

FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 699

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 211/26
C 07 D 401/12

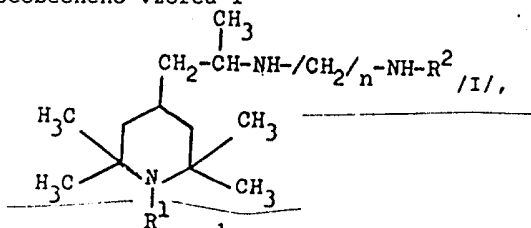
(21) PV 15-89.K
(22) Prihlásené 02 01 89

(40) Zverejnené 12 09 89
(45) Vydané 29 01 91

(75) Autor vynálezu DANKO Peter RNDr.,
VAŠŠ František RNDr. CSc., BRATISLAVA
TOMÁŠ Ján ing., VRANOV NAD TOPLOU
BALOGH Alojz,
GÖGHOVÁ Marcela RNDr. CSc., BRATISLAVA

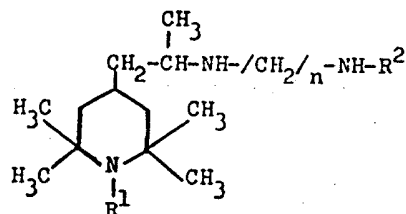
(54) Alkándiamíny obsahujúce polyalkylpiperidy-
lové skupiny a spôsob ich prípravy

(57) Riešenie sa týka nových alkándiamínov
všeobecného vzorca I



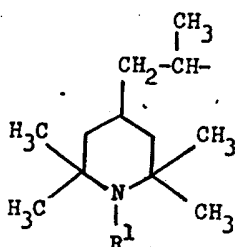
kde, $n = 2$ až 10 , R^1 znamená H alebo CH_3
a R^2 znamená H, 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-
-piperidyl/-2-propyl alebo 1-/1,2,2,6,6-
-pentametyl-4-piperidyl/-2-propyl a spo-
sobu ich prípravy redukčnou amináciou
1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-pro-
panónu alebo 1-/1,2,2,6,6-pentametyl-4-
-piperidyl/-2-propanónu s príslušným al-
kándiamínom pri teplote 20 až 110 °C,
tlaku 0,5 až 15 MPa v prítomnosti organíc-
kého rozpúšťadla zo skupiny zahrňujúcej
 C_2 až C_{10} alifatické uhľovodíky a nižšie
alkoholy, vody alebo zmesi vody s nižšími
alkoholmi za katalýzy platinových alebo
paládiových katalyzátorov ako sú PtO_2 ,
platina na aktívnom uhlí, paládium na ak-
tívnom uhlí, paládium na Al_2O_3 . Alkándia-
míny všeobecného vzorca I sú medziproduk-
tami na výrobu svetelných stabilizátorov
polymérov a na výrobu biologicky účinných
látok, vrátane liečiv.

Vynález sa týka nových alkándiamínov obsahujúcich polyalkylpiperidylové skupiny všeobecného vzorca I



/ I /

kde $n = 2$ až 10 , R_1 znamená H alebo CH_3 a R^2 znamená H alebo skupinu všeobecného vzorca II



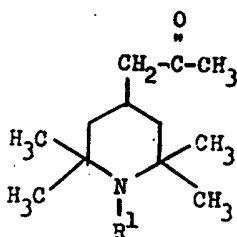
/ II /

kde R^1 má už uvedený význam

a spôsobu ich prípravy. Alkándiamíny obsahujúce polyalkylpiperidylové skupiny sú medzi-produktami na prípravu vysokodúčinných svetelných stabilizátorov polymérov a na prípravu biologicky účinných látok, vrátane liečiv.

Z literatúry a z priemyselnej praxe sú známe N,N' -bis/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/alkándiamíny, najmä 1,6-bis/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylamino/hexán ako hlavné medzi-produkty na priemyselnú výrobu celého radu oligomérnych derivátov, ktoré predstavujú najnovšiu skupinu svetelných stabilizátorov polymérov. Ich syntéza redukčnou amináciou polyalkyl-4-piperidónov s alkándiamínmi je v literatúre (US 4 104 248, US 4 326 063, DE 3 007 996, US 4 607 104) podrobne opísaná.

