

В.Г. Штамбург, В.В. Штамбург, В.В. Воскобойников, О.Л. Скобелев, Е.А. Клоц

СИНТЕЗ ТРИАЛКИЛОРТОФОРМИАТОВ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
ООО «Днепропетровская химическая компания», г. Днепропетровск
Кировоградский педагогический университет им. В. Винниченко

Предложен удобный способ получения триалкилортоформиатов взаимодействием хлороформа с первичным спиртом и твердой щелочью, NaOH или KOH, в среде дихлорметана в присутствии высокоэффективных катализаторов фазового переноса: краун-эфиров, дибромидов 1,8-ди(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктанов, 1,8-бис(диалкиламино)-3,6-диоксаоктанов, 1,11-бис(диалкиламино)-3,6,9-триоксаоктанов, полиэтиленгликоля-9.

Получение триалкилортоформиатов (ТАОФ) взаимодействием хлороформа со спиртом и 50% раствором NaOH в гетерофазной системе в присутствии катализатора фазового переноса (КФП), предложенное Макошей [1], несомненно имеет преимущества над классическим способом синтеза триалкилортоформиатов путем взаимодействия хлороформа со спиртовым раствором алкоголята натрия [2]. Исключается стадия приготовления алкоголята натрия, обычно проводимая с использованием металлического натрия, весьма пожароопасная в производственных условиях. Более низкая стоимость NaOH, чем металлического натрия, делает производство, основанное на предложенном Макошей способе получения, более экономичным.

Однако, первоначально данным способом удалось получить только два ТАОФ с весьма умеренными выходами: триэтилортоформиат с выходом 36% и три-(2,2,2-трифторэтил)ортоформиат с выходом 33% [1]. В остальных случаях синтезировать со сколь-нибудь значительными выходами соответствующие ТАОФ из метанола, пропанола-1 и высших спиртов не удалось [1]. Во всех случаях в качестве КФП использо-

вался триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ) [1]. С другой стороны, ряд спиртов (бензиловый, 2-экзо-норборниловый, 1-адамантиловый) в аналогичных условиях превращаются в соответствующие хлориды с выходами 80–90% [3].

Полагая, что селективность превращения спиртов и хлороформа в ТАОФ в присутствии щелочей в гетерофазной системе во многом должна зависеть как от природы КФП, так и от условий проведения синтеза, мы провели ряд исследований в данном направлении [4–14]. Первоначально изучалось получение триэтилортоформиата в системе $\text{CHCl}_3/50\%-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ [4,6]. Избыточный хлороформ использовался в качестве органической фазы (пример 1). В качестве КФП использовались как коммерчески доступные реактивы: 1) тетрабутиламмонийбромид, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ (ТБАБ), 2) 15-краун-5; так и специально синтезированные для этой цели представители новой разновидности КФП, гибриды бис-четвертичных аммониевых солей и подандов (I)–(III) [4,6,15,16] и поданд, бисмочевина (IV) [17], так же солевой полимер (V) [9] (схема 1). Полученные результаты приведены в табл. 1.

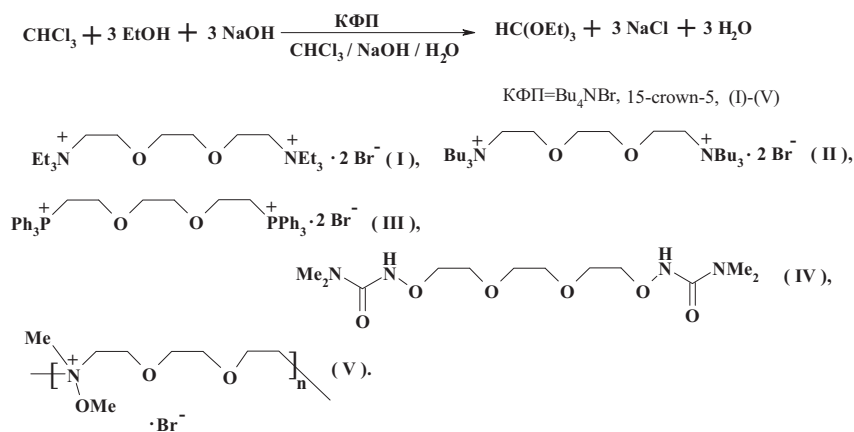


Схема 1

Зависимость выхода $\text{CH}(\text{OEt})_3$ от природы КФП и условий проведения синтеза в гетерофазной системе $\text{CHCl}_3/\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ при использовании 50-% водн. раствора NaOH

