



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

209 333

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 21 06 79
(21) PV 4273-79

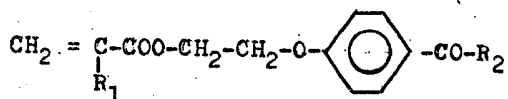
(51) Int. CL³ C 07 C 69/54
(C 07 C 69/54,
31/02, 49/80,
49/84)

(40) Zverejnené 27 02 81
(45) Vydané 30 11 81

(75)
Autor vynálezu LUKÁČ IVAN, ing. CSc., ZVARA IVAN, ing., BRATISLAVA a HRDLOVIČ PAVOL, RNDr. CSc.,
MALACKY

(54) Spôsob prípravy akrylových a metakrylových esterov p-acylovaných 2-fenoxyetanolov

Vynález sa týka spôsobu prípravy
p-acylovaných akrylových a metakrylových
esterov 2-fenoxyetanolu všeobecného vzor-
ca 1

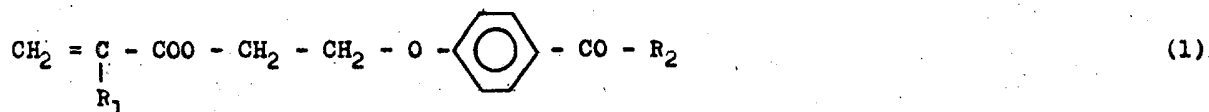


kde R_1 je vodík alebo metyl, R_2 je alkyl
s 1 až 9 uhlíkovými atómami, 2-chlóretyl,
fenyl, benzyl.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že
sa 1-akryloyloxy- prípadne 1-metakryloyl-
oxy-2-fenoxyetán acyluje za prítomnosti
chloridu hlinitého s chloridmi alifatic-
kých kyselín, chloridom aromatickej alebo
aromatickoalifatickej kyseliny.

Látky pripravené podľa vynálezu majú
použitie na prípravu svetlocitlivých poly-
mérov a polymérnych senzibilizátorov.

Vynález sa týka nového spôsobu prípravy p-acylovaných akrylových a metakrylových esterov 2-fenoxyetanólu všeobecného vzorca 1.



kde R_1 je vodík alebo metyl, R_2 je alkyl s 1 až 9 uhlíkovými atómami, 2-chlóretyl, fenyl a benzyl.

Niektoré akrylové a metakrylové estery p-acylovaných 2-fenoxyetanólov boli pripravené v minulosti. Ich príprava doteraz bola možná len viacstupňovou syntézou.

Spôsob prípravy p-acylovaných akrylových a metakrylových esterov sa prevádza tak, že akrylové a metakrylové estery všeobecného vzorca 2,



kde R_1 je vodík alebo metyl, sa acylujú za prítomnosti chloridu hlinitého s chloridmi alifatických kyselín, ω -halogénalifatických kyselín, chloridom aromatickej alebo aromatickoalifatickej kyseliny, pričom alkylová, ω -halogénalkylová, arylová a arylalkylová časť týchto kyselín odpovedá vyššie uvedeným významom pre R_2 .

Uvedený postup prípravy zjednodušuje postup prípravy látok všeobecného vzorca 1 atiež umožňuje pripraviť nové látky, ktoré pôvodným postupom sú veľmi ťažko dostupné, napr. ω -halogénalkylové deriváty. Nový spôsob prípravy využíva acyláciu v prítomnosti esterovej a najmä dvojnej väzby, ktoré zostávajú zachované. Podobný príklad zachovania dvojnej väzby nie je známy.

Pripravené látky sa dajú použiť na prípravu svetlocitlivých polymérov a polymérnych senzibilizátorov.

