

УДК 547.022

НОВЫЕ РЕАКЦИИ *орто*-ЭФИРОВ© 2020 г. В. Б. Вольева, Н. Л. Комиссарова\*, Л. Н. Курковская,  
М. Н. Овсянникова, А. В. РыжаковаФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН», 119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина 4  
\*e-mail: komissarova@polymer.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 08 октября 2019 г.

После доработки 12 ноября 2019 г.

Принята к публикации 28 декабря 2019 г.

Обнаружена новая реакция триэтил-*орто*-формиата на примере его взаимодействия с этилбутиратом. Получен смешанный ангидрид масляной и диэтил-*орто*-муравьиной кислот, а также его гидратированная форма – ангидрид *орто*-масляной и диэтил-*орто*-муравьиной кислот. В классической реакции кетализации карбонильных соединений подобное взаимодействие триалкил-*орто*-формиата с образующимся как сопродукт алкилформиатом обуславливает, по-видимому, автоингибирующий эффект и лимитирует выход целевого кетала.

**Ключевые слова:** триэтил-*орто*-формиат, этилбутират, диэтил-*орто*-формиат, ангидриды *орто*-кислот, кетализация карбонильных соединений, автоингибирование.

DOI: 10.31857/S0514749220030180

Ранее нами исследованы особенности этерификации низших жирных кислот в условиях образования суперкритических флюидов (СКФ) спирта на примере взаимодействия масляной кислоты с этанолом при 350°C и давлении 300 кбар в ограниченном временном интервале (~10 мин) в отсутствие катализатора [1]. В этой реакции помимо ожидаемого этилбутирата **1**, выход которого составил около 50%, обнаружено наличие нового продукта – диэтил-*орто*-бутирата **2**, соответствующего присоединению молекулы спирта по карбонильной группе эфира (схема 1).

Кроме того, среди продуктов СКФ-превращения присутствуют продукты этилирования эфира **1** по кислотному и алкоксильному фрагментам.

Естественно предположить, что *орто*-эфир **2** является активным промежуточным соединением в цепи СКФ-превращений. В связи с этим исследована возможность независимого синтеза *орто*-эфира **2** взаимодействием эфира **1** с триэтил-*орто*-формиатом **3**, традиционно используемым в синтезе кеталей карбонильных соединений [2]. Взаимодействие эфиров **1** и **3** проведено по

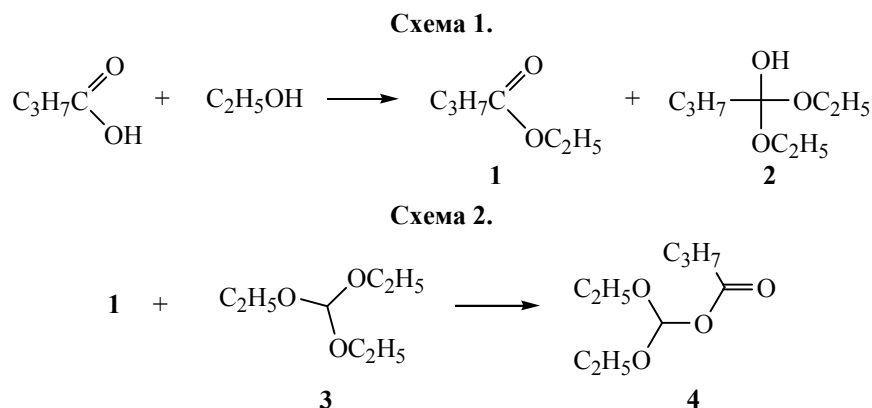


Схема 3.



известной методике при катализе HCl. Добавление катализатора вызвало мгновенное выпадение белого хлопьевидного осадка аморфного вещества **4** (схема 2), по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , являющегося смешанным ангидридом масляной и диэтил-*орто*-муравьиной кислот.

Из фильтрата в течение нескольких минут дополнительно выпал осадок вещества **5**, идентифицированного методом хроматомасс-спектрометрии как продукт гидратации ангидрида **4** с  $m/z$  208 (схема 3).

В масс-спектре присутствует также ион с  $m/z$  266, соответствующий ангидриду с одноименными фрагментами этил-*орто*-масляной кислоты **6** (схема 4). Достаточная для их регистрации стабильность ангидридов **5** и **6** обусловлена, по-видимому, внутримолекулярными водородными связями. Естественно предположить, что в этих соединениях возможна миграция этильных групп с их симметричной локализацией (схема 4).

