



POPIS VYNÁLEZU

208 270

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 17 04 79

(21) PV 2603-79

(51) Int. Cl.³ C 07 C 23/46

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

(40) Zveřejněno 31 12 80

(45) Vydáno 01 11 81

75)

autor vynálezu VACEK JAN ing., KYSILKA VLADIMÍR RNDr., MACOUN PETR prom.chem., HAAS ZDENĚK ing.,
HORÁK FRANTIŠEK ing., BRNO, BĚLUŠA JINDŘICH ing., DOLNÍ LOUČKY

4) Způsob přípravy 1-chloradamantanu

Úsob přípravy 1-chloradamantanu. 1-Chlor-
amantan je cenný meziprodukt pro přípra-
derivátů adamantanu, které se používají
i přípravě polymerů, mazacích prostředků
farmaceutických přípravků, dále jako pa-
ra do raket, jako antistatických činidel,
lákčevadel, textilních olejů ap. Na ada-
ntan se působí podstechiometrickým množ-
stvím chloru za přítomnosti Lewisovy kyse-
ly v prostředí organického rozpouštědla
retního k použité Lewisově kyselině.

Vynález se týká přípravy 1-chloradamantanu.

1-adamantalhalogenidy jsou cennými meziprodukty pro přípravu derivátů adamantanu, které našly rozsáhlé použití při přípravě polymerů, mazacích prostředků a farmaceutických přípravků. Nitrované adamantany jsou navrženy jako paliva do raket a tryskových motorů. Je očekáváno využití derivátů adamantanu jako antistatických činidel, povrchově aktivních látek, změkčovadel, textilních olejů, kosmetických přípravků ap.

Pro průmyslovou přípravu derivátů adamantanu je výhodné použít 1-chloradamantanu (I)

1-Chloradamantan se doposud připravoval radikálovou substitucí adamantanu chlorem; reakce je však málo selektivní (Bingham R.C., Schleyer P.V.R.: Fortsch. Chem. Forsch. 18, 1, 1970). Například fotochlorace adamantanu v tetrachlormethanu poskytne 37 % 1-chloradamantanu a 73 % 2-chloradamantanu (Smith G.W., Williams D.: J. Org. Chem. 26, 2207, 1961). Poměr obou izomerů závisí na typu rozpouštědla (Nekrasova V.A., Šujkin N.I.: Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. chim. 1969, č. 3:714-15) a na typu halogenačního činidla (Tabushi I., et al.: J. Am. Chem. Soc. 94, 1177, 1972). Separace obou izomerů je obtížná. Adamantan se chloruje například terciárním butylchloridem za přítomnosti chloridu hlinitého s výtěžkem 90 % (Gerzon K.: Patent USA 3 096 372), nebo acetylchloridem za přítomnosti chloridu hlinitého v prostředí chloroformu (Tabushi I., Hamuro J., Oda R.: Nippon Kagaku Zasshi 89, 794, 1968). 1-Chloradamantan lze dále připravit transhalogenací 1-bromadamantanu (Stepanov F.N., Srebrodolskij Ju.I.: Ž. Org. Chim. 2, 1633, 1966), popřípadě reakcí adamantanu s 8 až 10 násobným přebytkem kyseliny chlorsulfonové (Lerman, B.M., Arefeva Z.Ja., Kuzjev A.R., Tostikov G.A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 894, 1971). 1-Chloradamantan lze dále připravit z 1-hydroxy nebo 1-alkoxyadamantanu působením chlorovodíku nebo SOCl_2 , SO_2Cl_2 ap. (Weidenhoffer Z., Hála S.: "Progress in the Chemistry of Adamantane", Sb. Vys. šk. chem. - technolog. v Praze, Technologie paliv, 5, 1971).

