



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205 432

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlásené 13 07 78
(21) PV 4694-78

(51) Int. Cl. 3 C 07 D 241/04

(40) Zverejnené 29 08 80
(45) Vydané 01 08 83

(75)

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

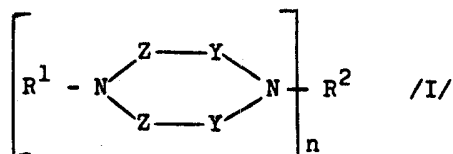
(54) Nové substituované deriváty piperazínu a spôsob ich prípravy

1

Vynález sa týka nových zlúčenín substituovaného piperazínu a spôsobu ich prípravy. Nové zlúčeniny možno použiť v rôznych aplikáciách, najmä ako prísady do polymérnych materiálov zvlášť polyolefínov, ktoré chránia pred degradáciou spôsobenou najmä žiarením a kyslíkom.

Polymérne materiály najmä polypropylén, polyetylén, PVC a polystyrény podliehajú degradácii vplyvom mnohých faktorov pôsobiacich počas ich užívania. Vážnu degradáciu spôsobuje najmä teplo a ultrafialové žiarenie. Na ochranu voči vplyvom vyššie spomenutým sa pridávajú do polymérov prísady. Voči ultrafialovému žiareniu sa používajú známe stabilizátory 2-hydroxybenzofenónového a 2-/2-hydroxyfenyl/benzotriazolového typu. V posledných rokoch sa v literatúre chránia deriváty 2,2,6,6,-tetrametylperidínu a 1,2,6,6-pentametylperidínu. Tieto sa vyznačujú vysokou svetlostabilizačnou účinnosťou a dobrou tepelnou stabilitou. Popritom nesfarbujú polyméry. V literatúre sú v poslednej dobe práce chrániace niektoré ďalšie substituované deriváty dusíkatých cyklických zlúčenín. Predmetom vynálezu sú nové substituované deriváty piperazínu obecného vzorca I

kde n je 1 alebo 2, R^1 je alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, R^2 , ak n je 1, je jednomocná skupina a predstavuje H, alebo priamy alebo rozvetvený alkyl



pri teplotách 20 až 120 °C. I keď sa môže použiť ktorýkoľvek halogenid na alkyláciu, lepšie výťažky sa dosahujú s bromidom alebo jodidom. Organické rozpúšťadlo sa môže použiť ktorékoľvek za predpokladu, že je odolné voči reagujúcim komponentám. Veľmi výhodné je použiť dimetylformamid. Alkalická zlúčenina je napr. NaH, K₂CO₃, KH. Reakcia sa prevádza pri teplotách 20 až 120 °C; vysoké výťažky sa dajú dosiahnuť už pri teplote 50 °C.

Zlúčeniny obecného vzorca Ib, ktoré predstavujú špeciálny prípad zlúčenín obecného vzorca I, keď Y je -CH₂- je možné pripraviť tiež zo zlúčenín obecného vzorca Ic redukciou lítiumaluminiumhydridom v inertnom rozpúšťadle za refluxu.

Zlúčeniny obecného vzorca I poskytujú vysoký stupeň ochrany voči škodlivému pôsobeniu ultrafialového svetla a atmosferických vplyvov. Zlúčeniny obecného vzorca I je možno použiť i vo viackomponentných zmesiach s polyolefínmi. Oproti doteraz známym svetelným stabilizátorom vyznačujú sa vyšším stupňom ochrany polyolefínov voči ultrafialovému žiareniu a atmosferickým vplyvom, ponechávajú polyméru dobrú priepustnosť blízkeho ultrafialového a viditeľného svetla, majú dobrú tepelnú stabilitu a nespôsobujú sfarbovanie polymérneho substrátu.

V nasledujúcom sú udané príklady, z ktorých je bližšie zrejmá podstata vynálezu bez toho, aby nimi bol vynález ohrozený.

