

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2018-716

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 231/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.12.2018**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **01.07.2020**
(Věstník č. 27/2020)

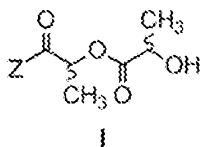
(71) Přihlašovatel:
Univerzita Pardubice, Pardubice II, Polabiny, CZ

(72) Původce:
prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D., Choltice, CZ
Ing. Roman Olejník, Ph.D., Dřenice, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Petr Soukup, tř. Svobody 43/39, 779 00
Olomouc

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob přípravy amidů a esterů 2-((2-hydroxypropanoyl)oxy)propanové kyseliny

(57) Anotace:
Způsob přípravy esterů nebo amidů laktyl laktátu obecného vzorce I kde Z představuje skupinu R-O- nebo RR'N-, R představuje alkyl nebo aryl a R' představuje alkyl, aryl, nebo H, z laktidu, kdy laktid se uvede do kontaktu s hydrokarbylalkoholem nebo aminem a buď s hydrolyzovatelným halogenidem nebo halogenovodíkem nebo roztokem halogenovodíku v organickém rozpouštědle nebo ammonium hydrohalogenidem.

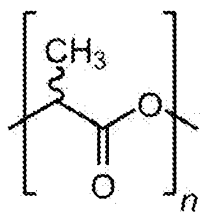


Způsob přípravy amidů a esterů 2-((2-hydroxypropanoyl)oxy)propanové kyselinyOblast techniky

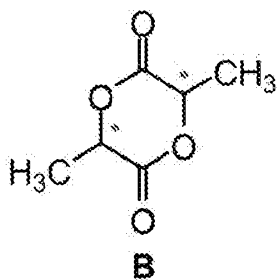
Předkládaný vynález spadá do oblasti organické chemie a týká se způsobu přípravy amidů a esterů 2-((2-hydroxypropanoyl)oxy)propanové kyseliny.

Dosavadní stav techniky

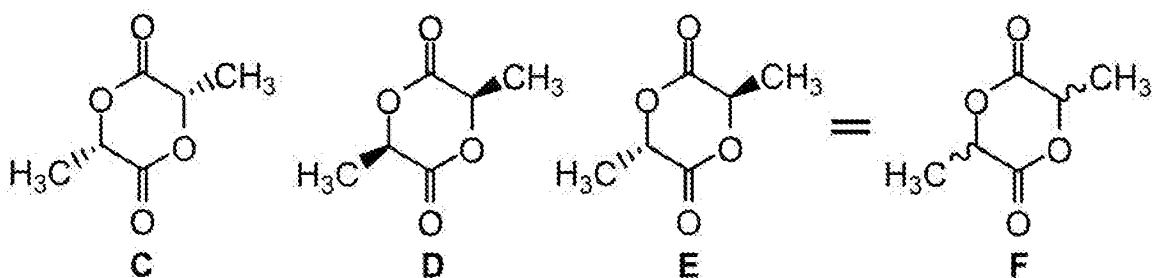
V dnešní době výrazně roste informovanost spotřebitele o složení materiálů, které ho obklopují a se kterými přichází každodenně do kontaktu. Zejména v případě kosmetických a drogistických produktů je povědomí a eventuální tlak zákazníků na výrobce a jeho nabídku ekologicky šetrných a biokompatibilních výrobků enormní. Producenti se snaží přání trhu vyhovět, což je evidentní z rozšiřující se nabídky environmentálně šetrných výrobků, na druhou stranu jejich možnosti mohou narážet na ekonomické faktory, dostupnost ekologicky ohleduplných surovin, kompatibilitu se zbylými složkami receptury, popřípadě na patentovou ochranu a nároky konkurenčních společností. Jedno z řešení představuje syntéza nových biodegradovatelných a biokompatibilních sloučenin, jako jsou polylaktidy neboli PLA, látky obecného vzorce A,

**A**

kteří pocházejí pokud možno ze surovin z obnovitelných zdrojů a obsahují ve svém řetězci teoreticky neomezené množství molekul kyseliny mléčné. Polylaktidy se obvykle připravují z laktidů, což jsou cyklické diestery 2-hydroxypropanové kyseliny neboli kyseliny mléčné, ze které se vyrábí dehydratací jejich dvou molekul za přítomnosti katalyzátoru. Laktid, látka vzorce B,

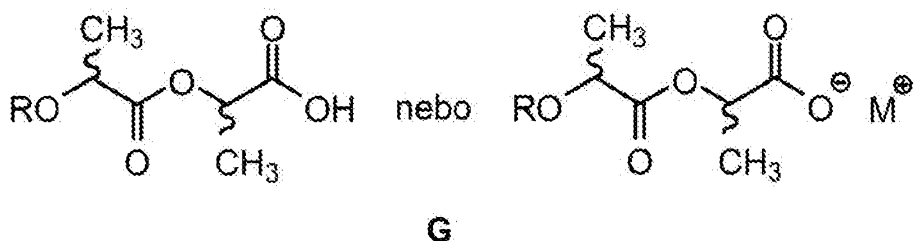
**B**

může díky chirálním centrům, označeným ve vzorci hvězdičkou, existovat ve více prostorových konfiguracích, stereoisomerech, jako L-laktid [(S,S)-3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion], vzorec C, D-laktid [(R,R)-3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion], vzorec D, meso-laktid [(S,R)-3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion], vzorec E, které je možno souhrnně zaznamenat strukturou vzorce F.



Uvedený způsob přípravy lze použít pro všechny existující stereoizomery laktidu a jejich směsi obsahující dva a více stereoizomerů v různých molárních poměrech, například racemickou směs laktidů obsahující D-laktid a L-laktid v poměru 1:1.

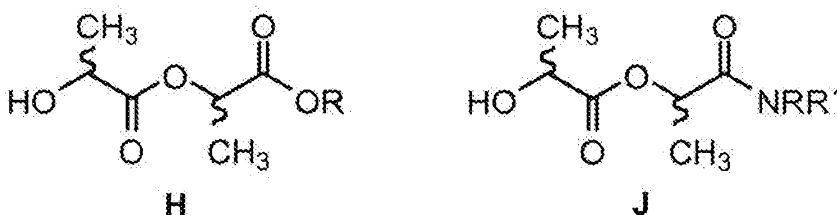
- V současné době patří mezi hlavní aplikace laktidů příprava jejich polymerů a kopolymerů [R. Auras; L.-T. Lim; S. E. M. Selke; H. Tsuji (2010), *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, Wiley, ISBN 978-0-470-29366-9]. Tyto biokompatibilní a biodegradovatelné oligomery/polymery se v současnosti jeví jako plnohodnotná náhrada fosilních materiálů, a navíc mohou být dlouhodobě produkovány z přírodních zdrojů jako jsou biomasa, rostlinný olej, kukuřice, bavlna, proteiny a podobně, se širokou škálou použití v kosmetice a drogistice.
- Takzvané ring-opening polymerace, zkratkou ROP, laktidů bývají zpravidla katalyzovány/iniciovány komplexy na bázi přechodných a nepřechodných kovů jako jsou Zn [popsáno například v publikaci R. Olejník, M. Bílek, Z. Růžicková, Z. Hošťálek, J. Merna, A. Růžicka, *J. Organomet. Chem.*, 2015, 794, 237, nebo P. Švec, P. Hubená, Z. Růžicková, J. Holubová, M. Pouzar, J. Merna, A. Růžicka, *Appl. Organometal. Chem.*, 2015, 30, 20.], Al [kupříkladu R. Olejník, J. Bažantová, Z. Růžicková, J. Merna, Z. Hošťálek, A. Růžicka, *Inorg. Chem. Commun.*, 2015, 55, 161, nebo H. Kampová, E. Riemlová, J. Klikarová, V. Pejchal, J. Merna, P. Vlasák, P. Švec, Z. Růžicková, A. Růžicka, *J. Organomet. Chem.*, 2014, 778, 35.], Sn [například R. Olejník, Z. Padělková, R. Mundil, J. Merna, A. Růžicka, *Appl. Organometal. Chem.*, 2014, 28, 405, nebo T. Chlupatý, J. Merna, A. Růžicka, *Catal. Commun.*, 2015, 60, 110.], případně katalytickými systémy, ve kterých jsou tyto sloučeniny přítomny. Nevýhodou polymerací využívajících katalytické působení komplexů kovů je možné zanesení organokovových kontaminantů do připravovaného oligo-/polyesteru/polyamidu a tím snížení jeho biogenní kompatibility.
- Dalšími sloučeninami strukturně podobnými polylaktidům jsou laktyláty, látky obecného vzorce G, kde R představuje alkyl nebo aryl.



- Ty ve své molekule obsahují až dvě jednotky kyseliny mléčné. Vyrábějí se esterifikací kyseliny mléčné odpovídajícími acylchloridy vyšších mastných kyselin a uplatnění nalezly v potravinářství, jak je uvedeno v dokumentu US2827378A, především v kynutých výrobcích, ve kterých zlepšují parametry střídky jako jsou textura, vláčnost či trvanlivost a rovněž v kosmetice, ve které figurují jako biogenní povrchově aktivní látky s potenciálními antiseptickými účinky,

což je popsáno v publikaci F. Baiocchi, F., J. R. France, *Cosmetics & Toiletries*, 1978, 93, 47.

Náhradou laktylátů jsou selektivně připravené laktyl laktáty, látky obecného vzorce H a J, kde R představuje alkyl, nebo aryl a R' alkyl, aryl, nebo vodík.



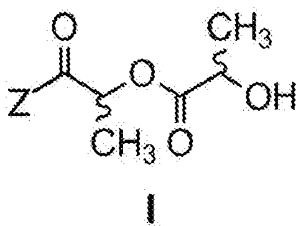
Jako prekurzor pro přípravu laktyl laktátů může sloužit kyselina mléčná, která ve své struktuře obsahuje dvě reaktivní funkční skupiny, a to hydroxylovou a karboxylovou. Karboxylová skupina může být vhodně aktivována a následně reagovat s dalšími substráty jako jsou například alkoholy, aminy a podobně, stejně tak jako s hydroxylovou skupinou mléčné kyseliny, čímž vznikají oligo-/polyestery/polyamidy nebo jejich směsi. Jednou z možností, jak tomuto procesu zabránit, a celou syntézu laktátů cíleně řídit je postup využívající ochrany jedné z reaktivních skupin, který je bohužel spojen s vysokými experimentálními nároky. [K. Phomphrai, S. Pracha, P. Phonjanthuek, M. Pohmakotr, *Dalton Trans.*, 2008, 3048.] Z těchto důvodů je výhodnější pro syntézu laktyl laktátů použít ring-opening strategii vycházející z cyklického diesteru kyseliny mléčné, laktidu. Tento přístup je popsán ve spisech US 2371281 a US 5688850, přičemž takto syntetizované produkty jsou pouze těžko rozdělitelnými směsmi jednotlivých oligomerů/esterů, a celá syntéza navíc probíhá za drastických podmínek s použitím koncentrované kyseliny sírové nebo benzensulfonové jako katalyzátoru. Pro přípravu laktyl laktátů lze využít iniciaci těkavými minerálními kyselinami popsanou v dokumentu CZ306988 a rovněž Lewisovy kyseliny, například $AlCl_3$ [V. S. Cherepakhin, K. V. Zaitsev, *Catal. Commun.*, 2018, 106, 36.].

