

Защитные свойства объектов исследований оценивали по ГОСТ 9.054-75 на пластинах из стали 10 в сернистом ангидриде и электролите. Результаты оценки защитной эффективности в условиях воздействия сернистого ангидрида и электролита представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2- Защитные свойства в электролите, потеря массы стали 10 за 5 суток, г/м²

10 % растворы в масле И-20А	Исходные	После УЗ обработки
И-20 А	2,5	
ОК	0,4	0,35
Неонол	1,1	1,8
Неонол:ОК=1:2	2,3	2,5
Неонол:ОК=1:10	0,4	0,3

Таблица 3- Защитные свойства в сернистом ангидриде, потеря массы стали 10 за 1 цикл, г/м²

10 % растворы в масле И-20А	Исходные	После УЗ обработки
И-20 А	43,2	
ОК	6,7	10,2
Неонол	44,1	44,0
Неонол:ОК=1:2	42,9	46,9
Неонол:ОК=1:10	14,4	10,1

ОК повышает защитную способность минерального масла в сернистом ангидриде и электролите в 6,0–6,5 раз, в то время как неонол улучшает эту характеристику масла в электролите в 2,0 раза и не оказывает никакого влияния на защитные свойства масла в условиях воздействия сернистого ангидрида.

УЗ обработка незначительно улучшает защитные свойства ОК в электролите и в 1,5 раза снижает их в условиях воздействия сернистого ангидрида. В случае неонола картина противоположная: УЗ воздействие в 1,6 раза уменьшает его защитную эффективность в электролите и не оказывает влияния на эту характеристику в сернистом ангидриде.

Весьма странно, что в электролите эффективность композиции неонол: ОК=1:2 значительно ниже, чем у входящих в ее состав компонентов (потеря массы 0,4 и 1,1 г/м²), т.е. имеет место антагонизм защитных свойств при данном соотношении компонентов. Аналогичную картину можно наблюдать и в условиях воздействия сернистого ангидрида.

УДК547.92+547.288.4+547.362+547.574.2

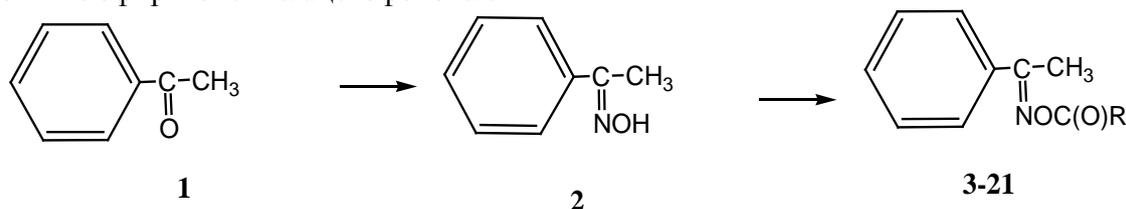
СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ОКСИМА АЦЕТОФЕНОНА

*Н.А. Жуковская, м.н.с., Е.А. Дикусар, н.с.,
Т.Д. Зверева, н.с., В.И. Поткин, зав. отделом
Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь;
С.Г. Стёпин, доцент*

*УО «Витебский государственный технологический университет»,
г. Витебск, Республика Беларусь*

Целью настоящей работы является синтез душистых веществ на основе ацетоофенона **1** взаимодействием оксима ацетоофенона **2** с ангидридами карбоновых кислот в присутствии

каталитических количеств хлорной кислоты (эфиры **3-6**) или с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии пиридина (эфиры **7-21**), с выходами 85-94% синтезированы сложные эфиры оксима ацетофенона **3-21**.



R = CH₃ (**3**), C₂H₅ (**4**), CH₃(CH₂)₂ (**5**), (CH₃)₂CH (**6**), CH₃(CH₂)₃ (**7**), (CH₃)₂CHCH₂ (**8**), (CH₃)₃C (**9**), CH₃(CH₂)₄ (**10**), CH₃(CH₂)₅ (**11**), CH₃(CH₂)₆ (**12**), CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅) (**13**), CH₃(CH₂)₇ (**14**), CH₃(CH₂)₈ (**15**), CH₃(CH₂)₁₁ (**16**), цикло-C₆H₁₁ (**17**), 1-Ad (**18**), C₆H₅ (**19**), CH₃O (**20**), C₂H₅O (**21**).

