

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.29+547.31

РЕАКЦИИ КАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ

VI. О ВЛИЯНИИ НЕКОТОРЫХ УСЛОВИЙ ВТОРОЙ СТАДИИ НА
 ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ
 МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ

М. Б. ОРДЯН и Я. Т. ЭЙДУС

При исследовании влияния условий второй стадии на гидрокарбметоксилирование пентена-1 и отчасти циклогексена муравьиной кислотой в условиях сернокислотного катализа найдено, что повышение температуры реакции во второй стадии и относительного количества метанола способствует повышению выхода сложных эфиров за счет карбоновых кислот.

Сложные эфиры образуются как из ацилий-ионов и спирта, так и этерификацией свободных карбоновых кислот, которые в основном образуются в первой стадии из ацилий-ионов и воды, содержащейся в серной и муравьиной кислотах.

Ранее, при исследовании реакций гидрокарбалкоксилирования олефинов муравьиной кислотой в условиях сернокислотного катализа, изучалось влияние на процесс преимущественно условий проведения первой стадии, в которой из олефина, муравьиной и серной кислот образуются ацилий-ионы [1—3].

В настоящей работе ставилось целью исследование зависимости процесса от условий второй стадии, т. е. взаимодействия реакционной массы, полученной в первой стадии, с метанолом и далее с водой: от температуры, при которой добавляют метанол, от относительных количеств метанола и воды, от длительности выдержки реакционной массы перед добавлением метанола. Эти закономерности исследованы на примере реакций пентена-1 и отчасти циклогексена [1, 2].

Найдено, что повышение температуры реакции во второй стадии при добавлении метанола в интервале 40—70° способствует значительному повышению выхода сложных эфиров (B_3) и понижению выхода свободных карбоновых кислот (B_1) без существенного изменения суммарного выхода эфиров и кислот (B_2) и состава продуктов реакции. Это дает основание для предположения, что во второй стадии процесса наряду с образованием сложных эфиров из ацилий-ионов и метанола происходит также этерификация свободных карбоновых кислот в метиловые эфиры, которой способствует, по-видимому, повышение температуры реакции во второй стадии.

Увеличение относительного количества прибавляемого метанола также приводит к повышению V_2 и соответствующему уменьшению V_k , что также обусловлено образованием сложных эфиров из карбоновых кислот и метанола во второй стадии. Обратная реакция — гидролиз метиловых эфиров — не наблюдалась при разбавлении реакционной смеси второй стадии большим избытком воды. С возрастанием длительности выдержки реакционной массы перед второй стадией V_k не меняется. При этом, однако, растет V_2 , что указывает на то, что образование ацилий-ионов происходит не мгновенно и требует определенного времени.

Экспериментальная часть

Методики получения исходных пентена-1 и циклогексена и проведения реакций их гидрокарбметоксилирования муравьиной кислотой и метанолом в условиях сернокислотного катализа описаны ранее [1—3].

Полученные смеси метиловых эфиров карбоновых кислот анализированы при помощи газожидкостной хроматографии [4].

В работе в качестве стандартных приняты следующие условия: для первой стадии — серная кислота 98,7%, муравьиная кислота 98%, температура реакции 3°, объемная скорость добавления олефина 0,5 моля/час, молярное отношение $H_2SO_4 : HCOOH : \text{олефин} = 8 : 2 : 1$, для второй стадии — безводный метанол добавляли на следующий день (после проведения первой стадии) при 70°, после остывания смеси прибавляли лед и воду. Молярные отношения метанол : лед : вода : олефин = 7,5 : 17 : 67 : 1. Обычно реакционную смесь от первой стадии делили на несколько равных частей (результат превращения 0,5 моля олефина в каждой части), с которыми далее варьировали одно из условий во второй стадии, причем остальные условия оставались стандартными.

Полученные результаты приведены в таблицах 1—4. Опыты с общей первой стадией обозначены одной цифрой, но разными буквенными индексами.

