

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257330

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 61/135

(22) Přihlášeno 24 11 86

(21) PV 8571-86.H

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

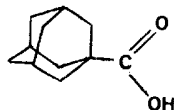
Autor vynálezu

KYSILKA VLADIMÍR RNDr., BYSTRÁ DAGMAR ing., FRÝBORT KAREL ing.,
WÄGNER JIŘÍ RNDr., BRNO

(54) Způsob přípravy 1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekankarboxylové kyseliny

1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekankarboxylová kyselina je meziproduktem pro přípravu farmakologicky účinných látek. Tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan se oxiduje chlorem za katalýzy jodem v prostředí koncentrované kyseliny sírové a methylenchloridu, načež se přidá kyselina mravenčí a reakce se dokončí. Po neutralizaci a redukci se z reakční směsi vydestiluje methylenchlorid. Filtrací se získá 1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekankarboxylová kyselina ve vysokém výtěžku a čistotě.

Vynález se týká způsobu přípravy 1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekankarboxylové kyseliny, vzorce (I)



(I)

karboxylací tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu.

1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekankarboxylová kyselina je meziproduktem pro přípravu farmaceuticky účinných látek.

Doposud se 1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekankarboxylová kyselina připravovala z tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu jeho karboxylací kyselinou mravenčí v prostředí kyseliny sírové a tetrachlormetanu za účinku terc-butylalkoholu s výtěžkem 50 až 70 % (Stetter H., Rauscher E., Chem. Ber., 93, 2054 /1960/) nebo karboxylací 1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu v prostředí 20% olea (Polis J., Raquel B. P., USSR, 401, 132 /1975/).

Nevýhodou uvedených způsobů výroby je nízký výtěžek 1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekankarboxylové kyseliny a použití koncentrované kyseliny sírové nebo olea v molárních násadách o 2 až 4 řády větších než činí stechiometrická násada, což značně komplikuje zpracování reakční směsi, neúměrně zvyšuje solnost odpadů a snižuje produktivitu výrobního zařízení. Lepších výtěžků 1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekankarboxylové kyseliny lze dosáhnout karboxylací 1-brom- nebo 1-hydroxy-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu kyselinou mravenčí nebo oxidem uhelnatým. Pro tento způsob výroby je však třeba účelně připravovat 1-brom nebo 1-hydroxy-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan.

Nevýhody výše uvedených způsobů přípravy 1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekankarboxylové kyseliny odstraňuje v podstatné míře způsob přípravy 1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekankarboxylové kyseliny, karboxylací tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu kyselinou mravenčí nebo oxidem uhelnatým podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan oxiduje chlorem za katalýzy jodem v prostředí kyseliny sírové a methylenchloridu nebo/a 1,2-dichlorethanu, načež se přidá kyselina mravenčí nebo/a oxid uhelnatý a reakce se dokončí. Po skončení reakce, která v závislosti na teplotě trvá 1 až 48 hodin se reakční směs zneutralizuje a vyloučená 1-tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekankarboxylová kyselina se zfiltruje. Výtěžek produktu činí 85 až 95 %. Příznivý účinek oxidace tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu chlorem za katalýzy jodem spočívá ve vysoké selektivitě oxidace. Příznivý účinek methylenchloridu spočívá v tom, že výborně rozpouští produkty chlorace tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu. Místo methylenchloridu lze použít i 1,2-dichlorethan. Příznivý účinek kyseliny sírové spočívá v tom, že neovlivňuje aktivitu jodchlorového katalyzátoru při chloraci, odstraňuje vliv katalytických jedů jako vody nebo alkoholů resp. silných Lewisových kyselin na selektivitu účinku jodchlorového katalyzátoru při chloraci, a tvoří zároveň reakční prostředí celé reakce. Celou reakci lze provést při teplotě -10 až 40 °C, s výhodou při teplotě 10 až 20 °C. Násada na předložený tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekan činí u koncentrované kyseliny sírové s výhodou 500 až 1 500 hmotnostních procent, u methylenchloridu s výhodou 120 až 240 hmotnostních procent, u jodu s výhodou 2 až 4 hmotnostní procenta, u chloru s výhodou 53 až 65 hmotnostních procent a u kyseliny mravenčí (konc. 90%) s výhodou 50 až 100 hmotnostních procent. Místo kyseliny mravenčí lze použít odpovídající množství oxidu uhelnatého. Methylenchlorid lze po zachycení ve vymrazovacím zařízení znovu použít do následující vsádky.

Příprava podle vynálezu je jednoduchá, bezpečná, levná a poměrně nenáročná na zpracování odpadů. Prakticky v jednom stupni se z tricyklo(3,3,1,1^{3,7})dekanu získá produkt ve vysokém výtěžku. Reakce probíhá i za laboratorní teploty a je zvláště vhodná pro větší násady surovin.

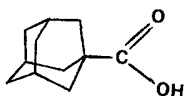
Způsob podle vynálezu je blíže vysvětlen na dále uvedeném příkladu jeho provedení.

P ř í k l a d 1

Suspenze 2,5 g tricyklo(3,3,1,^{3,7})dekanu, 5 g methylenchloridu, 37 g koncentrované kyseliny sírové a 0,09 g jodu byla míchána 30 minut, pak bylo při teplotě 15 až 20 °C během 2 hodin zavedeno 1,5 g chloru, načež byly přidány 2 g kyseliny mravenčí (koncentrace 90 %) a směs byla míchána při teplotě 20 °C po dobu 24 hodin. Po neutralizaci, redukci a oddestilování methylenchloridu bylo filtrací získáno 2,9 g 1-tricyklo(3,3,1,^{3,7})dekankarboxylové kyseliny. Teplota tání v zatavené kapiláře činila 173 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy 1-tricyklo(3,3,1,^{3,7})dekankarboxylové kyseliny vzorce (I)



(I)

karboxylací tricyklo(3,3,1,^{3,7})dekanu kyselinou mravenčí vyznačený tím, že se tricyklo(3,3,1,^{3,7})dekan oxiduje chlorem za katalýzy jodem v prostředí kyseliny sírové a methylenchloridu nebo/a 1,2-dichloreтанu načež se přidá kyselina mravenčí nebo/a oxid uhelnatý a reakce se dokončí.