58

POPIS OBJEVU
K DIPLOMU ČÍS. 58

Přihlášeno: 25.05.1987/PO 37 -87/

Právo přednosti od 29.06.1955

Zveřejněno: obhájením kandidátské disertační práce o názvu: F. Hrabák, Issledovanije reakciji meždu perekisju benzoila i dimetilanilinom v rastborach, Moskva, 29.06.1955

Uděleno: 19 12 90

Vydáno:

MDT 541.64

Autor objevu: Hrabák František, ing., DrSc., Praha

Název objevu: Oligomerisace terciárních aminů při jejich reakci s diacylperoxidy

Předmět objevu:

Jev spočívající ve spojování molekul terciárních aminů v jejich dehydrogenované oligomery při reakci terciárních aminů s diacylperoxidy.

~~PO 74-84~~

Objev se týká chemického spojování molekul terciárních aminů ve výšemolekulární dehydrogenované terciární aminosloučeniny - oligomery při reakci terciárních aminů s diacylperoxidy.

Reakce terciárních aminů s diacylperoxidy byla poprvé podrobněji studována v roztoku chloroformu L. Hornerem a jeho spolupracovníky (L. Horner, E. Schwenk, Angew. Chemie 61, 411 (1949); L. Horner, E. Schwenk, Lieb Ann 566, 69 (1950); L. Horner, K. Scherf, Lieb Ann. 573, 35 (1951); L. Horner, C. Betzel, Lieb Ann. 579, 175 (1953)). Probíhala měřitelnou rychlostí už při laboratorní teplotě. Z reakční směsi benzoylperoxidu (Bz_2O_2) s N,N-dimethylanilinem (DMA) byly klasickým způsobem, tj. extrakcí produktů vodnými roztoky alkalií a kyselin, vyisolovány hlavní zplodiny reakce: benzoová kyselina, formaldehyd, N-methylanilín, 4-benzoyloxy-N,N-dimethylanilin a N,N,N´,N´-tetramethyl-4,4´-diaminodifenylmethan. K objasnění vzniku získaných produktů byl autory učiněn předpoklad, že primárním produktem reakce Bz_2O_2 s DMA je benzoová kyselina a N-benzoyloxymethyl-N-methylanilin, který se vodou hydrolysuje na formaldehyd a N-methylanilin, a proto nebyl z reakčních produktů vyisolován. Uvolněný formaldehyd potom zčásti reaguje s výchozím DMA za vzniku N,N,N´,N´-tetramethyl-4,4´-diaminodifenylmethanu. Analysu produktů reakce Bz_2O_2 s DMA bez použití vodných roztoků autoři neuskutečnili.

Autorem objevu byly isolovány produkty reakce Bz_2O_2 s DMA v roztoku benzenu a tetrachlormethanu jednak extrakcí reakční směsi vodnými roztoky a jednak bez použití vodných roztoků (F. Hrabák, Disertacia na soiskanie učenoj stepeni Kandidata chimičeskich nauk, Moskovskij institut tonkoj chimičeskoj technologii imeni M.V. Lomonosova, Moskva 1955).

Ze směsi 29,07 g Bz_2O_2 a 14,45 g DMA v roztoku benzenu (disertace str. 75) bylo po 48 h stání roztokem hydrouhličitanu sodného vyextrahováno 25 g kyseliny benzoové (BzOH), což

PŘÍL. ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY 27. IV. 90 DOŠLO Č.j. 0 1 9 9 1 4

