

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54508

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 q, 24

Zgłoszono: 19.VI.1965 (P 109 639)

Pierwszeństwo: 26.VI.1964 Wielka
Brytania

MKP C 07 d /

Opublikowano: 10.II.1968

CZYTELNIJA
UKD

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Właściciel patentu: Canadian Industries Limited, Montreal (Kanada)

Sposób wytwarzania trimerycznego produktu kondensacji karboksyaldehydu dwuwodoropiranowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania trimerycznych produktów kondensacji aldehydów dwuwodoropiranokarboksylowych.

Znany jest sposób wytwarzania produktu kondensacji 2-formylo-3,4-dwuhydro-2H-piranu przez kondensowanie tego związku w obecności wody z zastosowaniem wodnego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2481377. Ciężar cząsteczkowy produktu wskazuje, że jest to dimer 2-formylo-3,4-dwuhydro-2H-piranu. Produkt ten nie jest trwały i ma skłonność do polimeryzowania.

Również w brytyjskim opisie patentowym nr 770381 podany jest sposób prowadzenia kondensacji 2-formylo-3,4-dwuhydro-2H-piranu w warunkach bezwodnych przy podwyższonej temperaturze z zastosowaniem soli miedziowej kwasu organicznego jako katalizatora. Produktem tej kondensacji jest dimer 2-formylo-3,4-dwuhydro-2H-piranu.

Stwierdzono, że przez zastosowanie odmiennych warunków reakcji wytwarza się trimeryczne produkty kondensacji aldehydów karboksylodwuhydrowodopiranowych, które są trwałe i poddane polimeryzacji tworzą polimery o cennych właściwościach.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania produktów kondensacji aldehydów karboksylodwuhydrowodopiranowych, polegający na tym, że aldehydy karboksylodwuhydrowodopiranowe kondensuje się w temperaturze 10°—160°C w zasadniczo bezwod-

2

nych warunkach w obecności katalizatora alkalicznego i ewentualnie rozpuszczalnika obojętnego. Wytworzone produkty są mieszanymi produktami kondensacji aldehydów karboksylodwuhydrowodopiranowych i zawierają zarówno grupy hydroksylowe jak i grupy karbonylowe, przy czym głównymi składnikami tych mieszanin są trimeryczne produkty kondensacji karboksyaldehydów dwuwodoropiranowych.

Jako związki wyjściowe stosuje się te pochodne 3,4-dwuhydro-2H-piranu, w których grupa karboksyaldehydowa występuje w pozycji 2, a inne niereaktywne grupy występują ewentualnie w pozycji 5 lub 6, takie jak na przykład 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu i 2-formylo-3,4-dwuwodoro-5-metylo-2H-piran.

Odpowiednimi katalizatorami zasadowymi są wodorotlenek sodowy, wodorotlenek potasowy, metanolan sodowy, zasadowe żywice jonitowe i zasadowe związki amonowe, takie jak trójetylamina i wodorotlenek benzylotrójetylamoniowy. Odpowiednimi rozpuszczalnikami obojętnymi są eter, dioksan, tróchlorofluorometan i 3,4-dwuwodoro-2H-pirano-2-metylo-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano-2-karboksylan). Rozpuszczalnik o niskiej temperaturze wrzenia sprzyja kontroli temperatury reakcji.

Dogodna metoda kondensowania polega na tym, że rozpuszcza się karboksyaldehyd dwuwodoropiranowy w rozpuszczalniku obojętnym którego

ilość wynosi około 1/3 wagi aldehydu, a następnie mieszając dodaje się katalizator zasadowy. Karboksyaldehyd dwuwodoropiranyowy może być rozcieńczony rozpuszczalnikiem w ilości odpowiadającej 1/10—9/10 wagi aldehydu. Katalizator natomiast stosuje się na ogół w ilości 0,02%—1% wagowych w stosunku do wagi aldehydu. Reakcja kondensacji powoduje wytwarzanie ciepła i temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się poniżej 160°C przez regulację prędkości wprowadzania katalizatora i ochładzanie, przy czym odpowiednio ochładzając można utrzymać temperaturę poniżej 50°C.

