



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254726

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 10 07 86

(21) PV 5246-86.H

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 25/22,

C 07 C 13/615

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob přípravy geminálních dihalogenderivátů diamantanu

Řešení se týká způsobu přípravy geminálních dihalogenderivátů diamantanu. Tyto sloučeniny mohou sloužit jako meziprodukty pro přípravu průmyslově využitelných derivátů diamantanu. Způsob přípravy spočívá v působení thionylchloridu nebo thionylbromidu na deriváty diamantanonu případně za současného působení halogenovodíků nebo sloučenin, které reakcí s thionylchloridem, resp. thionylbromidem halogenovodíky poskytují.

Vynález se týká způsobu přípravy geminálních dihalogenderivátů diamantanu.

V poslední době bylo zjištěno, že některé deriváty diamantanu jsou fyziologicky účinné a perspektivně mohou nalézt použití ve farmacii, případně i dalších průmyslových odvětvích. Reaktivními meziprodukty pro přípravu některých derivátů diamantanu jsou geminální dihalogenderiváty diamantanu. Geminální dihalogenderiváty uhlovodíků se připravují reakcí aldehydů nebo ketonů s pentahalogenidy fosforu. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy dihalogenderivátů diamantanu je to, že reagenty jsou vesměs tuhé látky, které je nutno dokonale promíchat, aby nedocházelo k místnímu přehřívání reakční směsi. Reakci s většími množstvími reagentů je obtížné zvládnout a je nutno používat rozpouštědel, většinou trihalogenderivátů fosforu. Další nevýhodou tohoto postupu je, že při reakci vzniká fosforoxyhalogenid, který se, stejně jako trihalogenderiváty fosforu, z reakční směsi obtížně odstraňuje.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy geminálních dihalogenderivátů diamantanu podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v působení thionylchloridu nebo thionylbromidu na deriváty diamantanu při teplotě 0 až 120 °C. Molární poměr thionylchloridu nebo thionylbromidu k použitému derivátu diamantanu je 1 až 100 ku jedné. Reakční rychlost se zvyšuje přidáním halogenovodíků do reakční směsi. Halogenovodíky je možno připravit přímo v reakční směsi přidáním látek, které reagují s thionylchloridem resp. thionylbromidem za vzniku halogenovodíků. Takovými látkami jsou například voda, minerální nebo organické kyseliny či jejich vodné roztoky nebo alkoholy. Molární poměr výše uvedených přidávaných látek k použitému derivátu diamantanu je menší nebo roven 10.

Předností způsobu podle vynálezu je především to, že reakce probíhá v homogenní kapalně fázi, nedochází k místnímu přehřívání a reakce je snadno zvládnutelná i při velkých množstvích reagentů. Další výhodou je, že vedlejší produkty jsou plynné látky, které během reakce z reakční směsi odcházejí a nezreagované thionylhalogenidy lze snadno odstranit oddestilováním za normálního případně sníženého tlaku, což značně zjednodušuje izolaci produktů.

Způsob podle vynálezu je blíže osvětlen na dále uvedených příkladech.

#### P ř í k l a d 1

Roztok 10,1 g (50 mmol) diamantanu v 80 g (672 mmol) thionylchloridu se vaří pod zpětným chladičem 8 h. Přebytečný thionylchlorid se oddestiluje, zbytky se odtáhnou za vakua. Získá se 12,2 g 3,3-dichlordiamantanu.

#### P ř í k l a d 2

K 5 g (25 mmol) diamantanu se přidá 10,5 g (50,5 mmol) thionylbromidu a směs se ponechá stát při teplotě místnosti 1 h. Přebytečný thionylbromid se za vakua oddestiluje. Zbytek se rozpustí v hexanu. Hexanový roztok se promyje vodou, vysuší a hexan se oddestiluje. Získá se 8,3 g 3,3-dibromdiamantanu.

#### P ř í k l a d 3

K 2,2 g (10 mmol) 5<sup>a</sup>-hydroxy-3-diamantanu se přidá 35 g (294 mmol) thionylchloridu a směs se vaří pod zpětným chladičem 40 h. Přebytečný thionylchlorid se oddestiluje a zbytky se odtáhnou za vakua. Eluční chromatografií produktu na silikagelu se získá 1,2 g 3,3,5<sup>e</sup>-trichlordiamantanu a 1,4 směsí 5<sup>e</sup>-chlor- a 5<sup>a</sup>-chlor-3-diamantanu.

#### P ř í k l a d 4

K roztoku 2,4 g (10 mmol) 11-chlor-3-diamantanu ve 35 g (294 mmol) thionylchloridu se přidá 0,25 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové (5 mmol chlorovodíku, 9 mmol vody), směs se vaří pod zpětným chladičem 15 h a zpracuje se stejným způsobem jako v příkladě 1. Získá se 2,7 g 1,5,5-trichlordiamantanu.

## P ř í k l a d 5

K roztoku 2,4 g (10 mmol) 9-chlor-3-diamantanonu ve 35 g (294 mmol) thionylchloridu se přidá 0,2 g vody (11 mmol), směs se vaří pod zpětným chladičem 15 h a zpracuje se stejným způsobem jako v příkladě 1. Získá se 2,8 g 3,3,9-trichlordiamantanu.

## P ř í k l a d 6

K roztoku 2,2 g (10 mmol) 3,5-diamantandionu ve 40 g (336 mmol) thionylchloridu se přidá 0,25 g (14 mmol) vody a směs se vaří pod zpětným chladičem 60 h. Thionylchlorid se oddestiluje, zbytky se odtáhnou za vakua. Eluční chromatografií produktu na silikagelu se získá 1,2 g 5,5-dichlor-3-diamantanonu a 1,2 g nezreagovaného diamantandionu.

## P ř í k l a d 7

K 1,8 g (5 mmol) 9,11-dibrom-3-diamantanonu se přidá 10,5 g (50 mmol) thionylbromidu a 0,2 g koncentrované kyseliny bromovodíkové (1 mmol bromovodíku, 6,6 mmol vody) a směs se zahřívá 20 h na 50 °C. Přebytečný thionylbromid se za vakua oddestiluje a zbytek rozpustí v chloroformu. Chloroformový roztok se promyje vodou, vysuší a chloroform se oddestiluje. Získá se 2,4 g 3,3,9,11-tetrabromdiamantanu.

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

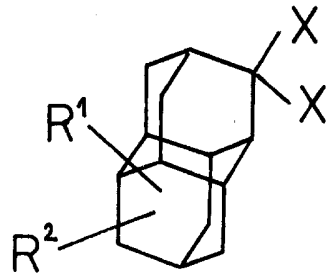
1. Způsob přípravy geminálních dihalogenderivátů diamantanu obecného vzorce I, kde X označuje atom chloru nebo bromu a  $R^1$ ,  $R^2$  označuje vodíkový atom, oxoskupinu, atom chloru nebo bromu, vyznačující se tím, že se na deriváty diamantanonu obecného vzorce II, kde  $R^3$ ,  $R^4$  označuje vodíkový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

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

1 výkres

254726

I



II