Строение синтезированных соединений **2-21** подтвердили данные элементного анализа, ИК-, УФ-, ЯМР ¹H и масс-спектры. В ЯМР ¹H спектрах (BS-587A, 100 МГц, Tesla) сложных эфиров оксима ацетофенона **3-21** наблюдались сигналы протонов, принадлежавших ацетофеноновому фрагменту (δ, м.д.): 3.30 -3.50 (с, CH₃), 7.25-7.85 (м, C₆H₅) и сигналы, характеризующие сложноэфирные фрагменты.

В ИК- спектрах (Protege 460, Nicolet) соединений **3-24** присутствуют полосы поглощения (ν, см⁻¹): 1773-1745 C=O сложноэфирных групп, 1620-1610 C=N группы.

УФ- спектры Specord UV Vis. Масс-спектры Hewlett-Packard HP 5890/5972.

Сложные эфиры оксима ацетофенона **3-6** (общая методика).

0.01 Моль оксима ацетофенона **2**, 0.011 моль ангидрида соответствующей кислоты, 1 каплю 47%-ной HClO₄, растворяли в 30 мл абсолютного эфира, встряхивали и оставляли при 20-23°C на 24-36 ч. Смесь экстрагировали эфиром, промывали водой, 5%-ным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂, упаривали в вакууме и хроматографировали на силикагеле Л 5/40 эфир:гексан (1:10).

Ацетофенон-О-ацетилоксим 3. Выход 94%, т.пл. 47-48°C. Найдено, %: С 68.12; Н 6.53; N 7.58. М⁺ 177. C₁₀H₁₁NO₂. Вычислено, %: С 67.78; Н 6.26; N 7.90. М 177.20. УФ-спектр [λ_{макс.}, нм (ε)]: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-пропионилоксим 4. Выход 92%, т.пл. 79-80°C. Найдено, %: С 69.38; Н 7.04; N 6.96. М⁺ 191. C₁₁H₁₃NO₂. Вычислено, %: С 69.09; Н 6.85; N 7.32. М 191.23. УФ-спектр [λ_{макс.}, нм (ε)]: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-бутирилоксим 5. Выход 89%, т.пл. 85-86°C. Найдено, %: С 70.63; Н 7.48; N 6.50. М⁺ 205. C₁₂H₁₅NO₂. Вычислено, %: С 70.22; Н 7.37; N 6.82. М 205.25. УФ-спектр [λ_{макс.}, нм (ε)]: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-изобутирилоксим 6. Выход 92%, т.пл. 69-70°C. Найдено, %: С 70.61; Н 7.44; N 6.48. М⁺ 205. C₁₂H₁₅NO₂. Вычислено, %: С 70.22; Н 7.37; N 6.82. М 205.25. УФ-спектр [λ_{макс.}, нм (ε)]: 205 (13000), 245 (11000).

Сложные эфиры оксима ацетофенона **7-21 (общая методика).** К 0.01 моль оксима 4-гептанона **2** и 0.01 моль абсолютного пиридина в 50 мл абсолютного эфира прибавляли при 15°C при встряхивании 0.01 моль хлорангидрида соответствующей кислоты и выдерживали при температуре 20-23°C в течение 24-36 ч. Смесь экстрагировали эфиром, промывали водой, 5%-ным раствором NaHCO₃, сушили CaCl₂, упаривали в вакууме и хроматографировали на силикагеле Л 5/40 эфир:гексан (1:10).

