

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.951.3

РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ

VII*. СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ИЗ ГЕКСЕНА-1 ПРИ ПОМОЩИ
 МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И МЕТАНОЛА В УСЛОВИЯХ
 ФОСФОРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

М. Б. ОРДЯН, Р. В. АВETИСЯН, В. С. ГРИГОРЯН и Я. Т. ЭИДУС

Ереванский медицинский институт

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР (Москва)

Поступило 21 VI 1972

Осуществлена реакция гидрокарбметоксилирования гексена-1 при помощи муравьиной кислоты при атмосферном давлении в условиях фосфорнокислотного катализа с последующим добавлением метанола. Показано, что повышение концентрации и количества ортофосфорной и муравьиной кислот и увеличение температуры первой стадии в исследованном интервале приводят к усилению избирательности протекания реакции в сторону образования сложных эфиров. Из гексена-1 получают смеси метиловых эфиров с содержанием до 94% эфиров α, α -диметилвалериановой, α -этилвалериановой и α -метил- α -этилмасляной кислот.

Табл. 5, библиограф. ссылок 7.

Ранее исследовались реакции гидрокарбметоксилирования олефинов муравьиной кислотой при атмосферном давлении в присутствии конц. H_2SO_4 с последующим добавлением предельных спиртов [1—3]. На примере гексена-1 [4] и циклогексена [5] была показана возможность гидрокарбметоксилирования олефинов муравьиной кислотой в условиях фосфорнокислотного катализа.

В настоящей работе приведены результаты исследования зависимости протекания реакции гидрокарбметоксилирования гексена-1 при помощи муравьиной кислоты и метанола в присутствии H_3PO_4 от условий процесса. Было изучено влияние ряда факторов: концентрации и соотношения реагентов, температуры реакции, скорости подачи гексена-1.

Мы получили смеси карбоновых кислот и их метиловых эфиров, последние анализировали методом газожидкостной хроматографии [6]. Смеси сложных эфиров в основном состояли из метиловых эфиров α, α -диметилвалериановой, α -этилвалериановой и α -метил- α -этилмасляной кислот с преобладанием форм с четвертичным C-атомом; метиловые эфи-

* Сообщение VI см. [1].

ратура реакции в первой стадии 30° , скорость прибавления гексена-1 $0,5$ г-моль/час.

Влияние мольного отношения $H_3PO_4 : C_6H_{12}$. При увеличении этого отношения с 4 до 10 выход сложных эфиров возрос в 8,2, карбоновых кислот—в 5, а суммарный—в 7,4 раза (табл. 1). При этом в смесях эфиров содержание метиловых эфиров α, α -диметилвалериановой, α -метил- α -этилмасляной и α -этилвалериановой кислот оставалось почти неизменным, а метиловых эфиров высших кислот уменьшалось вдвое вследствие ослабления процессов полимеризации. Таким образом, увеличение мольного отношения ортофосфорной кислоты к гексену-1 в основном подавляло процесс полимеризации и, следовательно, образование метиловых эфиров высших карбоновых кислот.

Таблица 1

Влияние мольного отношения $H_3PO_4 : C_6H_{12}$ на реакцию гидрокарбметоксилирования гексена-1

Мольное отношение $H_3PO_4 : C_6H_{12}$	Выход, % от исходного C_6H_{12}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, вес. %			
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметилвалериановой	α -метил- α -этилмасляной	α -этилвалериановой	высших
4	6,0	2,0	8,0	42	20	20	18
6	18,6	5,7	24,3	48	17	24	11
8	49,0	10,3	59,3	41	25	25	9
10	49,5	10,0	59,5	37	27	27	9

Влияние концентрации ортофосфорной кислоты. При увеличении концентрации ортофосфорной кислоты с 85 до 98% выход сложных эфиров повышался в 4,8, карбоновых кислот—в 2,6, а суммарный—в 4,2 раза (табл. 2). В смеси эфиров содержание метиловых эфиров α, α -диметилвалериановой кислоты и высших кислот уменьшалось в 1,2 и 1,8 раза, а α -этилвалериановой и α -метил- α -этилмасляной кислот увеличивалось в 1,6 и 1,4 раза соответственно.