Cieężar cząsteczkowy produktu kondensacji 2-formylo-3,4-dwuwodoropiranu, wyznaczony metodą ebulliometryczną, wynosi 300—385, co wskazuje na trimeryczność tego produktu. Otrzymany produkt kondensacji jest mieszaniną, którą rozdziela się przez destylację acetylo-pochodnych, głównie na octan 2-(2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-2-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-karbinolu o wzorze 1 i acetylowany cyklizowany acetal, 5, 8, 10-trójoksa-7-acetoksy-9,11-bis-2-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-spiro [5,5] undecen-3 o wzorze 2.

Główne składniki acetylowanego produktu kondensacji występują w stosunku 30—40% wagowych związku o wzorze 1 i 50—60% wagowych związku o wzorze 2, przy czym stosunek ten określa się na podstawie destylacji octanów i chromatografii cienkowarstwowej. Poza tym w mieszaninie występują niewielkie ilości dwóch składników będących, jak się wydaje, diastereoizomerami składników głównych.

Rozdzielenie octanów z mieszaniny będącej produktem kondensacji wykazuje, że produkt ten zawiera 30—40% wagowych 2-(2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-2-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-karbinolu o wzorze 3 i 50—60% wagowych związku zawierającego 3 pierścienie dwuwodoropiranylowe w cząsteczce, i jest mieszaniną cyklizowanego acetalu, 5, 8, 10-trójoksa-7-hydroksy-9,11-dwu-2-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-spiro [5,5] undecenu-3 i jego tautomeru, eteru 1-hydroksy-1-[2-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano)]-1'-[2'-(3',4'-dwuwodoro-2H-pirano)]-1'-[2''-(2''-formylo-3',4''-dwuwodoro-2H-pirano)]-dwumetylowego, odpowiednio o wzorach 4 i 5.

Cieężar cząsteczkowy produktu kondensacji, wyznaczony metodą ebulliometryczną, jest przeciętną ciężarów cząsteczkowych składników produktu kondensacji.

Zarówno dimeryczne jak i trimeryczne składniki produktu kondensacji mogą występować w różnych postaciach izomerycznych, z których diastereoizomery posiadają szczególne właściwości fizyczne.

Po przedestylowaniu próżniowym produktu kondensacji 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu po usunięciu katalizatora alkalicznego, uzyskuje się 18% wagowych 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu i 70% wagowych 2-(2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-2-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-karbinolu o temperaturze wrzenia 115°—120°C pod ciśnieniem 0,001 mm Hg. Liczba bromowa mieszanego produktu kondensacji wynosi 140 (jest

to liczba gramów bromu absorbowanych przez 100 g substancji). Widmo absorpcyjne w podczerwieni produktu kondensacji badano w roztworze w czterochlorku węgla w komórce 0,1 mm z zastosowaniem dwuwiązkowego spektrometru (Perkin Elmer Model 21). Warunki pomiarów widma były stale jednakowe tak, że wyniki mogą być porównywalne.

Widma absorpcyjne w podczerwieni produktu kondensacji wykazują obecność nienasyconych wiązań hydroksylowych, karbonylowych i etylenowych. Odpowiednie pasma wyznaczone w jednostkach absorbancji i wyrażone jako stosunki w przybliżeniu stałego pasma absorpcyjnego metylenu, przedstawiają się jak następuje:

OH/CH	0,27 — 0,60
C=O/CH	0,5 — 1,6
C=C/CH	2,70 — 3,20

W przypadku pasma karbonylowego i etylenowego, wartości stosunków otrzymuje się z wysokości pików w przypadku wiązania hydroksylowego. Wskutek skomplikowanego charakteru pasma, stosunek ten wyznaczono na podstawie wzoru

$$\frac{\text{OH}}{\text{CH}} = \frac{\text{obszar pasma — OH przy } 3500 \text{ cm}^{-1} \text{ w } 20 \text{ cm}^{-1} \text{ na } 0,01 \text{ jednostek X } 10^{-3} \text{ absorbancji}}{\text{wysokość pików pasma — CH przy } 2950 \text{ cm}^{-1} \text{ w jed. absorbancji}}$$

Produkt kondensacji jest trwały w roztworze, a jego lepkość nie ulega zmianie po kilkumiesięcznym przechowywaniu. Produkt ten jest szczególnie odpowiedni jako reaktywny składnik mieszaniny do wytwarzania polimerów.

