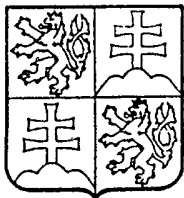


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 054

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁴
C 07 C 15/46
C 08 F 12/28

(21) PV 3939-88.Q
(22) Přihlášeno 07 06 88

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 27 02 91

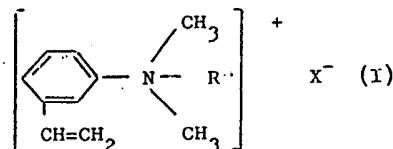
(75)
Autor vynálezu

HRABÁK FRANTIŠEK Ing. DrSc., PRAHA (CS),
TOPČIEV DMITRIJ ALEXANDROVIČ prof. DrSc.,
MOSKVA (SU)

(54)

Kvarterní soli 3-dimethylaminostyrenu a způsob
jejich přípravy

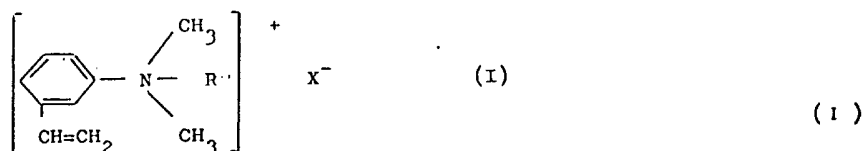
(57) Řešení se týká kvarterních solí 3-dimethylaminostyrenu a způsobu jejich přípravy. Podstatou řešení jsou kvarterní soli 3-dimethylstyrenu obecného vzorce I, v němž R je methylová, ethylová, allylová nebo benzylová skupina a X⁻ je chloridový, bromidový nebo methylsulfanový anion. Způsob výroby kvarterních solí 3-dimethylaminostyrenu obecného vzorce I spočívá v tom, že se na 3-dimethylaminostyren působí methylbromidem, methylchloridem, ethylbromidem, allylbromidem, allylchloridem, benzylchloridem, benzylbromidem nebo dimethylsulfátem.



Vynález se týká kvarterních solí 3-dimethylaminostryrenu a způsobu jejich přípravy.

Z těchto látek byl připraven pouze N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumjodid [D.A.R. Happer, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 1673 (1984)].

Předmětem vynálezu jsou kvarterní soli 3-dimethylstyrenu obecného vzorce I,



v němž R je methylová, ethylová, allylová nebo benzylová skupina a X^- je chloridový, bromidový nebo methyliřanový anion.

Kvarterní sloučeniny obecného vzorce I lze podle vynálezu připravit působením methylchloridu, methylbromidu, ethylbromidu, allylbromidu, allylchloridu, benzychloridu, benzybromidu a dimethylsulfátu na 3-dimethylaminostryren, a to buď samotný nebo rozpuštěný ve vhodných rozpouštědlech, jimiž mohou být například benzen, aceton, tetrahydrofuran, diethylether, acetonitril a toluen. Koncentrace 3-dimethylaminostryrenu v reakční směsi odpovídá obvykle 0,5 až 3 mol. dm^{-3} . Alkyl- a arylestery minerálních kyselin RX , kde R a X má výše uvedený význam, se používají v mírném molárním přebytku vzhledem k 3-dimethylaminostryrenu. Reakční teplota může být v případě rychle interagujících složek snížena pod laboratorní teplotu a v případě pomalu interagujících složek zvýšena na 40 až 60 °C. Vzhledem k možnosti polymerace 3-dimethylaminostryrenu je účelné do směsi přidat inhibitor radikálové polymerace, například hydrochinon, benzochinon, 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazyl nebo N -nitrosodifenylamin v množství asi 0,01 % vzhledem k hmotnosti 3-dimethylaminostryrenu. Z reakční směsi se vylučují krystaly kvarterní soli, které lze izolovat prostou filtrací. Způsob výroby kvarterních solí 3-dimethylaminostryrenu je objasněn dále v příkladech.

