomiast sześcioczłonowych cyklicznych węglanów pochodne 1,3-diolu) i chloromrówczanem alkilu, czy fosgenem, bądź jego pochodnymi. Reakcje te prowadzone są w dużym rozcieńczeniu z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych i wymagają zastosowania akceptora powstającego chlorowodoru, takiego jak np. trietyloaminy czy pirydyny (*Macromolecules*, 1998, 31, 4432).

Inną metodą syntezy cyklicznych węglanów jest transestryfikacja węglanów dialkilowych/difenyłowych odpowiednimi diolami w obecności katalizatora (*J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 314). W syntezie pięcioczłonowych cyklicznych węglanów wykorzystywane są surowce takie jak glicerol, erytrytol, D-sorbitol, glikol etylenowy czy 1,2-propanodiol (*Green Chem.*, 2013, 15, 934; *Green Chem.*, 2012, 14, 1749). Proces otrzymywania sześcioczłonowych węglanów cyklicznych jest procesem zdecydowanie mniej wydajnym ze względu na możliwość zachodzenia reakcji konkurencyjnych, podczas których tworzą się oligomery węglanowe. Ze względów statystycznych, jest on ułatwiony w przypadku zastosowania triolu zawierającego trzy grupy hydroksymetylowe przy jednym atomie węgla, jak ma to miejsce w przypadku 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu lub 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu. W pierwszym etapie zachodzi transestryfikacja węglanu dialkilogowego triolem w

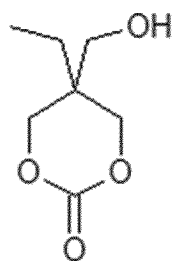
obecności katalizatora, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę składającą się z cyklicznego węglanu oraz oligomerów. Drugim etapem procesu jest etap depolimeryzacji oligomerów przy jednoczesnej destylacji cyklicznego węglanu. W czasie destylacji cyklicznego węglanu z mieszaniny reakcyjnej ubywa także triolu, co powoduje zmianę stosunku wolnych grup hydroksylowych do grup węglanowych. Skutkiem takiej zmiany jest znacząco mniejsze prawdopodobieństwo utworzenia cyklicznego węglanu podczas depolimeryzacji oligomerów, ze względu na zbyt małą zawartość grup hydroksylowych w stosunku do węglanowych (*Polym. J.*, 2000, 32, 381).

Feng i współpracownicy otrzymali cykliczny węglan będący przedmiotem wynalazku, dwuetapową metodą syntezy opisaną powyżej (*Macromolecular R.C.*, 2011, 32, 390). Pierwszy etap procesu polegał na transestryfikacji węglanu difenyłu (4% nadmiar molowy w stosunku do 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu) 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolem (trimetylolopropanem) w obecności katalizatora 2-etyloheksanianu cyny(II) (0,08%_{mol}). W temperaturze 160°C, pod obniżonym ciśnieniem prowadzono destylację produktu ubocznego jakim był fenol. Po 24 godzinach prowadzenia reakcji, mieszanina reakcyjna została ochłodzona i rozpuszczona w tetrahydrofuranie. Następnie dodano eter dietylowy w celu wytrącenia oligomerów, które z kolei poddano rozkładowi termicznemu pod ciśnieniem 0,1 mbar w temperaturze 250-270°C. Destylat poddawano krystalizacji z eteru dietylowego w temperaturze -10°C, po czym rekrystalizowano z mieszaniny rozpuszczalników (metanol/etanol 1:30_{obj.}). Zespół ten opierał się na badaniach Pattisona (*J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 3455), które były propozycją bezpieczniejszej metody otrzymywania cyklicznych eterów w porównaniu z metodą zaproponowaną w niemieckim patencie (Germ. Application F 15046 (Jan. 5, 1956)) dotyczącym otrzymywania 3-etylo-3-(hydroksymetylo)oksetanu oraz 3-metylo-3-(hydroksymetylo)oksetanu poprzez pirolizę estrów węglanowych odpowiednio z trimetylolopropanu oraz trimetyloloetanu. Na podstawie badań przeprowadzonych przez Pattisona (*J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79 (13), 3455), a także Dalea i Fredriksena (*Acta Chem. Scand.*, 1991, 45, 82) wynika, że głównym produktem reakcji transestryfikacji węglanów dialkilowych odpowiednimi triolami w obecności katalizatora będą cykliczne etery.

