



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210 434

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 02 11 79

(21) PV 7462-79

(51) Int. Cl.³ C 07 D 241/38

C 08 K 5/34

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 01 1 82

(75)

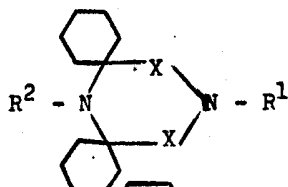
Autor vynálezu TOMA ŠTEFAN doc.RNDr.CSc., BRATISLAVA, ELEČKO PAVOL RNDr.CSc., JUR PRI BRATISLAVE
DURMIS JÚLIUS ing.CSc., KARVAŠ MILAN ing.CSc., MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA

(54) 7-Metyl-14,16-dioxo-7,15-diazadispiro 5,1,5,3 hexadekány

7-metyl-14,16-dioxo-7,15-diazadispiro
5,1,5,3 hexadekány. Uvedené nové látky sú
určené pre organickú chémiu a môžu sa pou-
žiť ako stabilizátory polymérnych materi-
álov. Sú to zlúčeniny, ktoré najlepšie
charakterizujú nasledovné deriváty: Uvede-
né zlúčeniny môžu byť využité najmä pre
svetelnú stabilizáciu polypropylénu a
polystyrénu.

Vynález sa zaoberá novými derivátmi piperazínu, ktoré je možné použiť na stabilizáciu polymérnych materiálov ako je napríklad polypropylén a polyetylén voči škodlivému účinku slnečného svetla alebo iného zdroja ultrafialového žiarenia. Stericky bránené piperazíny sú popri stericky bránených piperidínoch najúčinnnejšie svetelné stabilizátory organických materiálov. Vyznačujú sa vysokým stupňom ochrany organických materiálov voči svetelnej degradácii /U. S. patent 3 992 351, U. S. patent 3 969 316.

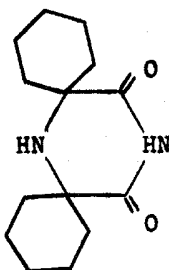
Tento vynález sa zaoberá zlúčeninami obecného vzorca I



kde R^1 ak R^2 je H, je skupina $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOR}^3$, alebo ak R^2 je CH_3 je R^1 skupina $-\text{CH}_2\text{COOR}^3$, pričom R^3 je alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, R^2 je H alebo CH_3 a X je $>\text{CH}_2$ alebo $>\text{C}=\text{O}$.

Zlúčeniny, ktoré sú predmetom tohto vynálezu je možné použiť ako stabilizátory polymérnych materiálov voči ultrafialovému žiareniu.

Zlúčeniny obecného vzorca I ak R^2 je H, je možné pripraviť reakciou substituovaného piperazindiónu vzorca II



/II/

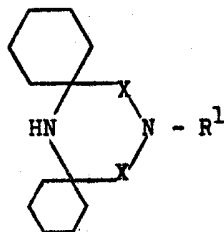
so zlúčeninami obecného vzorca III



/III/

kde R^1 je skupina $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOR}^3$, alebo skupina $-\text{CH}_2\text{COOR}^3$, pričom R^3 je alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka a X je Cl, Br.

Ak R^2 je CH_3 zlúčeniny obecného vzorca I je možné pripraviť zo zlúčenín obecného vzorca Ia



/Ia/

kde R^1 má vyššie uvedený význam, alkyláciou formaldehydom za prítomnosti kyseliny mravčej / autorské osvedčenie č. 205 432/.

Alkylačná reakcia sa prevedie tak, že sa najprv pripraví alkalická soľ zlúčeniny obecného vzorca II a reakciou výslednej soli s príslušným organickým halogenidom vzorca III v organickom rozpúšťadle ako je napr. dimetylformamid, 2-propanol alebo acetón pri

210 434

teplote okolo 50-100°C. Výsledná zlúčenina sa ďalej alkyluje formaldehydom v prostredí kyseliny mravčej na výslednú zlúčeninu.

Zlúčenina obecného vzorca II sa môže pripraviť známym postupom podľa postupu popísaného R. Sudo a S. Schübara, Bul. Chem. Soc. Japan 36, 34 /1963/ a hydrolyzou vzniklého bis/2-kyanocyklohexyl/amínu, postupom popísaným E. R. J. Duynstec a spol. Remeil de Chemie des Pays-Bus 87, 945 /1968/.

Alkylácia dusíka označeného ženevským názvoslovím číslo 7 s formaldehydom za prítomnosti kyseliny mravčej sa prevedie postupom popísaným v popise vynálezu k autorskému osvedčeniu č. 205 432.

Príklad 1

4-/14,16-dioxo-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]-hexadecylmetyl/benzoan butylový.

K roztoku 3,85 g /0,015 mol/ 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]-hexadekan-14,16-diónu v 63 ml bezvodého metanolu sa pridá 0,86 g /0,015 mol/ hydroxidu draselného a refluxuje 30 minút. Po odparení metanolu sa k zvyšku pridá 63 ml bezvodého dimetylformamidu a za miešania pri 50 °C sa pridá roztok 4-brómmetylbenzoanu butylového v 20 ml bezvodého dimetylformamidu. Pri tej istej teplote sa reakčná zmes mieša 12 hodín. Po vákuovom oddestilovaní dimetylformamidu sa k zvyšku pridá voda a extrahuje benzénom. Po vysušení benzénového roztoku /Na₂SO₄/ a oddestilovaní sa získa 3,3 g /48,6 %/ produktu s t. t. 75 - 78 °C /petroléter/.

