



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 575

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 01 81
(21) PV 190-81

(51) Int. Cl.³

C 07 C 23/38

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 01 08 84

(75)
Autor vynálezu: BĚLUŠA JINDŘICH ing., DOLNÍ LOUČKY, HRUŠKOVÁ VĚRA RNDr., KYSILKA VLADIMÍR RNDr., MACOUN PETR prom.chem., VACEK JAN ing., HANÁK ARTUR, POSPÍCHAL OTAKAR ing., BRNO

(54) Způsob výroby 1-chloradamantanu

Podle vynálezu se 1-chloradamantan připravuje tak, že na 1 molární díl adamantanu se působí 1 až 1,5 molárním dílem bromu v přítomnosti 0,8 až 10 molárních dílů kyseliny dusičné a po přidávku 1 až 3 molárních dílů kyseliny chlorovodíkové se 1-chloradamantan izoluje. Reakce probíhá při teplotě v rozmezí 40 až 110 °C po dobu 1 až 20 hodin.

1-Chloradamantan je důležitým meziproduktem pro přípravu léčiv, polymerních látek a mazacích prostředků.

Vynález se týká způsobu výroby 1-chloradamantanu.

1-Chloradamantan je důležitým meziproduktem pro přípravu léčiv, polymerních látek a mazacích prostředků.

Doposud známými prostředky se 1-chloradamantan připravuje reakcí adamantanu s chlorem za podmínek radikálové substituce. Například světlem katalyzovaná chlorace adamantanu v prostředí tetrachlormethanu poskytuje směs 1-chloradamantanu a 2-chloradamantanu v poměru 1:2 v neprospěch 1-chloradamantanu (Smith.G.W., Williams D.: J.Org.Chem. 26, 2207, 1961). Poměr 1- a 2-chloradamantanu závisí na typu chloračního činidla a na použitém solventu (Tabushi I, m et. al.: J.Ap.Chem.Soc. 94, 1177, 1972). Radikálová chlorace adamantanu je reakce neselektivní. Dělení izomerů je obtížné.

Jsou také popsány způsoby přípravy 1-chloradamantanu za podmínek elektrofilní substituce katalyzované Lewisovými kyselinami. Jako chlorační činidla se používají chlor (čs. autorské osvědčení č. 208 270), tercbutylchlorid (USA patent č. 3 096 372) nebo acetylchlorid (Tabushi I., Hamuro J., Oda R1: Nippon Kagaku Zasshi 89, 794, 1968), jako katalyzátor se nejčastěji používá bezvodý chlorid hliníkový. Nevýhodou těchto postupů je použití a manipulace s bezvodým halogenidem hliníkovým, drahý a často špatně dostupný derivát chloru. Nevýhodou je i to, že tato reakce probíhá ve více místkových polohách, což vede ke vzniku směsi.

1-Chloradamantan se také připravuje transhalogenací 1-bromadamantanu (Vida J.A.: Tetrahedron Lett. 39, 3447, 1970). Pro průmyslovou výrobu je tato metoda nevhodná, protože používá málo běžný a drahý difluorchloroctan stříbrný.

Maďarský patent č. 155 573 popisuje přípravu 1-chloradamantanu reakcí adamantanu s plynným chlorovodíkem v přítomnosti jodu v prostředí dichlorethanu s vysokým výtěžkem a vysokou čistotou. Nevýhodou tohoto postupu je použití drahého nebo těžko dostupného chlorovodíku a dovozního jodu z kapitalistických států.

Také 1-hydroxyadamantan se používá k přípravě 1-chloradamantanu reakcí s kyselinou chlorovodíkovou nebo thionylchloridem (Weidenhoffer Z., Hála S.: "Progress in the Chemistry of Adamantane", Sb.Vys.šk. chem.technol. v Praze. Technologie peliv, 5, 1971). Nevýhodou postupu je použití 1-hydroxyadamantanu, který je třeba připravit nejčastěji z 1-bromadamantanu. Shora uvedené nevýhody odstraňuje v podstatné míře způsob přípravy 1-chloradamantanu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že na 1 molární díl adamantanu se při teplotě v rozmezí 40 až 110 °C a po dobu 1 až 20 hodin působí 1 až 1,5 molárním dílem bromu v přítomnosti 0,8 až 10 molárních dílů kyseliny dusičné a po přidavku 1 až 3 molárních dílů kyseliny chlorovodíkové se 1-chloradamantan izoluje. Tento způsob přípravy 1-chloradamantanu je výhodný proto, že po skončení reakce se brom regeneruje a že reakce probíhá v přítomnosti levných minerálních kyselin. Získá se produkt ve vysokém výtěžku s minimálním obsahem 1-chloradamantanu 94 %. Způsob podle vynálezu je ilustrován v příkladu provedení:

Směs 13,6 g (0,1 mol) adamantanu, 6 ml (0,115 mol) bromu a 6,8 ml (0,2 mol) kyseliny dusičné 65% umístěné v baňce 250 ml opatřené zpětným chladičem, byla zahřívána za míchání 1 h při 60 °C, 1 h při 70 °C a 6 h při 80 °C. Po této době byla reakční směs ochlazena na teplotu místnosti. Po nahrazení zpětného chladiče sestupným chladičem byl brom vydestilován a jímán v předložce chlazené směsí pevný kysličník uhličitý - ethanol. Po oddestilování bromu byl přidán roztok 5,6 g hydroxidu draselného ve 40 ml vody a 60 ml ethanolu. Reakční směs byla vyhřáta asi na 70 °C a při této teplotě bylo přidáno 130 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové.

Reakční směs byla refluxována 15 až 20 minut a potom ochlazena na teplotu místnosti. Vyloučený 1-chloradamentan byl oddělen vakuovou filtrací a promyt vodou do neutrální reakce filtrátu.

Výtěžek = 16 g (94 % teorie).

Surový 1-chloradamentan obsahuje : 94 % 1-adamentanu, 5 % 1-bromadamentanu, 1 % 1-hydroxyadamentanu (stanoveno plynovou chromatografií). Identita potvrzena NMR spektrometrií.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 1-chloradamentanu, vyznačený tím, že na 1 molární díl adamentanu se při teplotě v rozmezí 40 až 110 °C a po dobu 1 až 20 hodin působí 1 až 1,5 molárním dílem bromu v přítomnosti 0,8 až 10 molárních dílů kyseliny dusičné a po přidavku 1 až 3 molárních dílů kyseliny chlorovodíkové se 1-chloradamentan izoluje.