



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240246
(11) (B1)

[22] Přihlášeno 24 10 84
[21] (PV 8099-84)

[40] Zveřejněno 13 06 85

[45] Vydáno 15 06 87

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 55/02
C 07 C 53/138

[75]
Autor vynálezu

BURKHARD JIŘÍ ing. CSc.; JANKŮ JOSEF ing. CSc.;
VODIČKA LUDEK doc. ing. CSc., PRAHA

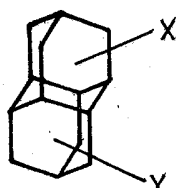
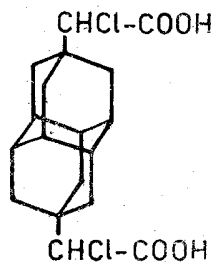
(54) Kyselina 4,9-diamantan-bischlorooctová a způsob její přípravy

1

Kyselina 4,9-diamantan-bischlorooctová a způsob její přípravy. Tato kyselina může sloužit jako monomer pro přípravu speciálních polymerů se zvýšenou tepelnou stálostí, odolností vůči krátkovlnnému záření a odolností proti otěru.

Připravuje se reakcí monosubstituovaných nebo disubstituovaných derivátů diamantanu z trichlorethylenu přítomností kyseliny sírové. Pro její přípravu jsou vhodné také mono- a disubstituované deriváty diamantanu, jejichž substituenty jsou OH, Cl, Br, NO₂, ONO₂, CHClCOOH.

2



Vynález se týká kyseliny 4,9-diamantan-bischloroctové a způsobu její přípravy.

Kyselina 4,9-diamantan-bischloroctová může sloužit jako monomer pro přípravu speciálních polymerů, vyznačujících se zvýšenou tepelnou stálostí, odolností vůči krátkovlnnému záření a odolností proti otěru. Příprava této sloučeniny dosud nebyla popsána.

Kyselina 4,9-diamantan-bischloroctová má strukturální vzorec I, uvedený v příloze. Podstata způsobu její přípravy spočívá v tom, že se deriváty diamantanu obecného vzorce II, kde $X=OH, Cl, Br, NO_2, ONO_2, CHCl-$ $-COOH$, a $Y=H, OH, Cl, Br, NO_2, ONO_2$, případně jejich směsi podrobí reakci s trichlorethylenem v přítomnosti kyseliny sírové při teplotě -10 až $+60$ °C, přičemž molární poměr $H_2SO_4 : CCl_2=CHCl$: derivátů diamantanu obecného vzorce II je 10 až 1000 : 1 až 100 : 1. Koncentrace kyseliny sírové může činit 60 až 100 % hmot.

Jako suroviny pro přípravu této sloučeniny mohou sloužit monosubstituované a disubstituované deriváty diamantanu obecného vzorce II, uvedeného v příloze. Tyto sloučeniny poskytují směs produktů, z níž lze kyselinu 4,9-diamantan-bischloroctovou jako nejméně rozpustnou snadno získat krystalizací z vhodného organického rozpouštědla. Vedlejšími produkty reakce jsou diamantan, 1-chlordiamantan, kyseliny 4-diamantanchloroctové, kyseliny hydroxydiamantanchloroctové a chlórdiamantanchloroctové. Tyto látky s výjimkou diamantanu poskytují další reakci s trichlorethylenem kyselinu 4,9-diamantan-bischloroctovou, takže krystalizační zbytek po izolaci této sloučeniny ze surové reakční směsi je možno použít pro další reakci.

Výtěžek kyseliny 4,9-diamantan-bischloroctové závisí především na povaze výchozí suroviny. Obecně vyšší výtěžky (téměř kvantitativní) poskytují disubstituované deriváty, monosubstituované deriváty poskytují nižší výtěžek. Výtěžek dále závisí na povaze substituentu a reakční době. K reakci lze rovněž použít směs výše uvedených sloučenin.