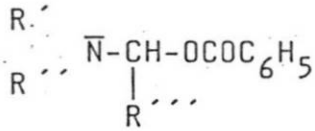
odpovídalo 86 % výchozího Bz_2O_2. Z benzenového roztoku zbaveného BzOH byl oddestilován benzen a zbytek byl rozdestilován. Vedle DMA a N-methylanilinu v něm bylo nalezeno 11,75 % (vzhledem k výchozímu DMA) sloučeniny $C_{15}H_{18}N_2$ (disertace str. 78, 80, 81) a 44,60 % pevných aminosloučenin (disertace str. 78, 82). Sloučenina $C_{15}H_{18}N_2$ nebyla identifikována. Její barevné reakce s $FeCl_3$ a $AgNO_3$ nebyly shodné s popsanými reakcemi N,N,N´,N´-tetramethyl-4,4´-diaminodifenylmethanu. Kryoskopicky stanovená relativní molekulová hmotnost isolovaných pevných aminosloučenin s reakcemi terciárního aminu byla v rozemzí 499 - 505. Teplota tání pevných aminových sloučenin byla v rozmezí 74 - 75 °C. Jejich chemické složení odpovídalo empirickému vzorci C_8H_9N. Vzhledem ke stanovené střední molekulové hmotnosti jsou pevné aminosloučeniny v průměru dehydrogenované tetramery DMA. Vyisolovaná sloučenina $C_{15}H_{18}N_2$ i pevné aminosloučeniny reagují s Bz_2O_2 za vyloučení BzOH podobně jako DMA (disertace, str. 84 - 86). Výchozí pevná aminosloučenina, rozpustná v benzenu, se přitom mění ve vyšší aminosloučeninu s t. t. nad 200 °C vylučující se z benzenového roztoku. Z tabulky 1 (disertace) je přitom zřejmé, že při reakci 0,073 mol Bz_2O_2 s 0,075 mol DMA se za 85 min rozložilo 0,0634 mol Bz_2O_2 a vzniklo 0,10 mol BzOH (disertace, str. 60,61). Do konce reakce se tudíž mohlo rozložit už jen 0,0096 mol Bz_2O_2 a z ní vzniknout maximálně 0,0192 mol BzOH. Za 42 h však bylo ve směsi nalezeno namísto 0,1192 mol 0,137 mol BzOH, tj. 94 % molárních vzhledem k výchozímu Bz_2O_2. BzOH se proto musela uvolňovat z jiné přechodně vzniklé sloučeniny.

Aby bylo ověřeno, že izolované produkty nevznikají při extrakci reakční směsi vodnými roztoky, byly zplodiny reakce Bz_2O_2 s DMA izolovány bez jejich použití (disertace, str. 86). Ze směsi 0,097 mol (23,5 g) Bz_2O_2 a 0,097 mol (11,75 g) DMA ve 400 cm^3 benzenu bylo po 48 h plynným amoniakem vyloučeno 0,1769 mol (21,6 g) BzOH, tj. 91,2 % vzhledem k výchozímu Bz_2O_2. BzOH se tudíž nacházela na konci reakce ve směsi volná a nikoliv ve formě esteru. Po oddestilování benzenu a směsi výchozího DMA (1,50 g; 13 %) s N-methylanilinem (0,60 g; 6 % vzhledem k výchozímu DMA) představoval zbytek 9,7 g (82 % vzhledem k výchozímu MA) složitější aminosloučeninu, která reagovala z Bz_2O_2 podobně jako DMA (disertace, str. 87).