№	Мольное соотношение $\text{EtOH}:\text{CHCl}_3:\text{NaOH}$	Концентрация NaOH , в системе, $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$, мас. %	КФП		Выход $\text{CH}(\text{OEt})_3$, %
			вид КФП	мол. % от EtOH	
1	1:4,964:3,090	50	15-краун-5	0,7	44,4
2	1:4,964:3,090	50	15-краун-5	1,3	45,2*
3	1:4,964:3,090	50	$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$	1,0	62,9
4	1:4,964:3,090	50	(I)	0,5	44,3
5	1:4,964:3,090	50	(II)	0,25	64,9
6	1:4,54:3,00	60	15-краун-5	0,7	49,0
7	1:4,54:3,00	60	15-краун-5	из п. 6	46,4
8	1:4,54:3,00	60	15-краун-5	из п. 7	44,5
9	1:3,00:2,00	67	15-краун-5	1,6	50,8*
10	1:2,49:2,00	66	(III)	0,1	29,2
11	1:4,97:3,08	50	(III)	0,1	25,2
12	1:4,03:2,48	60	(IV)	0,25	41,6
13	1:4,964:3,090	50	(V)	0,88	44,0

Примечание: *) – возможна бурная экзотермическая реакция, приводящая к выбросу реакционной смеси.

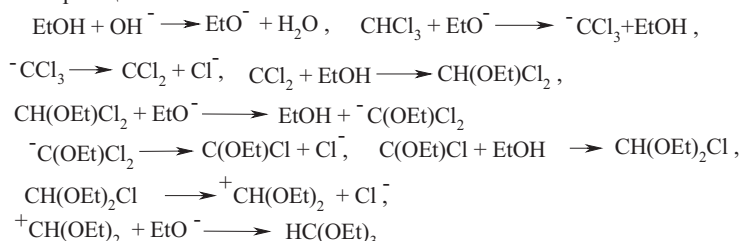
Как видно из табл. 1, и ТБАБ, и 15-краун-5 являются эффективными катализаторами образования триэтилортоформиата из хлороформа и этанола. Однако, в отличие от ТБАБ, 15-краун-5 не разрушается при выделении целевого продукта перегонкой и может быть использован многократно без особого снижения выхода триэтилортоформиата (примеры 6–8, табл. 1). Бис-четвертичные аммониевые соли-поданды (I) и (II) оказались весьма эффективными КФП, а бис-фосфониевая соль-поданд (III) – значительно менее активным КФП. Вероятно, это связано с ее частичным разрушением в условиях реакции. Эффективность солей (I) и (II) в качестве КФП, по-видимому, обусловлена их строением [18]. С одной стороны, они являются четвертичными аммониевыми солями, с другой, – подандами. Поданд (IV) и соединение (V) так же оказались достаточно эффективными КФП, не хуже 15-краун-5.

Реакция весьма чувствительна к содержанию «свободной», гидратно несвязанной воды в

реакционной смеси. Возможно применение только абсолютного этанола с содержанием воды 0,3% и менее. Иначе бурная экзотермическая реакция не приводит к образованию целевого продукта. Поэтому использование системы $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ с содержанием NaOH более 50% повышает выход триэтилортоформиата. Другим существенным недостатком данного способа получения ТАОФ является возможность протекания спонтанной, бурной экзотермической реакции вплоть до выброса реакционной смеси при использовании «больших» количеств КФП (примеры 2,9 табл. 1), а так же при недостаточно осторожном прибавлении этанола к реакционной смеси. Разогрев же реакционной смеси выше 20–22°C приводит к протеканию побочных процессов и резкому падению выхода триэтилортоформиата.

Можно предположить следующую последовательность реакций, приводящих к образованию целевого триэтилортоформиата, а так же возможных побочных продуктов [3] (схема 2).

Целевые реакции:



Побочные реакции:

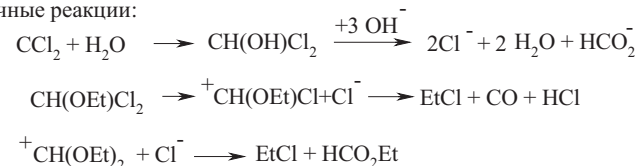


Схема 2

При наличии в органической фазе «свободной», не связанной гидратно, воды, последняя должна способствовать протеканию побочных реакций.

Во избежание данных явлений предложенную реакцию получения триэтилортоформиата и других ТАОФ лучше проводить в дихлорметане в качестве органической фазы, а щелочь брать в избытке для связывания образующейся воды и использовать не в виде 50% раствора, а в твердом виде [5,7,8,10,11]. Это снимает жесткие требования к содержанию остаточной воды в этаноле, позволяя получать триэтилортоформиат даже из обычного 96-% этанола (табл. 2). Низкая температура кипения дихлорметана исключает перегрев реакционной среды во время протекания экзотермической реакции выше 40–43°C.