Ацетофенон-О-валероилксим 7. Выход 85%, т.пл. 57-58°C. Найдено, %: С 71.69; Н 8.05; N 5.99. М⁺ 219. C₁₃H₁₇NO₂. Вычислено, %: С 71.21; Н 7.81; N 6.39. М 219.28. УФ-спектр [λ_{макс.}, нм (ε)]: 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-изовалероилоксим 8. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.1371, n_D^{20} 1.5260. Найдено, %: С 71.52; Н 7.96; N 6.07. M^+ 219. $C_{13}H_{17}NO_2$. Вычислено, %: С 71.21; Н 7.81; N 6.39. М 219.28. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-пивалоилоксим 9. Выход 88%, т.пл. 67-68°C. Найдено, %: С 71.44; Н 8.01; N 5.94. M^+ 219. $C_{13}H_{17}NO_2$. Вычислено, %: С 71.21; Н 7.81; N 6.39. М 219.28. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-капроилоксим 10. Выход 92%, т.пл. 58-59°C. Найдено, %: С 72.49; Н 8.34; N 5.67. M^+ 233. $C_{14}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: С 72.07; Н 8.21; N 6.00. М 233.3. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-энантоилоксим 11. Выход 94%, т.пл. 32-33°C. Найдено, %: С 73.17; Н 8.72; N 5.29. M^+ 247. $C_{15}H_{21}NO_2$. Вычислено, %: С 72.84; Н 8.56; N 5.66. М 247.33. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (12000).

Ацетофенон-О-каприлоилоксим 12. Выход 92%, d_{20}^{20} 0.9886, n_D^{20} 1.5120. Найдено, %: С 73.90; Н 9.04; N 4.93. M^+ 261. $C_{16}H_{23}NO_2$. Вычислено, %: С 73.53; Н 8.87; N 5.36. М 261.36. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-2-этилкапроилоксим 13. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0180, n_D^{20} 1.5182. Найдено, %: С 73.85; Н 8.96; N 4.97. M^+ 261. $C_{16}H_{23}NO_2$. Вычислено, %: С 73.53; Н 8.87; N 5.36. М 261.36. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-пеларгоилоксим 14. Выход 89%, d_{20}^{20} 0.9890, n_D^{20} 1.5112. Найдено, %: С 74.53; Н 9.21; N 4.68. M^+ 275. $C_{17}H_{25}NO_2$. Вычислено, %: С 74.14; Н 9.15; N 5.09. М 275.39. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-каприноилоксим 15. Выход 90%, d_{20}^{20} 1.1244, n_D^{20} 1.5070. Найдено, %: С 74.89; Н 9.56; N 4.47. M^+ 289. $C_{18}H_{27}NO_2$. Вычислено, %: С 74.70; Н 9.40; N 4.84. М 289.41. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-тридеканоилоксим 16. Выход 88%, т.пл. 47-48°C. Найдено, %: С 76.28; Н 10.23; N 3.81. M^+ 331. $C_{21}H_{33}NO_2$. Вычислено, %: С 76.09; Н 10.03; N 4.23. М 331.49. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 205 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-циклогексанметаноилоксим 17. Выход 90%, т.пл. 95-96°C. Найдено, %: С 73.87; Н 7.98; N 5.24. M^+ 245. $C_{15}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: С 73.44; Н 7.81; N 5.71. М 245.32. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-(1-адамantan)метаноилоксим 18. Выход 91%, т.пл. 124-125°C. Найдено, %: С 77.04; Н 7.85; N 4.36. M^+ 287. $C_{19}H_{23}NO_2$. Вычислено, %: С 76.73; Н 7.80; N 4.71. М 297.39. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 207 (14000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-бензоилоксим 19. Выход 92%, т.пл. 103-104°C. Найдено, %: С 75.62; Н 5.64; N 5.47. M^+ 239. $C_{15}H_{13}NO_2$. Вычислено, %: С 75.30; Н 5.48; N 5.85. М 239.27. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 204 (20000), 253 (18000).

Ацетофенон-О-(метилкарбонат)оксим 20. Выход 87%, т.пл. 38-39°C. Найдено, %: С 62.46; Н 5.85; N 6.81. M^+ 193. $C_{10}H_{11}NO_3$. Вычислено, %: С 62.17; Н 5.74; N 7.25. М 193.20. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

Ацетофенон-О-(этилкарбонат)оксим 21. Выход 88%, т.пл. 56-57°C. Найдено, %: С 63.90; Н 6.38; N 6.34. M^+ 207. $C_{11}H_{13}NO_3$. Вычислено, %: С 63.76; Н 6.32; N 6.76. М 207.23. УФ-спектр [$\lambda_{\text{макс.}}$, нм (ϵ): 206 (13000), 244 (11000).

В результате синтеза впервые получено 21 новое органическое соединение. Изучены их физико-химические свойства. Установлено, что данные соединения могут найти применение в парфюмерной промышленности.