



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254725

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 10 07 86

(21) PV 5277-86.J

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 11 88

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 25/22

C 07 C 13/615

(75)

Autor vynálezu

JANKŮ JOSEF ing. CSc., BURKHARD JIŘÍ ing. CSc.,
VODIČKA LUDĚK doc. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy geminálních dihalogenderivátů adamantanu

Řešení se týká způsobu přípravy geminálních dihalogenderivátů adamantanu. Tyto sloučeniny mohou sloužit jako mezi-produkty pro přípravu průmyslově použitelných derivátů adamantanu. Způsob přípravy spočívá v působení thionylchloridu nebo thionylbromidu na deriváty adamantanonu, případně za současného spolupůsobení halogenovodíků nebo sloučenin, které reakcí s thionylchloridem případně thionylbromidem halogenovodíky poskytují.

Vynález se týká způsobu přípravy geminálních dihalogenderivátů adamantanu.

Řada derivátů adamantanu nachází použití ve farmacii, při přípravě speciálních mazadel a polymerů. Reaktivními meziprodukty pro přípravu těchto látek jsou geminální dihalogenderiváty adamantanu. Geminální dihalogenderiváty uhlovodíků se připravují reakcí karbonylových sloučenin s pentahalogenidy fosforu. Aplikace této reakce na přípravu geminálních dihalogenderivátů adamantanu přináší některé potíže. Reagenty jsou vesměs tuhé látky, je nutné jejich dokonale promíchání, při reakci dochází k místnímu přehřívání reakční směsi, reakci ve velkých množstvích je obtížné zvládnout a je nutno používat rozpouštědel. Vedlejším produktem je fosforoxyhalogenid, který se z reakční směsi obtížně odstraňuje.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy geminálních dihalogenderivátů adamantanu podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v působení thionylchloridu nebo thionylbromidu na deriváty adamantanonu při teplotě 0 až 120 °C. Molární poměr thionylchloridu nebo thionylbromidu k použitému derivátu adamantanonu je 1 až 100:1. Reakční rychlost se zvýší přidáním halogenovodíků do reakční směsi. Stejný vliv má i přidání látek, které reakci s thionylchloridem resp. thionylbromidem poskytují halogenovodíky, na příklad voda, minerální nebo organické kyseliny či jejich vodné roztoky nebo alkoholy. Molární poměr výše uvedených přidávaných látek k použitému derivátu adamantanonu je menší nebo roven 10.

Předností způsobu podle vynálezu je především to, že reakce probíhá v homogenní kapalně fázi, nedochází k místnímu přehřívání reakční směsi a reakce je snadno zvládnutelná i při velkých množstvích reagentů. Další předností je, že vedlejší produkty jsou plynné a nezreagované thionylhalogenidy lze snadno oddestilovat za normálního případně sníženého tlaku, což značně usnadňuje izolaci produktů.

Způsob podle vynálezu je blíže osvětlen na dále uvedených příkladech.

P ř í k l a d 1

K 5 g (33 mmol) adamantanonu se přidá 10 g (48,1 mmol) thionylbromidu a směs se ponechá stát při teplotě místnosti 1 h. Poté se přebytečný thionylbromid za vakua oddestiluje. Zbytek se rozpustí v hexanu, hexanový roztok se promyje vodou, vysuší a hexan se oddestiluje. Získá se 9,5 g 2,2-dibromadamantanu.

P ř í k l a d 2

K 3,3 g (19,9 mmol) 1-hydroxy-4-adamantanonu se přidá 50 g (420 mmol) thionylchloridu a směs se vaří pod zpětným chladičem 60 h. Přebytečný thionylchlorid se oddestiluje, zbytky se odtáhnou za vakua. Získá se 4,4 g 1,4,4-trichloradamantanu.

P ř í k l a d 3

K roztoku 3,5 g (18,9 mmol) 1-chlor-4-adamantanonu v 80 g (672 mmol) thionylchloridu se přidá 0,5 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové (5 mmol chlorovodíku, 18 mmol vody). Směs se vaří pod zpětným chladičem 60 h a zpracuje stejným způsobem jako v příkladě 2. Získá se 4,2 g 1,4,4-trichloradamantanu.

P ř í k l a d 4

K roztoku 4 g (21,7 mmol) 4^a-chlor-2-adamantanonu v 80 g (672 mmol) thionylchloridu se přidá 0,5 g (28 mmol) vody a směs se vaří pod zpětným chladičem 50 h. Thionylchlorid se oddestiluje a zbytky se odtáhnou za vakua. Eluční chromatografií produktu na silikagelu se získá 2 g 2,2,4^e-trichloradamantanu a 2,3 g směsi obou izomerů 4-chlor-2-adamantanonu.

P ř í k l a d 5

K roztoku 2,2 g (10 mmol) 6,6-dichlor-2-adamantanonu v 33 g (278 mmol) thionylchloridu se přidá 0,25 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové (5 mmol chlorovodíku, 9 mmol vody) a směs se vaří pod zpětným chladičem 60 h. Přebytečný thionylchlorid se oddestiluje a zbytky se odtáhnou za vakua. Získá se 2,6 g 2,2,6,6-tetrachloradamantanu.

P ř í k l a d 6

K roztoku 3,2 g (19,5 mmol) 2,4-adamantandionu ve 40 g (336 mmol) thionylchloridu se přidá 0,25 g (14 mmol) vody a směs se vaří pod zpětným chladičem 60 h. Přebytečný thionylchlorid se oddestiluje a zbytky se odtáhnou za vakua. Eluční chromatografií reakčního produktu na silikagelu se získá 2,1 g 4,4-dichlor-2-adamantanonu a 1,5 g zreagovaného 2,4-adamantandionu.

P ř í k l a d 7

Roztok 2 g (12,2 mmol) 1-methyl-4-adamantanonu v 35 g (294 mmol) thionylchloridu se vaří pod zpětným chladičem 8 h a reakční směs se zpracuje stejným způsobem jako v příkladě 2. Získá se 2,4 g 1-methyl-4,4-dichloradamantanu.

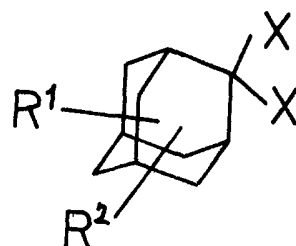
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy geminálních dihalogenderivátů adamantanu obecného vzorce I, kde X označuje atom chloru nebo bromu a R^1 a R^2 označuje vodíkový atom, alkyl, oxoskupinu, atom chloru nebo bromu vyznačující se tím, že se na derivát adamantanu obecného vzorce II, kde R^3 a R^4 označuje vodíkový atom, alkyl, oxoskupinu, hydroxyl, atom chloru nebo bromu působí thionylchloridem nebo thionylbromidem při teplotě 0 až 120 °C, přičemž molární poměr thionylchlorid nebo thionylbromid: sloučenina obecného vzorce II je 1 až 100:1.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se přidává halogenovodík, nebo sloučenina poskytující halogenovodík při reakci s thionylchloridem nebo thionylbromidem, přičemž molární poměr této sloučeniny k sloučenině obecného vzorce II je menší nebo roven 10.

1 výkres

I



II

