

УДК 542.955+547.295+547.313.5

М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус и Т. А. Каал

Реакции карбалкокислирования

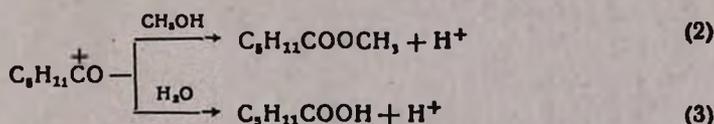
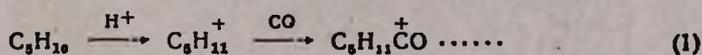
1. Гидрокарбметоксилирование пентена-1 при помощи муравьиной кислоты

Ранее была описана реакция карбметоксилирования насыщенных алифатических спиртов муравьиной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты при атмосферном давлении с последующим добавлением метанола [1]. Муравьиная кислота применена и в реакциях карбоксилирования [2].

В настоящей работе изложены результаты исследования реакции гидрокарбметоксилирования олефинов в аналогичных условиях на примере пентена-1. Изучена зависимость протекания реакции от ряда условий ее проведения.

В результате реакции получают смеси метиловых эфиров карбоновых кислот, в основном α,α -диметилмасляной и α -этилмасляной наряду с соответствующими свободными кислотами.

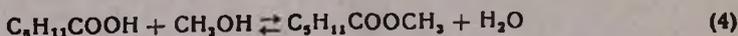
Схему процесса можно представить следующим образом:



Радикал C_5H_{11} в конечных продуктах имеет строение $-(C_2H_5)(CH_2)_2C-$ и $(C_2H_5)_2CH-$. Вода образуется разложением муравьиной кислоты и содержится в примененных серной и муравьиной кислотах.

При варьировании условий реакции ставилось целью усиление избирательного ее протекания в сторону образования сложных эфиров по реакции (2) и ослабление образования карбоновых кислот по реакции (3). Представлялось, что этого можно достигнуть: а) изменением температуры реакции в первой стадии (1), б) внесением меньших количеств воды в реакционную зону вместе с серной кислотой, т. е. применением кислоты большей концентрации, а также связыванием воды в реакционной смеси при помощи гидрофильного реагента, например фосфорного ангидрида, изменением молярного отношения H_2SO_4/C_5H_{10} , скорости добавления олефина к серной кислоте, количества и концентрации муравьиной кислоты и, наконец в) увеличением относительного количества метанола, добавляемого во второй

стадии, с тем, чтобы сдвинуть равновесие реакции (4) вправо и усилить протекание реакции



(2) за счет реакции (3).

Влияние температуры реакции в первой стадии исследовано в интервале от 15 до -5° (табл. 1). При понижении температуры выход сложных эфиров возрос вдвое, а выход карбоновых кислот понизился более чем втрое. Поскольку количество воды, внесенной в реакционную среду вместе с серной и муравьиной кислотами, оставалось неизменным, можно сделать вывод о том, что карбоновые кислоты частью образуются уже в первой стадии процесса (1) путем гидролиза ацилий-ионов.

Понижение температуры приводит также к понижению выхода эфира α, α -диметилмасляной за счет α -этилмасляного эфира, что указывает на ослабление процессов изомеризации.

Влияние молярного отношения серной кислоты и олефина исследовано в интервале от 4 до 8 (табл. 1). При повышении этого отношения выход эфиров и содержание эфира α, α -диметилмасляной кислоты в продуктах реакции возрастали более чем вдвое.