Образование подобных соединений возможно в других реакциях *орто*-формиата **3**. В частности, ограниченный выход диэтилкетала при взаимодействии *орто*-формиата **3** с ацетоном может объясняться автоингибированием кетализации выделяющимся этилформиатом **7** с образованием ангидрида **8** (схема 5).

Ангидрид **8**, аналогичный по структуре ангидриду **4**, ранее не был обнаружен, по-видимому, вследствие его растворимости в реакционной массе

и перехода в эфир **7** при фракционировании продуктов.

К 33 мл (0.2 моль) *орто*-формиата добавляли 24 мл (0.2 моль) этил-*орто*-формиата и через несколько минут – 3 капли HCl. Выпавший аморфный осадок отфильтровывали и анализировали.

**Диэтоксиметилбутират (8)**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.81 т (3H, CH<sub>3</sub>,  $J$  7.4 Гц), 1.09 т (6H, 2CH<sub>3</sub>,  $J$  7.2 Гц), 1.50–1.53 м (2H, CH<sub>2</sub>,  $J$  7.4 Гц), 2.12 т (2H, CH<sub>2</sub>,  $J$  7.4 Гц), 3.46–3.49 м (4H, 2CH<sub>2</sub>,  $J$  7.2 Гц), 5.02 с (1H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 13.3, 13.4, 17.5, 35.4, 58.7, 111.6, 172.7. Отнесения сигналов подтверждены данными двумерной (2D) спектроскопии **6** и методикой DEPT 135. Масс-спектр ангидрида **5**,  $m/z$ : 208 [M]<sup>+</sup>, ангидрида **6**  $m/z$ : 208 [M]<sup>+</sup>.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ангидрида **4** снимали на спектрометре Bruker Avance-III-500.

Химические сдвиги в спектрах ЯМР измерены в м.д. ( $\delta$ -шкала), константы спин-спинового взаимодействия  $J$  приведены в Гц для всех случаев. В качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы растворителей CDCl<sub>3</sub>: 7.26 м.д. (в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ) и 77.36 м.д. (в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ ).

Для анализа реакционной смеси и чистоты выделенных соединений использовался жидкостной хроматограф Agilent 6470, источник ионизации AJS ESI. Колонка ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 3×50 мм.

Схема 4.

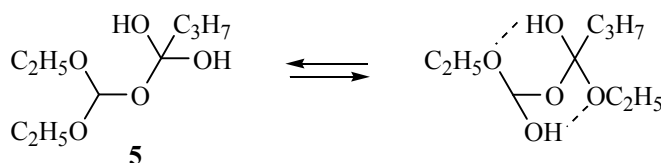
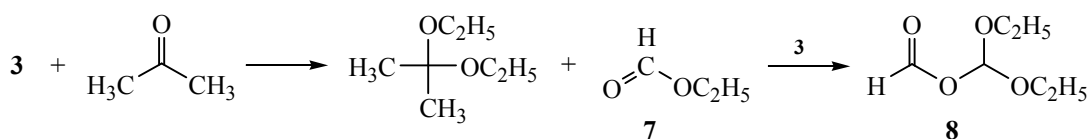


Схема 5.



## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольева В.Б., Варфоломеев С.Д., Комиссарова Н.Л., Рыжакова А.В., Овсянникова М.Н., Коверзанова Е.В.,

Макаров Г.Г., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. *Аналитика*. **2017**, 2, 30–35. doi 10.22184/2227-572X.2017.33.2.30.35

2. Чичибабин А.Е. *Основные начала органической химии*. Ред. П.Г. Сергеев. М: Государственное научно-техническое изд-во химической литературы, **1953**, 1, 233.

## New Reactions of *ortho*-Esters

V. B. Vol'eva, N. L. Komissarova\*, L. N. Kurkovskaya,  
M. N. Ovsyannikova, and A. V. Ryzhakova

*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, 119334, Russia, Moscow, ul. Kosygina 4*  
\*e-mail: komissarova@polymer.chph.ras.ru

Received October 8, 2019; revised November 12, 2019; accepted December 28, 2019

A new reaction of triethyl *ortho*-formiate has been found in the course of its interaction with ethyl butyrate. Mixed anhydrides of diethyl-*ortho*-formic acid with butyric and *orto*-butyric acids have been obtained. In the classical reaction of carbonyl compounds ketalization such an interaction of trialkyl *ortho*-formiate with formed as co-product alkyl formiate causes autoinhibiting effect and limits the yield of target ketal.

**Keywords:** triethyl-*ortho*-formiate, ethyl butyrate, diethyl-*ortho*-formiate, anhydrides of *ortho*-acids, ketalization of carbonyl compounds, autoinhibition