



(51) МПК
C07C 13/615 (2006.01)
C07C 5/31 (2006.01)
C07C 5/27 (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012125483/04, 19.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 19.06.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.06.2012

(45) Опубликовано: 20.01.2014 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: JP 3094831 A, 19.04.1991. WO 2002048077
 A1, 20.06.2002. JP 4322743 A, 12.11.1992. JP
 4317743 A, 09.11.1992. SU 239302 A1,
 19.08.1971.

Адрес для переписки:

450075, РБ, г.Уфа, пр-кт Октября, 141, ИНК
 РАН, патентная группа

(72) Автор(ы):

Джемилев Усеин Меметович (RU),
 Хуснутдинов Равил Исмагилович (RU),
 Щаднева Нина Алексеевна (RU),
 Кислицина Ксения Сергеевна (RU),
 Борисова Ксения Олеговна (RU),
 Кутепов Борис Иванович (RU),
 Хазипова Альфира Наилевна (RU),
 Травкина Ольга Сергеевна (RU)

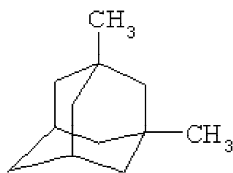
(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 Учреждение науки Институт нефтехимии и
 катализа Российской академии наук (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-ДИМЕТИЛАДАМАНТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу
 получения 1,3-диметиладамантана формулы (1)
 каталитической



(1)

изомеризацией пергидроаценафтена. Способ
 характеризуется тем, что в качестве
 катализатора используют цеолит HNaY со
 степенью ионного обмена Na⁺ на H⁺ 97%,

подвергнутый термообработке при 450°C в
 течение 3-5 ч в атмосфере воздуха, взятый в
 количестве 50-100% в расчете на
 пергидроаценафтен (2), и реакцию проводят в
 гексане при массовом соотношении
 [пергидроаценафтен]:[гексан]=100:50÷100 при
 температуре 300-320°C в течение 3-15 часов.
 Использование настоящего способа с простым
 аппаратурным и технологическим
 оформлением позволяет получать 1,3-
 диметиладамантан с использованием
 доступного катализатора с высокой
 селективностью с исключением проблемы
 коррозии. 1 табл., 12 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 13/615 (2006.01)
C07C 5/31 (2006.01)
C07C 5/27 (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012125483/04, 19.06.2012

(24) Effective date for property rights:
19.06.2012

Priority:

(22) Date of filing: 19.06.2012

(45) Date of publication: 20.01.2014 Bull. 2

Mail address:

450075, RB, g.Ufa, pr-kt Oktjabrja, 141, INK
RAN, patentnaja gruppa

(72) Inventor(s):

**Dzhemilev Usein Memetovich (RU),
Khusnutdinov Ravil Ismagilovich (RU),
Shchadneva Nina Alekseevna (RU),
Kislitsina Ksenija Sergeevna (RU),
Borisova Ksenija Olegovna (RU),
Kutepov Boris Ivanovich (RU),
Khazipova Al'fira Nailevna (RU),
Travkina Ol'ga Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

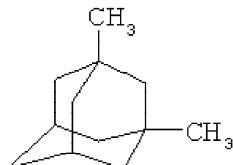
**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
Uchrezhdenie nauki Institut neftekhimii i
kataliza Rossijskoj akademii nauk (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING 1,3-DIMETHYLADAMANTANE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing 1,3-dimethyladamantane of formula (1) by catalytic isomerisation



(1)

of perhydroacenaphthene. The method is characterised by that the catalyst used is zeolite

HNaY with degree of ion exchange of Na⁺ for H⁺ 97%, subjected to heat treatment at 450°C for 3-5 hours in an air atmosphere, taken in amount of 50-100% with respect to perhydroacenaphthene (2), and the reaction is carried out in hexane with weight ratio [perhydroacenaphthene]:[hexane]=100:50-100 at temperature of 300-320°C or 3-15 hours.

EFFECT: use of the present invention with simple equipment and process set-up enables to obtain 1,3-dimethyladamantane using a readily available catalyst with high selectivity while eliminating the corrosion problem.

