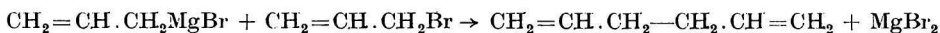
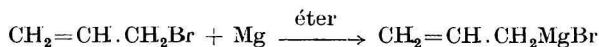


PRÍSPEVOK K PRÍPRAVE ALYLMAGNÉZIUMBROMIDU

D. MIKULÁŠOVÁ, A. HRIVÍK, I. ŠIMEK

Katedra organickej technológie Chemickej fakulty Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Reakcia medzi alylbromidom a horčíkom v bezvodom éterickom prostredí má oproti prípravám väčšiny Grignardových činidiel tú zvláštnosť, že v oveľa väčšej miere môže tu dôjsť k vedľajšej reakcii medzi už vytvoreným alylmagnéziumbromidom a alylbromidom, čo podstatne znižuje množstvo alylmagnéziumbromidu:



Jaworsky [1] uvádza, že pri tejto syntéze vzniká produkt bez charakteristických vlastností Grignardových činidiel. Toto sa v práci [2] odôvodňuje uzáverom, že pri uvedenej reakcii nevzniká alylmagnéziumbromid, ale zmes dialylu a diéterárbromidu horečnatého. Gillman [3] pripravil alylmagnéziumbromid s 90 % výťažkom za použitia veľkého nadbytku práškoveho horčíka a alylbromidu veľmi zriedeného éterom (molárny pomer alylbromid : horčík : éter = 1 : 6 : 14). Vplyv použitia rozličných éterických rozpúšťadiel študoval Young a spolupracovníci [4]. Johnson a Adkins [5] zistili, že na výťažok alylmagnéziumbromidu kladne vplýva práškový zinok v 3—6 % množstve na váhu horčíka.

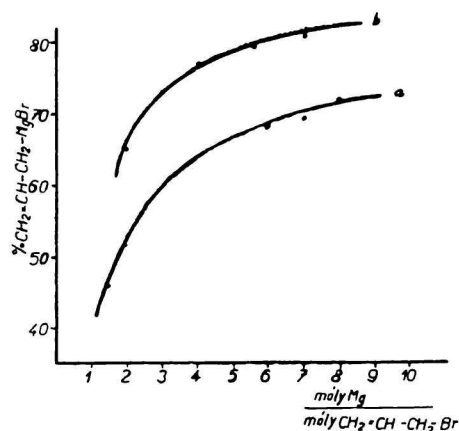
Z uvedeného je zrejmé, že na výťažok alylmagnéziumbromidu podstatne vplýva predovšetkým molárny pomer reagujúcich zložiek, povrch horčíka, zriedenie a katalyzátor. Pri sledovaní týchto faktorov išlo nám o získanie prijateľného výťažku alylmagnéziumbromidu za najúspornejších molárnych pomerov východiskových zložiek. Pretože sme v pokusoch používali viacnásobný molárny nadbytok stružlinového horčíka, bolo treba súčasne vyriešiť otázku jeho opätovného využitia.

. Experimentálna časť

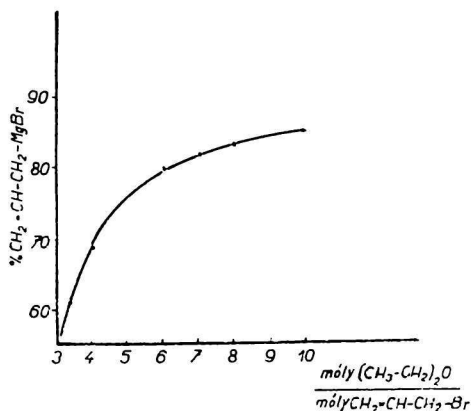
Horčík používaný pri syntéze bol vo forme hrubých stružlín (Lachema), ktoré sme po reakcii premyli bezvodým éterom a vysušili bez prístupu vzdušnej vlhkosti. Po rozomletí na zrnitosť 0,2—0,4 mm znovu sme ho použili na reakciu. Alylbromid sme pripravili z alylalkoholu podľa [6]. Obsah vlhkosti podľa K. F. bol pod 0,01 %. Éter používaný pri reakcii sme predsušili chloridom vápenatým a predestilovali cez kolónu naplnenú sodíkom. Obsah vlhkosti podľa K. F. bol pod 0,01 %.

Do trojhrdlej zábrusovej banky opatrenej KPG miešadlom, spätným chladičom a oddeľovacím lievikom (obidva s CaCl_2 uzávermi) sme dali vypočítané množstvá horčíka a zinku. Horčík sme priebehom 12 hodín aktivovali niekoľkými zrnkami jódu. Po aktivácii sme ho zaliali potrebným množstvom éteru a pridali sme 2—3 ml alylbromidu

z celkového množstva na rozbehnutie reakcie. Potom sme už za intenzívneho miešania (560 ot/min.) pridávali z oddeľovacieho lievika éterický roztok alylbromidu rýchlosťou ca 1 ml za jednu minútu. Reakčným teplom sa teplota udržiavala konštantne pri bode varu. Po skončení pridávania sme obsah banky ešte pol hodiny zahrievali na vodnom kúpeli (45 °C). Vzniknutý éterický roztok alylmagnéziumbromidu sme od nezreagovaného horčíka a zinku oddelili pretlačením cez frit G1 do vysušenej nádoby. Nezreagovaný horčík sme ešte dvakrát premyli bezvodým éterom, ktorý sme tak isto pretlačili do celkového reakčného produktu. Výťažok reakcie sme stanovovali podľa [7]. Tento pracovný postup sme dodržiavali pri všetkých pokusoch.



Graf 1.



Graf 2.

