ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

ZBIGNIEW JEDLIŃSKI, JERZY PAPROTNY

Katedra Technologii Powłok Organicznych

O PRODUKTACH REAKCJI BROMKU GLINOWEGO Z NIEKTÓRYMI ESTRAMI KWASU OCTOWEGO POLIALKOHOLI

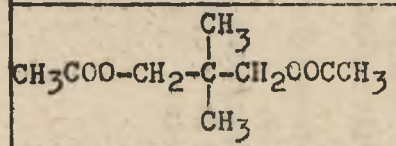
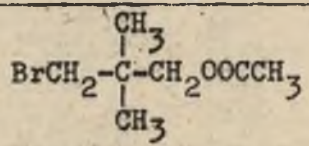
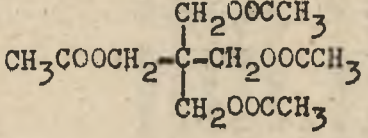
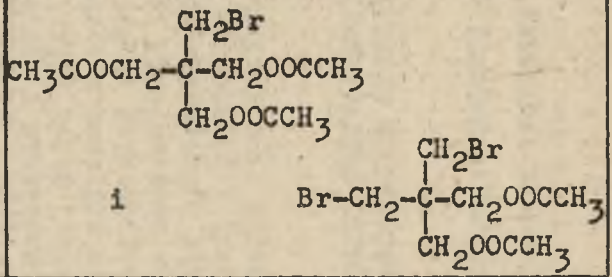
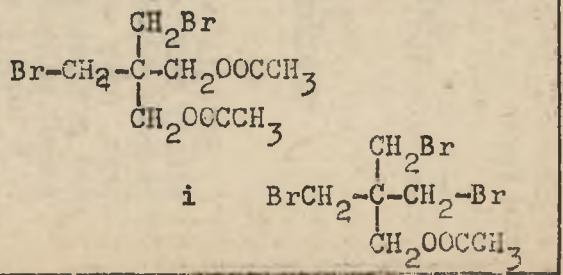
Badając reakcję chlorku glinowego z estrami wieloalkoholi Dobriański i Silwerczew [1] stwierdzili, że w tej reakcji powstają odpowiednie acylowe pochodne chlorohydryn, przy czym podstawieniu chlorem ulega maksymalnie n-1 grup wodorotlenowych (gdzie n ilość grup wodorotlenowych alkoholu wielowodorotlenowego).

W czasie naszej pracy potrzebne były nam pewne acylowe pochodne bromohydryn i dlatego postanowiliśmy otrzymać je przez działanie bromku glinowego na odpowiednie estry kwasu octowego wieloalkoholi. Stwierdziliśmy, że bromek glinowy reaguje inaczej, jest bardziej aktywny i w reakcji z octanami prostych nierozgałęzionych dioli nie tworzą się acylowe pochodne bromohydryn, lecz dwubromopochodne. Reakcja ta zachodzi w temperaturze 150-160°. Działając na dwuoctan glikolu etylenowego bromkiem glinu, a po rozpuszczeniu bromku ogrzewając w 160° przez 1 godzinę otrzymaliśmy 1,2 dwubromoetan.
Podobnie z dwuoctanu glikolu 1,6 sześciometylenowego, otrzymaliśmy 1,6 dwubromoheksan.

Podobieństwo reakcji bromku glinowego z estrami do reakcji chlorku glinowego występuje tylko dla estrów rozgałęzionych polioli.
Reakcji poddaliśmy dwuoctan 2,2 dwumetylo propandiolu 1,3 oraz czterooctan pentaerytrytu.

Z dwuoctanu 2,2 dwumetylo propandiolu 1,3 i bromku glinowego w stosunku molowym 2,1 do 1 otrzymaliśmy octan 3 bromo 2,2 dwumetylo propanolu 1 z wydajnością 75,5%.

Tablica 1

Ester wyjściowy	Stos.mol estru:$AlBr_3$	Temp. reakcji	Produkty
$H_3CCOO(CH_2)_2OOCCH_3$	2:1	160°	$Br(CH_2)_2Br$
$H_3CCOO(CH_2)_6OOCCH_3$	2:1	160°	$Br(CH_2)_6Br$
	2:1	160°	
	2:1	160° -180°	
jak wyżej	3:2	160° -180°	

Produkt zidentyfikowaliśmy przez oznaczenie zawartości acyli oraz pełną analizę elementarną. Ester ten poddano następnie alkoholizie metanolem otrzymując z 80% wydajnością 3 bromo 2,2 dwumetylo propanol-1.

Bardziej złożony przebieg miała reakcja z czterooctanem pentaerytrytu. Działając na ester bromkiem glinu w stosunku molowym 2:1,1 otrzymano mieszaninę estrów bromopochodnych pentaerytrytu. Mieszaniny tej nie mogliśmy rozdzielić dostępnymi sposobami. Rozdział przeprowadzono po poddaniu produktu alkoholizie, otrzymując dwie frakcje, które zidentyfikowaliśmy jako mono i dwubromek pentaerytrytu. Prowadząc tę reakcję przy stosunku molowym estru do bromku glinowego 3:2 otrzymaliśmy po przeprowadzeniu alkoholizy produktów reakcji i rozdzieleniu przez frakcjonowaną krystalizację dwubromek i trójbromek pentaerytrytu, które to związki zidentyfikowano na podstawie analizy elementarnej.

Zestawienie produktów reakcji przeprowadzonych syntez podaje tablica 1.

Jak wynika z przeprowadzonych syntez bromek glinu jest bardziej aktywny w reakcji z estrami. Podobieństwo do chlorku glinowego w syntezie chlorowcoalkilów występuje w przypadku reakcji bromku glinowego z estrami alkoholi,dla których w czasie reakcji podstawienia nukleofilowego występują przeszkody steryczne.

LITERATURA

[1] Dobriański A.F., Silwerczew A.A.: Ż.Obszcz.Chim. 17, 907 (1947).