Jako związek wyjściowy stosuje się handlowy 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piran (dimer akroleiny), który zawiera tlenek żelaza lub kwas szczawioowy jako inhibitor. Inhibitor ten trzeba usunąć z dimeru akroleinowego przed kondensacją. Dokonuje się tego zwykle drogą destylacji, przy czym można również usuwać tlenek żelaza przez odsączenie. Zawartość wody w dimerze akroleinowym utrzymuje się poniżej 0,15% wagowych. Inhibitor pozostały w dimerze akroleinowym nie wpływa na przebieg kondensacji, choć może mieć wpływ na prędkość procesu.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. W kolbie wyposażonej w mieszadło, chłodnicę, termometr i rurkę wlotową do azotu umieszcza się 100 g 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu, po czym mieszając wkrapla się przy pomocy strzykawki 0,5 ml 40% wodnego roztworu wodorotlenku benzylotrójmetyloamoniowego, przy czym po dodaniu pierwszych kropli katalizatora temperatura reakcji wzrasta do 90°C. Po dodaniu 0,3 ml temperatura wzrasta do wysokości maksymalnej 95°C, a mieszanina zabarwia się na kolor jasnobrunatny. Po wprowadzeniu całej ilości katalizatora temperatura zaczyna spadać, po czym miesza się całość w ciągu dalszej godziny.

Przykład II. W urządzeniu z przykładu I kondensuje się 200 g 2-formylo-3,4-dwuwodoropiranu z 0,6 ml 40% wodnego roztworu wodorotlenku benzylotrójmetryloamoniowego, przy czym temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się poniżej 25°C. Po dodaniu całego katalizatora miesza się całość przez 1 godzinę, po czym oddestylowuje się produkt w próżni w temperaturze 35°C pod ciśnieniem 0,8 mm rtęci. Podczas destylacji odzyskuje się tylko 1% 2-formylo-3,4-dwu-

Przykład III. Stosując urządzenie z przykładu I prowadzi się kondensację 3000 g 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu, a po rozpoczęciu reakcji dodaje się odmierzone ilości obojętnego rozcieńczalnika — w postaci tróchlorofluorometanu. Jako katalizator stosuje się 15 ml 40% wodnego roztworu wodorotlenku benzylotrójmetryloamoniowego.

Przebieg reakcji przedstawia tablica I.

Tablica I

Czas minut	Wprowadzanie reagentów		Tempera- tura °C
	Katalizator	Tróchlorofluorometan	
0	Rozpoczyna się wprowadzanie		19
30	3 ml		25
60	5 ml	400 ml	22
90	10 ml	200 ml	19
105		200 ml	17
120	Kontynuuje się wprowadzanie		14
150	zakończenie wprowadzania		15

Mieszanie kontynuuje się do dnia następnego.

Przykład IV. Do urządzenia z przykładu I wprowadza się około 22,5 litrów 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu o zawartości wody 0,03% i około 6,5 litrów tróchlorofluorometanu, po czym mieszając wkrapla się 115 ml 40% wodnego roztworu wodorotlenku benzylotrójmetryloamoniowego w ciągu 2,5 godziny. W ciągu tego wkraplania utrzymuje się temperaturę w granicach 20°—25°C. Po zakończeniu wkraplania miesza się całość przez noc. Otrzymany produkt ma lepkość 27 puazów i średni ciężar cząsteczkowy 370.

Przykład V. W urządzeniu z przykładu I umieszcza się 100 g 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu, po czym w ciągu 10 minut dodaje się 0,2 ml 40% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego w temperaturze 24°—30°C. Następnie dodaje się 25 ml tróchlorofluorometanu, a w ciągu dalszych 7 minut dalsze 0,3 ml roztworu wodorotlenku sodowego utrzymując stałą temperaturę. Po zakończeniu reakcji dodaje się dalsze 15 ml tróchlorofluorometanu.

