

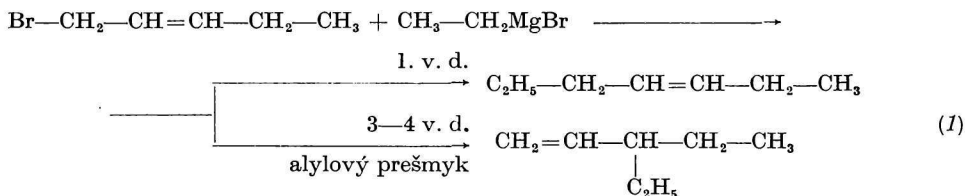
PRÍPRAVA HEXÉNU-3

DANIEL BELLUŠ

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

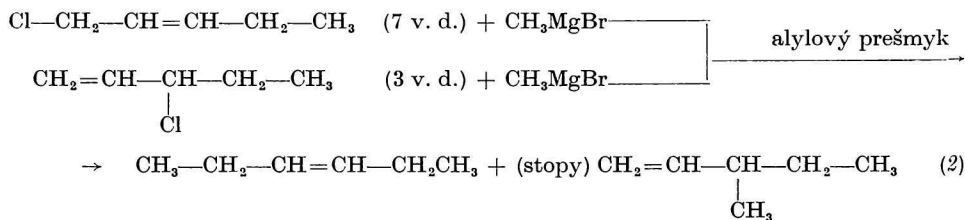
Pre presnú kvalitatívnu a kvantitatívnu identifikáciu zmesí olefínov C_6 , vznikajúcich pri katalytickej dimerizácii propylénu, je nevyhnutná príprava olefínov, predpokladaných v zmesi, v čistom stave. Príprava hexénu-3 z 4-bróm-2-metoxyhexánu [1, 2] dehalogenáciou 3,4-dibrómhexánu [3], ďalej príprava 3-metylpenténu-1 dehydratáciou 3-metylpentanolu-1 [4, 5] alebo deetoxyhalogenáciou 1-bróm-2-etoxy-3-metylpentánu [1] majú spoločnú nevýhodu v nízkych výťažkoch niektorých predchádzajúcich reakčných medzistupňov. Iné metódy prípravy sú nešpecifické a neprichádzajú do úvahy v laboratórnych podmienkach [6—13].

Pre súčasnú prípravu hexénu-3 a 3-metylpenténu-1, olefínov s dostatočne rozdielnymi bodmi varu $66,70\text{ }^\circ\text{C}/760\text{ mm Hg}$, resp. $54,18\text{ }^\circ\text{C}/760\text{ mm Hg}$, sme využili poznatok, že podľa J. Prévosta [14—16] pri reakcii 1-brómpenténu-2 s etylmagnéziumbromidom vzniká alylovým prešmykom zmes 3-ethylpenténu-1 (3—4 váhové diely) a hepténu-3 (1 váhový diel) (1). Reakcia s metylmagnéziumbromidom



ako aj reakcie 3-halogénpenténu-1 s Grignardovými činidlami neboli doteraz opísané.

Vychádzali sme z ľahšie prístupnej zmesi 3-chlórpenténu-1 a 1-chlórpenténu-2 (asi 3 : 7 váhových dielov podľa destilačnej krivky), ktorú sme pripravili z pentén-3-olu-1 a chloridu fosforitého. Proti očakávaniu pri reakcii s metylmagnéziumbromidom nevznikla zmes hexénu-3 s prevládajúcim množstvom 3-metylpenténu-1, ale za podmienok reakcie vznikol takmer čistý hexén-3



opačným alylovým prešmykom aj z 3-chlórpenténu-1 [17] (2). Na destilačnej krivke sme nepozorovali nijaké zdržanie pri teplote bodu varu 3-metylpenténu-1. Na plynovom chromatograme boli dve krivky; z nich prvá celkom nepatrná (asi stopy 3-metylpenténu-1) a druhá silne prevládajúca (hexén-3). Elučné časy obidvoch kriviek presne súhlasili s elučnými časmi dvoch zložiek, nachádzajúcich sa na plynovom chromatograme zmesi uhľovodíkov z katalytickej dimerizácie propylénu.

Za uvedených reakčných podmienok (bod varu éteru) je teda možné použiť spomenutú reakciu na prípravu hexénu-3.

