



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 668

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 D 211/82

(21) PV 5562-88.F  
(22) Prihlášené 11 08 88

(40) Zverejnené 12 09 89  
(45) Vydané 06 02 91

(75)  
Autor vynálezu

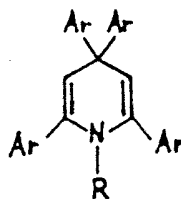
SCHWARZ MARIÁN ing., ŽIAR NAD HRONOM,  
KURFÜRST ANTONÍN doc. ing. CSc.,  
KUTHAN JOSEF prof. ing. DrSc., PRAHA

(54)

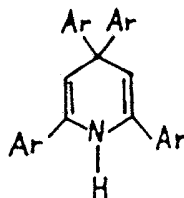
Spôsob výroby fotochrómných 1-substituovaných  
2,4,4,6-tetraaryl-1,4-dihydropyridínov

(57) Spôsob výroby fotochrómných 1-substituovaných 2,4,4,6-tetraaryl-1,4-dihydropyridínov obecného vzorca I, kde Ar je fenyl a R je alkyl C<sub>1</sub>, až C<sub>12</sub>, 2-propenyl, benzyl alebo p-benzoylbenzyl, spočíva v tom, že na 2,4,4,6-tetraaryl-1,4-dihydropyridín obecného vzorca II, kde Ar je fenyl sa pôsobí hydridom sodným v inertnej atmosfére v organickom rozpúšťadle, napríklad v dimethylformamidě a následně alkylačným činidlom obecného vzorca RX, kde R má vpredu uvedený význam a X je halogen. Uvedené 1,4-dihydropyridíny sú potenciálnymi zložkami svetlocitlivých vrstiev.

I



II



Vynález sa týka spôsobu prípravy 1-substituovaných 2,4,4,6-tetraaryl-1,4-dihydropyridínov obecného vzorca I, kde Ar je fenyl a R je alkyl s počtom uhlíkov 1 až 12, 2-propenyl, benzyl alebo p-benzoylbenzyl.

Z látok I boli doposiaľ pripravené len dve skupiny derivátov, kde R je metyl a benzyl, a to cyklokondenzačnou reakciou 1,3,3,5-tetraaryl-1,5-pentándiónu s N-substituovaným acetátom amónnym za refluxu v kyseline octovej. Uvedená cyklokondenzácia bola doposiaľ jediným spôsobom, ktorým bolo možné pripraviť látky tohoto typu.

Spôsob výroby 1,4-dihydropyridínov obecného vzorca I podľa vynálezu spočíva v tom, že sa v inertnej atmosfére pôsobí na 1,4-dihydropyridín obecného vzorca II, kde Ar má vpredu uvedený význam hydridom sodným v organickom rozpúšťadle napríklad v dimethylformamidě a na alkalickú soľ látky obecného vzorca II, kde Ar má vpredu uvedený význam sa pôsobí alkylačným činidlom obecného vzorca RX, kde R má vpredu uvedený význam a X je zvyšok kyseliny, napríklad halogén, metylsulfoskupina a pod. a je uvedený v nasledujúcich príkladoch.

Spôsob výroby látok obecného vzorca I podľa vynálezu umožňuje zavádzať do molekuly také substituenty, ktoré predchádzajúci spôsob zaviesť neumožňoval, naviac s vysokými výťažkami. Novopripravené látky typu I vykazujú fotochromizmus v kryštalickom stave - po ožiarení slnečným alebo UV svetlom získavajú ich vzorky intenzívnu ružovú farbu, ktorá po nechaní v tme alebo zahriatím vymizne. Uvedené 1,4-dihydropyridíny sú potenciálnymi zložkami svetlocitlivých vrstiev s možnosťou aplikácie pri výrobe fotomateriálov, materiálov pre mikroelektroniku, holografii, pri tvorbe prvkov optickej pamäti a pod.

