

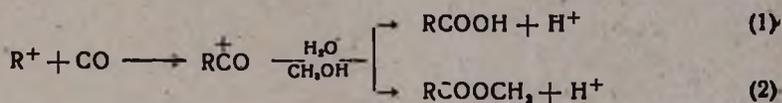
УДК 547.21+547.29+547.51+547.514.48

М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус и Т. А. Каал

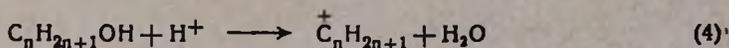
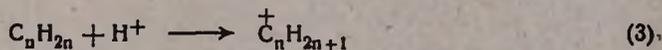
Реакции карбалкокислирования

III. Карбметоксилирование насыщенных углеводородов при помощи муравьиной кислоты и метанола

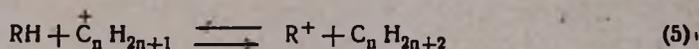
При взаимодействии окиси углерода с карбоний-ионами возникают ацилий-ионы, превращающиеся под действием воды или спиртов в карбоновые кислоты или их эфиры:



Карбоний-ионы могут образоваться в кислой среде из олефинов или спиртов:



либо из насыщенных углеводородов — доноров гидрид-ионов — в присутствии акцептора гидрид-ионов (А), в качестве которого могут служить олефины или спирты:



Донорами гидрид-ионов (Д) являются парафины или циклопарафины, содержащие атом водорода при третичном атоме углерода. В реакции гидридного перемещения (5) участвуют два карбоний-иона: $\overset{+}{C}_n H_{2n+1}$ и R^+ ; оба они могут вступать во взаимодействие с СО по реакциям (1) и (2). Поэтому получаются эфиры и кислоты, производные донора (П_Д) и производные акцептора (П_А) гидрид-ионов. Чем интенсивнее протекает реакция (5) с данной парой донора и акцептора, тем, по-видимому, больше должно быть отношение П_Д/П_А.

Ранее уже сообщалось о синтезе эфиров карбоновых кислот из насыщенных углеводородов и окиси углерода под давлением в присутствии акцептора гидрид-ионов и концентрированной серной кислоты в качестве катализатора [1]. Наряду с эфирами в некотором количестве образовывались свободные карбоновые кислоты по реакции (1) за счет воды, содержавшейся в серной кислоте [2]. Было показано, что выход метиловых эфиров карбоновых кислот, производных насыщенного углеводорода RH, зависит от природы как донора, так и акцептора гидрид-ионов. Наиболее эффективным из исследованных акцепторов гидрид-ионов в паре с 2-метилбутаном и

метилциклогексаном оказался 2-метилпропанол-2. В его присутствии молярное отношение P_d/P_A достигало при проведении первой стадии реакции при давлении 4—6 атм. CO соответственно 13,3 и 4,3. Это отношение повышалось при снижении давления CO и увеличении количественного отношения донора к акцептору (изобутилену). Из *n*-гексана сложных эфиров не образовалось.

В настоящей работе исследовалось карбметоксилирование ряда насыщенных углеводородов: метилциклогексана, метилциклопентана и 2-метилбутана при помощи муравьиной кислоты при атмосферном давлении в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве катализатора и с применением метанола во второй стадии для превращения ацилий-ионов в сложные эфиры. Акцепторами гидрид-ионов служили насыщенные алифатические спирты C_3 — C_5 и циклические спирты: циклопентанол и циклогексанол.

Изучалось влияние температуры реакции в первой стадии, соотношения реагентов и природы донора и акцептора на выход и состав продуктов реакции.

Выходы сложных эфиров ($V_э$), карбоновых кислот ($V_к$), суммарные выходы эфиров и карбоновых кислот ($V_с$) и состав продуктов реакции (отношение P_d/P_A) весьма сильно зависели от природы применявшегося акцептора гидрид-ионов. Наиболее эффективным был найден 2-метилпропанол-2; в паре с ним метилциклогексан, метилциклопентан и 2-метилбутан активно вступали в реакцию карбалкокислирования, причем $V_э$ составлял 62, 45 и 54%, $V_с$ — 83, 77 и 83,5%, а P_d/P_A — 21, ∞ и 14 соответственно. Вторым по эффективности был 2-метилпропанол-1. С ним получены $V_э$ 48,5, 51 и 59%, $V_с$ — 68, 78 и 84,5% и P_d/P_A 1,0, 1,1 и 3,4 соответственно. Далее идет циклогексанол: $V_э$ 54—58; $V_с$ 85—88% и P_d/P_A 0,9—1,0. С циклопентанолом P_d/P_A составляло 0,1—1,2, но $V_э$ упал до 30—36% и $V_с$ до 58—65%. Менее эффективным акцептором оказался бутанол-2, а малоэффективными бутанол-1 и пентанол-1, с которыми получались $V_э$ 23—32% и P_d/P_A 0,1—0,4. Что касается пропанола-2, то он вовсе не вступал в реакцию гидридного перемещения и в опытах с ним не получено низких продуктов карбметоксилирования.

