



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256977

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 213/24

(22) Přihlášeno 19 12 85
(21) pv 9523-85

(40) Zveřejněno 17 09 87
(45) Vydáno 16 01 89

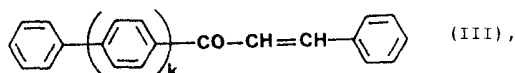
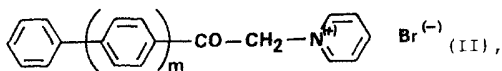
(75)

Autor vynálezu

KURFÜRST ANTONÍN ing. CSc., PRAHA, LHOTÁK PAVEL, LOSINÁ,
KUTHAN JOSEF prof. ing. DrSc., RICHTER OTAKAR prom. chem., PRAHA

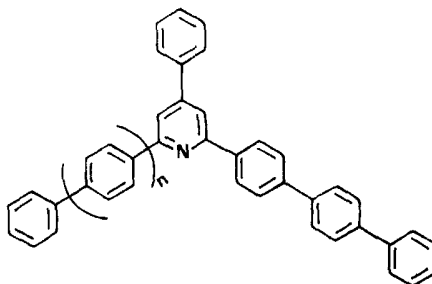
(54) Způsob výroby 2-(p-terfenyl-4-yl)-4,6-diarylpyridinů

Způsob výroby 2-(p-terfenyl-4-yl)-
-4,6-diarylpyridinů spočívá v tom, že se
zahřívá směs látek obecného vzorce II a III



kde m a k nabývají hodnot 0,1 nebo 2,
přičemž alespoň jeden ze symbolů m nebo
k musí mít hodnotu 2, a amonných solí
karboxylových nebo minerálních kyselin
v reakčním prostředí aprotických polárních
rozpouštědel v přítomnosti odpovídající
karboxylové kyseliny. Takto připravené
pyridinové deriváty vykazují výraznou
luminiscenci v krystalickém stavu i v roz-
tociích a lze je proto případně využít
ve scintilační technice.

Vynález se týká způsobu výroby nových, dosud nepopsaných 2-(p-terfenyl-4-yl)-4,6-diarylpyridinů obecného vzorce I



(I)

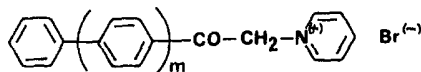
kde n je 0,1 nebo 2.

Z podobných 2,4,6-substituovaných pyridinů typu I byly doposud připraveny jen nejnižší homology, které mají v polohách 2 až 6 fenylové nebo bifenylové zbytky. Například 2,4,6-trifenylpyridin byl připraven reakcí benzaldiacetofenonu s octanem amonným v autoklávu působením tlaku. Rovněž je známa příprava vycházející z benzaldehydu a acetonu, z benzaldiacetofenonu a acetofenonu a také ze samotného benzalacetofenonu. V literatuře byla rovněž popsána příprava 2,4,6-trifenylpyridinu reakcí fenacylpyridiniumbromidu nebo fenacylsochinoliniumbromidu a benzalacetofenonu v kyselině octové za přítomnosti octanu amonného.

Další způsob přípravy 2,4,6-trifenylpyridinu spočívá v reakci fenacyldimetylsulfoniumbromidu s benzalacetofenonem a s octanem amonným v kyselině octové nebo v konverzi příslušných pyriliových solí na pyridin zahříváním s amoniakem. Podobným způsobem byl připraven 2-bifenylyl-4,6-difenylpyridin a 2,6-dibifenylyl-4-fenylpyridin.

Příprava 2,4,6-triarylsstituovaných pyridinů se zabudovaným p-terfenylovým zbytkem v poloze 2 nebo 2,6 nebyla dosud popsána. Z analogických pyridinových derivátů jsou v literatuře ve vztahu ke scintilační technice uváděny jen 2,4,6-trifenylpyridin a jeho deriváty s methoxylovou skupinou v para polohách fenylových skupin.

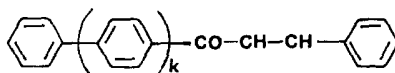
Tento nedostatek odstraňuje způsob výroby 2-(p-terfenyl-4-yl)-4,6-diarylpyridinů podle vynálezu, jehož podstatou je, že se směs látek obecných vzorců II a III



(II)

kde m je 0,1 nebo 2

a



(III)

kde k je 0,1 nebo 2, zahřívá k varu, když alespoň jeden ze symbolů m nebo k musí mít hodnotu 2, v poměru 1:1,5 za přítomnosti alespoň 10násobného přebytku (molárního) octanu amonného v reakčním prostředí aprotického polárního rozpouštědla jako je dimethylformamid nebo dimethylsulfoxid a kyseliny octové.

Takto připravené nové pyridinové deriváty vykazují výraznou luminiscenci v krystalickém stavu i v roztocích a lze proto počítat s jejich možným využitím ve scintilační technice.