Amidy lze z laktidů připravit opět ring-opening polymerací s aminy obvykle ve více krocích, kdy v prvním kroku reaguje amin autokatalyticky s laktidem a následně v přítomnosti báze 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-enu, zkratkou DBU, na polylaktid, jak je popsáno v publikaci A. Alba, O. Thillaye du Boullay, M.-V. Blanca, D. Bourissou, *Polym. Chem.*, 2015, 6, 98, nebo v dokumentu WO2012066195, popřípadě je možné v druhém kroku místo báze použít protickou kyselinu, jako mohou být kupříkladu HCl , CH_3COOH a podobně [M. Bednarek, M. Basko T. Biedron E. Wojtczak, A. Michalski, *Eur. Polym. J.*, 2015, 71, 380]. Některé přístupy nutně nevyžadují rozpouštědla, kupříkladu je možné laktid rozpustit za nízké teploty přímo v aminu, například v dimethylaminu. Ring-opening polymerace probíhá opět autokatalyticky, iniciační krok za nízké teploty, typicky při teplotách kolem $-60\text{ }^{\circ}C$ a reakcí vzniká směs laktyl laktylovaného amidu a také amid kyseliny mléčné, což je uvedeno v dokumentu WO 2010037776.

Cílem předkládaného vynálezu je představit metodu přípravy amidů a esterů 2-((2-hydroxypropanoyl)oxy)propanové kyseliny z laktidu, která by byla dostatečně selektivní, šetrná k životnímu prostředí a poskytovala vysoké výťažky.

Podstata vynálezu

Stanoveného cíle je dosaženo vynálezem, kterým je způsob přípravy esterů nebo amidů laktyl laktátu obecného vzorce I



kde Z představuje skupinu R-O-nebo RR'N-, R představuje alkyl nebo aryl a R' představuje alkyl, aryl, nebo H, z laktidu, kdy laktid se uvede do kontaktu s hydrokarbylalkoholem nebo aminem za iniciace buď hydrolyzovatelným halogenidem nebo halogenovodíkem nebo roztokem halogenovodíku v organickém rozpouštědle nebo ammonium hydrohalogenidem.

Ve výhodném provedení je hydrokarbylalkohol nebo amin buď alifatický nebo aromatický a obsahující 1 až 1000 atomů uhlíku, s výhodou 1 až 150 atomů uhlíku, a 1 až 100 hydroxylových skupin, s výhodou 1 až 10 hydroxylových skupin, přičemž volitelně může být jedna nebo více, s výhodou 1 až 5, skupin -CH₂- nahrazeno skupinou-O-.

Dále je výhodné, když je hydrokarbylalkohol vybrán ze skupiny zahrnující methanol, propan-1-ol, butan-1-ol, propan-2-ol, 2-methyl propan-2-ol, 2-ethyl-hexan-1-ol, fenol, cyklohexanol, trimethylolpropan oxetán, trimethylolpropan diallyl ether, butan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, dekan-1,10-diol, oktadekan-1-ol, cis-9-oktadecen-1-ol, hexadekan-1-ol, sacharidy a polysacharidy, polyvinylalkoholy, polyethylenglykoly, lignin, mastné alkoholy.

V dalším výhodném provedení je amin vybrán ze skupiny zahrnující alifatické primární a sekundární aminy, aniliny a polyaminy.

Dále je výhodné, když se reakce provádí buď v organickém alifatickém nebo aromatickém rozpouštědle nebo v tavenině laktidu.

V dalším výhodném provedení se reakce provádí při teplotě v rozmezí 35 až 130 °C po dobu 15 minut až 8 hodin.

Dále je výhodné, když je hydrolyzovatelný halogenid vybrán ze skupiny halogenidů Al, B, Si, Ge, Sn, P, Ti a Zr, přičemž atom halogenu je vybrán ze skupiny Cl, Br a I.

Konečně je výhodné, když reakční směs obsahuje 0,001 až 0,05 molárního ekvivalentu hydrolyzovatelného halogenidu nebo halogenovodíku vztaheno na laktid.

Následně popsání příklady konkrétního provedení v žádném případě neomezují rozsah ochrany uvedený v definici, ale jen objasňují podstatu vynálezu.

Příklady uskutečnění vynálezu

Předkládaný vynález řeší přípravu esterů a amidů z laktidů a jedno/vícesytných alkoholů nebo aminů. Aminy i alkoholy mohou být alifatické i aromatické, lineární i rozvětvené a mohou obsahovat ve své struktuře jednu nebo více funkčních amino nebo hydroxy skupin. Podstatou vynálezu je nahrazení vodíku v těchto funkčních skupinách molekulou laktyl laktátu podle reakcí uvedených ve schématech 1 a 2 za přítomnosti Lewisovy kyseliny jako iniciátoru ring-opening polymerace laktidu, která je derivovaná z halogenidů prvků 4., 12., 13. a 14. skupiny, roztoku chlorovodíku v organickém rozpouštědle, popř. lze v případě syntézy amidů s výhodou využít hydrochloridy odpovídajících aminů. Nutnou podmínkou reakce je zamezení přístupu vody během ROP reakce, a také aby byl laktid a alkohol/amin ve stejné fázi.

Syntéza esterů 2-((2-hydroxypropanoyl)oxy)propanové kyseliny

Předmětem předkládaného vynálezu je reakce laktidu se substrátem podle schématu-1,

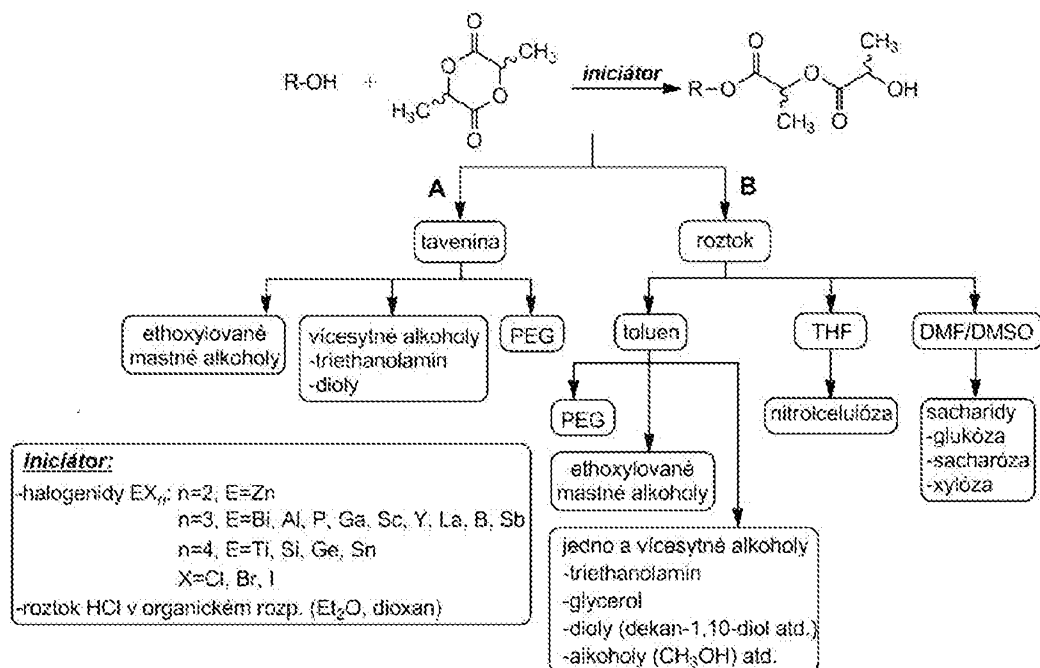


schéma 1

kde substrátem je hydroxyderivát $R-OH$, kde R je alkyl nebo aryl obsahující ve své struktuře jednu nebo více volných hydroxy skupin, například alkohol, diol, polyalkohol, polyethylenglykol (PEG), sacharidy a podobně. Navrhovaným postupem je nahrazen vždy jeden nebo více vodíků původních OH skupin fragmentem laktyl laktátu.

Reakci je možné realizovat v tavenině, nebo v roztoku organického rozpouštědla, jak je naznačeno ve schématu 1, větev B. Nutnou podmínkou reakce je, že laktid a substrát ROH musí být v jejím průběhu aspoň v krátkém časovém úseku ve stejné fázi, čehož lze obvykle dosáhnout tím, že je použit nadbytek substrátu ROH , ve kterém je laktid za laboratorní nebo zvýšené teploty rozpustný, například jedno- a vícesytné alkoholy, nebo je možno reakci realizovat v rozpouštědle, například v toluenu pro polyalkoholy, v tetrahydrofuranu pro nitrocelulózu, nebo v dimethylformamidu (DMF) respektive dimethylsulfoxidu (DMSO) pro polysacharidy jako jsou glukóza, sacharóza a xylóza. V případě nízkotavitelných substrátů $R-OH$, kupříkladu PEG, ethoxylované masné alkoholy, nebo těch, ve kterých je laktid aspoň částečně rozpustný při laboratorní nebo zvýšené teplotě i bez požití nadbytku ROH , lze reakci s výhodou provést v tavenině a bez použití organických rozpouštědel. Jako iniciátor lze v rámci navrhovaného postupu použít vybrané halogenidy prvků 4., 12., 13. a 14. skupiny obecného vzorce EX_n , ve kterých je $X=Cl, Br$ nebo I a $E=Zn, B, Al, P, Ga, Sc, Y, La, Bi, Sb, Ti, Si, Ge, Sn$ a podobně. S výhodou lze rovněž použít roztok HX v organickém rozpouštědle, například v dioxanu, Et_2O , případně může být plynný halogenovodík jímán přímo do konkrétního alkoholu, který je jedním z reaktantů. Doba reakce je závislá na typu zvoleného substrátu ROH a pohybuje v rozmezí 2 až 8 hod; 2 hod pro jednosytné alkoholy, například methanol, 8 hod pro polysacharidy, například xylózu. Reakční doba rovněž závisí na metodě, zda je reakce prováděna v tavenině nebo v roztoku, míře homogenity reakce a sterické náročnosti substrátu ROH . Separace produktu obvykle závisí na zvoleném postupu přípravy a často je založena na odpaření těkavých složek reakční směsi, jako jsou halogenovodíky či organická rozpouštědla, filtraci od residuí iniciátoru, nebo vysrážení produktu pomocí organického rozpouštědla, například methanolem.

