



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 672

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 01 83
(21) (PV 274-83)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 103/133

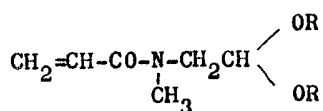
(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 07 86

(75)

Autor vynálezu ZÁBRANSKÝ JIŘÍ RNDr. CSc.,
KÁLAL JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA

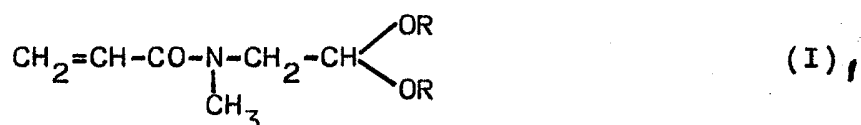
(54) N-(2,2-Dialkoxyethyl)-N-methylakrylamid a způsob jeho výroby

N-(2,2-Dialkoxyethyl)-N-methylakryl-
amid obecného vzorce I



kde R je methyl nebo ethyl,
se připravuje tak, že se na dva ekviva-
lenty (2,2-dialkoxyethyl)-methylaminu
působí jedním ekvivalentem akryloylchlo-
ridu v přítomnosti bezvodého rozpouštěd-
la, s výhodou etheru. Sloučenina podle
vynálezu je výchozí látkou pro výrobu
hydrofilních polymerů obsahujících se-
kundární amidoskupinu a aldehydickou
skupinu, kterých lze použít jako nosičů
biologicky aktivních látek.

Vynález se týká N-(2,2-dialkoxyethyl)-N-methylakrylamidu obecného vzorce I



kde R je methyl nebo ethyl a způsobu jeho výroby.

Podobné látky, používané jako monomery s amidovou a acetalovou skupinou, poskytují polymerací polymerní hydrofilní materiály, jejichž acetalové skupiny je možno selektivně hydrolyzovat za vzniku polymerního materiálu s amidovými a reaktivními aldehydovými skupinami. Dosud známé monomery s amidovou a acetalovou skupinou (např. US 3,761 357; Ger.Offen 2 757 206) mají primární amidovou skupinu, která po polymeraci a hydrolyse acetalových skupin komplikuje strukturu a reaktivitu vzniklých polymerních materiálů díky adičním a kondenzačním reakcím mezi aldehydem a primárním amidem. Obsah aldehydových skupin a struktura se tak stávají špatně definovanými.

Předmětem vynálezu je N-(2,2-dialkoxyethyl)-N-methylakrylamid obecného vzorce I. Vyrábí se tak, že se na dva ekvivalenty (2,2-dialkoxyethyl)-methylaminu působí jedním ekvivalentem akryloylchloridu v přítomnosti bezvodého rozpouštědla s výhodou etheru při teplotě -10 až 35 °C.

Látka obecného vzorce I je vhodným monomerem, který polymerací poskytne hydrofilní polymerní materiál s amidovými a acetalovými skupinami s možností tento polymerní materiál dále modifikovat na principu reakcí acetalových skupin. Monomer podle vyná-

lezu je na rozdíl od dosud známých obdobných látek sekundární amid, který polymerací a následnou hydrolysou acetalových skupin na skupiny aldehydové, poskytne polymerní materiál, který bude mít definovanou strukturu díky vzájemné inaktivitě sekundární amidové skupiny a skupiny aldehydové. Monomer podle vynálezu je možno modifikovat i před vlastní polymerací a tak lze získat selektivní hydrolysou acetalové skupiny odpovídající monomer se sekundární amidovou skupinou a aldehydovou skupinou.

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

Příklad

N-(2,2-Dimethoxyethyl)-N-methylakrylamid (DMEAA)

