



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 105

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 05 80
(21) PV 3131-80

(51) Int. Cl.³

C 07 C 15/38

// C 07 C 15/38, 15/46

// D 06 L 3/12

(40) Zveřejněno 15 09 81

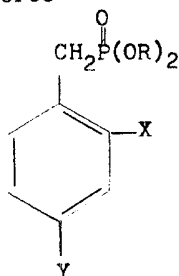
(45) Vydáno 01 07 84

(75)

Autor vynálezu PIRKL JAROMÍR ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 1-styrylpyrenu a jeho derivátů

Způsob přípravy 1-styrylpyrenu a jeho derivátů kondenzací benzylfosfitové sloučeniny obecného vzorce



kde X značí vodík, chlor nebo -CN skupinu,

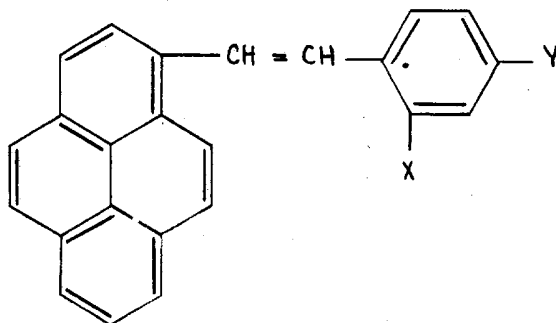
Y značí vodík, chlor, fenyl nebo

- COOCH₃ skupinu a

R je methyl - či etylskupina, s 1-pyrenaldehydem v prostředí dimethylformamidu.

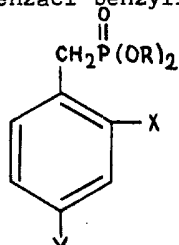
Vyráběné sloučeniny jsou použitelné jako účinné látky pro přípravu opticky zjasňujících prostředků pro umělé hmoty a vlákna.

Vynález se týká způsobu přípravy 1-styrylpyrenu a jeho derivátů obecného vzorce



kde X, Y značí vodík nebo střídavě vodík a chlor, nebo X značí CN skupinu a Y značí vodík. Přípravu 1-styrylpyrenu popisuje Drehfal a Ponsold (Ber. 93, 472, 1966). Postupuje složitým způsobem přes 1-fenyl-2/pyrenyl-3-/etylenkarbonylovou-1-kyselinu a výtěžek je velmi malý. Ostatní deriváty jsou nové a nebyly v literatuře popsány. Deriváty pyrenu nesoucí heterocyklické jádro (fr.pat.č. 1 345 260, 1 505 653 brit. pat.č. 1 222 970) nebo modifikovanou kyrboxyskupinu (něm.pat.č. 1 961 544), v roztoku intenzivně fluoreskují a slouží ve formě vodných disperzí k optickému zjasňování umělých vláken nebo samy o sobě ke zjasňování umělých hmot.

Nyní bylo nalezeno, že 1-styrylpyren a jeho nové deriváty shora uvedeného složení lze připravit ve vysokém výtěžku kondenzací benzylfosfitových sloučenin obecného vzorce



kde X, Y mají shora uvedený význam a R představují metyl- nebo etylskupinu, s 1-pyrenaldehydem v dimetylformamidu, za přidání metylátu nebo etylátu sodného. Potřebné benzylfosfitové sloučeniny se získají snadno zahříváním příslušně substituovaných benzylochloridů s triethylfosfitem (Kosolapoff, Am.Soc. 67, 2259, 1945) nebo pomocí dimetylfosfitu a použijí se v ekvivalentním nebo až o 50 % zvýšeném množství. Stejně dobře dostupný je 1-pyrenaldehyd z pyrenu (Vollmann a j., Ann. 531, 107, 1937). Množství dimetylformamidu může kolísat v širokých mezích, reakce částečně probíhá i v jeho nepřítomnosti, volí se však takové množství, aby mohlo dojít k úplnému proreagování a přitom bylo ještě hospodárné. Methylát nebo etylát sodný se bere ve formě běžně používaného roztoku v bezvodých alkoholech. Jejich množství se pohybuje mezi ekvivalentním až o 50 % zvýšeným množstvím na použitou benzylfosfitovou sloučeninu. Reakční teplota se přitom udržuje v mezích 30 až 65 °C. Při nižší teplotě komponenty málo reagují a vyšší teplota může působit rozklad použitého dimetylformamidu. Reakční doba je velmi krátká; řádově v desítkách minut dostačuje k úplné reakci. Reakční směs přitom obvykle zhoustne vyloučeným produktem, ještě za tepla se naředí etanolem a směs se po ochlazení filtruje a promyje vodou a alkoholem. Získají se ihned velmi čisté produkty.

