



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211118

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 20 03 80
/21/ /PV 1927-80/

(51) Int. Cl.³
C 07 C 2/76
C 07 C 15/52

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 02 83

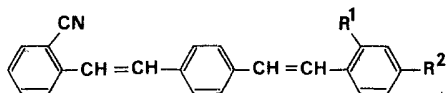
(75)

Autor vynálezu

ARIENT JOSEF dr. ing. DrSc., PODSTATÁ JIŘÍ, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy nesymetrických derivátů distyrylbenzenu

Způsob přípravy nesymetrických derivátů distyrylbenzenu obecného vzorce I



kde R¹ je H nebo CH₃ a R² je H, Cl nebo CH₃COO- kondenzací 4-(2'-kyanostyryl)benzaldehydu s odpovídajícím arylfosfonátem.

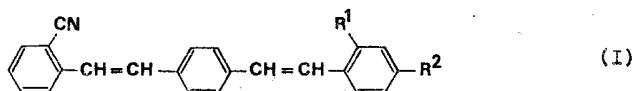
Vynález se týká způsobu přípravy nesymetrických derivátů distyrylbenzenu kondenzací 4-(2'-kyanostyryl)benzaldehydu s odpovídajícím arylfosfonátem.

Deriváty 1,4-distyrylbenzenu patří mezi moderní disperzní opticky zjasňující prostředky zejména pro zjasňování polyesterových vláken. Mimoto jsou látky tohoto typu používány jako potenciátory k sensibilizaci fotografických citlivých emulzí. Jejich příprava spočívá hlavně na Wittigově-Schöllkopfově reakci arylidifenyl- nebo arylidialkylfosfonátu s aromatickými aldehydy. Pro kondenzaci potřebný fosfonát se získává reakcí derivátů benzylchloridu s trifenylofosfinem, trietylfosfitem, diisobutyl- nebo dimetylfosfitem.

Trifenylofosfin se dnes už nepoužívá. V praktické aplikaci se vžilo téměř výlučně používání trietylfosfit i když je co do průběhu reakce i co do výtěžku méně výhodný než diisobutylfosfit. Reakce s trietylfosfitem je velmi elegantní a jednoduchá, zatímco diisobutyl- nebo dimetylfosfit je nutno nejprve převést alkohólatem sodným na sodnou sůl a tu teprve podrobit kondenzaci s odpovídajícím benzylchloridem. Stejným způsobem je možno připravit difunkční fosfitovou sloučeninu například z ω, ω -dichlor-1,4-xyleny. Kondenzace monofunkčního fosforanu s monofunkčním aldehydem probíhá jednoduše a s vysokým výtěžkem ve vysokovroucím rozpouštědle, obvykle v dimetylformamidu, účinkem metanolickeho hydroxidu draselneho anebo alkohólatu sodného. Uvedená reakce poskytuje hladce symetrické deriváty distyrylbenzenu.

Nevýhodou výše uvedeného postupu je to, že se touto cestou nedají připravit nesymetrické deriváty distyrylbenzenu.

Nyní byl nalezen postup přípravy, který je předmětem tohoto vynálezu, dosud nepopsaných nesymetrických derivátů distyrylbenzenu, obecného vzorce I



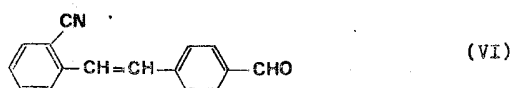
kde R^1 je H nebo CH_3 - a R^2 je H, Cl nebo CH_3COO - reakcí arylidialkylfosfonátu s aromatickým dialdehydem a spočívá v tom, že dietyl(2'-kyanobenzyl)fosfonátu vzorce IV



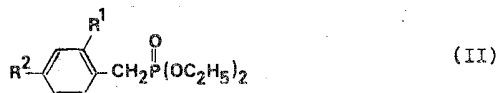
se kondenzuje s tereftalaldehydem vzorce V



ve vodně alkalickém prostředí a vzniklý 4-(2'-kyanostyryl)benzaldehyd vzorce VI

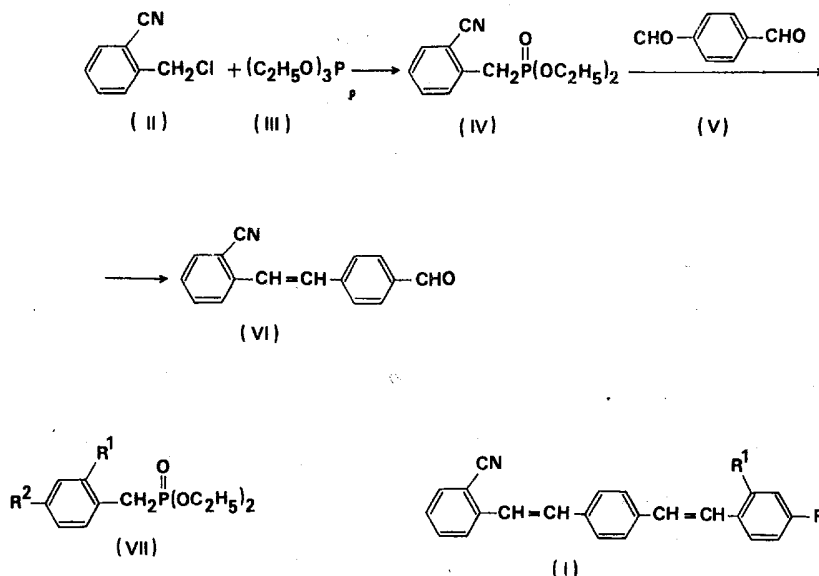


se dále kondenzuje v alkoholickoalkalickém prostředí s deriváty dietylbenzylfosfonátu vzorce VII



