

А. КУУСК, С. ФАЙНГОЛЬД

ЭТЕРИФИКАЦИЯ α, β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ ОКТЕНОМ-1А. KUUSK, S. FAINGOLD. KÜLLASTUMATA α, β -HAPETE ESTERDAMINE OKTEEN-1-GAА. KUUSK, S. FAINGOLD. ESTERIFICATION OF α, β -UNSATURATED ACIDS WITH OCTENE-1

Ранее сообщалось о результатах исследования закономерностей реакции этерификации акриловой кислоты октенем-1 [1] и о влиянии структуры алкена на этот процесс [2]. В настоящем сообщении изложены результаты этерификации некоторых α, β -непредельных кислот октенем-1.

Опыты проведены по описанной ранее методике [1]. Катализатором этерификации служила 95%-ная серная кислота. Непредельные кислоты и октен-1 использовались марки «хч». В качестве ингибитора полимеризации выступал гидрохинон — 4% от суммы реагентов.

Таблица 1

Условия и выходы реакции α, β -непредельных кислот с октенем-1
(температура 110°C, молярное соотношение кислота октен-1 равно 1,5 : 1)

Кислота	Количество катализатора, % от суммы реагентов	Время реакции, ч	Выход, % от теоретического
Акриловая	2,0	13,0	54
Метакриловая	2,5	9,0	44
Кроновая	2,4	5,5	41
β -Пропилакриловая	2,6	6,5	38

Сложные эфиры идентифицировали методом газовой хроматографии на хроматографе «Хром-2» с капиллярной колонкой, используя в качестве жидкой фазы полиэтиленгликоль 4000.

Продукты реакции присоединения α, β -непредельных кислот к октену-1 — смеси изомерных вторичных сложных эфиров этих кислот — выделены по описанной ранее методике [2]. Содержание 2-изомера составляет в зависимости от реакционных параметров и структуры непредельной кислоты около 70—90% от всего эфира.

Так, из соответствующих кислот получены вторичные октиловые метакрилат (т. кип. 88,5°/2 мм, d_4^{20} 0,8665, n_D^{20} 1,4332, 3-изомера 22,5 и 4-изомера 4,9%), кротонат (т. кип. 96—98°/4,5 мм, n_D^{20} 1,4403, 3-изомера 15,4 и 4-изомера 3,6%), β -пропилакрилат (т. кип. 136°/4 мм) и акрилат (т. кип. 86,6°/8 мм, d_4^{20} 0,8754, n_D^{20} 1,4311, 3-изомера 12,2 и 4-изомера 2,2%).

Таблица 2

Зависимость изомерного состава октена и акрилата от времени реакции (температура 110°, молярное соотношение акриловая кислота октен-1 равно 1:1,5 и количество 95%-ной H₂SO₄ — 3%)

Время реакции, ч	Выход эфира, % от теоретического	Изомерный состав эфиров, %			Изомерный состав непрореагировавшего октена, %		
		2-октил-акрилат	3-октил-акрилат	4-октил-акрилат	октен-1	октен-4 и октен-3	октен-2
0	—	—	—	—	98,8	—	1,2
0,5	16,4	82,0	13,5	4,5	69,5	18,2	12,3
1,0	24,5	74,0	18,8	7,2	61,2	24,5	14,3
1,5	28,6	71,0	21,0	8,0	53,8	28,0	18,2
2,0	32,1	70,5	21,2	8,3	50,6	30,6	18,8
3,0	38,0	68,0	22,9	9,1	45,0	36,1	18,9
4,0	42,6	67,5	23,0	9,5	44,8	36,3	18,9
6,0	47,4	65,5	24,5	10,0	44,6	36,4	19,0
8,0	51,0	63,8	26,0	10,2	44,1	36,8	19,1

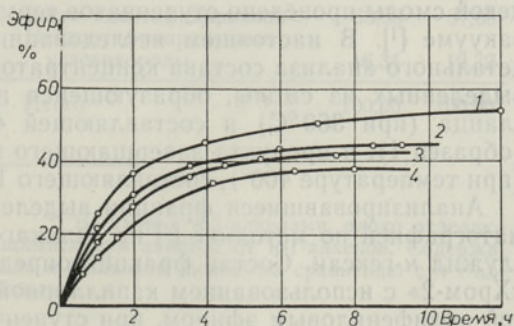
Относительное содержание изомерных эфиров в продукте показывает, что присоединение идет по правилу Марковникова. Результаты исследования изомерного состава октена и образовавшегося вторичного октилового акрилата в процессе присоединения акриловой кислоты к октену-1 приведены в табл. 2.

