



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 017

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 08 84
(21) PV 6027-84

(51) Int. Cl.4

C 07 C 57/32
(C 07 C 57/32, 57/04)
C 07 C 69/614
(C 07 C 69/614, 57/04),
C 08 F 20/06

(40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 01 06 87

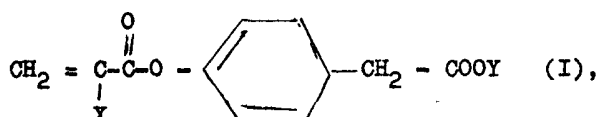
(75)
Autor vynálezu

HRABÁK FRANTIŠEK ing. DrSc.;
BEZDĚK MILAN ing. dr. CSc., PRAHA

(54)

Kyseliny 4-akryloyloxy- a 4-methakryloyloxy-fenyloctové,
a jejich alkylestery a způsob jejich výroby

Kyseliny 4-alkyloyloxy- a 4-methakryloyloxy-fenyloctové a jejich alkylestery
obecného vzorce I



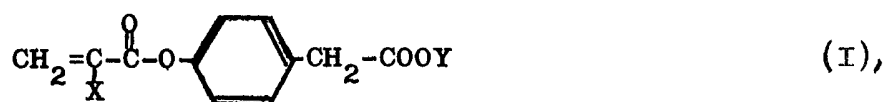
v kterém X označuje atom H nebo skupinu CH_3 a Y atom H nebo alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku. Kyseliny obecného vzorce I lze vyrobit s vysokým výtěžkem akryloylací nebo methakryloylací kyseliny 4-hydroxyfenyloctové ve vodném alkalickém roztoku a následujícím okyselením reakční směsí minerální kyselinou. Alkylestery obecného vzorce I lze připravit s vysokým výtěžkem akryloylací nebo methakryloylací alkylesterů kyseliny 4-hydroxyfenyloctové (ester HFO) v suchém organickém rozpouštědle a v přítomnosti organické báze schopné poutat chlorovodík. Molární poměry nenasycený chlorid/(4-hydroxyfenyloctová kyselina) a nenasycený chlorid/(Ester HFO) se mohou měnit v rozmezí od 1 do 2, má-li být využito přednostně 4-hydroxyfenyloctové kyseliny nebo jejího esteru. Kyseliny a estery obecného vzorce I mohou nalézt speciální použití v případech, kdy je třeba místo kyselin akrylové a methakrylové použít monomeru s alifatickou karboxylovou skupinou nerozpustného ve vodě.

240 017

Vynález se týká kyselin 4-akryloyloxy- a 4-methakryloyloxy-fenyloctové, jejich alkylesterů a způsobu jejich výroby.

Tyto sloučeniny nebyly dosud připraveny. Nepodařilo se je připravit popsánymi způsoby přípravy kyselin 4-acetyloxyfenyloctové, 4-benzoyloxyfenyloctové [Cook: The Chem. of Penicill. 1949, 139; I. N. Gorbačeva et al.: Ž. Obšč. Chim. 27, 2276 (1957)] či methakryloyloxybenzoové [J. Webr, J. Svobodová, F. Hrabák, Collection Czechosl. Chem. Commun. 41, 738 (1976)].

Předmětem vynálezu jsou kyseliny 4-akryloyloxy- a 4-methakryloyloxyfenyloctová a jejich alkylestery obecného vzorce I



v němž X označuje atom H nebo skupinu CH_3 a Y atom H nebo alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku.

Podle vynálezu lze kyseliny obecného vzorce I vyrobit s vysokým výtěžkem akryloylací či methakryloylací kyseliny 4-hydroxyfenyloctové ve vodném alkalickém roztoku a následujícím okyselením reakční směsí minerální kyselinou. Alkylestery obecného vzorce I lze vyrobit s vysokým výtěžkem akryloylací či methakryloylací alkylesterů kyseliny 4-hydroxyfenyloctové (ester HFO) v suchém organickém rozpouštědle a v přítomnosti organické báze schopné použít chlorovodík, například triethylaminu, pyridinu nebo N,N-dimethylanilinu. Molární poměry nenasycený chlorid/(4-hydroxyfenyloctová kyselina) a nenasycený chlorid/(ester HFO) se mohou měnit v rozmezí od 1 do 2, má-li být využito přednostně 4-hydroxyfenyloctové kyseliny či jejího esteru. Racionální využití obou reakčních

složek se dosáhne při jejich ekvimolárním poměru.

