

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 263976

(13) B1

(21) PV 596-88.X
(22) Přihlášeno 01 02 88
(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 15 07 89

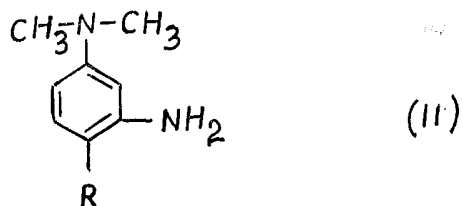
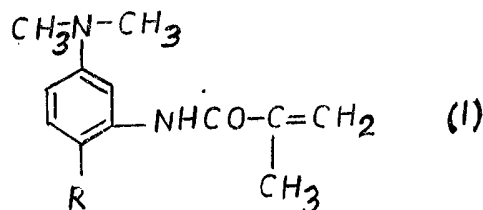
(51) Int. Cl. 4
C 07 C 103/64

(75)
Autor vynálezu

LOKAJ JAN ing. CSc., BÍLÁ JITKA ing., PRAHA

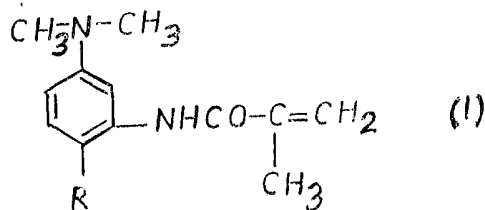
(54) N-[3-dimethylaminofenyl]methakrylamidy a způsob jejich výroby

(57) Řešení se týká N-(3-dimethylamino-fenyl)methakrylamidů obecného vzorce I, v němž R znamená vodík nebo methylovou skupinu. Tyto látky se připravují tak, že se na 3-dimethylaminoanilin obecného vzorce II působí methakryloylchloridem při teplotě nepřevyšující 50 °C v přítomnosti organické nebo anorganické báze, například triethylaminu či uhličitanu draselného.



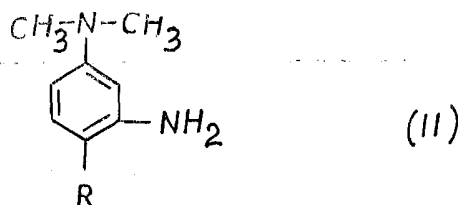
Vynález se týká N-(3-dimethylaminofenyl)methakrylamidů a způsobu jejich výroby.

Tyto látky jsou vhodné k přípravě polymerů obsahujících funkční terciární aminoskupiny a nebyly dosud v literatuře popsány. Podstatou vynálezu jsou N-(3-dimethylaminofenyl)methakrylamidy obecného vzorce I,



v němž R znamená atom vodíku či methylovou skupinu.

Způsob jejich přípravy podle vynálezu spočívá v tom, že se na 3-dimethylaminoaniliny obecného vzorce II,



v němž R má výše uvedený význam, působí 2 až 3 moly methakryloylchloridu při teplotě nepřevyšující 50 °C v přítomnosti organické nebo anorganické báze, například triethylaminu či uhličitanu draselného.

Reakci je vhodné provádět v prostředí, v němž se dobře rozpouští methakryloylchlorid a výchozí dimethylaminoanilin, ale nerozpouštějí se produkty neutralizace vznikajícího chlorovodíku přidanou bází. Reakční složky se směšují takovou rychlostí, aby teplota směsi nepřesáhla 50 °C. K zabránění polymerace methakryloylchloridu a výsledných nenasycených amidů v průběhu reakce se přidávají inhibitory radikálové polymerace, například chlorid měďný, benzochinon nebo 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazyl. Po jednodenním stání reakční směsi se filtrací oddělí pevné soli vzniklé neutralizací chlorovodíku přidanými bázemi. Zbytky báze a nezreagovaných výchozích složek se z filtrátu vymyjí vodou a slabě alkalickými vodnými roztoky. Z vysušeného filtrátu se za sníženého tlaku oddestiluje rozpouštědlo a zbylý surový produkt se přečistí krystalizací.

Způsob přípravy nenasycených amidů obecného vzorce I je popsán v následujících příkladech.

Příklad 1

V 90 cm³ benzenu se rozpustí 5,2 g (0,04 molu) 3-dimethylaminoanilinu a 11,1 g (0,11 molu) triethylaminu a do směsi se za míchání přikapává roztok 7,4 g (0,07 molu) methakryloylchloridu (stabilizovaného chloridem měďným) ve 20 cm³ benzenu. Chlazením vodní lázní se udržuje teplota směsi v rozmezí 15 až 30 °C. Druhý den se odfiltruje hydrochlorid triethylaminu, filtrát se čtyřikrát vytřepe 50 cm³ 5% vodného roztoku octanu sodného a benzenový extrakt se vysuší síranem sodným (Na₂SO₄). Po odstranění rozpouštědla na vakuové odparce se izoluje 7,8 g (100% výtěžek) surového N-(3-dimethylaminofenyl)methakrylamidu, který po krystalizaci z cyklohexanu má teplotu tání 104 až 105 °C.