По данным табл. 2 видно, что в начальной стадии реакции образуются эфиры, содержащие эфирную группу главным образом у второго атома углерода углеводородной цепи. Относительное количество 2-изомера в ходе реакции увеличивается. Изменение количеств изомерных октенов коррелирует с изменением изомерного состава продукта реакции.

В целях подавления полимеризационных процессов реакцию следует проводить при наличии ингибитора полимеризации или в атмосфере инертного газа.

Данные, представленные на рисунке, показывают, что введение метильной группы в молекулу акриловой кислоты, значительно снижает выходы сложных эфиров из соответствующих кислот (кривые 2 и 3). Увеличение длины алкильной цепи в β-положении оказывает дополнительное ингибирующее влияние на присоединение (кривая 4).

Данные материальных балансов и результаты изучения степеней конверсии исходных веществ в процессе присоединения показывают, что главной побочной реакцией в изученном процессе является полимеризация α, β-непредельных кислот. Скорость полимеризации кислот и их эфиров резко увеличивается при повышении температуры реакции до 115° и выше. В изученных условиях полимеризация алкенов протекает



Изменение выхода вторичных сложных эфиров при этерификации α, β-непредельных кислот октен-1 (условия см. в табл. 1).

1 — акриловая кислота, 2 — мет-акриловая кислота, 3 — кротоновая кислота, 4 — β-пропилакриловая кислота.

в значительно меньшем количестве. Это позволяет заключить, что теломеризационные процессы, в которых телогеном является алкен, в условиях проведения реакции не обладают каким-либо существенным влиянием.

Установлено, что конверсия непредельных кислот в побочных реакциях возрастает тогда, когда реакция приближается к равновесному состоянию, составляя 4—30% кислоты в зависимости от условий проведения опыта и структуры непредельной кислоты. Конверсия октена в побочных реакциях в то же время составляет не более 1—1,5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С., Кууск А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 212 (1973).
2. Кууск А., Файнгольд С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 312 (1973).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/1 1975

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED, 26. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1977, Nr. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 26
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1977, № 2

УДК 665.452.2.002.61

Кай КУНИНГАС, К. УРОВ, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ КУКЕРСИТА

Kai KUNINGAS, K. UROV, Silvia RANG, O. EISEN. ALIFAATSETE SÜSIVESINIKE TEKKIMISE JÄRJESTUSEST KUKERSIIDI TERMILISEL LAGUNEMISEL

Kai KUNINGAS, K. UROV, Silvia RANG, O. EISEN. ON THE SEQUENCE OF FORMATION OF ALIPHATIC HYDROCARBONS DURING THE THERMAL DECOMPOSITION OF KUKERSITE-SHALE

В целях установления очередности образования компонентов сланцевой смолы проведено ступенчатое термическое разложение кукерсита в вакууме [1]. В настоящем исследовании приводятся результаты более детального анализа состава концентратов алифатических углеводородов, выделенных из смолы, образующейся на начальной стадии термоллиза сланца (при 360°C) и составляющей 43% общего потенциала смолы (образец I), и продукта завершающего этапа термических превращений (при температуре 400°), составляющего 13% смолы (образец II).

Анализирувавшиеся фракции выделены из смолы тонкослойной хроматографией по методике [2] на силикагеле L (40—100 мкм). Элюентом служил *n*-гексан. Состав фракций определен газохроматографически на «Хром-2» с использованием капиллярной колонки 45 м × 0,25 мм, покрытой полифениловым эфиром, при ступенчатом программировании темпе-