

М. Б. Ордян, Т. А. Каал и Я. Т. Эйдус

Реакции карбалкокислирования

II. Гидрокарбметокислирование некоторых олефинов и циклоолефинов при помощи муравьиной кислоты

В предыдущем сообщении описана реакция гидрокарбметокислирования пентена-1 муравьиной кислотой при атмосферном давлении и найдена зависимость протекания реакции от условий ее проведения. Показано, что в результате реакции получают с выходом до 80% от исходного олефина смеси сложных эфиров, в которых содержание продуктов прямого гидрокарбметокислирования — метиловых эфиров α, α -диметил- и α -этилмасляных кислот может составлять 90—98% [1].

В настоящей работе исследовалась реакция гидрокарбметокислирования олефинов C_6-C_8 нормального строения и C_5-C_8 изостроения, а также циклоолефинов — цикlopентена, циклогексена, некоторых 1-алкилциклопентенов и 1-алкилциклогексенов. α -Олефины C_6-C_8 нормального строения и гептен-2 превращались в смеси метиловых эфиров наряду со свободными карбоновыми кислотами. В опытах, в которых применялась в качестве катализатора 91,5%-ная серная кислота, выход сложных эфиров (B_s) составлял 34—38%, а при применении 96%-ной серной кислоты — увеличивался вдвое, практически независимо от числа C-атомов в молекуле олефина. Увеличение молярного отношения H_2SO_4 (96%-ной):олефин с 7,6 до 11,3 мало влияло на выход и состав продуктов реакции. В смесях эфиров содержалось 80—90% эфиров кислот, продуктов прямого гидрокарбметокислирования, как правило, с преобладанием эфиров α, α -диметилалкановых кислот. Из гексена-1, однако, получены смеси эфиров, в которых содержалось 28—38% эфира α, α -диметилвалериановой, 35—45% эфира α -метил- α -этилмасляной и 5—10% эфира α -этилвалериановой кислот. В смесях эфиров, полученных из гептена-1 и гептена-2, также найдено 11—18% метилового эфира с третичным C-атомом — α -этилкапроновой.

Олефины изостроения: 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2, 3-метилбутен-1, 2-метилпентен-1 и 2-этилбутен-1 превращались в смеси сложных эфиров и кислот. В опытах с 91,5%-ной серной кислотой B_s составлял 28—37%, а с 96%-ной кислотой — 55—78%. При применении 91,5%-ной серной кислоты полученные смеси эфиров почти нацело состояли из эфиров кислот C_5-C_{10} и выше, т. е. из производ-

них продуктов диспропорционирования и полимеризации. В опытах с применением 96%-ной серной кислоты изомерные метилбутены реагировали практически одинаково: получались смеси метиловых эфиров с содержанием 32% эфира α, α -диметилмасляной, 1—3% эфира α -этилмасляной, 4—11% эфира триметилуксусной и эфиров кислот C_7 — C_{10} и выше.

Понижение концентрации серной кислоты, по-видимому, приводит к ослаблению реакции присоединения СО к ионам карбония, образующимся из олефина, в результате чего усиливаются процессы полимеризации и диспропорционирования и падает выход производных мономерной формы исходного олефина.

Из циклогексена получены с общим выходом 70—80% метиловые эфиры и карбоновые кислоты в отношении $\sim 3:1$. В смесях эфиров содержалось $\sim 80\%$ метиловых эфиров циклогексанкарбоновой и 1-метилциклопентанкарбоновой кислот в отношении 1,5—2:1. Из циклопентена получены с выходом 61% смеси эфиров и карбоновых кислот в отношении 4,5:1. В смесях метиловых эфиров содержалось 87% эфира циклопентанкарбоновой и $\sim 4\%$ эфира *цис*-декалинкарбоновой-9 кислоты, присоединяемого димера исходного циклоолефина 1-Метил-, 1-этил- и 1-пропилциклогексены превращены с выходами 60—86% в смеси сложных эфиров и карбоновых кислот в отношении 4,5—5:1. В полученных смесях метиловых эфиров содержание эфиров соответствующих 1-алкилциклогексанкарбоновых кислот падало от 41 до 23% с ростом бокового алкильного радикала исходного циклоолефина. 1-Этил- и 1-пропилциклопентены превращались с общим выходом 58—68% в сложные эфиры и карбоновые кислоты в отношении 4—4,5:1, причем полученные смеси эфиров почти целиком состояли из высокомолекулярных соединений, ближе не исследованных. В этих смесях удалось идентифицировать только 2,5—3,5% метиловых эфиров кислот, производных мономерной формы исходных циклоолефинов, претерпевшей расширение пятичленного цикла в шестичленный.

