



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203778
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 04 05 79
(21) [PV 3061-79]

(51) Int. Cl.³
C.07 C.69/54
(C.07 C.69/54,
113/00)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 06 83

(75)
Autor vynálezu: HRABÁK FRANTIŠEK ing. DrSc. a LOKAJ JAN ing. CSc., PRAHA

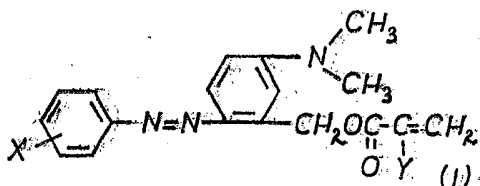
(54) 2-Arylazo-5-dimethylaminobenzylestery kyseliny akrylové a methakrylové a způsob jejich výroby

1

Vynález se týká 2-arylazo-5-dimethylaminobenzylesterů kyseliny akrylové a methakrylové a způsobu jejich výroby.

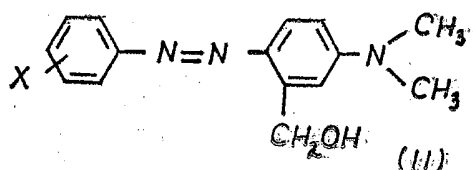
Tyto látky jsou vhodné pro výrobu barevných polymerů a v literatuře nebyly dosud popsány.

Předmětem vynálezu jsou 2-arylazo-5-dimethylaminobenzylestery kyseliny akrylové a methakrylové obecného vzorce I,



v němž X je Cl, Br nebo skupina NO₂ a Y je H nebo CH₃.

Způsob výroby sloučenin podle vynálezu spočívá v tom, že se na mol alkoholu obecného vzorce II,



2

v němž X má stejný význam jako ve vzorci I, působí 1 až 3 moly akryloyl- nebo methakryloylchloridu v rozmezí teploty od 10 do 50 °C, v přítomnosti organické nebo anorganické báze, například uhličitanu draselného, triethylaminu nebo pyridinu, pro urychlení reakce.

Sloučeniny vzorce I lze připravit reakcí 2-arylazo-5-dimethylaminobenzylalkoholů obecného vzorce II s akryloylchloridem nebo methakryloylchloridem v přítomnosti báze poutající chlorovodík, například pyridinu, triethylaminu nebo uhličitanu draselného. Molekulární poměr nenasycený acylchlorid/sloučenina vzorce II je obvykle větší než 1. Báze se používá v mírném přebytku vzhledem k acylchloridu.

Reakci je vhodné provádět v prostředí, v němž se dobře rozpouštějí výchozí reakční složky i výsledné estery, ale nerozpouštějí se produkty neutralisace vznikajícího chlorovodíku přidanou bází. Reakční teplo je třeba při směšování reakčních složek odvádět takovou rychlostí, aby teplota směsi byla v rozmezí 10 až 25 °C. Po smíšení reagujících látek se směs pozvolna zahřeje na teplotu 50 °C, při níž se reakce dokončí. Vysokých konverzí se dosáhne i bez zahřátí směsi po jejím delším stání při teplotě místnosti. Polymerace nenasycených acylchloridů a vý-

sledných nenasyčených esterů se v průběhu reakce potlačí přidávkou inhibitorů radikálové polymerace, například chloridu měďného, benzochinonu nebo 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazylu. Pevné soli vzniklé neutralizací chlorovodíku přidanými báze se z reakční směsi oddělí filtrací. Z filtrátu se vymyjí zbytky báze a nezreagovaných výchozích složek vodou a slabě alkalickými vodnými roztoky. Z vysušeného filtrátu se za sníženého tlaku oddestiluje rozpouštědlo a zbylý surový produkt se přečistí krystalizací nebo přesrážením.

Způsoby přípravy halogenovaných monomerů obecného vzorce I jsou popsány v následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Ve 100 cm³ benzenu se rozpustí 2,90 g 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimethylaminobenzylalkoholu a 3,03 g triethylaminu a do směsi se za míchání přikapává roztok 2,10 g methakryloylchloridu (stabilizovaného CuCl) ve 4 cm³ benzenu. Občasným chlazením reaktoru ve vodní lázni se teplota reakční směsi udržuje v rozmezí 15 až 25 °C. Ihned se začíná vylučovat krystalický hydrochlorid triethylaminu. Po smíšení reakčních složek se směs za míchání zahřívá 1 hodinu na teplotu 50 °C. Potom se ochladí, vyloučený hydrochlorid triethylaminu se odfiltruje a filtrát čtyřikrát protřepe 50 cm³ 5% vodného roztoku octanu sodného. Benzenový extrakt se vysuší Na₂SO₄ a po odehnání rozpouštědla na vakuové odparce se izoluje surový červený produkt (3,1 g, 85,6% výtěžek). Po nalití jeho acetonového roztoku do nasyceného vodného roztoku NaCl se vyloučí 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimethylaminobenzylmethakrylát s teplotou tání 72 až 74 °C.

Analýza:

C₁₉H₂₀ClN₃O₂, mol. hm. 357,83,

nalezeno:

63,65 % C, 5,79 % H, 11,53 % N,

vypočteno:

63,77 % C, 5,63 % H, 11,74 % N.

Příklad 2

Ve 150 cm³ toluenu se rozpustí 2,90 g 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimethylaminobenzylalkoholu a 2,4 g pyridinu a k roztoku se za míchání přidá 1,2 g akryloylchloridu rozpouštěného v 10 cm³ toluenu. Druhý den se odfiltruje vyloučený pevný produkt, filtrát se vytřepe 5% vodným roztokem octanu sodného a toluenový extrakt se vysuší Na₂SO₄. Po odehnání toluenu na vakuové odparce se získá 1,83 g (53% výtěžek) surového azoakrylátu. Po krystalizaci z benzenu se získá červeně zbarvený 1-(2-chlorfenyl)azo-5-dimethylaminobenzylakrylát s teplotou tání 101 až 102 °C.

