



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 692

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 14 10 80  
(21) PV 6965-80

(51) Int. Cl. C 07 D 309/32

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 01 04 84

(75) KUTHAN JOSEF prof.ing.DrSc., PRAHA  
Autor vynálezu VALIHRACH JIŘÍ ing., GOTTWALDOV  
PALEČEK JAROSLAV ing.CSc., PRAHA  
SPĚVÁK ANTONÍN ing.CSc.,  
SMRČEK VLADIMÍR ing., PARDUBICE

(54) Způsob výroby derivátů 3,5 \_dikyan \_2H \_pyranu

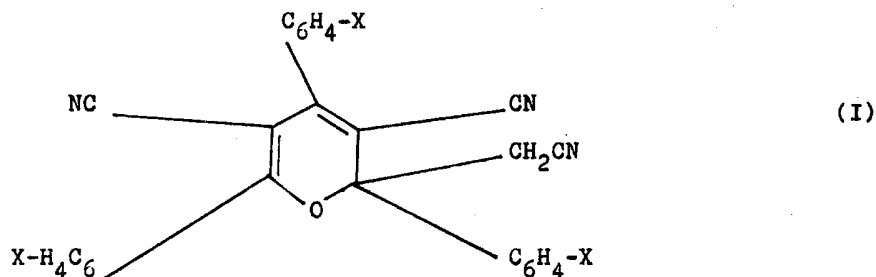
Způsob výroby derivátů 3,5 \_dikyan  
2H \_pyranu za účelem získání velmi čistě-  
ho produktu při relativně vysokých výtěž-  
cích.

Podle vynálezu se na substituované  
benzoylacetonitrily obecného vzorce II



kde X značí vodík, alkyl s 1 až 3 atomy  
uhlíku, alkoxyl s 1 až 3 atomy uhlíku  
v alifatickém řetězci, halogen nebo fe-  
nyl, popřípadě fenyl substituovaný alky-  
lem s 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo hale-  
genem. Působí katalytickým množstvím  
bázicky reagujících látek v přítomnosti  
jednosytných organických kyselin, obsa-  
hujících 1 až 3 atomy uhlíku při teplotě  
90 až 200 °C v molárním poměru reagují-  
cích složek 1 : 0,05 až 0,2 : 0,05 až 0,3,  
přičemž se reakční voda odstraňuje azeo-  
tropickou destilací s benzenem nebo jeho  
alkylhomology obsahující 1 až 4 atomy  
uhlíku v alkylové skupině.

Vynález se týká způsobu výroby derivátů 3,5-dikyan-2H-pyranu obecného vzorce I



kde X značí vodík, alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, alkoxy s 1 až 3 atomy uhlíku v alifatickém řetězci, halogen nebo fenyl, popřípadě substituevaný alkylovou skupinou, obsahující 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo halogenem.

Deriváty 2H-pyranu obecného vzorce I jsou intenzivně barevné látky se značnou termickou stabilitou a teplotou tání 250 až 350 °C. Z těchto důvodů je možné předpokládat jejich využití jako pigmentů do syntetických vláken, plastických hmot a jiných materiálů.

Doposud byla popsána příprava pouze základního 2H-pyranu obecného vzorce I (X=H), přičemž japonští autoři Sakurai a Miderikawa (Bull.Chem.Sec.Japan 42, 220/1969) jej získali v malém výtěžku a považovali za 2,2-dimethyl-4,6-difenyl-3,5-dikyan-1,2-dihydropyran. U dříve publikovaného způsobu (Coll.Czech.Chem.Comm. 39, 854 /1974/ výroby látky I /X=H/, založeného na tavení benzoylacetonitrilu, se po ochlazení sklovitá reakční směs obtížně zpracovává a výtěžky jsou příliš nízké.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby derivátů 3,5-dikyan-2H-pyranu shora uvedeného obecného vzorce I, jehož podstata spočívá v tom, že se na substituevané benzoylacetonitrily obecného vzorce II



kde X má shora uvedený význam, působí katalytickým množstvím bázičky reagujících látek v přítomnosti jednosytných organických kyselin, obsahujících 1 až 3 atomy uhlíku, při teplotě 90 až 200 °C v molárním poměru reagujících složek 1 : 0,05 až 0,2 : 0,05 až 0,3, přičemž se reakční voda odstraňuje azeotropickou destilací s benzenem nebo jeho alkylhomology, obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové skupině.

