КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.097

ГИДРОКАРБМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ
 МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ И МЕТАНОЛОМ В УСЛОВИЯХ
 ФОСФОРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

М. Б. ОРДЯН, В. С. ГРИГОРЯН, Р. В. АВЕТИСЯН и Я. Т. ЭЙДУС

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР,
 Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 19 II 1974

Ранее были описаны реакции гидрокарбметоксилирования циклоолефинов муравьиной кислотой [1—3].

В настоящей работе приведены результаты гидрокарбметоксилирования некоторых циклогексеновых и циклопентеновых углеводородов муравьиной кислотой в условиях фосфорнокислотного катализа при атмосферном давлении с последующим добавлением метанола.

1-Метил-, 1-этил- и 1-пропилциклогексены превращены в смеси сложных метиловых эфиров карбоновых кислот и самих карбоновых кислот со значительным преобладанием эфиров, состоящих на 25—43% из производных соответствующих 1-алкилциклогексанкарбоновых кислот, содержащих на один атом углерода больше, чем в исходном циклоолефине. Выделены также эфиры высших кислот. Содержание последних в смесях увеличивается удлинением алкильного радикала в боковой цепи.

Из циклопентена получена смесь метиловых эфиров и карбоновых кислот в отношении 5:3:1. Эфиры состояли из 81% производных циклопентанкарбоновой кислоты и содержали небольшую примесь эфира *цис*-декалинкарбоновой-9 кислоты—продукта гидрокарбметоксилирования димерной формы циклопентена.

Продукты гидрокарбметоксилирования 1-метил-, 1-этил- и 1-пропилциклопентенов представляют собой в основном производные полимерных форм, мономеры составляют в смесях эфиров лишь 6—8%. Последние образуются в результате расширения пятичленного цикла в шестичленный и являются метиловыми эфирами 1-алкилциклогексанкарбоновых кислот, содержащими одним атомом углерода больше, чем в исходном циклоолефине. Большой выход эфиров высших кислот обусловлен, по-видимому, тем, что промежуточно образующиеся карбониевые ионы с пятичленным циклом в условиях реакции склонны к олигомеризации и

полимеризации. Состав смесей кислот, полученных из всех циклоолефинов, соответствовал составу смесей их эфиров.

Экспериментальная часть

Реакцию проводили в две стадии. В первой к 98% H_3PO_4 при сильном перемешивании добавляли 0,5 моля циклоолефина и 98% муравьиную кислоту, затем продолжали перемешивание 4 часа. Во второй стадии к реакционной смеси добавляли 8 молей б/в метанола. При этом температура смеси повышалась до 60°. После остывания до 20° в смесь добавляли 0,5 кг льда и 500 мл воды. Выделение образовавшихся метиловых эфиров и карбоновых кислот и определение состава смесей эфиров методами ректификации и ГЖХ проводили по методикам [1, 4].

Мольное отношение компонентов—циклоолефин : H_3PO_4 : $HCOOH$: $CH_3OH = 1 : 8 : 5 : 8$. Скорость подачи циклоолефина 0,25 м/час. Реакцию проводили при 30°. Свободные карбоновые кислоты анализировали в виде их метиловых эфиров, в которые их переводили методом [2].

Результаты приведены в таблице.

Таблица

Гидрокарбметоксилирование циклоолефинов

Циклоолефины	Выход, %		Метиловые эфиры кислот	Содержание в полученных смесях эфиров, вес. %
	метиловые эфиры	карбоновые кислоты		
1-Метилциклогексен-1	40,0	10,4	1-Метилциклогексанкарбоновой-1	43,5
1-Этилциклогексен-1	41,5	4,9	1-Этилциклогексанкарбоновой-1	36,6
1-Пропилциклогексен-1	38,5	3,5	1-Пропилциклогексанкарбоновой-1	24,7
Циклопентен	48,0	9,0	Циклопентанкарбоновой	81,0
1-Метилциклопентен-1	28,6	5,0	цис-Декалинкарбоновой-9	3,0
1-Этилциклопентен-1	38,6	3,1	Циклогексанкарбоновой	7,5
1-Пропилциклопентен-1	32,0	7,2	1-Метилциклогексанкарбоновой-1	6,5
			1-Этилциклогексанкарбоновой-1	7,7

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, М. Б. Ордян, Б. К. Нефедов, Сб. Проблемы органического синтеза, Изд. «Наука», М.—Л., 1965, стр. 14. М. Б. Ордян, Т. А. Каал, Я. Т. Эйдус, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 578 (1965).
2. М. Б. Ордян, В. С. Григорян, Р. В. Аветисян, Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1116.
3. М. Б. Ордян, В. С. Григорян, Р. В. Аветисян, Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 555.
4. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).