Syntéza amidů 2-((2-hydroxypropanoyl)oxy)propanové kyseliny

Předmětem vynálezu je rovněž reakce laktidu se substrátem podle schématu 2,

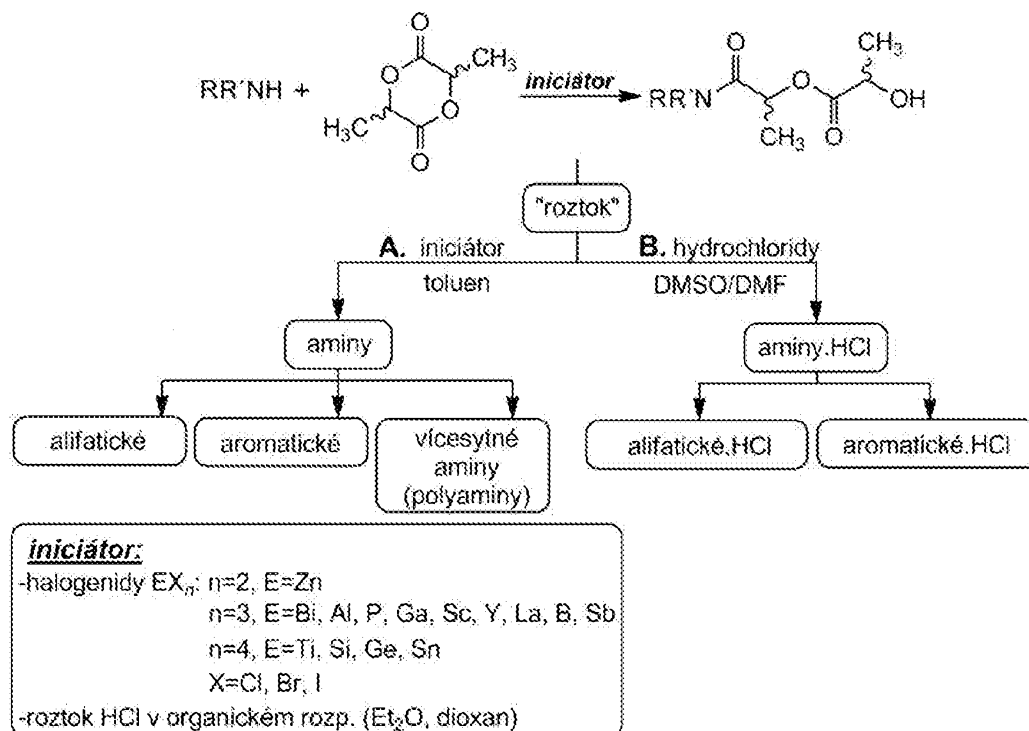


schéma 2

5

kde substrátem je amin $RR'NH$, kde R je alkyl nebo aryl, R' je alkyl, aryl, nebo H, obsahující ve své struktuře jednu nebo více volných amino skupin, například alifatický nebo aromatický amin, vícesytné lineární či rozvětvené aminy, jako je kupříkladu polyethylenimin (PEI). Navrhovaným postupem lze nahradit vždy jeden nebo více vodíků původních NH skupin molekulami laktyl laktátu.

10

Reakci je možné iniciovat halogenidy EX_n prvků 4., 12., 13. a 14. skupin, ve kterých je $X=Cl, Br$ nebo I a $E=Zn, B, Al, P, Ga, Sc, Y, La, Bi, Sb, Ti, Si, Ge, Sn$, nebo roztokem HCl v Et_2O , dioxanu, či toluenu jako prioritním rozpouštědly. Metodu je možné použít pro primární lineární i rozvětvené aminy, alifatické aminy jako jsou propan-1-amin či propan-2-amin, aromatické, například anilin a jeho deriváty a vícesytné aminy, například PEI. Druhý z postupů podle schématu 2, větev B, je založen na reakci hydrochloridu primárního aminu s laktidem bez přítomnosti dalšího iniciátoru, přičemž reakce probíhá v dimethylsulfoxidu (DMSO) nebo dimethylformamidu (DMF) jako prioritních rozpouštědlech. S výhodou lze tímto způsobem syntetizovat amidy obsahující strukturální fragmenty laktyl laktátu a výchozího aminu derivované z jeho hydrochloridu. Doba reakce je závislá na typu zvoleného substrátu $RR'NH$ a pohybuje v rozmezí 2 - 10 hod, 2 hod pro jednosytné lineární aminy, například propan-2-amin, 10 hod pro aromatické aminy, například anilin, a rovněž závisí na metodě, zda je reakce prováděna v roztoku, nebo přímo v kvartemizovaném aminu, tedy hydrochloridu, dále na míře homogenity reakce a sterické náročnosti substrátu $RR'NH$. Separace produktu obvykle závisí na zvoleném postupu přípravy a často je založena na odpaření těkavých složek reakční směsi, jako jsou halogenvodíky či organická rozpouštědla, filtraci od residuí iniciátoru, nebo vysrážení produktu pomocí organického rozpouštědla, například methanolem.

30

Příklad 1: Reakce methanolu a laktidu v toluenu, iniciovaná $AlCl_3$ Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,22 g methanolu (1 ekv., 0,28 ml, 6,938 mmol), 1,0 g laktidu (1 ekv.,

6,938 mmol) a 5 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (5 min) bylo přidáno a 50 mg AlCh (0,374 mmol). Směs byla míchána další 2 hod a poté zfiltrována. Za sníženého tlaku byly odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

5

Výtěžek produktu byl 1,32 g (6,73 mmol, 97%). Elementární analýza $C_7H_{12}O_5$ (%): C (47,72), H (6,87), O (45,41); zjištěno: C (47,7), H (6,6). 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 5,02 (q, $J_{H-H}=7,1$ Hz, 1H, CH), 4,30 (q, $J_{H-H}=7,1$ Hz, 1H, CH), 3,80 (br s, 1H, HO), 3,29 (s, 3H, CH_3), 1,45 (d, $J_{H-H}=7,0$ Hz, 3H, CH_3) a 1,19 (d, $J_{H-H}=7,2$ Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 176,5 (C=O), 171,3 (C=O), 69,6 (CH), 67,3 (CH), 52,2 (CH_3), 20,8 (CH_3) a 17,0 (CH_3).

10

Příklad 2: Reakce methanolu a laktidu v nadbytku methanolu iniciovaná HCl v Et₂O

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 5,0 g methanolu (nadbytek., 6,31 ml, 0,156 mol) a 1,0 g laktidu (1 ekv., 6,938 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 65 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (5 min) bylo přidáno 0,05 ml roztoku HCl v Et₂O (1,0M, 0,05 mmol). Směs byla míchána další 2 hod. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

15

Výtěžek produktu byl 1,22 g (6,86 mmol, 99%). Elementární analýza $C_7H_{12}O_5$ (%): C (47,72), H (6,87), O (45,41); zjištěno: C (47,8), H (7,0). 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 5,02 (q, $J_{H-H}=7,1$ Hz, 1H, CH), 4,30 (q, $J_{H-H}=7,1$ Hz, 1H, CH), 3,80 (br s, 1H, HO), 3,29 (s, 3H, CH_3), 1,45 (d, $J_{H-H}=7,0$ Hz, 3H, CH_3) a 1,19 (d, $J_{H-H}=7,2$ Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 176,5 (C=O), 171,3 (C=O), 69,6 (CH), 67,3 (CH), 52,2 (CH_3), 20,8 (CH_3) a 17,0 (CH_3).

20

Příklad 3: Reakce isopropylalkoholu a laktidu v nadbytku isopropylalkoholu iniciovaná HCl v Et₂O

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 7,0 g iPrOH (nadbytek., 8,90 ml, 0,116 mol) a 1,0 g laktidu (1 ekv., 6,938 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (5 min) bylo přidáno 0,05 ml roztoku HCl v Et₂O (1,0M, 0,05 mmol). Směs byla míchána další 2 hod. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

30

Výtěžek produktu byl 1,31 g (6,38 mmol, 92%). Elementární analýza $C_9H_{16}O_5$ (%): C (52,93), H (7,90), O (39,17); zjištěno: C (52,9), H (8,0). 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 4,99 (q, $J_{H-H}=8,8$ Hz, 1H, CH), 4,90 (m, 1H, CH), 4,31 (q, $J_{H-H}=8,7$ Hz, 1H, CH), 1,47 (d, $J_{H-H}=8,7$ Hz, 3H, CH_3) a 1,21 (d, $J_{H-H}=8,9$ Hz, 3H, CH_3), 0,98-0,96 (m, 6H, (CH_3)₂). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 175,6 (C=O), 170,4 (C=O), 70,0 (CH), 69,5 (CH), 67,4 (CH), 21,7 ((CH_3)₂), 20,9 (CH_3) a 16,9 (CH_3).

35

40

Příklad 4: Reakce isopropylalkoholu a laktidu v tavenině iniciovaná HCl v Et₂O

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,42 g iPrOH (1 ekv., 0,53 ml, 6,938 mol) a 1,0 g laktidu (1 ekv., 6,938 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (15 min) bylo přidáno 0,05 ml roztoku HCl v Et₂O (1,0M, 0,05 mmol). Směs byla míchána další 2 hod. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

45

Výtěžek produktu byl 1,28 g (6,24 mmol, 90%). Elementární analýza $C_9H_{16}O_5$ (%): C (52,93), H (7,90), O (39,17); zjištěno: C (53,1), H (8,0). 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 4,99 (q, $J_{H-H}=8,8$ Hz, 1H, CH), 4,90 (m, 1H, CH), 4,31 (q, $J_{H-H}=8,7$ Hz, 1H, CH), 1,47 (d, $J_{H-H}=8,7$ Hz, 3H, CH_3), 1,21 (d, $J_{H-H}=8,9$ Hz, 3H, CH_3) a 0,98-0,96 (m, 6H, (CH_3)₂). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 175,6 (C=O), 170,4 (C=O), 70,0 (CH), 69,5 (CH), 67,4 (CH), 21,7 ((CH_3)₂), 20,9 (CH_3) a 16,9 (CH_3).

