



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225375
(11) (B1)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 07 82
(21) PV 5028-82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/54,
C 07 C 47/20

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 30 06 85

[75]

Autor vynálezu

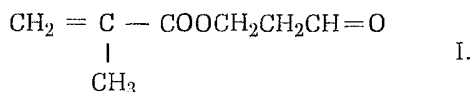
ZÁBRANSKÝ JIŘÍ RNDr.CSc., HOUSKA MILAN ing. CSc.,
KÁLAL JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) 2-Formylethylmethakrylát a způsob jeho přípravy

Vynález se týká 2-formylethylmethakrylátu a způsobu jeho přípravy.

2-Formylethylmethakrylát nebyl dosud znám a pro podobné sloučeniny není známý žádný obecně použitelný způsob přípravy, protože se jedná o malou složitou molekulu se třemi reaktivními funkčními skupinami.

Předmětem vynálezu je 2-formylethylmethakrylát vzorce I



Látka vzorce I se vyrábí tak, že se odpovídající dialkylacetal, tj. 3,3-dialkoxypropylmethakrylát, kde alkyl je methyl nebo ethyl, hydrolyzuje v kyselém prostředí při teplotě 60–100 °C. Hydrolyza se přitom provádí s výhodou v přítomnosti O-kyselin nebo solí O-kyselin a N-bází. Výhodně se používají O-kyseliny, jejichž pKa je v rozmezí 2,0 až 4,0. Hydrolyzy se s výhodou provádí v přítomnosti 1-fenyl-3-pyrazolidinonu, čímž se zabrání nežádoucí oxidaci případně polymeraci.

Použitý 3,3-dialkoxypropylmethakrylát lze vyrobit působením 3-halogen-1,1-dialkoxypropanu na kaliummethakrylát v přítomnosti dimethylformamidu při teplotě 120 až 170 °C.

Látka vzorce I je vhodným monomerem

s esterovou a aldehydovou skupinou, který polymerací poskytne polymer s vysokým obsahem aldehydových skupin, s dobře definovanou strukturou, v němž aldehydové skupiny mají nesníženou reaktivitu alifatických nízkomolekulárních aldehydů.

V dalším je vynález blíže objasněn na příkladech provedení.

Příklad 1

Příprava 2-formylethylmethakrylátu (FE-MA) hydrolysou s pyridinium-4-toluensulfonátem (sůl kyseliny pKa 0,87 a báze pKb 8,83).

K roztoku pyridinium-4-toluensulfonátu (7,18 g, 30,8 mmol), hydrochinonu (0,10 g), 1-fenyl-3-pyrazolidinonu (0,20 g) ve vodě (400 ml) byl v dusíkové atmosféře za velmi intenzivního mechanického míchání přidán 2,2-diethoxypropylmethakrylát (20,00 gramů, 92,5 mmol). Směs byla za míchání co nejrychleji zahřáta na 75 °C a míchána po dobu dvojnásobnou než jaká byla potřeba k vymizení posledních kapiček acetalu (celkem asi 40 minut). Hydrolyzátní směs byla rychle ochlazená na 10 °C, neutralisována pevným hydrogenuhlíčanem sodným (2,59 g, 30,8 mmol), vytřepána etherem (6 × 60 ml), extrakt vysušen bezvodým síranem hořečnatým a po přidání 1-fenyl-3-pyrazolidinonu (50 mg) byl zbaven rozpouštědla za sníženého tlaku při 35 °C

a zbytek byl destilován s použitím chladiče pro nízkotepeelnou destilaci. Výtěžek 10,65 g (81 %) aldehydesteru FEMA, b. v. 34,5 až 35,5 °C/27 Pa. IR spektrum (film, cm^{-1}): 3108 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 2840 (CHO), 2740 (CHO), 1721 ($\text{C}=\text{O}$), 1637 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 946 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 819 (CHO). $^1\text{H-NMR}$ spektrum (deuteriochloroform, δ): 9,83 (t, $J = 1,5$ Hz, 1H, CHO), 6,09 (m, $W = 9,8$ Hz, 1H, ($\text{C}=\text{CH}$), 5,57 (m, $W = 10,5$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,47 (t, $J = 6,2$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 2,83 (d t, 2H, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$), 1,93 (t, $^4J = 1,1$ Hz, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$). GC-MS spektrum, m/z ($t_{\text{kol.}}$ 130 °C, $t_{\text{vyp.}}$ 160 °C, 0,5 μl 10 % roztoku v dichlormethanu): 86,69 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$)⁺, 41 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$)⁺, 99 ($\text{M} - \text{CH}_2\text{CHO}$)⁺, 114 ($\text{M} - \text{CO}$)⁺. Pro

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ [142,16] vypočteno: 59,14 % C, 7,10 % H; nalezeno: 58,86 % C, 7,24 % H.

Příklad 2

Příprava 2-formylethylmethakrylátu (FE-MA) hydrolysou s kyselinou vinnou (pK_a 3,02).

Hydrolysa 3,3-diethoxypropylmethakrylátu (20,00 g, 92,5 mmol) byla provedena za katalysy kyselinou vinnou (4,62 g, 30,8 mmol) analogicky podle příkladu 1 při teplotě 70 °C, doba hydrolysy asi 10 minut. Výtěžek 9,73 g (74 %) aldehydesteru FEMA, b. v. 34,4 až 35,5 °C/27 Pa (0,2 torr). $^1\text{H-NMR}$ spektrum (deuteriochloroform): identické se spektrem látky podle příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. 2-Formylethylmethakrylát.
2. Způsob výroby 2-formylethylmethakrylátu podle bodu 1, vyznačený tím, že se 3,3-di-alkoxypropylmethakrylát, kde alkyl je methyl nebo ethyl hydrolyzuje v kyselém prostředí při teplotě 60 až 100 °C.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že kyselé prostředí se vytváří přítomností O-kyselin nebo solí O-kyselin a N-bází.
4. Způsob podle bodů 2 a 3, vyznačený tím, že se hydrolyza provádí v přítomnosti 1-fenyl-3-pyrozolidinonu.