Przykład VI. Do urządzenia z przykładu I wprowadza się 25 ml tróchlorofluorometanu i 20 g silnie zasadowej świeżo aktywowanej żywicy jonitowej złożonej z kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem, zawierającego czwartorzędowe funkcjonalne grupy amonowe („Amberlite” IRA-400).

Zawartość kolby miesza się szybko i wkrapla się 100 g 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu w ciągu 25 minut. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się w granicach 19°—30°C.

Przykład VII. W temperaturze 70°—75°C destyluje się 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piran o ciężarze właściwym 1,074—1,076, po czym około

Tablica II

Próba nr	Katalizator	Stosunek absorpcji w podczerwieni			Ciężar cząsteczkowy produktu kondensacji
		C=C	OH	C=O	
		CH	CH	CH	
1	WBTMA	3,14	0,42	brak	375
2	NAOH	2,95	brak	brak	brak
3	„	3,05	brak	brak	brak
4	„	3,05	0,43	brak	385
5	„	3,05	0,407	1,5	320
6	„	3,0	0,35	1,5	340
7	„	3,06	0,37	1,5	340
8	„	2,8	0,29	1,3	325
9	„	3,04	0,31	1,5	340
10	„	2,93	0,38	1,5	320
11	„	3,0	0,27	1,5	340
12	„	3,0	0,33	1,4	308
13	„	3,05	0,28	1,4	305
14	„	3,08	0,28	1,5	306
15	„	3,2	0,28	1,6	340
16	„	3,1	0,32	1,4	320
17	„	3,1	0,34	1,3	315
18	„	2,7	0,35	1,2	310
19	„	2,9	0,37	1,2	
20	„	3,0	0,39	1,4	

22,5 kg tego związku umieszcza się w kotle Pfau-
udlera o pojemności 45 litrów, wyłożonym szkłem
i pokrytym osłoną i ochładza się do temperatury
8°–16°C, a następnie dodaje około 6,5 kg trój-
chlorofluorometanu i całość miesza dokładnie.
Następnie do zawartości kotła dodaje się powoli
około 50 ml 40% wodnego roztworu wodorotlenku
benzylotrójmetyloamoniowego (WBTMA) z pręd-
kością taką, by temperatura mieszaniny reakcyj-
nej nie przekraczała 28°C i nie powstawały stra-
ty rozpuszczalnika. Produkt reakcji miesza się
przez noc w temperaturze 12°–24°C. W tablicy
II produkt ten oznaczono jako 1.

Przykład VIII. Postępując jak w przykła-
dzie VII i stosując reaktory Pfauudlera o pojem-
ności 45 i 225 litrów, wytwarza się szereg 22,5 kg
i 100 kg porcji trimerycznego produktu konden-
sacji aldolu. Zamiast wodorotlenku benzylotrój-
metyloamoniowego stosuje się 0,25% wagowych
40% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego.
Produkty są podane w próbach 2–20 w tablicy II.

Spektrometryczną metodą absorpcji w podczer-
wieni wyznaczono stosunek nienasyconych grup
hydroksylowych, karbonylowych i etylenowych
w produktach 1–20. Poza tym metodą ebulliome-
tryczną wyznaczono przeciętne ciężary cząsteczko-
we produktów. Wyniki podaje tablica II.

Ciężar cząsteczkowy wskazuje na trimeryczny
produkt kondensacji.

