



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 994

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 11 83
(21) (PV 8935-83)

(51) Int. Cl.³ C 07 D 213/85

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 01 12 86

(75)

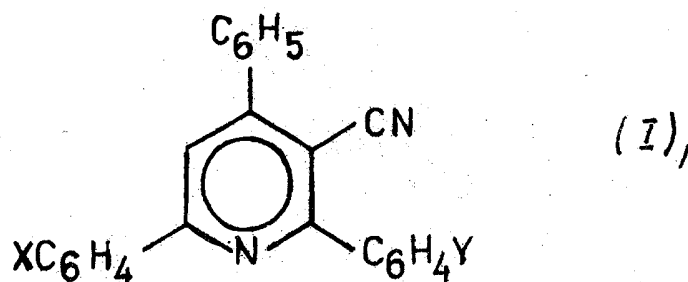
Autor vynálezu KUTHAN JOSEF prof. ing. DrSc., PRAHA,
MARCHALÍN ŠTEFAN ing., BRATISLAVA,
SVOBODOVÁ BLANKA ing., PRAHA

(54) Způsob výroby 2,4,6-trisubstituovaných 3-kyanpyridinů

Způsob výroby 2,4,6-trisubstituovaných 3-kyanpyridinů podle vynálezu umožňuje získat produkty, které se snadno izolují z reakční směsi a rafinují krystalizací, přitom požadavky na technologické zařízení jsou nízké, což je ekonomicky výhodné. Získané produkty jsou potenciálními scintilátory a fotostabilizátory plastů. Způsob výroby spočívá v tom, že se nechají reagovat sloučeniny vzorce $C_6H_5 - CH = C(CN) -$ - COC_6H_4Y a aromatickými ketony vzorce $XC_6H_4COCH_3$ v přítomnosti vhodného oxidovadla, za zvýšené teploty, v organickém rozpouštědle a v přítomnosti kondenzačních činidel. Přitom X a Y značí vodíkový atom, fenylovou nebo 4-bifenylylovou skupinu.

233 994

Vynález se týká způsobu výroby 2,4,6 - triaryl - 3 - kyanpyridinů obecného vzorce I



kde X a Y značí vodíkový atom, fenylovou nebo 4-bifenylylovou skupinu.

Z látek obecného vzorce I byl dosud připraven jen derivát, v němž oba substituenty X a Y jsou vodíkové atomy, a to z 1,3 - difenyl propenonu a benzoylacetonitrilu nebo 3-amino-3-fenylpropenenitrilu. Stávající způsob přípravy je náročný z hlediska dostupnosti výchozích surovin, takže látky obecného vzorce I, kde X a Y není vodíkový atom jsou velmi obtížně přístupné. Známé způsoby výroby poskytují produkty s nespolehlivou, variabilní výtěžností a rovněž izolace je obtížnější.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby 2,4,6 - trisubstituovaných 3 - kyanpyridinů podle vynálezu, jehož podstatou je, že se nechají reagovat sloučeniny vzorce II : $C_6H_5 - CH = C(CN) - COC_6H_4Y$ s aromatickými ketony vzorce III : $XC_6H_4COCH_3$ v přítomnosti kondenzačních činidel a vhodného oxidovadla za zvýšené teploty v organickém rozpouštědle. S výhodou lze použít nižších alkoholů, glykolů a glycerolů, případně jiných hydroxyderivátů, přičemž kondenzace probíhá s uspokojivou rychlostí při bodu varu těchto rozpouštědel, to je v rozmezí od 50 do 250 °C. Jako kondenzačního činidla lze

použít amonných solí karboxylových nebo minerálních kyselin. Jako oxidovadla se používá samotného molekulového kyslíku, případně ve směsi s inertním plynem, nitrolátek nebo ferrikyanidů alkalických kovů.

Výhoda nového způsobu výroby 2,4,6 - trisubstituovaných - 3 - kyanpyridinů podle vynálezu spočívá v použití snadněji dostupných reaktantů typu II a III, zejména pro prakticky nejvýznamnější případy, kdy skupiny X a Y nejsou atomy vodíku. Další předností je výtěžnost nalezeného způsobu výroby, která je lepší než v případech uváděných v literatuře, produkty se snadno izolují z reakční směsi a rafinují krystalizací. Rovněž požadavky na technologické zařízení jsou nízké, což ukazuje na ekonomickou výhodnost.

Způsob výroby heterocyklických sloučenin obecného vzorce I je blíže objasněn na několika případech provedení.