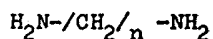
Teraz sa zistili nové alkándiamíny obsahujúce polymetyl-4-piperidylové skupiny všeobecného vzorca I, kde n , R^1 a R^2 majú už uvedený význam a spôsob ich prípravy redukčnou amináciou zlúčenín všeobecného vzorca III



/ III /

kde R^1 má už uvedený význam

s alkándiamínmi všeobecného vzorca IV



/ IV /

kde n má už uvedený význam,

pri teplote 20 až $110^\circ C$, tlaku $0,5$ až 15 MPa v prítomnosti organického rozpúšťadla zo skupiny zahrňujúcej C_5 až C_{10} alifatické uhľovodíky a nižšie alkoholy, vody alebo zmesi vody s nižšími alkoholmi za katalýzy platínových, resp. paládiových katalyzátorov ako sú PtO_2 , platina na aktívnom uhlí, paládium na aktívnom uhlí, paládium na Al_2O_3 , resp. ďalšie.

Alkándiamíny obsahujúce polyalkylpiperidínový skelet všeobecného vzorca I podľa vynálezu je možné použiť ako medziprodukty na výrobu svetelných stabilizátorov oligomérneho typu vhodných pre polymérne termoplastické substráty ako sú polyolefíny, polyétery, polyuretány, polystyrény a prípadne ďalšie a na výrobu biologicky aktívnych látok.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do autoklávu o objeme 100 ml sa vnieslo 19,7 g / 0,1 molu / 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propanónu, 5,8 g / 0,05 molu / 1,6-hexándiamínu, 40 ml metanolu a 0,25 g platínového katalyzátora na aktívnom uhlí s obsahom platiny 5 % vo forme vodnej suspenzie. Po uzatvorení sa autokláv prepláchal vodíkom a po vyhriatí na teplotu 110° C sa reakčná zmes miešala pri tlaku 0,5 MPa 4 hodiny. Po skončení reakcie sa reakčná zmes ochladila na laboratórnu teplotu, katalyzátor sa odfiltroval a po oddestilovaní metanolu sa surový produkt destiloval za zníženého tlaku s odberom frakcie 180 - 182° C pri 40 Pa.

Získaný 1,6-bis / 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propylamino /-hexán predstavoval svetložltú kvapalinu.

Elementárna analýza pre $C_{30}H_{62}N_4$ / 478,855 / :

Vypočítané :	75,25 % C	13,05 % H	11,70 % N
Stanovené :	75,12 % C	12,97 % H	11,78 % N

IČ spektrum, roztok v CCl_4 :

3 335 /s/ ν_{N-H} ; 2 960 /s/, 2 920 /s/, 2 860 /s/ $\nu_{as/C-H}$, $\nu_{s/C-H}$; 1 460 - δ_{C-H} ;
1 370 + 1 360 /s/ - $\delta_{gem.CH_3}$ /d/, 1 240 /s/ ν_{C-N} /cm⁻¹

¹H-NMR spektrum, roztok v $CDCl_3$:

δ : 0,97 - singlet, CH_3 -CH /6 H/, 1,12 - 1,15 - dublet, gem. CH_3 /24 H/,
1,05 - 2,2 - multiplet, -CH-, -CH₂-kruh, -NH-, -/CH₂/₄ - ; -CH₂-, /26H/; 2,3 - 3,0 -
multiplet, -CH₂-N, -CH-N- /6H/; /ppm/

Príklad 2

Do 250 ml autoklávu sa vnieslo 31,4 g / 0,15 molu / 1-/1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl/-2-propanónu, 8,7 g / 0,075 molu / 1,6-hexándiamínu, 90 ml vody a 0,5 g paládnateho katalyzátora na aktívnom uhlí s obsahom paládia 5 %. Po uzatvorení sa autokláv prepláchal vodíkom a pri teplote 20° C sa reakčná zmes miešala pri tlaku 15 MPa 4 hodiny. Po skončení reakcie sa odfiltroval katalyzátor a po oddestilovaní vody sa surový produkt destiloval za zníženého tlaku s odberom frakcie 184 - 186° C pri 40 Pa, ktorá predstavovala 1,6-bis 1-/1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl/-2-propylamino / hexán ako svetložltú kvapalinu.

