

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 753

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.
C 07 C 103/70

(21) PV 3969-88.Z
(22) Přihlášeno 08 06 88

(40) Zveřejněno 11 04 89
(45) Vydáno 29 06 90

(75)

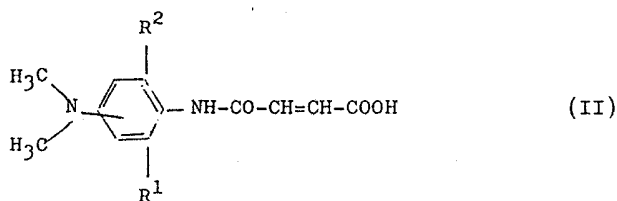
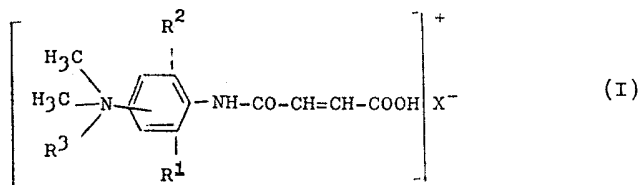
Autor vynálezu

HRABÁK FRANTIŠEK Ing.DrSc., PRAHA

(54)

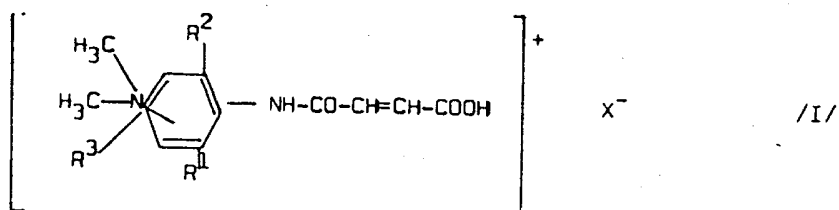
Kvarterní soli N-dimethylaminoarylmaleámových kyselin

(57) Řešení se týká kvarterních solí N-dimethylaminoarylmaleámových kyselin a způsobu jejich přípravy. Podstatou řešení jsou kvarterní soli N-dimethylaminoarylmaleámových kyselin obecného vzorce I, v němž R^1 , R^2 je vodík nebo methylová skupina, R^3 je methylová, allylová nebo benzylová skupina, X^- je chloridový, bromidový, jodidový nebo methylsulfátový anion a aminoskupina je na benzenovém jádře v poloze 3- nebo 4-. Způsob přípravy kvarterních solí N-dimethylaminoarylmaleámových kyselin obecného vzorce I spočívá v tom, že se na maleámové kyseliny obecného vzorce II, v němž R^1 , R^2 mají výše uvedený význam a aminoskupina je na benzenovém jádře v poloze 3- nebo 4-, působí methylchloridem, methylbromidem, methyljodidem, allylbromidem, benzylbromidem nebo dimethylsulfátem zpravidla v přítomnosti rozpouštědla jedné nebo obou reakčních složek.

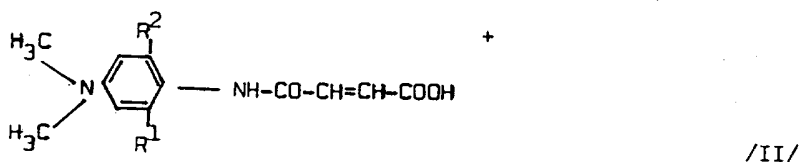


Vynález se týká kvarterních solí N-dimethylaminoarylmaleámových kyselin a způsobu jejich přípravy. Kvarterní soli N-dimethylaminoarylmaleámových kyselin nebyly dosud připraveny.

Předmětem vynálezu jsou kvarterní soli N-dimethylaminoarylmaleámových kyselin obecného vzorce I,



v němž R^1 , R^2 je vodík nebo methylová skupina, R^3 je methylová, allylová nebo benzylová skupina, X^- je chloridový, bromidový, jodidový nebo methylsulfanový anion a aminoskupina je na benzenovém jádře v poloze 3- nebo 4-. Podle vynálezu je lze připravit působením methylbromidu, methylchloridu, methyljodidu, allylbromidu, benzylbromidu a dimethylsulfátu na N-dimethylaminoarylmaleámové kyseliny obecného vzorce II,



v němž R^1 , R^2 mají výše uvedený význam a aminoskupina je na benzenovém jádře v poloze 3- nebo 4-. Kyseliny obecného vzorce II přitom mohou být čisté nebo rozpuštěné ve vhodných rozpouštědlech, jimiž jsou např. aceton, methanol, chloroform, kyselina octová a N,N-dimethylformamid. Koncentrace kyseliny obecného vzorce II odpovídá obvykle 0,3 až 3 mol dm^{-3} . Alkyl- a arylestery minerálních kyselin RX se používají v mírném molárním přebytku vzhledem k maleámové kyselině, zpravidla 1,05 až 1,7 mol RX na 1 mol kyseliny obecného vzorce II. Reakční teplota může být zvýšena na 40 až 60°C s ohledem na nízkou homopolymerační aktivitu maleámových kyselin. Z reakční směsi se vylučují krystaly kvarterní soli, které lze izolovat prostou filtrací. Způsob výroby kvarterních solí N-dimethylaminoarylmaleámových kyselin je objasněn dále v příkladech.

