

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ОКСИМА
4-ГЕПТАНОНА

Н.А. Жуковская, м.н.с., Е.А. Дикусар, н.с.,
В.И. Поткин, зав. отделом, С.К. Петкевич, н.с.
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 и биологически активных соединений на основе 4-гептанона **1**. Взаимодействием оксима 4-гептанона **2** с хлорангидами карбоновых кислот в присутствии пиридина с выходами 85-91% синтезированы сложные эфиры оксима 4-гептанона **3-24**.

R = Me **3**, Et **4**, Pr **5**, *i*-Pr **6**, Bu **7**, *i*-Bu **8**, *t*-Bu **9**, C₅H₁₁ **10**, C₆H₁₃ **11**, C₇H₁₅ **12**, C₈H₁₇ **13**, C₉H₁₉ **14**, цикло-C₆H₁₁ **15**, 1-Ad **16**, C₆H₅ **17**, CHCl₂CCl=CH **18**, 4-C₆H₄CH(O) **19**, MeO **20**, EtO **21**, C₆H₅CH₂O **22**,

Строение синтезированных соединений **3-24** подтверждено элементным анализом, определением молекулярной массы и спектральными данными.

В ЯМР ¹H спектрах (BS-587A, 100 МГц) соединений **3-24** наблюдались сигналы протонов, фрагмента 4-гептанона (δ, м.д.): 0.70-1.00 т (6H, 2Me), 1.20-1.75 м (4H, 2CH₂), 2.10-2.40 к (4H, 2CH₂) и сигналы, характеризующим сложноэфирные фрагменты.

В ИК- спектрах (Protege 460, Nicolet) соединений **3-24** присутствуют полосы поглощения (ν, см⁻¹): 1778-1744 С=О сложноэфирных групп, 1638-1630 С=N группы.

Сложные эфиры оксима 4-гептанона 3-24 (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 хлорангида 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).

4-Гептанон-О-ацетилоксим 3. Выход 90%, d₂₀²⁰ 0.8633, n_D²⁰ 1.4432. Найдено, %: С 63.58; Н 10.21; N 7.88. М 165.4. C₉H₁₇NO₂. Вычислено, %: С 63.13; Н 10.01; N 8.18. М 171.2.

4-Гептанон-О-пропионилоксим 4. Выход 88%, d₂₀²⁰ 0.8211, n_D²⁰ 1.4488. Найдено, %: С 65.06; Н 10.59; N 7.22. М 178.6. C₁₀H₁₉NO₂. Вычислено, %: С 64.83; Н 10.34; N 7.56. М 185.3.

4-Гептанон-О-бутирилоксим 5. Выход 85%, d₂₀²⁰ 0.9301, n_D²⁰ 1.4468. Найдено, %: С 66.72; Н 10.84; N 6.85. М 184.0. C₁₁H₂₁NO₂. Вычислено, %: С 66.29; Н 10.62; N 7.03. М 199.3.

4-Гептанон-О-изобутирилоксим 6. Выход 91%, d_{20}^{20} 0.9341, n_D^{20} 1.4422. Найдено, %: С 66.58; Н 10.80; N 6.89. М 186.2. $C_{11}H_{21}NO_2$. Вычислено, %: С 66.29; Н 10.62; N 7.03. М 199.3.

4-Гептанон-О-валероилоксим 7. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.8993, n_D^{20} 1.4480. Найдено, %: С 67.90; Н 11.06; N 6.22. М 204.7. $C_{12}H_{23}NO_2$. Вычислено, %: С 67.57; Н 10.87; N 6.57. М 213.3.

4-Гептанон-О-изовалероилоксим 8. Выход 91%, d_{20}^{20} 0.9591, n_D^{20} 1.4470. Найдено, %: С 67.85; Н 10.99; N 6.28. М 206.1. $C_{12}H_{23}NO_2$. Вычислено, %: С 67.57; Н 10.87; N 6.57. М 213.3.

4-Гептанон-О-пивалоилоксим 9. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.9516, n_D^{20} 1.4418. Найдено, %: С 67.93; Н 10.93; N 6.19. М 204.0. $C_{12}H_{23}NO_2$. Вычислено, %: С 67.57; Н 10.87; N 6.57. М 213.3.

4-Гептанон-О-капроилокси 10. Выход 86%, d_{20}^{20} 0.8760, n_D^{20} 1.4498. Найдено, %: С 68.94; Н 11.19; N 5.80. М 218.6. $C_{13}H_{25}NO_2$. Вычислено, %: С 68.68; Н 11.08; N 6.16. М 227.3.

4-Гептанон-О-энантоилоксим 11. Выход 88%, d_{20}^{20} 0.9292, n_D^{20} 1.4500. Найдено, %: С 69.96; Н 11.45; N 5.54. М 230.9. $C_{14}H_{27}NO_2$. Вычислено, %: С 69.66; Н 11.27; N 5.80. М 241.4.

4-Гептанон-О-каприлоилоксим 12. Выход 87%, d_{20}^{20} 0.9741, n_D^{20} 1.4482. Найдено, %: С 70.83; Н 11.58; N 5.04. М 249.6. $C_{15}H_{29}NO_2$. Вычислено, %: С 70.54; Н 11.45; N 5.48. М 255.4.

4-Гептанон-О-пеларгонилоксим 13. Выход 89%, d_{20}^{20} 0.8818, n_D^{20} 1.4524. Найдено, %: С 71.72; Н 11.69; N 5.36. М 268.8. $C_{16}H_{31}NO_2$. Вычислено, %: С 71.33; Н 11.60; N 5.20. М 269.4.

