



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8220236**

⑲ NL

⑤4 **Nieuwe kroonetherverbindingen, werkwijze voor de bereiding van de kroonethercomplex vormende verbindingen en ion-selectieve membraanelectroden welke deze bevatten.**

⑤1 Int.Cl³.: C07D 323/00, C07D 405/14, C07D 407/14, C08K 5/16, C08K 5/36, G01N 27/30.

⑦1 Aanvrager: Magyar Tudományos Akadémia te Boedapest.

⑦4 Gem.: Ir. N.A. Stigter c.s.
Octrooibureau Los en Stigter B.V.
Weteringschans 96
1017 XS Amsterdam.

②1 Aanvraag Nr. 8220236.

⑧6 Aanvraagnummer oorspronkelijke internationale aanvraag: PCT/HU82/00034.

②2 Ingediend 9 juli 1982.

③2 Voorrang vanaf 9 juli 1981.

③3 Land van voorrang: Hongarije (HU).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 199981 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 1 juni 1983.

⑧7 Publicatiedatum oorspronkelijke internationale aanvraag: 20 januari 1983.

⑧7 Publicatienummer oorspronkelijke internationale aanvraag: WO83/00149.

Deze octrooiaanvraag werd ingediend als internationale octrooiaanvraag onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s) en tekening(en). De Nederlandse octrooiaanvraag wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvraag.

Nieuwe kroonetherverbindingen, werkwijze voor de bereiding van de kroonethercomplex vormende verbindingen en ion-selectieve membraanelectroden welke deze bevatten.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe kroonetherderivaten, die geschikt zijn voor de vorming van kationcomplexen, op een werkwijze voor de bereiding ervan en op ion-selectieve membraanelectroden, welke deze verbindingen bevatten.

Kroonethers worden wijd verbreid gebruikt vanwege hun vermogen uiteenlopende kationen te complexeren. De mate van complexvorming (complexstabiliteitsconstante) in het geval van een gegeven kation hangt afgezien van de geometrische eigenschappen van de kroonether, zoals aantal ringleden, aantal hetero-atomen, ook van het oplosmiddel af. De stoichiometrie van het gevormde complex wordt beïnvloed door de verhouding van de diameter van de kroonetherring tot de diameter van het kation. Alle boven genoemde factoren rechtvaardigen het gebruik van kroonethers als actief bestanddeel van ion-selectieve membraanelectroden.

Gedurende de laatste 17 jaar zijn allerlei stoffen, anorganische precipitaten, allerlei ionen-uitwisselende verbindingen, electrisch beladen of niet beladen complex vormende middelen gebruikt als ion-selectieve elektroden voor het meten van verschillende anionen (halogeniden, pseudohalogeniden, nitraten, enz.) als ook verschillende kationen (alkalimetaalionen, aardalkalimetaalionen en sommige zwaar-metalaalionen, enz.) (Karl Camman, Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977; Peter L. Bailey, Analysis with Ion-Selective Electrodes, Heyden, London, New York, Rheine, 1976). De verschillende elektroden hebben verschillende actieve bestanddelen, mechanische en dynamische eigenschappen en verschillende zogenaamde selectiviteitsfactoren, welke laatste de belangrijkste parameter vormen met het oog op toepassing.

In het belangrijkste praktische toepassingsgebied, d.w.z. op het gebied van biochemische toepassingen, zijn in het bijzonder die elektroden bijzonder belangrijk, welke

geschikt zijn voor het volgen van de ionprocessen van het cel-
metabolisme in het organisme. In het geval van meetsondes die
geschikt zijn voor het meten van in biologisch opzicht belang-
rijke ionen, zijn in het bijzonder elektroden van belang die
5 geschikt zijn voor het meten van natrium, kalium, calcium en
magnesium. Het meten van kaliumionen is van bijzonder belang
bij levensprocessen. Dit biedt een verklaring voor het vele
her en der verrichte onderzoekswerk, dat is geconcentreerd op
de ontwikkeling van kalium-selectieve elektroden, op het onder-
10 zoek naar de eigenschappen ervan en de optimalisering van de
vervaardiging ervan. De beste kaliumion-selectieve elektrode
die tot dusver wordt gebruikt, is de ion-selectieve elektrode
met valinomycine als actief bestanddeel (Zwitsers octrooi-
schrift nr. 479.870).

15 Voor biologische toepassing is de gunstigste
eigenschap van deze elektrode zijn selectiviteitsfactor ten
opzichte van natriumionen: (K_K^{Pot}, Na) bedraagt ongeveer 3×10^{-4} .
Bij de beproeving van deze elektrode kon echter worden waarge-
nomen, dat de op valinomycine gebaseerde kaliumelektrode een
20 hogere of gelijke selectiviteit ten opzichte van alkalimetaal-
ionen met groot volume (Rb^+ , Cs^+), dan ten opzichte van K^+ heeft
d.w.z. de elektrode meet deze ionen beter of met vrijwel de-
zelfde selectiviteit als kalium [L.A.R. Pioda, V. Stankova en
W. Simon, Anal. Letters, 2 (1969) 665]. Daar alkalimetaalionen
25 dikwijls te zamen in de natuur voorkomen, kan een dergelijk
samenvallen van de selectiviteitsfactoren ongunstig zijn in
het geval van een kaliumelektrode, die vervaardigd is voor
andere dan biochemische doeleinden.

De boven genoemde nadelen kunnen worden opgehe-
30 ven zonder aanzienlijke verlaging van de selectiviteit ten op-
zichte van de andere ionen wanneer als ion-selectieve stof
gebruik wordt gemaakt van bis-kroonverbindingen, die verbonden
zijn door een alifatische keten. Kimura e.a. [Kimura K.,
Maeda T., Tamura H., Shono T.: J. Electroanal. Chem. 95 (1979)
35 91-101; Kimura K., Tamura H., Shono T.: Bull. Chem. Soc. Jpn.
53, 547-549 (1980)] hebben twee groepen van dergelijke ver-
bindingen, alsmede electroanalytische gegevens ervan, beschre-
ven. Deze verbindingen hebben een gemeenschappelijk structuur-

element: twee benzo-15-kroon-5-eenheden, die met dicarbonszuren via zuurstof- of stikstofatomen zijn samengebonden. De toepasbaarheid in de praktijk van deze verbindingen kan niet worden geschat, aangezien electroanalytische analyse van de verbindingen niet wordt beschreven in de genoemde artikelen, en slechts selectiviteitsgegevens met betrekking tot alkali-metaalionen worden vermeld.

Thans werd gevonden dat sommige bis-kroonderivaten de vereisten betreffende de alkali- en aardalkalimetaalion-selectiviteit beantwoorden. Deze verbindingen dragen nitrogroepen op de aromatische ring van de bis-kroonetherstructuureenheid en de keten welke de twee kroon-ethereenheden verbindt is aan de aromatische ring gebonden via urethaan-, resp. ureumbinding. Deze nitrogroepen vormen intramoleculair een H-brug met de N-H-eenheid van de urethaan- resp. ureumgroepen. De twee kroon-ethereenheden brengen een optimale sterische positie teweeg, die noodzakelijk is om slechts het K-ion te complexeren, waardoor een hoge K-selectiviteit optreedt. Het is verrassend dat de selectiviteit niet afhankelijk is van de hoedanigheid van de keten, welke de kroon-ethereenheden verbindt (aantal heteroatomen en hoedanigheid ervan) en evenmin van de lengte ervan.