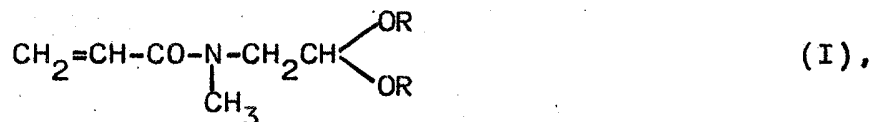
K roztoku (2,2-diethoxyethyl)methylaminu (200,0 g, 216 ml, 1,68 mol) v absolutním etheru (840 ml) byl za míchání a při 0 °C přikapán během 2 hodin roztok akryloylchloridu (75,96 g, 68,2 ml, 0,84 mol) v absolutním etheru (750 ml). Lázeň byla odstraněna a suspenze byla dále míchána 4 hodiny, poté filtrována. Filtrát byl promyt nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného (60 ml), dále vodou (60 ml), nasyceným roztokem chloridu sodného (2 x 60 ml) a vysušen bezvodým síranem hořečnatým. Roztok byl po přidání hydrochinonu (0,1 g) zbaven rozpouštědla za sníženého tlaku při 25 °C a dále krátce při 70 °C. Zbytek byl destilován s použitím chladiče pro nízkotepeelnou destilaci. Výtěžek 91,38 g (63 %) acetalamidu DMEAA, b.v. 77-78 °C/20 Pa. Obsah byl stanoven GC 97 % (GE-XE-60, 200 °C). IR spektrum (film, cm^{-1}): 3100 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1653 ($\text{C}=\text{O}$), 1615 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1190, 1124, 1176, 1032 ($\text{C}-\text{O}$ acetal). ^1H -NMR spektrum (deuteriochloroform, 20 °C, δ): 6,82-6,15 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CHH}$), 5,74-5,53 (m, 1H, $\text{C}=\text{CHH}$), 4,51; 4,39 (t; t, 2:1, 1H, $\text{CH}-\text{O}$), 3,51 (d, $J=5,2$ Hz, 2H, CH_2-N), 3,41 (s, 6H, CH_3-O), 3,14; 3,04 (s; s, 2:1, 3H, CH_3-N). ^{12}C -NMR spektrum (1,2-dichlorbenzen, 22 °C, δ): 6,66-6,08 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CHH}$), 5,57-5,39 (m, 1H, $\text{C}=\text{CHH}$), 4,51; 4,29 (t; t, 2:1, 1H, $\text{CH}-\text{O}$), 3,48;

3,32 (d; d, 2:1, $J=5,2$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,32 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 2,95; 2,92 (s; s, 1:2, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$). ^1H -NMR spektrum (1,2-dichlorbenzen, 66°C , δ): 6,68-6,08 (m, 2H, CH-CHH), 3,61 (q, 1H, C=CHH), 4,41 (br s, $W_{1/2}=16$ Hz, 1H, CH-O), 3,42 (br s, $W_{1/2}=12$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,27 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 2,93 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$). ^1H -NMR spektrum (1,2-dichlorbenzen, 102°C , δ): 6,416 (AB q, $2D_+=34,5$ Hz, $|J_{AB}|=16,5$ Hz, 1H, CH=CH_2), 6,349 (AB q, $2D_-=27,8$ Hz, 1H, CH=CHH trans-), 5,47 (X q, $|J_{AX}+J_{BX}|=12,7$ Hz, $|\Delta\nu_{AB}|=6,6$ Hz, 1H, CH=CHH cis-), 4,43 (t, $J=5,2$ Hz, 1H, CH-O), 3,42 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,24 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 2,94 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$). Standardním výpočtem pro ABX systém byly z odečtených hodnot vypočteny zbývající konstanty $^3J_{AX}=10,25$ Hz, $^2J_{BX}=2,25$ Hz. ^1H -NMR spektrum (hexadeuteriodimethylsulfoxid, 84°C , δ): 6,77 (A q, $^3J_{AM}=16,5$ Hz, $^3J_{AX}=10,3$ Hz, 1H, CH=CH_2), 6,10 (M q, $^2J_{MX}=2,7$ Hz, 1H, CH=CHH trans-), 5,65 (X q, 1H, CH=CHH cis-), 4,48 (t, $J=5,3$ Hz, 1H, CH-O), 3,44 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3,30 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-O}$), 2,99 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$). GC-MS spektrum, m/z ($t_{\text{kol.}} 130^\circ\text{C}$, $t_{\text{vyp.}} 160^\circ\text{C}$, 0,5 μl 10 % roztoku v dichlormethanu): 55 ($\text{CH}_2=\text{CH-C=O}$) $^+$, 98 ($\text{M} - \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$) $^+$, 75 ($\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$) $^+$, 142 ($\text{M} - \text{CH}_3$) $^+$. Pro $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (173,23) vypočteno: 55,47 % C, 8,74 % H, 8,09 % N; nalezeno: 55,21 % C, 8,72 % H, 8,27 % N.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 672

1. N-(2,2-Dialkoxyethyl)-N-methylakrylamid obecného vzorce I



kde R je methyl nebo ethyl.

2. Způsob výroby N-(2,2-dialkoxyethyl)-N-methylakrylamidu podle bodu 1, vyznačený tím, že se na dva ekvivalenty (2,2-dialkoxyethyl)-methylaminu působí jedním ekvivalentem akryloylchloridu v přítomnosti bezvodého rozpouštědla, s výhodou etheru.