Podle dalšího významu vynálezu se jako bázičky reagující látky použije octan amonný nebo octan alkylaminu obsahujícího 1 až 6 atomů uhlíku nebo octan sodný nebo sód.

Výhody podle vynálezu spočívají především v tom, že izolace produktu je technicky jednoduchá, přičemž se získá velmi čistý produkt v relativně vysokých výtěžcích. Také bezpečnost práce a ekonomické parametry jsou výhodnější než u dříve popsaných postupů.

Vynález je blíže objasněn na několika příkladech konkrétního provedení, která jsou ilustrativní a žádným způsobem neomezují předmět a rozsah vynálezu, přičemž v příkladu 1 je popsán způsob výroby 3,5-dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-trifenyl-2H-pyranu, v příkladu 2 je popsán způsob výroby 3,5-dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-tris/4-tolyl/-2H-pyranu, v příkladu 3 je popsán způsob výroby 3,5-dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-tris/4-methoxyfenyl/-2H-pyranu, v příkladu 4 je popsán způsob výroby 3,5-dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-tris/4-chlor-

213 892

fenyl/-2H-pyranu a v příkladu 5 je popsán způsob výroby 3,5-dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-tris/4-bifenylyl/-2H-pyranu.

## Příklad 1

3,5-dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-trifenyl-2H-pyran /I; X=H/

Směs 43,5 g benzoylacetonitrilu /II; X=H/, 2,3 g octanu amonného, 7,2 g kyseliny octové a 200 ml xylenu byla zahřívána k varu za kontinuálního oddělování vody na Friedrichově nástavci. Po oddělení vypočteného množství vody /5 až 7 hodin/ bylo z reakční směsi oddestilováno 50 až 70 ml rozpouštědel a po ochlazení vyloučené krystaly odsáty a promyty 3x 250 ml horkého ethanolu. Po překrystalizování z telurnu byl získán intenzivně žlutý produkt 26,7 g /67 %/, t.t. 305 až 306 °C. Struktura produktu byla potvrzena pomocí spektra ultrafialového, infračerveného záření, nukleární magnetické resonance a hmotnostního spektra.

## Příklad 2

3,5-dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-tris/4-tolyl/-2H-pyran /I, X=CH<sub>3</sub>/

K 79,6 g 4-methylbenzoylacetonitrilu bylo přidáno 2,8 g octanu amonného, 8,4 ml konc. kyseliny octové a 290 ml toluenu. Během 10 hodin varu se z reakční směsi oddělilo vypočtené množství reakční vody /azeotropická destilace/. Potom bylo z reakční směsi oddestilováno 100 až 130 ml rozpouštědel ve vakuu a po ochlazení byl vyloučený produkt zpracován jako v příkladu 1. Krystalizací z toluenu bylo získáno 38,9 g /53 %/ produktu t.t. 264 až 266 °C. Struktura látky je v soulase s interpretací spekter.

## Příklad 3

3,5-dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-tris/4-methoxyfenyl/-2H-pyran /I; X=CH<sub>3</sub>O/

Směs 17,5 g 4-methoxybenzoylacetonitrilu, 1,5 g piperidinu a 7,6 g ledevé kyseliny octové a 150 ml benzenu byla zahřívána k varu a reakční voda oddělována na Friedrichově nástavci. Po zpracování jako v příkladu 1 bylo získáno 5,7 g /35 %/ produktu, t.t. 283 až 285 °C /dimethylformamid/, jehož struktura je v soulase s interpretací spektra ultrafialového, infračerveného záření, nukleární magnetické resonance a hmotnostních spekter.