50

55

Příklad 5: Reakce isopropylalkoholu a laktidu v tavenině iniciovaná SiCl₄

- Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,42 g ⁱPrOH (1 ekv., 0,53 ml, 6,938 mol) a 1,0 g laktidu (1 ekv., 6,938 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (15 min) bylo přidáno 0,05 ml SiCl₄ (0,075 g, 0,442 mmol). Směs byla míchána další 2 hod. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.
- Výtěžek produktu byl 1,25 g (6,10 mmol, 88%). Elementární analýza C₉H₁₆O₅ (%): C 52,93, H (7,90), O (39,17); zjištěno: C (53,1), H (8,1). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ 4,99 (q, J_{H-H}=8,8 Hz, 1H, CH), 4,90 (m, 1H, CH), 4,31 (q, J_{H-H}=8,7 Hz, 1H, CH), 1,47 (d, J_{H-H}=8,7 Hz, 3H, CH₃), 1,21 (d, J_{H-H}=8,9 Hz, 3H, CH₃) a 0,98-0,96 (m, 6H, (CH₃)₂). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 175,6 (C=O), 170,4 (C=O), 70,0 (CH), 69,5 (CH), 67,4 (CH), 21,7 ((CH₃)₂), 20,9 (CH₃) a 16,9 (CH₃).

Příklad 6: Reakce isopropylalkoholu a laktidu v toluenu iniciovaná ZnCl₂

- Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,42 g ⁱPrOH (1 ekv., 0,53 ml, 6,938 mol), 1,0 g laktidu (1 ekv., 6,938 mmol) a 5 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (5 min) bylo přidáno 30 mg ZnCl₂ (0,220 mmol). Směs byla míchána další 2 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.
- Výtěžek produktu byl 1,29 g (6,30 mmol, 91%). Elementární analýza C₉H₁₆O₅ (%): C (52,93), H (7,90), O (39,17); zjištěno: C (53,0), H (8,0). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ 4,99 (q, J_{H-H}=8,8 Hz, 1H, CH), 4,90 (m, 1H, CH), 4,31 (q, J_{H-H}=8,7 Hz, 1H, CH), 1,47 (d, J_{H-H}=8,7 Hz, 3H, CH₃), 1,21 (d, J_{H-H}=8,9 Hz, 3H, CH₃) a 0,98-0,96 (m, 6H, (CH₃)₂). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 175,6 (C=O), 170,4 (C=O), 70,0 (CH), 69,5 (CH), 67,4 (CH), 21,7 ((CH₃)₂), 20,9 (CH₃) a 16,9 (CH₃).

Příklad 7: Reakce cyklohexanolu a laktidu v toluenu iniciovaná LaBr₃

- Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,69 g cyklohexanolu (1 ekv., 6,938 mol), 1,0 g laktidu (1 ekv., 6,938 mmol) a 5 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (5 min) bylo přidáno 20 mg LaBr₃ (0,052 mmol). Směs byla míchána další 4 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.
- Výtěžek produktu byl 1,39 g (5,69 mmol, 82%). Elementární analýza C₁₂H₂₀O₅ (%): C (59,00), H (8,15), O (32,75); zjištěno: C (59,4), H (8,4). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ 5,13 (q, J_{H-H}=7,1 Hz, 1H, CH), 4,72 (m, 1H, CH^{CH_{hex}}), 4,48 (q, J_{H-H}=8,3 Hz, 1H, CH), 3,58-3,53 (m, 4H, CH^{CH_{hex}}), 1,89-1,86 (m, 7H, CH₃) + CH₂^{CH_{hex}} a 1,49 (d, J_{H-H}=6,9 Hz, 3H, CH₃), 1,31-1,25 (m, 2H, CH^{CH_{hex}}). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 175,5 (C=O), 168,2 (C=O), 74,3 (CH), 69,6 (CH), 67,4, 31,9, 25,8 (C^{CH_{hex}}), 21,0 (CH₃), 17,2 (CH₃) a 15,9 (C^{CH_{hex}}).

Příklad 8: Reakce cyklohexanolu a laktidu v toluenu iniciovaná roztokem HCl v dioxanu

- Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,69 g cyklohexanolu (1 ekv., 6,938 mol), 1,0 g laktidu (1 ekv., 6,938 mmol) a 5 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (5 min) bylo přidáno 0,05 ml roztoku HCl v dioxanu (4M roztok, 0,20 mmol). Směs byla míchána další 3,5 hod. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 1,44 g (5,89 mmol, 85%). Elementární analýza $C_{12}H_{20}O_5$ (%): C (59,00), H (8,15), O (32,75); zjištěno: C (58,7), H (7,9). 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 5,13 (q, $J_{H-H}=7,1$ Hz, 1H, CH), 4,72 (m, 1H, CH^{CHex}), 4,48 (q, $J_{H-H}=8,3$ Hz, 1H, CH), 3,58-3,53 (m, 4H, CH^{CHex}), 1,89-1,86 (m, 7H, CH_3) + CH_2^{CHex} , 1,49 (d, $J_{H-H}=6,9$ Hz, 3H, CH_3) a 1,31-1,25 (m, 2H, CH^{CHex}). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 175,5 (C=O), 168,2 (C=O), 74,3 (CH), 69,6 (CH), 67,4, 31,9, 25,8 (C^{CHex}), 21,0 (CH_3), 17,2 (CH_3) a 15,9 (C^{CHex}).

Příklad 9: Reakce fenolu a laktidu v toluenu iniciovaná YI_3

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,65 g fenolu (1 ekv., 6,938 mol), g laktidu (1 ekv., 6,938 mmol) a 7 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu a fenolu (5 min) bylo přidáno 0,025 g YI_3 (0,053 mmol). Směs byla míchána dalších 6 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,41 g (1,72 mmol, 25%). Elementární analýza $C_{12}H_{14}O_5$ (%): C (60,50), H (5,92), O (33,58); zjištěno: C (60,9), (H 6,2). 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 7,00 (t, $J_{H-H}=8,0$ Hz, 2H, H^{Ph}), 6,80 (t, $J_{H-H}=7,4$ Hz, 1H, H^{Ph}), 6,41 (d, $J_{H-H}=8,0$ Hz, 2H, H^{Ph}), 4,94 (q, $J_{H-H}=7,0$ Hz, 1H, CH), 4,09 (q, $J_{H-H}=7,0$ Hz, 1H, CH), 1,33 (d, $J_{H-H}=6,7$ Hz, 3H, CH_3) a 1,24 (d, $J_{H-H}=7,1$ Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 177,2 (C=O), 167,8 (C=O), 129,2, 124,1 a 113,2 (C^{Ph}), 70,4 (CH), 67,7 (CH), 20,9 (CH_3) a 16,7 (CH_3).

Příklad 10: Reakce fenolu a laktidu v toluenu iniciovaná HCl v dioxanu

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,65 g fenolu (1 ekv., 6,938 mol), 1,0 g laktidu (1 ekv., 6,938 mmol) a 7 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu a fenolu (5 min) bylo přidáno 0,05 ml roztoku HCl v dioxanu (4M roztok, 0,20 mmol). Směs byla míchána dalších 6 hod. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,56 g (2,34 mmol, 34%). Elementární analýza $C_{12}H_{14}O_5$ (%): C (60,50), H (5,92), O (33,58); zjištěno: C (60,7), (H 6,1). 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 7,00 (t, $J_{H-H}=8,0$ Hz, 2H, H^{Ph}), 6,80 (t, $J_{H-H}=7,4$ Hz, 1H, H^{Ph}), 6,41 (d, $J_{H-H}=8,0$ Hz, 2H, H^{Ph}), 4,94 (q, $J_{H-H}=7,0$ Hz, 1H, CH), 4,09 (q, $J_{H-H}=7,0$ Hz, 1H, CH), 1,33 (d, $J_{H-H}=6,7$ Hz, 3H, CH_3) a 1,24 (d, $J_{H-H}=7,1$ Hz, 3H, CH). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 177,2 (C=O), 167,8 (C=O), 129,2, 124,1 a 113,2 (C^{Ph}), 70,4 (CH), 67,7 (CH), 20,9 (CH_3) a 16,7 (CH_3).

Příklad 11: Reakce butan-1,4-diolu a laktidu v toluenu iniciovaná HCl v Et_2O

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,63 g butan-1,4-diolu (1 ekv., 0,61 ml, 6,938 mol), 1,0 g laktidu (1 ekv., 6,938 mmol) a 5 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (5 min) bylo přidáno 0,10 ml roztoku HCl v Et_2O (1M roztok, 0,1 mmol). Směs byla míchána dalších 3 hod. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 1,35 g (5,76 mmol, 83%). Elementární analýza $C_{10}H_{18}O_6$ (%): C (51,27), H (7,75), O (40,98); zjištěno: C (51,4), H (7,9). 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 5,06 (q, $J_{H-H}=7,0$ Hz, 1H, CH), 4,35 (q, $J_{H-H}=7,5$ Hz, 1H, CH), 4,21-4,14 (m, 2H, CH_2^{Bu}), 1,68-1,63 (m, H, H^{Bu}), 1,54-1,44 (m, 1H, H^{Bu}), 1,40 (d, $J_{H-H}=7,0$ Hz, 3H, (CH_3) a 1,36 (d, $J_{H-H}=7,2$ Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 298K): δ 174,4 (C=O), 169,8 (C=O), 69,0 (CH), 66,7 (CH), 64,2 (C^{Bu}), 26,2 (C^{Bu}), 24,3 (CH_3), 19,1 (CH_3), 15,8 a 13,1 (C^{Bu}).

Příklad 12: Reakce butan-1,4-diolu a laktidu v toluenu iniciovaná SnBr₄

- Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,63 g butan-1,4-diolu (1 ekv., 0,61 ml, 6,938 mol), 2,0 g laktidu (2 ekv., 13,876 mmol) a 5 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (5 min) bylo přidáno 50 mg SnBr₄ (1,14 mmol) v 3 ml toluenu. Směs byla míchána dalších 6 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.
- Výtěžek produktu byl 1,34 g (3,54 mmol, 51%). Elementární analýza C₁₆H₂₆O₁₀ (%): C (50,79), H (6,93), O (42,28); zjištěno: C (50,6), H (7,0). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ 5,06 (q, J_{H-H}=7,0 Hz, 2H, CH), 4,35 (q, J_{H-H}=7,5 Hz, 2H, CH), 4,21-4,14 (m, 4H, CH^{Bu}), 1,68-1,63 (m, 2H, H^{Bu}), 1,54-1,44 (m, 2H, H^{Bu}), 1,36 (d, J_{H-H}=7,0 Hz, 6H, CH₃) a 1,40 (d, J_{H-H}=7,2 Hz, 6H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 174,4 (C=O), 169,8 (C=O), 69,0 (CH), 66,7 (CH), 64,2 (CH^{Bu}), 61,1 (CH^{Bu}), 26,2 (C^{Bu}), 24,3 (CH₃), 19,1 (CH₃) a 15,8 (C^{Bu}).