Höcker i inni (*Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 197, 3851) otrzymali 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-on z wydajnością 23% w dwuetapowej

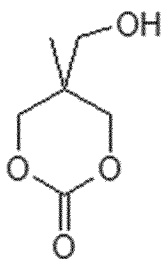
reakcji. Pierwszym etapem reakcji była transestryfikacja węglanu dietylu (10% nadmiar molowy w stosunku do triolu) 2-metylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolem w obecności metanolanu sodu. Układ reakcyjny składał się z kolumny długości 80 cm z wypełnieniem. Temperatura reakcji była zwiększana w sposób ciągły, aż do osiągnięcia wartości 140°C, podczas gdy produkt uboczny - etanol był oddestylowywany z mieszaniny reakcyjnej. Mieszaninę oczyszczono od jonów sodu z wykorzystaniem kolumny wypełnionej żywicą jonowymienną. Drugi etap reakcji polegał na depolimeryzacji produktu etapu pierwszego w obecności dibutylo-dimetoksy-cyny(IV) prowadzonej w temperaturze 180–260°C pod obniżonym ciśnieniem. Rokicki i współautorzy (Polimery, 2018, 63, 90) otrzymali 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-on metodą opisaną przez Höckera wykorzystując do reakcji trimetyloopropan, węglan dietylu oraz stearynian cyny(II) jako katalizator depolimeryzacji. Otrzymano 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-on z wydajnością 22%.

Celem wynalazku jest zwiększenie wydajności procesu otrzymania sześciocłonowych węglanów cyklicznych 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-onu o wzorze 1



wzór 1

i 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-onu o wzorze 2



wzór 2

metodą transestryfikacji węglanów dialkylowych/difenylowych odpowiednimi triolami w obecności katalizatora prowadzącej do oligomerów węglanowych z grupami hydroksylowymi, a następnie ich depolimeryzacji, połączonej z destylacją pod obniżonym ciśnieniem.

Sposób otrzymywania 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-onu o wzorze 1 składa się z dwóch etapów. Pierwszym z nich jest transestryfikacja węglanu dimetylu lub węglanu dietylu lub węglanu difenyłu, triolem w obecności katalizatora 2-etyloheksanian cyny(II). Jako triol stosuje się 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diol. Reakcja prowadzona jest w zakresie temperatur 90–160°C przez 1,5–4 godzin w zależności od użytego węglanu. Przez kolejne dwie godziny prowadzi się destylację pod obniżonym ciśnieniem odbierając małą cząsteczkowy produkt uboczny, jakim jest alkohol/fenol.

Drugim etapem syntezy jest depolimeryzacja oligomeru otrzymanego w pierwszym etapie, połączona z krótkodroźną destylacją monomerycznego cyklicznego węglanu, prowadzoną w zakresie temperatur 180–270°C, pod zmniejszonym ciśnieniem, korzystnie $6,0 \div 4,6 \cdot 10^{-2}$ mbar. W wyniku destylacji otrzymuje się mieszaninę sześcioczłonowego węglanu cyklicznego z domieszką triolu. Przy zbyt małej wartości proporcji grup hydroksylowych do węglanowych w oligomerze bieżącej jedynie: transestryfikacja i cyklizacja bez możliwości utworzenia monomerycznego cyklicznego węglanu. Dlatego też w celu zwiększenia zawartości grup hydroksylowych w oligomerze węglanowym, w czasie procesu dwukrotnie dozuje się triol (2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diol do mieszaniny reakcyjnej w ilości równej jego ubytkowi, za pomocą wkraplacza z wyrównaniem ciśnień z płaszczem grzeijnym. W tym celu mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury 150–160°C i w atmosferze gazu obojętnego dozuje się triol. Następnie kontynuuje się reakcję transestryfikacji przez 20 minut w temperaturze 150–160°C i ponownie prowadzi się