Таблица

Зависимость протекания гидрокарбметоксилирования от температуры реакции в первой стадии, от отношения H_2SO_4/C_8H_{10} , и от скорости прибавления олефина

Т. реакци., °C	Молярное отношение $H_2SO_4:C_8H_{10}$	Скорость при- бавления пентена-1, моль/час	Выход, % от исходного олефина			Содержание в смеси метилового эфира кислот, %		
			сложных эфиров	карбоно- вых кис- лот	суммар- ный	α, α -диметил- масляной	α -этил- масляной	высших кислот
-5	—	—	56,4	15,3	71,7	41	44	15
-1	—	—	55,4	15,6	71,0	33	41	26
3	—	—	58,0	28,9	81,9	42	44	14
10	—	—	36,8	39,5	75,8	46	32	22
15	—	—	27,7	53,4	81,0	48	27	25
—	4	—	26,1	13,9	40,0	20	43	37
—	6	—	42,2	37,3	79,5	34	49	17
—	8	—	53,0	28,9	81,9	42	44	14
—	—	0,5	53,0	28,0	81,9	42	44	14
—	—	1,0	36,8	38,9	75,7	47	41	12
—	—	1,5	41,4	29,8	71,2	49	38	13
—	—	2,0	29,0	44,4	71,4	43	45	12

Влияние концентрации серной кислоты изучено в интервале от 91,5 до 97,5% (табл. 2). Ее повышение привело к резкому возрастанию выхода сложных эфиров и снижению выхода карбоновых кислот.

Повышение молярного отношения $CH_3OH:C_8H_{10}$ (табл. 2) от 7,5 до 15 приводит к резкому возрастанию выхода сложных эфиров в 1,7 раза за счет карбоновых кислот. Несколько повышается и об-

Таблица 2

Зависимость протекания гидрокарбметоксилирования от концентрации серной кислоты и молярного отношения $\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$

Количество молей H_2SO_4	Концентрация серной кислоты, %	Выход, % от исходного C_5H_{10}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, %		
		сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α , α -диметил-масляной	α -этил-масляной	высших кислот
$\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{C}_5\text{H}_8\text{O} = 1:7,5$							
7,26	91,5	36,0	43,1	79,1	35	34	31
7,66	95,5	53,0	28,9	81,9	42	44	14
7,80	97,5	60,9	16,2	77,1	65	25	10
$\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{C}_5\text{H}_8\text{O} = 1:15$							
7,26	91,5	62,7	23,6	86,3	45	41	14
7,66	95,5	83,6	8,5	91,1	52	39	9

ший выход эфиров и кислот. Одновременно в смесях эфиров повышается в 2—3 раза содержание эфиров высших кислот, что указывает на то, что во второй стадии при добавлении метанола наряду с реакциями (2) и (4) происходят процессы разложения ацилий-ионов, подлежащие более детальному исследованию. Возможно, что добавление большого избытка метанола способствует более полному выделению сложных эфиров из реакционной среды. Уже ранее отмечалось [3], что полное выделение эфиров из сернокислотной среды достигается труднее, чем выделение свободных кислот. При избытке метанола выделяется больше тепла, что может способствовать процессам разложения.

Влияние добавления фосфорного ангидрида к серной кислоте (табл. 3). В исходную 91,5—95,5%-ную серную кислоту вносили разные количества фосфорного ангидрида, который, реагируя с водой, превращался в фосфорную кислоту. При отношении P_2O_5 и H_2O , большем 1, катализаторную систему можно рассматривать как смесь 100%-ных серной и фосфорной кислот с избытком P_2O_5 , а при отношении, меньшем 1,—как смесь фосфорной кислоты с серной, крепость которой (в расчете на $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$) больше, чем у исходной серной кислоты. Эта крепость серной кислоты, которая приведена в таблице 3, условна, так как она больше истинной концентрации серной кислоты по всей системе $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$. Условная крепость серной кислоты менялась от 91,5 до 100%. Одновременно менялся и качественный состав катализатора, образуя три катализаторные системы: $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ и $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{O}_5$. При переходе от первой системы ко второй с увеличением крепости серной кислоты от 91,5 до 96,5 выход сложных эфиров возрастал от 62,7 до 77,0%, а выход кислот уменьшался от 23,6 до 7,2. Одновременно со-

держание эфиров высших кислот в смесях эфиров падало от 14 до 2%. Появление в системе фосфорной кислоты приводило к падению отношения содержания эфиров α, α -диметил- и α -этилмасляных кислот с 1,1 до 0,5—0,7, что вызвано ослаблением процессов скелетной изомеризации. При переходе к третьей системе выход эфиров упал до ~60%, а отношение содержания указанных эфиров возросло.

