

## Реакции карбалкокислирования

V. К вопросу об образовании и превращениях карбоновых кислот  
 в условиях карбалкокислирования

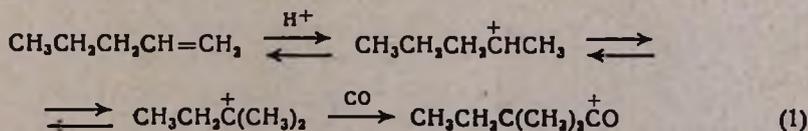
М. Б. Ордян и Я. Т. Эйдус

Пентен-1, гексен-1, циклогексен и циклогексанол, примененные в качестве акцепторов гидрид-ионов при карбметоксилировании метилциклогексана в условиях сернокислотного катализа, претерпели гидронизомеризации, что указывает на скелетную изомеризацию образовавшихся карбоний-ионов; 1-этилциклогексен гидронизомеризации не претерпевал.

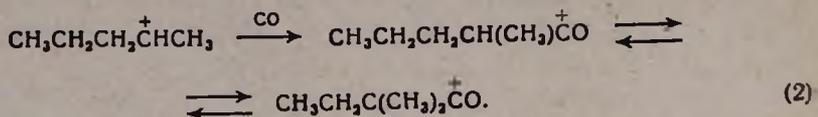
При растворении жирных карбоновых кислот (*n*-валериановая, *n*-капроновая) в концентрированной серной кислоте при комнатной температуре не происходит скелетной изомеризации, что свидетельствует о том, что ацилий-ионы, образующиеся из этих кислот, не способны к такой изомеризации в этих условиях.

С ростом температуры реакции в первой стадии карбметоксилирования насыщенных углеводородов отношение количеств карбоновых кислот, выделенных в первой и во второй стадии, непрерывно возрастает симбатно росту общего выхода кислот.

Гидрокарбалкокислирование олефинов в условиях кислотного катализа при помощи муравьиной кислоты и спиртов представляется таким образом [1—4], что молекулы олефинов присоединяют протоны кислоты с образованием карбоний-ионов, которые далее под действием окиси углерода в момент ее выделения из муравьиной кислоты превращаются в ацилий-ионы. Последние, взаимодействуя со спиртами, дают сложные эфиры, а с водой—карбоновые кислоты. При этом происходит регенерация протонов. Конечными продуктами реакции, в основном, являются эфиры и кислоты, содержащие в  $\alpha$ -положении к карбалкокисильной и, соответственно, карбокисильной группе либо четвертичный атом углерода с двумя метильными группами, либо третичный атом углерода с этильной группой, независимо от того, исходят ли из нормального или разветвленного олефина. Это указывает на протекание скелетной изомеризации в процессе реакции. Можно представить две схемы этой изомеризации: на стадии углеводородного карбоний-иона, перед присоединением CO:



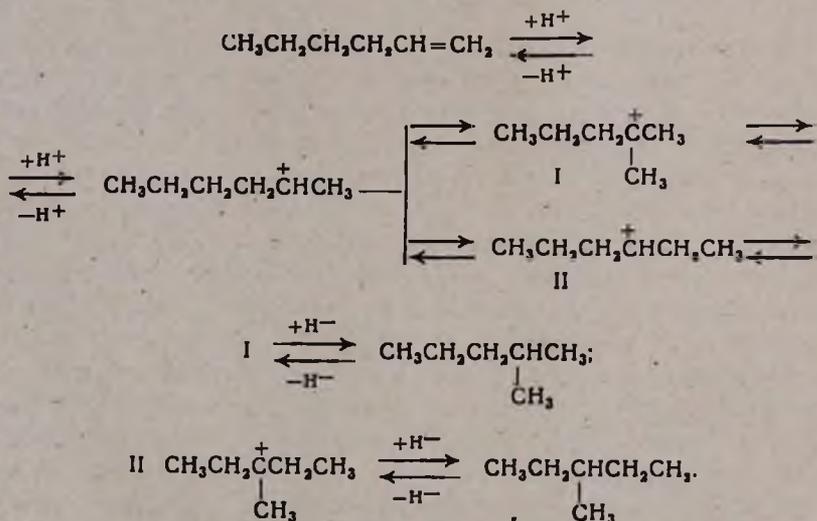
или на стадии ацилий-иона, после присоединения CO:



