



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 214 484

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 12 80
(21) PV 9442 - 80

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 13/62
C 07 C 13/28

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 01 07 84

(75)

Autor vynálezu KAFKA ZDENĚK ing. CSc.,
VODIČKA LUDEK ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy směsi hexacyklo (8,4,0,0^{2,7},0^{3,14},0^{4,8},0^{9,13})-
tetradec-5-enu a hexacyklo (6,6,0,0^{2,6},0^{5,14},0^{7,12},0^{9,13})-
tetradec-3-enu

Způsob přípravy směsi hexacyklo/8,4,
0,0^{2,7},0^{3,14},0^{4,8},0^{9,13}/tetradec-5-enu a
hexacyklo/6,6,0,0^{2,6},0^{5,14},0^{7,12},0^{9,13}/
tetradec-3-enu.

Směs hexacyklo/8,4,0,0^{2,7},0^{3,14},0^{4,8},
0^{9,13}/tetradec-5-enu a hexacyklo/6,6,0,0^{2,6},
0^{5,14},0^{7,12},0^{9,13}/tetradec-3-enu je výchozí
surovinou pro přípravu triamantanu. Tri-
amantan je třetím členem adamantanologické
řady a je výchozí látkou pro přípravu de-
rivátů, u nichž se předpokládají farmako-
dynamické účinky.

Způsob jeho přípravy podle vynálezu
spočívá v tom, že se na heptacyklo/8,4,0,
0^{2,12},0^{3,8},0^{4,8},0^{5,9},0^{11,13}/tetradekan,
rozpuštěný v heptanu nebo tetrachlormetha-
nu, popřípadě ve směsi tetrachlormethanu
a cyklohexanu, působí kysličníkem fosfo-
rečným za teploty 60 až 100 °C, s výhodou
při bodu varu uvedených rozpouštědel. Pro-
dukt se izoluje filtrací a destilací.

Vynález se týká způsobu přípravy směsi hexacyklo /8,4,0,0²,7,0³,14,0⁴,8,0⁹,13/ tetradec-5-enu a hexacyklo /6,6,0,0²,6,0⁵,14,0⁷,12,0⁹,13/ tetradec-3-enu. Směs těchto látek je výchozí surovinou pro přípravu triamantanu.

Triamantan je třetím členem adamantanologické řady a je výchozí látkou pro přípravu derivátů triamantanu, u nichž se předpokládají z analogie s deriváty adamantanu a diamantanu farmakodynamické účinky.

Hexacyklo/8,4,0,0²,7,0³,14,0⁴,8,0⁹,13/tetradec-5-en a hexacyklo/6,6,0,0²,6,0⁵,14,0⁷,12,0⁹,13/tetradec-3-en se dosud připravovaly několika způsoby. První spočíval v tom, že se přesmyk heptacyklo/8,4,0,0²,12,0³,8,0⁴,8,0⁵,9,0¹¹,13/ tetradekanu prováděl v plynné fázi na platinovém katalyzátoru při 250 °C. Pro obtížnou přípravu katalyzátoru a poměrně složité zařízení k provedení přesmyku není tato metoda vhodná pro přípravu většího množství produktu (Hamilton R., Mc.Kervey M. A., Rooney J. J., Malone J. F.: Chem. Commun. 1027, 1976).

Druhá metoda spočívá v přesmyku heptacyklo/8,4,0,0²,12,0³,8,0⁴,8,0⁵,9,0¹¹,13/ tetradekanu jeho zahříváním se speciálně upraveným silikagelem, a to buď mícháním v atmosféře dusíku, nebo v roztoku dekalinu za varu (Hollowod F. S.: Ph.D. Degree, Cork, 1978). Nevýhodou tohoto způsobu je příliš dlouhá reakční doba, která činila až několik dní, a nízké výtěžky, zpravidla 35 až 45 %.

Ve stejné práci je popsán i třetí způsob, podle kterého se izomerace heptacyklo/8,4,0,0²,12,0³,8,0⁴,8,0⁵,9,0¹¹,13/tetradekanu provádí chloristanem stříbrným v benzenu. I v tomto případě je reakční doba příliš dlouhá, činila asi 20 hod.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy hexacyklo/8,4,0,0²,7,0³,14,0⁴,8,0⁹,13/ tetradec-5-enu a hexacyklo/6,6,0,0²,6,0⁵,14,0⁷,12,0⁹,13/tetradec-3-enu podle vynálezu.