Trwałość produktów 7–10 określono przez sta-
rzenie ich w roztworze w trójchlorofluorometanie
(20% objętościowo). W temperaturze pokojowej w
ciągu 13 tygodni. Skład trimerycznego produktu
aldonizacji oznaczano podczas starzenia się pro-
duktu przez spektrometryczne zmierzenie w pod-

Tablica III

	Starze- nie się (tygod- nie)	Stosunek absorpcji w podczerwieni		
		C=C	C=O	OH
		CH	CH	CH
Produkt z próby 7	0	—		
	0	3,1	1,5	0,37
	2	3,1	1,2	0,45
	4 1/2	3,1	1,2	0,36
	9	3,2	1,3	0,36
	13 1/2	3,1	1,2	0,37

Tablica IV

	Starze- nie się (tygod- nie)	Stosunek absorpcji w podczerwieni		
		C=C	C=O	OH
		CH	CH	CH
Produkt z próby 8	0	2,8	1,3	0,30
	1	3,0	1,2	0,47
	2	3,0	1,2	0,48
	4	3,1	1,2	0,35
	8 1/2	3,2	1,2	0,35
	13	3,0	1,2	0,40

czerwieni stosunków nienasyconych grup etyleno-
wych, hydroksylowych i karbonylowych. Uzyska-
ne wyniki podane są w tablicach III–IV, z któ-
rych wynika, że po upływie pierwszego tygodnia
trimeryczny produkt aldolizacji jest zasadniczo
trwały.

Tablica V

	Starze- nie się (tygod- nie)	Stosunek absorpcji w podczerwieni		
		C=C	C=O	OH
		CH	CH	CH
Produkt z próby 9	0	3,0	1,6	0,31
	1	3,1	1,3	0,47
	2	3,0	1,2	0,44
	4	3,2	1,2	0,38
	9	3,2	1,2	0,37
	13	2,9	1,2	0,42

Tablica VI

	Starze- nie się (tygod- nie)	Stosunek absorpcji w podczerwieni		
		C=C	C=O	OH
		CH	CH	CH
Produkt z próby 10	0	2,9	1,5	0,38
	1	3,1	1,2	0,43
	2	3,0	1,2	0,48
	4	3,0	1,3	0,35
	9	3,1	1,2	0,39
	13	3,0	1,3	0,42

Przykład IX. W kolbie wyposażonej w mie-
szadło i termometr umieszcza się 200 ml 2-formy-
lo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu, po czym dodaje się
mieszając 0,5 ml 40% wodnego roztworu wodoro-
tlenku sodowego, przy czym temperatura zawar-
tości kolby wzrasta szybko do 124°C.

Mieszaninę reakcyjną miesza się następnie przez
dalsze 30 minut. Średni ciężar cząsteczkowy pro-
duktu wyznaczony metodą ebulioskopową wynosi 320.

Przykład X. W kolbie wyposażonej w mie-
szadło i termometr umieszcza się 200 ml 2-formy-
lo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu, po czym mieszając
dodaje się 0,5 ml roztworu 10 g wodorotlenku po-
tasowego w 20 ml metanolu, przy czym tempera-
tura zawartości kolby wzrasta szybko do 130°C.
Mieszaninę reakcyjną miesza się następnie przez
30 minut. Średni ciężar cząsteczkowy produktu,
wyznaczony metodą ebulioskopową, wynosi 314.

Przykład XI. W okrągłodennej kolbie z
trzema szyjami, wyposażonej w chłodnicę, mie-
szadło, wkraplacz i termometr, umieszcza się 25
ml trójchlorofluorometanu i 20 g świeżo aktywo-
wanej, silnie zasadowej żywicy jonitowej — ko-
polimeru styrenu z dwuwinylobenzenem, zawie-
rającego czwartorzędowe funkcjonalne grupy
amonowe („Amberlite” IRA400/OH). Mieszaninę tę
miesza się w ciągu 30 minut wkraplając 100 g

świeżo destylowanego 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu zawierającego 0,03% wody, przy czym podczas tego wkraplania temperatura mieszaniny reakcyjnej osiąga maksimum 30°C, a sama mieszanina staje się lepka i żółta. Po zakończeniu wkraplania miesza się całość przez dalszą godzinę, po czym przez odsączenie usuwa się żywicę jonitową.

Przykład XII. W okrągłodennej kolbie z trzema szyjami, wyposażonej w chłodnicę, mieszadło, wkraplacz i termometr, umieszcza się 25 ml tróchlorofluorometanu i 20 g świeżo aktywowanej, silnie zasadowej żywicy jonitowej stanowiącej kopolimer styrenu z dwuwinylobenzenem, zawierający czwartorzędowe funkcjonalne grupy amonowe („Amberlite” IRA 400/OH).