Príklad 1

15-benzyl-7-metyl-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/hexadekán-14,16-dión

Zmes 3,4 g /0,01 mol/ 15-benzylidiazadispiro/5,1,5,3/hexadekán-14,16-diónu, 3,3 ml formaldehydu /37 %/ a 0,76 ml kyseliny mravčej /98 %/ sa refluxovalo 10 hodín. Po ochladnutí sa pridalo 10 ml hydroxidu draselného /10 % roztok/ a zmes sa extrahovala éterom. Po vysušení /K₂CO₃/ a oddestilovaní éteru sa získal produkt /84, 7 %/ s t. t. 107 až 109 °C/petroléter/.

Pre C₂₂H₃₀N₂O₂ /354,02/

vypočítané: 74,54 % C; 8,53 % H; 7,9 % N

zistené: 74,22 % C; 8,70 % H; 7,88 % N

Príklad 2

15-benzyl-7-metyl-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/hexadekán

Postup A

K miešajúcej sa suspenzii 2,6 g /0,068 mol/ LiAlH₄ v 350 ml bezvodého éteru sa pri teplote 5 až 10 °C pridalo po malých množstvách 3,5 g /0,01 mol/ 15-benzyl-7-metyl-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/hexadekán-14,16-diónu. Po pridaní celého množstva sa zmes mieša pri laboratornej teplote 1 hodinu a 1 hodinu sa potom refluxuje. Po ochladení na teplotu miestnosti sa za miešania pridá 10 ml octanu etylového v 15 ml éteru a zmes sa mieša ďalej 1 hodinu. Ochladí sa na 5 °C, pridá sa roztok hydroxidu sodného /1,2 g NaOH v 22 ml H₂O/ a mieša sa ešte 30 minút. Po oddelení éterickej vrstvy sa táto vysuší síranom sodným, éter sa odparí a získa sa 3 g /93 %/ produktu s t. t. 96 až 99 °C /petroléter/.

205 432

Pre $C_{22}H_{34}N_2$ /326,05/

vypočítané: 80,92 % C; 10,49 % H; 8,57 % N;

zistené: 80,43 % C; 10,56 % H; 8,77 % N ;

Postup B

Zmes 1 g /0,0032 mol/ 15-benzyl-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/hexadekánu, 0,97 ml formaldehydu /37 %/ a 0,22 ml kyseliny mravčej /98 %/ sa refluxovalo 10 hodín. Po ochladnutí sa pridalo 10 ml hydroxidu draselného /10 %/ a zmes sa extrahovala éterom. Po vysušení $/K_2CO_3/$ a oddestilovaní éteru sa získalo 0,75 g /71,8 %/ produktu s t. t. 96 až 99 °C /metanol/. Produkt je identický s produktom získaným postupom A.

Príklad 3

7-metyl-15-oktyl-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/hexadekán-14,16-diól

Zmes 5,13 g /0,014 mol/ 15-oktyl-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/hexadekán-15,16-diólu, 3,09 ml formaldehydu /37 %/ a 0,52 ml kyseliny mravčej sa refluxuje 10 hodín. Po ochladení sa pridá 30 ml hydroxidu draselného /10 %/ a extrahuje éterom. Po vysušení $/K_2CO_3/$ a oddestilovaní éteru sa získa 4 g /78 %/ produktu /olej/.

Pre $C_{23}H_{40}N_2O_2$ /376,58/

vypočítané: 73,35 % C; 10,70 % H; 7,43 % N;

zistené: 73,05 % C; 10,68 % H; 7,49 % N;

Príklad 4

7-metyl-15-stearoyl-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/hexadekán

Zmes 1,3 g /0,0026 mol/ 15-stearoyl-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/hexadekán, 1,26 ml formaldehydu /37 %/ a 0,28 ml kyseliny mravčej /98 %/ sa refluxuje 10 hodín. Po ochladnutí sa pridá 10 ml hydroxidu draselného /10 %/ a extrahuje sa éterom. Po vysušení $/K_2CO_3/$ a oddestilovaní éteru sa získa 1,07 g /80,45 %/ produktu s t. t. 57,5 až 58,5 °C/metanol/.

