

УДК 542.91+542.952.537+547.29'26

## РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ

### СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ИЗ ЦИКЛООЛЕФИНОВ ПРИ ПОМОЩИ АЛКИЛФОРМИАТОВ В УСЛОВИЯХ СЕРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

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

Ереванский медицинский институт.

Институт органической химии им. М. Д. Зелинского АН СССР, Москва.

Поступило 21 V 1975

Осуществлен одностадийный способ гидрокарбалкоксилирования циклоолефинов при помощи алкилформиатов в условиях сернокислотного катализа при атмосферном давлении. Повышение концентрации и количества серной кислоты, увеличение мольного отношения алкилформиата к циклопентану и температуры реакции приводят к усилению избирательности протекания реакции в сторону образования сложных эфиров.

Рассмотрен химизм реакций, протекающих в этом процессе. Продуктами реакции гидрокарбалкоксилирования циклогексена были в основном соответствующие эфиры 1-метилциклогексанкарбоновой и 1-метилциклопентанкарбоновой кислот и сами кислоты.

Из гомологов циклогексена и циклопентена получают соответствующие эфиры циклогексанкарбоновой кислоты.

Табл. 3, библиограф. ссылки 3.

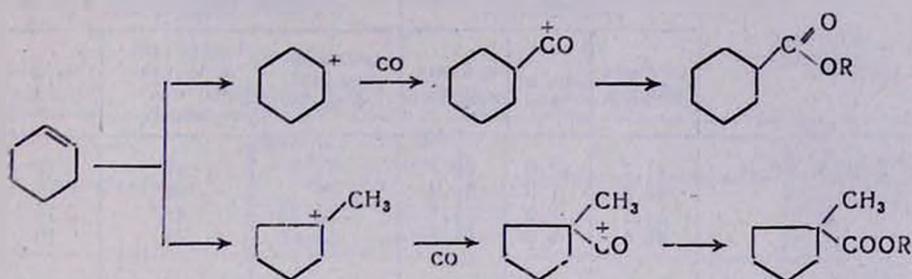
Ранее описаны реакции гидрокарбметоксилирования олефинов муравьиной кислотой при атмосферном давлении в присутствии концентрированной серной кислоты с последующим добавлением метанола [1—3].

В настоящей работе приведены результаты исследований по осуществлению одностадийного способа гидрокарбалкоксилирования циклоолефинов при помощи алкилформиатов в условиях сернокислотного катализа. В работе применяли этиловый, *n*-пропиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый, *n*-амиловый эфиры муравьиной кислоты и циклоолефины (циклогексен, 1-метил-, 1-этил-, 1-пропилциклогексены—1, 1-этил-, 1-пропилциклопентены—1).

Продуктами реакции в основном являлись эфиры 1-метилциклопентанкарбоновой и циклогексанкарбоновой кислот и сами кислоты из циклогексена и эфиры алкилциклогексанкарбоновых кислот из прочих циклоолефинов.

Таким образом, в отличие от незамещенного циклогексена его гомологи не претерпевают сужения цикла и образуют лишь продукты непосредственного гидрокарбэтоксилирования.

Механизм гидрокарбалкоксилирования циклогексена представляется схемой



На примере циклогексена и этилформиата изучено влияние концентрации, соотношения реагентов, скорости подачи циклоолефина и температуры на ход реакции.

Показано, что при увеличении мольного отношения серной кислоты к циклогексену от 4 до 8 выход сложных эфиров карбоновых кислот, а также суммарный выход эфиров и кислот увеличиваются в 1,6 раза.

Повышение мольного отношения этилового эфира муравьиной кислоты к циклогексену от 3 до 8 не влияет как на выход сложных эфиров, так и на суммарный выход. Однако содержание этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты в смеси сложных эфиров снизилось в 2,5 раза, а этилового эфира 1-метилциклопентанкарбоновой кислоты увеличилось в 1,4 раза. Это показывает, что увеличение соотношения мольного количества этилового эфира муравьиной кислоты и циклоолефина благоприятствует образованию циклогексильного карбониевого иона.

Из табл. 1 видно, что повышение температуры реакции (от 10 до 50°) и увеличение скорости подачи циклогексена не влияют на состав продуктов.

Результаты гидрокарбалкоксилирования циклогексена различными эфирами муравьиной кислоты показывают, что по мере увеличения алкильного радикала от C<sub>3</sub> до C<sub>5</sub> выход сложных эфиров и суммарный выход уменьшаются в 5,2 и 2,5 раза, соответственно (табл. 2).

Полученные данные объясняются уменьшением скорости гидролиза в том же ряду.

С ростом бокового алкильного радикала в исходном циклоолефине содержание этиловых эфиров 1-алкилциклогексанкарбоновых кислот уменьшается вдвое, а содержание этиловых эфиров высших кислот возрастает в 1,4 раза. При гидрокарбалкоксилировании 1-этилциклопентена-1 и 1-пропилциклопентена-1 получают почти целиком высокомолекулярные соединения (табл. 3).