Příklad 13: Reakce butan-1,4-diolu a laktidu v tavenině iniciovaná BI₃

- Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,63 g butan-1,4-diolu (1 ekv., 0,61 ml, 6,938 mol) a 2,0 g laktidu (2 ekv., 13,876 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (20 min) bylo přidáno 20 mg BI₃ (0,051 mmol). Směs byla míchána dalších 6 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.
- Výtěžek produktu byl 1,13 g (2,98 mmol, 43%). Elementární analýza C₁₆H₂₆O₁₀ (%): C (50,79), H (6,93), O (42,28); zjištěno: C (50,2), H (6,6). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ 5,06 (q, J_{H-H}=7,0 Hz, 2H, CH), 4,35 (q, J_{H-H}=7,5 Hz, 2H, CH), 4,21-4,14 (m, 4H, CH^{Bu}), 1,68-1,63 (m, 2H, H^{Bu}), 1,54-1,44 (m, 2H, H^{Bu}), 1,36 (d, J_{H-H}=7,0 Hz, 6H, CH₃) a 1,40 (d, J_{H-H}=7,2 Hz, 6H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 174,4 (C=O), 169,8 (C=O), 69,0 (CH), 66,7 (CH), 64,2 (CH^{Bu}), 61,1 (CH^{Bu}), 26,2 (C^{Bu}), 24,3 (CH₃) a 19,1 (CH₃), 15,8 (C^{Bu}).

Příklad 14: Reakce dekan-1,10-diolu a laktidu v tavenině iniciovaná TiCl₄

- Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,5 g dekan-1,10-diolu (1 ekv., 2,869 mmol) a 0,83 g laktidu (2 ekv., 5,738 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění předložených komponent (15 min) bylo přidáno a 0,02 ml TiCl₄ (34,6 mg, 0,182 mmol). Směs byla míchána další 5 hod a následně zfiltrována. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.
- Výtěžek produktu byl 0,89 g (1,92 mmol, 67%). Elementární analýza C₂₂H₃₈O₁₀ (%): C (57,13), H (8,28), O (34,59); zjištěno: C (57,2) H (8,4). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ 5,05 (q, J_{H-H}=7,0 Hz, 2H, CH), 4,25 (q, J_{H-H}=7,0 Hz, 2H, CH), 3,97-3,94 (m, 4H, CH^{Dek}), 1,48 (d, J_{H-H}=7,0 Hz, 6H, (CH₃), 1,39-1,37 (m, 4H, H^{Dek}), 1,24-1,22 (m, 10H, H^{Dek} a CH₃) a 1,12 (br s, 8H, H^{Dek}). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 175,7 (C=O), 170,8 (C=O), 69,0 (CH), 66,8 (CH), 67,3 (CH^{Dek}), 65,9 (CH^{Dek}), 30,0, 29,7, 29,1 a 26,3 (C^{Dek}), 21,0 (CH₃) a 17,4 (CH₃).

Příklad 15: Reakce dekan-1,10-diolu a laktidu v toluenu iniciovaná AlCl₃

- Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,5 g dekan-1,10-diolu (1 ekv., 2,869 mmol) a 0,83 g laktidu (2 ekv., 5,738 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění předložených komponent (15 min) bylo přidáno a 20 mg AlCU (0,150 mmol). Směs byla míchána dalších 6 hod a následně zfiltrována. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar. Výtěžek produktu byl 1,09 g (2,35 mmol, 82%). Elementární analýza C₂₂H₃₈O₁₀

(%): C (57,13), H (8,28), O (34,59); zjištěno: C (56,8) H (7,9). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ 5,05 (q, $J_{\text{H-H}}=7,0$ Hz, 2H, CH), 4,25 (q, $J_{\text{H-H}}=7,0$ Hz, 2H, CH), 3,97-3,94 (m, 4H, CH^{Dek}), 1,48 (d, $J_{\text{H-H}}=7,0$ Hz, 6H, (CH₃)), 1,39-1,37 (m, 4H, H^{Dek}), 1,24-1,22 (m, 10H, H^{Dek} a CH₃) a 1,12 (br s, 8H, H^{Dek}). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 175,7 (C=O), 170,8 (C=O), 69,0 (CH), 66,8 (CH), 67,3 (CH^{Dek}), 65,9 (CH^{Dek}), 30,0, 29,7, 29,1 a 26,3 (C^{Dek}), 21,0 (CH₃) a 17,4 (CH₃).

Příklad 16: Reakce triethanolaminu a laktidu v tavenině, iniciovaná SiCl₄

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g triethanolaminu (1 ekv., 6,703 mmol) a 2,9 g laktidu (3 ekv., 20,102 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána. Po rozpuštění laktidu (15 min) bylo přidáno a 0,10 ml SiCl₄ (0,15 g, 0,883 mmol). Směs byla míchána další 2 hod. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 1,13 g (6,36 mmol, 95%). Elementární analýza pro C₂₄H₃₉NO₁₅ (%): C (49,47), H (6,76), O (41,27); zjištěno: C (49,8), H (6,9). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 5,46-5,44 (m, 3H, OH), 5,04-4,99 (q, $J_{\text{H-H}}=8,9$ Hz, 3H, CH), 4,21-4,18 (m, 3H, CH), 4,11-4,10 (m, 6H, CH₂), 2,79-2,78 (m, 6H, CH₂), 1,42-1,40 (d, $J_{\text{H-H}}=11,9$ Hz, 9H, CH₃) a 1,30-1,28 (d, $J_{\text{H-H}}=8,6$ Hz, 9H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 174,1 (C=O), 170,2 (C=O), 68,3 (CH), 65,6 (CH), 63,2 (CH₂), 52,4 (CH₂), 20,3 (CH₃) a 16,6 (CH₃).

Příklad 17: Reakce triethanolaminu a laktidu v toluenu, iniciovaná AlCl₃

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g triethanolaminu (1 ekv., 6,703 mmol), 2,9 g laktidu (3 ekv., 20,102 mmol) a 8 ml toluenu. Vzniklý roztok byl zahříván na teplotu 80 °C, při které byl intenzivně míchán 5 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 0,12 g AlCl₃ (0,883 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána další 2 hod a poté zfiltrována. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 3,75 g (6,45 mmol, 96%). Elementární analýza pro C₂₄H₃₉NO₁₅ (%): C (49,47), H (6,76), O (41,27); zjištěno: C (49,7), H (6,9). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 5,46-5,44 (m, 3H, OH), 5,04-4,99 (q, $J_{\text{H-H}}=8,9$ Hz, 3H, CH), 4,21-4,18 (m, 3H, CH), 4,11-4,10 (m, 6H, CH₂), 2,79-2,78 (m, 6H, CH₂), 1,42-1,40 (d, $J_{\text{H-H}}=11,9$ Hz, 9H, CH₃) a 1,30-1,28 (d, $J_{\text{H-H}}=8,6$ Hz, 9H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 174,1 (C=O), 170,2 (C=O), 68,3 (CH), 65,6 (CH), 63,2 (CH₂), (CH₂), 20,3 (CH₃) a 16,6 (CH₃).

Příklad 18: Reakce triethanolaminu a laktidu v toluenu, iniciovaná roztokem HCl v Et₂O

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g triethanolaminu (1 ekv., 6,703 mmol), 2,9 g laktidu (3 ekv., 20,102 mmol) a 8 ml toluenu. Vzniklý roztok byl zahříván na teplotu 80 °C, při které byl intenzivně míchán 5 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 0,05 ml roztoku HCl v Et₂O (1,0M, 0,05 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána další 2 hod. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 3,81 g (6,55 mmol, 98%). Elementární analýza pro C₂₄H₃₉NO₁₅ (%): C (49,47), H (6,76), O (41,27); zjištěno: C (49,7), H (6,8). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 5,46-5,44 (m, 3H, OH), 5,04-4,99 (q, $J_{\text{H-H}}=8,9$ Hz, 3H, CH), 4,21-4,18 (m, 3H, CH), 4,11-4,10 (m, 6H, CH₂), 2,79-2,78 (m, 6H, CH₂), 1,42-1,40 (d, $J_{\text{H-H}}=11,9$ Hz, 9H, CH₃) a 1,30-1,28 (d, $J_{\text{H-H}}=8,6$ Hz, 9H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 174,1 (C=O), 170,2 (C=O), 68,3 (CH), 65,6 (CH), 63,2 (CH₂), (CH₂), 20,3 (CH₃) a 16,6 (CH₃).

Příklad 19: Reakce ethoxylovaného mastného alkoholu a laktidu v tavenině, iniciovaná roztokem HCl v Et₂O

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g ethoxylovaného alkoholu (obchodní název Genapol T200, 1 ekv., 0,999 mmol) a 0,14 g laktidu (1 ekv., 0,999 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 85 °C, při které byla intenzivně míchána 15 min (do roztavení Genapolu a rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 0,05 ml roztoku HCl v Et₂O (1,0M, 0,05 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána další 2 hod. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 1,08 g (0,94 mmol, 94%). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 5,49 (d, *J*_{H-H}=6,0 Hz, 1H, OH), 5,04 (q, *J*_{H-H}=7,1 Hz, 1H, CH), 4,21-4,16 (m, 3H, CH+CH^{ethox}), 3,51 (br s, 156H, CH^{ethox}), 3,45 (m, 8H, CH^{ethox}), 1,47-1,45 (m, 2H, H^{ethox}), 1,42-1,40 (d, *J*_{H-H}=6,5 Hz, 3H, CH₃), 1,30-1,24 (m, 64H, CH₃+H^{ethox}), 1,22 (br s, 30H, H^{ethox}) a 0,85 (t, *J*_{H-H}=6,7 Hz, 3H, CH^{ethox}). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 174,2 (C=O), 168,6 (C=O), 72,4 a 70,4 (C^{ethox}), 69,8 (CH) 69,6 (C^{ethox}), 65,6 (CH), 64,1 a 60,2 (C^{ethox}), 31,4, 29,3, 29,1, 28,8 a 22,2 (C^{ethox}), 20,4 (CH₃), 15,1 (CH₃) a 13,9 (C^{ethox}).