Způsob přípravy 1-chloradamantanu podle vynálezu spočívá v tom, že se adamantan chloruje podstechiometrickým množstvím chloru za přítomnosti Lewisových kyselin v prostředí inertním k použité Lewisově kyselině. Za těchto podmínek je preferována tvorba monochloradamantanu v místkové poloze. Vhodnou volbou koncentračních podmínek a reakční teploty je minimalisována tvorba 1,3-dichloradamantanu. Za podmínek chlorace podle uvedených příkladů byla nalezena závislost uvedená v následující tabulce:

Cl_2/Ad (mol)	0,15	0,47	0,58	0,61	0,33	0,40	0,50
teplota reakce ($^{\circ}\text{C}$)	40	40	40	40	0	0	0
Obsah Cl_2Ad (%)	4,1	6,58	12,1	15,99	0,87	2,03	2,59

208 270

P ř í k l a d 1

Do 500 ml čtyřhrdlé sulfonační banky opatřené míchadlem, teploměrem, spětným chladičem a zaváděcí trubicí pro přívod chloru se předloží 50 g adamantanu, 3 g bezvodého chloridu hlinitého a 250 ml suchého methylenchloridu. Za mírného refluxu se přivádí po dobu 45 minut chlor rychlostí 0,3 g/minutu. Poté se oddestiluje z reakční směsi 200 ml methylenchloridu. Přidá se 100 ml acetonu a oddestiluje se zbylý methylenchlorid (celkem asi 80 ml směsi methylenchloridu s acetonem). Po ochlazení se odfiltruje nezreagovaný adamantan a filtrační koláč se promyje 20 ml acetonu. Produkt, rozpuštěný ve filtrátu se za míchání vysráží přidáním 500 ml vody. Vypadlý surový 1-chloradamantan se odfiltruje a suší v exikátoru nad bezvodým chloridem vápenatým. Byly získány tyto výsledky:

nezreagovaný adamantan	22 g
surový 1-chloradamantan	34 g

Pomocí plynové chromatografie bylo stanoveno toto složení surového 1-chloradamantanu:

1-chloradamantan	77,5 %
1,3-dichloradamantan	5,1 %
adamantan	13,5 %
neidentifikovaná látka	3,9 %

Výtěžnost reakce za předpokladu izolace adamantanu i ze surového chloradamantanu je 89,83 % teorie.

P ř í k l a d 2

Aparatura stejná jako v příkladu 1. Předloží se 400 ml suchého methylenchloridu, 50 g adamantanu a 2 g chloridu hlinitého. Za chlazení ledovou lázní se solí se přivádí po dobu 1 hodiny chlor v molárním poměru Cl_2 ku Ad 0,33. Po skončení chlorace se reakční roztok vytřepe vodou, vysuší bezvodým chloridem vápenatým a odbarví karberafinem. Bezbarvý, čirý roztok se zahustí do sucha. Odparek se rozmíchá se 100 ml acetonu a nerozpuštěný adamantan se odfiltruje a na muči promyje 20 ml acetonu. Acetenový filtrát se vysráží 400 ml vody. Vypadlý surový chloradamantan se odfiltruje a suší v exikátoru nad chloridem vápenatým. Bylo obdrženo:

nezreagovaný adamantan	22,5 g (čistota 98,7)
surový chloradamantan	32,4 g o násl. složení (plyn. chromatografie)
adamantan	13,4 %
1-chloradamantan	83,0 %
1,3-dichloradamantan	1,1 %
neidentifikovaná látka	2,5 %

Výtěžnost reakce za předpokladu izolace adamantanu i ze surového chloradamantanu je 92,67 % teorie.

PŘEDMĚT VYNNÁLEZU

1. Způsob výroby 1-chloradamantanu z adamantanu a chloru vyznačený tím, že na adamantan se působí podstechiometrickým množstvím chloru za přítomnosti Lewisovy kyseliny v prostředí organického rozpouštědla inertního k použité Lewisově kyselině.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se použije chlor v množství 10 až 90 molárních procent chloru s výhodou 50 molárních procent chloru na předložený adamantan.
3. Způsob podle bodu 1 a/nebo 2 vyznačený tím, že jako Lewisova kyselina se použije chlorid nebo bromid hlinitý, železitý, cínčitý, antimonitý nebo fosforitý.
4. Způsob podle bodu 1 a/nebo 2 a/nebo 3 vyznačený tím, že se s výhodou jako inertní rozpouštědlo použijí alifatické chlorované uhlovodíky, například methylenchlorid nebo tetrachlormethan.