Elementárna analýza pre $C_{32}H_{66}N_4$ / 506,910 / :

Vypočítané :	75,82 % C	13,12 % H	11,05 % N
Stanovené :	75,71 % C	13,07 % H	11,12 % N

IČ spektrum v CCl_4 :

3 335 /s/ ν_{N-H} ; 2 960 /s/, 2 920 /s/, 2 860 /s/ $\nu_{as/C-H}$, $\nu_{s/CH}$; 1 460 -
- δ_{C-H} ; 1 370 + 1 360 /s/ - $\delta_{gem.CH_3}$ /d/, 1 240 /s/ ν_{C-N} /cm⁻¹

^1H - NMR spektrum v CDCl_3 :

δ : 0,97 - singlet, $\text{CH}_3\text{-CH}$ /6H/; 1,12 - 1,15 dublet, gem. CH_3 /24 H/; 1,05 - 2,2 multiplet, $-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$ kruh, $-\text{NH}-$, $-\text{CH}_2/4-$, $-\text{CH}_2-$ /24 H/; 2,22 - singlet $\text{CH}_3\text{-N}$ /6H/; 2,3 - 3,0 - multiplet $-\text{CH}_2\text{-N}$; CH-N /6H/ /ppm/

Príklad 3

Do autoklávu o objeme 100 ml sa vsadilo 19,7 g /0,1 molu/ 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propanónu, 11,6 g /0,1 molu/ 1,6-hexándiamínu, 0,1 g platiny na aktívnom uhlí s obsahom 5 % v 20 ml vody a 20 ml etanolu. Po uzatvorení sa autokláv prepláchal vodíkom, vyhrial na teplotu 80°C a pri tlaku 5 MPa sa miešal 2,5 hodín. Po skončení reakcie sa reakčná zmes ochladila, katalyzátor sa odfiltroval a po oddestilovaní etanolu a vody sa surový produkt destiloval za zníženého tlaku s odberom frakcie $122 - 124^\circ\text{C}$ pri 36 Pa, ktorá predstavovala N-/ 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propyl/-1,6-hexándiamín vo forme svetložltej kvapaliny.

Elementárna analýza pre $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}_3$ /297,532/ :

Vypočítané :	72,66 % C	13,21 % H	14,12 % N
Stanovené :	72,51 % C	13,14 % H	14,18 % N

IČ spektrum, roztok v CCl_4 :

3 380 /s/ - $\gamma_{\text{as/N-H}}$; 3 310 /s/ - $\gamma_{\text{s/NH}}$; 3 190 /s/ - $\gamma_{\text{N-H}}$; 2 950 /s/, 2 930 /s/, 2 850 /s/ - $\gamma_{\text{as/C-H}}$, $\gamma_{\text{s/C-H}}$; 1620 /str/ - $\delta_{\text{N-H}}$; 1 450 /s/ - δ_{CH_2} ; 1 380 1 1 370 /s/ - $\delta_{\text{gem.CH}_3}$ /dublet/; 1 230 - $\delta_{\text{C-N}}$ cm^{-1}

^1H -NMR spektrum, roztok v CDCl_3 :

δ : 0,97 - singlet, $\text{CH}_3\text{-CH}$ /3H/; 1,09 - 1,12 dublet, gem. CH_3 /12 H/; 1,05 - 2,2 multiplet, $-\text{CH}-$, kruh, $-\text{CH}_2-$ kruh, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2/4-$, $-\text{CH}_2-$, NH /19 H/; 2,3 - 3,0 multiplet $-\text{CH}_2\text{-N}$, CH-N /5 H/ /ppm/

Príklad 4

Do autoklávu o objeme 100 ml sa vnieslo 19,7 g /0,1 molu/ 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propanónu, 3,0 g /0,05 molu/ 1,2-etándiamínu, 40 ml metanolu a 0,1 g platiny na aktívnom uhlí s obsahom 5 % Pt vo forme vodnej suspenzie. Ďalší postup ako v príklade 3. Produkt 1,2-bis - / 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propylamino /-etán s teplotou varu $153 - 5^\circ\text{C}$ /40 Pa, predstavoval svetložltú kvapalinu.

