



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255245

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 13/615,
C 07 C 23/38,
C 07 C 21/24,
C 07 C 13/28,
C 07 C 13/54

(22) Přihlášeno 23 10 86

(21) PV 7673-86.K

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 11 88

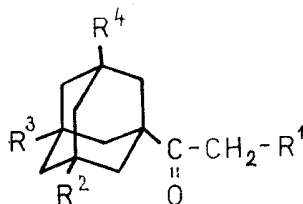
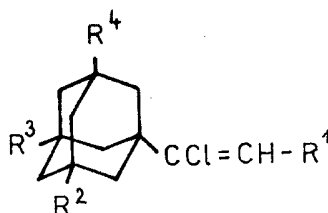
(75)

Autor vynálezu

BURKHARD JIŘÍ ing. CSc., JANKŮ JOSEF ing. CSc.,
VODIČKA LUDĚK doc. ing. CSc., PRAHA

(54) 1-Adamantyl-1-chloralkeny a způsob jejich přípravy

Řešení se týká 1-adamantyl-1-chlor-
alkenů a způsobu jejich přípravy. Slou-
čeniny mohou sloužit pro přípravu spe-
ciálních polymerů nebo kopolymerů se zvý-
šenou tepelnou a oxidační stálostí,
odolností proti otěru a proti účinkům
krátkovlnného záření. Připravují se
reakcí alkyl-adamantylketonů s thionyl-
chloridem v přítomnosti zásad, výhodně
pyridinu nebo jeho derivátů.



Vynález se týká 1-adamantyl-1-chloralkanů a způsobu jejich přípravy.

1-adamantyl-1-chloralkeny mají obecný vzorec I, kde R^1 značí vodíkový atom nebo alkyl o počtu uhlíkových atomů 1 až 10 a R^2 , R^3 a R^4 značí vodíkový atom, metyl nebo etyl. Mohou sloužit jako suroviny pro přípravu speciálních polymerů nebo kopolymerů, vyznačujících se zvýšenou tepelnou a oxidační stálostí, odolností proti otěru a proti účinkům krátkovlnného záření. Tyto sloučeniny nebyly dosud popsány. Surovinou pro jejich přípravu jsou alkyl-adamantylketony obecného vzorce II, kde R^1 značí vodíkový atom nebo alkyl o počtu uhlíkových atomů 1 až 10 a R^2 , R^3 a R^4 značí vodíkový atom, metyl nebo etyl. Podstata způsobu jejich přípravy spočívá v tom, že se na alkyl-adamantylketony působí thionylchloridem za přítomnosti zásad při teplotě 0 až 100 °C. Výtěžky reakce jsou závislé na použité zásadě. Nejvyšších výtěžků se dosahuje při použití pyridinu a jeho derivátů. Reakci je rovněž možno provádět za přítomnosti inertního rozpouštědla na příklad nasycených uhlovodíků nebo chloralkanů. Reakční směs se zpracovává způsobem obvyklým při reakci thionylchloridu s jinými sloučeninami.

Způsob přípravy podle vynálezu je blíže osvětlen na dále uvedených příkladech.

P ř í k l a d 1

Ke směsi 3,56 g (20 mmol) metyl-1-adamantylketonu a 6,3 g (80 mmol) piridinu se pomalu přidá 7,1 g (60 mmol) thionylchloridu a směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem 2 h. Přebytkový thionylchlorid se oddestiluje, zbytky se odtahnou za vakua. Destilační zbytek se vyjme z reakční nádoby směsí hexanu a zředěné kyseliny chlorovodíkové. Hexanová vrstva se oddělí, promyje vodou, vysuší a hexan se oddestiluje. Získá se 3,8 g surového 1-(1-adamantyl)-1-chloretylenu o čistotě nejméně 95 % hm (podle plynové chromatografie). Eluční chromatografií na silikagelu s hexanem jako eluentem se získá 3,7 g (94 % teorie) čistého 1-(1-adamantyl)-1-chloretylenu.

P ř í k l a d 2

K reakci se použije 1,78 g (10 mmol) metyl-1-adamantylketonu, 4,65 g (50 mmol) 4-metylpyridinu a 6 g (50 mmol) thionylchloridu. Reakce se provede a zpracuje stejným způsobem jako v příkladě 1. Získá se 1,8 g (92 % teorie) čistého 1-(1-adamantyl)-1-chloretylenu.