depolimeryzację połączoną z destylacją pod zmniejszonym ciśnieniem. Po przereagowaniu triolu z rozgałęzionym oligowęglanem, produkt zawiera grupy hydroksylowe w odpowiedniej proporcji do węglanowych, co pozwala kontynuować depolimeryzację połączoną z destylacją i tym samym zwiększyć wydajność cyklicznego węglanu. Otrzymany produkt krystalizuje się z eteru dietylowego w temperaturze -10°C (wydajność 53-55%).

Sposób otrzymywania 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-onu o wzorze 2 składa się z dwóch etapów. Pierwszym z nich jest transestryfikacja węglanu dimetylu lub węglanu dietylu lub węglanu difenyłu, triolem w obecności katalizatora 2-etyloheksanian cyny(II). Jako triol stosuje się 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diol. Reakcja prowadzona jest w zakresie temperatur $90-160^{\circ}\text{C}$ przez 1,5-4 godzin w zależności od użytego węglanu. Przez kolejne dwie godziny prowadzi się destylację pod obniżonym ciśnieniem odbierając małą cząsteczkowy produkt uboczny, jakim jest alkohol/fenol.

Drugim etapem syntezy jest depolimeryzacja oligomeru otrzymanego w pierwszym etapie, połączona z krótkodrozną destylacją monomerycznego cyklicznego węglanu, prowadzoną w zakresie temperatur $180-270^{\circ}\text{C}$, pod zmniejszonym ciśnieniem, korzystnie $6,0 \div 4,6 \cdot 10^{-2}$ mbar. W wyniku destylacji otrzymuje się mieszaninę sześciocząłowego węglanu cyklicznego z domieszką triolu. Przy zbyt małej wartości proporcji grup hydroksylowych do węglanowych w oligomerze biegają jedynie: transestryfikacja i cyklizacja bez możliwości utworzenia monomerycznego cyklicznego węglanu. Dlatego też w celu zwiększenia zawartości grup hydroksylowych w oligomerze węglanowym, w czasie procesu dwukrotnie dozuje się triol 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diol do mieszaniny reakcyjnej w ilości równej jego ubytkowi, za pomocą wkraplacza z wyrównaniem ciśnień z płaszczem grzejnym. W tym celu mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury $180-190^{\circ}\text{C}$ i w atmosferze gazu obojętnego dozuje się odpowiedni triol. Następnie kontynuuje się reakcję transestryfikacji przez 20 minut w temperaturze $180-190^{\circ}\text{C}$ i ponownie prowadzi się depolimeryzację połączoną z destylacją pod zmniejszonym ciśnieniem. Po przereagowaniu triolu z rozgałęzionym oligowęglanem, produkt zawiera grupy hydroksylowe w odpowiedniej proporcji do węglanowych, co pozwala kontynuować depolimeryzację połączoną z destylacją i tym samym zwiększyć wydajność cyklicznego węglanu. Otrzymany produkt krystalizuje się z eteru dietylowego w temperaturze -10°C (wydajność 53-54%).

Sposób według wynalazku prowadzi do zwiększenia wydajności procesu otrzymywania węglanu. Przedmiot wynalazku został bliżej objaśniony w przykładzie wykonania.