Влияние температуры реакции в первой стадии, относительных количеств серной и муравьиной кислот и донора гидрид-ионов на протекание реакции карбметоксилирования исследовалось в опытах с теми же насыщенными углеводородами в паре с 2-метилпропанолом-2. Наибольшие $V_э$ и P_d/P_A получены при 15—30°, молярном отношении $H_2SO_4/A = 10:1$, $D/A = 3:1$. Наибольшее содержание P_d в смесях эфиров наблюдается при молярном отношении $HCOOH/A = 3:1$.

Экспериментальная часть

В работе применялись: 96%-ная серная и 98%-ная муравьиная кислоты, безводный метанол, высшие спирты и насыщенные углеводороды, константы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Константы исходных спиртов — акцепторов гидрид-ионов и насыщенных углеводородов — доноров гидрид-ионов

Исходное соединение	Т. кип. °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Бутанол-1	117 —118	0,8098	1,3993
Бутанол-2	99 —100	0,8069	1,3967
2-Метилпропанол-1	107 —108	0,8027	1,3952
2-Метилпропанол-2	т. пл. 26		
Пентанол-1	137,5—138,0	0,8140	1,4097
3-Метилбутанол-1	130 —131	0,8124	1,4089
Циклопентанол	139	0,9479	1,4526
Циклогексанол	161	0,9629	1,4654
2-Метилбутан	28	0,6192	1,3541
Метилциклопентан	71,9—72,1	0,7487	1,4097
Метилциклогексан	100,5—100,8	0,7701	1,4240

Методика проведения реакции карбметоксилирования в основном не отличалась от разработанной для гидрокарбметоксилирования олефинов [3]. Насыщенный углеводород в количестве 0,75—1,5 моля загружали в реакционную колбу вместе с 4—5 молями серной кислоты и при перемешивании прибавляли со скоростью 0,25 моль/час 0,5 моля спирта — акцептора гидрид-ионов. Одновременно добавляли 0,75—1,5 моля муравьиной кислоты. Во второй стадии реакции к реакционной смеси, от которой предварительно отделяли в делительной воронке невошедший в реакцию насыщенный углеводород, в котором была растворена часть образовавшихся карбоновых кислот, прибавляли 3,75 моля метанола. Полученные смеси метиловых эфиров карбоновых кислот анализировались при помощи газо-жидкостной хроматографии, как описано ранее [4].

Для исследования состава свободных карбоновых кислот, образующихся наряду с метиловыми эфирами, кислоты, полученные с выходом 25% (сюда входят и карбоновые кислоты, отделенные вместе с непрореагировавшим насыщенным углеводородом) в реакции метилциклогексана в присутствии 2-метилпропанола-2 в стандартных условиях, этерифицировались 10-кратным избытком метанола кипячением в течение 15 часов в присутствии 10% *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь разбавляли водой, отделяли выделившийся эфирный слой, промывали 10%-ным раствором едкого натра и водой и сушили над безводным CuSO_4 . По данным хроматографического анализа в смесях эфиров, полученных прямым карбметоксилированием метилциклогексана, содержалось 86% метилового эфира 1-метилциклогексанкарбоновой и 1% метилового эфира триметилуксусной кислот. Эфиры, полученные из карбоновых кислот, содержали соответственно 80 и 1% упомянутых метиловых эфиров.

В опытах по карбметоксилированию следующие условия были приняты за стандартные: молярное отношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCOOH} : \text{A} : \text{D} : \text{CH}_3\text{OH} = 10 : 2 : 1 : 2 : 7,5$; серная кислота — 96%-ная, муравьиная кис-

лота 98%-ная, температура реакции в первой стадии 15°, скорость прибавления акцептора А 0,25 моль/час.

При расчете отношения P_D/P_A принимались во внимание только производные мономерных форм Д и А. Продукты полимеризации и диспропорционирования не учитывались.

Карбметоксилирование метилциклогексана. В паре с 2-метилпропанолом-2, 2-метилпропанолом-1, циклогексанолом и 3-метилбутанолом-1 полученные смеси эфиров содержали соответственно 84, 52, 40 и 32% P_D -метилового эфира 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты, а в паре с прочими спиртами — не более 6–21% (табл. 2).