Mieszaninę tę miesza się w ciągu 105 minut wkraplając 100 g świeżo destylowanego 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu zawierającego 0,03% wody, przy czym podczas tego wkraplania temperatura mieszaniny reakcyjnej osiąga maksimum 40°C. Część tróchlorofluorometanu ulatnia się podczas reakcji, wobec czego dodaje się dalsze 25 ml tego składnika. Po zakończeniu wkraplania miesza się całość przez dalszą godzinę, po czym przez odsączenie usuwa się żywicę jonitową. Metodą spektrometrii w podczerwieni ustala się następujące ilości nienasyconych wiązań hydroksylowych, karbonylowych i etylenowych:

OH/CH	0,60
C=O/CH	0,61
C=C/CH	3,1

Badanie w podczerwieni wykazuje obecność 2,5% wagowych nieprzereagowanego 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu.

Przykład XIII. W okrągłodennej kolbie z trzema szyjami, wyposażonej w chłodnicę, mieszadło, wkraplacz i termometr, umieszcza się 100 ml destylowanego 3,4-dwuwodoro-2H-pirano-2-metylo-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano-2-karboksylanu), 25 ml tróchlorofluorometanu i 20 g aktywowanej, silnie zasadowej żywicy jonitowej stanowiącej kopolimer styrenu z dwuwinylobenzenem, zawierający czwartorzędowe funkcjonalne grupy amonowe („Amberlite” IRA 400/OH). Mieszaninę tę miesza się przez 45 minut wkraplając 100 ml destylowanego 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu, przy czym podczas tego wkraplania temperatura mieszaniny reakcyjnej osiąga maksimum 35°C. Po zakończeniu wkraplania miesza się całość przez dalszych 100 minut, po czym usuwa się żywicę jonitową przez odsączenie. Widmo absorpcyjne produktu w podczerwieni jest zasadniczo takie samo jak widmo mieszaniny w stosunku 1:1. 3,4-dwuwodoro-2H-pirano-2-metylo-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano-2-karboksylanu) z produktami przykładów XI i XII.

Przykład XIV. W okrągłodennej kolbie z trzema szyjami wyposażonej w chłodnicę, mieszadło, wkraplacz i termometr, umieszcza się 100 ml tróchlorofluorometanu i 63 g aktywowanej, silnie zasadowej żywicy jonitowej stanowiącej kopolimer styrenu z dwuwinylobenzenem, zawierający czwartorzędowe funkcjonalne grupy amonowe („Amberlite” IRA 400/OH). Mieszaninę tę

miesza się przez 95 minut wkraplając 400 ml destylowanego 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu, po czym szybko mieszając ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze 55°–60°C w ciągu 90 minut, a następnie przez odsączenie usuwa się żywicę jonitową. Analiza spektrometryczna w podczerwieni wykazuje obecność około 4% wagowych nieprzereagowanego 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu. Ta sama analiza wykazuje następujący stosunek nienasyconych wiązań hydroksylowych, karbonylowych i etylenowych do grup metylenowych:

OH/CH	0,55
C=O/CH	0,54
C=C/CH	3,0

Przykład XV. W kolbie wyposażonej w mieszadło i termometr umieszcza się 100 ml 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu, po czym mieszając dodaje się 0,2 ml 40% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego, a następnie miesza się całość przez dalsze 30 minut, przy czym podczas dodawania roztworu temperatura mieszaniny wzrasta gwałtownie do 145°C. Średni ciężar cząsteczkowy produktu, wyznaczony metodą ebulioskopową, wynosi 302.