Экспериментальная часть

В таблице 1 приведены константы исходных углеводородов.

α -Олефины C_6 — C_9 были синтезированы из соответствующих алканолов переводением их при помощи уксусного ангидрида и хлористого ацетила в ацетаты и разложением последних при 460—490° над стеклянной ватой в токе азота [2]. Изомерные пентены получены с выходом $\sim 90\%$ дегидратацией 3-метилбутанола-1 над окисью алюминия при 370° [3]. Полученная смесь 2-метилбутена-1, 2-метилбутена-2 и 3-метилбутена-1 (5:12:3) разгонялась на колонке эффективностью 60 теоретических тарелок. Циклопентен и циклогексен получены дегидратацией циклопентансала [4], соответственно циклогексанола [5] над окисью алюминия при 400° с выходами $\sim 85\%$; 1-алкилциклопен-

тены и 1-алкилциклогексены — дегидратацией 1-алкилциклопентанолов, соответственно 1-алкилциклогексанолов нагреванием с безводной щавелевой кислотой с выходами до 75% [6]. Исходные циклические спирты, в свою очередь, получены магнийорганическим синтезом из бромистых или йодистых алкилов и циклопентанона или циклогексанона с выходом 60—80% [7].

Таблица 1

Константы исходных олефинов и циклоолефинов

Углеводород	Т. кип. °C/760 мм	d_4^{20}	n_D^{20}
Тексен-1	63,4— 63,8	0,6732	1,3880
Гептен-1	93,4— 93,7	0,6972	1,4000
Гептен-2	98,1— 98,4	0,7035	1,4048
Октен-1	121,2—122,1	0,7152	1,4090
Нонен-1	145,5—146,8	0,7300	1,4160
2-Метилбутен-1	31,3— 31,5	0,6510	1,3782
2-Метилбутен-2	38,3— 38,5	0,6622	1,3873
3-Метилбутен-1	20,0	—	1,3643
2-Метилпентен-1	61,0— 61,3	0,6823	1,3919
2-Этилбутен-1	64,9	0,6894	1,3969
Циклопентен	43—44	0,7727	1,4231
Циклогексен	82—83	0,8109	1,4460
1-Этилциклопентен	106,2—107,9	0,7961	1,4420
1-Пропилциклопентен	131,2—132,0	0,8011	1,4442
1-Метилциклогексен	108,3—109,1	0,8114	1,4500
1-Этилциклогексен	135,6—136,2	0,8254	1,4567
1-Пропилциклогексен	154,8—156,0	0,8281	1,4580

Реакция гидрокарбметоксилирования проводилась по ранее описанной методике [1] с 0,5 моля неопределенного углеводорода при молярном отношении неопределенный углеводород: $\text{HCOOH} : \text{CH}_3\text{OH} = 1:2:7,5$. На 1 моль углеводорода брали 7,3—11,3 моля H_2SO_4 . Углеводород приливали к серной кислоте со скоростью 0,5 моль/час. Температура реакционной смеси при этом поддерживалась равной 2—3°. Методика анализа полученных из алифатических олефинов, циклопентена, циклогексена и 1-метилциклогексена смесей эфиров при помощи газожидкостной хроматографии также не отличалась от описанной ранее [8]. Смесей эфиров, полученные из прочих циклоолефинов, разгонялись на вышеупомянутой колонке, а фракции, кипевшие ниже 75°/4 мм, анализировались также методом газожидкостной хроматографии. Результаты гидрокарбметоксилирования олефинов C_6 — C_9 нормального строения приведены в таблице 2, олефинов C_5 — C_9 изостроения—в таблице 3 и циклоолефинов—в таблице 4.