Príklad 1

1-metakryloyloxy-2-(4-acetylfenoxy)etan

15 g acetylchloridu (0,19 mól) v 15 ml sírouhlíka sa pridá za chladenia (0 °C) a miešania ku 30,6 g (0,23 mól) chloridu hlinitého v 30 ml sírouhlíka. Potom sa za chladenia a miešania pridal 1-metakryloyloxy-2-fenoxyetán v množstve 39,4 g (0,19 mól) v 40 ml sírouhlíka. Po pridaní všetkého 1-metakryloyloxy-2-fenoxyetánu sa reakčná zmes miešala ešte 30 minút pri teplote miestnosti. Reakčná zmes sa opatrne rozložila ľadom a kyselinou chlórovodíkovou a po rozložení sa extrahovala chloroformom. Chloroformová vrstva sa 4-krát premyla vodou a chloroform sa vákuovo odparil. Produkt sa kryštalizoval z petroléteru. Získala sa biela kryštalická látka o t.t. 49,5 až 50,5 °C v 69 % výťažku.

Ak sa nechá reagovať 1-akryloyloxy-2-fenoxyetán s acetylchloridom pri tých istých reakčných podmienkach, získa sa 1-akryloyloxy-2-(4-acetyloxy)etán v 30 % výťažku.

Príklad 2

1-metakryloyloxy-2-(4-propionylfenoxy)etán

10 g propionylchloridu (0,108 mól) v 10 ml sírouhlíka (0 °C) sa za miešania pridá ku 17,3 g (0,13 mól) chloridu hlinitého v 20 ml sírouhlíka. Potom za chladenia a miešania sa pridá 22,3 g (0,108 mól) 1-metakryloyloxy-2-fenoxyetánu v 25 ml sírouhlíka. Po pridaní všetkého 1-metakryloyloxy-2-fenoxyetánu sa reakčná zmes miešala ešte 30 minút pri teplote miestnosti. Potom sa reakčná zmes rozloží vyliatím na zmes kyseliny chlorovodíkovej a ľadu a extrahuje sa chloroformom. Chloroformová vrstva sa premyje 4-krát vodou a chloroform sa vákuovo odparil. Produkt sa rozpustil v etanole, mierne zahrial s aktívnym uhlím, prefiltraval a nechal sa kryštalizovať. Získala sa biela kryštalická látka s t.t. 68 až 69 °C (53 %).

Podobne acyláciou 1-metakryloyloxy-2-fenoxyetánu dekanoylchloridom sa získa produkt v 45 % výťažku.

Príklad 3

1-metakryloyloxy-2-[4-(3-chlórpropionyl)fenoxy]etán

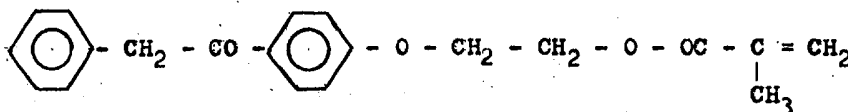
12,3 g (0,0969 mól) β -chlórpropionylchloridu v 20 ml sírouhlíka sa pridá za chladenia (0 °C) a miešania ku 15,5 g (0,1164 mól) chloridu hlinitého v 20 ml sírouhlíka. Potom za chladenia a miešania sa pridá 20 g (0,0969 mól) 1-metakryloyloxy-2-fenoxyetánu v 20 ml sírouhlíka. Po pridaní všetkého 1-metakryloyloxy-2-fenoxyetánu sa reakčná zmes miešala pri teplote miestnosti ešte 30 minút. Potom sa reakčná zmes opatrne vyliala na zmes ľadu a kyseliny chlorovodíkovej a po rozložení sa extrahovala chloroformom. Chloroformová vrstva sa 4-krát premyla s vodou. Chloroform sa vákuovo odparil a viskózný produkt po pretrepaní stuhol. Rozpustil sa v benzéne a pustil cez vrstvu silikagélu (3 cm x 5 cm). Potom sa benzen odparil. Látka sa rozpustila v éteri a vymrazovala sa pri 70 °C. Po vysušení sa získala biela kryštalická látka s t.t. 85,5 až 87 °C, výťažok 66 %.