Przykład XVI. Aldolowy produkt kondensacji, wytworzony przez skondensowanie 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu z wodorotlenkiem sodowym, jak w przykładzie IX acetyluje się roztworem bezwodnika octowego w pirydynie w temperaturze pokojowej. Po oddestylowaniu uzyskanego syropu otrzymuje się substancję wrzącą w temperaturze 92°C pod ciśnieniem 10^{-5} mm Hg i topniejącą w temperaturze 75°–76°C po dwukrotnym przekrystalizowaniu z mieszaniny benzenu z eterem naftowym. Substancją tą jest octan 2-(2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-pirano-2-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-karbinolu o wzorze 1, w sumarycznym wzorze $C_{14}H_{18}O_5$, dla którego wyliczono: C — 63,15 i H — 6,81, a stwierdzono: C — 63,05 i H — 6,35 : 6,58.

Metodą ebuliometryczną stwierdzono, że ciężar cząsteczkowy produktu wynosi 260 i 266, podczas gdy dla $C_{14}H_{18}O_5$ wyliczono 266,3. Liczba bromowa wynosi 112 i 113, podczas gdy wyliczono 120. Budowę produktu potwierdziła spektroskopowa analiza w podczerwieni i badanie spektroskopowe jądrowego rezonansu magnetycznego.

Nieprzedestylowaną pozostałość po destylacji próżniowej sublimuje się w temperaturze 180°–200°C pod ciśnieniem 10^{-5} mm Hg otrzymując szklistą substancję, która okazała się zasadniczo czysta na podstawie badania za pomocą chromatografii cienkowarstwowej.

Badanie produktu w podczerwieni wykazuje nieobecność grupy aldehydowej. Analiza wykazuje również, że produktem tym jest octan cykliczowanego acetalu, taki jak 5,8,10-trójoksa-7-acetoksy-9,11-dwu-2-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-spiro [5,5]-undecen-3, zawierającego 3 pierścienie dwuwodoropirany i mającego budowę o wzorze 2. Dla $C_{20}H_{26}O_7$ wyliczono: C — 62,34 i 62,63; H — 6,98 i 7,20, a stwierdzono: C — 63,48 i H — 6,93. Metodą ebuliometryczną stwierdzono, że ciężar

cząsteczkowy produktu wynosi 365 i 380, podczas gdy wyliczono 378,4.

Liczba bromowa wynosi 118 i 119, podczas gdy wyliczono 127.

Analiza kilku próbek produktu, wytworzonego przez kondensowanie 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu w niskiej temperaturze w roztworze w tróchlorofluorometanie oraz w temperaturach 100°—130°C, wykazała podobieństwo w składzie produktu. Na podstawie destylacji octanów i ich wyosabniania drogą chromatografii cienkowarstwowej stwierdzono, że w wytworzonej mieszaninie znajduje się 30—40% 2-(formylo-3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-2-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-karbinolu i 50—60% 5,8,10-trójoksa-7-hydroksy-9,11-dwu-2-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-spiro [5,5] undecenu-3 (oraz jego tautomeru).

Ponadto w mieszaninie tej znajdują się również niewielkie ilości dwóch innych składników, którymi są najprawdopodobniej diastereoizomery i polimer o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

Chromatografię cienkowarstwową acetylowanego produktu przeprowadzono na płytce żelu krzemionkowego G (Research Specialties Company, Richmond California) z zastosowaniem mieszaniny benzenu z eterem etylowym w stosunku 12:1 jako rozpuszczalnika wywołującego.

Ten właśnie rozpuszczalnik dawał najlepsze rezultaty spośród różnych mieszanin takich jak, poza mieszaniną benzenu z eterem etylowym, mieszanina chloroformu z cykloheksanem, chloroformu z eterem naftowym, octanu etylu z cykloheksanem oraz octanu etylu z eterem naftowym.

W celu wykrycia poszczególnych składników, wysuszony chromatogram spryskiwano roztworami azotanu srebra i wodorotlenku sodowego.