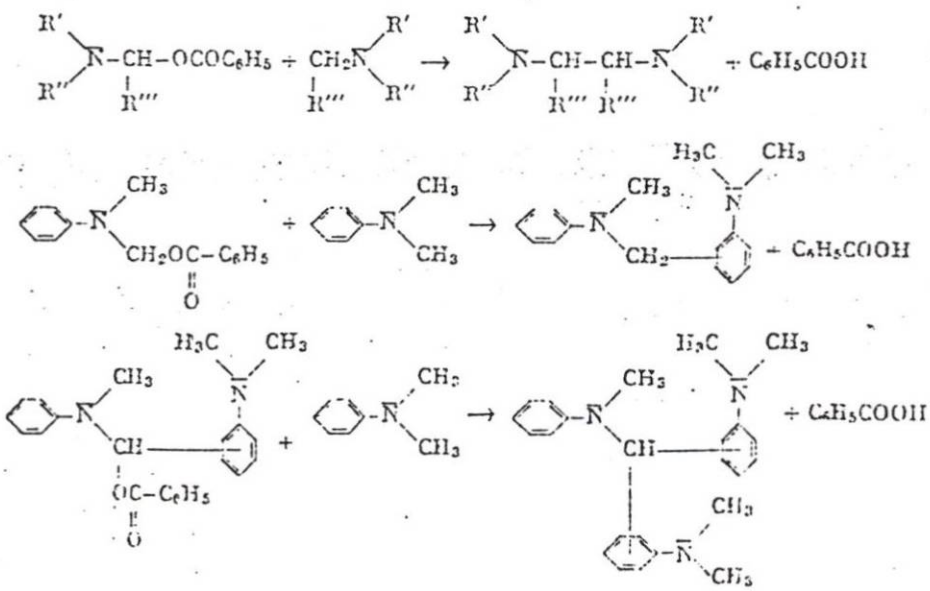
Po přidání vody k výchozímu benzenovému roztoku Bz_2O_2 a DMA vzniká na začátku reakce více BzOH než při reakci v suchém benzenu (disertace, str. 102). Urychlila se také rychlost rozkladu Bz_2O_2. Znamená to, že uvolnění BzOH z výše zmíněné nestálé sloučeniny se v přítomnosti vody urychluje. Přitom se uvolňuje i aminosloučenina, která reaguje s Bz_2O_2 rychleji než původní nestálá sloučenina.

Vysokomolekulární aminosloučenina byla vyisolována z produktů reakce Bz_2O_2 s DMA v roztoku tetrachlormethanu (disertace, str. 101).

Mechanismus prokázaného spojování terciárních aminů v oligomery při jejich reakci s Bz_2O_2 byl ujasněn v dalších pracích (F. Hrabák, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 25, 289 (1960); F. Hrabák, M. Vacek, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 30, 573 (1965); J. Lokaj, F. Hrabák, Makromol. Chemie 119, 23 (1968); F. Hrabák, J. Čoupek, Makromol. Chemie 145, 289 (1971)). Spojování je důsledkem kondensace primárních produktů reakce terciárního aminu s Bz_2O_2, tj. α-aminokarbinolesterů,



s výchozím aminem za odštěpení BzOH.



Kondenzace probíhá rychleji při reakci Bz_2O_2 s alkylaromatickými aminy než s alifatickými aminy. Při 2,4,6-substituci arylu v terciárním aminu, například v případě N,N-dimethylmesidinu, je rychlost tvorby dehydrogenovaných oligomerů silně snížena.

Zjištěného jevu oligomerisace terciárních aminů při reakci s benzoylperoxidem bylo využito ke spojování polymerních molekul, na nichž byly chemicky vázány terciární aminoskupiny, účinkem kyslíku a peroxidů (F. Hrabák, V. Hynková, J. Lokaj, čs. AO 153 779 (PV 7178-69); britský patent č. 1368298; italský patent č. 937223; US patent č. 4,042.644; V. Hynková, J. Lokaj, F. Hrabák, Makromol. Chemie 161, 285 (1972)). Poznané oligomerisace terciárních aminů může být využito k: zvýšení molekulové hmotnosti nízkomolekulárního polymeru obsahujícího terciární aminoskupiny dodatečným spojením polymerních řetězců účinkem peroxidů či kyslíku; výrobě laků a zesíťovaných fólií z roztoků polymerů s terciárními aminoskupinami či z jejich vodných disperší; výrobě blokových kopolymerů spojováním kvalitativně odlišných řetězců s malým počtem terciárních aminoskupin; vulkanisaci polymerů s vhodným obsahem terciárních aminoskupin při běžných atmosferických podmínkách.