### Экспериментальная часть

В пятигорлую круглодонную колбу емкостью 3 л, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и двумя ка-

Таблица 1

Влияние условий на протекание реакции гидрокарбонат окислорования циклогексена

Условия реакции	Выход, % от исходного циклогексена			Содержание этиловых эфиров в к-т в смесях эфиров, вес. %			
	сложных эфиров	кислот	суммарный	циклогексанкарбонной	1-метилциклопентанкарбонной-1	высших кислот	
$\text{HCOOC}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{10}$	4	47,7	12,0	59,7	35	54	11
	6	49,3	7,9	57,2	38	52	10
	8	54,1	7,0	61,1	23	62	15
	10	48,5	9,0	57,5	15	75	10
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{C}_6\text{H}_{10}$	4	33,3	4,4	37,7	33	56	11
	6	48,7	5,8	54,5	31	60	9
	8	54,1	7,0	61,1	23	62	15
	8*	34,0	2,5	36,5	36	52	12
	10	52,0	13,1	65,1	24	66	10
Т, °С	10	38,0	3,1	41,1	26	60	13
	20	42,3	4,4	46,7	26	60	14
	30	54,1	7,0	61,1	23	62	15
	40	50,5	10,0	60,5	27	60	13
	50	58,0	8,1	66,1	28	59	13
Скорость прираще- ния $\text{C}_6\text{H}_{10}$	0,25	54,1	7,0	61,1	23	62	15
	0,50	51,5	7,0	59,2	25	60	15
	0,75	52,0	12,2	64,2	28	59	13

\* Взята 85%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Таблица 2

Гидрокарбонат окислорование циклогексена в присутствии различных эфиров муравьиной кислоты в условиях сернокислотного катализа

Исходный алкилформат	Выход, % от исходного циклогексена			Содержание соответствующих эфиров в смесях эфиров, вес. %		
	сложных эфиров	кислот	суммарный	циклогексанкарбонной	1-метилциклопентанкарбонной	высших кислот
<i>n</i> - $\text{HCOOC}_3\text{H}_7$	41,0	10,1	51,1	<i>n</i> -Пропиловый 28,0	65,0	7,0
<i>изо</i> - $\text{HCOOC}_3\text{H}_7$	36,5	8,7	45,2	<i>изо</i> -Пропиловый 28,0	63,0	9,0
<i>n</i> - $\text{HCOOC}_4\text{H}_9$	31,4	12,0	43,4	<i>n</i> -Бутиловый 48,0	45,0	7,0
<i>n</i> - $\text{HCOOC}_5\text{H}_{11}$	10,4	13,5	23,9	<i>n</i> -Амилловый 62,0	34,0	4,0

пельными воронками, загружали 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Потом добавляли с постоянной скоростью 0,25 г-мол/час при интенсивном перемешивании в 30° циклогексен из одной капельной воронки и этилформат из другой,

при той же температуре продолжали перемешивание еще 3 часа, затем реакционную смесь оставляли на ночь. Далее при перемешивании добавляли лед и холодную воду.

Таблица 3

## Гидрокарба.токсирование циклоолефинов

Циклоолефин	Выход, % от исходного циклоолефина		Этиловые эфиры кислот	Содержание в полученных смесях, вес. %
	этиловых эфиров	карб. кислот		
1-Метилциклогексен-1	50,5	10,0	1-Метилциклогексанкарбонной-1	44
1-Этилциклогексен-1	49,0	8,8	1-Этилциклогексанкарбонной-1	31
1-Пропилциклогексен-1	63,4	12,2	1-Пропилциклогексанкарбонной-1	23
1-Этилциклопентен-1	40,5	11,3	1-Метилциклогексанкарбонной-1	4
1-Пропилциклопентен-1	44,9	12,2	1-Этилциклогексанкарбонной-1	5

Были приняты следующие стандартные условия:  $H_2SO_4$ :  $HCOOC_2H_5$ : циклогексен = 8 : 6 : 1.

Исходный циклогексен (т. кип. 82—83°,  $n_D^{20}$  1,4461,  $d_4^{20}$  0,8109) получен дегидратацией циклогексанола в присутствии серной кислоты.

Выделение из реакционной смеси образовавшихся этиловых эфиров и свободных карбоновых кислот и определение состава смесей эфиров методом ГЖХ проводили по методикам [2,3].

ՀԱՅԵՐԱՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՑԻԿԼՈԼԵՖԻՆՆԵՐԻՑ ԱԼԿԻԼՖՈՐՄԻԱՏՆԵՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ ԾԾՄԲԱԹԹՎԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Վ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ցա. Տ. ԷՅԴՈՒՍ

Ուսումնասիրված է ցիկլոլեֆինների հիդրոկարբալկոքսիլացումը մեկ ստադիայով ալկիլֆորմիատների օգնությամբ ծծմբաթթվական կատալիզի պայմաններում:

Ցիկլոհեքսենից որպես ռեակցիայի հիմնական պրոդուկտներ ստացվել են 1-մեթիլցիկլոպենտանկարբոնաթթվի և ցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի էսթերները, իսկ տեղակալված ցիկլոլեֆիններից՝ ալկիլցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի էսթերները: Որպես ստանդարտ ընդունված են հղել ռեակցիայի հետևյալ պայմանները:  $H_2SO_4$ :  $HCOOR$ : ցիկլոլեֆին մոլային հարաբերությունը՝ 8:6:1, ջերմաստիճանը՝ 30°:

REACTIONS OF HYDROCARBALCOXYLATION.  
SYNTHESIS OF ESTER FROM CYCLOOLEFINES BY MEANS  
OF ALKYLFORMIATES CATALYSED BY SULFURIC ACID

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

Hydrocarbalkoxylation by cycloolefines by means of alkylformiates has been performed as an one stage procen using sulfuric acid as a catalyst under atmospheric pressure. The conditions which lead to the formation of esters has been determined and the chemistry of the reaction eluciated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, В. С. Григорян, Р. В. Аветисян, Я. Т. Эйдус, Изд. АН СССР, сер. хим., 1971, 1121.
2. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 1, 880, 1177 (1965), Изв. АН Арм. ССР. ХН, 18, 487 (1965), 16, (1965), Сб. Проблемы органического синтеза, ЖОХ, 1965, стр. 5, 10; М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, ЖОХ, 1, 1783 (1965); Арм. хим. ж., 19, 765 (1965), 20, 34 (1967).
3. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).