Przykład 1

Synteza 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-onu z wykorzystaniem węglanu difenyłu

W kolbie trój szyjnej o pojemności 150 cm³, umieszczonej w czaszy grzejnej i zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr oraz magnetyczny element mieszający umieszczono 10 g (0,075 mola) 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu, 16,71 g (0,078 mola) węglanu difenyłu oraz 0,054 g 2-etyloheksanianu cyny(II). Mieszaninę ogrzano do temperatury 160°C i prowadzono reakcję transestryfikacji przez 1,5 godziny do osiągnięcia stanu równowagi, a następnie po zamianie chłodnicy zwrotnej na destylacyjną – kontynuowano transestryfikację usuwając fenol, jako produkt uboczny, zmniejszając stopniowo ciśnienie z 500 do 10 mbar przez dwie godziny. Następnie zmieniono układ destylacyjny na zestaw do destylacji krótkodrożnej i prowadzono depolimeryzację w zakresie temperatur 180–270°C oraz pod ciśnieniem 6,0–4,6·10⁻² mbar przez 15 min. W wyniku depolimeryzacji połączonej z destylacją otrzymano 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-on zawierający do 10% nieprzereagowanego 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu. Następnie po ochłodzeniu zawartości do temperatury 150°C dodano 2,2 g stopionego 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu i mieszano przez 20 minut, a po osiągnięciu temperatury 180°C kontynuowano depolimeryzację połączoną z destylacją próżniową. Po znacznym spadku szybkości destylacji dodano 0,6 g 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu i kontynuowano depolimeryzację połączoną z destylacją pod obniżonym ciśnieniem. Oddestylowany surowy produkt po przekrystalizowaniu z eteru dietylowego w temperaturze -10°C charakteryzował się $T_f = 42\text{--}43^\circ\text{C}$. Wydajność reakcji: 55%.

Budowę produktu potwierdzono analizą spektralną ¹H NMR oraz ¹³C NMR.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 4,98 (s, 1H, OH), 4,24, 4,22 (d, 2H, CH₂OC(O)O), 4,18, 4,16 (d, 2H, CH₂OC(O)O), 3,38 (s, 2H, CH₂OH), 1,39–1,34 (q, 2H, CH₂CH₃), 0,82 (t, 3H, CH₂CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 148,07 (C_{karbonyl.}), 72,26 (CH₂OC(O)O), 59,30 (CH₂OH), 35,28 (C₁Wzędowy) oraz 21,99 (CH₂CH₃) i 7,11 (CH₂CH₃).

FTIR (ATR): ν (cm⁻¹) = 538, 594, 771, 797, 964, 976, 1051, 1065, 1112, 1154, 1195, 1395, 1413, 1471, 1724, 2886, 2923, 2971, 3440.

Przykład 2

Synteza 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-onu z wykorzystaniem węgla dimetylu

Przygotowano układ reakcyjny analogiczny jak w przykładzie 1. W kolbie umieszczono 10 g (0,075 mola) 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu, 8,11 g (0,09 mola) węgla dimetylu oraz 0,054 g 2-etyloheksanianu cyny(II). Mieszaninę ogrzano do temperatury 90°C i prowadzono reakcję transestryfikacji przez cztery godziny do osiągnięcia stanu równowagi, a następnie po zamianie chłodnicy zwrotnej na destylacyjną – kontynuowano transestryfikację usuwając metanol, jako produkt uboczny, zmniejszając stopniowo ciśnienie z 500 do 10 mbar przez dwie godziny. Następnie zmieniono układ destylacyjny na zestaw do destylacji krótkodrożnej i prowadzono depolimeryzację w zakresie temperatur 180–270°C oraz pod ciśnieniem $6,0\text{--}4,6 \cdot 10^{-2}$ mbar przez 15 min. W wyniku depolimeryzacji połączonej z destylacją otrzymano 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-on zawierający do 12% nieprzereagowanego 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu. Następnie po ochłodzeniu zawartości do temperatury 150°C dodano 1,3 g stopionego 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu i mieszano przez 20 minut, a po osiągnięciu temperatury 180°C kontynuowano depolimeryzację połączoną z destylacją próżniową. Po znacznym spadku szybkości destylacji dodano 0,7 g 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu i kontynuowano depolimeryzację połączoną z destylacją pod obniżonym ciśnieniem. Oddestylowany surowy produkt po przekryształowaniu z eteru dietylowego w temperaturze -10°C charakteryzował się $T_f = 42\text{--}43^\circ\text{C}$. Wydajność reakcji: 54%.