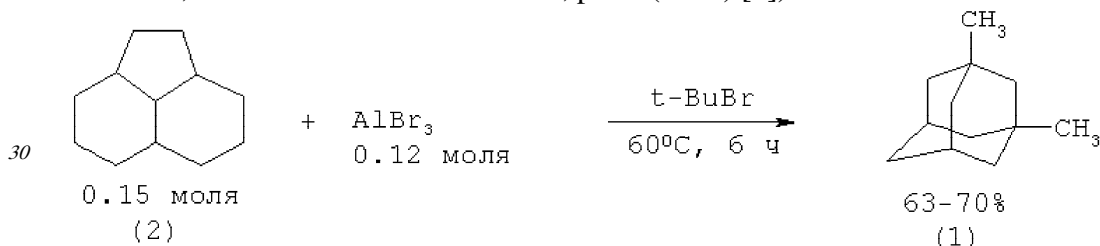
1 tbl, 12 ex

Изобретение относится к области органической химии, в частности, к способу получения 1,3-диметиладамантана (1).

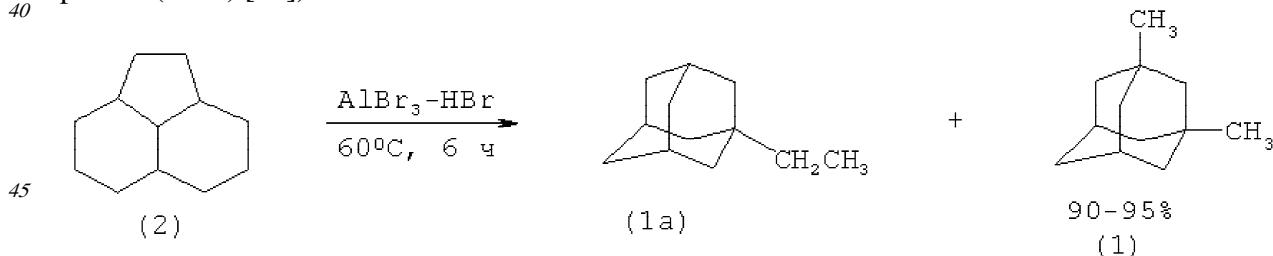
1,3-Диметиладамантан (1) является важнейшим соединением адамантанового ряда. Он находит применение в синтезе ряда производных адамантана. Так, 1,3-диметиладамантан (1) является исходным соединением для синтеза 1-амино-3,5-диметиладамантана - действующего вещества известного лекарственного препарата «мемантина». (Е.И. Багрий. Адамантаны. М.: Наука, 256 с. (1989). [1]; S. Hala, M. Kuras, P. Zachar. Sb. VSCHT Praze D.S. V.33, p.305-321, (1976), РЖХим., 13П337 (1977) [2]; R.C. Fort. Adamantane: The chemistry of diamond molecules. N.Y.; Dekker. 385 p. (1976) [3]; M.A. McKervey. Tetrahedron. V.36, p.971-992 (1980) [4]; C.A. Cupas, P.R. Schleyer, D.J. Trecker. J. Am. Chem. Soc. V.87, p.917-918 (1965) [5]).

Большинство методов получения 1,3-диметиладамантана (1) основано на изомеризации циклических углеводородов состава $C_{12}H_{20}$ под действием кислотных катализаторов.

Так, в известном методе к смеси 0.15 моля пергидроаценафтена (2) и 0.12 моля измельченного $AlBr_3$ при перемешивании прибавляли 2 мл трет-бутилбромида и нагревали 6 ч при $60^\circ C$. После охлаждения верхний слой слили со смолы, смолу экстрагировали гексаном. Гексановый раствор промыли водой и высушили. После упаривания растворителя перегонкой в вакууме получено 63-70% 1,3-диметиладамантана (1). (Л.И. Захаркин, Г.Г. Жигарева, А.П. Прянишникова, С.Т. Овсенко. Изв. АН, сер. хим. №10, с.2256-2259 (1986) [6]; Г.А. Толстикова, В.П. Юрьев, И.М. Салимгареева, А.В. Кучин. Изв. АН, сер. хим. №7, с.1631-1632 (1974) [7]; M.J.T. Robinson, H.J.F. Tarratt. Tetr. Lett. №1, p.5-7 (1968) [8]).



Аналогичная методика была использована при изомеризации (2) в (1) присутствии комплекса $AlBr_3\text{-}HBr$, полученного при $50^\circ C$. Реакцию проводили при $0\text{-}25^\circ C$ под давлением водорода в 40 атм в течение 40 мин. Была получена смесь алкиладамантанов (1, 1a) с выходом 90-95%. (A. Schneider, R.W. Warren, E.I. Janoski. J. Am. Chem. Soc. V.86, p.5365 (1964) [9]; A., Warren R.W., Janoski E.I. J. Org. Chem. V.31, p.1617 (1966) [10]).



