

Реакции карбалкоксилирования

IV. Снятез сложных эфиров из пентена-1, циклогексена и метилциклогексана при помощи муравьиной кислоты и насыщенных спиртов $C_1—C_5$

М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, М. А. Каневская и Л. И. Шокина

Осуществлены реакции гидрокарбметоксилирования пентена-1 и циклогексена и карбалкоксилирования метилциклогексана муравьиной кислотой при атмосферном давлении с последующим взаимодействием ацилий-ионов с насыщенными спиртами $C_1—C_5$ алифатического ряда. Установлено, что выходы смесей сложных эфиров возрастают с понижением молекулярного веса спирта и с переходом от его вторичного изомера к первичному. Новым способом синтезированы соответствующие сложные эфиры, α, α -диметил- и α -этилмасляных, циклогексанкарбоновой, 1-метилциклопентан- и 1-метилциклогексанкарбоновых кислот.

В предыдущих сообщениях описаны методы введения карбметоксильной группы в молекулы олефинов и циклоолефинов [1], парафинов и циклопарафинов [2] при помощи муравьиной кислоты при атмосферном давлении, в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве катализатора и дегидратирующего агента. Процесс идет через последовательное промежуточное образование алкилкарбоний- и ацилий-ионов. При реакциях насыщенных углеводородов промежуточно протекает также перемещение гидрид-ионов, для чего необходимо присутствие в реакционной смеси акцепторов гидрид-ионов — спиртов или олефинов, которые в кислотной среде превращаются в алкилкарбоний-ионы.

В настоящей работе ставилось целью исследование реакций введения карбалкоксильных групп с алкильными радикалами, большими, чем метил, в молекулу олефина, циклоолефина и циклопарафина. Для этой цели применены пентен-1, циклогексен и метилциклогексан и, помимо метанола, спирты: этиловый, пропиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый, *втор.*-бутиловый и амиловый. Были получены сложные эфиры этих спиртов и кислот: α, α -диметил- и α -этилмасляных, циклогексанкарбоновой, 1-метилциклопентан- и 1-метилциклогексанкарбоновой. Установлено, что во всех реакциях выход смесей сложных эфиров возрастает с понижением молекулярного веса спирта.

Экспериментальная часть

В работе применяли безводные, свежеперегнанные спирты: метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, пентанол-1. Методика введения карбалкоксильных групп в молекулы олефиновых

и насыщенных углеводов и выделения полученных продуктов описана ранее [1—2]. Во всех опытах применялась 98%-ная HCOOH .

Гидрокарбалкоксилирование пентена-1 проводилось в каждом опыте с 1,5 молями пентена-1 (т. кип. $29,9^\circ$, d_4^{20} 0,6405, n_D^{20} 1,3720) при молярном соотношении $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCOOH} : \text{олефин} : \text{спирт} = 7,5 : 2,1 : 7,5$. Температура реакции в первой стадии 3° , скорость приливания олефина 0,5 моль/час. Применялась 96%-ная серная кислота. Основными продуктами реакции были сложные эфиры α, α -диметилмасляной и α -этилмасляной кислот и соответствующего спирта, а также эти же свободные кислоты. Общее содержание этих эфиров в смесях эфиров составляло 75—90%, а их соотношение от 2,2 в опытах с бутанолом-1 и пентанолом-1 до 4,1 в опытах с этанолом. В опыте с метанолом это соотношение понизилось до 2,6. Указанные эфиры выделялись разгонкой смесей на колонке эффективностью 60 т. т. Полученные результаты приведены в таблице 1. В таблицах 2 и 3 даны физические константы индивидуальных эфиров, выделенных разгонкой. Анилиды, приготовленные из эфиров, после повторной кристаллизации из спирта имели т. пл. 92 и 124° , что хорошо согласуется с литературными данными.

Таблица 1

Гидрокарбалкоксилирование пентена-1

Исходный спирт	Выход в %, считая на пентен-1		Содержание в смеси эфиров в вес. %	
	сложных эфиров	карбоновых кислот	эфира α, α -диметилмасляной кислоты	эфира α -этилмасляной кислоты
метанол	61	16	65	25
этанол	55	24	65	16
пропанол-1	51	26	60	17
пропанол-2	49	26	57	21
бутанол-1	46	29	54	26
пентанол-1	46	23	50	23

Таблица 2

Константы полученных эфиров α, α -диметилмасляной кислоты

Сложный эфир	Т. кип. в $^\circ\text{C}/\text{мм}$	d_4^{20}	n_D^{20}
метилловый	126,7—127,0	0,8818	1,4019
этиловый	142,8—143,2	0,8650	1,4024
пропиловый	165—166; 61/18	0,8606	1,4079
изопропиловый	151—152; 62/32	0,8440	1,4009
бутиловый	185—186; 46—46/4	0,8596	1,4132
амиловый	203—204; 50—51/3	0,8541	1,4175