#### Príklad 1

Spôsob výroby 1-metyl-2,4,4,6-tetrafenyl-1,4-dihydropyridínu I (Ar = fenyl, R = metyl)

K suspenzii 0,5 g látky II (Ar = fenyl) v 5 ml absol. dimethylformamidu bolo v atmosfére dusíka pridané 0,1 g hydridu sodného a reakčná zmes bola miešaná pri teplote 40 °C 0,5 hodiny. Potom bolo k zmesi pridané 1,42 g metyljodidu v 5 ml dimethylformamidu a zmes bola ďalej miešaná 1 hodinu. Po rozklade 10 ml vody bola vylúčená zrazenina oddelená a po premytí metanolom bola čistená kryštalizáciou z acetónu. Bolo získané 0,48 g (93 %) látky o t. t. 182 až 183 °C obecného vzorca I, kde Ar = fenyl a R = metyl.

#### Príklad 2

Spôsob výroby 1-butyl-2,4,4,6-tetrafenyl-1,4-dihydropyridínu I (Ar = fenyl, R = n-butyl)

K suspenzii 0,5 g látky II (Ar = fenyl) v 5 ml absol. dimethylformamidu bolo v atmosfére dusíka pridané 0,1 g hydridu sodného a reakčná zmes bola miešaná pri teplote 40 °C 0,5 hodiny. Potom bolo k zmesi pridané 0,69 g n-butylbromidu v 5 ml dimethylformamidu a zmes bola ďalej miešaná 1 hodinu. Po rozklade vodou bola vzniknutá emulzia extrahovaná benzénom, spojené organické podiely boli premyté vodou a po vysušení žihánym síranom sodným bolo rozpúšťadlo odparené. Získaný olej po prevrstvení metanolom skryštalizoval. Produkt bol čistený kryštalizáciou z acetónu a bolo získané 0,50 g (87 %) látky o t. t. 107 až 109 °C obecného vzorca I, kde Ar = fenyl a R = n-butyl.

#### Príklad 3

Spôsob výroby 1-p-benzoylbenzyl-2,4,4,6-tetrafenyl-1,4-dihydropyridínu I (Ar = fenyl, R = p-benzoylbenzyl)

K suspenzii 0,5 g látky II v 5 ml absol. dimethylformamidu bolo v atmosfére dusíka

0,1 g hydridu sodného a po 0,5 hodinovom miešaní zmesi pri 40 °C bolo pridané 1,33 g p-brómmetylbenzofenónu v 5 ml dimetylformamidu. Reakčná zmes bola miešaná ešte 1 hodinu a potom bola rozložená 10 ml vody. Vzniknutá emulzia bola extrahovaná benzénom, spojené organické podiely boli premyté vodou a po vysušení žíhaným síranom sodným bolo rozpúšťadlo odparené. Bolo získané 1,2 g oleja, ktorý sa nepodarilo skryštalizovať, a preto bol chromatografovaný na 100 g silikagélu (eluent benzén). Ako prvá frakcia bolo získané 0,60 g (80 %) produktu obecného vzorca I, kde Ar = fenyl a R = p-benzoylbenzyl, ktorý po prekryštalizovaní zo smesi acetón - metanol mal t. t. 190 až 192 °C.

#### Príklad 4

Rovnakým spôsobom ako v príklade 2 bol pripravený 1 dodecyl 2,4,6-tetrafenyl 1,4-dihydropyridín vzorca (I), kde Ar = fenyl a R = 1-dodecyl, ktorý bol získaný v 80 % výťažku ako bezfarebný olej. Štruktúra bola potvrdená pomocou elementárnej analýzy NMR a IČ spektra.

#### PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby fotochrómnych 1-substituovaných 2,4,4,6-tetraaryl-1,4-dihydropyridínov obecného vzorca I, kde Ar je fenyl a R je alkyl s počtom uhlíkov 1 až 12, 2-propenyl, benzyl alebo p-benzoylbenzyl, vyznačený tým, že na 2,4,4,6-tetraaryl-1,4-dihydropyridín obecného vzorca II, kde Ar je fenyl sa pôsobí hydridom sodným v inertnej atmosfére v organickom rozpúšťadle, napríklad v dimetylformamidě a následne alkylačným činidlom obecného vzorca RX, kde R má vpredu uvedený význam a X je halogen.