Vele van de nieuwe verbindingen volgens de uitvinding zijn geschikt voor opname in kaliumion-selectieve elektroden. Elektroden die met de nieuwe verbindingen zijn vervaardigd tonen dezelfde concentratiegevoeligheid voor het kaliumion als de concentratiegevoeligheid van de kaliumelektrode op basis van valinomycine en verder is de selectiviteitsfactor ten opzichte van alkalimetaalionen met groot volume beter (0,1 tot 0,01) dan die van de op valinomycine gebaseerde elektrode, waarvan de selectiviteitsfactoren liggen in het gebied van 4,6 tot 0,5, terwijl tegelijkertijd de selectiviteitsfactor ten opzichte van de aardalkalimetaalionen dezelfde is als die van op valinomycine gebaseerde elektroden ($K^{\text{pot}}_{K^+}$, Mg^{++} $\approx 10^{-4}$).

De nieuwe verbindingen hebben de algemene formule I van het formuleblad, waarin R staat voor waterstof of alkyl met 1-4 koolstofatomen, n is 1, 2, X staat voor zuur-

8220236

stof, zwavel of -NH, Y staat voor waterstof of nitro, Z een chemische binding, $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_{2-4}-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{O}-\text{CH}_2-$ of een groep met de formule I, de formule

2 of de formule 3 van het formuleblad voorstelt.

5 De verbindingen met de algemene formule I kunnen worden bereid door

a) een verbinding met de algemene formule II, waarin n en Y als boven gedefiniëerd zijn, tot reactie te brengen met een verbinding met de algemene formule III van het
10 formuleblad, waarin X en Z als boven gedefiniëerd zijn, in een organisch aprotisch oplosmiddel. De reactie kan worden uitgevoerd bij $0-50^\circ\text{C}$ in gechloreerde koolwaterstoffen, ethers en eventueel in aanwezigheid van 0,1-0,5 mol % tertiaire amines, zoals triethylaminekatalysator. De verbindingen met de formules
15 II en III worden gebruikt in een molverhouding van 2 : 1. Het produkt wordt geïsoleerd door filtratie of na verwijdering van het oplosmiddel door herkristallisatie uit een geschikt oplosmiddel, zoals ethylacetaat of methylisobutylketon, of

b) een urethaan met de algemene formule V van
20 het formuleblad, waarin n en Y als boven gedefiniëerd zijn, R^1 staat voor C_{1-4} -alkyl, benzyl of fenyl, tot reactie te brengen met een verbinding met de algemene formule III van het formuleblad, waarin X en Z als boven gedefiniëerd zijn, in een organisch aprotisch oplosmiddel. De reactie kan worden uitge-
25 voerd bij $30-120^\circ\text{C}$ in aromatische koolwaterstoffen, gechloreerde koolwaterstoffen, ethers, en eventueel in aanwezigheid van tertiaire amines, zoals triethylamine. Verbindingen met de formules V en III worden gebruikt in een molverhouding van 2 : 1. Het produkt kan worden geïsoleerd door filtratie of na
30 verwijdering van het oplosmiddel door herkristallisatie uit een geschikt oplosmiddel, bij voorkeur uit ethylacetaat of methylisobutylketon, of

c) een amine met de algemene formule IV van het formuleblad, waarin n en Y als boven gedefiniëerd zijn, tot
35 reactie te brengen met diisocyanaten met de algemene formule VII van het formuleblad, waarin Z als boven gedefiniëerd is, in een organisch aprotisch oplosmiddel. De reactie kan worden

8220236

uitgevoerd bij 0-50°C in gechloreerde koolwaterstoffen, aromatische koolwaterstoffen, of ethers. De verbindingen met de formules IV en VII worden gebruikt bij een molverhouding van 2 : 1. Het produkt kan worden geïsoleerd door filtratie of
5 na verwijdering van het oplosmiddel door herkristallisatie uit een geschikt oplosmiddel, bij voorkeur uit methanol, ethanol of methylnisobutylketon, of

d) een verbinding met de algemene formule I, waarin n, Y en Z als boven gedefiniëerd zijn, X zuurstof of
10 zwavel is, tot reactie te brengen met amines met de algemene formule III van het formuleblad, waarin Z als boven gedefiniëerd is, in een organisch oplosmiddel. De reactie wordt uitgevoerd bij 30-120°C in aromatische koolwaterstoffen, gechloreerde koolwaterstoffen, ethers of alcoholen. De verbindingen
15 met de formules I en III worden gebruikt in een molverhouding van 1 : 1. Het produkt wordt geïsoleerd door filtratie of na verwijdering van het oplosmiddel door herkristallisatie uit een geschikt oplosmiddel, zoals de boven reeds vermelde oplosmiddelen, of

20 e) een verbinding met de algemene formule I van het formuleblad, waarin n, X en Z als boven gedefiniëerd zijn en Y staat voor waterstof, tot reactie te brengen met salpeterzuur in minerale zuren of azijnzuur bij 30-70°C. Het produkt wordt gekoeld, gefiltreerd of over ijs uitgegoten, ge-
25 volgd door extractie met gechloreerde koolwaterstoffen en zuivering door herkristallisatie uit de reeds genoemde oplosmiddelen.

Isocyanaten met de algemene formule II die gebruikt worden als uitgangsmaterialen in de werkwijze variant
30 a), zijn nog niet beschreven in de technische literatuur. Verbindingen met de algemene formule II kunnen worden bereid door een verbinding met de algemene formule IV, waarin n en Y als boven gedefiniëerd zijn, tot reactie te brengen met fosgeen in een aromatisch oplosmiddel met hoog kookpunt volgens
35 op zich bekende methoden.

Urethanen met de algemene formule V, die als uitgangsmaterialen worden gebruikt in de werkwijze variant b) zijn ook nieuw. De bereiding daarvan kan worden uitgevoerd

8220236

door een amine met de algemene formule IV, waarin n en Y als
boven gedefiniëerd zijn, tot reactie te brengen met een ver-
binding met de algemene formule VI van het formuleblad, waarin
 R^1 als boven gedefiniëerd is, in een organisch aprotisch op-
5 losmiddel. De reactie wordt uitgevoerd bij 0-50°C in aromati-
sche koolwaterstoffen, gechloreerde koolwaterstoffen of ethers
in aanwezigheid van een equivalente hoeveelheid tertiaire
amines, zoals triethylamine. De verbindingen met de algemene
formules IV en VI worden gebruikt in een molverhouding van
10 1 : 1. Het produkt wordt geïsoleerd door filtratie of na ver-
wijdering van het oplosmiddel door herkristallisatie uit een
geschikt oplosmiddel, bij voorkeur uit een alcohol met de
formule R^1OH , ethylacetaat of methylisobutylketon. Verbin-
dingen met de algemene formule IV die gebruikt worden als uit-
15 gangsmaterialen in de werkwijze variant e) worden bereid als
vermeld in J. Am. Chem. Soc. 98, 5198-5202 (1967).

Enige van de nieuwe verbindingen volgens de
onderhavige uitvinding en een mengsel daarvan worden gebruikt
als actieve bestanddelen van ion-selectieve elektroden en wel
20 als volgt:

a) de gekozen verbinding of verbindingen worden
opgenomen in een PVC-dragerfase in een hoeveelheid van 0,2-3 %
onder toepassing van een geschikte weekmaker, zoals ftaal-
zuuresters, sebacinezuuresters of ortho-nitrofenyloctylether.

25 b) De gekozen verbinding of verbindingen worden
opgenomen in siliconerubber of in een ander polymeer, zoals
polyamide, PVC, polyethyleen, waarvan de diëlectrische constan-
te in het gebied van 2-30 ligt.

c) De gekozen verbinding of verbindingen worden
30 aangebracht op een poreus membraan, zijnde opgelost in een ge-
schikt oplosmiddel, bij voorkeur in de onder a) vermelde week-
makers.

De als boven beschreven bereide membranen wor-
den in een geschikte electrode gemonteerd en worden aangeslo-
35 ten te samen met de geschikte referentie-electrode voor een
analytisch instrument.