Příklad 1

Do 15 cm^3 acetonu se naváží 2,34 g N-/4-dimethylaminofenyl/- maleámové kyseliny a 1,70 g methyljodidu a červenohnědá suspenze se nechá stát šest dnů při teplotě místnosti. Potom se tmavočervené krystaly odfiltrují, vysuší na vzduchu /2,55 g/ a vyvaří dvakrát 5 cm^3 vody. Vodný roztok se promíchá s 0,1 g karborafinu a zfiltruje přes vrstvu asbestu na skleněném filtru. Z filtrátu se za vakua vodní vývěvy oddestiluje voda. Slabě nažlutlý pevný odparek N-/4-maleinamidofenyl/-N,N,N-trimethylamoniumjodidu váží 0,75 g a taje při 170 až 171°C. Analýza soli sumárního vzorce $C_{13}H_{17}N_2O_3I$ o relativní molekulové hmotnosti 376,18: vypočteno 41,50 % C, 4,56 % H, 7,54 % N; nalezeno 41,27 % C, 4,56 % H, 7,58 % N.

Příklad 2

Směs 2,34 g N-/4-dimethylaminofenyl/ maleámové kyseliny, 1,60 g methylbromidu a 10 cm^3 acetonu se nechá stát 14 dnů při teplotě místnosti. Nahnědlá sraženina se odfiltruje a vyvaří dvakrát 5 cm^3 vody. Vodný roztok se protřepe s 0,1 g karborafinu a zfiltruje přes vrstvu asbestu na skleněném filtru. Z filtrátu se za vakua vodní vývěvy

266753

oddestiluje voda a nahnědlý viskosní zbytek se suší v evakuovaném exsikatoru nad bezvodým chloridem vápenatým. Výsledný nahnědlý práškovitý N-/4-maleinamidofenyl/-N,N,N-trimethylamoniumbromid váží 1,77 g a je silně hygroscopický. V zatavené skleněné kapiláře se rozteká v rozmezí 98 až 101°C. Analýza soli sumárního vzorce $C_{13}H_{17}N_2O_3Br$ o relativní molekulové hmotnosti 329,19: vypočteno 47,43 % C, 5,21 % H, 8,51 % N; nalezeno 47,80 % C, 5,35 % H, 8,57 % N.

Příklad 3

Do 5 cm³ acetonu se naváží 1,17 g N-/4-dimethylaminofenyl/-maleámové kyseliny a 0,81 g dimethylsulfátu a červenohnědá suspence se nechá stát 24 hodiny při teplotě místnosti. Narůžovělý krystalický produkt se odfiltruje a vysuší v evakuovaném exsikatoru /1,50 g/. Potom se zahřeje s osmi cm³ ledové kyseliny octové, ochladí, zfiltruje a vysuší nad bezvodým chloridem vápenatým. Získaný N-/4-maleinamidofenyl/-N,N,N-trimethylamoniummethylsulfát váží 1,08 g a taje při 186 až 187°C. Analýza soli sumárního vzorce $C_{14}H_{20}N_2O_7S$ o relativní molekulové hmotnosti 360,38: vypočteno 46,66 % C, 5,59 % H, 7,77 % N; nalezeno 45,86 % C, 5,42 % H, 7,90 % N.

Příklad 4

Směs 1,17 g N-/4-dimethylaminofenyl/ maleámové kyseliny, 0,75 g allylbromidu a 5 cm³ acetonu se uchovává 12 dnů při teplotě místnosti. Krystaly se odfiltrují, promyjí dvakrát 3 cm³ acetonu a vysuší v evakuovaném exsikatoru nad bezvodým chloridem vápenatým. Suchý N-allyl-N,N-dimethyl-N-/4-maleinamidofenyl/amoniumbromid váží 1,09 g a taje v rozmezí 175 až 178°C. Analýza sumárního vzorce $C_{15}H_{19}N_2O_3Br$ o relativní molekulové hmotnosti 355,23: vypočteno 50,71 % C, 5,39 % H, 7,89 % N; nalezeno 50,74 % C, 5,32 % H, 8,11 % N.