Reakce se provádí tak, že směs surovin se míchá ve vhodné reakční nádobě 5 min až 10 h, podle povahy výchozí suroviny, poté se rozloží vylitím na led nebo do vody a surový produkt se odsaje a vysuší nebo vyextrahuje vhodným organickým rozpouštědlem, například etherem. Surový produkt se povaří s vhodným rozpouštědlem, například chloroformem, benzenem a podobně a po ochlazení se nerozpustná kyselina 4,9-diamantan-bischloroctová odsaje. Reakce lze provádět při teplotě -10 až $+60$ °C, s výhodou při 0 až 30 °C. Při vyšších teplotách vznikají další vedlejší produkty, které se od kyseliny 4,9-diamantan-bischloroctové

obtížně oddělují a které další reakcí nelze na tuto kyselinu převést.

Postup podle vynálezu je blíže osvětlen na dále uvedených příkladech.

Příklad 1

K 50 g koncentrované H_2SO_4 vychlazené na 0 °C se přidá 2,05 g 1-hydroxydiamantanu a za míchání se po částech přidá 9,2 ml $CCl_2=CHCl$. Reakční směs se míchá ještě 8 hodin při teplotě místnosti, rozloží se vylitím na led a extrahuje etherem. Etherový extrakt se promyje vodou, vysuší a ether se oddestiluje. Ke zbytku se přidá 40 ml chloroformu, zahřívá se 15 až 20 min k varu a po ochlazení se nerozpustná látka odsaje. Získá se 1,05 g kyseliny 4,9-diamantan-bischloroctové.

Po oddestilování chloroformu se získá 2,1 gramů krystalizačního zbytku obsahujícího diamantan, chlórdiamantan, kyselinu 4-diamantanchloroctovou a kyseliny chlórdiamantanchloroctové a hydroxydiamantanchloroctové.

Příklad 2

K 200 g koncentrované H_2SO_4 vychlazené na 0 °C se za míchání přikape roztok 1,0 g 4-hydroxydiamantanu v 50 ml $CCl_2=CHCl$ a reakční směs se míchá ještě 8 h při teplotě místnosti. Poté se vylije na led a extrahuje etherem. Etherový roztok se vytřepe 5% vodným amoniakem, vodou, vysuší a ether se oddestiluje. Získá se 1,0 g neutrálního podílu, obsahujícího diamantan a chlórdiamantan. Alkalické vody se okyselí HCl , vyloučený produkt se odsaje, promyje vodou a vysuší. Získá se 0,4 g směsi obsahující 5 % kyseliny diamantanchloroctové, 18 % kyselin chlor- a hydroxydiamantanchloroctových a 77 % kyseliny 4,9-diamantan-bischloroctové.

Příklad 3

K 90 g koncentrované H_2SO_4 vychlazené na 0 °C se během 1 h za míchání přikape roztok 3,8 g 1-chlórdiamantanu v 15 ml $CCl_2=CHCl$.

Příklad 9

K 100 g koncentrované H_2SO_4 se při teplotě místnosti přidá 5,0 g krystalizačního zbytku podle příkladu 1 a 15 ml $CCl_2=CHCl$. Reakční směs se míchá při téže teplotě 8 h a zpracuje se stejným způsobem jako je uvedeno v příkladě 1. Získá se 1,6 g kyseliny 4,9-diamantan-bischloroctové a 3,1 g krystalizačního zbytku. Teplota tání kyseliny 4,9-diamantan-bischloroctové je vyšší než 360 stupňů Celsia, teplota tání dimethylesteru kyseliny 4,9-diamantan-bischloroctové je 153,2 až 154,7 °C.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Kyselina 4,9-diamantan-bischloroctová vzorce I.

2. Způsob přípravy kyseliny 4,9-diamantan-bischloroctové vzorce I podle bodu 1, vyznačující se tím, že se deriváty diamantanu obecného vzorce II, kde

X = OH, Cl, Br, NO₂, ONO₂, CHCl—COOH

a

Y = H, OH, Cl, Br, NO₂, ONO₂ případně

jejich směsi, podrobí reakci s trichlorethylenem v přítomnosti kyseliny sírové při teplotě —10 až +60 °C, přičemž molární poměr kyseliny sírové : trichlorethylenu : derivátům diamantanu obecného vzorce II je 10 až 1 000 : 1 až 100 : 1.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že koncentrace kyseliny sírové je 60 až 100 % hmot.

1 list výkresů