Таблица 2

Синтез $\text{CH}(\text{OEt})_3$ в системе CH_2Cl_2 – $\text{NaOH}_{\text{ТВ}}$ в присутствии 15-краун-5 из 96-% EtOH

№	Мольное соотношение $\text{EtOH}:\text{CHCl}_3:\text{NaOH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$	мол.% 15-краун-5	Выход, %
1	1:0,5015:1,50:3,11	1,6	34,6
2*	1:0,5015:1,50:3,11	из п.1*	46,8
3	1:0,5015:2,500:2,49	1,5	44,2

Примечание: *) – растворитель и КФП регенерированы из п. 1

Как видно из табл. 2, увеличение количества NaOH как водопоглощающего агента приводит к росту выхода триэтилортоформиата (примеры 1 и 3). Регенерированные растворитель и КФП из предыдущего синтеза могут применяться повторно, при этом выход триэтилортоформиата возрастает (примеры 1 и 2, табл. 2).

Использование системы CH_2Cl_2 – $\text{MOH}_{\text{ТВ}}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$), позволяет достаточно эффективно превращать первичный спирт в ТАОФ при использовании в качестве КФП краун-эфиров и солей-подандов (I), (II), (VI) (схема 3, табл. 3) [4,7,8,10,12–14].

Первичные спирты достаточно селективно превращаются в соответствующие ТАОФ при взаимодействии с хлороформом в системе CH_2Cl_2 – $\text{MOH}_{\text{ТВ}}$ при катализе коммерчески доступными краун-эфирами (примеры 1,3–10,13–

18,20–22, табл. 3). Желательно их использование в количестве не менее 0,8 мол.% (примеры 7,8, табл. 3). Изопропанол превращается в три(*изо*-пропил)ортоформиат с низким выходом, доминирует образование пропена (примеры 15,16, табл. 3). Из высших, липофильных спиртов, наряду с ТАОФ, образуются так же незначительные количества соответствующих алкилхлоридов (примеры 17–19,22, табл. 3). Благодаря использованию в качестве растворителя CH_2Cl_2 температура реакционной смеси не может подняться выше 40°C, что способствует протеканию целевой реакции.

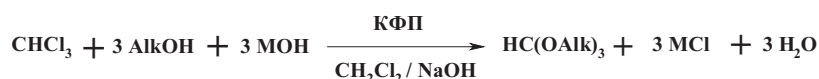
В случае высших спиртов при ректификации реакционной смеси выделялось некоторое количество непрореагировавшего спирта, которое может быть использовано повторно. Поэтому в примерах 14,16–19,21,22 табл. 3 в скобках приводятся выхода ТАОФ и AlkCl по конвертированному AlkOH .

Поскольку во время выделения ТАОФ краун-эфиры не подвергаются деструкции, их можно использовать повторно, как и CH_2Cl_2 , выход ТАОФ при этом возрастает (примеры 1,2, табл. 3). Это делает данные вариант синтеза ТАОФ коммерчески привлекательным.

Бис-аммониевые соли-поданды (I),(II) показали себя более эффективными КФП для данной гетерофазной реакции по сравнению с краун-эфирами (примеры 11,12,19, табл. 3). Еще более эффективным КФП оказалась бис-аминоаммониевая соль-поданд (VI), продукт утилизации 1,1-диметилгидразина (гептила) (примеры 23–25, табл. 3) [10].

Образование ТАОФ из хлороформа и первичных спиртов в системе CH_2Cl_2 – $\text{MOH}_{\text{ТВ}}$ также удовлетворительно катализируется третичными аминами. Но еще более эффективными КФП являются бис-(амино)поданды: 1,8-бис(алкиламино)-3,6-диоксаоктаны (VII)–(XI), 1,11-бис(алкиламино)-3,6,9-триоксаундеканы (XII),(XIII) и 1,8-бис(N-метоксиамино)-3,6-диоксаоктаны (XIV),(XV) (схема 4, табл. 4) [5,7,8,12–14].

В условиях реакции третичные амины образуют с хлороформом и NaOH четвертичные аммониевые соли, являющиеся эффективными КФП [19]. Из бис-аминоподандов (VII)–(XV) в ходе реакции должны образовываться аналоги



$\text{M} = \text{Na}, \text{K}$

КФП=15-crown-5, benzo-15-crown-5, 18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, (I),(II),(VI)

$\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, i\text{-Pr}, n\text{-Bu}, i\text{-Bu}$

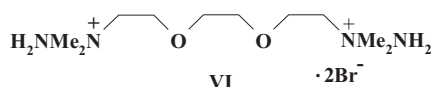
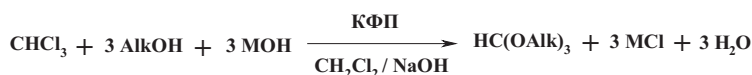


Схема 3

Выход ТАОФ $\text{CH}(\text{OAlk})_3$ из спиртов AlkOH в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--MOH}_{\text{TB}}$ в присутствии в качестве КФП краун-эфиров и бис-аммониевых солей (I),(II),(VI)