Указанные методы имеют следующие недостатки:

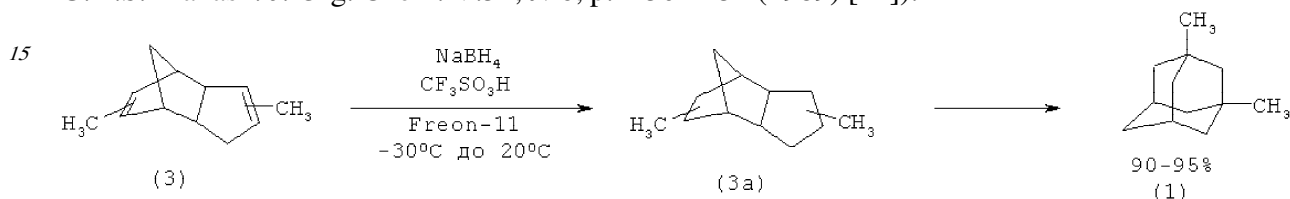
1. В качестве катализатора используется большое количество галогенидов алюминия, что ведет к осмолению реакционной массы, реакциям фрагментации и образованию побочных продуктов.

2. Из-за присутствия в системе газообразных галогеноводородов и высокого

давления водорода (40 атм) реакцию проводят в специальных аппаратах высокого давления.

3. Используется труднодоступный трет-бутилбромид.

В работе [11] в качестве исходного соединения для получения (1) использован гидрированный димер метилциклопентадиена (3а). К хорошо перемешиваемой гетерогенной смеси димера метилциклопентадиена (3) (7.6 ммоль) и NaBH_4 (22.8 ммоль) (под аргоном или азотом) в сухом фреоне-113 (40 мл) при -30°C в токе сухого Ar или N_2 добавляют в течение 30 мин 12 мл $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (137 ммоль). Во время добавления кислоты из-за экзотермичности реакции смесь охлаждают до -78°C , затем выдерживают при комнатной температуре в течение 3-5 часов. Выход 1,3-диметиладамантана (1) по данному методу достигает 90%. (G.A. Olah, A. Wu, O. Farooq, G.K.S. Prakash. J. Org. Chem. V.54, №6, p.1450-1451 (1989) [11]).



20 Недостатки метода:

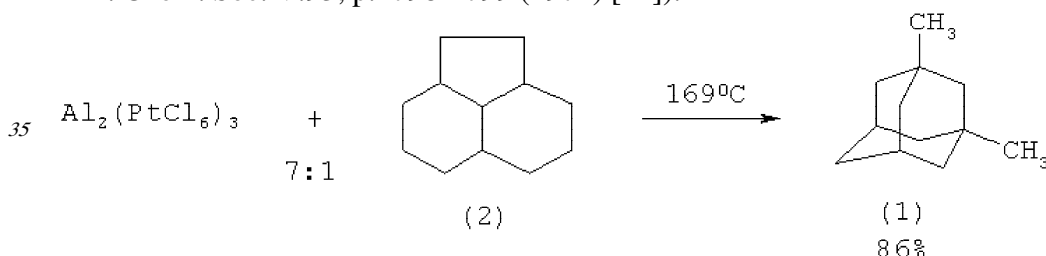
1. Труднодоступность и дороговизна реагентов (NaBH_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, димера метилциклопентадиена (3)).

2. Сильная коррозия оборудования под действием суперкислот.

25 3. Необходимость проведения реакции в атмосфере сухого аргона или азота из-за использования пожаро- и взрывоопасного боргидрида натрия.

4. Необходимость охлаждения смеси до -78°C из-за экзотермичности реакции.

С высоким выходом (86%) 1,3-диметиладамантан (1) получен изомеризацией пергидроаценафтена (2) над хлорированным алюминий-платиновым катализатором $\text{Al}_2(\text{PtCl}_6)_3$, взятым в 7-кратном избытке. (D.E. Johnston, M.A. McKerver, J.J. Rooney. J. Am. Chem. Soc. V.93, p.2798-2799 (1971) [12]).



