



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

261434
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 07 D 309/32

[22] Prihlášené 19 06 87

[21] (PV 4542-87.N)

[40] Zverejnené 15 06 88

[45] Vydané 15 05 89

[75]

Autor vynálezu

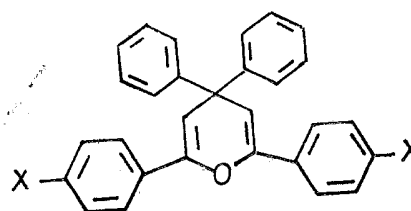
KURFÜRST ANTONÍN doc. ing. CSc., ZELENÝ JAN ing., PRAHA,
SCHWARZ MARIÁN ing., ŽIAR nad Hronom,
KUTHAN JOSEF prof. ing. DrSc., PRAHA

[54] Fotochromné 2,4,4,6-tetrafenyl-4 H-pyrány a spôsob ich výroby

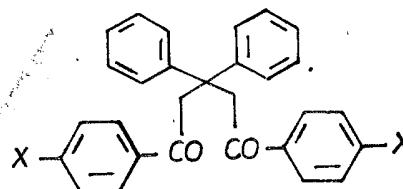
1

Fotochromné 2,4,4,6-tetrafenyl-4H-pyrány obecného vzorca I, kde X je alkyl s počtom uhlíkov 1 až 2, alkoxy s počtom uhlíkov 1 až 2 alebo halogen, majú fotochromné vlastnosti. Spôsob ich výroby spočíva v tom, že sa pôsobí dehydratačným činidlom na 1,3,3,5-tetrafenyl-1,5-pentadióny obecného vzorca II, kde X má vyššie uvedený význam, v organickom rozpúšťadle.

2



I



II

Vynález sa týka 2,4,4,6-terafenyl-4H-pyránov obecného vzorca I, kde X je alkyl s počtom atómov uhlíkov 1 až 2, alkoxy skupina s počtom atómov uhlíkov 1 až 2 a halogén.

Doposiaľ bol pripravený len derivát, v ktorom substituenty X sú vodíkové atómy, a to dvoma spôsobmi. Prvý spôsob je dehydratácia 1,3,3,5-tetrafenyl-1,5-pentadiónu oxidom fosforečným, pri druhom sa pôsobí fenylmagnéziumbromidom na 1,3,5-trifenyl-2-pentén-1,5-dión, pričom sa získa zmes 4H- a 2H-pyránu.

Novo pripravené 4H-pyrány v kryštalickom stave vykazujú výraznú fotochromiu po ožiarení slnečným svetlom. Uvedené 4H-pyrány sú potenciálnymi zložkami svetlocitlivých vrstiev využiteľných v mikroelektronike.

Spôsob výroby 4H-pyránov obecného vzorca I podľa vynálezu spočíva v tom, že na 1,3,3,5-tetrafenyl-1,5-pentadión obecného vzorca II, kde X má vyššie uvedený význam, sa pôsobí vhodným dehydratačným činidlom. Ako dehydratačné činidlá sú použité oxid fosforečný, acetanhydrid, kyselina p-toluénsulfónová, jód alebo primárne amóniové soli vo vrúcom organickom rozpúšťadle. Ako rozpúšťadlo sú použité organické kyseliny alebo aromatické uhlovodíky.

Spôsob výroby 4H-pyránov obecného vzorca I a ich fotochromné vlastnosti sú uvedené v nasledujúcich príkladoch.

Príklad 1

Spôsob výroby 4H-pyránu I ($X=CH_3$)

Zmes 1,77 g (4 mmóly) 3,3-difenyl-1,5-bis(p-tolyl)-1,5-pentadiónu a 4,48 g (27,2 mmólu) oxidu fosforečného bola prevrstvená 20 ml xylénu a 3 hodiny zahrievaná pod spätným chladičom za varu rozpúšťadla v atmosfére dusíka sušeného oxidom fosforečným. Po ochladení bol xylénový roztok zliaty a vákuovo zahustený. Z destilačného bolo petroléterom vyzrážané 0,92 g produktu 2,6-bis(p-tolyl)-4,4-difenyl-4H-pyránu, čo predstavuje 54 %-ný výťažok. Kryštalizáciou zo zmesi xylénu s petroléterom bola získaná čistá látka o teplote topenia 188 až 189 stupňov Celzia.

