



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 821

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 03 80
(21) PV 2235 - 80

(51) Int. Cl.³
C 07 C 13/62

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 12 83

(75)
Autor vynálezu ANTROPIUSOVÁ HELENA RNDr. CSc., PRAHA
HANUŠ VLADIMÍR RNDr. CSc., PRAHA
MACH KAREL RNDr. CSc., ROZTOKY U PRAHY
TUREČEK FRANTIŠEK RNDr. CSc., PRAHA

(54) Pentacyklotetradekadieny a jejich nasycené deriváty a způsob jejich přípravy

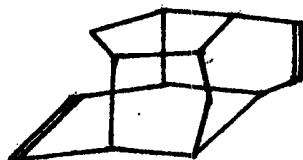
1

Vynález se týká nových pentacyklotetradekadienů a jejich nasycených derivátů, jakož i způsobu jejich přípravy.

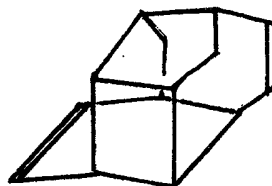
Polycyklické uhlovodíky ať již přírodní, nebo připravené synteticky jsou delší dobu předmětem systematického průzkumu. Zvláštní pozornost je věnována takovým, které mají větší počet kruhů a jsou symetrické, jako je například adamantan kuban nebo diamantan.

Diamantanoidní uhlovodíky se připravují většinou jednoduchými izomeračními postupy (Schneider A., Warren R.W.: J Amer. Chem. Soc. 86, 5365 (1964)).

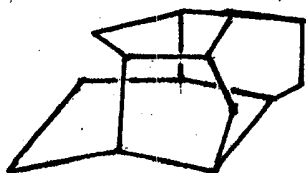
Podstatou vynálezu jsou pentacyklotetradekadieny a jejich nasycené deriváty strukturního vzorce I a II, případně Ia a IIa.



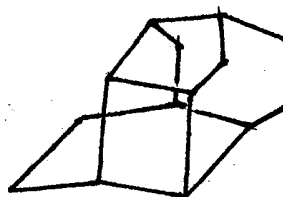
(I) ,



(II) ,



(Ia) ,



(IIa) .

212 821

První uhlovodík, pentacyklo (7.4.1.0^{2,8}.0^{5,13}.0^{6,10}-) 3,11-tetradekadien, jehož struktura je dána vzorcem I, je charakterizován dvojčetnou osou symetrie a přítomností dvou dvojných vazeb, které leží v rovinách navzájem kolmých. Obě jeho dvojně vazby reagují výrazně stereospecificky následkem sterické zábrany vyvolané oběma methylenovými skupinami, takže např. při epoxidaci vzniká jediný izomer diepoxidu.

Druhý pentacyklický uhlovodík, pentacyklo (7.5.0.0^{2,8}.0^{5,14}.0^{7,11})-3,12-tetradekadien má strukturu vyznačenou vzorcem II, jehož molekula je nesymetrická, obsahuje čtyřčlenný kruh a dvě nerovnocenné dvojně vazby. Obě dvojně vazby reagují rovněž stereospecificky, takže například epoxidací vzniká jediný diepoxid.

Třetí cyklický uhlovodík, pentacyklo (7.4.10^{2,8}.0^{5,13}.0^{6,10}) tetradekan je symetrický a vyznačený vzorcem Ia.

Čtvrtý pentacyklický uhlovodík, pentacyklo (7.5.0.0^{2,8}.0^{5,14}.0^{7,11}) tetradekan je nesymetrický a obsahuje čtyřčlenný kruh a jeho struktura je vyznačena vzorcem IIa.

Uhlovodík I má teplotu tání 219 až 221 °C a má tyto vlastnosti: infračervené spektrum: 3033, 2922, 2858, 1625, 1450, 880, 830, 813, 760, 713, 675, cm⁻¹;

¹³C-NMR: 132,3d, 129,0d, 43,4d, 40,1d, 38,7d, 36,1d, 31,6t;

¹H-NMR: 1,11dt, 2H; 1,27d, 2H; 1,79m, 2H; 1,96m, 2H; 2,23m, 2H; 2,58m, 2H; 5,86dd, 2; 6,05dd, 2H.

Uhlovodík Ia vzniká z uhlovodíku I hydrogenací a má teplotu tání 255 °C.

¹³C-NMR spektrum: 46,86d, 41,83d, 41,50d, 34,44d, 32,49t, 26,07t, 22,01t.