240 017

Polymerace výchozích nenasycených chloridů a výsledných solí respektive esterů kyselin 4-akryloyloxyfenyloctové a 4-methakryloyoxyfenyloctové se v průběhu akryloylace či methakryloylace kyseliny 4-hydroxyfenyloctové, respektive jejího alkylesteru potlačí přidáním inhibitoru radikálové polymerace, například hydrochinonu či p-benzochinonu. Aby byla její rychlost co nejmenší, provádí se acylace nenasycenými chloridy při teplotách nepřevyšujících 0 °C. Produkty obecného vzorce I se izolují z reakčních směsí oddestilováním rozpouštědla a krystalisací pevných produktů nebo vysrážením produktů z metanolických či tetrahydrofuranových roztoků vodou.

Způsoby výroby nenasycených kyselin a jejich esterů obecného vzorce I jsou objasněny v následujících příkladech:

Příklad 1

Kyselina 4-hydroxyfenyloctová (1 g = 6,57 mmol) se rozpustí ve vodném roztoku vypočítaného množství hydroxidu sodného (NaOH). K roztoku ochlazenému směsí ethanol + tuhý kysličník uhličitý (CO₂) na -5 až -10 °C se přikape během 5 minut 0,72 g (7,94 mmol) čerstvě predestilovaného akryloychloridu stabilizovaného hydrochinonem. Pak se reakční směs vytemperuje na teplotu místnosti a protřepe vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného (NaHCO₃). Vzniklá suspenze se po 10 minutách odfiltruje (frita S3) a z filtrátu se vysráží kyselina 2-(4-akryloyloxyfenyl)octová koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Její okrová sraženina se odfiltruje (frita S2), promyje dvakrát 3 cm³ vody (H₂O) a vysuší prosáváním vzduchu; výtěžek 0,8 g (81,8%). Získaná 2-(4-akryloyloxyfenyl)octová kyselina se přečistí vysrážením z methanolového roztoku vodou; čistá má t. t. 79 až 80 °C. Analýza (C₁₁H₁₀O₄): nalezeno 63,85% C a 4,99% H; vypočteno 64,07% C a 4,89% H.

Příklad 2

Kyselina 4-hydroxyfenyloctová (2 g = 13,2 mmol) se rozpustí ve vodném roztoku vypočítaného množství hydroxidu sodného (NaOH). K roztoku ochlazenému směsí ethanolu a tuhého kysličníku uhličitého (CO₂) na -5 až -15 °C se přikapává během 10 minut 1,67 g (16,0 mmol)

čerstvě predestilovaného methakryloylchloridu stabilisovaného hydrochinonem. Po vytemperování na teplotu místnosti se reakční směs protřepe roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného (NaHCO_3), zfiltruje a filtrát se okyselí konc. kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučená sraženina 2-(4-methakryloyloxyfenyl)octové kyseliny okrové barvy se odfiltruje (frita S 2), promyje dvakrát 6 cm^3 dest. vody a vysuší na vzduchu; výtěžek 2,48 g (85,6%). Získaná kyselina se přečistí vysrážením vodou z methanolového vzduchu. Čistá kyselina 2-(4-methakryloyloxyfenyl)octová má t. t. 119 až 121°C . Analýsa ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$): nalezeno 65,24% C a 5,57% H; vypočteno 65,45% C a 5,49% H.