При большом избытке фосфорного ангидрида в системе кислот не получается вовсе, однако, одновременно уменьшается и выход эфиров. Из таблицы 3 видно, что добавка борного ангидрида к серной кислоте не вызывает увеличения выхода эфиров.

Таблица 3

Зависимость протекания гидрокарбметоксилирования от добавки к серной кислоте фосфорного и борного ангидридов; $C_5H_{10}:CH_3OH = 1:15$

Количество молей на 1 моль C_5H_{10}				Условная концентрация серной кислоты, %	Выход, % от исходного C_5H_{10}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, %		
H_2SO_4	H_2O	H_3PO_4	P_2O_5		сложных эфиров	карбонных кислот	суммарный	α, α -диметилмасляной	α -этилмасляной	высших кислот

Исходная серная кислота — 91,5%

7,26	3,66	0,00	0,00	91,5*	62,7	23,6	86,3	45	41	14
7,26	3,30	0,40	0,00	92,3	65,2	20,0	85,2	35	60	5
7,26	2,58	0,72	0,00	93,9	71,5	15,4	86,9	33	65	2
7,26	1,44	1,50	0,00	96,5	77,0	7,2	84,2	40	58	2
7,26	0,00	2,64	0,10	100	58,0	13,0	71,5	46	47	7
7,26	0,00	2,96	0,26	100	60,7	4,1	64,8	58	20	22
7,26	0,00	3,08	0,32	100	60,6	3,4	64,1	45	37	18
7,26	2,58	0,72**	0,00	93,9	58,7	20,0	78,7	37	43	20

Исходная серная кислота — 95,5%

7,66	1,96	0,00	0,00	95,5*	83,6	8,5	91,1	52	39	9
7,66	0,64	0,72	0,00	98,5	80,0	4,3	84,3	67	23	10
7,66	0,00	2,52	0,48	100	48,8	0,0	48,8	53	32	15

* Истинная концентрация.

** В этом опыте вместо H_3PO_4 была H_2BO_3 , образовавшаяся добавкой B_2O_3 .

Влияние количества и концентрации муравьиной кислоты (таблица 4). Применение больше, чем 2 молей муравьиной кислоты на 1 моль пентена-1, или понижение ее концентрации приводит к уменьшению выхода сложных эфиров и повышению выхода кислот, что, по-видимому, связано с введением в реакционную среду дополнительных количеств воды и усилением образования кислот по реакции (3).

Влияние скорости прибавления олефина (табл. 1). При увеличении скорости прибавления пентена-1 в реакционную зону от 0,5 до 2,0 моль/час в основном падал выход сложных эфиров при малом изменении состава продуктов реакции.

Таблица 4

Зависимость протекания гидрокарбметоксилирования от количества и концентрации муравьиной кислоты

Молярное отношение $\text{HCOOH} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$	Концентрация муравьиной кислоты, %	Выход, % от исходного C_5H_{10}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, %		
		сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметил-масляной	α -этил-масляной	высших кислот
2	98	53,0	28,9	81,9	42	44	14
2	98	47,9	34,0	81,9	39	51	10
2	85	30,9	44,7	75,6	40	42	18

Экспериментальная часть

Исходный пентен-1 (т. кип. $29,9^\circ$, d_4^{20} 0,6407, n_D^{20} 1,3712) синтезирован пиролизом при 490° амилацетата [4], полученного из *n*-амилового спирта.

