



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

261665  
(11) (B1)

[51] Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 D 211/82

[22] Prihlášené 19 06 87

[21] (PV 4540-87.J)

[40] Zverejnené 15 07 88

[45] Vydané 15 05 89

[75]

Autor vynálezu

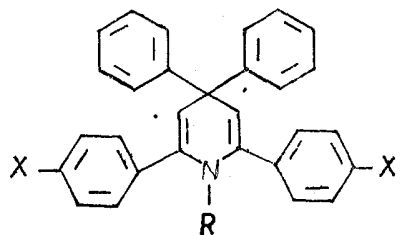
KURFÜRST ANTONÍN doc. ing. CSc., ZELENÝ JAN ing., PRAHA,  
SCHWARZ MARIÁN ing., ŽIAR nad Hronom,  
KUTHAN JOSEF prof. ing. DrSc., PRAHA

[54] Fotochromné 1-subst.-4,4-difenyl-2,6-bis(subst. fenyl)-1,4-  
-dihydropyridíny a spôsob ich výroby

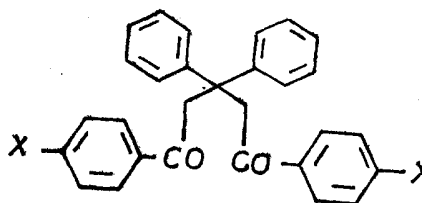
I

Fotochromné 1-subst.-4,4-difenyl-2,6-bis-  
(subst. fenyl)-1,4-dihydropyridíny obecného  
vzorca I, kde X je vodík, alkyl s počtem uh-  
líkov 1 až 2 alebo halogén a R je metyl, fe-  
nyl alebo benzyl, majú fotochromné vlast-  
nosti. Spôsob ich výroby spočíva v tom, že  
na 1,3,3,5-tetraaryl-1,5-pentándiión obecného  
vzorca II, kde X má vyššie uvedený význam,  
sa pôsobí substituovaným amóniovým ace-  
tátom obecného vzorca III, kde R má vyššie  
uvedený význam, v organickom rozpúšťad-  
le.

2



I



II

RNH<sub>3</sub>OCOCH<sub>3</sub>

[III]

Vynález sa týka 1-subst.-4,4-difenyl-2,6-bis(subst. fenyl)-1,4-dihydropyridínov obecného vzorca I, kde X je vodík, alkyl s počtom atómov uhlíku 1 až 2 alebo halogen a R je metyl, fenyl alebo benzyl.

Doposiaľ bol pripravený derivát, v ktorom substituenty X a R sú vodíkové atómy, a to cyklokondenzačnou reakciou 1,3,3,5-tetrafenyl-1,5-pentándiónu s octanom amónnym v prostredí kyseliny octovej.

Novo pripravené 1,4-dihydropyridíny obecného vzorca I v kryštalickom stave vykazujú výraznú fotochromiu po ožiarení slnečným svetlom. Uvedené 1,4-dihydropyridíny sú potenciálnymi zložkami svetlocitlivých vrstiev využitelných v mikroelektronike, fotomateriáloch a podobne.

Spôsob výroby 1,4-dihydropyridínov obecného vzorca I, podľa vynálezu spočíva v tom, že na 1,3,3,5-tetraaryl-1,5-pentándióny obecného vzorca II, kde X má vyššie uvedený význam, sa pôsobí substituovanými amóniovými acetátmi obecného vzorca III, kde R má vyššie uvedený význam, v prostredí kyseliny octovej.

Ich fotochrómne vlastnosti sú uvedené v nasledujúcich príkladoch.

#### Príklad 1

Spôsob výroby 1,4-dihydropyridínu I  
(X=H, R=CH<sub>3</sub>)

Roztok 2,0 g (5 mmólov) 1,3,3,5-tetrafenyl-1,5-pentándiónu a 2,7 g (30 mmólov) metylamóniumacetátu v 25 ml ľadovej kyseliny octovej bol dve hodiny zahrievaný za varu rozpúšťadla. Po ochladení bolo získané 1,4 g kryštalického produktu, čo činí 74 %-ný výťažok. Rekryštalizáciou z acetónu bola získaná látka o teplote topenia 182 až 184 °C.

#### Príklad 2

Spôsob výroby 1,4-dihydropyridínu I  
(X=H, R=fenyl)

Roztok 2,0 g (5 mmólov) 1,3,3,5-tetrafenyl-1,5-pentándiónu a 4,6 g (30 mmólov) fenylamóniumacetátu v 25 ml kyseliny octovej bol refluxovaný 13 hodín. Pretože po ochladení nevykryštalizovala tuhá látka, bolo k reakčnej zmesi pridané 20 ml vody a zmes bola extrahovaná 3 × 20 ml benzénu. Spojené organické podiely boli vysušené chloridom vápenatým a po odparení rozpúšťadla bola získaná zmes delená stĺpcovou chromatografiou na silikagéli (eluent tetrachlórmetán a 10 %-ný roztok chloroformu v tetrachlórmetáne). Ako prvá bola získaná frakcia produktu, 0,76 g látky (33 %-ný výťažok), ktorá po prekryštalizovaní z acetónu mala teplotu topenia 168 až 170 °C. Z ďalších frakcií boli získané východiskové látky.

