

РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ

ГИДРОКАРБЭТОКСИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ ПРИ ПОМОЩИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ СЕРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

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

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

Поступило 21 V 1976

Осуществлено гидрокарбэтоксילирование олефинов при помощи этилового эфира муравьиной кислоты при атмосферном давлении в условиях сернокислотного катализа.

Показано, что повышение концентрации и количества серной кислоты, количества этилового эфира муравьиной кислоты и повышение температуры в исследованном интервале приводят к усилению избирательности протекания реакции в сторону образования сложных эфиров.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Ранее исследовалось гидрокарбалкоксилирование олефинов муравьиной кислотой при атмосферном давлении в присутствии концентрированной H_2SO_4 с последующим добавлением предельных спиртов [1—3].

В настоящей работе приведены результаты исследований по осуществлению одностадийного способа гидрокарбэтоксילирования олефинов (пентена-1, гексена-1, гептена-1, октена-1) при помощи этилового эфира муравьиной кислоты в условиях сернокислотного катализа.

В результате реакции получают разветвленные сложные эфиры, содержащие третичный или четвертичный атом углерода в α -положении к карбэтоксильной группе, и соответствующие кислоты. На примере гексена-1 изучено влияние ряда факторов на протекание реакции: концентрации, соотношения реагентов, скорости подачи олефина и температуры. В качестве стандартных были приняты мольное отношение $H_2SO_4:C_6H_{12}:HCOOC_2H_5=8:1:3$, температура реакции 30° , скорость подачи гексена-1 $0,25 \text{ г-м/час}$. Применялась 96% серная кислота.

Как видно из табл. 1, увеличение мольного отношения серной кислоты или этилового эфира муравьиной кислоты к олефину приводит к увеличению выходов сложных эфиров, уменьшению выходов карбоновых кислот и увеличению суммарных выходов.

При повышении температуры от 20 до 30° выход эфиров и кислот увеличивается. Дальнейшее повышение температуры не оказывает никакого действия.

Таблица 1

Гидрокарбалкоксилирование гексена-1

Условия реакции	Выход, %		Содержание в смеси кислот, %			
	сложные эфиры	карбоновые кислоты	α -метил- α -этил-масляной	α,α -диметил-валериановой	α -этил-валериановой	высших
$\text{HCOOH}, \text{H}_2, \text{C}_6\text{H}_{12}$						
2	26,6	30,0	4	32	52	12
3	63,3	10,4	6	38	45	11
4	61,8	10,1	8	36	42	14
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{C}_6\text{H}_{12}$						
4	44,8	19,4	17	30	37	16
6	58,2	14,0	10	35	42	13
8	63,3	10,4	6	38	45	11
Температура реакции, °C						
20	44,0	20,9	7	40	39	14
30	63,3	10,4	6	38	45	11
40	60,1	14,1	8	43	37	12
50	57,9	12,5	10	42	38	10
Скорость прибавления C_6H_{12} , г-м/час						
0,5	43,5	30,1	9	41	43	7
0,25	63,3	10,4	6	38	45	11

Увеличение скорости прибавления гексена приводит к снижению выходов эфиров (табл. 1).

Таблица 2

Гидрокарбалкоксилирование олефинов C_6-C_9

Олефин	Выход, %		Содержание в смеси кислот, %		
	сложные эфиры	карбоновые кислоты	α,α -диметилалкановых	α -этилалкановых	высших
Гексен-1	63,3	10,4	α,α -диметилвалериановой 38 + 6*	α -этилвалериановой 45	11
Гептан-1	60,5	16,7	α,α -диметилкапроновой 72	α -этилкапроновой 20	8
Октен-1	60,0	18,8	α,α -диметилэнантовой 70	α -этилэнантовой 21	9
Нонен-1	59,5	18,3	α,α -диметилкаприловой 65	α -этилкаприловой 25	10

* Содержание этилового эфира α -метил- α -этилмасляной кислоты.

Экспериментальная часть

К 96% H_2SO_4 при интенсивном перемешивании с постоянной скоростью 0,25 г-м/час добавлены одновременно oleфин и этилформиат.

После 3-часового перемешивания при той же температуре (30°) реакционная смесь оставлена на ночь, а затем разбавлена ледяной водой. Соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCOOC}_2\text{H}_5:\text{олефин}=8:4:1$. Выделение образовавшихся этиловых эфиров и карбоновых кислот, определение состава смесей эфиров методом ГЖХ проводились по [4,5].

**ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԿԱՐԲԵԹՓՈՒԼԱՑՈՒՄԸ ՄՐՋՆԱԹՔՎԻ
ԷԹԻԼԷՍԹԵՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ ՄԾՄԲԱԹՔՎԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Վ. Ս. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Բ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Յա. Տ. ԷՅԴՈՒՍ

Ուսումնասիրված է C_6-C_9 ալիֆատիկ շարքի օլեֆինների հիդրոկարբեթօքսիլացումը մեկ ստադիայով մրջնաթթվի էթիլէսթերի օգնությամբ ծծմբաթթվական կատալիզի պայմաններում:

Ռեակցիայի արդյունքում ստացվել են ճյուղավորված էսթերներ, որոնք կարբեթօքսիլ խմբի նկատմամբ α-դիրքում պարունակում են հրորդային կամ շորորդային ածխածնի ատոմ:

Որպես ստանդարտ ընդունված են եղել ռեակցիայի հետևյալ պայմանները՝ մոլային հարաբերությունը $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCOOC}_2\text{H}_5:\text{օլեֆին}=8:3:1$, օլեֆինի ավելացման արագությունը 0,25 գ-մոլ/ժամ, ռեակցիայի շերմաստիճանը 30°:

HYDROCARBALKOXYLATION REACTIONS

HYDROCARBETOXYLATION OF OLEFINS BY ETHYL FORMATE USING SULFURIC ACID AS A CATALYST

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

Using sulfuric acid as a catalyst the hydrocarbethoxilation on olefins has been carried out by means of ethyl formate and selectivity of the reaction towards the formation of esthers studied.

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. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОрХ, 1, 880, 1177 (1965); Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 487 (1965); 16, 758 (1965); Сб. Проблемы органического синтеза, Изд. «Химия», М., 1965, 5, 10; М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, ЖОрХ, 1, 1783 (1965), Арм. хим. ж., 19, 765 (1965); 20, 34 (1967).
5. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).