Pre $C_{33}H_{62}N_2O$ /502,84/

vypočítané: 78,82 % C; 12,49 % H; 5,57 % N;

zistené: 78,45 % C; 12,44 % H; 5,78 % N;

Príklad 5

7,7'-dimetyl-15,15'-tetrametyléndi-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/hexadekán

Zmes 1 g /0,002 mol/ 15,15'-tetrametyléndi-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/hexadekán, 0,066 ml formaldehydu /37 %/ a 0,15 ml kyseliny mravčej sa refluxuje 10 hodín. Po ochladnutí sa pridá 10 ml hydroxidu draselného /10 %/ a extrahuje éterom. Po vysušení $/K_2CO_3/$ a oddestilovaní éteru sa získa 0,72 g /68,5 %/ produktu s t. t. 172 až 175 °C /metanol/.

Pre $C_{34}H_{62}N_4$ /526,78/

vypočítané: 77,5 % C; 11,85 % H; 10,63 % N;

zistené: 77,3 % C; 12,22 % H; 10,90 % N;

Príklad 6

7-oktadecyl-15-metyl-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/hexadekán

Do 100 ml banky opatrenej spätným chladičom sa vnieslo 9,4 g /0,04 mol/ 15-metyl-7,15-diazadispero/5,1,5,3/hexadekán a 6,7 g /0,02 mol/ oktađecylbromidu v 35 ml etanolu a reakčná zmes sa refluxovala 58 hodín. Vypadnutá zrazenina hydrobromidu 15-metyl-7,15-diazadispero/5,1,5,3/hexadekán sa odfiltrovala. Filtrát sa odparil do sucha a produkt /11,2 %/ sa podrobil elementárnej analýze.

Pre $C_{33}H_{61}N_2$ 488,84/

vypočítané: 81,07 % C; 13,19 % H; 5,72 % N;

zistené: 80,82 % C; 12,93 % H; 5,77 % N;

Príklad 7

7-oktyl-15-/2-hydroxybenzoyl/-7,15-diazadispero/5,1,5,3/hexadekán-14,16-dión

Rovnakým postupom ako u príkladu 6 s použitím NaH ako zásady sa z 15-/2-hydroxybenzoyl/-7,15-diazadispero/5,1,5,3/hexadekán-14,16-diónu a z oktylbromidu pripravil po spracovaní produkt /14,2 %/ s nasledovnou analýzou

Pre $C_{29}H_{42}N_2O_2$ /482,63/

vypočítané: 72,05 % C; 8,84 % H; 5,82 % N;

zistené: 71,89 % C; 8,93 % H; 5,73 % N;

Príklad 8

7,15-dimetyl-7,15-diazadispero/5,1,5,3/hexadekán

K 3,3 g /0,01 mol/ 7,15-diazadispero/5,1,5,3/hexadekán sa pridalo 6,6 ml formaldehydu /37 %/ a 1,52 ml kyseliny mravčej /98 %/ Zmes sa refluxovala 10 hodín. Po ochladnutí zmesi na laboratórnu teplotu sa k nej pridalo 20 ml hydroxidu draselného /10 %/ a potom sa zmes extrahovala éterom. Po vysušení $/K_2CO_3/$ a oddestilovaní éteru sa získala nažltlá kvapalina s 62 %-ným výťažkom.

Pre $C_{16}H_{30}N_2$ /250,41/

vypočítané: 76,73 % C; 12,07 % H; 11,18 % N;

zistené: 76,54 % C; 11,96 % H; 11,07 % N;

Ako vedľajší produkt bol izolovaný 15-metyl-7,15-diazadispero/5,1,5,3/hexadekán

Pre $C_{15}H_{28}N_2$ /236,38/

vypočítané: 76,10 % C; 11,91 % H; 11,84 % N;

zistené: 75,92 % C; 11,82 % H; 11,93 % N;

Príklad 9 až 15

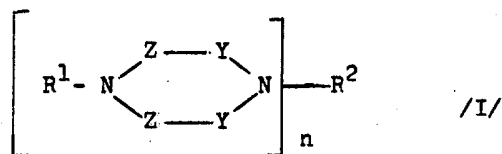
Rovnakým postupom ako je uvedený v príklade 4 sa pripravili deriváty zhrnuté v nasledovnej tabuľke a odpovedajú obecnému vzorcu I

