

И.В.Захаров, Ю.В. Галетий // Нефтехимия. – 1978. – Т.18, № 4. – С.615–621.7. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций [Текст] / Е.Т. Денисов - М.: Наука, 1971. - 711с.8. Бухаркина Т.В. Кинетика окисления толуола в уксусной кислоте солями Со(III) и Мп(III) в присутствии бромида калия [Текст] / Т.В. Бухаркина, Н.Д. Гавриленко, Н.Г. Дигуров, Н.А. Князева // Кинетика и катализ. – 1978. – Т.19, №2. – С.506-510.9.Белецкая И. П. Окисление алкилароматических углеводородов солями переходных металлов [Текст] / И. П. Белецкая, Д. И. Махоньков // Успехи химии. – 1981. – Т. 50, № 6. – С. 1007–1045.10. Эмануэль Н. М. Проблемы селективного жидкофазного окисления [Текст] / Н.М. Эмануэль // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 4. – С. 485–518.

Поступила в редколлегию 11.06.2012

УДК 547.497.6:547.584

В.В. ШТАМБУРГ, канд. хим. наук, ст. преп., НТУ «ХПИ», Харьков,
В.Г. ШТАМБУРГ, док. хим. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков, ГВУЗ
 «УГХТУ», Днепропетровск,
А.Е. ШИШКО, студ., НТУ «ХПИ», Харьков

НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА ДЛЯ СИНТЕЗА ТРИАЛКИЛОРТОФОРМИАТОВ

Дибромід 1,8-біс(N-аміно-N,N-диметиламмоній)-3,6-діоксаоктану виявився ефективним каталізатором міжфазного переносу в синтезі триалкілортоформатів з хлороформу, спирту та NaOH у гетерофазній системі.

Дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана проявил себя в качестве эффективного катализатора фазового переноса в реакциях получения триалкилортоформиатов из хлороформа, спирта и NaOH в гетерофазной системе.

It was found that the 1,8-bis(N-amino-N,N-dimethylammonium)-3,6-dioxaoctane dibromide was effective interphase transfer catalyst for the syntheses of trialkylorthoformates from chloroform, alcohol and NaOH in heterophase system.

Синтез триалкилортоформиатов из хлороформа, спирта и щелочи в гетерофазной системе является одним из самых экономичных и простых способов получения этих труднодоступных соединений [1-3]. Поскольку используемые реагенты находятся в разных фазах, для осуществления между ними взаимодействия необходимо использование катализатора фазового переноса (КФП). В качестве последних могут применяться как стандартные КФП – краун-эфиры и четвертичные аммониевые соли [2,3], так и новые типы КФП поданной природы, α,ω-бис-(диалкиламино)олигооксаалканы [1] и бромиды α,ω-бис-(N,N,N-триалкиламмоний)олигооксаалканов [2,3].

Недавно нами был описан синтез нового поданда данного типа, дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1** [4], синтезированного

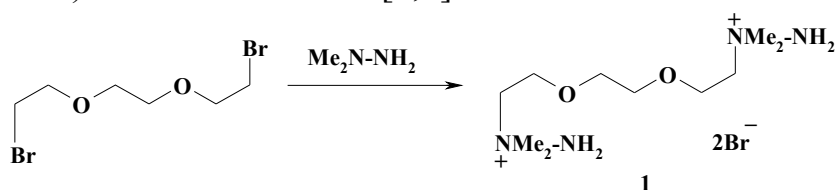


Рис.1. Синтез дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1**

взаимодействием избытка 1,1-диметилгидразина с 1,8-дибром-3,6-диоксаоктаном (рис.1). Данная статья посвящена изучению возможности применения этого соединения в качестве КФП в гетерофазном синтезе триалкилортоформиатов.

Найдено, что соль **1** катализирует образование триэтилортоформиата, три(*n*-бутил)ортоформиата и триметилортоформиата из хлороформа, соответствующего спирта и NaOH в среде дихлорметана даже при использовании в количестве 0,1 мольн.% / на 1 моль спирта.

Целевые эфиры ортомуравьиной кислоты образуются с приемлемыми выходами (рис. 2), их строение доказано с помощью спектроскопии ЯМР ¹H.

Стандартные КФП – краун-эфиры и

четвертичные аммониевые соли позволяют добиться выходов такого же порядка при использовании их в количестве 0,5 – 2 мольн. % / на 1 моль спирта [1-3], что как минимум в пять раз больше, чем для случая предложенного нами катализатора. Это свидетельствует о том, что дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1** также является высокоэффективным КФП для данной гетерофазной реакции.

Таким образом установлено, что дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1** является новым перспективным катализатором фазового переноса.

Экспериментальная часть

Спектр ЯМР ¹H регистрировали на спектрометрах Mercury-400” (400 МГц, Me₄Si в качестве внутреннего стандарта; приведены значения δ, м.д., КССВ (J, Гц.). CHCl₃ и CH₂Cl₂ абсолютировали кипячением и перегонкой над P₂O₅. Этанол и метанол абсолютировали кипячением и перегонкой над Са.