Graf 1. Závislosť výťažku alylmagnéziumbromidu od molárneho pomeru alylbromid: horčík. Molárny pomer alylbromid : éter = 1 : 3,4. Katalyzátor 4 % Zn na váhu Mg.
a — stružlinový horčík, b — nadbytočné moly Mg v rozomletej forme.

Graf 2. Závislosť výťažku alylmagnéziumbromidu od molárneho pomeru alylbromid: éter. Molárny pomer alylbromid : horčík = 1 : 3. Katalyzátor 4 % Zn na váhu Mg.

A. Vplyv molárneho nadbytku čerstvého horčíka na výťažok alylmagnéziumbromidu ukazuje graf 1, krivka a.

Výťažok alylmagnéziumbromidu sa so zväčšovaním molárneho pomeru ustavične zvyšuje. Avšak od molárneho pomeru alylbromid : horčík = 1 : 3 až 1 : 4 zvyšovanie výťažku je už mierne, čo súhlasí s pokusmi J. J. Pyla [8]. Pre splnenie požiadavky úspornosti surovín považovali sme tento molárny pomer alylbromid : horčík = 1 : 3 za najvýhodnejší.

B. Vplyv použitého mletého horčíka na výťažok alylmagnéziumbromidu ukazuje graf 1, krivka b. Pri orientačných pokusoch s použitým horčíkom bez úpravy mletím sme dosiahli vyššie výťažky ako pri rovnakých molárnych pomeroch s čerstvým horčíkom (stružlinovým). Je pravdepodobné, že reakciou sa jeho povrch zväčšuje, čo priaznivo vplyva na jej priebeh. V ďalších sériových pokusoch sme tento účinok ešte zvýšili rozomletím horčíka. Používali sme konštantný ekvimolárny pomer alylbromidu a čerstvého horčíka vo forme stružlín; nadbytok horčíka sa pridal v rozomletej forme.

C. Vplyv zriedenia alylbromidu éterom je znázornený na grafe 2. Výťažok alylmagnéziumbromidu sa zvyšuje so zväčšovaním molárneho pomeru alylbromid : éter. Použitím molárneho pomeru nad 1 : 6 sa dosahuje len mierne zvýšenie výťažku.

Na základe vykonaných pokusov a dosiahnutých výsledkov najvýhodnejší sa javí molárny pomer alylbromid : horčík : éter = 1 : 3 : 6. Pre nadbytočné móly horčíka sa používa horčík mletý, už raz použitý. Výťažok alylmagnéziumbromidu pri tomto molárnom pomere je 80—82 % v porovnaní s teoretickým výťažkom.

Súhrn

Boli zistené najvýhodnejšie molárne pomery alylbromidu ku stružlinovému horčíku (1 : 3) a alylbromidu k éteru (1 : 6) za prijateľného výťažku alylmagnéziumbromidu. Sledoval sa vplyv použitého horčíka na výťažok, ktorý sa používal ako nadbytočné móly horčíka. Za východiskových molárnych pomerov alylbromid : horčík : éter = 1 : 3 : 6 sa dosiahnu 80—82 % výťažky alylmagnéziumbromidu v porovnaní s teoretickými výťažkami.

ЗАМЕТКА К ПРИГОТОВЛЕНИЮ АЛИЛМАГНЕЗИУМБРОМИДА

Д. МИКУЛАШОВА, А. ГРИВИК, И. ШИМЕК

Кафедра органической технологии Химического факультета Словацкой
высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Были установлены наиболее выгодные молярные отношения алилбромид к магнию (1 : 3) и алилбромид к эфиру (1 : 6) при приемлемом извлечении алилмagnезиумбромид. Было следовано влияние употребляемого магния на извлечение, который изменялся как надбыток молекул магния. На основании исходных мол. отношений алилбромид : магний : эфир = 1 : 3 : 6, можно получить 80—82% количество алилмagnезиумбромид по сравнению с теорией.

Поступило в редакцию 9. IV. 1956 г

BEITRAG ZUR HERSTELLUNG VON ALLYLMAGNESIUMBROMID

D. MIKULÁŠOVÁ, A. HRIVÍK, I. ŠIMEK

Lehrstuhl für organische Technologie an der Chemischen Fakultät der Slowakischen
Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden die vorteilhaftesten molaren Verhältnisse von Allylbromid zu zerschnitztem Magnesium (1 : 3) und Allylbromid zu Äther (1 : 6) bei annehmbarer Ausbeute von Allylmagnesiumbromid festgestellt. Weiters wurde der Einfluss des verwendeten Magnesiums auf die Ausbeute verfolgt, welches als überschüssige Magnesiummole verwendet wurde. Geht man von Molarverhältnissen Allylbromid : Magnesium : Äther = 1 : 3 : 6 aus, so erzielt man Ausbeuten von 80—82 % Allylmagnesiumbromid gegenüber der Theorie.

In die Redaktion eingelangt den 9. IV. 1956

LITERATÚRA

1. Jaworsky W., Ber. 42, 435 (1909). 2. Meisenheimer J., Casper J., Ber. 64, 1655 (1921). 3. Gillman H., Glumphy J. H., Chem. Zbl. I, 1101 (1929). 4. Young V. G., Prater A. N., Winstein S., J. am. chem. Soc. 55, 4908—4911 (1933). 5. Johnson G. O., Adkins H., J. am. chem. Soc. 54, 1943—1947 (1932). 6. Vogel A. I., *Practical organic chemistry*, London 1948, 279. 7. Gillman H., Meyers H., Chem Zbl. II, 801 (1926). 8. Pyle J. J., Amer. patent 2 448 391 (31. aug. 1948).

Došlo do redakcie 9. IV. 1956