



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251 349

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 12 85
(21) PV 9759-85

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 57/32

(40) Zveřejněno 16 10 86
(45) Vydáno 01 03 89

(75)

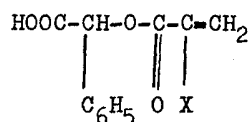
Autor vynálezu

HRABÁK FRANTIŠEK ing. DrSc.,
KUBÁNEK VLADIMÍR prof. ing. CSc., PRAHA

(54)

2-akryloyloxy-2-fenyl- a 2-metthakryloyloxy-2-fenyl-
-octové kyseliny a způsob jejich výroby

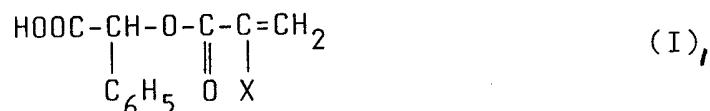
Řešení se týká 2-akryloyloxy-2-fenyl-
-octové a 2-methakryloyloxy-2-fenyl-
octové kyseliny obecného vzorce I



v němž X je vodík nebo methylová skupina.

Sloučeniny obecného vzorce I se připravují tak, že se na kyselinu 2-hydroxy-2-fenyl-
octovou nebo na její amonnou či alkalickou sůl působí akryloylchloridem nebo
methakryloylchloridem v molárním poměru
0,8 až 2 : 1.

Vynález se týká 2-akryloyloxy-2-fenyloctové a 2-methakryloyloxy-2-fenyloctové kyseliny obecného vzorce I,



v němž X je vodík nebo methylová skupina.

Tyto látky nebyly dosud připraveny. Podle vynálezu je lze připravit působením akryloylchloridu nebo methakryloylchloridu na amonnou či alkalickou sůl kyseliny mandlové (2-hydroxy-2-fenyloctové) nebo na kyselinu mandlovou v přítomnosti organických bází, například pyridinu a triethylaminu, přičemž molární poměr acylchloridu k sloučenině obecného vzorce I je 0,8 až 2 : 1.

Pro usnadnění odvodu reakčního tepla je vhodné reakci uskutečnit ve vodném prostředí nebo v organických rozpouštědlech, například v benzenu, toluenu, chloroformu, 1,4-dioxanu a etheru. Při zahájení acylace kyseliny mandlové je výhodné reakční směs ochlazovat na teplotu v rozmezí -5 až 20°C a po snížení obou komponent je účelné reakci urychlit zahřátím směsi na teplotu 40 až 100°C . Nežádoucí polymeraci nenasyčených acylchloridů a výsledných monomerů I v průběhu acylace a izolace produktů lze omezit přidávkou inhibitoru radikálové polymerace, například hydrochinonu či 1,2-difenylpikrylhydrazylu, do reakční směsi.

Při reakci ve vodném prostředí mohou být výsledné monomery izolovány odlitím vodného roztoku. Při reakci v rozpouštědlech nemísitelných s vodou se reakční směs propere vodou, případně zředěnou minerální kyselinou a surový monomer I se z ní izoluje oddestilováním rozpouštědla za sníženého tlaku. Větší čistoty sloučeniny podle vynálezu obecného vzorce I se docílí vytřepáním organické směsi vodným roztokem hydrouhličitanu sodného a následujícím okyselením alkalického roztoku minerální kyselinou.

Kyseliny 2-akryloyloxy-2-fenyloctové a 2-methakryloyloxy-2-fenyloctové obecného vzorce I se vylučují z okyseleného roztoku svých alkalických solí v kapalném stavu, z něhož přechází pozvolna do stavu krystalického.

Způsob výroby monomerů obecného vzorce I je objasněn dále v příkladech.

