

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 131 983

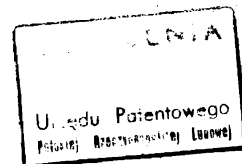
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 04 29 /P. 230943/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 04 11

Opis patentowy opublikowano: 1987 03 31



Int. Cl.³ C07D 295/14//
C07F 7/14

Twórca wynalazku:

Zygmunt W. Kornetka

Uprawniony z patentu:

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Poznań (Polska)

SPÓSOB OTRZYMYWANIA NOWYCH ZWIĄZKÓW TYPU β -/N-MORFOLINO/-PROPIONIANU ALLILU

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych związków typu β -/N-morfolino/propionianu allilu o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową.

Według wynalazku β -/N-morfolino/propionianu allilu o ogólnym wzorze 1, w którym R ma podane na wstępie znaczenie otrzymuje się poprzez poddanie morfoliny reakcji addycji do akrylanu allilu o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie. Reakcję prowadzi się w środowisku alkoholu allilowego, w temperaturze pokojowej. Wydajność procesu według wynalazku jest zależna od czasu trwania reakcji.

Sposób według wynalazku wykorzystuje znaną możliwość przyłączania aminy I lub II rzędowej, a więc aminy z wiązaniem azot-wodór, w środowisku alkoholowym, do α , β nienasyconego związku karbokeylowego, co zostało przedstawione w publikacji pt. "Preparatyka organiczna" /tłumaczenie z jęz. niemieckiego pod red. B. Bochwica/, PWN, Warszawa 1975, str. 536. Jednakże dotychczas nie przyłączano amin do α , β -nienasyconych estrów allilowych. Przy badaniu reakcji addycji amin do metakrylanu allilu w środowisku alkoholu allilowego nieoczekiwanie okazało się, że produkt uzyskuje się tylko przy zastosowaniu do reakcji morfoliny. Inne aminy takie jak dwuetyloamina, dwubutyloamina, dwualliloamina, czy piperydyna nie przyłączają się do metakrylanu allilu.

Otrzymane sposobem według wynalazku β -/N-morfolino/-propionianu allilu spełniają wysokie wymagania pod względem czystości, są bezbarwne, wolne od składników kwasowych lub zasadowych, od produktów rozkładu polimerów oraz połączeń metalicznych. Znajdują zastosowanie w reakcjach hydrosililowania. Obecność dowolnego związku otrzymanego sposobem według wynalazku w reakcji hydrosililowania, zachodzącej wobec układów katalitycznych otrzymanych przykładowo z kwasu sześciocloroplatynowego i eteroestrów allilowych otrzymywanych według polskiego opisu patentowego nr 115 644, wpływa na przebieg tej reakcji wykazując działanie inhibujące lub aktywujące. Okazało się, że zastosowany w ilościach równomolowych w stosunku do platyny, użytej w reakcji hydrosililowania w postaci danego katalizatora, dowolny związek typu β -/N-morfolino/-propionianów allilu skutecznie zabezpiecza przed rozpoczęciem reakcji

w temperaturach niższych niż około 70°C , a w temperaturach od 90°C zachowuje się tak, jakby go nie było. Natomiast stosując dowolny związek otrzymany sposobem według wynalazku w ilościach molowych 0,4 do 0,5 w stosunku do platyny użytej w reakcji hydrosililowania w postaci danego katalizatora, zwiększa się aktywność katalizatora tak, że można go użyć w ilościach około dziesięciokrotnie mniejszych uzyskując podobne efekty.

Własność stabilizowania jest wyjątkowo korzystna, ponieważ pozwala na bezpieczne przechowywanie oraz transport gotowych mieszanin przeznaczonych do reakcji hydrosililowania, a szczególnie żywic silikonowych sieciowanych na gorąco przy wykorzystaniu reakcji addycji. Natomiast użycie związków otrzymanych sposobem według wynalazku jako katalizatorów reakcji hydrosililowania, pozwala na wydatną oszczędność katalizatorów otrzymywanych przykładowo z kwasu sześciochloroplatynowego tym bardziej, że po zakończeniu reakcji użyty w niej katalizator można wyodrębnić z mieszaniny poreakcyjnej. Układ katalityczny w postaci pozostałości po oddestylowaniu produktu można użyć wielokrotnie.