Таблица 3

Константы полученных эфиров α -этилмасляной кислоты

Сложный эфир	Т. кип. в °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}
метилловый	136,4—137,2	0,8802	1,4021
этиловый	151,0—151,9	0,8648	1,4035
пропиловый	174—175; 66/15	0,8594	1,4095
изопропиловый	161—162; 71/32	0,8487	1,4031
бутиловый	194—195; 54—55/4	0,8603	1,4145
амиловый	212—213; 59—60/3	0,8567	1,4188

Гидрокарбалкоксилирование циклогексена проводилось с 1 мо-
лем циклоолефина (т. кип. 82—83°, d_4^{20} 0,8109, n_D^{20} 1,4460, синтезиро-
ван дегидратацией циклогексанола в присутствии серной кислоты)
при молярном соотношении H_2SO_4 : $HCOOH$:циклогексен:спирт =
=6:2:1:7,5. Температура реакции в первой стадии 3°, скорость
приливания циклоолефина 0,5 моль/час. Применялась 97,5%-ная сер-
ная кислота. Основные продукты реакции — сложные эфиры цикло-
гексанкарбоновой и 1-метилциклопентанкарбоновой кислот и соответ-
ствующего спирта, а также свободные кислоты. Выход сложных эфиров
(B_s) и свободных кислот (B_k) в сумме составлял 81—85% от исход-
ного циклогексена, а соотношение B_s : B_k повышалось с уменьшением
молекулярного веса спирта и составляло 1,2 для пентанола-1 и 6,8
для метанола. Оно уменьшалось при переходе от первичного спирта
ко вторичному и составляло 0,5 для пропанола-2 и 0,4 для бутано-
ла-2. Отношение содержания эфиров 1-метилциклопентанкарбоновой
и циклогексанкарбоновой кислот повысилось с 0,5 в опыте с пента-
нолом-1 до 1,2 в опыте с метанолом. Оно уменьшалось для вторич-
ного изомерного спирта. Содержание эфиров высших кислот мало
менялось с изменением молекулярного веса спирта. Полученные экс-
периментальные данные приведены в таблице 4, а константы эфиров,
выделенных в индивидуальном виде разгонкой в вакууме из колбы
Фаворского и затем после отделения высших эфиров повторной раз-
гонкой в вакууме на колонке эффективностью 75 т. т. — в табли-
цах 5 и 6.

Амиды, приготовленные из этих эфиров при помощи натрия в
жидком аммиаке, имели т. пл. 124,5 и 185,5°, соответствующие лите-
ратурным данным для амидов 1-метилциклопентанкарбоновой и
циклогексанкарбоновой кислот. Пропиловые, изопропиловые, втор.-бу-
тиловые и амиловые эфиры этих кислот и бутиловый эфир 1-метил-
циклопентанкарбоновой кислоты в литературе не описаны.

Карбалкоксилирование метилциклогексана проводилось с 1 мо-
лем циклопарафина (т. кип. 100,5—100,8°, d_4^{20} 0,7701, n_D^{20} 1,4240; по-
лучен гидрированием толуола на скелетном никеле при 180° и
200 атм) в присутствии 2-метилпропанола-2 в качестве акцептора

Таблица 4

Гидрокарбалкоксилирование циклогексена

Исходный спирт	Выход в %, считая на циклогексен		Содержание в смеси эфиров в вес. %		
	сложных эфиров	карбоновых кислот	эфира 1-метилциклопентанкарбоновой кислоты	эфира циклогексанкарбоновой кислоты	эфиров высших кислот
метанол	74,0	11,3	44	40	16
этанол	64,1	21,3	45	39	16
пропанол-1	68,2	15,2	42	43	15
пропанол-2	28,5	53,7	32	54	14
бутанол-1	54,1	28,7	33	54	13
бутанол-2	24,4	57,6	29	57	14
пентанол-1	43,9	37,4	28	55	17

Таблица 5

Константы синтезированных эфиров 1-метилциклопентанкарбоновой кислоты

Э ф и р	Т. кип. в °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D	
				найдено	вычислено
метилвый	162,7—163,2	0,9654	1,4364	38,73	38,59
этиловый	176,6—177,2	0,9393	1,4327	43,23	43,21
пропиловый	67—67,5/8	0,9297	1,4355	47,29	47,83
изопропиловый	60—60,5/8	0,9145	1,4282	47,61	47,83
бутиловый	87—88/8	0,9223	1,4382	52,35	52,45
втор.-бутиловый	71—72/8	0,9129	1,4331	52,29	52,45
амиловый	93—94/6	0,9171	1,4403	56,62	57,07