Таблица 2

Гидрокарбметоксилирование олефинов C_6-C_9 нормального строения

Олефин	Концентрация H_2SO_4 , %	Молярное отношение H_2SO_4 к олефину	Выход в % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метиловых эфиров кислот, вес. %		
			сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	общее	α, α -диметил-алкановых	α -этилалкановых
Гексен-1	91,5	7,3	35,3	45,9	81,2	88	28+40*	~ 10
"	96	7,6	69,9	24,3	94,2	88	38+35*	~ 5
"	96	11,3	66,6	19,2	85,8	90	36+45*	~ 5
Гептен-1	91,5	7,3	36,4	45,8	82,2	82	51	18
"	96	7,6	71,3	21,1	92,4	92	59	16
"	96	7,6	72,1	18,0	90,1	84	58	12
"	96	11,3	63,3	32,5	95,8	85	56	11
"	96	11,3	72,0	19,0	91,0	72	58	11
Гептен-2	91,5	7,3	38,3	35,3	73,6	85	53	17
"	96	7,6	72,6	15,8	88,4	89	60	16
Октен-1	91,5	7,3	34,2	51,5	85,7	83	59	
"	96	7,6	72,6	17,4	90,0	80	69	
Октен-1**	96	11,3	82,0	10,3	92,3	90	76	
Нонен-1	91,5	7,3	34,8	48,9	83,7	71	41	не определено
"	96	7,6	72,9	20,0	92,9	82	47	
"	96	11,3	62,2	31,6	93,8	79	53	

* Второе число показывает содержание метилового эфира α -метил- α -этилмасляной кислоты.

** $CH_3OH:C_8H_{18}=15:1$.

Таблица 3

Гидрокарбметоксилирование олефинов C_2-C_4 изостроения

Олефин	Концентрация H_2SO_4 , %	Выход в % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, вес. %					
		сложных эфиров	карбоновых эфиров	суммарный	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_{10}
2-Метилбутен-1	91,5	28,0	27,9	55,9	6	8	4	2	2	—
	96	73,4	10,6	84,0	11	32+2*	5	5	1	2
2-Метилбутен-2	91,5	31,2	26,0	57,2	7	7	4	3	—	—
	96	78,4	12,4	90,8	10	32+3*	6	7	2	3
3-Метилбутен-1	91,5	29,7	31,6	61,3	6	7	4	3	1	—
	96	55,3	18,2	73,5	4	32+1*	8	6	1	4
2-Метилпентен-1	91,5	36,6	32,3	68,9	6	7	7	3	—	—
2-Этилбутен-1	91,5	34,7	25,2	59,9	6	8	10	4	—	—

* Числа обозначают содержание метиловых эфиров α, α -диметилмасляной и α -этилмасляной кислот соответственно.

Таблица 4

Результаты гидрокарбметоксилирования циклоолефинов

Исходное соединение	Выход в % от исходного циклоолефина или спирта				Метилвые эфиры карбоновых кислот	Содержание в полученных смесях эфиров вес. %
	метило- вых эфиров	карбо- новых кислот	общий			
Циклопентен	50	11	61		Циклопентанкарбоновой	87
					Дис-Декалинкарбоновой-9	~ 4
1-Этилциклопентен	46	12	58		1-Метилциклогексанкарбоновой	2,5
1-Пропилциклопентен	56	12	68		1-Этилциклогексанкарбоновой	3,5
Циклогексен	52	19	71		Циклогексанкарбоновой	51
					1-Метилциклопентанкарбоновой	27
1-Метилциклогексен	56	12	68		1-Метилциклогексанкарбоновой	41
1-Этилциклогексен	50	10	60		1-Этилциклогексанкарбоновой	26
1-Пропилциклогексен	70	16	86		1-Пропилциклогексанкарбо- новой	23

Таблица 5

Результаты разгонки смесей эфиров, полученных из соединений с пятичленным циклом

№ фракции	Интервал кипения °С/мм	Содержание фракции, вес. %	d_4^{20}	n_D^{20}	Примечания
Из 1-этилциклопентена					
1	42—45/5	2,5	—	1,4443	Фракция 1 представляет собой метиловый эфир 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты
2	45—88/4	1,2	—	1,4659	
3	88—92/4	3,3	—	1,4773	
4	92—95/4	12,3	0,8849	1,4820	
5	95—122/4	12,3	—	1,5010	
Остаток		68,4			

Из 1-пропилциклопентена

1	20—22/10	3,1	—	1,4268	Фракция 2 содержит* 80% метилового эфира 1-этилциклогексанкарбоновой кислоты
2	52—53/4	4,2	—	1,4489	
3	53—99/4	1,1	—	1,4600	
4	99—103/4	5,1	0,8941	1,4817	
5	103—106/4	7,5	0,8820	1,4848	
6	106—128/4	8,3	—	1,5001	
Остаток		70,7	—	—	

* По данным хроматографического анализа.

Молярное отношение H_2SO_4 : углеводород в опытах таблицы 3. было 7,5:1, а таблицы 4 — 9,6:1.

Смеси метиловых эфиров карбоновых кислот C_5 — C_{10} , образовавшиеся из изоолефинов (табл. 3) в результате реакции диспропор-

ционирования, в основном содержали эфиры α, α -диметилалкановых кислот, наряду с небольшими количествами других разветвленных изомеров.