De correlatie tussen de celspanning en de loga-
ritme van de activiteit ($-\log a_K = pK$) is lineair in het gebied

8220236

van $pK=1-5,0$ en kan gekarakteriseerd worden door de zogenaamde gewijzigde Nikolsky-vergelijking:

$$EME = E_o + S \cdot \log \left(a_i + \sum_{i \neq j} K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j} \right) + E_D$$

waarin

- 5 EME = celspanning
 E_o = constantereferentiepotentiaal onafhankelijk van de activiteit van de proefoplossing
 E_D = som van de diffusiepotentialen in de cel
 a_i, a_j = activiteit van het te meten en van de interfererende
10 ionen
 z_i, z_j = ladingsgetal van het te meten en de interfererende ionen
 S = zogenaamde Nernst-factor, waarvan de waarde bij $25^\circ C$ $59,16 \text{ mV}/z_i$ bedraagt
15 K_{ij}^{pot} = selectiviteitsfactor.

VOORBEELDEN

Bereiding van isocyanaten met de algemene formule II

In 500 ml chloorbenzeen wordt 0,1 mol van een
20 aminoverbinding met de algemene formule IV opgelost en de oplossing wordt onder regelmatig roeren en doorleiding van fosgeen toegevoegd bij kamertemperatuur aan 150 ml met fosgeen verzadigd chloorbenzeen. Het reactiemengsel wordt daarop langzaam verwarmd tot aan het kookpunt. Wanneer de ontwikkeling
25 van chloorwaterstofgas ophoudt, wordt de doorleiding van fosgeen onderbroken en wordt de overmaat fosgeen onder koken verwijderd met stikstof en argongas (ca. 1,5-2 h). Chloorbenzeen wordt onder vacuum afgedestilleerd. Het residu wordt gezuiverd als weergegeven in tabel A.

30 De volgende verbindingen werden als boven beschreven bereid:

(IIa) 2-nitro-4,5-(1',4',7',10',13'-pentaoxacyclopentadeca-2'-een)fenylisocyanaat

(IIb) 3,4-(1',4',7',10',13'-pentaoxacyclopentadeca-2'-een)-
35 fenylisocyanaat

(IIc) 3,4-(1',4',7',10',13',16'-hexaoxacyclooctadeca-2'-een)-fenylisocyanaat.

8220236

Bereiding van urethanen met de algemene formule

V

In 200 ml chloroform wordt 0,1 mol van een
amine met de algemene formule IV opgelost en aan de oplossing
5 wordt bij kamertemperatuur onder regelmatig roeren 0,1 mol
chloorformiaat met de algemene formule VI toegevoegd en na 10
min wordt 10,1 g triethylamine toegevoegd en wordt het mengsel
gedurende nog 30-45 min geroerd. Het reactiemengsel wordt
daarop drooggedampt en het residu wordt gezuiverd als weerge-
10 geven in tabel A.

15

8220236

TABEL A
verbindingen met de algemene formule II
Bereidingsgegevens van 4'-isocyanato - benzo-m-kroon-n
en fysische en spectroscopische gegevens daarvan

voor- beeld nr.	(II)	n	Y	methode	verwerkings- methode	smp. °C	empirische formule		analyse (%) berekend gevonden	IR (cm ⁻¹) N=C=O	molecuul- gewicht M ^x (%)
							moleculair gewicht	formule			
1	a	1	NO ₂	kristallisatie	116	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₈	51,19	2270	--		
							5,12	4,81			
				benzeen-benzine		354,30	7,91	7,81			
2	b	1	H	vacuumdestilla- tie	38	C ₁₅ H ₁₉ NO ₆	57,89	2300	309 (35)		
				a)		309,30	6,19	6,59			
							4,53	4,34			
15	3	c	2	H	vacuumdestilla- tie	C ₁₇ H ₂₃ NO ₇	57,93	2290	353 (3,7)		
						353,36	6,56	6,71			
							3,96	3,89			

a) smp.: 150-152°C/0,1 Hgmm

b) smp.: 168-180°C/0,1 Hgmm

20 opbrengsten: a: 94 %; b: 70 %; c: 74 %

Bereiding van bis-kroon-verbindingen met de
algemene formule I

Werkwijze variant a)

Een oplossing van 0,2 mol isocyanaat (formule
5 IIa, b, c) in 500 ml absolute dioxaan of absolute chloroform
wordt geroerd met 0,1 mol van een geschikt glycol (ethyleen-
glycol 6,2 g, diethyleenglycol 10,6 g, thiodiethyleen-glycol 12,2 g,
2,2'-bis-hydroxyethylpyrocatechol 19,8 g, 2,5-dihydroxymethyl-
furaan 12,8 g, 2,6-dihydroxymethylpyridine 13,9 g) of met 0,1
10 mol α,ω -polymethyleendiamine (ethyleendiamine 6,0 g, 1,3-
propyleendiamine 7,4 g, 1,6-hexamethyleendiamine 11,6 g) gedu-
rende 1-2 h bij kamertemperatuur. Bij toepassing van hydroxy-
verbindingen wordt 0,005 mol triethylaminekatalysator gebruikt.

Isolering

15 a) Indien het produkt neerslaat wordt het afge-
filtreerd, gewassen met dioxaan of chloroform en herkristalli-
seerd uit het in tabel B gegeven oplosmiddel.

b) Indien het produkt niet neerslaat wordt ver-
volgens het oplosmiddel onder vacuum afgedestilleerd en het
20 residu herkristalliseerd uit het in tabel B gegeven oplosmid-
del.

Werkwijze variant b)

In 50 ml chloroform (of dioxaan, tolueen of
chloorbenzeen) wordt 20 mmol van een urethaan met de formule
25 Va-Vf opgelost en de oplossing wordt gedurende 3-4 h bij 60-
100°C met 10 mmol α,ω -polymethyleendiamine (ethyleendiamine
0,6 g, 1,3-propyleendiamine 0,74 g, 1,6-hexamethyleendiamine
1,16 g), of met 10 mmol van een geschikte glycol (ethyleengly-
col 0,62 g, diethyleenglycol 1,06 g, thiodiethyleenglycol
30 1,22 g, 2,2'-bis-hydroxyethylpyrocatechol 1,98 g) geroerd
indien Y = H en bij 30-80°C gedurende 0,5-1 h indien Y = NO₂.
Wanneer hydroxyverbindingen worden gebruikt wordt 1 druppel
triethylaminekatalysator gebruikt en wordt de gevormde alcohol
verwijderd.

35 Isolering: gelijk als in werkwijze variant a).

De zo verkregen produkten zijn identiek met de
volgens werkwijze variant a) bereide verbindingen (IR, smp.,
mengsmp.).

Opbrengst: 40-90 %, indien X = NH: 75-90 %

8220236

indien $X = O$: 40-60 %.

Werkwijze variant c)

In 60 ml chloroform wordt 5,66 g (20 mmol) van een amineverbinding met de algemene formule IV ($Y = H$, $n = 1$) opgelost en de oplossing wordt gedurende 1 h bij kamertemperatuur geroerd met 1,68 g (10 mmol) hexamethyleendiisocynaat, waarna het oplosmiddel wordt afgedestilleerd. Het residu wordt herkristalliseerd uit ethanol. Opbrengst: 6,76 g (92 %), smp.: $183^{\circ}C$.