№	Alk	M	Мольное соотношение $\text{AlkOH}:\text{CHCl}_3:\text{MOH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$	КФП		Выход $\text{CH}(\text{OAlk})_3, \%$	Выход $\text{AlkCl}, \%$
				вид КФП	мол. от AlkOH		
1	Me	K	1:0,502:2,5:1,09	дибенз-18-краун-6	0,8	67,2	
2*	Me	K	1:0,502:2,0:1,55	дибенз-18-краун-6	из п. 1	73,1	
3	Me	K	1:0,502:2,0:1,55	18-краун-6	0,8	57,1	
4	Me	Na	1:0,502:2,0:1,55	бенз-15-краун-5	0,8	74,3	
5	Me	Na	1:0,502:2,0:1,55	15-краун-5	0,8	71,0	
6	Et	Na	1:0,33:2,0:2,49	15-краун-5	1,1	30,6	
7	Et	Na	1:0,502:2,0:2,02	15-краун-5	0,8	54,4	
8	Et	K	1:0,502:2,0:2,02	18-краун-6	0,2	29,6	
9	Et	K	1:0,502:2,0:2,02	18-краун-6	0,8	36,4	
10	Et	Na	1:0,502:2,0:2,02	бенз-15-краун-5	0,8	54,9	
11	Et	Na	1:0,502:2,0:2,02	(I)	0,8	40,8	
12	Et	Na	1:0,502:2,0:2,02	(I)	0,3	53,5	
13	n-Pr	Na	1:0,502:2,0:2,02	15-краун-5	1,6	41,2	
14	n-Pr	Na	1:0,502:2,0:2,02	бенз-15-краун-5	0,8	70,5(78,7)**	14,7(16,5)**
15	i-Pr	Na	1:0,502:1,50:1,55	15-краун-5	1,6	7,2	
16	i-Pr	Na	1:0,502:2,0:2,02	бенз-15-краун-5	0,8	10,3(17,8)**	17,5(30,2)**
17	n-Bu	Na	1:0,502:2,0:2,02	бенз-15-краун-5	0,8	60,7(72,7)**	2,7(3,2)**
18	n-Bu	K	1:0,502:2,0:2,02	18-краун-6	0,8	45,1(63,4)**	1,2(2,5)**
19	n-Bu	Na	1:0,502:2,0:2,02	(II)	0,2	60,2(69,8)**	4,1(4,7)**
20	i-Bu	Na	1:0,502:1,5:3,11	15-краун-5	1,6	32,8	
21	i-Bu	Na	1:0,502:2,0:2,02	бенз-15-краун-5	0,8	46,7(72,0)**	
22	i-Bu	K	1:0,502:2,0:2,02	дибенз-18-краун-6	0,8	38,8(61,4)**	5,8(9,3)**
23	Me	Na	1:0,502:2,0:2,514	(VI)	0,1	52,3	
24	Et	Na	1:0,502:2,0:2,514	(VI)	0,1	51,0	
25	n-Bu	Na	1:0,502:2,0:2,514	(VI)	0,1	40,6	

Примечание: *) – регенерированные КФП и CH_2Cl_2 взяты из примера 1; **) – выход ТАОФ и AlkCl по прореагировавшему AlkOH



M = Na, K Alk = Me, Et, Pr, n-Bu, i-Bu

КФП = Et_3N , n-Bu₃N, (VI)–(XV)

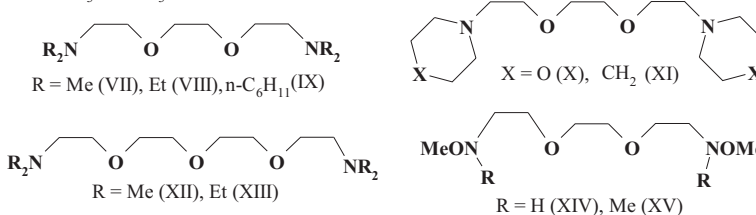


Схема 4

бис-четвертичных аммониевых солей-подандов (I) и (II), такие же высокоэффективные КФП. Такой постепенный переход данных бис-аминоподандных КФП (VII)–(XV) в более активную форму позволяет избежать бурного протекания реакции в начальной стадии, благоприятствующего протеканию побочных процессов.

Как видно из табл. 4, бис-аминоподандны (VII)–(XV) в качестве КФП (примеры 5–11, 13–20) превосходят обычные третичные амины (примеры 3,4). Снижение выхода триэтилортофор-

миата в примере 12 (табл. 4) объясняется слишком бурно протекающей экзотермической реакцией в присутствии KOH . В остальных случаях выхода ТАОФ достаточно высоки – по своей каталитической активности бис-аминоподандны (VII)–(XV) близки к краун-эфирам и соединениям (I), (II).