Pre C₂₆H₃₆N₂O₄

vypočítané: 70,88 % C; 8,23 % H; 6,35 % N

M = /441,14/

zistené: 70,28 % C; 8,50 % H; 6,80 % N

Príklad 2

/14,16-dioxo-7,15-diazadispiro[5,1,3,5]-15hexadecyl/octan metylový

K roztoku 5 g /0,02 mol/ 7,15-diazadispiro[5,1,3,5]-hexadekan-14,16-diónu v 82 ml bezvodého metanolu sa pridá 1,12 g /0,02 mol/ hydroxidu draselného a refluxuje 30 minút. Po odparení metanolu sa k zvyšku pridá 82 ml bezvodého dimetylformamidu a za miešania pri 50 °C pridá roztok 2,16 g /0,02 mol/ brómoctanu metylového v 20 ml bezvodého dimetylformamidu. Pri tej istej teplote sa reakčná zmes mieša 12 hodín. Po vákuovom odparení dimetylformamidu sa k zvyšku pridá voda a extrahuje benzénom. Po vysušení benzénového roztoku /Na₂SO₄/ a oddestilovaní sa získa 5 g /77,6 %/ produktu s t. t. 142-144 °C /metanol/.

Pre C₁₇H₂₇N₂O₄

vypočítané: 63,39 % C; 8,12 % H; 8,86 % N

M = 322,41

zistené: 63,80 % C; 8,32 % H; 8,66 % N

Príklad 3

/14,16-dioxo-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]-15-hexadecyl/octan oktylový

K roztoku 5 g /0,02 mólu/ 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadekan-14,16-diónu v 60 ml bezvodého dimetylformamidu sa za miešania pri teplote 40 °C pridá po čiastkách 1,2 g /0,047 mólu/ hydridu sodného. Po skončení energického vývoja vodíka sa reakčná zmes mieša jednu hodinu pri 40 °C a potom sa k nej pri 65 °C pridá roztok 4,14 g /0,02 mólu/ chlór-octanu oktylového v 15 ml bezvodého dimetylformamidu. Po 12 hod. miešania pri teplote miestnosti sa dimetylformamid vákuovo oddestiluje a zo zvyšku sa benzénom vyextrahuje produkt. Po kryštalizácii z metanolu sa získalo 5,5 g /68 %/ produktu s t. t. 73-75 °C.

Pre $C_{24}H_{40}N_2O_4$

M = 420,59

vypočítané: 68,53 % C; 9,58 % H; 6,66 % N

zistené: 68,44 % C; 9,33 % H; 6,46 % N

Príklad 4

/7-metyl-14,16-dioxo-7,15-diazadispiro[5,1,5,3] 15-hexadecyl/octan oktylový

Zmes 1,26 g /0,003 mólu/ /14, 16-dioxo-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]-15-hexadecyl-octanu oktylového 1 ml formaldehydu /37 %/ a 0,2 ml kyseliny mravčej /98 %/ sa refluxuje 10 hodín. Po ochladení sa pridá 10 ml hydroxidu draselného /10 %/ a produkt sa extrahuje do éteru. Po vysušení K_2CO_3 a oddestilovaní éteru zostalo 1,4 g látky z ktorej sa frakčnou kryštalizáciou z metanolu získalo 0,6 g /50 %/ východiskovej látky. Z matečných lúhov po kryštalizácii sa získalo 0,7 g produktu /olej, 52 %/.

Pre $C_{25}H_{42}N_2O_4$

M = 434,62

vypočítané: 9,74 % H; 67,24 % C; 6,46 % N

zistené: 9,44 % H; 68,85 % C; 6,48 % N

Príklad 5

/7-metyl-14,16-dioxo-7,15-diazadispiro[5,1,5,3] -15-hexadecyl/octan metylový

Zmes 0,6 g /0,0018 mólu/ /14,16-dioxo-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]-15-hexadecyl/octanu metylového, 0,1 ml formaldehydu /37 %/ a 0,13 ml kyseliny mravčej /98 %/ sa refluxuje 10 hodín. Po ochladení sa pridá 10 ml hydroxidu draselného /10 %/ a produkt sa vyextrahuje do éteru. Po vysušení K_2CO_3 a oddestilovaní éteru sa zvyšok podrobí frakčnej kryštalizácii z metanolu. Izoluje sa 0,4 g /60 %/ východiskovej látky a 0,13 g /20 %/ produktu s t. t. 54 - 57 °C.

Pre $C_{18}H_{29}N_2O_4$

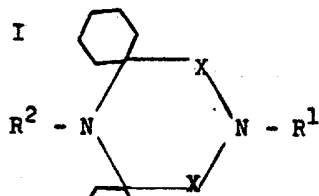
M = 339,34

vypočítané: 63,69 % C; 8,61 % H; 8,25 % N

zistené: 64,02 % C; 8,31 % H; 8,47 % N

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Zlúčeniny obecného vzorca I



/I/

kde R^1 ak R^2 je H, je skupina $-CH_2-$  $-COOR^3$, pričom R^3 je alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, alebo ak R^2 je CH_3 , je R^1 skupina $-CH_2COOR^3$, pričom R^3 je alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, R^2 je H alebo CH_3 a X je $>CH_2$ alebo $>C=O$.