P ř í k l a d 3

K reakci se použije 1,78 g (10 mmol) metyl-1-adamantylketonu, 2,9 g (40 mmol) N,N-dimetylformamidu a 6 g (50 mmol) thionylchloridu. Reakce se provede a zpracuje stejným způsobem jako v příkladě 1. Získá se 0,45 g (23 % teorie) čistého 1-(1-adamantyl)-1-chloretylenu.

P ř í k l a d 4

K reakci se použije 1,78 g (10 mmol) metyl-1-adamantylketonu, 6,06 g (50 mmol) N,N-dimetylanilinu a 6 g (50 mmol) thionylchloridu. Reakce se provede a zpracuje stejným způsobem jako v příkladě 1. Získá se 0,2 g (10 % teorie) čistého 1-(1-adamantyl)-1-chloretylenu.

P ř í k l a d 5

Ke směsi 2 g NaOH (50 mmol) a 6 g (50 mmol) thionylchloridu se za míchání po částech přidá 1,78 g (10 mmol) metyl-1-adamantylketonu, směs se zahřívá k varu 5 h a zpracuje se stejným způsobem jako v příkladě 1. Získá se 0,3 g (15 % teorie) čistého 1-(1-adamantyl)-1-chloretylenu.

P ř í k l a d 6

K roztoku 1,78 g (10 mmol) metyl-1-adamantylketonu a 2,4 g (30 mmol) pyridinu v 10 ml chloroformu se přidá 6 g (50 mmol) thionylchloridu a směs se zahřívá k varu 3 h. Chloroform a thionylchlorid se oddestiluje a reakční produkt se zpracuje stejným způsobem jako v příkladě 1. Získá se 1,7 g (89 % teorie) 1-(1-adamantyl)-1-chloretylenu.

P ř í k l a d 7

Ke směsi 2,06 g (10 mmol) metyl(3,5-dimetyl-1-adamantyl)ketonu a 3,2 g (40 mmol) pyridinu se přidá 4,8 g (40 mmol) thionylchloridu, směs se vaří pod zpětným chladičem 5 h a zpracuje se stejným způsobem jako v příkladě 1. Získá se 1,9 g (85 % teorie) 1-(3,5-dimetyl-1-adamantyl)-1-chloretylenu.

P ř í k l a d 8

Ke směsi 2,34 g (10 mmol) metyl(3,5-dimetyl-7-etyl-1-adamantyl)ketonu a 3,2 g (40 mmol) pyridinu se přidá 4,8 g (40 mmol) thionylchloridu, směs se vaří pod zpětným chladičem 5 h a zpracuje se stejným způsobem jako v příkladě 1. Získá se 1,9 g (75 % teorie) 1-(3,5-dimetyl-7-etyl-1-adamantyl)-1-chloretylenu.

P ř í k l a d 9

Ke směsi 1,31 g (5 mmol) heptyl-1-adamantylketonu a 1,6 g (20 mmol) pyridinu se přidá 6 g (50 mmol) thionylchloridu, směs se vaří pod zpětným chladičem 6 h a zpracuje se stejným způsobem jako v příkladě 1. Získá se 0,9 g (64 % teorie) 1-(1-adamantyl)-1-chlor-1-oktenu.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. 1-adamantyl-1-chloralkeny obecného vzorce I, kde R^1 značí vodíkový atom nebo alkyl o počtu uhlíkových atomů 1 až 10 a R^2 , R^3 , R^4 značí vodíkový atom, metyl nebo etyl.
2. Způsob přípravy 1-adamantyl-1-chloralkenů obecného vzorce I podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na alkyl-adamantylketony obecného vzorce II, kde R^1 značí vodíkový atom nebo alkyl o počtu uhlíkových atomů 1 až 10 a R^2 , R^3 , R^4 značí vodíkový atom, metyl nebo etyl, působí thionylchloridem v přítomnosti zásad, výhradně pyridinu nebo jeho derivátů, při teplotě 0 až +100 °C.
3. Způsob podle bodu 2 vyznačující se tím, že se provádí za přítomnosti inertního rozpouštědla, výhodně nasycených uhlovodíků nebo chloralkanů.