40 На основании сходства по трем признакам (каталитическая изомеризация, использование в качестве исходного соединения пергидроаценафтена (2), образование в результате реакции 1,3-диметиладамантана (1)) за прототип взят метод изомеризации пергидроаценафтена (2) в присутствии катализатора $\text{Al}_2(\text{PtCl}_6)_3$ [12].

Недостатки прототипа:

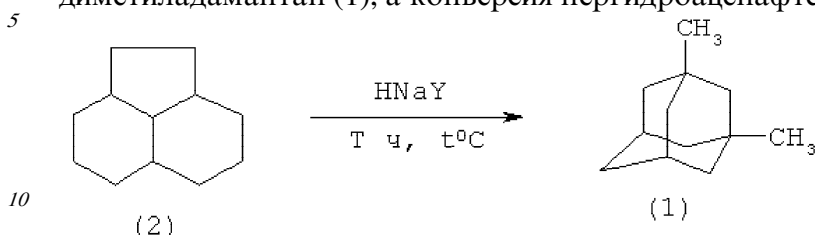
45 1. Большой избыток дорогостоящего реагента - комплекса платины.

Задачей настоящего изобретения является упрощение технологии получения 1,3-диметиладамантана (1) и удешевление процесса в целом за счет использования доступных и недорогих реагентов.

50 Это достигается проведением скелетной изомеризации циклического углеводорода пергидроаценафтена (2) в растворе гексана в присутствии катализатора цеолита Y в HNa -форме со степенью ионного обмена Na^+ на H^+ 97%, подвергнутого термообработке при 450°C в течение 3-5 ч в атмосфере воздуха, при массовом

соотношении [пергидроаценафтен]:[HNaY]:[гексан]=100:50÷100:50÷100 при температуре 300-320°C в течение 3-15 часов.

В оптимальных условиях единственным продуктом реакции является 1,3-диметиладамантан (1), а конверсия пергидроаценафтена (2) составляет 100%.



Таким образом, в предложенном методе для получения 1,3-диметиладамантана (1) из пергидроаценафтена (2) используется дешевый и доступный гетерогенный катализатор цеолит Y в HNa-форме со степенью ионного обмена 97%, предварительно подвергнутый термообработке при 450°C в атмосфере воздуха.

Новый метод имеет следующие преимущества.

1. Доступность катализатора (цеолит Y в HNa-форме выпускается АО «Салаватнефтеоргсинтез»).

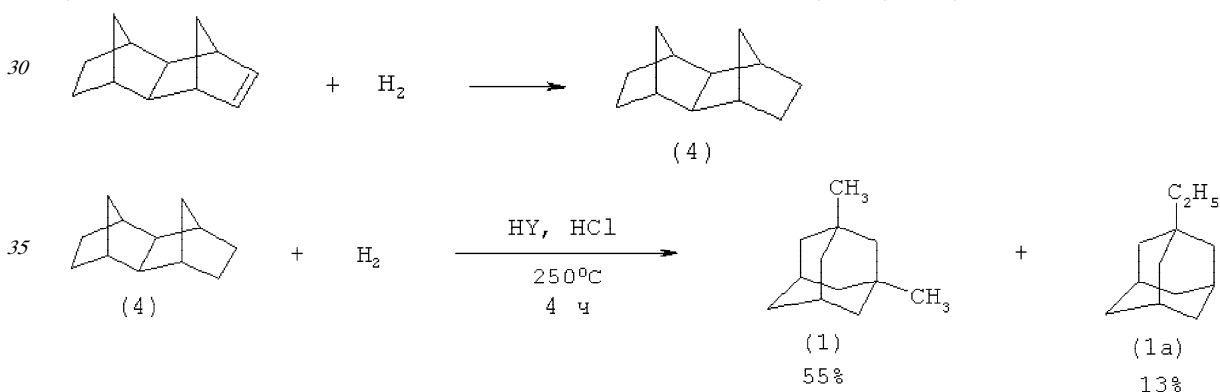
2. Отсутствие коррозии и простота аппаратного и технологического оформления.

3. Высокая селективность реакции по 1,3-диметиладамантану (1).

Известно использование цеолита HY для получения (1) путем изомеризации тетрацикло(6.2.1.1.0)додекана (4). Для увеличения селективности реакцию проводят в присутствии газообразного HCl в атмосфере водорода (давление 30 кг/см²).

Изомеризация (4) проходит при 250°C в течение 4 ч и приводит к образованию смеси 1,3-диметил- (1) и 1-этиладамантанов (1a) с выходом 55% и 13% соответственно.

