

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205786

(11)

(B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 19 07 79

(21) (PV 5064-79)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 02 05 84

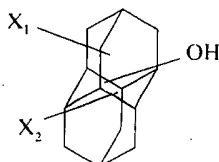
(51) Int. Cl.³
C 07 C 35/44

(75)
Autor vynálezu

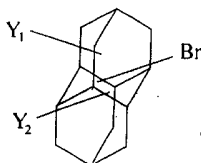
JANKŮ JOSEF ing. CSc.
BURKHARD JIŘÍ ing. CSc. a
VODIČKA LUDEK ing. CSc., Praha

(54) Způsob přípravy hydroxyderivátů diamantanu a jejich směsí

Vynález se týká způsobu přípravy hydroxyderivátů diamantanu obecného vzorce



kde x_1 , x_2 značí vodíkový atom nebo hydroxylovou skupinu a jejich směsí hydrolýzou bromderivátů diamantanu obecného vzorce



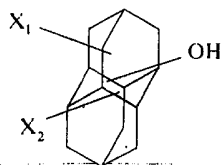
kde Y_1 , Y_2 značí vodíkový atom nebo atom bromu a jejich směsí.

Obecnou metodou přípravy hydroxyderivátů diamantanu je hydrolýza halogenderivátů

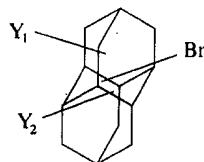
diamantanu. Jednotlivé popsané postupy používají k hydrolýze následující činidla: vodný ethanol (J. Org. Chem. 39, 3001, 1974), vodný aceton (J. Org. Chem. 39, 2995, 1974), roztoky alkalických hydroxidů ve vodném dioxanu (Tetrahedron Letters 1975, 99 až 100), směs dimethylformamidu a kyseliny solné (J. Chem. Soc., Perkin I, 2691, 1972), roztoky alkalických uhličitů ve vodném acetonu případně s přidávkou dusičnanu stříbrného (J. Org. Chem. 39, 2991, 1974), nebo kyselinu mravenčí (PhD. Thesis, 1974, 2991). Uvedenými postupy je možno připravit poměrně snadno pouze monohydroxyderiváty diamantanu ($X_1, X_2 = H$ v obecném vzorci I). V těchto případech reakce obvykle vyžaduje dlouhou reakční dobu a v některých případech nákladné suroviny (např. dimethylformamid, dusičnan stříbrný). Příprava dihydroxyderivátů diamantanu ($X_1 = H, X_2 = OH$ v obecném vzorci I) těmito postupy je ještě daleko obtížnější. Vyžaduje dlouhou reakční dobu, vysoké teploty reakce a v řadě případů je nutno použít tlakovou

aparaturu. Příprava hydroxyderivátů s vyšším počtem hydroxylových skupin nebyla dosud těmito způsoby uskutečněna.

Uvedené obtíže odstraňuje způsob přípravy hydroxyderivátů diamantanu obecného vzorce.



kde X_1 , X_2 značí vodíkový atom nebo hydroxylovou skupinu a jejich směsí hydrolyzou bromderivátů diamantanu obecného vzorce



kde Y_1 , Y_2 značí vodíkový atom nebo atom bromu a jejich směsí.

Jeho podstata spočívá v tom, že se hydrolyza provádí zahříváním bromderivátů diamantanu nebo jejich směsí s kyselinou dusičnou o koncentraci 40 až 100% hmot., s výhodou 65% hmot., na teplotu 40 až 130 °C. Optimální teplota reakce závisí na struktuře bromderivátu diamantanu, zejména na počtu atomů bromu v molekule. Čím vyšší je počet atomů bromu, tím vyšší je teplota potřebná pro uspokojivý průběh reakce. Vznikající brom je možno z reakční směsi odstraňovat odfoukáváním plynem (vzduch, dusík, kysličník uhličitý) nebo oddestilováváním s rozpouštědlem (tetrachlormethan, chloroform). Reakční doba se pohybuje v rozmezí 10 až 35 minut v závislosti na struktuře bromderivátu.