Jeho podstata spočívá v tom, že se na heptacyklo(8,4,0,0²,12,0³,8,0⁴,8,0⁵,9,0¹¹,13) tetradekan, rozpuštěný v heptanu nebo tetrachlormethanu, popřípadě ve směsi tetrachlormethanu a cyklohexanu, působí kysličníkem fosforečným za teploty 60 až 100 °C, s výhodou při teplotě varu uvedených rozpouštědel.

Základní účinek způsobu přípravy látek podle vynálezu spočívá oproti známým způsobům v tom, že se odstraňuje nutnost práce v plynné fázi, že se vylučuje nutnost práce s drahými chemikáliemi, jako je platina a chloristan stříbrný, a že se používá dostupný a levnější kysličník fosforečný. Způsob se dále vyznačuje jednoduchostí provedení, podstatným zkrácením doby reakce a vysokými výtěžky, které činí kolem 70 %.

Způsob podle vynálezu je blíže osvětlen v uvedených příkladech.

Příklad 1

50 g heptacyklo/8,4,0,0²,12,0³,8,0⁴,8,0⁵,9,0¹¹,13/tetradekanu, rozpuštěného v 50 ml tetrachlormethanu se přikapává za intenzivního míchání a varu ke směsi 25 g kysličníku fosforečného ve 150 ml tetrachlormethanu během 1/2 hod. Reakční směs se dále vaří a míchá 90 min. Za tuto dobu zreaguje tato látka kvantitativně. Po ochlazení se roztok oddělí filtrací a přelije přes sloupec silikagelu. Pak se vakuově oddestiluje rozpouštědlo a olejovitý zbytek předestiluje při 85 až 90 °C /133 Pa/. Získá se 35 g směsi látek podle vynálezu, což odpovídá 70 % teorie.

Příklad 2

5 g heptacyklo/8,4,0,0^{2,12},0^{3,8},0^{4,8},0^{5,9},0^{11,13}/tetradekanu, rozpuštěného v 5 ml heptanu, se přikapává za stálého míchání a varu ke směsi 2,5 g kysličníku fosforečného a 15 ml heptanu. Reakční směs se za míchání vaří 6 h. Za tuto dobu zreaguje cca 70 % této látky. Zpracování reakčního produktu je stejné jako v příkladu 1.

Příklad 3

5 g heptacyklo/8,4,0,0^{2,12},0^{3,8},0^{4,8},0^{5,9},0^{11,13}/tetradekanu, rozpuštěného ve 4 ml tetrachlormethanu a 1 ml cyklohexanu, se přikapává za stálého míchání ke směsi 2,5 g kysličníku fosforečného a 12 ml tetrachlormethanu a 3 ml cyklohexanu. Reakční směs se za míchání vaří 3 h. Zpracování reakčního produktu je stejné jako v příkladu 1. Získá se 3 g směsi látek podle vynálezu, což odpovídá 60 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy směsi hexacyklo/8,4,0,0^{2,7},0^{3,14},0^{4,8},0^{9,13}/tetradec-5-enu a hexacyklo/6,6,0,0^{2,6},0^{5,14},0^{7,12},0^{9,13}/tetradec-3-enu, vyznačující se tím, že se na heptacyklo/8,4,0,0^{2,12},0^{3,8},0^{4,8},0^{5,9},0^{11,13}/tetradekan, rozpuštěný v heptanu, tetrachlormethanu, popřípadě ve směsi tetrachlormethanu a cyklohexanu, působí kysličníkem fosforečným za teploty 60 až 100 °C, s výhodou při bodu varu uvedených rozpouštědel, načež se produkt po skončené reakci izoluje.
2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačující se tím, že se roztok heptacyklo/8,4,0,0^{2,12},0^{3,8},0^{4,8},0^{5,9},0^{11,13}/tetradekanu přidává do směsi kysličníku fosforečného a rozpouštědla po částech za bodu varu rozpouštědla a za intenzivního míchání.
3. Způsob přípravy podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se při použití tetrachlormethanu jako rozpouštědla izolace provede přefiltrováním přes sloupec silikagelu, načež se rozpouštědlo oddestiluje.