Влияние температуры реакции во второй стадии при добавлении метанола к реакционной смеси, полученной в первой стадии, исследовано в интервале 40—70° реакции с пентанолом-1 и 40—60° — с циклогексеном (табл. 1). Повышение температуры приводило к возрастанию V_2 в 1,2—1,7 и понижению V_k в 1,7—2,4 раза. Значение V_2 не менялось и составляло 86—89% от исходного олефина. Для определения состава смесей карбоновых кислот в некоторых опытах их переводили в метиловые эфиры кипячением с десятикратным избытком метанола в присутствии *m*-толуолсульфокислоты и далее анализировали при помощи газожидкостной хроматографии как обычно. Состав смесей кислот соответствовал в основном составу смесей метиловых эфиров, полученных непосредственно гидрокарбметоксилиро-

Таблица 1

Влияние температуры во второй стадии (при добавлении метанола)
на реакцию гидрокарбметоксилирования

№№ опыта	Исходный олефин	Температура реакции во 2-ой стадии, °С	Выход, % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты		
			сложных эфиров	карбонových кислот	суммарный	с атомом углерода		высших кислот
						четвертичным	третичным	
1а	пентен-1	40	41,0	47,0	88,0	45 ¹	31 ²	24
1б	то же	70	70,4	19,4	89,8	44 ¹	31 ²	25
2а	циклогексен ³	40	61,7	24,4	86,1	32 ³	50 ⁴	18
2б	то же ⁵	60	72,2	14,6	86,8	34 ³	52 ⁴	16

¹ α,α-диметилмасляной.

² α-этилмасляной.

³ 1-метилциклопентанкарбоновой.

⁴ циклогексанкарбоновой.

⁵ В первой стадии применена 97,5% серная кислота.

Таблица 2

Влияние относительного количества метанола на реакцию гидрокарбметоксилирования пентена-1

№№ опыта	Молярное отношение олефин : метанол	Выход, % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, %		
		сложных эфиров	карбонových кислот	суммарный	α,α-диметилмасляной	α-этилмасляной	высших кислот
3а	1:7,5	70,4	20,1	90,5	63	24	13
3б	1:15	84,6	6,8	91,4	61	24	15
4а ¹	1:7,5	68,1	21,5	89,6	74	7	19
4б ¹	1:15	75,3	12,9	88,2	71	8	21

¹ Температура реакции в первой стадии 15°.

Таблица 3

Влияние относительного количества воды и льда, добавляемых к реакционной смеси второй стадии после образования сложных эфиров из пентена-1

№№ опыта	Добавлено кг/моль пентена-1		Выход, % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, %		
	льда	воды	сложных эфиров	карбонových кислот	суммарный	α,α-диметилмасляной	α-этилмасляной	высших кислот
5а	0,3	1,2	70,6	19,8	90,4	48	26	26
5б	0,2	0,8	70,7	19,4	90,1	51	26	23
5в	0,1	0,4	67,2	18,9	86,1	54	24	22

Таблица 4

Влияние выдержки реакционной смеси перед второй стадией
на гидрокарбметоксилирование пентена-1

№ опыта	Выдержка, часы	Выход, % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, %		
		сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α,α -диметил-масляной	α -этил-масляной	высших кислот
6а	0	40,1	15,5	56,6	34	29	37
6б	2 ¹	45,9	15,8	61,7	35	31	34
7а	0	38,1	15,3	53,4	41	23	36
7б	15 ²	68,9	15,6	84,5	45	20	35

¹ С перемешиванием.

² Из них 3 часа с перемешиванием.

ванием. Так например, карбоновые кислоты, полученные в опыте 1а, состояли на 43% из α,α -диметилмасляной, 30% α -этилмасляной и 27% высших кислот.

Влияние относительных количеств метанола путем удвоения его исследовано в опытах 3 и 4, отличавшихся температурой реакции в первой стадии (табл. 2). При повышении молярного отношения метанол : пентен-1 от 7,5 до 15 В, возрос на 14,2%, а В_к уменьшился на 13,3% в опыте 3 и соответственно на 7,2 и 8,6% в опыте 4. Значение В_с практически оставалось неизменным. В этих опытах, в которых применялась 98,5% серная кислота, не наблюдалось уменьшения содержания высших кислот и их эфиров в продуктах реакции в отличие от ранее проведенных опытов, в которых серная кислота была 91,5% [2].

Влияние относительного количества льда и воды, добавляемых к реакционной смеси после образования сложных эфиров, исследовано в опыте 5, в котором взято 1,5 моля исходного пентена-1 (табл. 3). Количество льда и воды варьировали в интервале 0,1—0,3 и соответственно 0,4—1,2 кг на моль пентена-1. В основном результаты реакции не зависели от этого количества, однако из данных опыта 5в видно, что при добавлении меньших количеств воды полное выделение сложных эфиров не может быть достигнуто.

Влияние выдержки реакционной смеси, полученной в первой стадии, исследовано в опытах 6 и 7 с пентеном-1 (табл. 4). Выдержка в 2 и 15 часов привела к увеличению В, на 5,8 и 30,8% от исходного олефина; при этом В_к оставался постоянным.