Przykład 3

Synteza 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-onu z wykorzystaniem węgla dietylu

Przygotowano układ reakcyjny analogiczny jak w przykładzie 1. W kolbie umieszczono 10 g (0,075 mola) 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu, 10,04 g (0,085 mola) węgla dietylu oraz 0,054 g 2-etyloheksanianu cyny(II). Mieszaninę ogrzano do temperatury 126°C i prowadzono reakcję transestryfikacji przez cztery godziny do osiągnięcia stanu równowagi, a następnie po zamianie chłodnicy zwrotnej na destylacyjną – kontynuowano transestryfikację usuwając etanol, jako produkt uboczny,

zmniejszając stopniowo ciśnienie z 500 do 10 mbar przez dwie godziny. Następnie zmieniono układ destylacyjny na zestaw do destylacji krótkodrożnej i prowadzono depolimeryzację w zakresie temperatur 180–270°C oraz pod ciśnieniem $6,0\text{--}4,6 \cdot 10^{-2}$ mbar przez 15 min. W wyniku depolimeryzacji otrzymano 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-on zawierający do 12% nieprzereagowanego 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu. Następnie po ochłodzeniu zawartości do temperatury 150°C dodano 1,3 g stopionego 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu i mieszano przez 20 minut, a po osiągnięciu temperatury 180°C kontynuowano depolimeryzację połączoną z destylacją próżniową. Po znacznym spadku szybkości destylacji dodano 1,00 g 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu i kontynuowano depolimeryzację połączoną z destylacją pod obniżonym ciśnieniem. Oddestylowany surowy produkt po przekrystalizowaniu z eteru dietylowego w temperaturze -10°C charakteryzował się $T_f = 42\text{--}43^\circ\text{C}$. Wydajność reakcji: 53%.

Przykład 4

Synteza 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-onu z wykorzystaniem węgla difenyłu

Przygotowano układ reakcyjny analogiczny jak w przykładzie 1. W kolbie umieszczono 10 g (0,083 mola) 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu, 18,72 g (0,087 mola) węgla difenyłu oraz 0,061 g 2-etyloheksanianu cyny(II). Mieszaninę ogrzano do temperatury 160°C i prowadzono reakcję transestryfikacji przez 1,5 godziny do osiągnięcia stanu równowagi, a następnie po zamianie chłodnicy zwrotnej destylacyjną – kontynuowano transestryfikację usuwając fenol, jako produkt uboczny, zmniejszając stopniowo ciśnienie z 500 do 10 mbar przez dwie godziny. Następnie zmieniono układ destylacyjny na zestaw do destylacji krótkodrożnej i prowadzono depolimeryzację w zakresie temperatur 240–270°C oraz pod ciśnieniem $6,0\text{--}4,6 \cdot 10^{-2}$ mbar przez 15 min. W wyniku depolimeryzacji otrzymano 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-on zawierający do 10% nieprzereagowanego 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu. Następnie po ochłodzeniu zawartości do temperatury 180°C dodano 1,9 g stopionego 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu i mieszano przez 20 minut, a po osiągnięciu temperatury 240°C kontynuowano depolimeryzację połączoną z destylacją próżniową. Po znacznym spadku szybkości destylacji dodano 0,5 g 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu i kontynuowano depolimeryzację

połączoną z destylacją pod obniżonym ciśnieniem. Oddestylowany surowy produkt po przekryształowaniu z eteru dietylowego w temperaturze -10°C charakteryzował się $T_f = 90\text{--}93^{\circ}\text{C}$. Wydajność reakcji: 54%.

Budowę produktu potwierdzono analizą spektralną ^1H NMR oraz ^{13}C NMR.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 4,36, 4,33 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{O}$), 4,13, 4,11 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{O}$), 3,65 (s, 2H, CH_2OH), 1,07 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 148,00 ($\text{C}_{\text{karbonyl.}}$), 73,7 ($\text{C}_{\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{O}}$), 63,65 ($\text{C}_{\text{CH}_2\text{OH}}$), 33,52 ($\text{C}_{\text{wzrędowny}}$), 16,70 (CH_3).

