



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 273

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 05 79
(21) PV 3267-79

(51) Int. Cl.³ C 07 C 23/46

(40) Zveřejněno 31 12 80
(45) Vydáno 01 11 81

(75)
Autor vynálezu VACEK JAN ing., KYSILKA VLADIMÍR RNDr., MERVART ZDENĚK ing., BRNO
POLÁK VÁCLAV, BĚLOVICE NAD SVITAVOU, SLOVÁK JIŘÍ, LICHEVNÍKOVÁ ZDENA,
BOHUMÍNSKÝ LADISLAV, BRNO

(54) Způsob přípravy 1-bromadamantanu

Způsob přípravy 1-bromadamantanu. 1-Bromadamantan je důležitým meziproduktem pro přípravu derivátů adamantanu, které se používají při přípravě polymerů, mazacích prostředků a farmaceutických přípravků. Na určité množství adamantanu se působí podstechiometrickým množstvím bromu za přítomnosti Lewisovy kyseliny v prostředí organického rozpouštědla inertního k použité Lewisově kyselině a po skončení bromace se katalyzátor v reakční směsi deaktivuje, například přidávkou vody, alkoholu nebo acetonu.

Vynález se týká způsobu přípravy 1-bromadamantanu.

1-Bromadamantan je důležitým meziproduktem pro přípravu derivátů adamantanu, které našly rozsáhlé použití při přípravě polymerů, mazacích prostředků a farmaceutických přípravků.

Příprava 1-bromadamantanu je poměrně snadná. Doposud se 1-bromadamantan připravoval reakcí adamantanu s nadbytkem bromu, kde brom tvoří reagent i reakční prostředí (Landa S., Kriebel Š., Knobloch E.: Chem. listy 48,61, 1954). Dále lze 1-bromadamantan připravit izomerací 5-bromo-3a, 4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methanoindanu s chloridem hlinitým v nadbytku nitroalkanu (patent USA 3 335 193, 9.8.1967). Radikálová bromace adamantanu není selektivní do místkové polohy (Tabushi I., Hamuro J., Oda R.: Am. Chem. Soc. 89, 7127, 1967).

1-Bromadamantan lze také připravit reakcí adamantanu s bromevodíkem v prostředí CCl_4 - H_2SO_4 (Inamoto Y., et al.: Syn. Commun. 3, 147, 1973), popřípadě bromací adamantanu bromem v tetrachlormethanu za přítomnosti mědi (patent SSSR 490 791, 5.11.1975).

Nejvíce rozšířeným a popisovaným způsobem je bromace adamantanu v několikamolárním nadbytku bromu. Tento způsob je sice velmi vhodný pro laboratorní přípravu. Pro provozní účel představuje však bromace v nadbytku bromu velmi značné komplikace jak v složitosti zařízení, tak i v značných nákladech spojených s regenerací a ztrátami bromu. Další nevýhodou tohoto způsobu je nebezpečí přebromování produktu v důsledku katalytického působení železa v případě porušeného smaltu aparatury. Toto se prakticky projevilo na smaltované kotlové aparatuře, opatřené nerezovými ventily pro přívod vakua a tlakového vzduchu. Ve dvou pokusných šaržích byl kvantitativně obdržén dibromadamantan. Stejný názor zastávají i pracovníci Institutu organických syntéz Akademie věd Litevské SSR G.M.Grinberg a J.R. Dzenitis, kteří uvádějí, že zvětšení násady do provozního měřítka vyvolává značné těžkosti jak technologického charakteru tak i pokud se týče dostupného výrobního zařízení, vyhovujícího pro dané agresivní prostředí.

Shora uvedené nevýhody podstatně snižuje postup podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že na adamantan se působí bromem za přítomnosti Lewisovy kyseliny v přítomnosti organického rozpouštědla inertního k použité Lewisově kyselině. Je výhodné po skončení bromace katalyzátor reakční směsi deaktivovat, například přidávkou vody nebo alkoholu nebo acetonu. Dále je výhodné pokud se brom použije v množství 10 až 90 molárních procent na předložený adamantan. Jako Lewisovy kyseliny se s výhodou použije bromid nebo chlorid hlinitý, železitý, oxičitý, antimonitý nebo fosforitý. Lewisovu kyselinu lze připravit přímo v reakční směsi přidáním železa nebo hliníku a jejich reakcí s bromem, jako inertní rozpouštědlo se s výhodou použijí alifatické ehlované uhlovodíky, například metylenchlorid nebo tetrachlormethan. Aby byla potlačena tvorba 1,3-dibromadamantanu jsou upraveny reakční podmínky tak, aby v reakčním prostředí byl stálý nadbytek adamantanu vůči 1-bromadamantanu. Tím sice část adamantanu zůstane nezreagována, avšak jeho izolace z reakční směsi nečiní potíže a je podstatně jednodušší než zpětná izolace bromu. Další podstatnou výhodou tohoto způsobu je úplné zabránění úniku bromu do ovzduší a jeho téměř kvantitativní využití k tvorbě 1-bromadamantanu.