Elementárna analýza pre $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{N}_4$ /422, 747/

Vypočítané :	73,87 % C	12,88 % H	13,25 % N
Stanovené :	73,81 % C	12,82 % H	13,20 % N

IČ spektrum, roztok v CCl_4 :

3 340 /s/ - $\gamma_{\text{N-H}}$; 2 955, 2 920, 2 860 s - $\gamma_{\text{as/C-H}}$; $\gamma_{\text{s/C-H}}$; 1 460 - $\delta_{\text{C-H}}$; 1 370 + 1 360 - $\delta_{\text{gem.CH}_3}$ /d/; 1 240 - $\gamma_{\text{C-N}}$ cm^{-1}

Príklad 5

Do autoklávu o objeme 100 ml sa vnieslo 20,9 g /0,1 molu/ 1-/1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl/-2-propanónu, 6,0 g /0,1 molu/ 1,2-etándiamínu, 40 ml n-butanolu a 0,05 g PtO_2 . Ďalej sa postupovalo ako v príklade 1.

Produkt, 1-/ 1-2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl/2-propylamino / etán, s teplotou varu 138 - 142° C/65 Pa, predstavoval žltú kvapalinu.

Elementárna analýza pre $C_{15}H_{33}N_3$ /255, 450/

Vypočítané :	70,53 % C	13,02 % H	16,45 % N
Stanovené :	70,41 % C	12,89 % H	16,40 % N

IČ spektrum, roztok v CCl_4 :

3 380 - $\gamma_{/NH_2/}$ 3 320 - $\gamma_{/NH/}$; 2 950, 2 925, 2 855 - $\gamma_{as/C-H/}$; $\gamma_{s/C-H/}$;
1 620 - $\delta_{/N-H/}$; 1 380 + 1 370 - $\delta_{/gem. CH_3/}$ /d/; 1 235 - $\delta_{/C-N/}$ cm^{-1}

Príklad 6

Do autoklávu o objeme 100 ml sa vnieslo 19,7 /0,1 molu/ 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propanónu, 4,4 g /0,05 molu/ 1,4-butándiamínu, 20 ml 2-propanolu, 20 ml vody a 0,5 g paládia na $BaSO_4$ s obsahom 5 % Pd. Po uzatvorení sa autokláv prepláchal vodíkom a po vyhriatí na 100° C sa reakčná zmes miešala pri tlaku 10 MPa 3,5 hodiny. Po skončení reakcie sa reakčná zmes ochladila na laboratórnu teplotu, katalyzátor sa odfiltraval a po oddestilovaní rozpúšťadiel sa produkt destiloval za zníženého tlaku s odberom frakcie 165 - 8° C /15 Pa. Získaný 1,4-bis /1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propylamino /bután predstavoval svetložltú kvapalinu.

Elementárna analýza pre $C_{28}H_{58}N_4$ /450,800/ :

Vypočítané :	74,60 % C	12,97 % H	12,43 % N
Stanovené :	74,47 % C	12,92 % H	12,48 % N

IČ spektrum v CCl_4 :

3 340 - $\gamma_{/NH/}$; 2 965, 2 920, 2 855 - $\gamma_{as /C-H/}$, $\gamma_{s /C-H/}$;
1 460 - $\delta_{/C-H/}$; 1 370 + 1 360 - $\delta_{/gem.CH_3/}$ /d/; 1 240 - $\gamma_{/C-N/}$ cm^{-1} ;

Príklad 7

Do 100 ml autoklávu sa vnieslo 19,7 g /0,1 molu/ 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propanónu, 7,2 g /0,05 molu/ 1,8-oktándiamínu, 40 ml cyklohexánu a 0,4 g platiny na aktívnom uhlí s obsahom 10 Pt. Ďalej sa pokračovalo ako v príklade 3. Produkt, 1,8-bis / 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propylamino / oktán, s teplotou varu 188 - 191° C /5 Pa, predstavoval svetložltú kvapalinu.