10 Analyse voor de formule $C_{36}H_{54}N_4O_{12}$ (734,80)
 berekend: C 58,84 H 7,41 N 7,63
 gevonden: C 58,69 H 7,68 N 7,39

Produkt met formule I, waarin $Y = H$

$n = 1$

15 $Z = -(CH_2)_4-$

Werkwijze variant d)

Een oplossing van 10 mmol van een bis-urethaan met de algemene formule I (n , Y , Z als boven gedefiniëerd en $X = O$) in 50 ml toluen (of chloorbenzeen, chloroform of di-
20 n-butylether) wordt geroerd te samen met 10 mmol α, ω -poly-methyleendiamine (ethyleendiamine 0,6 g, 1,3-propyleendiamine 0,74 g, 1,6-hexamethyleendiamine 1,16 g) bij $80-110^{\circ}C$ indien $Y = H$ en bij $60-80^{\circ}C$ indien $Y = NO_2$ en wel gedurende 2-4 h. Isolering: als in werkwijze variant a).

25 Opbrengst: 50-82 %.

Produkten zijn identiek aan produkten verkregen in werkwijze variant a) en b) (IR, smp., mengsmp. en dunne-laagchromatogram).

Werkwijze variant e)

30 In 25 ml chloroform wordt 10 mmol van een bis-kroon-verbinding met de algemene formule I (n , X en Z als boven gedefiniëerd, $Y = H$), opgelost, aan de oplossing wordt 10 ml azijnzuur toegevoegd en onder regelmatig roeren wordt druppelsgewijs een oplossing van 3 ml 65 % salpeterzuur in 3
35 ml azijnzuur toegevoegd. Het reactiemengsel wordt gedurende 10 min bij kamertemperatuur geroerd en gedurende 30 min bij $65^{\circ}C$. Het mengsel wordt gekoeld en uitgegoten over 50 g gebroken ijs, de twee lagen worden gescheiden en de waterlaag wordt geëxtraheerd met 4 x 20 ml chloroform. De samengevoegde orga-

8220236

nische lagen worden gewassen met porties water van 30 ml. De chloroform wordt afgedestilleerd onder vacuum en het residu wordt herkristalliseerd uit het reeds vermelde oplosmiddel (zie tabellen).

5 Opbrengst: 55-78 %.

De zo verkregen nitroderivaten waren identiek aan die welke volgens de werkwijze varianten a) en b) waren verkregen (IR, smp., mengsmp., dunne-laagchromatogram).

De volgende verbindingen werden op boven ver-
10 melde wijze bereid:

Ia): ethyleen-1,2-bis-N- $\bar{2}$ '-nitro-4',5'-(1'',4'',7'',10'',13''-pentaoxacyclopentadeca-2''-een) fenyl $\bar{7}$ carbamaat

Ib): ethyleen-1,2-bis-N- $\bar{3}$ ',4'-(1'',4'',7'',10'',13'',16''-hexa-oxacyclooctadeca-2''-een) fenyl $\bar{7}$ carbamaat

15 Ic): diethylether-2,2'-bis-N- $\bar{2}$ ''-nitro-4'',5''-(1''',4''',7''',10''',13'''-pentaoxacyclopentadeca-2'''-een) fenyl $\bar{7}$ carbamaat

Id): diethylether-2,2'-bis-N- $\bar{3}$ ''',4''-(1''',4''',7''',10''',13'''-penta-oxacyclopentadeca-2''-een) fenyl $\bar{7}$ carbamaat

20 Ie): diethylether-2,2'-bis-N- $\bar{3}$ ''',4''-(1''',4''',7''',10''',13''',16'''-hexa-oxacyclooctadeca-2''-een) fenyl $\bar{7}$ carbamaat

If): diethylsulfide-2,2'-bis-N- $\bar{2}$ ''-nitro-4'',5''-(1''',4''',7''',10''',13'''-pentaoxacyclopentadeca-2''-een) fenyl $\bar{7}$ carbamaat

Ig): diethylsulfide-2,2'-bis-N- $\bar{3}$ ''',4''-(1''',4''',7''',10''',13'''-penta-oxacyclopentadeca-2''-een) fenyl $\bar{7}$ carbamaat

25 Ih): diethylsulfide-2,2'-bis-N- $\bar{3}$ ''',4''-(1''',4''',7''',10''',13''',16'''-hexa-oxacyclooctadeca-2''-een) fenyl $\bar{7}$ carbamaat

Ii): (1,2-fenyleendioxy)diethyl-2',2''-bis-N- $\bar{3}$ ''',4''-(1''',4''',7''',10''',13'''-penta-oxacyclopentadeca-2''-een) fenyl $\bar{7}$ -carbamaat

30 Ij): (1,2-fenyleendioxy)diethyl-2',2''-bis-N- $\bar{3}$ ''',4''-(1''',4''',7''',10''',13''',16'''-hexa-oxacyclooctadeca-2''-een)-fenyl $\bar{7}$ carbamaat

Ik): (1,2-fenyleendioxy)diethyl-2',2''-bis-N- $\bar{2}$ ''-nitro-4'',5''-(1''',4''',7''',10''',13'''-penta-oxacyclopentadeca-2''-een) fenyl $\bar{7}$ carbamaat

35 Il): 2,5-bis- $\bar{2}$ '-nitro-4',5'-(1'',4'',7'',10'',13''-penta-oxacyclopentadeca-2''-een) fenylcarbamoxyloxymethyl $\bar{7}$ furan.

Opbrengst: 60-85 %.

8220236

Karakteristieke gegevens van de produkten (smp., herkristallisatie-oplosmiddel, IR, ^1H -NMR, analyse) worden gevonden in de tabellen B-D.

5

8220230

TABEL B

(I) Smeltpunt en analytische en IR-spectroscopische gegevens van carbamaten met de formule I (X=O)

VOOR- 5 BEELD	nr.	(I)	n	y	z	smp. °C	empirische formule		analyse (%)		IR (KBr) cm ⁻¹		$\nu_{\text{N-C-O}}$ $\parallel$ O
							molecuul- gewicht	gevonden	berekend	gevonden	ν_{NH}		
2.1.	a	NO ₂	1		-	170-2	C ₃₂ H ₄₂ N ₄ O ₁₈		C 49,87 H 5,49 N 7,27	49,54 5,84 6,96	3320		1735
						a)	770,67						
10 2.2.	b	H	2		-	130-2	C ₃₆ H ₅₂ N ₂ O ₁₆		C 56,23 H 6,82 N 3,64	56,16 7,11 3,45	3270		1690
2.3.	c	NO ₂	1		-CH ₂ OCH ₂ -	98	C ₃₄ H ₄₆ N ₄ O ₁₉		C 50,12 H 5,69 N 6,88	50,27 5,58 6,72	3320		1735
15						a)	814,72						
2.4.	d	H	1		-CH ₂ OCH ₂ -	84	C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₁₅		C 56,35 H 6,68 N 3,87	56,33 7,07 3,95	3260		1715 1690
						b)	727,72						
2.5.	e	H	2		-CH ₂ OCH ₂ -	64	C ₃₈ H ₅₆ N ₂ O ₁₇		C 56,14 H 6,94 N 3,45	56,04 7,33 3,44	3280		1715 1690
						b)	812,84						
20													

TABEL B (vervolg)

voor- beeld	5 nr.	(I)	n	Y	Z	smp. °C	empirische formule molecuul- gewicht	analyse (%) berekend	gevonden	IR (KBr) cm ⁻¹ ν _{NH}	ν _{N-C-O} O
2.6.	f	f	1	NO ₂	-CH ₂ SCH ₂ -	100	C ₃₄ H ₄₆ N ₄ O ₁₈ S	C 49,16 H 5,58 N 6,75	48,92 5,64 6,15	3320	1740
						a)	830,70				
2.7.	g	g	1	H	-CH ₂ SCH ₂ -	135	C ₃₄ H ₄₈ N ₂ O ₁₄ S	C 55,13 H 6,53	55,28 6,96	3280	1715 1690
						b)	740,70	N 3,78	3,77		
2.8.	h	h	2	H	-CH ₂ SCH ₂ -	87	C ₃₈ H ₅₆ N ₂ O ₁₆ S	C 55,06 H 6,81 N 3,38	54,56 7,30 3,16	3270	1715 1690
						b)	728,82				