Látka I

Farba látky
pred ožiarení

Farba látky
po ožiarení

$X=CH_3$

bezfarebná

modrá

$X=OCH_3$

bezfarebná

modrá

$X=Br$

bezfarebná

modrá

Príklad 2

Spôsob výroby 4H-pyránu I ($X=OCH_3$)

Zmes 1,88 g (4 mmóly) 3,3-difenyl-1,5-bis(p-metoxifyenyl)-1,5-pentadiónu a 4,48 g (27,2 mmóly) oxidu fosforečného bola spracovaná obdobným spôsobom ako v príklade 1. Bolo získané 0,74 g produktu 4,4-difenyl-2,6-bis(p-metoxifyenyl)-4H-pyránu vo výťažku 41 %. Kryštalizáciou zo zmesi xylénu s petroléterom bol pripravený čistý preparát o teplote topenia 215 až 217 °C.

Príklad 3

Spôsob výroby 4H-pyránu I ($X=Br$)

Zmes 2,26 g (4 mmóly) 3,3-difenyl-1,5-bis(p-bromfenyl)-1,5-pentadiónu a 4,48 g (27,2 mmólu) oxidu fosforečného bola spracovaná obdobným spôsobom ako v príklade 1. Bolo získané 1,27 g produktu 2,6-bis(p-brómfenyl)-4,4-difenyl-4H-pyránu, čo predstavuje 58 %-ný výťažok. Kryštalizáciou zo zmesi xylénu s petroléterom bola pripravená čistá látka o teplote topenia 262 až 263 stupňov C. V prípade použitia ako dehydratačného činidla acetylchloridu v acetanhydride bol výťažok 44 %, pri použití jódu 47 % a pri použití kyseliny p-toluénsulfonovej 52 %.

Za použitia oxidu fosforečného ako dehydratačného činidla bol analogicky pripravený 2,6-bis(p-fluorfenyl)-4,4-difenyl-4H-pyrán vo výťažku 52 %, s t. t. 235 až 237 °C.

Príklad 4

Fotochromné vlastnosti látok I

Svetlom indikovaná farebná zmena látok I bola pozorovaná v tuhom stave. Pri ožiarovaní tuhých vzoriek látok I pôsobením slnečného svetla sa potrebná doba expozície pohybuje od zlomkov sekúnd až po niekoľko minút. Prechovávaním farebných kryštálov v temne dochádza spätne behom niekoľkých hodín k strate farby. Obdobného efektu je možné dosiahnuť i pri rozpustení látky alebo pri jej zahriatí.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Fotochromné 2,4,4,6-tetrafenyl-4H-pyrány obecného vzorca I, kde X je alkyl s počtom uhlíkov 1 až 2, alkoxy s počtom uhlíkov 1 až 2 alebo halogen.

2. Spôsob výroby 2,4,4,6-tetrafenyl-4H-pyránov obecného vzorca I podľa bodu 1, vyznačený tým, že sa pôsobí dehydratačným činidlom na 1,3,3,5-tetrafenyl-1,5-pentadióny obecného vzorca II, kde X má vyššie uvedený význam, v organickom rozpúšťadle.

3. Spôsob výroby podľa bodu 2, vyznačený tým, že ako dehydratačné činidlá sú použité oxid fosforečný, acetanhydrid, kyselina p-toluénsulfónová, jód alebo primárne amóniové soli vo vrúcom organickom rozpúšťadle.

4. Spôsob podľa bodov 1 až 3, vyznačený tým, že ako rozpúšťadlo sú použité organické kyseliny alebo aromatické uhľovodíky.