Ранее отмечалось [1], что при гидрокарбалкокислировании олефинов изомеризации углеродного скелета способствуют повышение температуры реакции в первой стадии и увеличение концентрации серной кислоты и ее относительного количества. Это видно из роста выхода форм с четвертичным атомом углерода.

В настоящей работе нами наблюдалась скелетная изомеризация при карбалкокислировании метилциклогексана муравьиной кислотой в присутствии пентена-1, гексена-1, циклогексена и циклогексанола в качестве акцепторов гидрид-ионов [1—3]. В этих условиях эти соединения превращались в карбоний-ионы, которые соединялись с гидрид-ионом, отрывающимся от метилциклогексана, с образованием смесей соответствующих насыщенных углеводородов, в которых продукт изомеризации составлял 85—97%. Из пентена-1 получена смесь изопентана и *n*-пентана (12:1), из гексена-1—смесь 2-метилпентана, 3-метилпентана и *n*-гексана (24 : 11 : 1), из циклогексена и циклогексанола—смесь метилциклопентана и циклогексана (5,4 : 1).

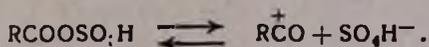
Таким образом показано, что карбоний-ион изомеризуется перед присоединением CO. Например, гексен-1 изомеризуется по схеме:



Отметим, что карбоний-ион из 1-этилциклогексена не изомеризовался и из него получен только этилциклогексан.

Для выяснения возможности изомеризации ацилий-ионов в условиях карбалкокислирования нами изучалось поведение *n*-валериановой и *n*-капроновой кислот в присутствии концентрированной серной кислоты в этих же условиях.

Майер [5] показал, что карбоновые кислоты, растворенные в избытке серной кислоты, легко реагируют с метиловым спиртом, с образованием сложных эфиров, и высказал предположение, что карбоновые кислоты, растворяясь в серной кислоте, превращаются в смешанные ангидриды—ацилсерные кислоты. В дальнейшем [6] были получены данные, на основании которых можно было принять, что ацилсерные кислоты находятся в равновесии с ацилий- и гидросульфат-ионами:



Нами найдено, что *n*-валериановая и *n*-капроновая кислоты не претерпели скелетной изомеризации при растворении в концентрированной серной кислоте. Интересно отметить, что согласно Коху [7], однородная кристаллическая 2,2,4,4-тетраметилвалериановая кислота, полученная из диизобутилена, под действием серной кислоты и СО при 100 атм и комнатной температуре полностью разложилась с поглощением СО и образованием триметилуксусной кислоты и кислот С<sub>6</sub>, С<sub>7</sub> и С<sub>8</sub>. Исследование поведения разных олефинов в реакции гидрокарбалкокислирования показало [1, 2], что их можно в основном разделить на две группы. К первой относятся преимущественно олефины нормального строения, превращающиеся главным образом в продукты прямого гидрокарбалкокислирования, сопровождающегося скелетной изомеризацией [1]. Ко второй группе принадлежат такие разветвленные олефины, как изобутилен и изоамилены, которые превращаются с малым выходом в производные мономерной формы и с большим выходом—в производные полимерных форм и продуктов диспропорционирования. Последние, по-видимому, возникают из полимерных форм. Так, из изоамиленов получают не только кислоты С<sub>6</sub> и их эфиры, но и кислоты С<sub>5</sub>, С<sub>7</sub>, С<sub>9</sub> и С<sub>10</sub> и их эфиры [2]. Приведенные выше данные Коха указывают на то, что в условиях карбалкокислирования не только алкилкарбоний-ионы, но и ацилий-ионы сильно разветвленных кислот способны разлагаться с присоединением СО и образованием кислот меньшего молекулярного веса. При реакции нормальных олефинов карбоний-ионы, соединяющиеся с СО, представляют собой вторичные образования (см. схему 1), в то время как в реакции разветвленных олефинов они образуются сразу присоединением протона. Это обстоятельство, по-видимому, оказывает влияние на их концентрацию и на соотношение кинетики присоединения СО и процессов полимеризации и диспропорционирования, что и приводит к разному поведению олефинов обеих групп в реакции гидрокарбалкокислирования.