- 15 -

15 Herkristallisatie: a) uit ethylacetaat
b) uit methylisobutylketon

TABEL C

Carbamaten met de algemene formule I (X=O), (CDCl₃, TMS) ¹H-NMR-spectroscopische gegevens δ (ppm)

voor- beeld 5 nr.	(I)	m/n	Y	Z	Ar-H	ring O-CH ₂	
2.1.	a	15/5	NO ₂	-	7,67 (s,2H Ar-H-6) 8,10 (s,2H Ar-H-3)	3,6-4,4 (m,32H),	4,45 (s,4H C=O-CH ₂)
2.2.	b	18/6	H	-	6,77 (s,4H Ar-H-5,6) 6,98 (s,2H Ar-H-3)	3,5-4,2 (m,40H)	4,37 (s,4H C=O-CH ₂)
10 2.3.	c	15/5	NO ₂	-CH ₂ OCH ₂ -	7,58 (s,2H Ar-H-3) 8,05 (s,2H Ar-H-6)	3,6-4,5 (m,40H)	
2.4.	d	15/5	H	-CH ₂ OCH ₂ -	6,76 (s,4H Ar-H-5,6) 7,13 (s,2H Ar-H-3)	3,2-4,5 (m,40H)	c)
2.5.	e	18/6	H	-CH ₂ OCH ₂ -	6,82 (s,4H Ar-H-5,6) 7,10 (s,2H Ar-H-3)	3,5-4,5 (m,48H)	
15 2.6.	f	15/5	NO ₂	-CH ₂ SCH ₂ -	7,61 (s,2H Ar-H-3) 8,05 (s,2H Ar-H-6)	3,5-4,6 (m, ^a)	2,90 (t,4H S-CH ₂) d) 4,36 (t, C=O-CH ₂) a)
2.7.	g	15/5	H	-CH ₂ SCH ₂ -	6,75 (s,4H Ar-H-5,6)	3,5-4,5 (m, ^a)	2,83 (t,4H S-CH ₂) 4,33 (t, C=O-CH ₂) a)
20 2.8.	h	18/6	H	-CH ₂ SCH ₂ -	6,86 (s,4H Ar-H-5,6) 7,22 (s,2H Ar-H-3)	3,6-4,5 (m, ^b)	2,88 (t,4H S-CH ₂) 4,38 (t, C=O-CH ₂) b)

OPMERKINGEN bij tabel C:

- a): bruto-integraal 36 H
 b): bruto-integraal 44 H
 c): CH₂ van de keten wordt zich aftekenend van het multiplet
 5 gevonden bij 3,34 en 4,31 ppm
 d): koppelingsconstante telkens J = 6 Hz.

2.9. (Ii)

smp.: 148-150°C (EtOH)

Analyse: C₄₀H₅₂N₂O₁₆ (816,8)

10 berekend: C: 58,82 %; H: 6,42 %; N: 3,43 %

gevonden: C: 58,42 %; H: 6,66 %; N: 3,17 %

IR: $\nu_{\text{N-C}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N-C} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array}$: 1690 cm⁻¹
 (KBr)

n = 1

Y = H

Z = groep met
formule (3)

ν_{NH} : 3280 cm⁻¹

¹ H-NMR	δ (ppm)	(60 MHz, CDCl ₃ , TMS)
15 3,5-4,6	OCH ₂	(m, 40 H)
6,76	Ar-H-5,6	(s, 4H)
6,93	Ar-H	(s, 4H)
7,12	Ar-H-3	(s, 2H)

2.10 (Ij)

20 smp.: 109°C (methyilisobutylketon)

Analyse: C₄₄H₆₀N₂O₁₈ (904,92)

berekend: C: 58,39 %; H: 6,68 %; N: 3,10 %

gevonden: C: 58,35 %; H: 7,07 %; N: 3,27 %

25 IR: $\nu_{\text{N-C}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N-C} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array}$: 1685 cm⁻¹
 (KBr)

n = 2

Y = H

Z = groep met
formule (3)

ν_{NH} : 3250 cm⁻¹

¹ H-NMR	δ (ppm)	(60 MHz, CDCl ₃ , TMS)
3,4-4,6	O-CH ₂	(m, 48 H)
6,76	Ar-H-5,6	(s, 4H)
30 6,92	Ar'-H	(s, 4H)
7,14	Ar-H-3	(s, 2H)

2.11. (Ik)

smp.: 118-119°C

n = 1

Y = NO₂

8220236

Analyse: $C_{40}H_{50}N_4O_{20}$ (906,8) Z = groep met
 berekend: C: 52,98 %; H: 5,56 %; N: 6,18 % formule (3)
 gevonden: C: 52,87 %; H: 5,24 %; N: 6,55 %

IR (KBr): $\nu_{N-O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$: 1735 cm^{-1}
 5 ν_{NH} : 3300 cm^{-1}

2.12. (II)

smp.: 190-192°C (tolueen/benzeen) n = 1

Analyse: $C_{36}H_{44}N_4O_{19}$ (836,7) Y = NO₂
 berekend: C: 51,67 %; H: 5,26 %; N: 6,69 % Z = groep met
 10 gevonden: C: 52,39 %; H: 5,95 %; N: 6,76 % formule (2)

IR (KBr): $\nu_{N-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$: 1730 cm^{-1}
 ν_{NH} : 3350 cm^{-1}

¹ H-NMR	$\delta(\text{ppm})$	$\delta(60 \text{ MHz, CDCl}_3, \text{TMS})$
3,60-4,40		O-CH ₂ (m, 32 H) ring
15 5,10		-CH ₂ -(furan) (s, 4H)
6,39		-CH=(furan) (s, 2H)
7,28		Ar-H-3 (s, 2H)
7,60		NH (2H)
8,05		Ar-H-6 (s, 2H)

20

TABEL D

Smeltpunt en analytische en IR-spectroscopische gegevens van urea met de formule (Ia-d)

voor- 5 beeld nr.	(I)	Y	Z	smp. °C	empirische formule molecuul- gewicht	analyse (%)		$\nu(\text{cm}^{-1})$ /schouder	
						berekend	gevonden	ν_{NH}	$\nu_{\text{N-C}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array}$
2.13.	p	NO ₂	-CH ₂ -	235	C ₃₃ H ₄₆ N ₆ O ₁₆	C 50,64 H 5,92 N 10,74	50,31 6,23 10,38	3370	1700
					782,73				
2.14	q	H	-(CH ₂) ₄ -	183	C ₃₃ H ₄₈ N ₄ O ₁₂	C 57,21 H 6,89 N 8,09	56,64 7,27 7,67	3280 breed	1620 /1660
					692,66				
2.15.	r	NO ₂	-(CH ₂) ₄ -	230	C ₃₆ H ₅₂ N ₆ O ₁₆	C 52,42 H 6,36 N 10,19	52,50 6,44 9,70	3370	1690
					824,80				
2.16.	s	H	-(CH ₂) ₄ -	183	C ₃₆ H ₅₄ N ₄ O ₁₂	C 58,84 H 7,41 N 7,63	58,69 7,68 7,39	3280 breed	1630 /1680
					734,80				
2.17.	t	NO ₂	-(CH ₂ OCH ₂) ₂	153	C ₃₆ H ₅₂ N ₆ O ₁₈	C 50,46 H 6,12 N 9,81	50,31 6,26 9,74	3380, 3300	1690
					856,83				