Analýza:

C₁₈H₁₈ClN₃O₂, mol. hm. 343,81,

nalezeno:

62,96 % C, 5,40 % H, 11,81 % N,

vypočteno:

62,88 % C, 5,28 % H, 12,22 % N.

Příklad 3

Ke směsi 1,50 g 2-(2-nitrofenyl)azo-5-dimethylaminobenzylalkoholu, 2,7 g uhlíkatu draselného a 200 cm³ benzenu se za míchání přikape roztok 1,05 g methakryloylchloridu v 6 cm³ benzenu a směs se ponechá stát přes noc. Anorganické soli se druhý den odfiltrují a filtrát se vytřepe 5% vodným roztokem octanu sodného. Benzenový extrakt se vysuší Na₂SO₄ a po odstranění rozpouštědla na vakuové odparce se izoluje 1,56 g (85% výtěžek) 2-(2-nitrofenyl)azo-5-dimethylaminobenzylmethakrylátu. Ten se čistí přesrážením z acetonového roztoku nasyceným vodným roztokem NaCl. Získaný tmavočervený ester má teplotu tání 100,5 až 101,5 °C.

Analýza:

C₁₉H₂₀N₄O₄, mol. hm. 368,38,

nalezeno:

61,80 % C, 4,48 % H, 15,13 % N,

vypočteno:

61,95 % C, 5,47 % H, 15,21 % N.

Příklad 4

Ve 250 cm³ benzenu se rozpustí 1,50 g 2-(2-nitrofenyl)azo-5-dimethylaminobenzylalkoholu a 2,08 g triethylaminu a do směsi se za míchání přikape 0,90 g akryloylchloridu. Vyloučený triethylaminhydrochlorid se druhý den odfiltruje, benzenový filtrát se vytřepe 5% vodným roztokem octanu sodného a vysuší bezvodým Na₂SO₄. Po odstranění benzenu za vakuu vodní vývěvy se získá 1,13 gramu (63,8% výtěžek) surového azoesteru, který se čistí jako v předcházejícím případě. Vyrobený tmavočervený 2-(2-nitrofenyl)azo-5-dimethylaminobenzylakrylát má teplotu tání 98 až 99 °C.

Analýza:

C₁₈H₁₈N₄O₄, mol. hm. 354,36,

nalezeno:

61,04 % C, 5,20 % H, 15,41 % N,

vypočteno:

61,01 % C, 5,12 % H, 15,81 % N.

Příklad 5

Ve 42 cm³ benzenu se rozpustí 1,37 g 2-(4-bromfenyl)azo-5-dimethylaminobenzylalkoholu a 1,73 cm³ triethylaminu a postup-

ně se přidává 0,87 g methakryloylchloridu v 5 cm³ benzenu. Druhý den se odfiltruje vyloučený hydrochlorid triethylaminu a filtrát se protřepe čtyřikrát 20 cm³ 5% vodného roztoku octanu sodného. Po vysušení benzenového extraktu Na₂SO₄ se na vakuové odparce oddestiluje rozpouštědlo a izoluje oranžověčervený produkt (1,65 g, 100% výtěžek), který se čistí přesrážením z acetonového roztoku nasyceným vodným roztokem NaCl. Získaný ester má teplotu tání 84 až 86 °C.

Analýza:

C₁₉H₂₀BrN₃O₂, mol. hm. 402,32,

nalezeno:

56,28 % C, 5,00 % H, 9,86 % N,

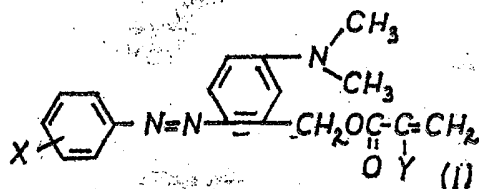
vypočteno:

56,72 % C, 5,01 % H, 10,45 % N.

2-arylazo-5-dimethylaminobenzylestery kyseliny akrylové a methakrylové se rozpouštějí dobře v acetonu, dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu, chloroformu a 1,4-dioxanu, hůře v benzenu, etheru a terachlormethanu a jsou prakticky nerozpustné v alifatických uhlovodících a ve vodě. Lze jich využít jako komonomerů pro výrobu barevných polymerních materiálů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

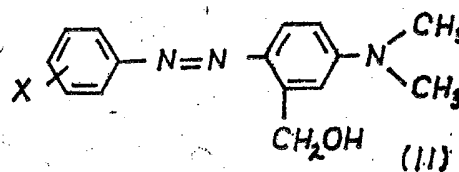
1. 2-Arylazo-5-dimethylaminobenzylestery kyseliny akrylové a methakrylové obecného vzorce I,



v němž X je Cl, Br nebo skupina NO₂ a Y je H nebo CH₃.

2. Způsob výroby 2-arylazo-5-dimethylaminobenzylesterů kyselinyakrylové a methakrylové vzorce I podle bodu 1, vyznačený

tím, že se na mol alkoholu obecného vzorce II,



v němž X má stejný význam jako ve vzorci I, působí 1 až 3 moly akryloylchloridu nebo methakryloylchloridu v rozmezí teploty od 10 do 50 °C, za přítomnosti organické nebo anorganické báze, například uhličitanu draselného, triethylaminu nebo pyridinu.