Příklad 1

Roztok 2,21 g 3-dimethylaminostryrenu ($n_D^{20} = 1,5872$), 1,71 g methylbromidu, 0,001 g 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazylu a 0,001 g hydrochinu ve 3 cm^3 acetonu se nechá stát 21 hodin při laboratorní teplotě. Vyloučí se krystaly, které se odfiltrují, rozpustí v 8 cm^3 N,N -dimethylformamidu a z roztoku se přidávkou 43 cm^3 1,4-dioxanu vysráží čistý N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumbromid. Odfiltruje se, na filtru se promyje 1,4-dioxanem a vysuší v evakuovaném exsikátoru nad bezvodým chloridem vápenatým; váží 2,72 g (74,9 % molárních vzhledem k 3-dimethylaminostryrenu) a taje v rozmezí 162 a 164 °C. Analýza soli $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NBr}$ o relativní molekulové hmotnosti 242,16 : vypočteno 54,56 % C, 6,66 % H, 5,78 % N; nalezeno 54,50 % C, 6,72 % H, 5,76 % N.

Příklad 2

Směs 2,21 g 3-dimethylaminostryrenu, 0,91 g methylchloridu, 0,001 g 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazylu, 0,001 g 1,4-benzochinonu a 3 cm^3 acetonu se nechá v zatavené skleněné ampuli reagovat 7 dnů při laboratorní teplotě. Potom se ampule ochladí v lázni z pevného kyslíčnicku uhlíčitého a ethanolu, ampule se otevře, vyloučené krystaly se odfiltrují a promyjí 3 cm^3 acetonu. Rozpustí se v 3 cm^3 N,N -dimethylformamidu a z roztoku se 25 cm^3 1,4-dioxanu vysráží čistý N,N,N -trimethyl- N -(3-vinylfenyl)amoniumchlorid. Po promytí a vysušení jako v příkladu 1 váží 0,24 g a taje v rozmezí 172 až 175 °C. Analýza soli $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NCl}$ o relativní molekulové hmotnosti 197,70 : vypočteno 66,82 % C, 8,16 % H, 7,09 % N; nalezeno 65,47 % C, 8,22 % H, 7,03 % N.

Příklad 3

Do 15 cm³ benzenu se naváží 2,21 g 3-dimethylaminostyrenu, 2,02 g dimethylsulfátu, 0,001 g benzochinonu, 0,001 g 4-methoxyfenolu a roztok se ponechá 24 hodin v uzavřené nádobě při laboratorní teplotě. U dna se vytvoří olejovitá vrstva. Roztok nad ní se slije, spodní vrstva se rozmíchá s 10 cm³ 1,4-dioxanu a horní vrstva se po vyčerpání znovu slije. Olejovitý zbytek se rozmíchá s 10 cm³ 1,4-dioxanu a uloží se na 2 hodiny v mrazicím boxu. Ztuhlý dioxan nad spodní skelnou vrstvou se částečně rozmrazí a směs se promíchá. Spodní vrstva N,N,N-trimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniummethylosíranu zkrystalizuje. Krystaly se odfiltrují a promyje dvakrát 5 cm³ dioxanu. Po vysušení nad bezvodým chloridem vápenatým váží 3,81 g a taje v rozmezí 60 až 64 °C. Analýza soli sumárního vzorce C₁₂H₁₉NO₄S o relativní molekulové hmotnosti 273,34 : vypočteno 52,73 % C, 7,01 % H, 5,12 % N; nalezeno 51,8 % C, 7,08 % H, 4,85 % N.

Příklad 4

Roztok 2,21 g 3-dimethylaminostyrenu, 1,94 g ethylbromidu a 0,0005 g hydrochinonu v 3 cm³ benzenu se nechá stát v uzavřené nádobě 23 dny při laboratorní teplotě. Vyloučené krystaly N,N-dimethyl-N-ethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumbromidu se odfiltrují, rozpustí ve 3 cm³ dimethylformamidu a z roztoku se vyarážejí 20 cm³ 1,4-dioxanu. Po vysušení nad bezvodým chloridem vápenatým váží 0,44 g a taje v rozmezí 168 až 170 °C. Analýza soli C₁₂H₁₈NBr o relativní molekulové hmotnosti 256,18 : vypočteno 56,26 % C, 7,08 % H, 5,47 % N; nalezeno 56,30 % C, 7,07 % H, 5,44 % N.

Příklad 5

Roztok 2,21 g 3-dimethylaminostyrenu, 2,18 g allylbromidu a 0,0005 g benzochinonu v 5 cm³ acetonu stojí 96 hodin při laboratorní teplotě. Vyloučené krystaly N-allyl-N,N-dimethyl-N-(3-vinylfenyl)amoniumbromidu se odfiltrují, promyje acetonem a vysuší se ve vakuu nad bezvodým chloridem vápenatým; 3,14 g (78 % molárních), bod tání 132 až 134 °C. Analýza C₁₃H₁₈NBr o molekulové hmotnosti 268,19 : vypočteno 58,22 % C, 6,77 % H, 5,22 % N; nalezeno 58,0 % C, 6,94 % H, 5,05 % N.