Uhlovodík II má teplotu tání 217 až 225 °C (za rozkladu) a má tyto vlastnosti: infračervené spektrum: 3056, 3013, 2854, 1653, 1636, 1446, 1436, 875, 827, 814, 785, 743, 700, 668 cm⁻¹;

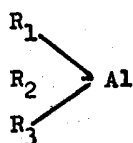
¹³C-NMR: 139,57d, 133,52d, 128,28d, 127,79d, 53,26d, 50,16d, 45,02d, 44,73d, 40,61d, 40,27d, 39,55d, 35,20t, 31,45t;

¹H-NMR: 1,62 - 1,78m, 2H; 1,85 - 1,98m, 2H; 2,51m, 2H; 2,70 - 2,93m, 6H; 3,19q, 1H; 5,24dd, 1H; 5,50dd, 1H; 6,01dd, 1H; 6,22dd, 1H.

Uhlovodík IIa vzniká z uhlovodíku II hydrogenací a má teplotu tání 330 °C.

¹³C-NMR spektrum: 51,36d, 51,00d, 43,17d, 43,04d, 41,42d, 41,06d, 35,90d, 35,82d, 31,35d, 25,46d, 25,14t(2C), 24,20t, 23,96t.

Dalším bodem vynálezu je způsob přípravy pentacyklotetradekadienů a jejich nasycených derivátů, jehož podstata spočívá v tom, že se na 1,3,5-cykloheptatrien spolupůsobí v molárním poměru 1:50 až 1:1000 sloučeninou obecného vzorce III.



(III),

kde R₁ je ethyl a R₂, R₃ je ethyl a/nebo Cl a komplexem sloučenin titanu, vybraných ze skupiny zahrnující chlorid titaničitý TiCl₄, (eta-benzen) bis (tetrachloroaluminát) titanatý

$\text{TiCl}_2 \cdot 2 \text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{G}_6$, bis (acetylacetonato) chlorid titaničitý a alkoholáty titaničité obecného vzorce $\text{Ti}(\text{OR})_4$, kde R je alkyl C_2 až C_6 , při molárním poměru Al/Ti 2 až 50:1 v aromatickém rozpouštědle při teplotách 20 až 70 °C a reakční době 1 až 25 hodin, načež se výsledný produkt známým způsobem izoluje, případně se hydrogenuje při teplotě 20 °C za normálního tlaku a použitím platinového katalyzátoru.

Uhlovodíky I a II vznikají dimerizací 1,3,5-cykloheptatrienu vyvolanou katalytickým působením komplexů přechodových kovů, zvláště niklu a chromu s beta-diketony jako ligandy, jakož i komplexy titanu. Uhlovodík II mezi produkty zpravidla převažuje. Zahřátím je možno uhlovodík II izomerizovat na I.

Pentacyklotetradekadieny a jejich nasycené deriváty podle vynálezu nalézají analogická použití jako adamantan a jeho homology, tj. jednak v lékařství jako látek s antivirovým účinkem, jednak jako meziproduktu pro přípravu složitějších derivátů, např. fotochemickými reakcemi a olefiny nebo Diels-Adlerovou reakcí s konjugovanými dieny.

Vynález je dále objasněn na příkladech, aniž se tím jakkoliv omezuje.

Příklad 1

K cykloheptatrienu (10 ml) se přidá $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (2 mmol v 1 ml benzenu) a potom TiCl_4 (0,1 mmol v 1 ml benzenu). Po šestihodinovém stání při 40 °C se těkavé složky reakční směsi (benzen a nezreagováвший cykloheptatrien) oddestilují a suchý zbytek se znovu rozpustí (10 ml hexanu), roztok prolije krátkým sloupcem silikagelu (Silpearl, Kavalier 50g) a sloupec eluuje hexanem (50 ml); odpařením hexanového roztoku se získá krystalická látka (3,2 g) konverze cykloheptatrienu cca. 35 %. Chromatografií se krystalická hmota rozdělí na frakci symetrického uhlovodíku pentacyklo (7.4.1.0^{2,8,05,13,06,10})-3,11-tetradekadienu (0,3g) a nesymetrického uhlovodíku pentacyklo (7.5.0.0^{2,8,05,14,07,11})-3,12-tetradekadienu (2,9g). Uhlovodíky mají po jediné krystalizaci neměnnou teplotu tání 219 až 221 °C.

Příklad 2

Bylo postupováno stejně jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že místo 0,1 mmol TiCl_4 v 1 ml benzenu se přidá 0,04 mmol $2\text{AlCl}_3 \cdot \text{TiCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ve 2 ml benzenu. Bylo získáno 3,6 g směsi obou nenasycených uhlovodíků, jejichž další zpracování bylo stejné jako v příkladě 1.

Příklad 3

Nesymetrický uhlovodík pentacyklo (7.5.0.0^{2,8,05,14,07,11})-3,12-tetradekadien (1 g) získaných z příkladu 1 se zahřívá po dobu 12 hodin na 170 °C. Sublimací za vakua z reakční směsi vytékal do předlohy prakticky čistý uhlovodík pentacyklo (7.4.1.0^{2,8,05,13,06,10})-3,11-tetradekadien (0,75g) při výtěžku cca 75 %. Zbytek tvořily málo těkavé látky charakteru polymerů.