Způsob výroby 2-(p-terfenyl-4-yl)-4,6-diarylpyridinů podle vynálezu je popsán v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Způsob výroby 2-(p-terfenyl-4-yl)-6-(bifenyl-4-yl)-4-fenylpyridinu

0,4 g 4-cinnamoyl-p-terfenylu ($1,1 \times 10^{-3}$ mol) a 0,6 g fenyl-fenacylpyridinium bromidu ($1,7 \cdot 10^{-3}$ mol) bylo za přítomnosti 3 g octanu amonného zahříváno k varu při teplotě olejové lázně 200°C ve 20 ml směsi kyseliny octové a dimethylformamidu v poměru 1:1 po dobu 24 hodin. Po ochlazení byla reakční směs vylita do 200 ml vody a vyloučená strženina odsáta. Získaná tuhá látka byla rozpuštěna v malém množství chloroformu a byla provedena sloupcová chromatografie na 30 g oxidu křemičitého za použití směsi benzen - tetrachlormetan v poměru 1:9.

Frakce obsahující žádanou látku byly spojeny a odpařeny. Bylo získáno 0,3 g žádaného produktu ve výtěžku 60 %. Krystalizací ze směsi chloroform - metanol byla získána bílá krystalická látka s teplotou tání 259 až 261°C .

P ř í k l a d 2

Způsob výroby 2-(p-terfenyl-4-yl)-6-(bifenyl)-4-fenylpyridinu

0,4 g 4-cinnamoylbifenylu ($1,4 \times 10^{-3}$ mol) a 0,91 g bifenylfenacylpyridiniumbromidu ($2,11 \times 10^{-3}$ mol) bylo za přítomnosti 1,5 g octanu amonného zahříváno k varu při teplotě olejové lázně 200°C po dobu 24 hodin ve směsi dimethylformamid - kyselina octová v poměru 1:1. Separace produktu byla provedena stejně jako u příkladu 1. Bylo získáno 0,454 g produktu, což představuje výtěžek 60 %. Krystalizací z pyridinu byla získána látka s teplotou tání $259,5$ až $261,5^\circ\text{C}$.

P ř í k l a d 3

Způsob výroby 2-(p-terfenyl-4-yl)-4-6-difenylpyridinu

0,4 g 4-cinnamoyl-p-terfenylu ($1,1 \times 10^{-3}$ mol) a 0,47 g fenacylpyridiniumbromidu ($1,7 \times 10^{-3}$ mol) a 3 g octanu amonného bylo zpracováno stejným způsobem jako u příkladu 1. Bylo získáno 0,51 g žádaného produktu ve výtěžku 65 % s teplotou tání 225 až 226°C .

P ř í k l a d 4

Způsob výroby 2-(p-terfenyl-4-yl)-4,6-difenylpyridinu

4,3 g bifenylfenacylpyridiniumbromidu ($1,0 \times 10^{-3}$ mol) a 1,17 g cinnamoylbenzenu (8×10^{-3} mol) a 10 g octanu amonného a 120 ml kyseliny octové a dimethylformamidu v poměru 1:1 bylo zahříváno k varu při teplotě olejové lázně 200°C po dobu 75 hodin. Další postup byl obdobný jako u příkladu 1. Bylo získáno 1,43 g žádaného produktu ve výtěžku 40 % při teplotě tání 225 až 226°C .

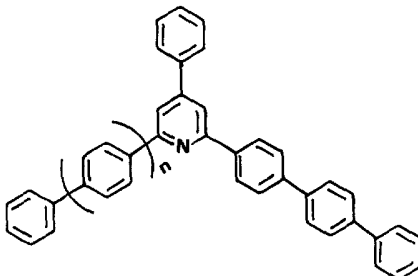
P ř í k l a d 5

Způsob výroby 2,6-di-(p-terfenyl-4-yl)-4-fenylpyridinu

0,4 g 4-cinnamoyl-p-terfenylu ($1,1 \times 10^{-3}$ mol) a 0,73 g ($1,7 \times 10^{-3}$ mol) bifenylylfenacylpyridiniumbromidu a 0,3 g octanu amonného bylo zpracováno stejným způsobem jako u příkladu 1. Bylo získáno 0,057 g žádaného produktu ve výtěžku 8,5 % s teplotou tání nad 310°C .

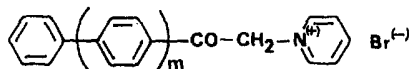
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby 2-(p-terfenyl-4-yl)-4,6-diarylpyridinů obecného vzorce I



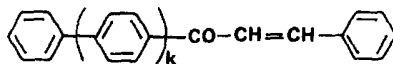
(I)

kde n je 0,1 nebo 2, vyznačující se tím, že se zahřívá k varu směs látek obecných vzorců II a III



(II)

kde m je 0,1 nebo 2 a



(III)

kde k je 0,1 nebo 2, přičemž alespoň jeden ze symbolů m nebo k musí mít hodnotu 2, v poměru 1:1,5 za přítomnosti alespoň 10násobného molárního přebytku molárního octanu amonného, v reakčním prostředí aprotického polárního rozpouštědla jako je dimethylformamid nebo dimetylsulfoxid a kyseliny octové.