Příklad 1

K suspenzi 3,48 g (20 mmol) sodné soli kyseliny mandlové v 15 cm³ benzenu vysušeného nad sodíkem se přidají 2,2 g (22 mmol) methakryloylchloridu stabilizovaného chloridem mědným a směs se míchá 2 hodiny v lázni 50 °C. Filtrací se oddělí pevná sůl a filtrát se vytřepe roztokem 2,2 g NaHCO₃ ve 35 cm³ vody. Oddělený vodný alkalický roztok se vytřepe 10 cm³ čistého benzenu, benzen se oddělí a vodný roztok se okyselí směsí 2,4 cm³ koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 10 cm³ vody. Z okyseleného roztoku se vyloučí viskózní kapalina, která do druhého dne v lednici zkrystaluje. Odfiltrované krystaly kyseliny 2-methakryloyl-2-fenyloctové (2,19 g) tají v rozmezí 84 - 88 °C. Rozpustí se v 12 cm³ benzenu a k roztoku se za míchání přidá 60 cm³ hexanu. Vysrážená kyselina má po vysušení v evakuovaném exsikátoru nad směsí bezvodého CaCl₂ pevného NaOH b.t. 91 - 93 °C. Analýza: C₁₂H₁₂O₄; molekulová hmotnost 220,22; nalezeno 65,27 % C, 5,50 % H; vypočítáno 65,44 % C, 5,49 % H, 29,06 % O.

Příklad 2

Do roztoku 3,40 g (20 mmol) amonné soli kyseliny mandlové a 0,005 g hydrochinonu ve 20 cm³ vody se za míchání a chlazení ledovou lázní zvolna přikape 2,60 g (25 mmol) methakryloylchloridu. Směs se potom míchá 1 hodinu při laboratorní teplotě a nakonec se zahřeje ve vyhřáté olejové lázni (120 °C) k varu a ochladí. Na dně čistého roztoku jsou kapky viskózní kapaliny. Vodný roztok se odlije a olejovitý produkt se dvakrát přesráží z vod-

ného roztoku hydrouhličitanu sodného kyselinou chlorovodíkovou způsobem popsáným v příkladu 1. Získané krystaly 2-methakryloyl-oxy-2-fenyloctové kyseliny (1,9 g) mají b.t. 87 až 89 °C a směsný b.t. se vzorkem I z příkladu 1 v rozmezí 88 až 90 °C.

Příklad 3

Do roztoku 3,04 g (20 mmol) kyseliny mandlové a 0,005 g hydrochinonu ve 12 cm³ chloroformu se přidá 2,5 g (24 mmol) methakryloylchloridu. Směs se potom zahřívá pod zpětným chladičem 1,5 h varu. Ochladí se chladnou vodou a přidá se k ní roztok 2 g (20 mmol) triethylaminu v 5 cm³ chloroformu. Za 1 h se reakční směs vytřepe 10 cm³ 10% chlorovodíkové kyseliny, třikrát 10 cm³ vody a potom roztokem 3,3 g NaHCO₃ v 50 cm³ vody. Alkalický roztok se protřepe 15 cm³ benzenu a okyselí roztokem 4 cm³ koncentrované kyseliny chlorovodíkové v 15 cm³ vody. Vyloučené kapky 2-methakryloyl 2-fenyloctové kyseliny se do druhého dne přeměnily v lednici v krystaly (2,0 g) o b.t. 78 až 83 °C.

Příklad 4

Roztok 15,2 g (0,1 mol) kyseliny mandlové, 0,01 g hydrochinonu, 0,001 g 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazylu a 11,5 g (0,11 mol) methakryloylchloridu v 50 cm³ 1,4-dioxanu vysušeného nad sodíkem se ve 250 cm³ trojhrdlé baňce s míchadlem, přikapávačkou a zpětným chladičem ochladí v ledové lázni. Za míchání a chlazení se k němu během 20 min přikape roztok 11,2 g (0,11 mol) triethylaminu ve 30 cm³ 1,4-dioxanu. Chladicí lázeň se odstaví a směs se míchá 1 h při laboratorní teplotě a nakonec 15 minut při 50 °C. Po ochlazení se vylije do 500 cm³ vody a vodný roztok se vytřepe pětkrát 20 cm³ benzenu. Spojené koncové extrakty se postupně vytřepou 30 cm³ 10% kyseliny chlorovodíkové, dvakrát 30 cm³ vody a za vakua vodní vývěvy se z nich oddestilují rozpouštědla. Zbytek po destilaci (cca 20 cm³) se zředí 100 cm³ benzenu a bezbarvý roztok se vytřepe roztokem 16,8 g (0,2 mol) NaHCO₃ ve 200 cm³ vody. Alkalický vodný roztok se protřepe 30 cm³ benzenu,