P ř í k l a d 1

Do 500 ml čtyřhrdlé sulfenační banky opatřené míchadlem, spětným chladičem, teploměrem a kapací nálevkou se předloží 50 g adamantanu, 1 g práškového železa (pro redukci) a 250 ml suchého metylenchloridu. Za mírného refluxu se přikapává během 0,5 až 1 hodiny 30 g kapalného bromu. Po skončení přidávání bromu se ještě asi 10 minut refluxuje až do odbarvení refluxu, načež se spětný chladič zamění za sestupný a z reakční směsi se oddestiluje asi 200 ml metylenchloridu (až do teploty taveniny 80°C). Po částečném ochlazení taveniny (40°C) se přidá 80 ml etanolu a obsah se za míchání ochladí na pokojovou teplotu. Vypadlý adamantan se odfiltruje, promyje asi 25 ml EtOH a filtrát se za míchání sráží přikapáváním cca 500 ml vody. Vypadlý surový bromadamantan se filtruje, promyje vodou a usuší. Výtěžek:

zpětně získaný adamantan	20,6 g
surový bromadamantan	43,8 g

Zpětně získaný adamantan je velmi čistý a po usušení lze jej použít pro další reakci. Pomocí plynové chromatografie bylo nalezeno následující složení surového bromadamantanu:

adamantan	18,2 %
1,3-dibromadamantan	6,9 %
1-bromadamantan	65,6 %

P ř í k l a d 2

Podmínky připraveny stejné jako u příkladu 1, ale místo železa se použije bezvodý chlorid hlinitý. Výtěžek:

zpětně získaný adamantan	21,8 g
surový bromadamantan	33,5 g

Složení surového bromadamantanu bylo shodné s příkladem 1.

P ř í k l a d 3

Aparatura stejná jako v příkladu 1. Předloží se 400 ml suchého metylenchloridu, 50 g adamantanu a 2 g bezvodého chloridu hlinitého. Za ochlazení ledovou lázní se solí se při teplotě 0°C přikape během 1/2 hodiny 50 g suchého bromu. Po skončení bromace se obsah ještě 10 minut míchá, načež se do reakční směsi přidají 2 ml vody za účelem deaktivace chloridu hlinitého. Vypadlý hydrát chloridu hlinitého se odfiltruje, filtrát vytřepe vodou, vysuší bezvodým chloridem vápenatým a odbarví karberafinem. Čistý filtrát se poté zahustí a ze vzniklé taveniny za pomoci vakua se vysublimuje nesreagovaný adamantan. Bylo získáno:

vysublimovaný adamantan	6,2 g
surový bromadamantan	65,2 g o složení
adamantan	stopy
1-bromadamantan	96,0 %

dibromadamantan	stopy
chloradamantan	0,8 %
ostatní nečistoty	2,8 %

Výtěžnost reakce po odečtení nezreagovaného adamantanu činí 97 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 1-bromadamantanu bromací adamantanu kapalným bremem, vyznačený tím, že na adamantan se působí podstechiometrickým množstvím bromu za přítomnosti Lewisovy kyseliny v prostředí organického rozpouštědla inertního k použité Lewisově kyselině a po skončení bromace se katalyzátor v reakční směsi deaktivuje, například přidavkem vody, alkoholu nebo acetonu.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se použije brom v množství 10 až 90 molárních procent, s výhodou 50 molárních procent bromu 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 jako katalyzátoru se použije práškové železo nebo hliník a příslušná Lewisova kyselina vznikne samovolnou reakcí s bremem přímo v reakčním prostředí.
5. Způsob podle bodu 1 a/nebo 2 a/nebo 3 a/nebo 4 vyznačený tím, že se s výhodou jako inertního rozpouštědla použijí alifatické chlorované uhlovodíky, například methylenchlorid nebo tetrachlormethan.