Триэтилортоформиат. 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 CH₂Cl₂, в теч. 15 мин. прикапали раствор 29,96 г (250,75 ммоль, 20 мл) CHCl₃ и 0,20 г (0,50 ммоль) дибромид 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1** [4] в 20 мл CH₂Cl₂. Перемешивали 24 ч реакционную смесь, при этом ее температура сперва поднялась до 30°C, а через 5 ч опустилась до *t*_{комн} 10 °C. Выдержали при этой температуре 72 ч, затем отфильтровали неорганический осадок NaCl – NaOH, промыли его 40 мл CH₂Cl₂. Из объединенного фильтрата отогнали CH₂Cl₂, остаток ректифицировали в вакууме. Получено 12,653 г (51 %) триэтилортоформиата, бесцветная жидкость с характерным запахом, т. кип. 70–72/49 мм рт. ст., *n*_D¹² 1,3958, лит. *n*_D²⁰ 1,3922 [5], идентифицированного с заведомым образцом по спектру ПМР [1]. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, σ, м.д.): 1,199 т, (9H, NOCH₂Me, ³J = 7,2 Гц), 3,556 к (6H, NOCH₂Me, ³J = 7,2 Гц), 5,069 с (1H, CH).

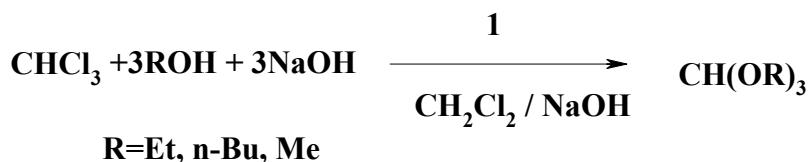


Рис. 2. Синтез триалкилортоформиатов в гетерофазной системе CH₂Cl₂/NaOH при катализе дибромидом 1,8-бис(N-амино-N,N-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1**

Три-(*n*-бутил)ортоформиат. К 40 г (1000 ммоль) NaOH добавили при охлаждении 37,06 г (500 ммоль) *n*-бутанола, через 10 мин. добавили при перемешивании раствор 0,20 г (0,50 ммоль) дибромида 1,8-бис(*N*-амино-*N,N*-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1** в 60 мл CH₂Cl₂, затем прикапали раствор 29,96 г (250,75 ммоль, 20 мл) CHCl₃ в 20 мл CH₂Cl₂. Перемешивали реакционную смесь при $t_{\text{комн.}}$ 14°C в теч. 2,5 ч, при этом она сперва разогрелась до 30°C, а затем остыла до 17°C. Выдерживали при 14°C 48 ч, затем отфильтровали неорганический осадок NaCl – NaOH, промыли его 100 мл CH₂Cl₂. Из объединенного фильтрата отогнали CH₂Cl₂, остаток ректифицировали в вакууме. Получено 15,739 г (40,6 %) три-(*n*-бутил)ортоформиата, бесцветная жидкость с характерным запахом, т. кип. 103–105 °C (6 мм рт. ст.), n_D^{27} 1,4150, идентифицированного с заведомым образцом по спектру ПМР [1]. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, σ , м.д.): 0,965 т (9H, OCH₂CH₂CH₂Me, ³*J* = 7,2 Гц), 1,430 секс (6H, OCH₂CH₂CH₂Me, ³*J* = 7,2 Гц), 1,591 квинт (6H, OCH₂CH₂CH₂Me, ³*J* = 7,2 Гц), 3,522 т (6H, OCH₂CH₂CH₂Me, ³*J* = 7,2 Гц), 5,084 с (1H, CH).

Триметилортоформиат. 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) дибромида 1,8-бис(*N*-амино-*N,N*-диметиламмоний)-3,6-диоксаоктана **1** в 55 мл CH₂Cl₂, затем прикапали раствор 29,96 г (250,75 ммоль, 20 мл) CHCl₃ в 25 мл CH₂Cl₂. 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 – 48 °C). Ввели наружное охлаждение водяной баней и добавили еще 55 мл CH₂Cl₂. 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 CH₂Cl₂ (90 мл). Из фильтратов отгоняли CH₂Cl₂, возвращая его на повторные промывки неорганического осадка. Объединенные кубы после отгонки CH₂Cl₂ подвергли фракционной перегонке, отбирая фракции 1) с т. кип. 92 - 98°C, 2) с т. 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 [5], идентифицированного по спектру ПМР и ГЖХ с заведомым образцом.

Список литературы: 1. Штамбург В.Г., Скобелев О.Л., Гринев В.М., Дмитренко А.А., Плешкова А.П., Притыкин Л.М. Синтез и использование α,ω -бис (N,N-диалкиламино)олигооксаалканов и их аналогов как катализаторов фазового переноса для получения триалкилортоформиатов в гетерогенных системах. // Журн. Орган. Хим. -1995. – т.31, № 3. – С.660 – 664. 2. Притыкин Л.М., Штамбург В.Г., Дмитренко А.А., Гринев В.М., Скобелев О.Л. Получение триалкилортоформиатов из хлороформа и спиртов в условиях меж фазного катализа. // Доп. НАН України. – 1995. - № 7. – С. 114 – 117. 3. Штамбург В.Г., Скобелев О.Л., Козак И.Ю., Гринев В.М., Дмитренко А.А., Омельницький В.Л. Способ получения триэтилортоформиата. // Авт. св. СССР № 1781203 (1990). Оpubл. в Б.И. -1992. - № 46. 4. Штамбург В.В., Паненко С.А., Мазепа А.В., Шишко А.Е., Дистанов В.Б., Штамбург В.Г. Синтез дибромидов 1,8-бис(триалкиламмоний)-3,6-триоксаоктанов и родственных соединений. // Вісн. Нац. Техн. Ун-ту «ХПІ». – 2012. - № 18. – С.88 – 90. 5. Свойства органических соединений. Справочник/ Под ред. А.А. Потехина // 1984. – Л., «Химия». – С.263.

Поступила в редколлегию 11.06.2012