(K. Honna, N. Shimizu, K.O. Kurisaki. US Patent 4022845 (1977) [13]).



40 Недостатки метода:

1. Реакция протекает под давлением водорода (30 кг/см²), что усложняет технологическое оформление процесса.

2. Необходимость использования агрессивного вспомогательного реагента - газообразного хлороводорода.

3. Умеренный выход целевого продукта.

Применение цеолита HNaY для изомеризации пергидроаценафтена неизвестно.

Общая методика изомеризации (2aR,5aα,8aR,8bα)-декагидроаценафтена (2) в 1,3-диметиладамантан (1).

50 В стеклянную ампулу помещали предварительно подвергнутый термообработке при 450°C цеолит Y в HNa-форме со степенью ионного обмена 97% в количестве 50-100 мас.%, пергидроаценафтен (2), гексан в качестве растворителя, ампулу запаивали, помещали в микровавтоклав, герметично закрывали и нагревали в течение 3-15 часов

при 300-320°C. После окончания реакции микроавтоклав (ампулу) охлаждали до комнатной температуры, вскрывали, после отфильтровывания катализатора растворитель отгоняли, остаток очищали на колонке с силикагелем (гексан). Выход 1,3-диметиладамантана (1) составил 30-65%.

5 ПРИМЕР 1. В стеклянную ампулу (V=20 мл) помещали 1 г (2aR,5aα,8aR,8bα)-декагидроаценафтена (2), 1 г цеолита Y в HNa-форме со степенью ионного обмена 97%, 1 мл гексана, ампулу запаивали, помещали в микроавтоклав, герметично закрывали и нагревали при 300°C в течение 10 часов. После окончания реакции микроавтоклав
10 (ампулу) охлаждали до комнатной температуры, вскрывали, после фильтрования катализатора, удаления растворителя и очистке остатка на колонке с силикагелем (гексан) был выделен 1,3-диметиладамантана (1) с выходом 65%.

Ик спектр (ν , см⁻¹): 2890 (CH₃), 1449 (CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 29.50 (C⁵, C⁸), 30.70 (C¹, C³), 31.15 (2CH₃), 36.30 (C⁷), 44.00 (C², C¹⁰, C⁸, C⁴), 51.95 (C²).
15 Найдено, %: C 87.73; H 12.27. C₁₂H₂₀. Вычислено, %: C 87.79; H 12.33.

Результаты опытов по изомеризации пергидроаценафтена (2) в 1,3-диметиладамантана (1) приведены в таблице 1.

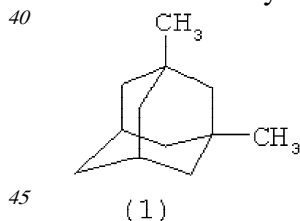
20 Таблица 1.

Результаты опытов по синтезу 1,3-диметиладамантана (1) скелетной изомеризацией (2aR,5aα,8aR,8bα)-декагидроаценафтена (пергидроаценафтена) (2) в присутствии катализатора - цеолита Y в HNa-форме со степенью ионного обмена 97%, предварительно подвергнутого термообработке при 450°C в атмосфере воздуха

№ п/п	Весовое соотношение [(2)]:[цеолит]:[гексан]	Температура, °C	Время реакции, ч	Выход 1,3-диметиладамантана (1), %
25 1	100:50:50	300	10	34
2	100:50:50	320	7	30
3	100:50:100	300	5	38
4	100:50:100	320	4	32
5	100:100:50	320	4	55
6	100:100:50	300	15	63
30 7	100:100:50	300	10	65
8	100:100:50	320	7	61
9	100:100:0	300	7	53
10	100:100:100	300	7	56
11	100:100:100	300	5	55
35 12	100:100:100	300	3	58

Формула изобретения

Способ получения 1,3-диметиладамантана формулы (1)



каталитической изомеризацией пергидроаценафтена (2), отличающийся тем, что в качестве катализатора используют цеолит HNaY со степенью ионного обмена Na⁺ на
50 H⁺ 97%, подвергнутый термообработке при 450°C в течение 3-5 ч в атмосфере воздуха, взятый в количестве 50-100% в расчете на пергидроаценафтен (2), и реакцию проводят в гексане при массовом соотношении [пергидроаценафтен]:[гексан]=100:50÷100 при температуре 300-320°C в течение 3-15 ч.