FTIR (ATR): ν (cm^{-1}) = 595,769, 796, 935, 974, 1049, 1105, 1192, 1225, 1290, 1404, 1466, 1726, 2907, 2946, 2990, 3405.

Przykład 5

Synteza 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-onu z wykorzystaniem węglanu dimetylu

Przygotowano układ reakcyjny analogiczny jak w przykładzie 1. W kolbie umieszczono 10 g (0,083 mola) 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu, 9,07 g (0,101 mola) węglanu dimetylu oraz 0,061 g 2-etyloheksanianu cyny(II). Mieszaninę ogrzano do temperatury 90°C i prowadzono reakcję transestryfikacji przez cztery godziny do osiągnięcia stanu równowagi, a następnie po zamianie chłodnicy zwrotnej na destylacyjną – kontynuowano transestryfikację usuwając metanol, jako produkt uboczny, zmniejszając stopniowo ciśnienie z 500 do 10 mbar przez dwie godziny. Następnie zmieniono układ destylacyjny na zestaw do destylacji krótkodrożnej i prowadzono depolimeryzację w zakresie temperatur $240\text{--}270^{\circ}\text{C}$ oraz pod ciśnieniem $6,0\text{--}4,6 \cdot 10^{-2}$ mbar przez 15 min. W wyniku depolimeryzacji otrzymano 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-on zawierający do 12% nieprzereagowanego 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu. Następnie po ochłodzeniu zawartości do temperatury 180°C dodano 1,3 g stopionego 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu i mieszano przez 20 minut, a po osiągnięciu temperatury 240°C kontynuowano depolimeryzację połączoną z destylacją próżniową. Po znacznym spadku szybkości destylacji dodano 0,6 g 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu i kontynuowano depolimeryzację połączoną z destylacją pod obniżonym ciśnieniem. Oddestylowany surowy produkt po przekryształowaniu z eteru dietylowego w temperaturze -10°C charakteryzował się $T_f = 90\text{--}93^{\circ}\text{C}$. Wydajność reakcji: 53%.

Przykład 6

Synteza 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-onu z wykorzystaniem węglańu dietylu

Przygotowano układ reakcyjny analogiczny jak w przykładzie 1. W kolbie umieszczono 10 g (0,083 mola) 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu, 11,21 g (0,095 mola) węglańu dietylu oraz 0,061 g 2-etyloheksanianu cyny(II). Mieszaninę ogrzano do temperatury 126°C i prowadzono reakcję transestryfikacji przez cztery godziny do osiągnięcia stanu równowagi, a następnie po zamianie chłodnicy zwrotnej na destylacyjną – kontynuowano transestryfikację usuwając etanol, jako produkt uboczny, zmniejszając stopniowo ciśnienie z 500 do 10 mbar przez dwie godziny. Następnie zmieniono układ destylacyjny na zestaw do destylacji krótkodrożnej i prowadzono depolimeryzację w zakresie temperatur 240–270°C oraz pod ciśnieniem $6,0-4,6 \cdot 10^{-2}$ mbar przez 15 min. W wyniku depolimeryzacji otrzymano 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-on zawierający do 13% nieprzereagowanego 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu. Następnie po ochłodzeniu zawartości do temperatury 180°C dodano 1,5 g stopionego 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu i mieszano przez 20 minut, a po osiągnięciu temperatury 240°C kontynuowano depolimeryzację połączoną z destylacją próżniową. Po znacznym spadku szybkości destylacji dodano 0,6 g 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu i kontynuowano depolimeryzację połączoną z destylacją pod obniżonym ciśnieniem. Oddestylowany surowy produkt po przekryształizowaniu z eteru dietylowego w temperaturze -10°C charakteryzował się $T_f = 90-93^\circ\text{C}$. Wydajność reakcji: 53%.