Синтез сложных эфиров проводили следующим образом. В стеклянную пятигорлую колбу емкостью 3 л, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и двумя капельными воронками, загружали концентрированную серную кислоту или ее смесь с фосфорным или борным ангидридом и добавляли с постоянной скоростью по каплям при интенсивном перемешивании и определенной температуре 1 моль олефина из одной капельной воронки и муравьиную кислоту — из другой. При той же температуре продолжали перемешивание еще 3 часа и затем реакционную смесь оставляли на ночь. Далее, при перемешивании добавляли безводный метанол, при этом температура реакции поднималась до 70° . После охлаждения до 15° добавляли 1 кг льда и 0,5 кг холодной воды. Из нижнего водного слоя, отделенного от верхнего органического, гексаном экстрагировали карбоновые кислоты и гексановую вытяжку соединяли с органическим слоем. К этой смеси, содержавшей сложные эфиры и карбоновые кислоты, прибавляли 2 н. водный раствор КОН до щелочной реакции. Гексановый раствор отделяли от нового водного раствора калиевых солей карбоновых кислот, сушили безводным сернокислым натрием и отгоняли гексан. Состав полученных смесей сложных эфиров определяли методом газожидкостной хроматографии [5]. Из водного раствора солей добавлением серной кислоты и последующим экстрагированием бензолом выделяли смеси карбоновых кислот, состав которых в основном соответствовал составу смесей сложных эфиров.

За стандартные были приняты следующие условия проведения реакции: молярные отношения $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_5\text{H}_{10} = 7,5$, $\text{HCOOH}/\text{C}_5\text{H}_{10} = 2$, $\text{CH}_3\text{OH}:\text{C}_5\text{H}_{10} = 7,5:1$, серная кислота 95,5%-ная, муравьиная кислота — 98%-ная (приготавливалась из технической 85%-ной муравьиной

кислоты обезвоживанием щавелевой кислотой), температура реакции в первой стадии 3° , скорость прибавления пентена-1 — 0,5 моль/час. При исследовании влияния отдельных условий на ход реакции остальные условия обычно совпадали со стандартными.

В ы в о д ы

Осуществлена реакция гидрокарбметоксилирования пентена-1 муравьиной кислотой при атмосферном давлении.

Понижение в первой стадии температуры реакции, увеличение количества и концентрации серной кислоты, добавление к ней определенных количеств фосфорного ангидрида и увеличение во второй стадии относительного количества метанола приводят к усилению избирательности протекания реакции в сторону образования сложных эфиров. Выход смеси сложных эфиров, в которой содержание метиловых эфиров α, α -диметил- и α -этилмасляной кислот может составлять 90—98%, достигает 80% от исходного пентена-1.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступило 6 X 1964

Մ. Բ. Օրջյան, Յա. Յ. Էյդուս և Է. Ա. Կաալ

ԿԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

1. Պենտեն-1-ի հիդրոկարբոքսիլումը մրջնաթթվի օգնությամբ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Իրականացված է պենտեն-1-ի հիդրոկարբոքսիլումը մրջնաթթվի օգնությամբ — $5^{\circ}\text{C} + 15^{\circ}\text{C}$ -ում (առաջին ստադիա), միջնորոտային ճնշման տակ, որպես կատալիզատոր օգտագործելով խիտ ծծմբական թթուն:

Ռեակցիայի առաջին ստադիայում շերմասիւճանի իշեցումը, ծծմբական թթվի քանակի և խտության մեծացումը, ինչպես նաև ծծմբական թթվին ֆոսֆորական անհիդրիդի ավելացումը, և երկրորդ ստադիայում մեթանոլի հարաբերական քանակի ավելացումը հանգեցնում են էսթերների առաջացման ռեակցիայի ընտրողական աճին:

Էսթերների ելքը, հաշված պենտեն-1-ի վրա, կազմում է 80%, ընդ որում α, α -դիմեթիլ- և α -էթիլկարագաթթուների էսթերների պարունակությունը էսթերների խառնուրդում կարող է կազմել 90—98%:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, И. В. Гусева, ЖОХ 32, 2983 (1962).
2. H. Koch, W. Naaf, Lieb. Ann. 618, 251 (1958).
3. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, К. Г. Рябова, ЖОХ 32, 3198 (1962).
4. Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, Синтезы орг. соед. Сб. 1, ИОХ АН СССР, АН СССР, Л.—М., 1950, 37; A. van Pelt, J. Wibaut, Rec. trav. chim. 60, 55 (1941).
5. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ 33, 3283 (1963).