5 min probublá dusíkem (k odstranění rozpuštěného benzenu) a okyselí roztokem 20 cm³ koncentrované kyseliny chlorovodíkové v 50 cm³ vody. Druhého dne se z vody odfiltruje 7,2 g krystalů 2-methakryloyloxy-2-fenyl-octové kyseliny, o b.t. 83 až 87 °C.

Příklad 5

Do roztoku 15,7 g 0,1 mol kyseliny mandlové, 0,01 g hydrochinonu, 0,001 g 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazylu a 10 g (0,11 mol) akryloylchloridu v 50 cm³ 1,4-dioxanu se za stejných podmínek jako v příkladu 4 přikape roztok 11,2 g (0,11 mol) triethylaminu ve 30 cm³ dioxanu. Potom se reakční směs zpracuje stejným způsobem jako v příkladu 4. Získané krystaly 2-akryloyloxy-2-fenyl-octové kyseliny (11,3 g) tají v rozmezí 54 až 56 °C. Po 10 denním sušení v evakuovaném exsikátoru nad směsí bezvodého CaCl₂ a NaOH se bod tání zvýší na 64 až 65 °C. Analýsa: C₁₁H₁₀O₄ molekulová hmotnost 206,19; nalezeno 63,25 % C, 4,81 % H; vypočteno 64,07 % C, 4,89 % H, 31,04 % O.

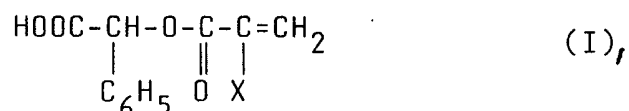
Příklad 6

Roztok 3,04 g (20 mmol) kyseliny mandlové 0,005 g hydrochinonu, 0,001 g 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazylu a 2 g (22 mmol) akryloylchloridu ve 12 cm³ suchého benzenu se ochladí v ledové vodě a za míchání se k němu přidá roztok 1,6 g (mmol) pyridinu v 5 cm³ benzenu. Směs se míchá v 50 °C vodní lázni 1 hodinu, ochladí chladnou vodou a za míchání se do ní přileje 30 cm³ vody. V děličce se oddělí vodná vrstva, benzenová vrstva se protřepe roztokem 2 cm³ koncentrované kyseliny chlorovodíkové ve 20 cm³ vody, potom 20 cm³ vody a nakonec roztokem 3,3 g NaHCO₃ v 50 cm³ vody. Alkalický vodný roztok se protřepe 15 cm³ benzenu, probublá 5 minut dusíkem a okyselí roztokem 4 cm³ koncentrované kyseliny chlorovodíkové v 15 cm³ vody. Po jednodenním stání v lednici se z okyseleného roztoku odfiltruje 1,7 g krystalů o b.t. 57 až 61 °C.

Polymerizovatelné kyseliny obecného vzorce I jsou vhodné pro výrobu speciálních polymerů s antibakteriálními účinky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. 2-akryloyloxy-2-fenyloctová a 2-methakryloyloxy-2-fenyloctová kyselina obecného vzorce I,



v němž X je vodík nebo methylová skupina.

2. Způsob výroby sloučeniny podle bodu 1, vyznačený tím, že se na kyselinu 2-hydroxy-2-fenyloctovou nebo na její amonnou či alkalickou sůl působí akryloylchloridem nebo methakryloylchloridem v molárním poměru 0,8 až 2 : 1.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako reakčního prostředí použije organických nebo anorganických kapalin mísitelných alespoň s jednou reagující složkou, například chloroformu, benzenu, toluenu, 1,4-dioxanu a vody.
4. Způsob podle bodu 2 nebo 3, vyznačený tím, že se přidávají organické báse, které vážou vyloučený chlorovodík, například pyridin a triethylamin.