Ранее отмечалось [1, 2], что карбоновые кислоты образуются уже в первой стадии реакции взаимодействием ацилий-ионов с водой, вводимой в реакционную среду вместе с серной и муравьиной кислотами. С повышением температуры в первой стадии выход кислот возрастал при гидрокарбметокислировании олефинов [1] и падал при карбметокислировании насыщенных углеводородов в присутствии спиртов в качестве

доноров гидрид-ионов [3]. Такое различие, по-видимому, обязано растворению части кислот, образующихся в первой стадии, в слое насыщенных углеводородов, который отделяют от реакционной массы перед добавлением спирта во второй стадии. В отличие от части кислот, растворенных в сернокислотном слое, эти кислоты не подвергаются этерификации спиртами во второй стадии.

Таким образом, распределение карбоновых кислот в обоих слоях реакционной смеси в первой стадии может оказывать влияние на соотношение выходов эфиров и кислот при карбалкокислировании насыщенных углеводородов в присутствии акцепторов гидрид-ионов.

В настоящей работе определялось распределение карбоновых кислот по обоим слоям ( $K_1/K_2$ ) при карбметоксилировании насыщенных углеводородов в присутствии олефинов и был найден симбатный ход зависимости этого распределения и зависимости выхода карбоновых кислот от температуры реакции в первой стадии (табл. 1).

### Экспериментальная часть

Превращение карбоновых кислот при растворении в серной кислоте исследовалось следующим образом. В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали 4 моля  $H_2SO_4$  (92 или 96%) и постепенно, при энергетичном перемешивании, прибавляли 0,5 моля карбоновой кислоты (*n*-валериановой или капроновой) при объемной скорости 0,5 мол/час и постоянной температуре (3 или 25°). Перемешивание продолжали еще 3 часа при той же температуре, и реакционную смесь оставляли на ночь. На следующий день прибавляли 3,75 моля безводного метанола. Метилловые эфиры, полученные после разбавления реакционной смеси водой с добавкой льда, согласно анализу методом газожидкостной хроматографии [8], оказались метилловыми эфирами исходных кислот.

Реакция карбметоксилирования насыщенных углеводородов проводилась по методике, описанной ранее [3], при соотношении  $H_2SO_4:HCOOH:A:D:CH_3OH=10:2:1:2:7,5$ , температуре в первой стадии 15° и скорости прибавления акцептора гидрид-ионов А-0,25 мол./час (Д—насыщенный углеводород—донор гидрид ионов). Метилциклогексан в количестве 1 моля загружали в описанную выше реакционную колбу вместе с серной кислотой и при энергичном перемешивании прибавляли одновременно муравьиную кислоту и акцептор гидрид-ионов. В качестве акцепторов гидрид-ионов применены: пентен-1, гексен-1, циклогексен, циклогексанол и 1-этилциклогексен.

