



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 225738

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 07 82
(21) PV 5090-82

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 69/54,
C 07 C 43/15

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydané 15 10 85

(75)
Autor vynálezu

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

(54)

ω,ω -dialkoxyalkylmethakrylát a způsob jeho výroby

Vynález se týká ω,ω -dialkoxyalkylmethakrylátu obecného vzorce I



kde R je skupina $-\text{CH}_2-$ nebo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ a R_1 je methyl nebo ethyl a způsobu jeho výroby.

Sloučeniny obecného vzorce I nebyly dosud známy a pro podobné sloučeniny není známý žádný obecně použitelný způsob přípravy vzhledem k tomu, že se jedná o malou složitou molekulu se třemi reaktivními funkčními skupinami.

Předmětem vynálezu je ω,ω -dialkoxyalkylmethakrylát obecného vzorce I. Vyrábí se tak, že se kalium- nebo natrium- methakrylátem působí na ω -halogen-1,1'-dialkoxyalkan obecného vzorce II



kde R a R_1 mají shora uvedený význam a X značí chlor nebo brom v přítomnosti dipolárního aprotického rozpouštědla, s výhodou dimethylformamidu při teplotě 120 až 170 °C.

Reakce se s výhodou provádí v přítomnosti kazalyzujících látek jako je například tetramethylemoniumjodid.

Látka obecného vzorce I je vhodným monomerem, který polymerací poskytne polymer s esterovými a acetylovými skupinami s dobře definovanou strukturou s možností dále modifikovat polymery na principu reakcí acetylových skupin. Je možno modifikovat i monomery před vlastní polymerací, např. selektivní hydrolýzou jejich acetalové skupiny lze získat odpovídající monomery s esterovou a aldehydovou skupinou.

V dalším popisu je vynález blíže objasněn na příkladech konkrétního provedení.

Příklad 1

2,2-Diethoxyethylmethakrylát (DEEMA)

Směs kaliummethakrylátu (138,0 g, 1,10 mol), 2-brom-1,1-diethoxyethanu (235,8 g, 185,5 ml, 1,19 mol), absolutního dimethylformamidu (700 ml), tetramethylemoniumjodidu (1,0 g) a 4-methoxyfenolu (0,8 g) byla za míchání v dusíkové atmosféře rychle ohřata na 150 °C a míchána při téže teplotě 2 hodiny. Po ochlazení a filtraci bylo rozpouštědlo odstraněno za sníženého tlaku a zbytek destilován. Výtěžek 130,6 g (59 %) acetalesteru DEEMA, b. v. 100,5 až 102,5 °C/1,73 kPa. Obsah byl stanoven GC 98 % (GE XE-60 160 °C). IR spektrum (film, cm^{-1}): 3 108 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1 723 ($\text{C}=\text{O}$), 1 638, 945 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1 374 (CH_3), 1 170, 1 132, 1 074 ($\text{C}-\text{O}$ acetal). ^1H -NMR spektrum (deuteriochloroform, δ): 6,21 (m, $\text{W}=7,5$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 5,63 (m, $\text{W}=9$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,79 (t, $\text{J}=5,4$ Hz, 1H, CH), 4,20 (d, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 3,67 (m, $\text{W}=53$ Hz, 4H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1,95 (t, $\text{J}=0$, 7 Hz, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$), 1,22 (t, $\text{J}=6,9$ Hz, 6H, CH_3-CH_2). GC-MS spektrum, m/z ($t_{\text{kol.}}$ 130 °C, $t_{\text{vyp.}}$ 160 °C, 0,5 μl 10 % roztoku v dichlormethanu): 69 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$)⁺, 41 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$)⁺, 103 ($\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)⁺, 75 ($\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{CH}_3$)⁺, 47 ($\text{CH}(\text{OH})_2$)⁺, 157 ($\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)⁺, 129 ($\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_4$)⁺. Pro $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (202,27) vypočteno: 59,38 % C, 8,98 % H; nalezeno: 58,49 % C, 8,74 % H.

Příklad 2

3,3-Diethoxypropylmethakrylát (DEFMA)

Směs kaliummethakrylátu (58,40 g, 0,47 mol), 3-chlor-1-diethoxypropanu (83,67 g, 84,1 ml, 0,50 mol), absolutního dimethylformamidu (290 ml), tetramethylemoniumjodidu (0,43 g) a hydrochinonu (0,12 g) byla za míchání při této teplotě 60 minut. Poté byla lázeň ihned odstraněna a reakční směs ponechána za míchání vychladnout. Po filtraci bylo rozpouštědlo odstraněno za sníženého tlaku a zbytek destilován. Výtěžek 56,34 g (55 %) acetalesteru DEFMA, b. v. 63-63,5 °C/16 Pa. Obsah byl stanoven GC 99 % (GE EX-60, 160 °C).

IR spektrum (film, cm^{-1}): 3 108 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1 723 ($\text{C}=\text{O}$), 1 638, 943 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1 170, 1 128, 1 060 ($\text{C}-\text{O}$ acetal). ^1H -NMR spektrum (deuteriochloroform, δ): 6,10 (m, $\text{W}=9,0$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 5,56 (m, $\text{W}=10,5$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 4,65 (t, $\text{J}=5,3$ Hz, 1H, CH), 4,22 (t, $\text{J}=6,3$ Hz, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 3,58 (m, $\text{W}=53$ Hz, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2,00 (q, 2H, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$), 1,95 (t, $^4\text{J}=1,2$ Hz, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$), 1,18 (t, $\text{J}=7$, 2 Hz, 6H, CH_3-CH_2). GC-MS spektrum, m/z ($t_{\text{kol.}}$ 130 °C, $t_{\text{vyp.}}$ 160 °C, 0,5 μl 10 % roztoku v dichlormethanu): 85 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$)⁺, 69 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$)⁺, 41 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$)⁺, 171 ($\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 103 ($\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)⁺, 75 ($\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{CH}_3$)⁺, 47 ($\text{CH}(\text{OH})_2$)⁺. Pro $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (216,30) vypočteno: 61,09 % C, 9,33 % H; nalezeno: 60,97 % C, 9,27 % H.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. ω, ω -Dialkoxyalkylmethakrylát obecného vzorce I

kde R je skupina $-\text{CH}_2-$ nebo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ a R_1 je methyl nebo ethyl.

2. Způsob výroby ω, ω -dialkoxyalkylmethakrylátu podle bodu 1, vyznačený tím, že se kalium- nebo natriummethakrylátem působí na ω -halogen-1, 1-dialkoxyalkan obecného vzorce II



kde R_1 a R_2 mají shora uvedený význam a X značí chlor nebo brom v přítomnosti dipolárního aprotického rozpouštědla, s výhodou dimethylformamidu při teplotě 120 až 170 °C.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se reakce provádí v přítomnosti katalyzujících látek, jako je s výhodou tetramethylamonijodid.