Таблица 2

Карбметоксилирование метилциклогексана в присутствии различных спиртов — акцепторов гидрид-ионов

Акцептор-гидрид-ионов	Выход в % от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, вес. %				
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	P_D (1-метилциклогексанкарбоновой)	P_A	высших кислот	P_D/P_A	
Бутанол-1	22,8	23,6	46,4	6	α -Метилмасляной	51	43	0,1
Бутанол-2	43,5	21,6	65,1	9	"	78	13	0,1
2-Метилпропанол-1	48,5	19,7	68,2	52	Триметилуксусной α -Метилмасляной	30 7	11	1,0
2-Метилпропанол-2	62,0	21,2	83,2	84	Триметилуксусной α, α -Диметилмасляной	3 1	12	20,8
Пентанол-1	31,0	21,9	52,9	13	α, α -Диметилмасляной α -Этилмасляной	37 20	30	0,2
3-Метилбутанол-1	44,7	23,6	68,3	32	α, α -Диметилмасляной	54	14	0,5
Циклопентанол	30,3	28,2	58,5	21	Циклопентанкарбоновой	20	59	0,9
Циклогексанол	58,0	29,6	87,6	40	Циклогексанкарбоновой 1-Метилциклопентанкарбоновой	15 25	20	0,9

Карбметоксилирование метилциклопентана. В паре с 2-метилпропанолом-2, 2-метилпропанолом-1 и 3-метилбутанолом-1 получались смеси сложных эфиров, в которых содержание P_D -метилового эфира 1-метилциклопентанкарбоновой кислоты составляло соответственно 49, 46 и 35%, а в паре с прочими спиртами 9–22% (табл. 3).

Карбметоксилирование 2-метилбутана. В паре с 2-метилпропанолом-2 и 2-метилпропанолом-1 получались смеси эфиров с содержанием 79 и 53% P_D -метилового эфира α, α -диметилмасляной кислоты; в паре с остальными спиртами — 6–28% (табл. 4).

Таблица 3

Карбметоксилирование метилциклопентана в присутствии различных спиртов — акцепторов гидрид-ионов

Акцептор гидрид-ионов	Выход %, от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, в вес. %				
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	Пд (1 метилциклопентанкарбоновой)	П _А	высших кислот	Пд/П _А	
Бутанол-1	27,1	16,7	43,8	9	α-Метилмасляной	49	42	0,2
Бутанол-2	40,0	19,6	59,6	21	.	49	30	0,4
2-Метилпропанол-1	50,6	27,4	78,0	46	Триметилуксусной α-Метилмасляной	28 13	13	1,1
2-Метилпропанол-2	44,8	32,0	76,8	49	--	—	51	∞
Пентанол-1	31,6	15,5	47,1	21	α,α-Диметилмасляной α-Этилмасляной	33 25	21	0,3
3-Метилбутанол-1	38,2	14,7	52,9	35	α,α-Диметилмасляной α-Этилмасляной	49 4	12	0,6
Циклопентанол	33,0	32,0	65,0	22	Циклопентанкарбоновой	17	61	1,2

Таблица 4

Карбметоксилирование 2-метилбутана в присутствии различных спиртов — акцепторов гидрид-ионов

Акцептор гидрид-ионов	Выход в %, от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, %				
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	Пд (α-ди-метилмасляной)	П _А	высших кислот	Пд/П _А	
2-Метилпропанол-1	59,4	25,0	84,4	53	Триметилуксусной	14	33	3,4
2-Метилпропанол-2	54,2	29,0	83,2	79	.	7	14	10,1
Циклопентанол	36,0	25,4	61,4	6	Циклопентанкарбоновой	17	77	0,4
Циклогексан	54,3	30,4	84,7	29	Циклогексанкарбоновой 1-Метилциклопентанкарбоновой	3 28	40	1,0

Влияние температуры реакции в первой стадии изучено в опытах с метилциклогексаном и метилциклопентаном в интервале от нуля до 30° и с 2-метилбутаном — от нуля до 20° (табл. 5).

С повышением температуры в опытах с указанными углеводородами возрастал В_э соответственно с 40 до 62, с 36 до 45 (при 15°) и с 28 до 60% при одновременном понижении В_к с 32 до 23, с 50 до 32 (при 15°) и с 59 до 27%. Для метилциклопентана при 30° не-

сколько понизился V_3 до 38 и повысился V_6 до 39,2%. Повышение температуры также привело к росту содержания Π_1 соответственно с 46 до 84 (при 15°), с 41 до 62 и с 18 до 79% в полученных смесях эфиров.