TABEL E
Karakteristieke gegevens van urethanen met de algemene formule (V)

		a n a l y s e %							
(V)	n	Y	R ¹	smp. °C	empirische formule molecuul- gewicht	berekend	gevonden	IR (KBr)	opbrengst %
a	1	NO ₂	Me	147 (MeOH)	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₉	C 49,74 H 5,74 N 7,25	50,47 5,76 6,85	1740/1725	82
b	1	H	Me	128 (MeOH)	386,34 C ₁₆ H ₂₃ NO ₇	C 56,30 H 6,79	56,37 8,59	1720/1700	78
c	2	H	Me	83 (MeOH)	341,34 C ₁₈ H ₂₇ NO ₈	N 4,10 C 56,09 H 7,06	4,13 56,03 7,44	1720/1700	76
d	1	NO ₂	i-Pr	138 (i-Pr-OH)	385,40 C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₉	N 3,63 C 52,16 H 6,32	3,61 51,35 6,30	1720	87
e	1	H	i-Pr	139 (i-Pr-OH)	414,39 C ₁₈ H ₂₇ NO ₇	N 5,76 C 58,52 H 7,36	6,14 57,44 7,25	1700/1685	83
f	2	H	i-Pr	104 (i-Pr-OH)	369,39 C ₂₀ H ₃₁ NO ₈	N 3,79 C 58,09 H 7,56	3,96 57,44 7,25	1690	79
					413,45	N 3,39	3,34		

3. Bereiding van kaliumion-selectief membraan onder toepassing van kroon-verbindingen met de algemene formule I.

3.1. In ongeveer 2-3 ml tetrahydrofuraan worden
5 20-60 mg, bij voorkeur ca. 35 gewichtsdelen PVC-poeder (bijv. SDP Hochmolekular, Lonza AG., Basel, Zwitserland) opgelost en deze oplossing wordt uitgegoten in een vat dat 0,2-10 mg, bij voorkeur 1-5 gew.dln., actief bestanddeel (d.w.z. een lid van de groep van de verbindingen met de algemene formule I of een
10 mengsel van enkele van deze leden) en 60-120 mg, bij voorkeur ca. 65 gew.dln. van een zogenaamde weekmaker (een organisch oplosmiddel met een diëlectrische constante van 2-30, zoals ftaalzuurester of sebacinezuurester) bevat. Het mengsel wordt geschud totdat homogeniteit is verkregen.

15 Op een glasplaat met vlak oppervlak wordt een glasring met een hoogte van 10 mm en een diameter van 25-35 mm vastgezet met behulp van een rubberen ring, waarna 3 ml van het bovenstaand bereide mengsel in de glasring wordt uitgegoten en wordt bedekt met een filtreerpapiertje. Tetrahydrofu-
20 raan verdampt bij kamertemperatuur binnen 1-2 dagen door het filtreerpapier en op de bodem van de glasring blijft een elastisch membraan met een dikte van 0,1-0,5 mm achter als residu, dat eenvoudig van de glasplaat kan worden afgenomen.

3.2.

25 In ca. 2-4 ml tetrachloorkoolstof worden 2-10 mg, bij voorkeur 1-10 gew.dln., actief bestanddeel en 50-200 mg, bij voorkeur 90-99 gew.dln., dimethylpolysiloxaan (bijv. Silopren K 18000, Farbenfabrik Bayer) opgelost. Aan de oplossing wordt in een geschikte hoeveelheid een verknopingsmiddel
30 toegevoegd. Iedere koud-hardende katalysator die geschikt is voor verknoping, zoals T-37 (Wacker Chemie GmbH, München) kan worden gebruikt en het mengsel wordt daarop uitgegoten in de op de glasplaat bevestigde glasring, als beschreven in 3.1. en men kan verder te werk gaan als onder 3.1. aangegeven.

35 3.3.

In een agaten mortier worden 2-10 mg. bij voorkeur 1-10 gew.dln., actief bestanddeel verpoederd en gedispergeerd in 50-200 mg, bij voorkeur 90-99 gew.dln., dimethylpoly-

siloxaan (bijv. Silapren K-1000, Farbenfabrik Bayer) totdat een statistisch homogene suspensie is verkregen. Een verknopingsmiddel wordt toegevoegd in een hoeveelheid die voor harding noodzakelijk is (bijv. 1 gew.deel dibutyl-Sn-dilauraat en 2 gew.dln. hexaethoxysiloxaan), waarna het mengsel wordt aangebracht op een plastic plaat in een gelijkmatig verdeelde dikte van 0,01-1 mm. Na harding, die ten hoogste enkele uren in beslag neemt, kan het elastische plaatje worden afgenomen van de plastic plaat.

10 3.4.

In een met water onmengbaar oplosmiddel (waarvan de diëlectrische constante 2-30 bedraagt), zoals ftaalzuuresters, sebacinezuuresters, o-nitrofenyloctylether, worden 1-20 gew.dln. van een actief bestanddeel opgelost en een poreus membraan wordt benat met de zo verkregen oplossing.

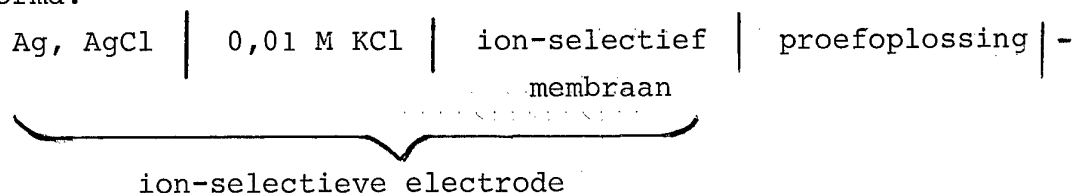
3.5.

De volgens 3.1. bereide tetrahydrofuraanoplossing welke weekmaker en actief bestanddeel bevat, of een dimethylpolysiloxaanoplossing in tetrachloorkoolstof, bereid volgens 3.2., welke actief bestanddeel en katalysator bevat, of een dimethylpolysiloxaansuspensie van het actieve bestanddeel, bereid volgens 3.3., welke verknopingsmiddel en/of een katalysator bevat, wordt aangebracht op een electronen geleidende stof, bij voorkeur metallisch zilver, zilver, zilverchloridedraad, platina- of goudvezel, grafietstaaf, enz.

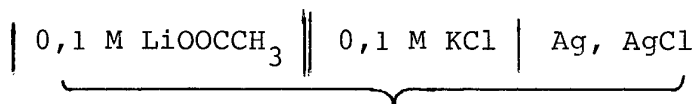
4.

Electrochemische eigenschappen van enkele uitgekozen actieve bestanddelen met de algemene formule I, gebruikt als kaliumion-selectieve membraanelectrode.

30 Een PVC-dragerfasemembraan werd vervaardigd volgens voorbeeld 3.1. uit het uitgekozen actieve bestanddeel zoals Ia, Ic, Id, If, Ip, waarna het membraan werd ingebouwd in een geschikt electrodelichaam (zoals Philips IS-561 vloeistof-membraanelectrodelichaam) en de volgende meetcel werd gevormd:



8220236



referentie-electrode met dubbele verbinding

EME - $\log a_K^+$ calibratiekurves werden uitgezet in het gebied van 10^{-1} M KCl - 10^{-6} M KCl met behulp van de
5 potentiaalgegevens die waren gemeten met de boven genoemde meetcel, als getoond in figuur 1, terwijl als actieve bestanddelen Ia, Ic, If werden gebruikt. De selectiviteitsfactoren van de elektroden werden bepaald met behulp van de zogenaamde gescheiden oplossingmethode (Moody, G.J., Thomas, J.D.R.:
10 Selective Ion-Sensitive Electrodes, Watford, Merrow Publishing Co. Ltd., Engeland 1971), onder toepassing van oplossingen met concentratie van 10^{-1} M. In figuur 2 worden selectiviteitsfactoren van de kalium-selectieve elektrode ten opzichte van verschillende ionen getoond voor vergelijkingsdoeleinden voor
15 zowel op valinomycine gebaseerde elektroden als voor de elektrode welke als actief bestanddeel de nieuwe verbinding met de algemene formule I volgens de uitvinding bevat. Bij vergelijking van de selectiviteitsgegevens van de op eendere wijze onder toepassing van de stoffen Ic, resp. Id vervaardigde
20 elektroden wordt de de complexconformatie bepalende rol van de nitrogroep bewezen, d.w.z. deze eigenschap is kritisch voor de beïnvloeding van de ion-selectiviteit.