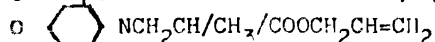
Otrzymane sposobem według wynalazku nowe związki typu β -N-morfolino/-propionianów allilu mimo, że zastosowane w ilościach katalitycznych nie dopuszczają do reakcji addycji w niższych temperaturach, to same mogą ulegać hydrosililowaniu. Stąd znajdują zastosowanie jako nowe substraty dla reakcji hydrosililowania alkokeywodorosilanami lub acylokeywodorosilanami celem wytwarzania nowych związków z grupy krzemoorganicznych promotorów adhezji. Reakcje hydrosililowania związków typu β -N-morfolino/-propionianów allilu prowadzi się w obecności kompleksów platyny jako katalizatora, na przykład w obecności katalizatora Speiera lub lepiej w obecności kwasu sześciochloroplatynowego w alliloksyoctanie allilu, otrzymywanym według polskiego opisu patentowego nr 115 644 albo w obecności heterogenizowanego katalizatora otrzymywanego również według polskiego opisu patentowego nr 115 645. Proces hydrosililowania w przypadku stosowania jako wodorosilanu - trójacetoksylanu lub metyldwuacetoksylanu korzystnie jest prowadzić w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w obecności rozpuszczalnika o temperaturze wrzenia w zakresie 90 do 150°C lub bez udziału rozpuszczalnika w łaźni o temperaturze 90° do 150°C . Addukty krzemoorganiczne otrzymane w oparciu o związek typu β -N-morfolino/-propionianów allilu mają reaktywne grupy funkcyjne, które są połączone zarówno z atomem krzemu, jak również mieszczą się na podstawniku organicznym. Na skutek swojej bifunkcjonalności kierującej się z jednej strony do materiałów nieorganicznych, zwłaszcza krzemianów, a z drugiej strony tworzące wiązanie kowalencyjne ze związkami organicznymi, stanowią one wartościowe związki do modyfikowania powierzchni różnego rodzaju materiałów, szczególnie przy łączeniu materiałów nieorganicznych z organicznymi. Addukty te znajdują również zastosowanie przy modyfikowaniu materiałów włókienniczych, na przykład z włókna szklanego, celulozowego. Sposób modyfikowania celulozowych tkanin na przykład bawełny przy użyciu karbofunkcjonalnych pochodnych organotialkokeysylanów podali W.M. Makarskaja, M.G. Woronkow, A.A. Charcharow i W.A. Djakow w Z. Prikl. Chim., 51, 912 /1978/. Przy zastosowaniu tego sposobu można polepszyć szereg własności i właściwości tychże materiałów, a szczególnie odporność na rozierwanie, wydłużenie, ścieralność, chłonność wody oraz zwiększyć przewodność tkanin bawełnianych, a także powoduje obniżenie jej gniećliwości i podwyższenie hydrofilności.

β -N-morfolino/-propioniany allilu jako pochodne nienasycone mogą być polimeryzowane lub kopolimeryzowane. Według Encyclopedia Of Polymer Science And Technology, Vol. 1, 789, John Wiley and Sons, Inc. Int. Publ. New York, London, Sydney, polimery, gdzie monomerem albo monomerami są podstawione estry allilowe, są znane od szeregu lat i znajdują zastosowanie w specyficznych warunkach pracy tworzywa, jako tak zwane polimery do celów specjalnych, z uwagi na cenne właściwości użytkowe produktów sieciowanych. W β -N-morfolino/propionianach allilu obecność azotu z wolną parą elektronową stwarza możliwość wytwarzania wiązań wodorowych. Tak na przykład wysekonapełniany polimer lub kopolimer może być otrzymany na bazie prepolimeru estru allilowego z mączką drzewną - celulozą. Po sieciowaniu termicznym znajdujemy w produkcie cenne cechy właściwe polimerom allilowym w połączeniu z cechami wynikającymi z mostkowania atomu azotu z grupami hydrokeylowymi celulozy.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku analizowano metodami spektroskopowymi /MS, IR, NMR/ i chromatografii gazowej.

Sposób według wynalazku ilustruje następujące przykłady.

P r z y k ł a d I. W kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i termometr umieszczono 126 g /1 mol/ metakrylanu allilu i 150 ml alkoholu allilowego. Do kolby wkroplono 95 ml /1,1 mola/ morfoliny z taką szybkością, by temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 25°C. Po wkropleniu zawartość kolby pozostawiono na okres 1 tygodnia i destylowano na kolumnie Vigreux. Zebrano 161 g 3-/N-morfolino/-2-metylopropionianu allilu o temperaturze wrzenia 154°C/2,8.1,33 kPa . M.cz.213.29, n_D^{25} 1.4603. Wydajność 79,3%.