Таблица 5

Влияние температуры реакции в первой стадии на протекание реакции карбметоксилирования насыщенных углеводородов
Акцептор-2-метилпропанол-2

Температура, °C	Выход в % от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, вес. %			Π_D/Π_A
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	триметилуксусной	α,α -диметилмасляной	1-метилциклогексанкарбоновой	
Метилциклогексан							
0	40,4	31,8	72,3	1	2	46	34,2
5	46,1	33,8	79,9	1	1	48	35,7
15	62,0	21,2	83,2	3	1	84	20,8
30	61,4	22,6	84,0	1	2	82	61,0
Метилциклопентан							
0	35,6	50,0	85,6	—	—	1-метилциклопентанкарбоновой 41	∞
5	45,0	38,2	83,2	—	—	45	∞
15	44,8	32,0	76,8	—	—	49	∞
30	38,1	39,2	77,3	—	—	62	∞
2-Метилбутан							
0	28,1	58,7	86,8	3	18	—	5,4
5	44,4	50,0	94,4	7	43	—	5,5
15	54,2	29,0	83,2	7	79	—	10,1
20	60,3	27,2	87,5	5	74	—	13,2

Увеличение содержания Π_D с повышением температуры, по-видимому, обязано ослаблению реакции полимеризации. В опытах с метилциклопентаном производные Π_D вовсе не были обнаружены в полученных смесях эфиров. Интересно отметить, что по данным немецких исследователей [2], получавших свободные карбоновые кислоты реакцией метилциклогексана в паре с 2-метилпропанолом-2, повышение температуры в интервале 10—25° не влияло на протекание процесса.

Влияние относительного количества серной кислоты исследовалось в интервале молярного отношения $H_2SO_4/(CH_2)_5COH$ от 6 до 10 (табл. 6).

С увеличением этого отношения от 6 до 8 V_3 возрастал с 44,5 до 62,5% в опытах с метилциклогексаном, с 29 до 43% с метилциклопентаном и с 30 до 55% с 2-метилбутаном. Дальнейшее повышение до 10 не вносило существенных изменений; V_k непрерывно понижался с 29 до 21, с 47 до 32 и с 51 до 29% соответственно. Одновременно наблюдалось возрастание содержания Пд с 73 до 84, с 33 до 49 и с 62 до 79%.

Таблица 6

Влияние относительного количества серной кислоты на протекание реакции карбметоксилирования насыщенных углеводородов
Акцептор — 2-метилпропанол-2

Молярное отношение $H_2SO_4/(CH_3)_3COH$	Выход в % от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метиловых эфиров кислот, вес. %			Пд/ПА
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	триметилуксусной	$\alpha,4$ -диметилмасляной	1-метилциклогексанкарбоновой	
Метилциклогексан							
6	44,5	28,8	73,3	3	следы	73	18,1
8	62,5	24,0	86,5	3	2	79	19,6
10	62,0	21,2	83,2	3	1	84	20,8
Метилциклопентан							
6	28,6	47,0	75,6	следы	—	1-Метилциклопентанкарбоновой 33	∞
8	43,1	36,0	79,1	—	—	45	∞
10	44,8	32,0	76,8	—	—	49	∞
2-Метилбутан							
6	29,8	50,8	80,6	8	62	—	6,9
8	54,6	35,0	89,6	6	72	—	10,7
10	54,2	29,0	83,2	7	79	—	10,1

Влияние относительного количества муравьиной кислоты исследовалось в интервале молярного отношения $HCOOH/(CH_3)_3COH$ от 1,5 до 3 (табл. 7).

Увеличение этого отношения мало влияло на V_3 , которые составляли соответственно 58—62, 42—45 и 52—54% в опытах с упомянутыми насыщенными углеводородами. Выходы V_k также мало менялись и составляли 21—25, 28—37 и 33—36%. Содержание Пд в смесях эфиров несколько повысилось с 74 до 85, с 47 до 60 и с 69 до 78% соответственно.

Влияние относительного количества донора гидрид-ионов изучено в интервале молярного отношения Д/А от 1,5 до 3 (табл. 8).