Příklad 20: Reakce ethoxylovaného mastného alkoholu a laktidu v toluenu iniciovaná BiCl₃

Do 50 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g ethoxylovaného alkoholu (obchodní název Genapol T200, 1 ekv., 0,999 mmol), 0,14 g laktidu (1 ekv., 0,999 mmol) a 15 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 85 °C, při které byla intenzivně míchána 15 min. Následně bylo přidáno 30 mg roztoku BiCl₃ (0,063 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána další 6 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,63 g (0,55 mmol, 55%). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 5,49 (d, *J*_{H-H}=6,0 Hz, 1H, OH), 5,04 (q, *J*_{H-H}=7,1 Hz, 1H, CH), 4,21-4,16 (m, 3H, CH+CH^{ethox}), 3,51 (br s, 156H, CH^{ethox}), 3,45 (m, 8H, CH^{ethox}), 1,47-1,45 (m, 2H, H^{ethox}), 1,42-1,40 (d, *J*_{H-H}=6,5 Hz, 3H, CH₃), 1,30-1,24 (m, 64H, CH₃+H^{ethox}), 1,22 (br s, 30H, H^{ethox}) a 0,85 (t, *J*_{H-H}=6,7 Hz, 3H, CH^{ethox}). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 174,2 (C=O), 168,6 (C=O), 72,4 a 70,4 (C^{ethox}), 69,8 (CH) 69,6 (C^{ethox}), 65,6 (CH), 64,1 a 60,2 (C^{ethox}), 31,4, 29,3, 29,1, 28,8 a 22,2 (C^{ethox}), 20,4 (CH₃), 15,1 (CH₃) a 13,9 (C^{ethox}).

Příklad 21: Reakce nízkomolekulárního PEGu a laktidu v toluenu iniciovaná GeBr₄

Do 50 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g nízkomolekulárního PEGu (M_r≈400 g/mol, 1 ekv., 2,5 mmol), 0,36 g laktidu (1 ekv., 2,5 mmol) a 10 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 5 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 30 mg GeBr₄ (0,076 mmol) v 5 ml toluenu. Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 6 hod a poté zfiltrována. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,67 g (1,23 mmol, 49%). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ 5,42 (q, *J*_{H-H}=8,0 Hz, 2H, CH), 4,73 (q, *J*_{H-H}=7,0 Hz, 2H, CH), 3,50 (br s, 16H, H^{PEG}), 3,40 (t, *J*_{H-H}=5,2, 2H, H^{PEG}), 1,45 (d, *J*_{H-H}=7,0 Hz, 6H, CH₃) a 1,21 (d, *J*_{H-H}=7,2 Hz, 6H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 175,2 (C=O), 170,2 (C=O), 72,4 (C^{PEG}), 71,1 (CH), 69,8 (C^{PEG}), 68,3 (CH), 60,1 (C^{PEG}), 20,8 (CH₃) a 17,0 (CH₃).

Příklad 22: Reakce nízkomolekulárního PEGu a laktidu v toluenu iniciovaná AlCl₃

Do 50 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g nízkomolekulárního PEGu (M_r≈400 g/mol, 1 ekv., 2,5 mmol), 0,72 g laktidu (2 ekv., 5,0 mmol) a 15 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 5 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 20 mg AlCl₃ (0,149 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána další 4 hod a poté zfiltrována. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé

složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 1,07 g (1,55 mmol, 62%). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ 5,42 (q, $J_{\text{H-H}}=8,0$ Hz, 2H, CH), 4,73 (q, $J_{\text{H-H}}=7,0$ Hz, 2H, CH), 3,50 (br s, 16H, H^{PEG}), (t, $J_{\text{H-H}}=5,2$, 2H, H^{PEG}), 1,45 (d, $J_{\text{H-H}}=7,0$ Hz, 6H, CH₃) a 1,21 (d, $J_{\text{H-H}}=7,2$ Hz, 6H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 175,2 (C=O), 170,2 (C=O), 72,4 (C^{PEG}), (CH), 69,8 (C^{PEG}), 68,3 (CH), 60,1 (C^{PEG}), 20,8 (CH₃) a 17,0 (CH₃).

Příklad 23: Reakce nízkomolekulárního PEGu a laktidu v tavenině iniciovaná PCI₃

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g nízkomolekulárního PEGu (M_n≈400 g/mol, 1 ekv., 2,5 mmol) a 0,72 g laktidu (2 ekv., 5,0 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 5 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 30 mg PCI₃ (19 μl, 0,218 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána další 4 hod a poté zfiltrována. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,83 g (1,21 mmol, 48%). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ (q, $J_{\text{H-H}}=8,0$ Hz, 2H, CH), 4,73 (q, $J_{\text{H-H}}=7,0$ Hz, 2H, CH), 3,50 (br s, 16H, H^{PEG}), 3,40 (t, $J_{\text{H-H}}=5,2$, 2H, H^{PEG}), 1,45 (d, $J_{\text{H-H}}=7,0$ Hz, 6H, CH₃) a 1,21 (d, $J_{\text{H-H}}=7,2$ Hz, 6H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 175,2 (C=O), 170,2 (C=O), 72,4 (C^{PEG}), 71,1 (CH), 69,8 (C^{PEG}), 68,3 (CH), 60,1 (C^{PEG}), 20,8 (CH₃) a 17,0 (CH₃).

Příklad 24: Reakce PEGu a laktidu v tavenině iniciovaná roztokem HCl v dioxanu

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g PEGu (M_n≈1450 g/mol, 1 ekv., 0,690 mmol) a 0,198 g laktidu (2 ekv., 1,38 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 20 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 0,05 ml HCl v dioxanu (4M roztok, 0,2 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána další 4 hod. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,96 g (0,55 mmol, 80%). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ (q, $J_{\text{H-H}}=8,0$ Hz, 2H, CH), 4,73 (q, $J_{\text{H-H}}=7,0$ Hz, 2H, CH), 3,50 (br s, 204H, H^{PEG}), 3,41-3,36 (m, 44H, H^{PEG}), 1,45 (d, $J_{\text{H-H}}=7,0$ Hz, 6H, CH₃) a 1,21 (d, $J_{\text{H-H}}=7,2$ Hz, 6H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 175,4 (C=O), 169,8 (C=O), 72,4 (C^{PEG}), 71,0 (CH), 69,8 (C^{PEG}), 68,2 (CH), 60,2 (C^{PEG}), 20,8 (CH₃) a 17,0 (CH₃).

Příklad 25: Reakce PEGu a laktidu v tavenině iniciovaná SbCl₃

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g PEGu (M_n≈1450 g/mol, 1 ekv., 0,690 mmol) a 0,198 g laktidu (2 ekv., 1,38 mmol). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 20 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 15 mg SbCl₃ (0,088 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 5 hod a poté za horka zfiltrována. Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,53 g (0,30 mmol, 43%). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298K): δ 5,42 (q, $J_{\text{H-H}}=8,0$ Hz, 2H, CH), 4,73 (q, $J_{\text{H-H}}=7,0$ Hz, 2H, CH), 3,50 (br s, 204H, H^{PEG}), 3,41-3,36 (m, 44H, H^{PEG}), 1,45 (d, $J_{\text{H-H}}=7,0$ Hz, 6H, CH₃) a 1,21 (d, $J_{\text{H-H}}=7,2$ Hz, 6H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 298K): δ 175,4 (C=O), 169,8 (C=O), 72,4 (C^{PEG}), 71,0 (CH), 69,8 (C^{PEG}), 68,2 (CH), 60,2 (C^{PEG}), 20,8 (CH₃) a 17,0 (CH₃).

Příklad 26: Reakce xylózy a laktidu v DMF iniciovaná roztokem HCl v Et₂O

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g xylózy (1 ekv., 6,66 mmol), 0,96 g laktidu (1 ekv., 6,66 mmol) a 10 ml dimethylformamidu (DMF). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 20 min. Následně bylo přidáno 0,1 ml HCl v Et₂O (1M roztok, 0,1 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 6 hod.
 5 Posléze byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 70 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 1,33 g (4,52 mmol, 68%). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 6,14 (d, J_{H-H}=5,8 Hz, 1H, CH^{Xyl}), 4,85-4,83 (m, 2H, CH^{Xyl}), 4,71-4,69 (m, 2H, CH^{Xyl}+CH), 4,48 (d, J_{H-H}=8,4 Hz, 1H, CH^{Xyl}), 4,24 (t, J_{H-H}=8,4, 1H, CH), 3,47-3,32 (m, 2H, CH^{Xyl}), 3,24-3,21 (m, 1H, CH^{Xyl}), 3,13-3,08 (m, 1H, CH^{Xyl}), 1,42 (d, J_{H-H}=8,0 Hz, 3H, CH₃) a 1,23 (d, J_{H-H}=7,6 Hz, 3H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 170,7 (C=O), 160,8 (C=O), 92,6 (C^{Xyl}), 73,4, 72,5, 70,4 (C^{Xyl}), 70,2 (CH), 64,6 (CH), 61,6 (C^{Xyl}), 19,1 (CH₃) a 13,9 (CH₃).

15 *Příklad 27: Reakce xylózy a laktidu v DMSO iniciovaná AlCl₃*

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g xylózy (1 ekv., 6,66 mmol), 0,96 g laktidu (1 ekv., 6,66 mmol) a 10 ml dimethylsulfoxidu (DMSO). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 20 min. Následně bylo přidáno 30 mg AlCl₃
 20 (0,23 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 6 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 70 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 1,33 g (4,52 mmol, 68%). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 6,14 (d, J_{H-H}=5,8 Hz, 1H, CH^{Xyl}), 4,85-4,83 (m, 2H, CH^{Xyl}), 4,71-4,69 (m, 2H, CH^{Xyl}+CH), 4,48 (d, J_{H-H}=8,4 Hz, 1H, CH^{Xyl}), 4,24 (t, J_{H-H}=8,4, 1H, CH), 3,47-3,32 (m, 2H, CH^{Xyl}), 3,24-3,21 (m, 1H, CH^{Xyl}), 3,13-3,08 (m, 1H, CH^{Xyl}), 1,42 (d, J_{H-H}=8,0 Hz, 3H, CH₃) a 1,23 (d, J_{H-H}=7,6 Hz, 3H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 170,7 (C=O), 160,8 (C=O), 92,6 (C^{Xyl}), 73,4, 72,5, 70,4 (C^{Xyl}), 70,2 (CH), 64,6 (CH), 61,6 (C^{Xyl}), 19,1 (CH₃) a 13,9 (CH₃).