Výhodou postupu podle vynálezu je především jednoduchost provedení reakce a zpracování reakční směsi. Reakční doba je proti publikovaným postupům podstatně kratší, reakce nevyžaduje nákladné zařízení a drahé suroviny. Kromě toho umožňuje postup podle vynálezu přípravu sloučenin, které se dosud nedařilo jinak připravit.

Postup podle vynálezu je blíže osvětlen na dále uvedených příkladech.

Příklad 1

Do reakční nádoby se vloží 100 ml 80%-ní kyseliny dusičné a 25 g 1-bromdiamantanu. Směs se za míchání zahřívá na teplotu 60 až 65 °C. Z reakční směsi se během reakce odvádí proudem vzduchu vznikající brom. Po ukončení reakce se reakční směs zředí vodou a vyloučený produkt se vyextrahuje etherem. Etherový extrakt se promyje vodou, vodným roztokem kyselého uhličitanu draselného, vodou, vysuší a ether se oddestiluje. Získá se 18,6 g (96% teorie) diamantan-1-olu.

Příklad 2

K reakci se použije 100 ml 50%-ní kyseliny dusičné a 25 g 1-bromdiamantanu. Reakce se provede při 70 až 75 °C a zpracuje se stejným způsobem jako v příkladě 1. Získá se 18,2 g (94% teorie) diamantan-1-olu.

Příklad 3

K reakci se použije 10 g směsi 1- a 4-bromdiamantanu a 40 ml 65%-ní kyseliny dusičné. Reakce se provede a zpracuje stejně jako v příkladě 1. Získá se 7,1 g (93% teorie) směsi diamantan-1-olu a diamantan-4-olu.

Příklad 4

Směs 15 g 4,9-dibromdiamantanu a 60 ml 65%-ní kyseliny dusičné se za míchání zahřívá na 70 až 80 °C a vznikající brom se odvádí proudem vzduchu. Reakční směs se po ukončení reakce zředí vodou a po ochlazení se vyloučený produkt odsaje, promyje vodou a vysuší. Získá se 8,4 g (88% teorie) diamantan-4,9-diolu.

Příklad 5

Směs 28,5 g dibromdiamantanů (1,6-, 2,6-, 1,4-, 4,9-dibromdiamantan) se zahřívá za míchání se 100 ml 65%-ní kyseliny dusičné. Reakce se zpracuje stejně jako v příkladě 4. Získá se 15,0 g (83% teorie) směsi odpovídajících diamantandiolů.

Příklad 6

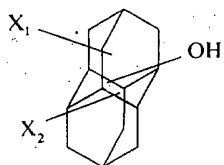
Směs 10 g izomerních tribromdiamantanů a 50 ml 65%-ní kyseliny dusičné se za míchání zahřívá na 80 až 90 °C. Reakční směs se zpracuje stejným způsobem jako v příkladě 4. Získá se 5,0 g (91% teorie) směsi izomerních trihydroxydiamantanů.

Příklad 7

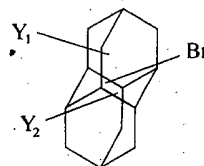
K reakci se použije 20 g reakčního produktu z bromace diamantanu sestávajícího ze směsi dibrom- a tribromdiamantanu a 80 ml 65%-ní kyseliny dusičné. Získá se 11,4 g směsi diamantandiolů a diamantantriolů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy hydroxyderivátů diamantanu obecného vzorce



kde X_1 , X_2 značí vodíkový atom nebo hydroxylovou skupinu a jejich směsí hydrolýzou bromderivátů diamantanu obecného vzorce



kde Y_1 , Y_2 značí vodíkový atom nebo atom bromu a jejich směsí vyznačený tím, že se hydrolýza provádí zahříváním bromderivátů diamantanu nebo jejich směsí s kyselinou dusičnou o koncentraci 40 až 100% hmot., s výhodou 65% hmot., na teplotu 40 až 130 °C.