Таблица 7

Влияние относительного количества муравьиной кислоты на протекание реакции карбметоксилирования насыщенных углеводородов
Акцептор—2-метилпропанол-2

Молярное отношение НСООН/СН ₃ СОН	Выход % от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метиловых эфиров кислот, всс. %			П _д /П _а
	сложных эфиров	карбонo-вых кислот	суммарный	триметил-уксусной	α,α-диметилмасляной	1-метилциклогексанкарбонoвой	
Метилциклогексан							
1,5	57,8	24,6	82,4	2	следы	74	27,6
2	62,0	21,2	83,2	3	1	84	20,8
3	61,0	25,6	85,6	3	2	85	21,1
Метилциклопентан							
						1-Метилциклопентанкарбонoвой	
1,5	42,3	27,6	69,9	1	—	47	38,4
2	44,8	32,0	76,8	—	—	49	∞
3	44,2	36,8	81,0	следы	—	60	∞
2-Метилбутан							
1,5	54,0	32,8	86,8	6	69	—	10,3
2	54,2	29,0	83,2	7	79	—	10,1
3	53,3	36,2	88,5	7	78	—	9,9

Таблица 8

Влияние относительного количества насыщенного углеводорода—донора гидрид ионов—на протекание реакции карбметоксилирования
Акцептор—2-метилпропан-2

Молярное отношение донор-акцептор	Выход, % от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метиловых эфиров кислот, всс. %			П _д /П _а
	сложных эфиров	карбонo-вых кислот	суммарный	триметил-уксусной	α,α-диметилмасляной	1-метилциклогексанкарбонoвой	
Метилциклогексан							
1,5	64,0	24,6	88,6	4	следы	77	14,3
2	62,0	21,2	83,2	3	1	84	20,9
3	68,5	24,0	92,5	3	следы	83	20,3
Метилциклопентан							
						1-Метилциклопентанкарбонoвой	
1,5	44,6	28,1	72,7	—	—	50	∞
2	44,8	32,0	76,8	—	—	49	∞
3	44,2	27,6	71,8	—	—	57	∞
2-Метилбутан							
1,5	53,6	27,6	81,2	6	71	—	10,6
2	54,2	29,0	83,2	7	79	—	10,1
3	58,5	29,3	87,8	6	81	—	12,0

Изменение этого отношения практически не влияло на V_3 и V_4 . Содержание Пд в смесях эфиров повысилось незначительно: с 77 до 83, с 50 до 57 и с 71 до 81%.

В ы в о д ы

Осуществлена реакция карбметоксилирования насыщенных углеводов — доноров гидрид-ионов — при помощи муравьиной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты при атмосферном давлении с последующим добавлением метанола.

Реакция протекает через стадию гидридного перемещения, обусловленного присутствием спиртов—акцепторов гидрид-ионов—в реакционной смеси. Наиболее эффективными акцепторами гидрид-ионов найдены 2-метилпропанол-2, 2-метилпропанол-1 и циклогексанол.

Повышение температуры реакции в первой стадии до 30° и относительного количества серной кислоты приводит к увеличению выходов производных насыщенных углеводов; повышение содержания муравьиной кислоты и насыщенного углеводорода слабо влияет на выход и состав продуктов реакции.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского

АН СССР

Поступило 30 X 1964

Մ. Բ. Օրգյան, Յա. Տ. Էյդուս և Տ. Ա. Կաալ

ԿԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

III. Հազեցած ածխաջրածինների կարբմեթոքսիլումը մրջնաքվի և մեթանոլի օգնությամբ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ուսումնասիրված են մեթիլցիկլոհեքսանի, մեթիլցիկլոպենտանի և 2-մեթիլբրոտանի կարբմեթօքսիլման ռեակցիաները մթնոլորտային ճնշման տակ, մրջնաթթվի և մեթանոլի օգնությամբ՝ հազեցած ալիֆատիկ և ցիկլիկ ալկոհոլների ներկայությամբ, որպես կատալիզատոր օգտագործելով խիտ ծծմբական թթու:

Այդ ռեակցիաներում հազեցած ածխաջրածինները հանդիսանում են հիդրիդ-իոնների զոնոր, իսկ ալկոհոլները՝ հիդրիդ-իոնների ակցեպտոր: Վերջինս պայմանավորում է հիդրիդ-իոնների տեղաշարժումը ռեակցիայի ընթացքում:

Ցուլց է տրված, որ առավել էֆեկտիվ ակցեպտորներ են հանդիսանում 2-մեթիլպրոպանոլ-2-ը, 2-մեթիլպրոպանոլ-1-ը և ցիկլոհեքսանոլը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйбус, К. Г. Рябова, ЖОХ, 33, 3278 (1963).
2. W. Haaf, H. Koch, Lieb. Ann. 638, 122 (1960).
3. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйбус, Т. А. Каал, Изв. АН АрмССР, 18 (1965).
4. Я. Т. Эйбус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).