Príklad	Z	Y	R ²	R ¹	n	Sumárny vzorec	M _r
9		>CH ₂	-COCH ₃	-CH ₃	1	C ₁₂ H ₃₀ N ₂ O	278,42
10		>CH ₂	-CH ₂ /10-	-CH ₃	2	C ₄₀ H ₇₄ N ₄	610,90
11		>C=O	-C/CH ₂ /8-CO	-CH ₃	2	C ₄₀ H ₆₂ N ₄ O ₆	694,90
12		>C=O	-OC/CH ₂ /2-CO-	-CH ₃	2	C ₃₄ H ₅₀ N ₄ O ₆	610,77
13		>CH ₂	-O6--CO-	-CH ₃	2	C ₃₈ H ₅₈ N ₄ O ₂	570,87
14	/CH ₃ /2C<	>CH ₂	-CH ₃	-CH ₃	1	C ₁₀ H ₂₂ N ₂	170,28
15	/CH ₃ /2C<	>CH ₂	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	2	C ₂₀ H ₄₂ N ₄	338,56

Príklad	Vypočítané			Zistené		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
9	73,33	10,86	10,06	73,02	10,69	10,02
10	78,63	12,21	9,17	78,59	12,09	9,21
11	69,12	8,99	8,06	69,01	8,84	7,99
12	66,85	8,25	9,17	66,72	8,19	9,25
13	79,97	10,24	9,81	79,71	10,01	9,70
14	70,52	13,01	16,45	69,85	12,78	16,19
15	70,94	12,50	16,54	70,97	12,48	16,46

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Nové substituované deriváty piperazínu obecného vzorca I



kde n je 1 alebo 2, R¹ je alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, R² ak n je 1, je jednomocná skupina a predstavuje H alebo priamy alebo rozvetvený alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, alkanoyl s 1 až 18 atómami uhlíka,

benzyl, benzoyl, 2-hydroxybenzoyl, 3,5-dimetyl-4-hydroxybenzoyl, 3,5-ditercbutyl-4-hydroxybenzoyl, ak n je 2, je R² dvojmocná skupina a predstavuje alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka, alebo skupinu -OCXCO-, kde X je alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka alebo 1,2-, 1,3- alebo 1,4-fenylén, Y je -CH₂- alebo -CO-, Z je /CH₃/2C< alebo .

2. Nové substituované deriváty piperazínu podľa bodu 1 obecného vzorca I, kde n je 1,

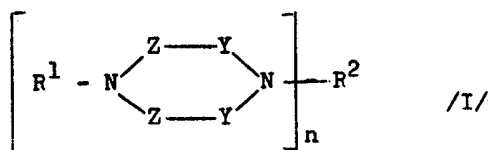
R¹ = CH₃, R² = H alebo alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, Y = -CH₂- alebo -CO- a Z je .

3. Nové substituované deriváty piperazínu podľa bodu 1 obecného vzorca I, kde n je 2,

R¹ = CH₃, R² je dvojmocná skupina a predstavuje alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka,

Y je $-\text{CH}_2-$ alebo $-\text{CO}-$ a Z je H .

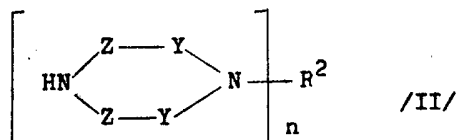
4. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1 obecného vzorca I



kde n je 1 alebo 2, R^1 je alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, R^2 , ak n je 1, je jednomocná skupina a predstavuje H alebo priamy alebo rozvetvený alkyl s 1 až 18 atómami

uhlíka, alkanoyl s 1 až 18 atómami uhlíka, benzyl, benzoyl, 2-hydroxybenzoyl, 3,5-dimetyl-4-hydroxybenzoyl, 3,5-ditercbutyl-4-hydroxybenzoyl,

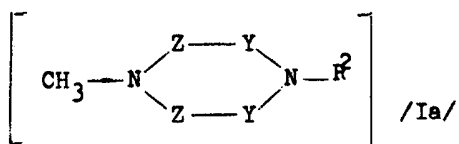
ak n je 2, je R^2 dvojmocná skupina a predstavuje alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka, alebo skupinu $-\text{OCXCO}-$, kde X je alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka alebo 1,2-, 1,3- alebo 1,4-fenylén, Y je $-\text{CH}_2-$ alebo $-\text{CO}-$, Z je $/\text{CH}_3/2\text{C}<$ alebo H , vyznačujúci sa tým, že sa zlúčeniny obecného vzorca II



kde Z, Y, R^2 a n majú vyššie uvedený význam, nechajú reagovať s alkylhalogenidmi s 1 až 18 atómami uhlíka v prostredí organického rozpúšťadla za prítomnosti zásadi-