#### Príklad 3

Spôsob výroby 1,4-dihydropyridínu I  
(X=H, R=benzyl)

Roztok 2,0 g (5 mmólov) 1,3,3,5-tetrafenyl-1,5-pentándiónu a 5,0 g (30 mmólov) benzylamóniumacetátu v 25 ml kyseliny octovej bol refluxovaný 13 hodín. Ďalšie spracovanie reakčnej zmesi je obdobné ako v príklade 2. Chromatografiou na silikagéli za elúcie tetrachlórmetánom bolo získané 1,6 g produktu (66 %-ný výťažok), ktorý po prekryštalizovaní z acetónu mal teplotu topenia 176 až 178 °C.

#### Príklad 4

Spôsob výroby 1,4-dihydropyridínu I  
(X=CH<sub>3</sub>, R=CH<sub>3</sub>)

Roztok 2,16 g (5 mmólov) 1,5-bis(p-tolyl)-3,3-difenyl-1,5-pentándiónu a 4,55 g (50 mmólov) metylamóniumacetátu v 25 ml ľadovej kyseliny octovej bol refluxovaný 17 hodín. Ďalšie spracovanie reakčnej zmesi je obdobné ako v príklade 2. Chromatografiou na silikagéli za elúcie tetrachlórmetánom bolo získané 1,0 g produktu (37 %-ný výťažok), ktorý po prekryštalizovaní z acetónu mal teplotu topenia 212 až 214 °C.

#### Príklad 5

Spôsob výroby 1,4-dihydropyridínu I  
(X=Br, R=CH<sub>3</sub>)

Roztok 2,81 g (5 mmólov) 1,5-bis(p-bróm-fenyl)-3,3-difenyl-1,5-pentándiónu a 4,55 g (50 mmólov) metylamóniumacetátu v 25 ml ľadovej kyseliny octovej bol refluxovaný 17 hodín. Ďalšie spracovanie reakčnej zmesi je obdobné ako v príklade 2. Chromatografiou na silikagéli za elúcie tetrachlórmetánom bolo získané 1,41 g látky (66 %-ný výťažok), ktorá po prekryštalizovaní z acetónu mala teplotu topenia 218 až 219 °C.

Analogicky bol pripraven 2,6-bis(p-fluor-fenyl)-4,4-difenyl-1,4-dihydropyridín (X=F, R=H) v 70% výťažku s t. t. 192 až 196 °C.

#### Príklad 6

Fotochrómne vlastnosti látok I

Svetlom indukovaná farebná zmena u látok I bola pozorovaná v tuhom stave. Pri ožarovaní kryštalických vzoriek látok I pôsobením slnečného svetla sa potrebná doba expozície pohybuje od niekoľkých minút až po niekoľko hodín. Prechovávaním farebných kryštálov v temne dochádza spätne behom niekoľkých hodín k strate farby. Obdobného efektu je možné dosiahnuť aj pri rozpúšťaní alebo pri zahreве. U látky I (X=R=H) bol popísaný fotochromizmus v roztokoch rozpúšťadiel ako sú napr. tetra-

hydrofurán, dioxán a acetón za neprítomnosti kyslíka. Príklady fotochromizmu u lá-

tok obecného vzorca I udáva nasledujúca tabuľka:

| Pr. | Látka I                             | farba látky pred ožiarením | farba látky po ožiarení |
|-----|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 2   | X=H R=fenyl                         | bezfarebná                 | fialová                 |
| 3   | X=H R=benzyl                        | bezfarebná                 | fialová                 |
| 1   | X=H R=CH <sub>3</sub>               | bezfarebná                 | fialová                 |
| 4   | X=CH <sub>3</sub> R=CH <sub>3</sub> | bezfarebná                 | modrozelená             |
| 5   | X=Br R=CH <sub>3</sub>              | bezfarebná                 | fialová                 |

#### PREDMET VYNÁLEZU

1. Fotochromné 1-subst.-4,4-difenyl-2,6-bis(subst. fenyl)-1,4-dihydropyridíny obecného vzorca I, kde X je vodík, alkyl s počtom uhlíkov 1 až 2 alebo halogén a R je methyl, fenyl alebo benzyl.

2. Spôsob výroby 1-subst.-4,4-difenyl-2,6-bis(subst. fenyl)-1,4-dihydropyridínov obecného vzorca I podľa bodu 1 vyznačený tým, že na 1,3,3,5-tetraaryl-1,5-pentándión obecného vzorca II, kde X má vyššie uvedený význam, sa pôsobí substituovaným a-

móniovým acetátom obecného vzorca III, kde R má vyššie uvedený význam, v organickom rozpúšťadle.

3. Spôsob podľa bodu 2, vyznačený tým, že ako rozpúšťadlo sa používajú organické kyseliny a reakcie sa prevádza za teploty spätného toku rozpúšťadla 2 až 20 hodín.

4. Spôsob podľa bodov 2 a 3 vyznačený tým, že amóniové soli sa používajú v 4- až 15-tinásobnom molárnom prebytku k uvažovanému pentándiónu obecného vzorca II.