MS /75eV/ 213.1 /M,0.4%/ , 100.0 /P, 51.4%/

IR ν_{CO} 1676 cm^{-1}

^1H NMR / CDCl_3 , δ ppm/

a 5.21 - 5.55 m, 2H

b 5.77 - 6.41, m, 1H

c 4.65 d_t, J_{cb} 5.8 Hz, 2H

d 0,70 d, K J_{cb} 5.8 Hz, 3H

e,g,f 2.18 - 3.12 m, 7H

h 3.53 - 3.80 m, 4H

P r z y k ł a d II. Postępując tak jak w przykładzie I mieszaninę poreakcyjną destylowano po 48 godzinach. Otrzymano 72 g 3-/N-morfolino/-2-metylopropionianu allilu o temperaturze wrzenia 150°C/2,6.1,33 kPa. Wydajność 47%.

P r z y k ł a d III. W kolbie zaopatrzonej w termometr i chłodnicę zwrotną, umieszczono 0,3 ml katalizatora platyny w postaci układu katalitycznego otrzymanego z kwasu sześciochloroplatynowego i alliloksyoctanu allilu /według opisu polskiego pat. 115 644 zawierającego 0,1 g Pt w 10 ml roztworu/ oraz kilkanaście kropli mieszaniny reagentów składającej się z chlorku allilu i trichlorosilanu w stosunku objętościowym 1 do 1. Po upływie 15-20 minut mieszanina reakcyjna podnosi temperaturę wrzenia układu z 40-42°C do 60-70°C. W tej temperaturze kontynuowano wkraplanie substratów. Produktem reakcji jest 3-chloropropylotrichlorosilan.

P r z y k ł a d IV. Na łaźni olejowej o temperaturze 70°C umieszczono kolbę zaopatrzoną w termometr i chłodnicę zwrotną. W kolbie umieszczono 0,3 ml katalizatora platyny /pat. 115644 - kwas sześciochloroplatynowy w alliloksyoctanie allilu/, 0,3 ml roztworu 3-/N-morfolino/-2-metylopropionianu allilu zawierającego 0,10929 g związku w 10 ml roztworu benzenowego /stosunek molowy platyny do aminoestru allilowego wynosił 1 do 1/ oraz kilkanaście kropli mieszaniny reakcyjnej składającej się z chlorku allilu i trichlorosilanu w stosunku objętościowym 1:1. Po upływie 10 godzin nie stwierdzono rozpoczęcia się reakcji addycji.

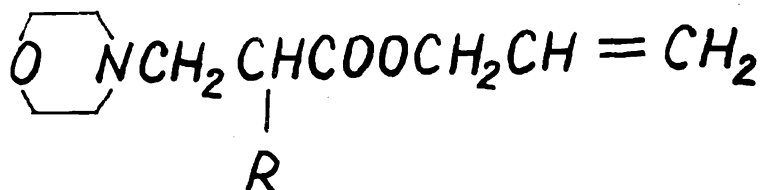
P r z y k ł a d V. Do układu otrzymanego jak w przykładzie IV dodano ponadto 5 ml tetrahydrofuranu /temperatura wrzenia mieszaniny zbliżona do 65°C/. Po upływie 10 godzin nie stwierdzono tworzenia się adduktu.

P r z y k ł a d VI. Do układu otrzymanego w przykładzie IV dodano 10 ml 3-chloropropylotrichlorosilanu /addukt/. Całość ogrzano do temperatury 90°C, po czym dodawano kroplami mieszaninę reagentów /z przykładu IV/ utrzymując temperaturę wrzenia mieszaniny reakcyjnej na tym poziomie. W tych warunkach reakcja addycji zachodziła.

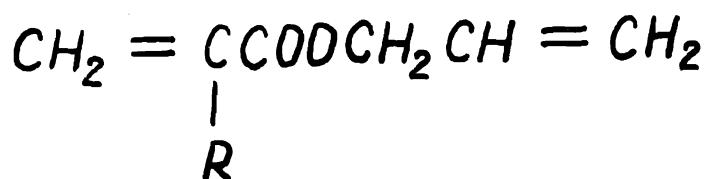
P r z y k ł a d VII. W obecności 0,15 ml katalizatora platyny /kwas sześciochloroplatynowy w alliloksyoctanie allilu/ i 0,075 ml roztworu 3-/N-morfolino/-2-metylopropionianu allilu o stężeniu podanym w przykładzie IV /stosunek molowy platyny do aminoestru wynosił 2:1/, reakcja zachodzi już po 5 minutach od momentu dodania kilkunastu kropli mieszaniny reagentów/ o składzie podanym w przykładzie IV/, przy wkraplaniu substratów w temperaturze 60-70°C. Produktem reakcji jest 3-chloropropylotrichlorosilan.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania nowych związków typu β -N-morfolino/-propionianu alilu o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, z n a m i e n n y t y m, że morfolinę poddaje się reakcji addycji do akrylanu alilu o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w środowisku alkoholu alilowego, w temperaturze pokojowej.



wzór 1



wzór 2