C O N C L U S I E S

1. Kroon-verbindingen met de algemene formule I van het formuleblad, waarin R staat voor waterstof of C₁₋₄-alkyl, n staat voor 1 of 2, X staat voor zuurstof, zwavel of een NH-groep, Y waterstof of nitro voorstelt en Z een chemische binding, -CH₂-, -(CH₂)₂₋₄-, -CH₂OCH₂-, -CH₂SCH₂-, -CH₂-O-CH-CH-O-CH₂- of een groep met de formule 1, formule 2 of formule 3 van het formuleblad voorstelt.

2. Werkwijze voor de bereiding van de verbindingen met de algemene formule I van het formuleblad, waarin R staat voor waterstof of C₁₋₄-alkyl, n staat voor 1 of 2, X staat voor zuurstof, zwavel of een NH-groep, Y waterstof of nitro voorstelt en Z een chemische binding, -CH₂-, -(CH₂)₂₋₄-, -CH₂OCH₂-, -CH₂SCH₂-, -CH₂-O-CH-CH-O-CH₂- of een groep met de formule 1, formule 2 of formule 3 van het formuleblad voorstelt, welke werkwijze omvat

a) de reactie van een kroon-isocyanaat met de algemene formule II van het formuleblad, waarin n en Y als boven gedefiniëerd zijn, met een verbinding met de algemene formule III van het formuleblad, waarin X en Z als boven gedefiniëerd zijn, in een aprotisch organisch oplosmiddel bij 0-50°C en bij een molverhouding van de verbindingen met de algemene formules II en III van 2 : 1, evt. in aanwezigheid van 0,1-0,5 mol % tertiair amine, bij voorkeur triethylaminekatalysator, alsmede de isolering van het produkt op bekende wijze, of

b) de reactie van een urethaan met de algemene formule V van het formuleblad, waarin n en Y als boven gedefiniëerd zijn, R¹ staat voor C₁₋₄-alkyl, benzyl of fenyl, met een verbinding met de algemene formule III van het formuleblad, waarin X en Z als boven gedefiniëerd zijn, in een organisch aprotisch oplosmiddel bij 30-120°C en bij een molverhouding van 2 : 1, evt. in aanwezigheid van een tertiair amine bij voorkeur triethylaminekatalysator, alsmede de isolering van het produkt volgens op zich bekende wijze, of

c) de reactie van een amine met de algemene

8220236

formule IV van het formuleblad, waarin n en Y als boven gedefiniëerd zijn, met diisocyanaten met de algemene formule VII van het formuleblad, waarin Z als boven gedefiniëerd is, bij 0-50°C en bij een molverhouding van 2 : 1 van de verbindingen met de formules IV en VII in een organisch aprotisch oplosmiddel bij 0-50°C, alsmede de isolering van het produkt langs op zich bekende weg, of

d) de reactie van een verbinding met de algemene formule I, waarin n, Y en Z als boven gedefiniëerd zijn en X voor zuurstof of zwavel staat, met een amine met de algemene formule III, waarin Z als boven gedefiniëerd is, bij 30-120°C in een organisch oplosmiddel en bij een molverhouding van de verbindingen met de formules I en III van 1 : 1, alsmede de isolering van het produkt volgens op zich bekende methode, of

e) de reactie van een verbinding met de algemene formule I, waarin n, X en Z als boven gedefiniëerd zijn en Y staat voor waterstof, met salpeterzuur in een mineraal zuur of in azijnzuur bij 30-70°C, alsmede de isolering van het produkt op op zich bekende wijze.

3. Alkali- of aardalkalimetaalion-selectief membraan, met het kenmerk, dat het als actief bestanddeel één of meer verbindingen met de algemene formule I als aangeduid in conclusie 1, waarin n, X, Y en Z als boven gedefiniëerd zijn, alsmede een drager bevat.

4. Membraan volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het 0,2-10 gew.dln. van een actief bestanddeel met de algemene formule I ingebouwd in een PVC-dragerfase en bij voorkeur 55-70 gew.dln. van een met water niet mengbare weekmaker met een diëlectrische constante van 2-30 bevat.

5. Membraan volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het 1-10 gew.% van een actief bestanddeel met de algemene formule I volgens conclusie 1, ingebouwd in siliconerubber of een andere polymeer met diëlectrische constante van 2-30, bevat.

6. Membraan volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het bestaat uit een poreuze film, die 1-20 gew.dln. actief bestanddeel met de algemene formule I,

8220236

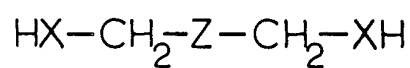
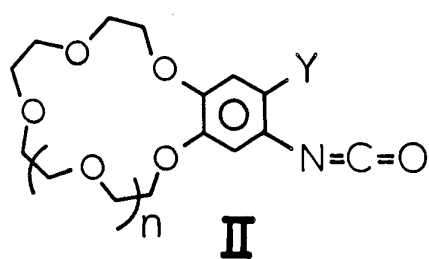
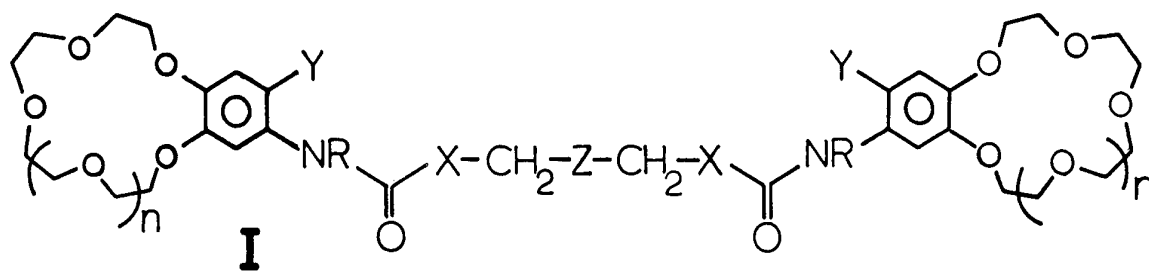
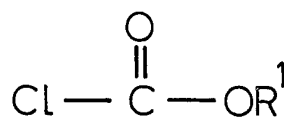
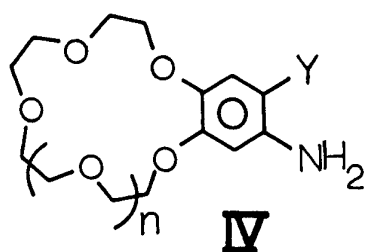
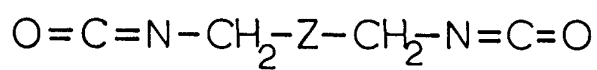
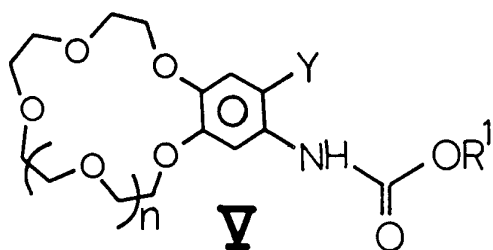
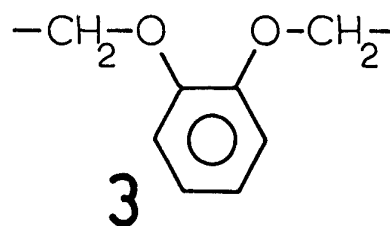
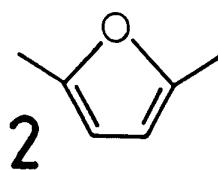
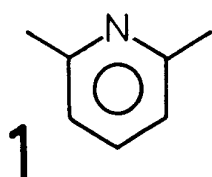
opgelost in een met water niet mengbaar oplosmiddel met dielectrische constante van 2-30, bij voorkeur ftaalzuurester, sebacinezuurester, of o-nitrofenyloctylether, bevat.