P ř í k l a d 1

Způsob výroby 6-(4-bifenylyl)-2,4-difenyl-3-kyanpyridinu

Směs 0,47 g benzylidenbenzoylacetonitrilu, 0,39 g 4-acetylbifenyly, 0,15 g octanu amonného a 7 ml ethanolu byla zahřívána k varu po dobu 8 hodin v pomalém proudě vzduchu. Po ochlazení na teplotu místnosti byl nerozpustný podíl odsát, promyt vodou a ethanolem. Bylo získáno 0,42 g produktu teploty tání 210 až 212 °C (ethanol - benzen).

P ř í k l a d 2

Způsob výroby 2-(4-Bifenylyl)-4,6-difenyl-3-kyanpyridinu

Směs 0,52 g benzyliden-4-fenylbenzoylacetonitrilu, 0,20 g acetofenonu, 0,13 g octanu amonného a 7 ml ethanolu bylo zahříváno 10 hodin za přítupu vzdušného kyslíku, přičemž již po dvou hodinách se počal vylučovat nerozpustný produkt. Ten byl po ochlazení na teplotu místnosti odsát, promyt vodou a ethanolem. Bylo získáno 0,40 g produktu teploty tání 225 až 227 °C (ethanol - benzen).

P ř í k l a d 3

Způsob výroby 2,4,6-trifenyl-3-kyanpyridinu

Směs 2,33 g benzylidenbenzoylacetonitrilu, 1,20 g acetofenonu, 0,75 g octanu amonného, 1 ml nitrobenzenu a 10 ml ethanolu byla zahřívána 8 hodin, přičemž již po 30 minutách se začal vylučovat nerozpustný produkt. Ten byl po ochlazení na teplotu místnosti odsát, promyt vodou a ethanolem. Byl získán 1,4 g produktu teploty tání 223 až 225 °C, krystalizováno z ethanol-benzenu (1:1).

Způsob výroby 2-(4-bifenylyl)-4-fenyl-3-kyan-6-~~4~~-(p-terfenylyl)/pyridinu

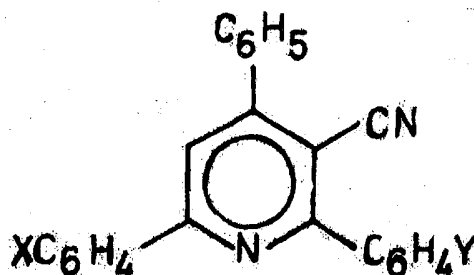
Směs 0,27 g 4-acetylterfenylu, 0,31 g benzylidenbenzoylacetonitri-
lu, 0,08 g octanu amonného, 2 ml dimethylformamidu a 10 ml etha-
nolu byla zahřívána za přístupu vzdušného kyslíku k varu po dobu
16 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla vyloučená sra-
ženina odsáta, promyta vodou a ethanolem a překrystalizována z to-
luenu. Bylo získáno 0,25 g požadovaného produktu, který byl pře-
čištěn chromatografií na sloupci 50 g silikagelu vymýváním chlo-
roformem, teplota tání 269 až 271 °C.

Uvedené 2,4,6-trisubstituované 3-kyanpyridiny jsou potenciál-
ními scintilátory a fotostabilizátory plastů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 994

1. Způsob výroby 2,4,6-trisubstituovaných 3-kyanpyridinů obecného vzorce I



(I),

kde X a Y značí vodík, fenyl nebo 4-bifenylyl, vyznačující se tím, že se nechá reagovat benzyliden benzoylacetonitril obecného vzorce II



kde Y má shora uvedený význam s aromatickými ketony obecného vzorce III



kde X má shora uvedený význam, za přítomnosti kondenzačního činidla a oxidovadla, v organickém rozpouštědle, jako jsou například nižší alkoholy, glykoly a glyceroly, přičemž kondenzace probíhá při ^{teplotě} bodu varu těchto rozpouštědel, to je v rozmezí od 50 do 250 °C.

2. Způsob výroby 2,4,6-trisubstituovaných 3-kyanpyridinů ^{obecného vzorce I} podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako kondenzačního činidla se používá amonných solí karboxylových nebo minerálních kyselin.

3. Způsob výroby 2,4,6-trisubstituovaných 3-kyanpyridinů ^{obecného vzorce I} podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako oxidovadla se používá samotného molekulového kyslíku, případně ve směsi s inertním plynem, nitrátů nebo ferrikyanidů alkalických kovů.

4. Způsob výroby 2,4,6-trisubstituovaných 3-kyanpyridinů ^{obecného vzorce I} podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako rozpouštědla se používají alifatické hydroxyderiváty s bodem varu v rozmezí od 50 do 250 °C.