Однако, наиболее эффективные КФП для превращения первичных спиртов в ТАОФ при взаимодействии с хлороформом и щелочью в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--MOH}_{\text{TB}}$: краун-эфир, солевые

Выход ТАОФ $\text{CH}(\text{OAlk})_3$ из спиртов AlkOH в системе CH_2Cl_2 – MOH_{TB} в присутствии в качестве КФПаминов и бис-(амино)подандов (VII)–(XV)

№	Alk	M	Мольное соотношение $\text{AlkOH}:\text{CHCl}_3:\text{MOH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$	КФП		Выход $\text{CH}(\text{OAlk})_3$, %	Выход AlkCl , %
				вид КФП	мол.% от AlkOH		
1	Me	Na	1:0,502:2,0:2,02	–		21,9	
2	Et	Na	1:0,502:2,0:2,02	–		22,5	
3	Et	Na	1:0,502:2,0:2,02	Et_3N	2,0	37,0	
4	Me	Na	1:0,502:1,5:1,79	$n\text{-Bu}_3\text{N}$	2,0	46,1	
5	Me	Na	1:0,502:2,0:1,93	(VII)	0,30	66,7	
6	Me	Na	1:0,502:1,5:2,27	(VIII)	0,50	63,1	
7	Me	Na	1:0,502:1,5:2,80	(XII)	0,28	66,6	
8	Me	K	1:0,502:2,0:1,87	(X)	0,50	52,6	
9	Me	Na	1:0,502:2,0:2,02	(X)	0,30	65,5	
10	Et	Na	1:0,502:2,0:2,02	(VII)	0,30	56,2	
11	Et	Na	1:0,502:2,0:2,02	(XI)	0,30	55,0	
12	Et	K	1:0,502:2,0:2,02	(XI)	0,30	26,1	
13	Et	Na	1:0,502:2,0:2,36	(IX)	0,134	57,5	
14	Pr	Na	1:0,502:2,0:2,02	(XI)	0,30	53,4	
15	Et	Na	1:0,502:2,0:2,02	(XIV)	0,30	55,1	
16	Et	Na	1:0,502:2,0:2,02	(XV)	0,30	36,6	
17	$n\text{-Bu}$	Na	1:0,502:2,0:2,02	(XIII)	0,30	47,7(61,8)*	2,2(2,9)*
18	$n\text{-Bu}$	Na	1:0,502:2,0:2,02	(IX)	0,134	53,1(65,4)*	1,2(1,5)*
19	$n\text{-Bu}$	Na	1:0,502:2,0:2,02	(VIII)	0,40	45,0	
20	$i\text{-Bu}$	Na	1:0,502:2,0:2,02	(X)	0,30	43,4(66,8)*	3,3(5,1)*

Примечание: *) – выход ТАОФ и AlkCl по прореагировавшему AlkOH

поданды (I),(II),(VI) и бис-аминоподанды (VII)–(XV), все же являются слишком дорогими коммерческими реагентами. Этого недостатка лишенный полиэтиленгликоль ПЭГ-9 со средней м.м. около 440 (представленный «Днепропетровской химической компанией»). В системе CH_2Cl_2 – NaOH_{TB} он катализирует образование ТАОФ (схема 5, табл. 5) [11,14].

ПЭГ-9 достаточно эффективно катализирует превращение высших спиртов, n -бутанола и n -пентанола, в соответствующие ТАОФ (примеры 3,4, табл. 5). Из метанола и этанола получены средние выходы ТАОФ. ПЭГ-9 не подвер-

гается деструкции при выделении ТАОФ и может быть использованный многократно. Его стоимость значительно ниже, чем краун-эфиров. Все эти качества позволяют рассматривать ПЭГ-9 как наиболее перспективный КФП при разработке производства на основе данного способа получения ТАОФ.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре «Varian VXR-300» (300 МГц), внутренний стандарт – Me_4Si , химические сдвиги в δ -шкале (м.д.), КССВ в Гц. Масс-спектр записывали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в

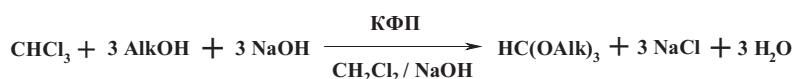


Схема 5

Таблица 5

Выход ТАОФ $\text{CH}(\text{OAlk})_3$ из спиртов AlkOH в системе CH_2Cl_2 – MOH_{TB} в присутствии ПЭГ-9 в качестве КФП

№	Alk	Мольное соотношение $\text{AlkOH}:\text{CHCl}_3:\text{MOH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$	мол.% от AlkOH	Выход $\text{CH}(\text{OAlk})_3$, %
1	Me	1:0,502:2,0:2,83	0,3	43,5
2	Et	1:0,502:2,0:2,52	0,3	38,6
3	$n\text{-Bu}$	1:0,502:2,0:2,52	0,3	43,7
4	$n\text{-Am}$	1:0,502:2,0:2,67	0,3	62,1(77,9)*

Примечание: *) – выход ТАОФ по прореагировавшему AlkOH

FAV режиме (FAV). ГЖХ для ТАОФ проводили на хроматографе «Цвет-530», колонка 200×3 мм, 15% Carbowax-20M на Chromaton-Super. Этанол и метанол абсолютировали кипячением и перегонкой на Са. CHCl_3 и CH_2Cl_2 абсолютировали кипячением и перегонкой над P_2O_5 .

