

Изобретение относится к органическому синтезу и технологии органических веществ, к усовершенствованному способу получения триалкилортоформиатов, которые находят применение в качестве реагентов для органического синтеза.

Известен способ получения триалкилортоформиатов взаимодействием хлороформа со спиртом и 50% водным раствором гидроксида натрия в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида в качестве катализатора межфазного переноса в двухфазной системе. Этим способом получают триэтилортоформиат и три-/2,2,2-трифторэтил/ортоформиат с выходами 36% и 33%, соответственно.

Недостатками данного способа являются недостаточно высокий выход целевых продуктов, а также невозможность получения этим способом триметилортоформиата, три-*n*-пропилортоформиата и других высших триалкилортоформиатов.

В основу изобретения поставлена задача создания способа получения триалкилортоформиатов общей формулы HC(OR)_3 , где $\text{R} - \text{Me}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, i\text{-Bu}$, при взаимодействии соответствующего первичного спирта с хлороформом и гидроксидом щелочного металла MOH , где $\text{M} - \text{Na}, \text{K}$, в присутствии катализатора межфазного переноса с высоким выходом.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения триалкилортоформиатов общей формулы HC(OR)_3 , где $\text{R} - \text{Me}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, i\text{-Bu}$, взаимодействием хлороформа, спирта общей формулы ROH , и гидроксида щелочного металла общей формулы MOH , где $\text{M} - \text{Na}, \text{K}$, в присутствии катализатора межфазного переноса, согласно изобретению, в качестве катализатора межфазного переноса используют три-*n*-бутиламин, или 1,8-ди/диметиламино/-3,6-ди-оксаоктан, или 1,11-ди/диметиламино/-3,6,9-триоксаундекан, или 1,8-ди/диэтиламино/-3,6-диоксаоктан, или 1,8-ди/*N*-морфолино/-3,6-диоксаоктан, или 13-краун-5, или бензо-15-краун-5, или 18-краун-6, или дибензо-18-краун-6.

Отличием предложенного способа является использование в качестве катализатора межфазного переноса три-*n*-бутиламина, 1,8-ди/диметиламино/-3,6-диоксаоктана, 1,11-ди/диметиламино/-3,6,9-триоксаундекана, 1,8-ди/диэтиламино/-3,6-диоксаоктана, 1,8-ди/*N*-морфолино/-3,6-диоксаоктана, 15-краун-5, бензо-15-краун-5, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6, позволяющее достичь 43 - 74% выходов триалкилортоформиатов (табл.1).

Предложенный способ иллюстрируется нижеприведенными примерами.

Пример 1. Три-*n*-бутилортоформиат. Смесь 37,06г (500ммоль) *n*-бутанола, 40г (1000ммоль) NaOH и 1,25г (4ммоль) бензо-15-краун-5 перемешивают 1 час, затем охлаждают до 5°C, добавляют 30мл дихлорметана и в течение 20 минут при охлаждении прикалывают смесь 20мл (250,75ммоль) хлороформа и 35мл дихлорметана. Убирают охлаждение, позволяя реакционной смеси разогреться до кипения, перемешивают реакционную смесь 1,5 часа при кипении и 1,5 часа до охлаждения до 25°C. Выдерживают 15 часов при 20°C, затем отделяют жидкую органическую фазу от твердой неорганической и отгоняют из нее дихлорметан. Твердую фазу дважды экстрагируют 70мл дихлорметана (предыдущим отгоном). Кубы упаренных органических экстрактов объединяют, из них отгоняют непрореагировавший *n*-бутанол (7,7г, 20,7%), перегонкой выделяют 23,5г (60,7% по исходному *n*-бутанолу, 76,1% по конвертировавшему *n*-бутанолу) три-*n*-бутилортоформиата. Чистота продукта контролировалась методами ПМР-спектроскопии (табл.2) и ГЖ-хроматографии.

Данные по получению по аналогичным методикам триметилортоформиата (примеры 2 - 12), три-*n*-пропилортоформиата (пример 13), три-изо-бутилортоформиата (примеры 14, 15) приведены в табл.1; спектры ПМР приведены в табл.2.

Таблица 1

Выходы и условия получения триалкилортоформиатов HC(OR)₃

№	R	MOH	мольн. соотношение ROH:CHCl ₃ :MOH: :CH ₂ Cl ₂	мольн. % катализатора переноса	Выход HC(OR) ₃ , %	
					по введ. ROH	по конв. ROH
1	n-Bu	NaOH	1:0,502:2:2,02	0,8% бензо-15-краун-5	60,7	76,1
2	Me	NaOH ^{a)}	1:0,502:1,97:0,93	0,3% 15-краун-5	48,8	
3	Me	NaOH ^{a)}	1:1,25:1,97 ^{b)}	0,36% 15-краун-5	44,1	
4	Me	KOH	1:0,502:2:1,55	0,8% 18-краун-6	57,1	
5	Me	NaOH	1:0,502:2:1,55	0,8% бензо-15-краун-5	74,2	
6	Me	KOH	1:0,502:2,5:1,09	0,8% дибензо-18-краун-6	67,2	

7	Me	KOH	1:0,502:2:1,55	0,8% дибензо-18-краун-6	73,1	
8	Me	NaOH	1:0,502:1,5:1,79	2% n-Bu ₃ N	46,1	
9	Me	NaOH	1:0,502:2:1,93	0,3% Me ₂ NCH ₂ (CH ₂ OCH ₂) ₂ CH ₂ NMe ₂	66,7	
10	Me	NaOH	1:0,502:1,5:2,27	0,5% Et ₂ NCH ₂ (CH ₂ OCH ₂) ₂ CHNEt ₂	63,1	
11	Me	KOH	1:0,502:2:1,87	0,5% O(CH ₂) ₂ NCH ₂ (CH ₂ OCH ₂) ₂ - CH ₂ N(CH ₂) ₂ O	52,6	
12	Me	NaOH	1:0,502:1,5:2,8	0,28% Me ₂ NCH ₂ (CH ₂ OCH ₂) ₃ CH ₂ NMe ₂	66,6	
13	n-Pr	NaOH	1:0,502:2:2,49	1,6% 15-краун-5	41,2	
14	i-Bu	NaOH	1:0,502:1,5:3,11	1,6% 15-краун-5	33,9	65
15	i-Bu	NaOH	1:0,502:2:2,02	0,8% бензо-15-краун-5	46,7	79,9

а) NaOH-H₂O, 67 вес. % NaOH; б) растворитель – избыток CHCl₃

Т а б л и ц а 2

Спектры ПМР триалкилортоформатов HC(OR)₃ (в (CD₃)₂CO)

R	δ м.д. мультиплетность (число H, вид H, J в Гц)
Me	3,18 с (9H, OMe); 4,86 с (1H, CH)
n-Pr	0,85 т (9H, Me, J = 7,4); 1,50 секс. (6H, CCH ₂ C, J = 7,4); 3,40 т (6H, OCH ₂ , J = 7,4); 5,06 с (1H, CH)
n-Bu	0,92 т (9H, Me, J = 6,38); 1,09–1,63 м (12H, -CCH ₂ CH ₂ C-); 3,45 т (6H, OCH ₂ , J = 6,38); 5,05 с (1H, CH)
i-Bu	0,835 д (18H, Me, J = 6,75); 1,74 нон. (3H, CHMe, J = 6,75); 3,24 д (6H, OCH ₂ , J = 6,75); 5,05 с (1H, -O ₃ CH)