Příklad 3

Do směsi 9 g (50 mmol) ethylesteru kyseliny 4-hydroxyfenyloctové, 20 cm^3 suchého tetrahydrofuranu a 5,6 g (60 mmol) triethylaminu, ochlazené ledovou lázní, se přidá za míchání roztok 9,05 g (100 mmol) čerstvě predestilovaného akryloylchloridu stabilisovaného hydrochinonem v 15 cm^3 suchého tetrahydrofuranu během 20 minut. Pak se reakční směs míchá ještě 2 hodiny při teplotě místnosti. Ssedlina triethylaminhydrochloridu se odfiltruje a filtrát se zahustí na vakuové odpaře na objem cca 15 cm^3 . Zbylý žlutý olej se zředí 20 cm^3 etheru, etherový roztok se protřepe dvakrát vodou a třikrát 0,6 N roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného (NaHCO_3). Etherová vrstva se oddělí, vysuší bezvodným síranem sodným, zfiltruje a filtrát se zahustí na vakuové odpaře. Zbylý žlutý olej se zředí 15 cm^3 methanolu a po přilítí 50 cm^3 destilované vody a ochlazení ledovou lázní vypadne surový ethylester kyseliny 2-(4-akryloyloxyfenyl)octové; výtěžek 9,5 g (81%). Po opětovaném přesrážení vodou z methanolového roztoku má ester t. t. 31 až 32°C . Analýsa ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$): nalezeno 66,52% C a 6,14% H vypočteno 66,65% C a 6,02% H.

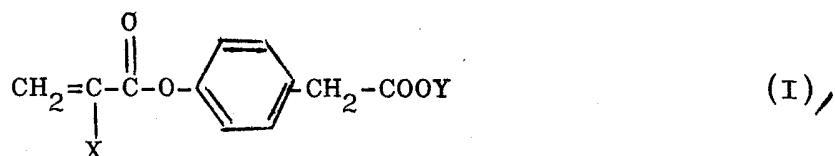
Příklad 4

Do směsi 9 g (50 mmol) ethylesteru kyseliny 4-hydroxyfenyloctové, 20 cm^3 suchého tetrahydrofuranu a 5,6 g (60 mmol) triethylaminu, ochlazené v ledové lázni, se přidá za míchání roztok 10,45 g (100 mmol) čerstvě predestilovaného methakryloylchloridu stabilisovaného hydrochinonem v 15 cm^3 suchého tetrahydrofuranu během 25 mi-

nut. Potom se reakční směs míchá 2 hodiny při teplotě místnosti. Stejným postupem jako v příkladu 3 se z ní získá 9,93 g (80%) ethylesteru kyseliny 2-(4-methakryloyloxyfenyl)octové. Po přesrážení z methanolového roztoku vodou má ester t. t. 35 až 36 °C. Analýza ($C_{14}H_{16}O_4$): nalezeno 67,43% C a 6,61% H; vypočteno 67,72% C a 6,49% H.

Kyseliny a estery obecného vzorce I jsou bezbarvé pevné látky. Na rozdíl od kyseliny akrylové a methakrylové nejsou rozpustné ve vodě. Mohou proto nalézt speciální použití v případech, kdy je třeba místo kyseliny akrylové a methakrylové použít monomeru s alifatickou karboxylovou skupinou nerozpustného ve vodě.

1. Kyseliny 4-akryloyloxy- a 4-methakryloyloxyfenyloctová a jejich alkylestery obecného vzorce I,



v němž X označuje atom H nebo skupinu CH_3 a Y atom H nebo alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku.

2. Způsob výroby kyselin ^{a jejich esterů} obecného vzorce I podle bodu 1, kde X označuje atom H nebo skupinu CH_3 a Y atom H nebo alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, vyznačený tím, že se jeden mol 4-hydroxyfenyloctové kyseliny acyluje jedním až dvěma moly akryloyl- nebo methakryloylchloridu.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se acylace provádí ve vodném alkalickém roztoku.
4. Způsob výroby esterů obecného vzorce I, kde Y je alkylová skupina s 1 až 2 atomy uhlíku a X je atom H nebo skupina CH_3 podle bodu 1, vyznačený tím, že se jeden mol C_1 až C_2 alkylesteru kyseliny 4-hydroxyfenyloctové acyluje jedním až dvěma moly akryloyl- nebo methakryloylchloridu.
5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že se acylace provádí v suchém organickém rozpouštědle, například tetrahydrofuranu, etheru nebo benzenu, v přítomnosti organické báze schopné poutat chlorovodík, například triethylaminu, pyridinu či N,N-dimethylanilinu.
6. Způsob podle bodů 2 a 4, vyznačený tím, že se reakce provádí v teplotním rozmezí od -5 do $+5$ °C.