Триэтилортоформиат (пример 1 из табл. 1).

К смеси 198 мл хлороформа, 80 мл 50% раствора NaOH и 0,77 г (3,5 ммоль) 15-краун-5 при перемешивании и охлаждении прикапали в течение 1 ч 15 мин 23 г (500 ммоль) этанола, поддерживая температуру реакционной смеси 4–8°C. Затем реакционную смесь перемешивали еще 1 ч 10 мин при 8–22°C, после чего отделили органическую фазу, водную фазу экстрагировали 3×50 мл хлороформа. Объединенный органический экстракт сушил MgSO_4 , отогнали хлороформ, остаток перегоняли в вакууме при 130 мм рт.ст., отделяя триэтилортоформиат от 15-краун-5. Получено 10,97 г (44,4%) триэтилортоформиата, идентифицированного по спектру ЯМР ^1H и ГЖХ. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , σ , м.д.): 1,242 т, (9H, NOCH_2Me , $^3J=7,2$ Гц), 3,621 к (6H, NOCH_2Me , $^3J=7,2$ Гц), 5,181 с (1H, CH).

Три-*n*-бутилортоформиат (пример 17, табл. 3).

Смесь 37,06 г (500 ммоль) *n*-бутанола, 40 г (1000 ммоль) NaOH и 1,25 г (4 ммоль) бензо-15-краун-5 перемешивают 1 ч, затем охлаждают до 5°C, добавляют 20 мл CH_2Cl_2 и в течение 20 мин прикапывают при охлаждении и перемешивании смесь 29,96 г (250,75 ммоль, 20 мл) CHCl_3 и 35 мл CH_2Cl_2 . Убирают охлаждение, позволяя реакционной смеси разогреться до кипения. Перемешивают реакционную смесь 1,5 ч при кипении и, после этого, еще 1,5 ч до охлаждения до 25°C. Выдерживают 15 ч при 20°C. Затем отделяют жидкую органическую фазу от твердой неорганической и отгоняют из нее CH_2Cl_2 . Твердую неорганическую фазу дополнительно экстрагируют 70 мл регенерированного CH_2Cl_2 , экстракт концентрируют. Кубы концентрированных органических экстрактов объединяют, из них ректификацией выделяют 7,7 г (20,7%) непрореагировавшего *n*-бутанола и 23,5 г (60,7%) три-*n*-бутилортоформиата, идентифицированному по спектру ЯМР ^1H и с помощью ГЖХ. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , σ , м.д.): 0,932 т (9H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J=7,2$ Гц), 1,403 секс (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J=7,2$ Гц), 1,593 квинт (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J=7,2$ Гц), 3,539 т (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $^3J=7,2$ Гц), 5,145 с (1H, CH).

Триэтилортоформиат (пример 24, табл. 3).

К 40 г (1000 ммоль) NaOH добавили при охлаждении 23,00 г (500 ммоль, 29 мл) абс. этанола. Выдержали 1 ч при 9°C, затем при перемешивании прибавили 60 мл CH_2Cl_2 , в течение

15 мин прикапали раствор 29,96 г (250,75 ммоль, 20 мл) CHCl_3 и 0,20 г (0,50 ммоль) дибромид 1,8-бис(*N*-амино-*N,N*-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана(VI) [10] в 20 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали 24 ч реакционную смесь, при этом ее температура сперва поднялась до 30°C, а через 5 ч опустилась до $T_{\text{комн}}$ 10°C. Выдержали при этой температуре 72 ч, затем отфильтровали неорганический осадок $\text{NaCl} - \text{NaOH}$, промыли его 40 мл CH_2Cl_2 . Из объединенного фильтрата отогнали CH_2Cl_2 , остаток ректифицировали в вакууме. Получено 12,65 г (51%) триэтилортоформиата, бесцветная жидкость с характерным запахом, $T_{\text{кип}}$ 70–72(49 мм рт. ст.), n_D^{12} 1,3958, лит. n_D^{20} 1,3922 [20], идентифицированного с заведомым образцом по спектру ЯМР ^1H . Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , σ , м.д.): 1,199 т, (9H, NOCH_2Me , $^3J=7,2$ Гц), 3,556 к (6H, NOCH_2Me , $^3J=7,2$ Гц), 5,069 с (1H, CH).

Триметилортоформиат (пример 23, табл. 3).