Elementárna analýza pre $C_{32}H_{66}N_4$ /506, 905/

Vypočítané :	75,82 % C	13,12 % H	11,05 % N
Stanovené :	75,67 % C	13,03 % H	11,12 % N

IČ spektrum v CCl_4 :

3 340 - $\gamma_{/N-H/}$; 2 960, 2 920, 2 860 - $\gamma_{as/C-H/}$, $\gamma_{s/C-H/}$;
1 460 - $\delta_{/C-H/}$; 1 370 + 1 360 - $\delta_{/gem.CH_3/}$; 1 240 - $\gamma_{/C-N/}$ cm^{-1} ;

Príklad 8

Do 100 ml autoklávu sa vnieslo 19,7 g /0,1 molu/ 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propanónu, 17,2 g /0,1 molu/ 1,10-dekándiamínu, 35 ml n-heptánu a 0,2 g platiny na aktívnom uhlí s obsahom 3 % Pt. Po uzatvorení sa autokláv prepláchal vodíkom a pri teplote 90° C sa reakčná zmes miešala pri tlaku 2 MPa 2,5 hodiny. Po skončení reakcie sa odfiltraval katalyzátor a po oddestilovaní rozpúšťadla a reakčnej vody sa

surový produkt destiloval za zníženého tlaku s odberom frakcie 162 - 6°C/25 Pa, ktorá predstavovala N-/ 1-/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl/-2-propyl /-1,10-dekándiamín vo forme hnedožltej kvapaliny.

Elementárna analýza pre $C_{22}H_{47}N_3$ /353, 640/

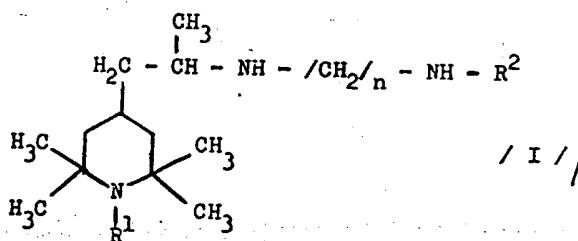
Vypočítané :	74,72 % C	13,40 % H	11,88 % N
Stanovené :	74,63 % C	13,32 % H	11,92 % N

IČ spektrum v CCl_4 :

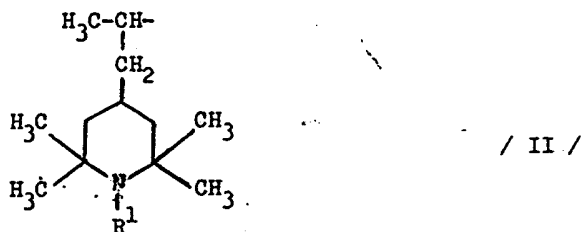
3 335 - ν_{N-H} ; 2 955, 2 920, 2 850 - ν_s , as /C-H/; 1 460 - δ /C-H/;
1 370 + 1 360 - δ /gem CH_3 /; 1 235 - ν /C-N/ cm^{-1} .

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Alkándiamíny obsahujúce polyalkylpiperidylové skupiny všeobecného vzorca I

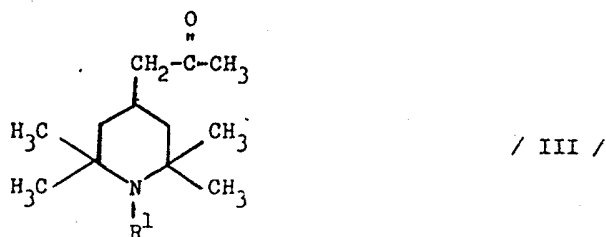


kde $n = 2$ až 10, R^1 znamená H alebo CH_3 a R^2 znamená H alebo skupinu všeobecného vzorca II



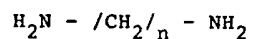
kde R^1 má už uvedený význam

2. Spôsob prípravy alkándiamínov všeobecného vzorca I podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že zlúčeniny všeobecného vzorca III



kde R^1 má už uvedený význam

sa podrobila redukčnej aminácii s alkándiamínmi všeobecného vzorca IV



/IV/

kde n má už uvedený význam,

pri teplote 20° C až 110° C, tlaku 0,5 až 15 MPa v prítomnosti organického rozpúšťadla zo skupiny zahrňujúcej C₅ až C₁₀ alifatické uhľovodíky a nižšie alkoholy, vody alebo zmesi vody s nižšími alkoholmi za katalýzy platinových, alebo paládiových katalyzátorov ako sú PtO₂, platina na aktívnom uhlí, paládium na aktívnom uhlí, paládium na Al₂O₃.