30 *Příklad 28: Reakce nitrocelulózy a laktidu v THF iniciovaná roztokem HCl v Et₂O*

Do 50 ml baňky s kulatým dnem bylo naváženo 1,0 g nitrocelulózy získané odpařením jejího 4-8% roztoku v Et₂O/ethanolu, 1,0 g laktidu (6,938 mmol) a 20 ml tetrahydrofuranu (THF).
 35 Reakční směs byla zahřívána na teplotu 70 °C, při které byla intenzivně míchána 20 min. Následně bylo přidáno 0,3 ml HCl v Et₂O (1M roztok, 0,3 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 5 hod. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

40 Množství izolovaného produktu bylo 1,52 g. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 5,03-4,91 (m, CH), 4,21-4,05 (m, CH), 3,79-3,63 (m, H^{nitro}), 1,74 (m, H^{nitro}), 1,29 (m, CH₃+H^{nitro}) a 1,23-1,16 (m, CH₃+H^{nitro}).

45 *Příklad 29: Reakce polyvinylalkoholu (PVA) a laktidu v DMSO iniciovaná roztokem HCl v Et₂O*

Do 100 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 5,0 g PVA (M≈9000 g/mol, 0,56 mmol), 2,5 g laktidu (17,35 mmol) a 50 ml dimethylsulfoxidu (DMSO). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 2 hod (do rozpuštění PVA). Následně bylo
 50 přidáno 0,5 ml HCl v Et₂O (1M roztok, 0,5 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 6 hod, ochlazená na laboratorní teplotu a zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky, odparek byl několikrát promyt horkým toluenem (50 ml) a zfiltrován. Filtrační koláč byl sušen do konstantní hmotnosti při 70 °C/1 mbar.

55 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 4,95-4,87 (m, 1H, CH), 4,21-4,16 (m, 1H, CH), 4,00-3,82 (m, CH^{PVA}), 1,93 (s, CH₃^{PVA}), 1,34-1,31 (m, 3H, CH₃) a 1,20-1,18 (d, 3H, CH₃).

Příklad 30: Reakce propyl-1-aminu a laktidu v toluenu iniciovaná roztokem HCl v Et₂O

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,5 ml propyl-1-aminu (0,36 g, 1 ekv. 6,082 mmol), 0,88 g laktidu (1 ekv., 6,082 mmol) a 8 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 10 min. Následně bylo přidáno 0,05 ml HCl v Et₂O (1M roztok, 0,05 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 5 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,31 g (1,52 mmol, 25%). Elementární analýza pro C₉H₁₇NO₄ (%): C (53,19), H (8,43), N (6,89), O (31,49); zjištěno: C (53,4), H (8,5). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 4,95-4,91 (m, 1H, CH), 4,21-4,16 (m, 1H, CH), 3,93 (m, 1H, OH), 3,05-3,00 (m, 2H, H^{Pr}), 2,29 (s, 1H, NH), 1,39-1,31 (m, 5H, CH₃+H^{Pr}), 1,20 (d, J_{H-H}=9,0 Hz, 3H, CH₃) a 0,83-0,80 (t, J_{H-H}=9,0 Hz, 3H, H^{Pr}). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 173,9 (C=O), 169,7 (C=O), 70,7 (CH), 67,3 (CH), 65,5 (C^{Pr}), 22,5 (C^{Pr}), 21,2 (CH₃), 17,7 (CH₃) a 11,2 (C^{Pr}).

Příklad 31: Reakce propyl-1-aminu a laktidu v toluenu iniciovaná GaI₃

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,5 ml propyl-1-aminu (0,36 g, 1 ekv. 6,082 mmol), 0,88 g laktidu (1 ekv., 6,082 mmol) a 8 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 10 min. Následně bylo přidáno 15 mg GaI₃ (0,03 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 5 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,27 g (1,33 mmol, 22%). Elementární analýza pro C₉H₁₇NO₄ (%): C (53,19), H (8,43), N (6,89), O (31,49); zjištěno: C (53,0), H (8,2). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 4,95-4,91 (m, 1H, CH), 4,21-4,16 (m, 1H, CH), 3,93 (m, 1H, OH), 3,05-3,00 (m, 2H, H^{Pr}), 2,29 (s, 1H, NH), 1,39-1,31 (m, 5H, CH₃+H^{Pr}), 1,20 (d, J_{H-H}=9,0 Hz, 3H, CH₃) a 0,83-0,80 (t, J_{H-H}=9,0 Hz, 3H, H^{Pr}). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 173,9 (C=O), 169,7 (C=O), 70,7 (CH), 67,3 (CH), 65,5 (C^{Pr}), 22,5 (C^{Pr}), (CH₃), 17,7 (CH₃) a 11,2 (C^{Pr}).

Příklad 32: Reakce anilinu a laktidu v toluenu iniciovaná AlCl₃

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,5 ml anilinu (0,49 g, 1 ekv. 5,25 mmol), 0,76 g laktidu (1 ekv., 5,25 mmol) a 8 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 10 min. Následně bylo přidáno 20 mg AlCl₃ (0,15 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 5 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,81 g (3,41 mmol, 65%). Elementární analýza pro C₁₂H₁₅NO₄ (%): C (60,75), H (6,37), N (5,90), O (26,97); zjištěno: C (60,4), H (6,2). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 7,62 (d, J_{H-H}=9,8 Hz, 1H, NH), 7,32 (t, J_{H-H}=9,4 Hz, 2H, H^{Ar}), 7,24-7,15 (m, 2H, H^{Ar}), 7,24-7,15 (m, 2H, H^{Ar}), 6,94-6,88 (m, 2H, H^{Ar}), 5,10 (q, J_{H-H}=8,7 Hz, 1H, CH), 4,24 (q, J_{H-H}=8,5 Hz, 1H, CH), 1,45 (d, J_{H-H}=8,3 Hz, 6H, CH₃) a (d, J_{H-H}=8,6 Hz, 6H, CH₃). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 175,3 (C=O), (C=O), 132,5, 128,8, 118,8 a 115,0 (CH^{Ar}), 69,1 (CH), 65,9 (CH), 21,2 (CH₃) a 16,9 (CH₃).

Příklad 33: Reakce anilin-hydrochloridu a laktidu v DMSO

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,5 g anilin-hydrochloridu (1 ekv. 3,86 mmol), 0,56 g laktidu (1 ekv., 3,86 mmol) a 10 ml dimethylsulfoxidu (DMSO). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána dalších 7 hod a poté zfiltrována.

Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,48 g (2,02 mmol, 52%). Elementární analýza pro $C_{12}H_{15}NO_4$ (%): C (60,75), H (6,37), N (5,90), O (26,97); zjištěno: C (60,9), H (6,6). 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 7,62 (d, $J_{H-H}=9,8$ Hz, 1H, NH), 7,32 (t, $J_{H-H}=9,4$ Hz, 2H, H^{Ar}), 7,24 - 7,15 (m, 2H, H^{Ar}), 7,24-7,15 (m, 2H, H^{Ar}), 6,94-6,88 (m, 2H, H^{Ar}), 5,10 (q, $J_{H-H}=8,7$ Hz, 1H, CH), 4,24 (q, $J_{H-H}=8,5$ Hz, 1H, CH), 1,45 (d, $J_{H-H}=8,3$ Hz, 6H, CH_3) a 1,32 (d, $J_{H-H}=8,6$ Hz, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 175,3 (C=O), 170,2 (C=O), 132,5, 128,8, 118,8 a 115,0 (CH^{Ar}), 69,1 (CH), 65,9 (CH), 21,2 (CH_3) a 16,9 (CH_3).

Příklad 34: Reakce diethylaminu a laktidu v toluenu iniciovaná roztokem HCl v Et₂O

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,5 ml diethylaminu (0,35 g, 1 ekv. mmol), 0,69 g laktidu (1 ekv., 4,83 mmol) a 10 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 5 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 0,02 ml HCl v Et₂O (2M roztok, 0,04 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 8 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,28 g (1,29 mmol, 27%). Elementární analýza pro $C_{10}H_{19}NO_4$ (%): C (55,28), H (8,81), N (6,45), O (29,46); zjištěno: C (55,0), H (8,6). 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 4,64 (t, $J_{H-H}=8,2$ Hz, 1H, CH), 4,21 (t, $J_{H-H}=8,0$, 1H, CH), 3,02-2,96 (m, 4H, CH^{Et}), 1,42 (d, $J_{H-H}=8,0$ Hz, 3H, CH_3), 1,23 (d, $J_{H-H}=7,6$ Hz, 3H, CH_3), 1,23 (d, $J_{H-H}=7,6$ Hz, 3H, CH_3) a 1,12 (t, $J_{H-H}=7,2$ Hz, 6H, CH^{Et}). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 172,3 (C=O), 164,2 (C=O), 70,2 (CH), 64,6 (CH), 45,3 (C^{Et}), 17,0 (CH_3), 15,6 (C^{Et}) a 13,2 (CH_3).

Příklad 35: Reakce diethylaminu a laktidu v toluenu iniciovaná SnBu

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,5 ml diethylaminu (0,35 g, 1 ekv. 4,83 mmol), 0,69 g laktidu (1 ekv., 4,83 mmol) a 10 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 5 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 30 mg SnBr₄ (0,068 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 8 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,24 g (1,105 mmol, 23%). Elementární analýza pro $C_{10}H_{19}NO_4$ (%): C (55,28), H (8,81), N (6,45), O (29,46); zjištěno: C (55,3), H (9,0). 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 4,64 (t, $J_{H-H}=8,2$ Hz, 1H, CH), 4,21 (t, $J_{H-H}=8,0$, 1H, CH), 3,02-2,96 (m, 4H, CH^{Et}), 1,42 (d, $J_{H-H}=8,0$ Hz, 3H, CH_3), 1,23 (d, $J_{H-H}=7,6$ Hz, 3H, CH_3), 1,23 (d, $J_{H-H}=7,6$ Hz, 3H, CH_3) a 1,12 (t, $J_{H-H}=7,2$ Hz, 6H, CH^{Et}). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 172,3 (C=O), 164,2 (C=O), 70,2 (CH), 64,6 (CH), 45,3 (C^{Et}), 17,0 (CH_3), 15,6 (C^{Et}) a 13,2 (CH_3).

Příklad 36: Reakce polyethyleniminu (PEI) a laktidu v toluenu iniciovaná AlCl₃

Do 50 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g PEI ($M \approx 600$ g/mol, 1 ekv. 1,67 mmol), 1,44 g laktidu (6 ekv., 0,010 mol) a 15 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 5 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 10 mg AlCl₃ (0,075 mmol) v 5 ml toluenu. Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 5 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 1,06 g (0,76 mmol, 45%). 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 8,01-7,83 (m, H^{PEI}), 5,15 (m, 6H, CH), 4,39 (m, 6H, CH), 2,81-2,61 (m, H^{PEI}) a 1,43-1,39 (m, 36H, CH_3). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 175,2 (C=O), 168,9 (C=O), 67,8 (CH),

62,9 (CH), 58,2, 54,5, 52,7, 49,3, 47,4, 41,6 (C^{PEI}), 21,3 (CH_3) a 14,3 (CH_3).