Příklad 4

Roztok asymetrického dimeru II (184 mg; 1 mmol) ve směsi ethanol dioxan 1:1 (5ml) s přísadkou Adamsova katalyzátoru (PtO_2 : 20mg) se hydrogenuje při teplotě 20 °C při normálním tlaku; po dvou hodinách je ukončena hydrogenace reaktivnější dvojné vazby (spotřeba 24 ml vodíku); pro hydrogenaci méně reaktivní dvojné vazby se zvýší teplota na 50 °C a prodlouží doba hydrogenace na 20 h; po přidání etéru (2 ml) se odfiltruje katalyzátor, rozpouštědla se odpaří a odparek pentacyklo (7.5.0.0^{2,8,05,14,07,11})-tetradekanu se pře-

212 821

krystaluje z methanolu. Produkt měl teplotu tání 330°C ; výtěžek před krystalizací 180 mg.

Příklad 5

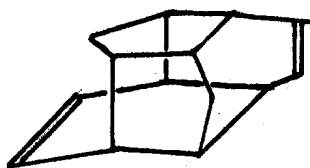
Bezvodý AlCl_3 (0,4 g) se rozpustí v dichlormethanu (20 ml) a přidá se 1,4 g uhlovodíku získaného z příkladu 4 a směs se za míchání zahřívá k varu 12 hodin. Poté se přidá chloroform (30ml), směs se zbaví chloridu hlinitého vodou a louhem, rozpouštědla se oddělují a vzniklý diamantan se vysublimuje ve vakuu. Po jedné krystalizaci se získá 1,2 g (85 %) diamantanu, který má totožnou teplotu tání i spektroskopické vlastnosti jako autentický vzorek (Cupas, Schleyer P.R., Trecker D.J.: J.Amer.Chem.Soc. 87, 917 (1965)),

Příklad 6

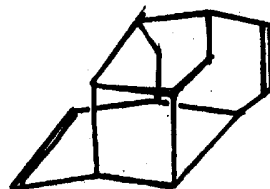
K roztoku symetrického dimeru I (202 mg.; 1,1 mmol), v methylechloridu (5 ml) se přidá v malém nadbytku kyselina m-chlorperbenzová (2,9 mol) a roztok ponechá reagovat při 20°C po dobu 12 hod; potom se zředí etérem, kyselina se vytřepe vodným roztokem uhličitanu sodného, organická fáze vysuší siranem sodným, rozpouštědla se oddestilují a odparek se překrystaluje z hexanu, získá se diepoxid pentacyklo (7.5.0.0^{2,8}.0^{5,14}.0^{7,11})-3,12-tetradekadienu; elementární složení $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ověřeno hmotově spektrometricky (m/z 216,1144 (theorie 216,1150)).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

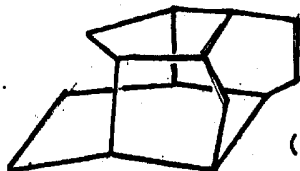
1. Pentacyklotetradekadieny a jejich nasycené deriváty strukturního vzorce I a II, případně Ia a IIa,



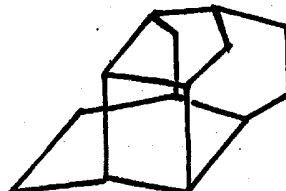
(I),



(II),

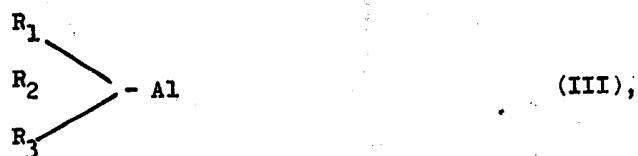


(Ia),



(IIa).

2. Způsob přípravy pentacyklotetradekadienů a jejich nasycených derivátů podle bodu 1, vyznačený tím, že se na 1,3,5-cykloheptatrien spolupůsobí v molárním poměru 1:50 až 1:1000 sloučeninou obecného vzorce III



kde R, je ethyl a R₂, R₃ je ethyl a/nebo Cl a komplexem sloučenin titanu, vybraných ze skupiny zahrnující chlorid titaničitý TiCl₄, (eta-benzen) bis (tetrachloroaluminát) titanatý TiCl₂·2 AlCl₃· C₆H₆, bis (acetylacetonato) chlorid titaničitý a alkoholáty titaničité obecného vzorce Ti(OR)₄, kde R je alkyl C₂ až C₆, při molárním poměru Al/Ti 2 až 50:1 v aromatickém rozpouštědle při teplotách 20 až 70 °C a reakční době 1 až 25 hodin, načež se výsledný produkt známým způsobem izoluje, případně se hydrogenuje při teplotě 20 °C za normálního tlaku s použitím platinového katalyzátoru.