kde R^1 a R^2 mají výše uvedený význam, na odpovídající derivát 1-(2'-kyanostyryl)-4-styrylbenzenu. Průběh reakce fosfonátu s tereftalaldehydem závisí na prostředí, v němž se kondenzace provádí a na substituci v aromatické části fosfonátu. Zatímco v rozpouštědlech jako je dimetylformamid nebo xylen probíhá tato reakce velmi rychle za vzniku prakticky jednotného derivátu distyrylbenzenu, je průběh reakce ve vodném prostředí velmi pomalý a vede - v zá-

vislosti na substituci fosfonátu - k derivátu styrylbenzaldehydu. Zatímco kyanobenzylfosfonát vzorce IV, vzniklý reakcí o-kyanobenzylchloridu vzorce II s triethylfosfitem vzorce III, dává s tereftalaldehydem vzorce V ve vodněalkalickém prostředí 4-(2'-kyanostyryl)benzaldehyd vzorce VI, metyl-, chlor- nebo karbmetoxyderivát za těchto podmínek nereaguje.



kde R^1 je H nebo CH_3 a R^2 je H, Cl nebo CH_3COO . Kyanostyrylbenzaldehyd vzorce VI je schopen dále reagovat s další molekulou derivátu benzyldiethylfosforanu. Takovým způsobem byl připraven 1-(2'-methylstyryl)-4-(2'-kyanostyryl)benzen vzorce VI, 1-(4'-chlorstyryl)-4-(2'-kyanostyryl)benzen vzorce VII.

P ř í k l a d 1

4-(2'-kyanostyryl)benzaldehyd vzorce VI.

3,60 g dimethyl(2'-kyanobenzyl)fosfonátu, 2,72 g tereftalaldehydu a 200 ml vody bylo zahřátím převedeno do roztoku a zalkalizováno 2,5N NaOH do reakce na brillant. Po pětiminutovém zahřívání k mírnému varu, se vyloučená bezbarvá sloučenina za horka odsaje a dvakrát se promyje horkou vodou. Po vysušení se získá 1,6 g produktu (43 % teorie) o teplotě tání 150 až 151 °C (etanol). Konstituce byla potvrzena porovnáním NMR - spektra se spektry modelových látek.

P ř í k l a d 2

1-(4'-chlorstyryl)-4-(2'-kyanostyryl)benzen.

K roztoku 0,01 molu 4-(2'-kyanostyryl)benzaldehydu, 0,02 molu dimethyl(4'-chlorbenzyl)fosfonátu, 100 % nadbytek, ve 20 ml dimethylformamidu byl přidán roztok 1,7 g pevného KOH ve 20 ml etanolu. Po třicetiminutovém zahřívání na 60 °C, byla vyloučená sraženina odsáta a promyta malým množstvím alkoholu.

P ř í k l a d 3

1-(2'-methylstyryl)-4-(2'-kyanostyryl)benzen.

Připraví se stejným způsobem jako látka u příkladu 2, jen místo 0,02 molu diethyl(4'-chlorbenzyl)fosfonátu se použije 0,02 molu diethyl(2'-methylbenzyl)fosfonátu.

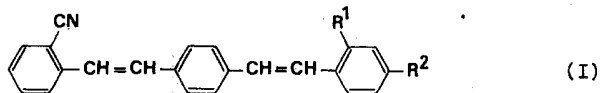
Příklad 4

1-(4'-karbmetoxystyryl)-4-(2'-kyanostyryl)benzen

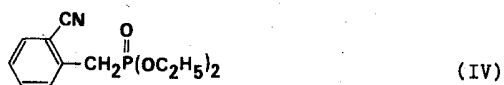
Připraví se stejným postupem jako látka v příkladu 2, jen místo 0,02 molu dietyl(4'-chlorbenzyl)fosfonátu se použije 0,02 molu dietyl(4'-karbmetoxybenzyl)fosfonátu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy nesymetrických derivátů distyrylbenzenů obecného vzorce I



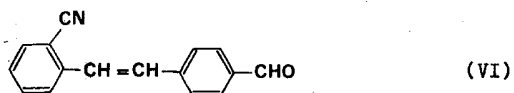
kde R¹ je H nebo CH₃- a R² je H, Cl nebo CH₃COO- reakcí aryldialkylfosfonátu s aromatickým dialdehydem vyznačený tím, že dimetyl(2'-kyanobenzyl)fosforan vzorce IV



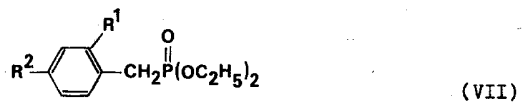
se kondenzuje s tereftalaldehydem vzorce V



ve vodně alkalickém prostředí a vzniklý 4-(2'-kyanostyryl)benzaldehyd vzorce VI



se dále kondenzuje v alkoholickoalkalickém prostředí s deriváty diethylbenzylfosfonátu vzorce VII



kde R¹ a R² mají výše uvedený význam na odpovídající derivát 1-(2'-kyanostyryl)-4-styrylbenzen.