Příklad 5

Do 5 cm³ acetonu se naváží 1,17 g N-/4-dimethylaminofenyl/maleámové kyseliny a 1,18 benzylbromidu a červenohnědá suspence se nechá stát 17 dnů při teplotě místnosti. Potom se vzniklé bezbarvé krystaly izolují a vysuší stejně jako v příkladu 4. Získaný N-benzyl-N,N-dimethyl-N-/4-maleinamidofenyl/amoniumbromid váží 1,75 g a taje při 154 až 155°C. Analýza soli sumárního vzorce $C_{19}H_{21}N_2O_3Br$ o relativní molekulové hmotnosti 405,28: vypočteno 54,30 % C, 5,22 % H, 6,91 % N; nalezeno 55,96 % C, 5,18 % H, 7,03 % N.

Příklad 6

Roztok 1,31 g N-/2,6-dimethyl-4-dimethylamino-fenyl/maleámové kyseliny, 0,85 g methyljodidu a 10 cm³ acetonu se ponechá stát devět dnů při teplotě místnosti. Vzniklé bezbarvé krystaly N-/3,5-dimethyl-4-maleinamido-fenyl/-N,N,N-trimethylamoniumiodidu se izolují a vysuší stejně jako v příkladu 4; váží 1,80 g a taje v rozmezí 183 až 187°C. Analýza soli sumárního vzorce $C_{15}H_{21}N_2O_3I$ o relativní molekulové hmotnosti 404,23: vypočteno 44,56 % C, 5,24 % H, 6,93 % N; nalezeno 44,41 % C, 5,25 % H, 6,74 % N.

Příklad 7

Červenohnědý roztok 1,31 g N-/2,6-dimethyl-4-dimethylamino-fenyl/maleámové kyseliny a 1,30 g methylbromidu v 6 cm³ acetonu se nechá stát 35 hodin při teplotě místnosti. Potom se zelený krystalický produkt zředí 3 cm³ acetonu, krystaly N-/3,5-dimethyl-4-maleinamido-fenyl/-N,N,N-trimethylamoniumbromidu se odfiltrují, na filtru se dvakrát promyjí 3 cm³ acetonu a vysuší v evakuovaném exsikatoru nad bezvodým chloridem vápenatým; váží 1,77 g a taje při 185 až 188°C. Analýza soli sumárního vzorce $C_{15}H_{21}N_2O_3Br$

o relativní molekulové hmotnosti 357,25: vypočteno 50,43 % C, 5,93 % H, 7,84 % N; nalezeno 49,83 % C, 5,04 % H, 7,32 % N.

Příklad 8

Směs 1,31 g N-/2,6-dimethyl-4-dimethylamino-fenyl/maleámové kyseliny, 0,70 g methylchloridu a 5 cm³ acetonu se nechá v zatavené ampuli reagovat 11 dnů při teplotě místnosti. Potom se ampule, ochlazená v lázni z pevného kysličníku uhličitáho a ethanolu otevře, bezbarvé krystaly N-/3,5-dimethyl-4-maleinamido-fenyl/-N,N,N-trimethylamoniumchloridu se odfiltrují, promyjí benzenem a vysuší v evakuovaném exsikátoru nad bezvodým chloridem vápenatým; váží 0,35 g a tají v rozmezí 177 až 181°C. Analýza soli sumárního vzorce C₁₅H₂₁N₂O₃Cl o relativní molekulové hmotnosti 312,79: vypočteno 57,59 % C, 6,77 % H, 8,96 % N; nalezeno 56,95 % C, 6,72 % H, 8,52 % N.

Příklad 9

Roztok 1,31 g N-/2,6-dimethyl-4-dimethylamino-fenyl/-maleámové kyseliny a 0,85 g dimethylsulfátu v 5 cm³ acetonu se ponechá stát devět dnů při teplotě místnosti. Bělavé krystaly se odfiltrují, rozpustí ve 3 cm³ 50°C teplého N,N-dimethylformamidu a roztok se zředí 25 cm³ acetonu. Vyloučené krystaly N-/3,5-dimethyl-4-maleinamido-fenyl/-N,N,N-trimethylamonium methylsulfátu se odfiltrují a vysuší v evakuovaném exsikátoru nad bezvodým chloridem vápenatým; váží 1,05 g a tají v rozmezí 240 až 245°C. Analýza soli sumárního vzorce C₁₆H₂₄N₂O₇S o relativní molekulové hmotnosti 388,37: vypočteno 49,48 % C, 6,23 % H, 7,21 % N; nalezeno 48,97 % C, 6,15 % H, 7,35 % N.