7. Alkali- en aardalkalimetaal-, bij voorkeur
5 kalium-, selectief membraan, met het kenmerk,
dat het een ion-selectief membraan, dat op een elektronen
en/of ionen geleidende stof of in deze stof, bij voorkeur op
metallisch zilver, zilver, zilverchloridedraad, platinavezel,
goudvezel, of grafietstaaf, is geplaatst, bevat.

10

15

8220236

FORMULEBLAD**III****VI****VII**

8220236

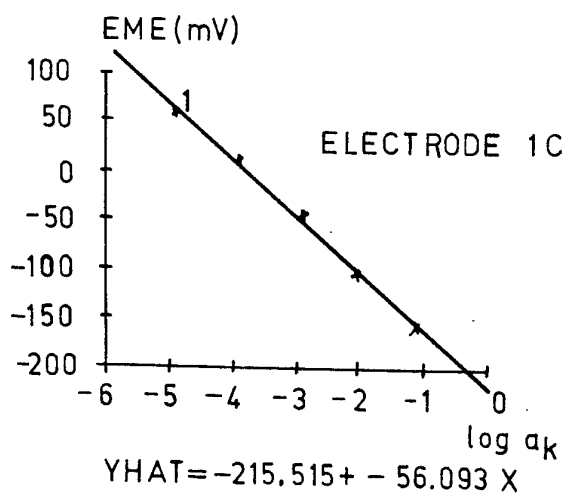
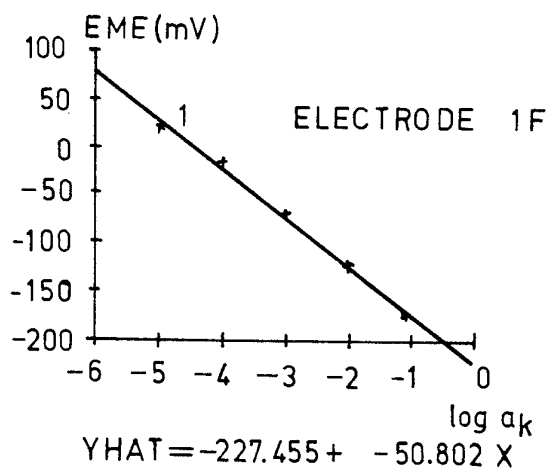
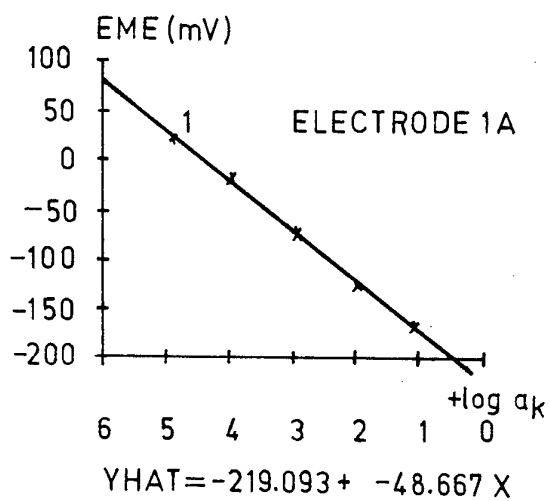


Fig.1

8220236

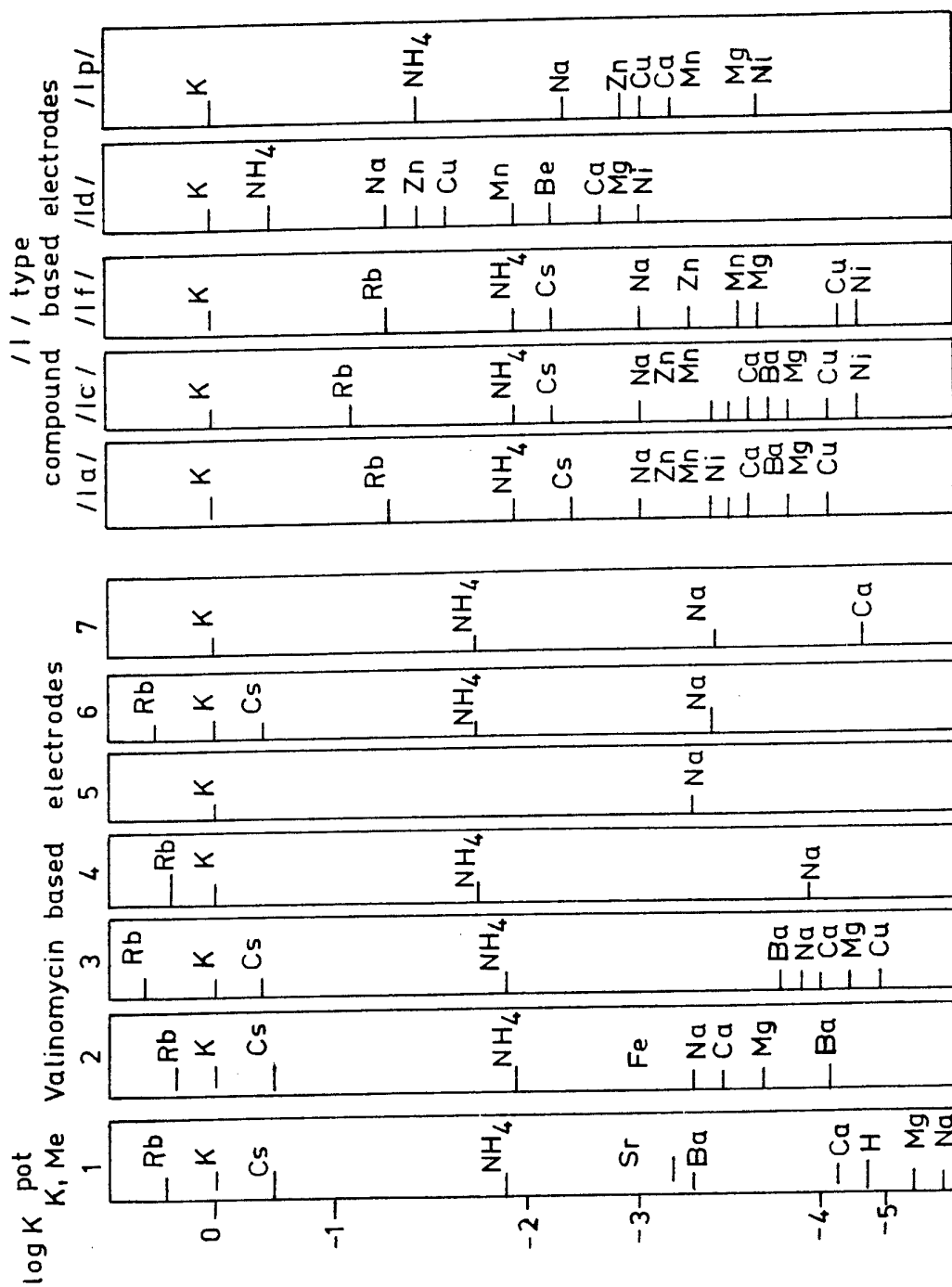


Fig.2