К 40 г (1000 ммоль) NaOH добавили при охлаждении 16,02 г (500 ммоль) абс. MeOH, затем через 10 мин добавили при перемешивании раствор 0,20 г (0,50 ммоль) дибромид 1,8-бис(*N*-амино-*N,N*-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана(VI) в 55 мл CH_2Cl_2 , затем прикапали раствор 29,96 г (250,75 ммоль, 20 мл) CHCl_3 в 25 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали реакционную смесь 1 ч при 10–15°C, охлаждая водяной баней. Затем баню убрали, в течение 45 мин реакционная смесь разогрелась до кипения (40°C). Ввели наружное охлаждение водяной баней и добавили еще 55 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали еще 1 ч 20 мин, температура реакционной смеси в итоге упала до 25°C. Выдерживали реакционную смесь 20 ч при этой температуре, затем отфильтровывали неорганический осадок, дважды промывая его отогнанным CH_2Cl_2 (90 мл). Из фильтратов отгоняли CH_2Cl_2 , возвращая его на повторные промывки неорганического осадка. Объединенные кубы после отгонки CH_2Cl_2 подвергли фракционной перегонке, отбирая фракции 1) с $T_{\text{кип}}$ 92–98°C, 2) с $T_{\text{кип}}$ 99–100°C. Первую фракцию ректифицировали повторно. Получено 9,26 г (52,3%) триметилортоформиата, бесцветная жидкость, n_D^{26} 1,370, лит. n_D^{20} 1,3793 [20], идентифицированного по спектру ЯМР ^1H и ГЖХ. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , σ , м.д.): 3,315 с (9H, OMe), 4,957 с (1H, CH).

Три-(*n*-пентил)ортоформиат (пример 4, табл. 5).

К 40 г (1000 ммоль) NaOH добавили при охлаждении 44,08 г (500 ммоль) *n*-пентанола, затем 20 мл CH_2Cl_2 , через 20 мин при перемешивании добавили 0,62 г (1,5 ммоль) ПЭГ-9 и 65 мл CH_2Cl_2 . Затем, при охлаждении водой, прикапали 29,84 г (250 ммоль, 29 мл) CHCl_3 и 10 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали реакционную смесь 5 ч, позволив реакционной смеси сперва разог-

реться до 30–31⁰С, затем остынуть до 23⁰С. Выдержали реакционную смесь 75 ч при 21⁰С, затем отфильтровали неорганический осадок NaCl–NaOH, промывая его CH₂Cl₂. Из фильтра отогнали CH₂Cl₂ и данным отгоном дополнительно экстрагировали неорганический осадок NaCl–NaOH, из экстракта отогнали CH₂Cl₂. Объединили кубовые остатки и подвергли вакуумной фракционной перегонке, отбирая фракцию с T_{кип.} 126–130⁰С (4 мм рт. ст.). Получено 28,40 г (62,1 %) три-*n*-амилортоформиата, бесцветная жидкость, n_D¹⁸ 1,4132. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, σ, м.д.): 0,906 т (9H, ОСН₂СН₂СН₂СН₂Ме, ³J=6,9 Гц), 1,27–1,41 м (12H, ОСН₂СН₂(СН₂)₂Ме), 1,607 квинт (6H, ОСН₂СН₂СН₂СН₂Ме, ³J=6,9 Гц), 3,530 т (6H, ОСН₂СН₂СН₂СН₂Ме, ³J=6,9 Гц), 5,145 с (1H, СН).