Experimentálna časť

V trojhrdlej 2000 ml banke opatrenej miešadlom, solankovým chladičom a chlór-kalciovým uzáverom sme pripravili 85,5 g (1,3 ekvív.) metylmagnéziumbromidu z 17 g práškového horčička, 500 ml absolútneho éteru a suchého plyného metylbromidu. Do hotového roztoku metylmagnéziumbromidu sme pridávali z oddeľovacieho lievika v priebehu troch hodín roztok 58 g zmesi 3 chlórpenténu-1 a 1-chlórpenténu-2 v 200 ml absolútneho éteru. Pre začatie reakcie bolo nevyhnutné zahriať roztok metylmagnéziumbromidu na bod varu éteru. Táto teplota sa udržiavala bez chladenia v priebehu reakcie pridávaním roztoku chlórpenténu. Po pridaní celého množstva sme reakčnú zmes zahrievali štyri hodiny na 35 °C. Zmes sme vyliali na jeden kg jemne rozdrveného ľadu. Hubovitú zásaditú horečnatú soľ Mg(OH)Br (z nadbytku metylmagnéziumbromidu) sme rozložili rozpustením 120 g síranu amónneho vo vodnej vrstve. V oddeľovacom lieviku sme oddelili éterickú vrstvu, vodnú vrstvu sme extrahovali dvakrát 100 ml éteru, spojené éterické vrstvy sme destilovali na laboratórnej kolónke. Hrubý podiel (asi 60 ml) sme rektifikovali na vysokoúčinnnej laboratórnej kolónke. Získali sme 22,4 g (46 % teoret. množstva) látky o b. v. 66,3—66,6 °C/751 mm Hg, $d_4^{20} = 0,6788$, $n_D^{20} = 1,3939$, čo súhlasí s údajmi, známymi z literatúry pre hexén-3 (b. v. = 66,70 °C/760 mm. Hg, $d_4^{20} = 0,6785$, $n_D^{20} = 1,3947$) [18].

Súhrn

Pripravili sme hexén-3 vedľa nepatrných stôp 3-metylpenténu-1 reakciou zmesi 3-chlórpenténu-1 a 1-chlórpenténu-2 (3 : 7 váhových dielov) s metylmagnéziumbromidom pri bode varu éteru. Výťažok reakcie je 46 %, počítané na zmes chlórpenténov.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСЕНА-3

ДАНИЕЛ БЕЛЛУШ

Научно-исследовательский институт петрохимии в Новаках

Был получен гексен-3 с незначительными следами 3-метилпентена-1 реакцией смеси 3-хлорпентена-1 и 1-хлорпентена-2 (3:7 весовых частей) с метилмагнийбромидом при температуре кипения эфира. Выход реакции, рассчитанный на смесь хлорпентенов, равен 46 %.

Поступило в редакцию 7. 5. 1962 г.

HERSTELLUNG VON HEXEN-3

DANIEL BELLUŠ

Forschungsinstitut für Petrochemie in Nováky

Der Autor stellte Hexen-3 her, das unbedeutende Spuren von 3-Methylpenten-1 enthielt, u. zw. durch Reaktion eines Gemischs von 3-Chlorpenten-1 und 1-Chlorpenten-2 (im Verhältnis von 3 : 7 Gewichtsteilen) mit Methylmagnesiumbromid beim Siedepunkt des Äthers. Die Reaktionsausbeute beträgt 46 %, berechnet auf das Gemisch der Chlorpentene.

In die Redaktion eingelangt den 7. 5. 1962

LITERATÚRA

1. Schmitt C. G., Boord C. B., *J. Am. Chem. Soc.* *54*, 759 (1932). — 2. Seifert H., *Monatsh.* *79*, 209 (1949). — 3. Lespieau H., Wieman A., *Bull. soc. chim. France* *45*, 633 (1929). — 4. Boord C. B. a spolupracovníci, *Ind. Eng. Chem.* *41*, 610—612 (1949). — 5. Pino P., Lardicci L., *Chem. Ind. (London) 1959*, 483. — 6. Šujkin N. I., Naryškina T. I., *Izv. Akad. nauk SSSR 1958*, 508—510. — 7. Komada T., *J. Chem. Soc. Japan* *63*, 949—954 (1942); *C. A.* *41*, 3743 (1947). — 8. Čechova E. G., Levina R. J., Škvarčenko V. R., Kagan J. B., *Ž. obšč. chim.* *19*, 62—68 (1949). — 9. Goldwasser S., Taylor H. S., *J. Am. Chem. Soc.* *61*, 1757 (1939). — 10. Henne A. L., Matuszak A. H., *J. Am. Chem. Soc.* *66*, 1650 (1944).
11. van Rissegham J., *Bull. soc. chim. Belg.* *47*, 280 (1938). — 12. Campbell K. N., Eby L. T., *J. Am. Chem. Soc.* *63*, 2684 (1941). — 13. Henne A. L., Greenlee K. W., *J. Am. Chem. Soc.* *65*, 2022 (1943). — 14. Prévost J., *Compt. rend.* *187*, 946—948 (1928); *C. A.* *23*, 2149 (1929). — 15. Prévost J., Daujat Ch., *Bull. soc. chim. France* *47*, 588—594 (1930). — 16. Kharasch M. S., Reimuth O., *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, London 1954. — 17. Elliot R. Alexander, *Základy iontových organických reakcí*, Praha 1956, 94. — 18. Carr E. P., Walter G. F., *J. Chem. Phys.* *4*, 757 (1936).

Do redakcie došlo 7. 5. 1962

Adresa autora:

Inž. Daniel Belluš, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Ústav dreva, celulózy a chemických vlákien SAV.