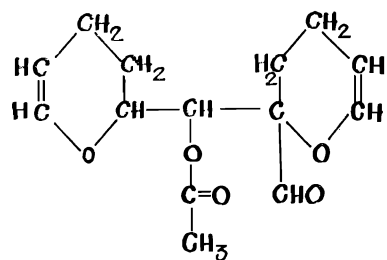
Ilości składników acetylowanego produktu kondensacji oznaczono chromatograficznie za pomocą cienko warstwowej chromatografii znanych ilości 1) acetylowanego produktu kondensacji, 2) octanu 2-(2-formylo-3,4-dwuhydro-2H-piranu)-2-(3,4-dwu-hydro-2H-pirano)-karbinolu oddzielonego od acetylowanego produktu kondensacji przez destylację i przekrystalizowanie oraz 3) octanu trimerycznego produktu kondensacji, oddzielonego metodą sublimacji w sposób opisany wyżej. Ilość tych dwóch ostatnich związków w produkcie konden-

sacji ustalono przez porównanie wszystkich trzech równocześnie wywołanych płytek chromatograficznych.

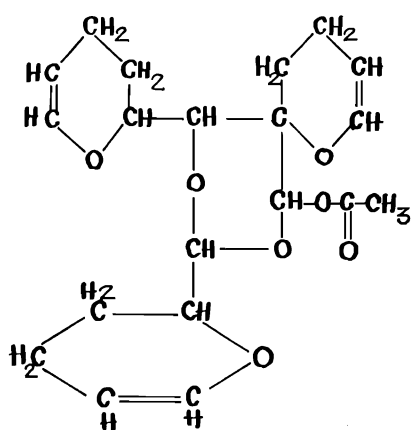
Po oddzieleniu produktu kondensacji aldolowej od katalizatora alkalicznego i przedestylowaniu go w próżni, otrzymuje się mieszaninę diastereoizomerów zawierającą 18% 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu i 70% 2-(2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-2-(3,4-dwuwodoro-2H-pirano)-karbinolu, przy czym ten ostatni związek wrze w temperaturze 115°—120°C pod ciśnieniem 0,001 mm Hg i może być redestylowany bez rewersji do 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piranu.

Zastrzeżenia patentowe

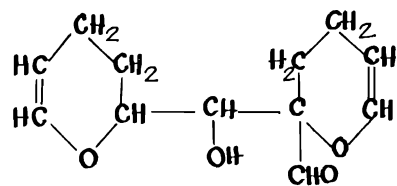
1. Sposób wytwarzania trimerycznego produktu kondensacji karboksyaldehydu dwuwodoropiranowego, **znamienny tym**, że karboksyaldehyd dwuwodoropiranowy kondensuje się w warunkach bezwodnych w temperaturze 10°—160°C w obecności katalizatora alkalicznego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się temperaturę 10°—50°C.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że karboksyaldehyd dwuwodoropiranowy rozpuszcza się w rozpuszczalniku obojętnym.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik obojętny stosuje się trójklorofluorometan.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że kondensuje się 2-formylo-3,4-dwuwodoro-2H-piran.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek sodowy, wodorotlenek potasowy, metanolan sodowy, wodorotlenek benzylotrójmetryloamoniowy lub zasadowe żywice jonitowe.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że stosuje się 0,02%—1,0% katalizatora w stosunku do wagi karboksyaldehydu dwuwodoropiranowego.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że temperaturę mieszaniny reakcyjnej reguluje się przez ochładzanie.



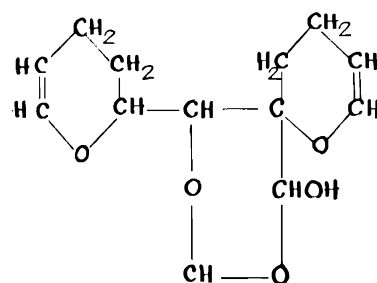
WZÓR 1



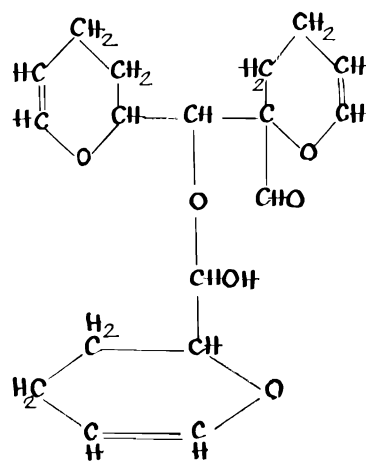
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5