Príklad 4

1-metakryloyloxy-2-(4-benzoylfenoxy)etán

K suspenzii 17,5 g (0,131 mól) bezvodého chloridu hlinitého v 10 ml sírouhlíka sa za miešania a chladenia na ľadovom kúpeli pridal roztok 18,45 g (0,131 mól) benzylchloridu v 20 ml sírouhlíka. Roztok 1-metakryloyloxy-2-fenoxyetánu sa pridal potom pri mierne zvýšenej teplote tak, ako reagoval. Potom miešané ešte ale 15 minút pri teplote miestnosti a rozložené ľadom a kyselinou chlorovodíkovou. Organická časť oddelená extrakciou chloroformom, neutralizovaná 5 % roztokom uhličitanu sodného. Chloroformový extrakt sa čiastočne odparil a vysušil preliatím cez fritu so silikagélom. Po odparení chloroformu sa získalo 37 g látky. Látka sa extrahovala za tepla s 3-krát 200 ml petroléteru. Petroléterový extrakt zahustený časom zhustol a obsahoval hlavne kyselinu benzoovú. Zbytok po extrakcii sa rozpustil v dietylétere a povaril s aktívnym uhlím a filtroval cez fritu s vrstvou silikagélu. Z roztoku sa získali kryštály len pri nízkych teplotách. Produkt takto pripravený bol skoro čistá žiadaná látka vo výťažku 17,7 g. Produkt sa ďalej čistil chromatograficky na silikagéli a eluoval sa benzénom. Získala sa viskózna bezfarebná kvapalina, ktorá bola žiadaný čistý produkt.

Príklad 5

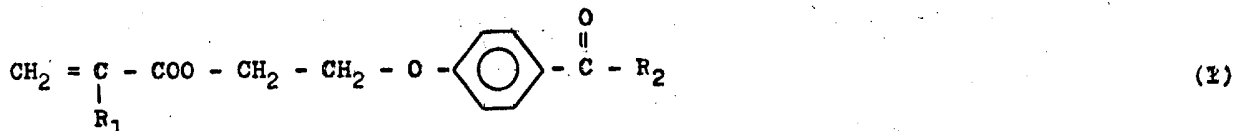


1-metakryloxyloxy-2-[(4-fenylacetyl)fenoxy]etán

35 g (0,226 mól) fenylacetylchloridu v 35 ml sirouhlíka sa pridá za chladenia (0 °C) a miešania ku 36,21 g (0,272 mól) chloridu hlinitého v 40 ml sirouhlíka. Potom sa za chladenia a miešania pridalo 46,7 g (0,226 mól) 1-metakryloyloxy-2-fenoxyetánu v 50 ml sirouhlíka. Po pridaní všetkého 1-metakryloyloxy-2-fenoxyetánu sa reakčná zmes miešala ešte 30 minút pri teplote miestnosti. Reakčná zmes sa potom opatrne vyliala na zmes ľadu a kyseliny chlorovodíkovej a po rozložení sa extrahovala chloroformom. Chloroformová vrstva sa 4-krát premyla vodou. Chloroform sa vákuovo odparil. Produkt sa rozpustil v éteri, mierne povaril s aktívnym uhlím, prefiltroval a éter sa odparil. Produkt sa rozpustil v petroleteri, nechal kryštalizovať v chladničke. Získala sa biela kryštalická látka o t.t. 77 až 79 °C v 22,5 % výťažku.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy akrylových a metakrylových esterov p-acylovaných 2-fenoxyetanolov všeobecného vzorca 1,



kde R_1 je vodík alebo metyl a R_2 je alkyl s C_1 až C_9 , 2-chlóretyl, fenyl a benzyl, vyznačujúci sa tým, že 1-akryloyloxy, prípadne 1-metakryloyloxy-2-fenoxyetán všeobecného vzorca 2,



kde význam R_1 je ako v bode 1, sa acyluje za prítomnosti chloridu hlinitého s chloridmi alifatických kyselín, ω -halogénalifatických kyselín, chloridom aromatickej alebo aromatickoalifatickej kyseliny, pričom alkylová, ω -halogénalkylová, arylová a arylalkylová časť týchto kyselín odpovedá vyššie uvedeným významom pre R_2 .