

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241141**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **433477**

(51) Int.Cl.

C07D 319/06 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **07.04.2020**

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

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

11.10.2021 BUP 28/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

08.08.2022 WUP 32/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

PAWEŁ PARZUCHOWSKI, Warszawa, PL

GABRIEL ROKICKI, Warszawa, PL

ALEKSANDRA ŚWIDERSKA, Warszawa, PL

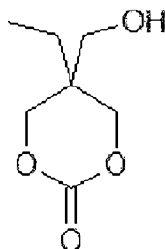
(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mirosława Ważyńska

PL 241141 B1

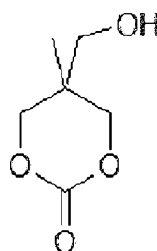
Opis wynalazku

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

Cykliczne 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 sześcioczłonowe 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 sześcio-, czy siedmioczłonowych węglanów cyklicznych (*Próg. 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 poliwęglanu 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).

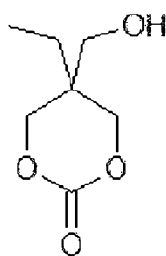
Inną metodą syntezy cyklicznych węglanów jest transestryfikacja węglanów dialkilowych/difenyloowych odpowiednimi diolami w obecności katalizatora (*J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 314). W syntezie pięcioczłonowych cyklicznych węglanów wykorzystywane są surowce takie jak glicerol, erytrytol, D-sorbitol, 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 two-

rzą 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 dialkylowego 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 rekrytalizowano 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 dialkylowych odpowiednimi triolami w obecności katalizatora będą cykliczne etery.

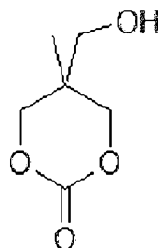
Höcker i inni (*Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 197, 3851) otrzymali 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-on z wydajnością 23% w dwuetapowej reakcji. Pierwszym etapem reakcji była transestryfikacja węglanu dietylu (10% nadmiar molowy w stosunku do triolu) 2-metylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolem 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-dimetoksyminy(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 trimetylolopropan, 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 sześcioczłonowych 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 dialkilowych/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-etyloheksanianu 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 bieżą 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 grzejnym. 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-etyloheksanianu cyny(II). Jako triol stosuje się 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-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 bieżą 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°C i w atmosferze gazu obojętnego dozuje się odpowiedni triol. Następnie kontynuuje się reakcję transestryfikacji przez 20 minut w temperaturze 180–190°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 difenylu

W kolbie trójszyjnej o pojemności 150 cm^3 , umieszczonej w czaszy grzejnej i zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr oraz magnetyczny element mieszający umieszczono 10 g ($0,075\text{ mola}$) 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu, $16,71\text{ g}$ ($0,078\text{ mola}$) węglanu difenylu oraz $0,054\text{ g}$ 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 $180\text{--}270^{\circ}\text{C}$ oraz pod ciśnieniem $6,0\text{--}4,6 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ 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 $2,2\text{ g}$ 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 $0,6\text{ g}$ 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 ^{13}C NMR.

^1H NMR (400 MHz , $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) 4,98 (s, 1H, OH), 4,24, 4,22 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{O}$), 4,18, 4,16 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{O}$), 3,38 (s, 2H, CH_2OH), 1,39–1,34 (q, 2H, CH_2CH_3), 0,82 (t, 3H, CH_2CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz , $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) 148,07 ($\text{C}_{\text{karbonyl.}}$), 72,26 ($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{O}$), 59,30 (CH_2OH), 35,28 ($\text{C}_{\text{ivrzędowy}}$) oraz 21,99 (CH_2CH_3) i 7,11 (CH_2CH_3).

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 węglanu dimetylu

Przygotowano układ reakcyjny analogiczny jak w przykładzie 1. W kolbie umieszczono 10 g ($0,075\text{ mola}$) 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu, $8,11\text{ g}$ ($0,09\text{ mola}$) węglanu dimetylu oraz $0,054\text{ g}$ 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 $180\text{--}270^{\circ}\text{C}$ oraz pod ciśnieniem $6,0\text{--}4,6 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ 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 $1,3\text{ g}$ 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 $0,7\text{ g}$ 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: 54%.