Таблица 6

Константы синтезированных эфиров циклогексанкарбоновой кислоты

Э ф и р	Т. кип. в °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D	
				найдено	вычислено
метилвый	181,1—181,3	0,9785	1,4438	38,40	38,59
этиловый	196,0—196,2	0,9549	1,4413	43,19	43,21
пропиловый	94—94,5/17	0,9443	1,4434	47,92	47,83
изопропиловый	72—73/8	0,9348	1,4373	47,85	47,83
бутиловый	99,5—100,5/8	0,9353	1,4454	52,41	52,45
втор.-бутиловый	84,5—85,5/8	0,9286	1,4422	52,58	52,45
амиловый	94—95/3	0,9280	1,4472	56,84	57,07

гидрид-ионов [2] при молярном соотношении $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCOOH} : \text{метилциклогексан} : 2\text{-метилпропанол-2} : \text{спирт} = 10 : 2 : 2 : 1 : 7,5$. Температура реакции в первой стадии 15° , скорость прибавления 2-метилпропанола-2 в первой стадии 0,25 моль/час. Смеси эфиров, получавшиеся из метилциклогексана, содержали 83—88% соответствующих эфиров 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты и 12—17% высших кислот. Таким образом, реакция протекала избирательно. С повышением молекулярного веса спирта, добавляемого во второй стадии, соотношение $\text{B}_1 : \text{B}_2$ резко уменьшалось с 2,7 в опыте с метанолом до 0,7 в опыте с пентанолом-1. Это соотношение несколько снижалось при переходе от первичного к изомерному вторичному спирту. В таблице 7 приведены полученные экспериментальные данные, а в таблице 8 — константы выделенных фракционированием на упомянутой колонке в.

Таблица 7

Карбакокислирование метилциклогексана

Исходный спирт	Выход в %, считая на 2-метилпропанол-2		Содержание в смеси эфиров в вес. %	
	сложных эфиров	карбоновых кислот	эфира 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты	эфиров высших кислот
метанол	58,9	22,1	88	12
этанол	51,6	28,8	85	15
пропанол-1	51,8	28,9	83	17
пропанол-2	43,6	39,1	85	15
бутанол-1	40,1	40,0	86	14
бутанол-2	38,2	43,5	86	14
пентанол-1	34,0	47,5	86	14

Таблица 8

Константы синтезированных эфиров 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты

Э ф и р	Т. кип, в $^\circ\text{C}/\text{мм}$	d_4^{20}	n_D^{20}	M_{RD}	
				найденно	вычислено
метилловый	183,0—183,7	0,9631	1,4444	43,09	43,21
этиловый	67—67,5/9	0,9420	1,4409	47,72	47,83
пропиловый	81—81,5/8	0,9326	1,4428	52,38	52,45
изопропиловый	72—73/8	0,9220	1,4351	52,17	52,45
бутиловый	100—101/9	0,9251	1,4445	56,97	57,09
втор.-бутиловый	88—89/8	0,9175	1,4405	56,83	57,09
амиловый	111—112/9	0,9194	1,4458	61,50	61,69

вакууме индивидуальных эфиров 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты. Полученный из этих эфиров амид имел т. пл. $66,5^\circ$, что согла-

суется с литературными данными для амида этой кислоты. Эти эфиры, за исключением метилового и этилового, в литературе не описаны.

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

Поступило 24. I. 1965

ՎԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

IV. Պենտեն-1-ից, ցիկլոհեքսենից և մերիցիկլոհեքսանից մրջնաթթվի և C_1-C_5 հազեցած ալկանոլների օգնությամբ էսթերների ստացումը

Մ. Բ. Օրդյան, Յա. Յ. Էյդուս, Մ. Ա. Կամեսկայա և Լ. Ի. Շոկիմա

Ա մ փ ո փ ու մ

Իրականացված են պենտեն-1-ի, ցիկլոհեքսենի հիդրոկարբոմեթօքսիլման և մեթիլցիկլոհեքսանի կարբոմեթօքսիլման ռեակցիաները մրջնաթթվի և C_1-C_5 հազեցած ալկանոլների օգնությամբ մթնոլորտային ճնշման տակ: Ցույց է տրված, որ էսթերները ալկանոլների մոլեկուլային կշռի նվազման հետ մեկտեղ աճում են էսթերների ելքերը:

Նոր եղանակով սինթեզված են α,α -դիմեթիլ- և α -էթիլկարագաթթուների, ցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի, 1-մեթիլցիկլոպենտան- և 1-մեթիլցիկլոհեքսանկարբոնաթթուների համապատասխան էսթերները:

Առաջին անգամ սինթեզված են 1-մեթիլցիկլոպենտան-, 1-մեթիլցիկլոհեքսան-կարբոնաթթուների և ցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի պրոպիլային, իզոպրոպիլային, երկրորդային բուտիլային և ամիլային, ինչպես նաև 1-մեթիլցիկլոպենտան- և 1-մեթիլցիկլոհեքսան-կարբոնաթթուների բուտիլային էսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, Т. А. Каал, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 487 (1965).
2. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, Т. А. Каал, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 578, 585 (1965).