Analýza:

C₁₂H₁₆N₂O, mol. hmot. 204,28;

Nalezeno:

70,47 % C, 8,00 % H, 13,48 % N;

Vypočteno:

70,56 % C, 7,90 % H, 13,71 % N.

Příklad 2

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se smísí roztok 1,5 g (0,06 molu) methakryloylchloridu se směsí 4 g (0,03 molu) 3-dimethylaminoanilinu, 12,2 g (0,09 molu) uhličitanu draselného (K₂CO₃) a 70 cm³ benzenu při teplotě místnosti. Po 24 hodinách se odfiltrují pevné soli a filtrát se extrahuje 5% vodným roztokem octanu sodného. Z filtrátu se po vysušení síranem sodným (Na₂SO₄) a odstranění rozpouštědla izoluje 6 g (100% výtěžek) surového N-(3-dimethylaminofenyl)methakrylamidu, který se krystalizuje z cyklohexanu. Jeho charakteristiky odpovídají údajům uvedeným v příkladu 1.

Příklad 3

Ke směsi 9,9 g (0,07 molu) (3-dimethylamino-6-methyl)anilinu, 19,2 g (0,19 molu) triethylaminu a 150 cm³ benzenu se za míchání přidá 12,8 g (0,12 molu) methakryloylchloridu rozpuštěného ve 40 cm³ benzenu. Vyloučený hydrochlorid triethylaminu se druhý den odfiltruje a filtrát se vytřepe 5% vodným roztokem octanu sodného. Po vysušení benzenového extraktu síranem sodným (Na₂SO₄) a oddestilování rozpouštědla na vakuové odparce se získá 14,4 g (100% výtěžek) surového N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu. Ten se vyčistí krystalizací v benzenu a srážením cyklohexanem. Jeho teplota tání odpovídá 103 až 104 °C.

Analýza:

$C_{13}H_{18}N_2O$, mol. hmot. 218,30;

Nalezeno:

71,43 % C, 8,22 % H, 12,53 % N;

Vypočteno:

71,53 % C, 8,31 % H, 12,83 % N.

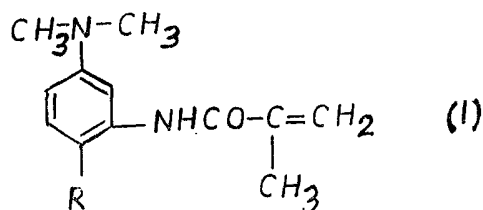
Připravené N-(3-dimethylaminofenyl)metakrylamidy jsou bílé krystalické látky s teplotou tání cca 104 °C. V přítomnosti organických či anorganických bází (triethylaminu, uhličitanu draselného) vznikají s kvantitativním výtěžkem už při teplotě míst-

nosti. Jsou rozpustné v aromatických uhlovodících, acetonu, ethanolu, ethylacetátu, dimethylformamidu, acetonitrilu, částečně se rozpouštějí v etheru a kyselině octové. V alifatických uhlovodících se rozpouštějí při zahřívání. Zůstávají nerozpustné ve zředěných alkáliích a ve vodě.

Působením iniciátorů radikálové polymerace N-(3-dimethylaminofenyl)metakrylamidy homopolymerují a kopolymerují s ethylenicky nenasycenými sloučeninami. Přítomnost terciárních aminoskupin v jednotkách vestavěných v polymerním řetězci umožňuje jejich chemickou modifikaci a tím i ovlivnění získaných polymerů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

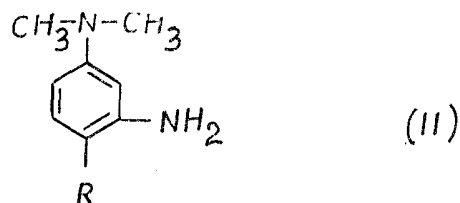
1. N-(3-dimethylaminofenyl)metakrylamidy obecného vzorce I,



v němž R znamená atom vodíku či methylovou skupinu.

2. Způsob výroby N-(3-dimethylaminofenyl)metakrylamidů obecného vzorce I po-

dle bodu 1, vyznačený tím, že se na mol 3-dimethylaminoanilinu obecného vzorce II,



v němž R má výše uvedený význam, působí 2 až 3 moly methakryloylchloridu při teplotě nepřevyšující 50 °C v přítomnosti organické nebo anorganické báze, například triethylaminu či uhličitanu draselného.