По окончании реакции в первой стадии отделяли слой насыщенного углеводорода с растворенной в нем частью образовавшихся карбоновых кислот. Смесь метилловых эфиров, полученная после разбавления отделенного сернокислотного слоя водой с добавкой льда, анализировали методом газожидкостной хроматографии [8]. Слой насыщенных углево-

дородов анализировался методом капиллярной газожидкостной хроматографии.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1  
Насыщенные углеводороды, полученные в реакции карбметоксилирования метилциклогексана

Исходный акцептор гидрид-ионов	Углеводороды	Содержание в смеси насыщенных углеводородов в %
Пентен-1	Изопентан	92,5
	<i>n</i> -Пентан	7,5
Гексен-1	2-Метилпентан	66,3
	3-Метилпентан	30,9
	<i>n</i> -Гексан	2,81
Циклогексен	Метилциклопентан	84,5
	Циклогексан	15,5
Циклогексано́л	Метилциклопентан	84,3
	Циклогексан	15,7
1-Этилциклогексен	Этилциклогексан	100

В другой серии опытов при карбметоксилировании метилциклогексана, метилциклопентана и 2-метилбутана в тех же условиях, с применением 1-этилциклогексена в качестве акцептора и при варьировании температуры реакции в первой стадии определялись количества свободных карбоновых кислот, выделенных в первой стадии из слоя насыщенных углеводородов ( $K_1$ ) и из реакционной смеси второй стадии ( $K_2$ ). Найдено, что с ростом температуры реакции первой стадии отношение  $K_1/K_2$  возрастает симбатно росту общего выхода кислот (табл. 2).

Таблица 2  
Зависимость отношения количеств кислот, выделенных в I и II стадиях и выходы кислот от температуры реакции в первой стадии

Температура реакции в первой стадии, °C	Донор гидрид-ионов					
					$\begin{array}{c} \text{CCC-C} \\   \\ \text{C} \end{array}$	
	$K_1/K_2$	выход кислот, %	$K_1/K_2$	Выход кислот, %	$K_1/K_2$	Выход кислот, %
0	1,8	32,4	2,4	40,8	1,4	39,7
5	1,5	38,4	2,6	42,2	1,4	39,4
15	2,7	41,5	6,7	46,4	2,1	47,1
30	3,7	48,8	9,8	51,6	5,3	50,0

## ԿԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻԼՍԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

V. Կարբալկօքսիլման պայմաններում կարբոնաթթուների առաջացման և փոխարկումների մասին

Մ. Բ. Օրդյան և Յ. Թ. Էյդուս

Ա մ փ ո փ ու մ

Մծմբաթթվական կատալիզի պայմաններում մեթիլցիկլոհեքսանը կարբոնաթթուիլեիս պենտեն-1-ը, որն օգտագործվում է որպես հիդրիդ-իոնի ակտիվատոր, ենթարկվում է հիդրոհղմբացման, վերածվելով իզոպենտանի, որը ցուլց է տալիս  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$  իոնի կմախքալին իզոմբրանալը: Սենյալի ջերմաստիճանում խիստ մծմբական թթվում ճարպային թթուներ (ն-վալերիանաթթու և ն-կապրոնաթթու) լուծելիս կմախքալին իզոմբրացում տեղի չի ունենում, որը վկայում է այն մասին, որացիլիում-իոնացբրը, որոնք առաջանում են այդ թթուներից, այդ պայմաններում ընդունակ չեն իզոմբրանալու: Հագեցած ածխաջրածինների կարբոնաթթուիլման պրոցեսի առաջին փուլում ջերմաստիճանի բարձրանալուն զուգընթաց մեծանում է ինչպես կարբոնաթթուների ընդհանուր ելքը, այնպես էլ առաջին և երկրորդ փուլերում ստացվող կարբոնաթթուների քանակական հարաբերուլթյունը:

## 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. М. Б. Ордян, Т. А. Каал, Я. Т. Эйдус, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 578 (1965).
3. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 585 (1965).
4. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, М. А. Каневская, Л. И. Шокина, Арм. хим. ж., 19, 280 (1966).
5. Н. Meyer, Monatsh, 24, 840 (1903); 25, 1201 (1904).
6. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, К. Г. Рябова, ДАН СССР, 120, 323 (1958).
7. Н. Koch, Brennstoff Chem., 36, 321 (1955).
8. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).