Из ловушки и предгона выделено 8,97 г (20,3%) непрореагировавшего *n*-пентанола. Таким образом, выход три-*n*-пентилортоформиата по прореагировавшему *n*-пентанолу составляет 77,9%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Makosha M., Jerzak B., Fedorynski M. Reaction of organic anions. Part LXXV. Synthesis triethyl and tri(2,2,2-trifluoro)ethyl orthoformate in two-phase catalytic system // Roczn. Chem. – 1975. – Vol.49. – № 10. – P.1783-1785.
2. Котович Б.П. / К синтезу этилортоформата // Вестн. Львовского ун-та. Сер. Химия. – 1983. – № 24. – С.92-93.
3. Tabushi I., Yoshida Z., Takashi N. Dichlorocarbene chlorination of alcoholysis in alkaline micelle // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – Vol.49. – № 10. – P.1820.
4. Получение триалкилортоформиатов из хлороформа и спиртов в условиях межфазного катализа / Притыкин Л.М., Штамбург В.Г., Дмитренко А.А., Гринев В.М., Скобелев О.Л. // Доп. НАН України. – 1995. – № 7. – С.114-117.
5. Синтез и использование α,ω-бис(N,N-диалкиламино)олигооксаалканов и их аналогов как катализаторов фазового переноса для получения триалкилортоформиатов в гетерогенных системах / Штамбург В.Г., Скобелев О.Л., Гринев В.М., Дмитренко А.А., Плешкова А.П., Притыкин Л.М. // Журн. орган. хим. – 2003. – Т.31. – № 5. – С.660-664.
6. А.с. 1781203 СССР, МКИ С 07 С 43/32, 41/01, В 01 J 31/02. Способ получения триэтилортоформиата / В.Г. Штамбург, О.Л. Скобелев, И.Ю. Козак, В.М. Гринев, А.А. Дмитренко, В.Л. Омельничский (СССР). – № 48211477/04; Заявл. 23.03.90; Оpubл. 15.12.92, Бюл. № 46. – 4 с.
7. Пат. 2072978 Российская Федерация, МКИ С 07 С 43/32. Способ получения триалкилортоформиатов / В.Г. Штамбург, А.А. Дмитренко, В.Б. Жуховицкий, О.Л. Скобелев (Российская Федерация). – № 93013226/04; Заявл. 11.03.93; Оpubл. 10.02.97, Бюл. № 4. – 4 с.
8. Пат. 9583 А Украина, МКИ С 07 С 43/32 / Спосіб одержання триалкілортоформіатів / В.Г. Штамбург, А.А. Дмитренко, В.Б. Жуховицкий, О.Л. Скобелев, (Україна). – № 93080770; Заявл. 07.04.93; Оpubл. 30.09.96, Бюл. № 3. – 3 с.
9. А.с. 1684276 СССР, МКИ С 07 С 239/20, В 01 J 31/02. 1,8-Бис(N-метил-N-метоксиамино)-3,6-диоксаоктан в качестве полупродукта для получения катализатора межфазного переноса для реакции получения этиового эфира ортомуравьиной кислоты / В.Г. Штамбург, О.Л. Скобелев, В.М. Гринев, Р.Г. Костяновский (СССР). – № 4402256/04; Заявл. 04.04.88; Оpubл. 15.10.91, Бюл. № 38. – 3 с.
10. Штамбург В.В., Штамбург В.Г., Шишко А.Е. Новый катализатор межфазного переноса для синтеза триалкилортоформиатов // Вісн. НТУ «ХПІ». – 2012. – № 33. – С.146-148.
11. Штамбург В.В. Гетерофазный синтез триалкилортоформиатов в присутствии полиэтиленгликоля-9 // Вісн. НТУ «ХПІ». – 2013. – № 11. – С.132-136.
12. Олигооксаалкановые поданды в качестве катализаторов фазового переноса в гетерофазном синтезе триалкилортоформиатов / Штамбург В.Г., Паненко С.А., Штамбург В.В., Дистанов В.Б., Успенский Б.В. // Успехи синтеза и комплексобразования: Тез. докл. Всерос. научная конф. (с международным участием). – Москва. – 2012. – С.147.
13. Катализатори фазового переносу на основі 1,8-дибром-3,6-діоксаоктану / С.А. Паненко, В.Г. Штамбург, В.В. Штамбург, В.Б. Дистанов // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: ХХ Міжнар. науково-практична конф. Ч. 2. Харків, НТУ«ХПІ». Тез доп. – 2012. – С.312.
14. Синтез триалкілортоформіатів у гетерофазній системі / В.В. Штамбург, С.А. Паненко, А.О. Аніщенко, В.Г. Штамбург // Домбровські хімічні читання – 2012: Тез доп. V Всеукр. наукова конф. – Ніжин. – 2012. – С.80.
15. Поданди як інгібітори корозії у водних розчинах / Шепеленко О.С., Штамбург В.Г., Дистанов В.Б., Успенський Б.В., Штамбург В.В., Будьонна К.А., Лещенко С.А. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 4. – С.289-292.
16. Синтез дибромидов 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктанов и родственных соединений / Штамбург В.В., Паненко С.А., Мазепа А.В., Шишко А.Е., Дистанов В.Б., Штамбург В.Г. // Вісн. НТУ «ХПІ». – 2012. – № 18. – С.88-91.
17. Получение α,ω-ди(N-алкокси-N',N'-диметилкарбамоиламиноокси)олигооксаалканов алколизом α,ω-ди(N-хлор-N',N'-диметилкарбамоиламиноокси)олигооксаалканов / В.Г. Штамбург, А.А. Дмитренко, А.П. Плешкова, Л.М. Притыкин // Журн. орган. хим. – 1993. – Т.29. – Вып.3. – С.1762-1771.
18. 1,5-Bis(N-benzyl-N,N-diethylammonium)diethylether dichloride (BBDE CL). A novel bis-ammonium salt as phase transfer catalyst / Alvarez-Bailla I., Vaguero J.J., Navio J.L.G., Cabello J.F., Sankes C., Fau de Casa-Juane M., Dorrego F., Santos L. // Tetrahedron. – Vol. 46. – № 3. – P.967-978.
19. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ / Ред. Л.А. Яновская. – М.: Мир, 1987. – 485 с.
20. Свойства органических соединений. Справочник / Ред. А.А. Потехин – Л.: Химия, 1984. – 520 с.

Поступила в редакцию 19.07.2013