Příklad 37: Reakce polyethyleniminu (PEI) a laktidu v toluenu iniciovaná roztokem HCl v Et₂O

- 5 Do 50 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 1,0 g PEI ($M \approx 600$ g/mol, 1 ekv. 1,67 mmol), 1,44 mg laktidu (6 ekv., 0,010 mol) a 5 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 5 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 0,01 ml HCl v Et₂O (2M roztok, 0,02 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 5 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky.
- 10 Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,56 g (0,40 mmol, 24%). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 8,01-7,83 (m, H^{PEI}), 5,15 (m, 6H, CH), 4,39 (m, 6H, CH), 2,81-2,61 (m, H^{PEI}) a 1,43-1,39 (m, 36H, CH_3). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 175,2 (C=O), 168,9 (C=O), 67,8 (CH), 62,9

15 (CH), 58,2, 54,5, 52,7, 49,3, 47,4, 41,6 (C^{PEI}), 21,3 (CH_3) a 14,3 (CH_3).

Příklad 38: Reakce 5-amino-1-pentanolu a laktidu v toluenu iniciovaná roztokem BCl₃ v toluenu

- 20 Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,50 g 5-amino-1-pentanolu (AP) (0,525 ml, 1 ekv. 4,847 mmol), 1,40 g laktidu (2 ekv., 9,694 mmol) a 10 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 5 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 0,02 ml BCl₃ v toluenu (1M roztok, 0,02 mmol). Vzniklá reakční směs byla intenzivně míchána dalších 8 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

25 Výtěžek produktu byl 0,043 g (0,11 mmol, 24%). Elementární analýza pro C₁₇H₂₉NO₉ (%): C (52,17), H (7,47), N (3,58), O (36,79); zjištěno: C (52,5), H (7,7). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 4,93-4,87 (m, 2H, CH), 4,33-4,3 (m, 2H, CH), 3,63 (t, $J_{H-H}=7,8$ Hz, 2H, CH^{ap}), 3,01 (t, $J_{H-H}=8,6$ Hz, 2H, CH^{ap}), 2,72 (br s, 1H, NH), 1,92-89 (m, 6H, CH^{ap}), 1,44 (d, $J_{H-H}=8,6$ Hz, 6H, CH_3) a 1,26 (d, $J_{H-H}=8,6$ Hz, 6H, CH_3). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 171,8 (C=O), 168,8 (C=O), 71,3 (CH), 66,3 (CH), 60,5 (C^{ap}), 40,8, 33,2, 32,8, 22,0 (C^{ap}), 19,3 (CH_3) a 15,1 (CH_3).

30

Příklad 39: Reakce 5-amino-1-pentanolu a laktidu v toluenu iniciovaná GeCl₄

- 35 Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,5 g 5-amino-1-pentanolu (0,525 ml, 1 ekv. 4,845 mmol), 0,70 g laktidu (1 ekv., 4,845 mmol) a 10 ml toluenu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 5 min (do rozpuštění laktidu). Následně bylo přidáno 10 mg GeCl₄ (0,047 mmol) ve 2 ml toluenu. Vzniklá reakční směs byla intenzivně
- 40 míchána dalších 8 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

45 Výtěžek produktu byl 0,043 g (0,11 mmol, 24%). Elementární analýza pro C₁₁H₂₁NO₅ (%): C (53,43), H (8,56), N (5,66), O (32,35); zjištěno: C (53,5), H (8,8). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 4,88 (t, $J_{H-H}=7,6$ Hz, 1H, CH), 4,29 (t, $J_{H-H}=8,0$ Hz, 1H, CH), 3,62 (t, $J_{H-H}=7,6$ Hz, 2H, CH^{ap}), 3,00 (t, $J_{H-H}=8,6$ Hz, 2H, CH^{ap}), 2,26 (br s, 2H, NH), 1,90-1,76 (m, 6H, CH^{ap}), 1,41 (d, $J_{H-H}=8,0$ Hz, 3H, CH_3) a 1,23 (d, $J_{H-H}=8,0$ Hz, 3H, CH_3). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298K): δ 172,3 (C=O), 167,8 (C=O), 70,6 (CH), 65,2 (CH), 60,6 (C^{ap}), 40,3, 33,3, 32,7, 22,1 (C^{ap}), 17,1 (CH_3) a 13,5 (CH_3).

50

Příklad 40: Reakce 5-amino-1-pentanol hydrochloridu a laktidu v DMF

- 55 Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,70 g 5-amino-1-pentanol hydrochloridu (1 ekv. 5,03 mmol), 0,725 g laktidu (1 ekv., 5,03 mmol) a 10 ml dimethylformamidu (DMF). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 8 hod a poté

zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

Výtěžek produktu byl 0,38 g (1,54 mmol, 31%). Elementární analýza pro $C_{11}H_{21}NO_5$ (%): C (53,43), H (8,56), N (5,66), O (32,35); zjištěno: C (53,5), H (8,6). 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 4,88 (t, $J_{H-H}=7,6$ Hz, 1H, CH), 4,29 (t, $J_{H-H}=8,0$, 1H, CH), 3,62 (t, $J_{H-H}=7,6$ Hz, 2H, CH^{ap}), 3,00 (t, $J_{H-H}=8,6$ Hz, 2H, CH^{ap}), 2,26 (br s, 2H, NH), 1,90-1,76 (m, 6H, CH^{ap}), 1,41 (d, $J_{H-H}=8,0$ Hz, 3H, CH_3) a 1,23 (d, $J_{H-H}=8,0$ Hz, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 172,3 (C=O), 167,8 (C=O), 70,6 (CH), 65,2 (CH), 60,6 (C^{ap}), 40,3, 33,3, 32,7, 22,1 (C^{ap}), 17,1 (CH_3) a 13,5 (CH_3).

Příklad 41: Reakce 5-amino-1-pentanol hydrochloridu a laktidu v DMSO

Do 25 ml baňky s kulatým dnem bylo předloženo 0,50 g 5-amino-1-pentanol hydrochloridu (1 ekv., 3,59 mmol), 1,036 g laktidu (2 ekv., 7,18 mmol) a 10 ml dimethylsulfoxidu (DMSO). Reakční směs byla zahřívána na teplotu 80 °C, při které byla intenzivně míchána 8 hod a poté zfiltrována. Následně byly za sníženého tlaku odpařeny veškeré těkavé složky. Odparek byl sušen do konstantní hmotnosti při 40 °C/1 mbar.

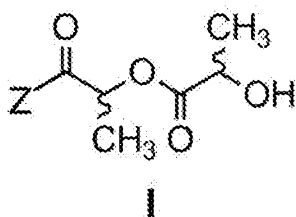
Výtěžek produktu byl 0,41 g (1,05 mmol, 29%). Elementární analýza pro $C_{11}H_{21}NO_5$ (%): C (53,43), H (8,56), N (5,66), O (32,35); zjištěno: C (53,5), H (8,8). 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 4,93-4,87 (m, 2H, CH), 4,33-4,3 (m, 2H, CH), 3,63 (t, $J_{H-H}=7,8$ Hz, 2H, CH^{ap}), 3,01 (t, $J_{H-H}=8,6$ Hz, 2H, CH^{ap}), 2,72 (br s, 1H, NH), 1,92-89 (m, 6H, CH^{ap}), 1,44 (d, $J_{H-H}=8,6$ Hz, 6H, CH_3) a 1,26 (d, $J_{H-H}=8,6$ Hz, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 298K): δ 171,8 (C=O), 168,8 (C=O), 71,3 (CH), 66,3 (CH), 60,5 (C^{ap}), 40,8, 33,2, 32,8, 22,0 (C^{ap}), 19,3 (CH_3) a 15,1 (CH_3).

Průmyslová využitelnost

Vynález je využitelný při přípravě ekologicky šetrných a biokompatibilních kosmetických a drogistických výrobků, zejména povrchově aktivních látek.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy esterů nebo amidů laktyl laktátu obecného vzorce I



kde Z představuje skupinu R-O- nebo $RR'N-$, R představuje alkyl nebo aryl a R' představuje alkyl, aryl, nebo H, z laktidu, **vyznačený tím**, že laktid se uvede do kontaktu s hydrokarbylalkoholem nebo aminem a buď s hydrolyzovatelným halogenidem nebo halogenovodíkem nebo roztokem halogenovodíku v organickém rozpouštědle nebo ammonium hydrohalogenidem.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že hydrokarbylalkohol nebo amin je buď alifatický nebo aromatický a obsahující 1 až 1000 atomů uhlíku, s výhodou 1 až 150 atomů uhlíku, a 1 až

100 hydroxylových skupin, s výhodou 1 až 10 hydroxylových skupin, přičemž volitelně může být jedna nebo více, s výhodou 1 až 5, skupin -CH₂- nahrazeno skupinou -O-.

3. Způsob podle nároku 2, **vyznačený tím**, že hydrokarbylalkohol je vybrán ze skupiny zahrnující methanol, propan-1-ol, butan-1-ol, propan-2-ol, 2-methyl propan-2-ol, 2-ethyl-hexan-1-ol, fenol, cyklohexanol, trimethylolpropan oxetán, trimethylolpropan diallyl ether, butan-1,4-diol, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, dekan-1,10-diol, oktadekan-1-ol, cis-9-oktadecen-1-ol, hexadekan-1-ol, sacharidy a polysacharidy, polyvinylalkoholy, polyethylenglykoly, lignin, mastné alkoholy.
4. Způsob podle nároku 2, **vyznačený tím**, že amin je vybrán ze skupiny zahrnující alifatické primární a sekundární aminy, aniliny a polyaminy.
5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že reakce se provádí buď v organickém alifatickém nebo aromatickém rozpouštědle nebo v tavenině laktidu.
6. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že reakce se provádí při teplotě v rozmezí 35 až 130 °C po dobu 15 minut až 8 hodin.
7. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že hydrolyzovatelný halogenid je vybrán ze skupiny halogenidů Al, B, Si, Ge, Sn, P, Ti a Zr, přičemž atom halogenu je vybrán ze skupiny Cl, Br a I.
8. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že reakční směs obsahuje 0,001 až 0,05 molárního ekvivalentu hydrolyzovatelného halogenidu nebo halogenovodíku vztaženo na laktid.