В таблице 5 приведен результат разгонки смесей эфиров, полученных из 1-этил- и 1-пропилциклопентенов.

В ы в о д ы

Осуществлена реакция гидрокарбметоксилирования нормальных олефинов C_6-C_{10} , изоолефинов C_5-C_6 и циклоолефинов с пятичленным и шестичленным циклами при помощи муравьиной кислоты при атмосферном давлении в присутствии концентрированной серной кислоты с последующим добавлением метанола. Продуктами реакции являются сложные эфиры разветвленных карбоновых кислот наряду со свободными кислотами. Содержание карбоновых кислот в продуктах реакции падает с увеличением концентрации серной кислоты.

Нормальные олефины дают смеси метиловых эфиров кислот, имеющих на один углеродный атом больше, чем исходный углеводород. В них преобладают эфиры α, α -диметилалкановых кислот. Из изоолефинов, в основном, образуются метиловые эфиры высших кислот — производные продуктов полимеризации и диспропорционирования — выходы которых падают с увеличением концентрации серной кислоты за счет увеличения выходов производных мономерной формы олефина — метиловых эфиров α, α -диметилалкановых кислот.

Из циклопентена получен метиловый эфир циклопентанкарбоновой кислоты, из циклогексена — смесь эфиров циклогексанкарбоновой и 1-метилциклопентанкарбоновой кислот (1,8:1), из 1-алкилциклогексенов — эфиры 1-алкилциклогексанкарбоновых кислот. 1-Алкилциклопентены, в основном, превращались в высокомолекулярные соединения

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

Поступило 15 X 1964

Մ. Բ. Օրդյան, Յ. Ա. Կապլ, Յա. Յ. Էյդուս

ԿԱՐԲԱԼՎՈՐՄԻՆՍԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

II. Մի շարք օլեֆինների և ցիկլոօլեֆինների հիդրոկարբմեթոքսիլումը
մրջնաքվի օգնությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մրջնաթթվի օգնությամբ իրականացված է C_6-C_{10} նորմալ օլեֆինների, C_5-C_6 իզոլեֆինների, ինչպես նաև հինգ ու վեց անդամանի ցիկլոլեֆինների հիդրոկարբմեթոքսիլումը մթնոլորտային ճնշման տակ, խիտ ծծմբական թթվի ներկայությամբ:

Որպես ռեակցիայի պրոդուկտներ, ազատ կարբոնաթթուների հետ միասին, առաջանում են նաև ճյուղավորված կարբոնաթթուների մեթիլային էսթերներ,

որոնց մոլեկուլները ածխածնի մեկ ատոմ ալիլ են պարունակում, քան ելանյութ ածխաջրածինները՝ Մծմբական թթվի խտության աճին զուգընթաց նվազում է գոյացող ազատ կարբոնաթթուների քանակը:

Իզոօկֆիններից հիմնականում առաջանում են բարձրմոլեկուլային կարբոնաթթուների մեթիլային էսթերներ, որոնք հանդիսանում են պոլիմերացման և դիսպրոպորցիոնացման պրոդուկտների ածանցյալներ: Մծմբական թթվի խտության աճի հետ ալիլ էսթերների ելքը նվազում է և բարձրանում է α , α -դիմեթիլալկանաթթուների մեթիլային էսթերների ելքը:

Երկրպենտներից ստացվում է ցիկլոպենտանկարբոնաթթվի մեթիլային էսթեր, ցիկլոհեքսներից — ցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի և 1-մեթիլցիկլոպենտան կարբոնաթթվի մեթիլային էսթերների խառնուրդ (1,8 : 1), 1-ալկիլցիկլոհեքսեններից — 1-ալկիլցիկլոհեքսանկարբոնաթթուների մեթիլային էսթերներ:

1-Ալկիլցիկլոպենտանի տիպի միացութւոններից հիմնականում առաջանում են բարձրմոլեկուլային պրոդուկտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 487 (1965).
2. A. van Pelt, J. Wibaut, Rec. trav. Chim. 60, 55 (1941).
3. A. W. Roy, Proc. Natl. Inst. Sci. India 12, 137 (1946).
4. Синтезы органических соединений. АН СССР, Москва—Ленинград, 1950, Сб. I, стр. 161.
5. Синтезы органических препаратов, ИЛ, Москва, 1949, 509.
6. S. Skraup, O. Binder, Ber. 62, 1135 (1929).
7. А. Е. Чичибабин, ЖРФХО, 45, 185 (1913).
8. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).