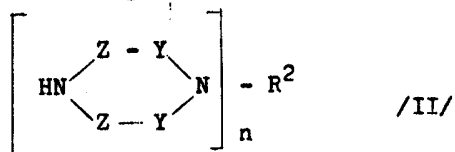
tej soli alkalického kovu pri teplote 20 až 120 °C.

5. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1 obecného vzorca I a



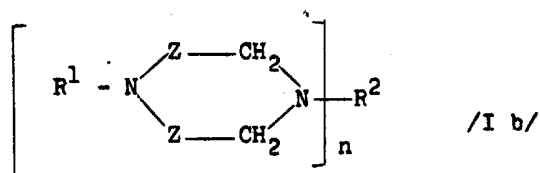
kde n je 1 alebo 2 a R^2 , ak n je 1, je jednomocná skupina a predstavuje H alebo priamy alebo rozvetvený alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, alkanoyl s 1 až 18 atómami uhlíka, benzyl, benzoyl, 2-hydroxybenzoyl,

3,5-dimetyl-4-hydroxybenzoyl, 3,5-ditercbutyl-4-hydroxybenzoyl, ak n je 2, je R^2 dvojmocná skupina a predstavuje alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka alebo skupinu $-\text{OCXCO}-$, kde X je alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka alebo 1,2-, 1,3- alebo 1,4-fenylén, Y je $-\text{CH}_2-$ alebo $-\text{CO}-$, Z je $/\text{CH}_3/2\text{C}<$ alebo H vyznačujúci sa tým, že sa zlúčeniny obecného vzorca II



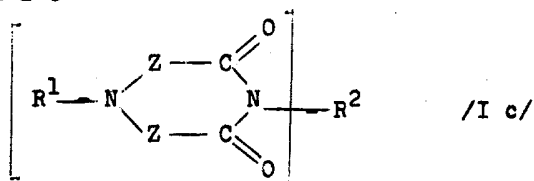
kde n, R^2 , Z, Y majú vyššie uvedený význam, nechajú reagovať s formaldehydom v prostredí kyseliny mravčej za refluxu s následným spracovaním s roztokom alkalického lúhu, extrakciou zmesi organickým rozpúšťadlom a kryštalizáciou.

6. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1 obecného vzorca Ib



kde n je 1 alebo 2, R^1 je alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka R^2 , ak n je 1, je jed-
nomocná skupina a predstavuje H alebo

priamy alebo rozvetvený alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, alkanoyl s 1 až 18 atómami uhlíka, benzyl, benzoyl, 2-hydroxybenzoyl, 3,5-dimetyl-4-hydroxybenzoyl, 3,5-ditercbutyl-4-hydroxybenzoyl, ak n je 2, je R^2 dvojmocná skupiny a predstavuje alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka alebo skupinu $-\text{OCXCO}-$, kde X je alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka, alebo 1,2-, 1,3- alebo 1,4-fenylén, Z je $-\text{CH}_2-$ alebo C_6H_4 , vyznačený tým, že sa zlúčeniny obecného vzorca I c



kde n , R^1 a Z majú vyššie uvedený význam a R^2 , ak n je 1, je jednomocná skupina a predstavuje H alebo priamy alebo rozve-

tvený alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, alkanoyl s 1 až 18 atómami uhlíka, benzyl, benzoyl, 2-hydroxybenzoyl, 3,5-dimetyl-4-hydroxybenzoyl, 3,5-ditercbutyl-4-hydroxybenzoyl, ak n je 2, je R^2 dvojmocná skupina a predstavuje alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka alebo skupinu $-\text{OCXCO}-$, kde X je alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka, alebo 1,2-, 1,3- alebo 1,4-fenylén, redukujú alkalickým hydroxidom alebo alumíniumhydridom v prostredí inertného rozpúšťadla pri teplotách 30 až 80 °C.