Příklad 6

Směs 2,21 g 3-dimethylaminostyrenu, 1,38 g allylchloridu, 8 cm³ vody a 0,0005 g hydrochinonu se přechovává za občasného protřepání v zatavené skleněné ampuli zbavené kyslíku po dobu 34 dnů při laboratorní teplotě. Potom se obsah ampule protřepe s 6 cm³ benzenu, vodní vrstva se oddělí a protřepe ještě dvakrát s 6 cm³ benzenu. Vodní vrstva se potom čistí přidávkou 0,1 g karborafinu, zfiltruje a za sníženého tlaku se z ní oddestiluje voda. Viskózní zbytek se suší v evakuovaném exslikátoru nad bezvodým chloridem vápenatým. Za 9 dní se přemění v krystaly (1,1 g) tající v rozmezí 90 až 93 °C. Analýza C₁₃H₁₈NCl o molekulové hmotnosti 223,73 : vypočteno 69,79 % C, 8,11 % H, 6,26 % N; nalezeno 68,60 % C, 7,99 % H, 5,82 % N.

Příklad 7

Roztok 2,21 g 3-dimethylaminostyrenu, 3,08 g benzylobromidu a 0,001 g hydrochinonu v 5 cm³ tetrahydrofuranu se nechá stát 10 dnů při laboratorní teplotě. Vysušené krystaly se odfiltrují, promyje acetonem a vysuší se ve vakuu nad bezvodým chloridem vápenatým; 3,95 g, bod tání 98 až 100 °C. Analýza C₁₇H₂₀NBr o molekulové hmotnosti 318,25 : vypočteno 64,15 % C, 6,33 % H, 4,40 % N; nalezeno 63,33 % C, 6,58 % H, 3,82 % N.

Příklad 8

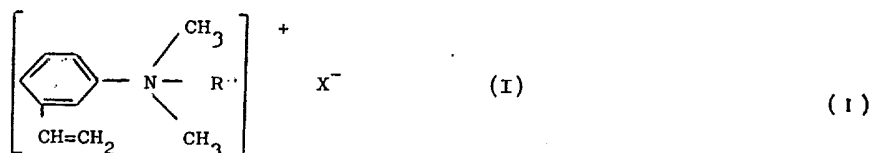
Směs 2,21 g 3-dimethylaminostyrenu, 2,28 g benzylochlordu, 2 cm³ benzenu a 0,0005 g hydrochinonu se ponechá 30 dnů v zatavené ampuli naplněné dusíkem při laboratorní teplotě.

Potom se vzniklá sraženina odfiltruje, promyje acetonem a vysuší ve vakuu nad bezvodým chlo-
ridem vápenatým; 0,70 g, neroztaje úplně do 260 °C. Rozpouští se v N,N-dimethylformamidu. A-
nalýza $C_{17}H_{20}NCl$ o molekulové hmotnosti 273,80 : vypočteno 74,57 % C, 7,36 % H, 5,12 % N;
nalezeno 73,80 % C, 7,30 % H, 5,21 % N.

Popsané kvarterní soli 3-dimethylaminostyrenu se dobře rozpouští ve vodě, nízkomoleku-
lárních alkoholech, dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu, kyselině mravenčí a méně v kyselině oc-
tové. Nerozpouští se v alifatických a aromatických uhlovodících a jejich halogenových derivá-
tech, v etherech a ketonech. Lze jich využít k výrobě homopolymerů a směsných polymerů s
hydrofilními, antibakteriálními a antitumorovými vlastnostmi.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kvarterní soli 3-dimethylaminostyrenu obecného vzorce I,



v němž R je methylová, ethylová, allylová nebo benzylová skupina a X^- je chloridový, bro-
midový nebo methylsulfátový anion.

2. Způsob výroby kvarterních solí 3-dimethylaminostyrenu obecného vzorce I, vyznačený tím,
že se na 3-dimethylaminostyren působí methylbromidem, methylchloridem, ethylbromidem, allyl-
bromidem, allylchloridem, benzylochlorem, benzylobromidem nebo dimethylsulfátem.