Příklad 10

Směs 1,31 g N-/2,6-dimethyl-4-dimethylamino-fenyl/ maleámové kyseliny a 1,37 g benzylbromidu v 5 cm³ acetonu se nechá dva dny reagovat při teplotě místnosti. Vzniklá bílá, nahoře namodralá krystalická masa se odfiltruje, na filtru se promyje 4 cm³ acetonu a vysuší se v evakuovaném exsikátoru nad bezvodým chloridem vápenatým. Nazelenalé krystaly N-benzyl-N,N-dimethyl-N-/3,5-dimethyl-4-maleinamido-fenyl/amoniumbromidu váží 2,12 g a tají při 150 až 153°C. Analýza soli sumárního vzorce C₂₁H₂₅N₂O₃Br o relativní molekulové hmotnosti 433,33: vypočteno 58,20 % C, 5,82 % H, 6,47 % N; nalezeno 57,85 % C, 5,72 % H, 6,17 % N.

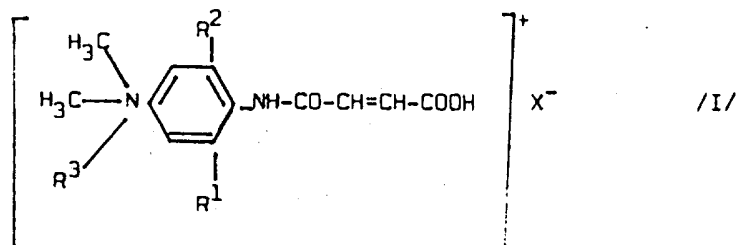
Příklad 11

Roztok 1,26 g N-/3-dimethylamino-6-methylfenyl/maleámové kyseliny a 0,94 g methylbromidu v 6 cm³ acetonu se nechá reagovat čtyři dny při teplotě místnosti. Vzniklé bezbarvé krystaly se odfiltrují a promyjí dvakrát 3 cm³ acetonu. Potom se rozpustí v 5 cm³ methanolu, roztok se zfiltruje a přidá se k němu 30 cm³ benzenu. Vyloučené krystaly N-/3-maleinamido-4-methylfenyl/-N,N,N-trimethylamoniumbromidu se odfiltrují a vysuší v evakuovaném exsikátoru nad bezvodým chloridem vápenatým; váží 1,10 a tají v zatavené kapiláře při 186°C. Analýza soli sumárního vzorce C₁₄H₁₉N₂O₃Br o relativní molekulové hmotnosti 343,22: vypočteno 48,99 % C, 5,58 % H, 8,16 % N; nalezeno 48,35 % C, 5,66 % H, 8,25 % N.

Popsané kvarterní soli N-dimethylaminoarylmaleámových kyselin se dobře rozpouštějí ve vodě, nízkomolekulárních alkoholech, dimethylformamidu, kyselině mravenčí a octové. Nerozpouštějí se v alifatických a aromatických uhlovodících a jejich halogenových derivátech, v etherech a ketonech. Lze jich využít k výrobě směsných polymerů s hydrofilními, antibakteriálními a antimykotickými vlastnostmi.

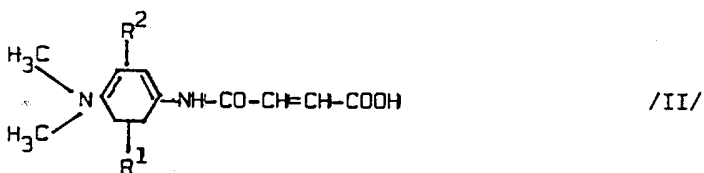
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kvarterní soli N-dimethylaminoarylmaleátových kyselin obecného vzorce I,



v němž R^1 , R^2 je vodík nebo methylová skupina, R^3 je methylová, allylová nebo benzylová skupina, X^- je chloridový, bromidový, jodidový nebo methylsíranový anion a aminoskupina je na benzenovém jádře v poloze 3- nebo 4-.

2. Způsob výroby kvarterních solí N-dimethylaminoarylmaleátových kyselin obecného vzorce I, podle bodu 1 vyznačený tím, že se na maleátové kyseliny obecného vzorce II,



v němž R^1 , R^2 mají výše uvedený význam a aminoskupina je na benzenovém jádře v poloze 3- nebo 4-, působí methylchloridem, methylbromidem, methyljodidem, allylbromidem, benzylbromidem nebo dimethylsulfátem zpravidla v přítomnosti rozpouštědla jedné nebo obou reakčních složek.