При использовании 85%-ной ортофосфорной кислоты в смесях эфиров содержание метилового эфира α, α -диметилвалериановой кислоты было в 1,5 раза больше, чем суммарное содержание метиловых эфиров α -метил- α -этилмасляной и α -этилвалериановой кислот. Таким образом, повышение концентрации ортофосфорной кислоты способствовало повышению выходов эфиров и торможению процессов полимеризации и изомеризации.

Влияние мольного отношения $HCOOH : C_6H_{12}$. Увеличение этого отношения с 2 до 5 приводило к увеличению выхода сложных эфиров в 1,2 и уменьшению карбоновых кислот в 1,3 раза (табл. 3). При дальнейшем увеличении этого отношения до 6 выход сложных эфиров снижался с 49 до 46,5%, а карбоновых кислот оставался неизменным. При использовании же 85%-ной муравьиной кислоты вместо 98%-ной выходы сложных

эфиров и карбоновых кислот несколько уменьшались. При увеличении мольного отношения муравьиной кислоты с 2 до 6 содержание в смеси эфиров метилового эфира α, α -диметилвалериановой кислоты увеличилось в 2,3 раза, а метиловых эфиров α -метил- α -этилмасляной и α -этилвалериановой кислот уменьшалось, примерно, в 1,3 раза, т. е. усиливались процессы изомеризации. Состав смесей эфиров, полученных при использовании 85 и 98%-ной муравьиной кислот, почти одинаков.

Таблица 2

Влияние концентрации ортофосфорной кислоты на реакцию гидрокарбметоксилирования гексена-1

Концентрация H_2PO_4 , %	Выход, % от исходного гексена-1			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, вес. %			
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметилвалериановой	α -метил- α -этилмасляной	α -этилвалериановой	высших
85	10,2	4,0	14,2	51	18	15	16
90	14,0	5,0	19,0	51	16	13	20
95	33,0	6,8	40,0	44	19	26	11
98	49,0	10,3	59,3	41	25	25	9

Таблица 3

Влияние мольного отношения муравьиной кислоты на реакцию гидрокарбметоксилирования гексена-1

Мольное отношение $HCOOH : C_6H_{12}$	Выход, % от исходного C_6H_{12}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, вес. %			
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметилвалериановой	α -метил- α -этилмасляной	α -этилвалериановой	высших
2	40,0	14,1	54,1	17	34	39	10
4	45,0	12,0	57,0	36	25	30	9
5	49,7	10,3	59,3	41	25	25	9
6	46,5	10,8	57,3	45	18	22	16
5*	43,0	7,0	50,0	39	27	28	6

* Использовалась 85%-ная $HCOOH$.

Влияние температуры в первой стадии исследовано в интервале 5—50° (табл. 4). При повышении температуры реакции с 5 до 40° выход эфиров увеличивался в 2,4 раза, карбоновых кислот оставался почти неизменным, а с 40 до 50° приводило к незначительному уменьшению выхода сложных эфиров и карбоновых кислот.

При повышении температуры с 5 до 50° содержание метилового эфира α -этилвалериановой кислоты в смеси эфиров увеличивалось в 1,8, метилового эфира α -метил- α -этилмасляной кислоты в 1,4, а метилового эфира α, α -диметилвалериановой кислоты уменьшалось в 1,5 раза. Таким

образом, повышение температуры реакции в первой стадии способствовало увеличению выхода эфиров и ослаблению процессов изомеризации.

Влияние скорости прибавления гексена-1. Увеличение скорости подачи гексена-1 с 0,25 до 0,5 г-моль/час (табл. 5) приводило к увеличению выхода эфиров в 1,4 раза и снижению содержания эфиров высших кислот в продуктах реакции. Дальнейшее увеличение скорости подачи олефина до 1 г-моль/час оказывало небольшое влияние на выходы и состав продуктов реакции (табл. 5).