Postupem podle vynálezu se ve vysokém výtěžku připraví 1-styrylpyren a dosud neznámé

další jeho deriváty použitelné jako účinné látky pro přípravu opticky zjasňujících prostředků pro zjasnění umělých hmot a vláken. Uvedené příklady popisují princip přípravy; uváděné díly jsou hmotnostní.

Příklad 1

Ve směsi 60 dílů benzyldimetylfosfitu a 200 dílů dimetylformamidu se rozpustí 46 dílů 1-pyrenaldehydu a při počáteční teplotě 25 °C se připustí 28 dílů etylátu sodného ve formě 150 dílů suspenze v bezvodném etanolu. Teplota rychle stoupá a udržuje se přichlazováním pod 65 °C. Pak se ještě 10 minut míchá, směs se naředí 400 díly etanolu a při 20 °C se odsaje. Koláč na filtru se promyje etanolem a vodou do bezbarvého a čirého výtoku. Po vysušení se získá 55 dílů 1-styrylpyrenu o teplotě tání 155 až 156 °C.

Příklad 2

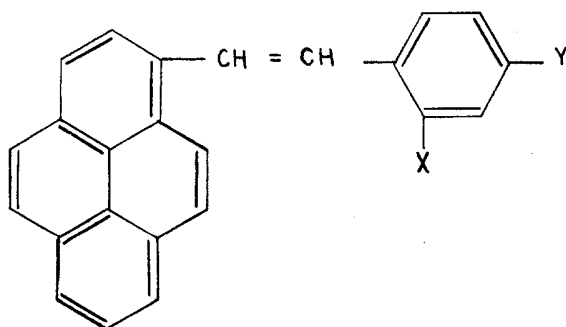
Mírným přehřátím se rozpustí směs 23 dílů 1-pyrenaldehydu, 28,5 dílů 4-chlorbenzyldietylfosfitu a 100 dílů dimetylformamidu. Při počáteční teplotě 30 °C se za rychlého míchání připustí 7 dílů metylátu sodného ve formě 30 % roztoku v bezvodném metanolu. Teplota se přichlazováním udržuje pod 65 °C. Po 10 minutovém míchání se hustá směs naředí 100 díly metanolu, ochladí na 20 °C, odsaje a promyje metanolem a vodou do bezbarvého a čirého filtrátu. Po vysušení se získá 31 dílů čistého p-chlorstyryl-1-pyrenu o teplotě tání 157 až 159 °C.

Stejnými postupy se získají i ostatní uváděné látky s výtěžky a o teplotách tání popsanými v tabulce:

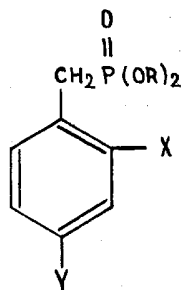
derivát styrylpyrenu		výtěžek % teorie	teplota tání °C	fluorescence v roztoku
X	Y			
H	H	90	155 až 156	fialověmodrá
Cl	H	85	133 až 134	modrá
H	Cl	91	157 až 159	modrá
CN	H	85	230 až 231	zelenomodrá
H	COOCH ₃	92	160 až 167	zelenomodrá
H	fenyl	89	148	modrá

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 1-styrylpyrenu a jeho derivátů obecného vzorce



kde X,Y značí vodík nebo střídavě vodík a chlor, nebo X značí vodík a Y fenyl či $-\text{COOCH}_3$ skupinu, nebo X značí CN skupinu a Y značí vodík, vyznačený tím, že se kondenzují benzylfosfitové sloučeniny obecného vzorce



kde X,Y mají shora uvedený význam a R představuje metyl- či etylskupinu v ekvivalentním nebo až 1 50 % zvýšeném množství s 1-pyrenaldehydem v prostředí dimethylformamidu za přidání ekvivalentního nebo až 50 % zvýšeného množství metylátu či etylátu sodného při teplotě v rozmezí 30 až 65 °C a vyloučené látky se izolují.