Przykład 3

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

Przygotowano układ reakcyjny analogiczny jak w przykładzie 1. W kolbie umieszczono 10 g ($0,075\text{ mola}$) 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu, $10,04\text{ g}$ ($0,085\text{ mola}$) węglanu dietylu oraz $0,054\text{ g}$ 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 węglanu 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) węglanu 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 przekrystalizowaniu 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 ($\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{O}$), 63,65 (CH_2OH), 33,52 ($\text{C}_{\text{IVrzędowy}}$), 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 240–270°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 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 przekrystalizowaniu z eteru dietylowego w temperaturze -10°C charakteryzował się $T_f = 90\text{--}93^{\circ}\text{C}$. Wydajność reakcji: 53%.

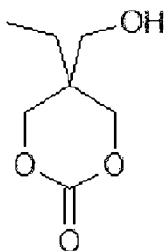
Przykład 6

Synteza 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-onu z wykorzystaniem węglanu 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) węglanu 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 $240\text{--}270^{\circ}\text{C}$ 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 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 przekrystalizowaniu z eteru dietylowego w temperaturze -10°C charakteryzował się $T_f = 90\text{--}93^{\circ}\text{C}$. Wydajność reakcji: 53%.

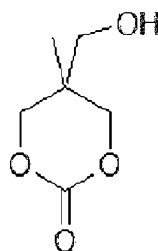
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania 5-etylo-5-(hydroksymetylo)-1,3-dioksan-2-onu o wzorze 1



wzór 1

- polegający na tym, że w pierwszym etapie przeprowadza się transestryfikację węglanu dime-tylu lub węglanu dietylu, lub węglanu difenyłu, 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolem w obecności katalizatora 2-etyloheksanianu cyny(II), reakcję prowadzi się w zakresie tempe-ratur $90\text{--}160^{\circ}\text{C}$ przez 1,5–4 godziny do osiągnięcia stanu równowagi, a następnie usuwa się, odpowiednio metanol lub etanol, lub fenol, jako produkt uboczny, zmniejszając stopniowo ciśnienie z 500 do 10 mbar przez dwie godziny; w drugim etapie syntezy prowadzi się depo-limeryzację oligowęglanu połączoną z destylacją pod obniżonym ciśnieniem w zakresie tem-peratur $180\text{--}270^{\circ}\text{C}$, w wyniku której otrzymuje się sześciocząonowy węglan cykliczny z do-mieszką 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diolu, **znamienny tym**, że w drugim etapie procesu dozuje się 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diol do mieszaniny reakcyjnej, uzupełniając triol w ilości równej oddestylowanej razem z cyklicznym węglanem i prowadzi proces transestryfikacji w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$ do usta-lenia się równowagi, a następnie kontynuuje depolimeryzację w temperaturze $180\text{--}270^{\circ}\text{C}$ połączoną z destylacją próżniową.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugim etapie syntezy depolimeryzację oli-gowęglanu połączoną z destylacją prowadzi się pod ciśnieniem $6,0 \div 4,6 \cdot 10^{-2}$ mbar.
 3. Sposób otrzymywania 5-(hydroksymetylo)-5-metylo-1,3-dioksan-2-onu o wzorze 2



wzór 2

polegający na tym, że pierwszym etapie przeprowadza się transestryfikację węglanu dimetylu lub węglanu dietylu, lub węglanu difenyłu, 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolem w obecności katalizatora 2-etyloheksanian cyny(II), reakcję prowadzi się w zakresie temperatur 90–160°C przez 1,5–4 godziny do osiągnięcia stanu równowagi, a następnie usuwa się odpowiednio metanol lub etanol, lub fenol, jako produkt uboczny, zmniejszając stopniowo ciśnienie z 500 do 10 mbar przez dwie godziny; w drugim etapie syntezy prowadzi się depolimeryzację oligowęglanu połączoną z destylacją pod obniżonym ciśnieniem w zakresie temperatur 240–270°C, w wyniku której otrzymuje się sześciocząłowy węglan cykliczny z domieszką 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diolu, **znamienny tym**, że w drugim etapie procesu dozuje się 2-(hydroksymetylo)-2-metylopropano-1,3-diol do mieszaniny reakcyjnej, uzupełniając triol w ilości równej oddestylowanej razem z cyklicznym węglanem i prowadzi proces transestryfikacji w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 180–190°C do ustalenia się równowagi, a następnie kontynuuje depolimeryzację w temperaturze 180–270°C połączoną z destylacją próżniową.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że w drugim etapie syntezy depolimeryzację oligowęglanu połączoną z destylacją prowadzi się pod ciśnieniem $6,0 \div 4,6 \cdot 10^{-2}$ mbar.