Таблица 4

Зависимость выхода и состава продуктов гидрокарбметоксилирования гексена-1 при помощи муравьиной кислоты от температуры реакции в первой стадии

Температура реакции, °С	Выход, % от исходного C_6H_{12}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, вес. %			
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметилвалериановой	α -метил- α -этилмасляной	α -этилвалериановой	высших
5	27,0	7,8	34,8	51	18	17	14
15	31,5	7,8	39,3	45	20	23	12
20	34,3	7,7	42,0	50	21	23	6
30	49,0	10,3	59,3	41	25	25	9
40	65,7	8,0	73,7	39	21	29	11
50	62,0	6,3	68,3	34	25	31	10

Таблица 5

Зависимость выхода и состава продуктов гидрокарбметоксилирования гексена-1 при помощи муравьиной кислоты от скорости прибавления гексена-1

Скорость прибавления гексена-1, г-моль/час	Выход, % от исходного C_6H_{12}			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислот, вес. %			
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α, α -диметилвалериановой	α -метил- α -этилмасляной	α -этилвалериановой	высших
0,25	34,3	10,8	45,1	40	18	26	16
0,50	49,0	10,3	59,3	41	25	25	9
0,75	47,0	12,3	59,3	45	25	22	8
1,0	46,0	8,2	54,2	43	26	23	8

ՀԻԴՐՈԿԱՐԲԱԿՕՔՍԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

VII. ՀՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍՆԵԹԶ ՀԵՔՍԵՆ-1-ԻՑ՝ ՄՐՋՆԱԹՔԻ ԵՎ ՄԵԹԱՆՈՒՐ ՕԳՆՈՒԹՅԱՐՔ ՀՈՍՅՈՐԱԹՔՎԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Ռ. Վ. ԱՎԵՑԻՍՅԱՆ, Վ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՐՅԱՆ Լ ՅՁ. Տ. ԷՅԴՈՒՍ

Իրականացված է մթնոլորտային ճնշման տակ մրջնաթթվի օգնությամբ ֆոսֆորաթթվական կատալիզի պայմաններում հեքսեն-1-ի հիդրոկարբմեթ-օքսիլման ռեակցիան:

Ցույց է տրված, որ *ոն* ապակցիաներում օգտագործվող օրթոֆոսֆորական թթվի և մրջնաթթվի խտությունների, ինչպես նաև նրանց քանակների մեծացման, ապակցիայի առաջին փուլում ջերմաստիճանի բարձրացման հետևանքով մեծանում է էսթերների գոյացման ապակցիայի ընտրողականությունը:

Հեքսեն-1-ից մինչև 94% ելքով ստացվում է α , α -դիմեթիլվալերիանաթթվի, α -էթիլվալերիանաթթվի և α -մեթիլ- α -էթիլկարագաթթվի մեթիլէսթերների խառնուրդ:

CARBALKOXYLATION REACTIONS

VII. SYNTHESIS OF ESTERS FROM HEXENE-1, FORMIC ACID AND METHANOL IN THE CONDITIONS OF PHOSPHORIC ACID CATALYSIS

M. B. ORDIAN, R. V. AVETISSIAN, V. S. GRIGORIAN and Ya. T. EIDUS

The influence of reaction conditions upon the two stages of hydrocarbalkoxylation at atmospheric pressure in the presence of phosphoric acid with addition of methanol was studied. The selected standard molar ratios of reaction components were: $C_6H_{12} : H_3PO_4 : HCOOH : CH_3OH = 1 : 8 : 5 : 8$; H_3PO_4 and $HCOOH$ concentrations—98 and 98%.

The rate hexene-1 addition 0,5 g/mol·h.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Арм. хим. ж., 20, 34 (1967).
2. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 487, 578 (1965).
3. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Арм. хим. ж., 19, 765 (1965).
4. Я. Т. Эйдус, М. Б. Ордян, В. С. Григорян, Р. В. Аветисян, Изв. АН СССР, ХН, 1971, 1116.
5. М. Б. Ордян, В. С. Григорян, Р. В. Аветисян, Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ХН, 1972, 555.
6. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).
7. Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, Синтезы органических соединений, Сб. 1 ИОХ АН СССР, Л.—М., 1950, стр. 37; 60, 55 (1941).