## Příklad 4

3,5-dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-tris/4-chlorfenyl/-2H-pyran /I; X=Cl/

K 35,9 g 4-chlorbenzoylacetonitrilu bylo přidáno 3,6 g octanu amonného, 6,5 g konc. kyseliny octové a 240 ml xylenu. Reakční směs byla potom zahřívána k varu a reakční voda oddělována na azeotropickém nástavci. Po obvyklém zpracování jako v příkladu 1 byl produkt překrystalován z dimethylsulfoxidu. Bylo získáno 15,4 g /46 %/ látky, t.t. 356 až 358 °C /toluen/. Struktura látky byla potvrzena pomocí spektra ultrafialového, infračerveného záření, nukleární magnetické resonance a hmotnostních spekter.

## Příklad 5

3,5-Dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-tris/4-bifenylyl/-2H-pyran /I; X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/

Směs 66,3 g 4-fenylbenzoylacetonitrilu, k.3 g octanu amonného, 8,2 ml konc. kyseliny octové a 350 ml xylenu byla zahřívána k varu za současného oddělování vody na Friedrich-

sově nástavci. Potom byla reakční směs zpracována jako v příkladě 1 a získáno 56,4 g /90 % produktu, t.t. 325 až 327 °C /toluén/. Struktura látky byla potvrzena pomocí spektra ultrafialového, infračerveného záření, nukleární magnetické resonance a hmotnostních spekter.

#### Příklad 6

3,5-Dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-trifenyl-2H-pyran /I; X = H/

Směs 4,35 g benzoylacetonitrilu /II, X = H/, 0,2 g bezvodého octanu sodného, 1 ml ledové kyseliny octové a 35 ml toluenu byla zahřívána k varu za kontinuálního odstraňování vody pomocí azeotropického nástavce. Po analogickém zpracování jako v příkladu 1 bylo získáno 2,72 g produktu, t.t. 305 až 306 °C, který byl podle chromatografie na tenké desce identický se standardním preparátem.

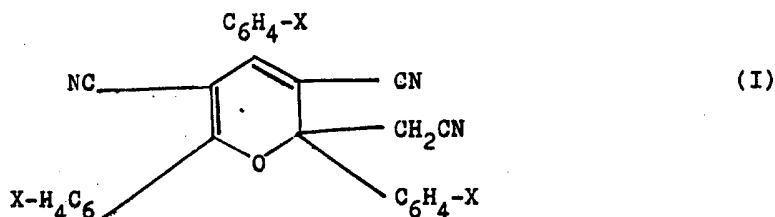
#### Příklad 7

3,5-dikyan-2-kyanmethyl-2,4,6-tris(4-methoxyfenyl)-2H-pyran /I; X=CH<sub>3</sub>O/

K 8,75 g 4-methoxybenzoylacetonitrilu bylo přidáno 0,8 sody a 4 ml kyseliny octové a 75 ml xylenu. Reakční voda byla oddělována na azeotropickém nástavci. Po analogickém zpracování reakční směsi jako v příkladu 3 bylo získáno 3,05 g produktu, t.t. 283 až 285 °C, který je podle chromatografie na tenké vrstvě identický se standardním preparátem.

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby derivátů 3,5-dikyan-2H-pyranu obecného vzorce I



kde X značí vodík, alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku, alkoxyl s 1 až 3 atomy uhlíku v alifatickém řetězci, halogen nebo fenyl, popřípadě fenyl substituovaný alkylem s 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo halogenem, vyznačující se tím, že se na substituované benzoylacetonitrily obecného vzorce II



kde X má shora uvedený význam, působí katalytickým množstvím bázičky reagujících látek v přítomnosti jednosytných organických kyselin, obsahujících 1 až 3 atomy uhlíku při teplotě 90 až 200 °C v molárním poměru reagujících složek 1 : 0,05 až 0,2 : 0,005 až 0,3, přičemž se reakční voda odstraňuje azeotropickou destilací s benzenem nebo jeho alkylhomologem, obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové skupině.

2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako bázičky reagující látky použije octan amonný nebo octan alkylaminu, obsahujícího 1 až 6 atomů uhlíku nebo octan sodný nebo sedit.