4-Гептанон-О-каприноилоксим 14. Выход 90%, d_{20}^{20} 0.8884, n_D^{20} 1.4526. Найдено, %: С 72.39; Н 11.85; N 4.67. М 274.7. $C_{17}H_{33}NO_2$. Вычислено, %: С 72.03; Н 11.73; N 4.94. М 283.5.

4-Гептанон-О-циклогексанметаноилоксим 15. Выход 87%, d_{20}^{20} 0.8457, n_D^{20} 1.4712. Найдено, %: С 70.38; Н 10.80; N 5.49. М 231.0. $C_{14}H_{25}NO_2$. Вычислено, %: С 70.25; Н 10.53; N 5.85. М 239.4.

4-Гептанон-О-(1-адамантил)метаноилоксим 16. Выход 88%, d_{20}^{20} 1.0097, n_D^{20} 1.4982. Найдено, %: С 74.46; Н 10.24; N 4.37. М 288.1. $C_{18}H_{29}NO_2$. Вычислено, %: С 74.18; Н 10.03; N 4.81. М 291.4.

4-Гептанон-О-бензоилокси 17. Выход 86%, d_{20}^{20} 0.9556, n_D^{20} 1.5172. Найдено, %: С 72.32; Н 8.43; N 5.84. М 222.6. $C_{14}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: С 72.07; Н 8.21; N 6.00. М 233.3.

4-Гептанон-О-(3,4,4-трихлор-2-бутероил)оксим 18. Выход 85%, d_{20}^{20} 1.2879, n_D^{20} 1.5072. Найдено, %: С 44.27; Н 5.41; Cl 34.90; N 4.32. М 291.3. $C_{11}H_{16}Cl_3NO_2$. Вычислено, %: С 43.95; Н 5.36; Cl 35.38; N 4.66. М 300.6.

4-Гептанон-О-(4-формилбензоил)окси 19. Выход 87%, Т. пл. 21-22°C. Найдено, %: С 69.19; Н 7.48; N 5.04. М 253.2. $C_{15}H_{19}NO_3$. Вычислено, %: С 68.94; Н 7.33; N 5.36. М 261.3.

4-Гептанон-О-(метилкарбонат)оксим 20. Выход 87%, d_{20}^{20} 0.9991, n_D^{20} 1.4425. Найдено, %: С 58.25; Н 9.38; N 7.06. М 180.2. $C_9H_{17}NO_3$. Вычислено, %: С 57.73; Н 9.15; N 7.48. М 187.2.

4-Гептанон-О-(этилкарбонат)оксим 21. Выход 85%, d_{20}^{20} 0.9719, n_D^{20} 1.4416. Найдено, %: С 60.01; Н 9.72; N 6.54. М 192.4. $C_{10}H_{19}NO_3$. Вычислено, %: С 59.68; Н 9.52; N 6.96. М 201.3.

4-Гептанон-О-(бензилкарбонат)оксим 22. Выход 86%, d_{20}^{20} 1.0523, n_D^{20} 1.4970. Найдено, %: С 68.85; Н 8.36; N 4.93. М 255.7. $C_{15}H_{21}NO_3$. Вычислено, %: С 68.42; Н 8.04; N 5.32. М 263.3.

4-Гептанон-О-(5-фенилизаксозол-3-ил)метаноилоксим 23. Выход 85%, Т. пл. 67-68°C. Найдено, %: С 68.21; Н 6.88; N 8.90. М 291.6. C₁₇H₂₀N₂O₃.

4-Гептанон-О-[5-(*n*-толил)изаксозол-3-ил]метаноилоксим 24. Выход 84%, Т. пл. 71-72°C. Найдено, %: С 69.10; Н 7.16; N 8.54. М 303.8. C₁₈H₂₂N₂O₃.

В результате синтеза получены 24 новые органические соединения и изучены их физико-химические свойства. Установлено, что данные соединения могут найти применение в парфюмерной и фармацевтической промышленности.

УДК 677.46.02

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕИМУЩЕСТВ СОКРАЩЕННОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

*И.С. Карпушенко, ассистент, Е.М. Лобацкая, доцент
УО «Витебский государственный технологический университет»,
г. Витебск, Республика Беларусь*

Увеличение спроса на углеводородное сырье в качестве энергоносителя, рост цен на него, прогнозы об истощении нефтяных запасов, а также экологические проблемы производства химических волокон обуславливают интерес к их получению из возобновляемого, достаточно дешевого и доступного природного сырья, и в первую очередь из целлюлозы. Вискозное волокно является одним из наиболее распространенных искусственных волокон, вырабатываемых из целлюлозы древесины хвойных пород. На сегодняшний день известен опыт выработки вискозы из бамбука, эвкалипта и другого растительного сырья.

Производство вискозного волокна – сложный многооперационный процесс, состоящий из нескольких стадий. На начальной стадии мерсеризации целлюлозу древесины хвойных пород обрабатывают концентрированным раствором щелочи. Полученную щелочную целлюлозу измельчают и выдерживают в течение нескольких часов, чтобы длинные макромолекулы целлюлозы частично окислились на воздухе и распались на более короткие цепочки. На следующем этапе щелочную целлюлозу обрабатывают сероуглеродом – CS₂. В результате этой реакции образуется ксантогенат целлюлозы – продукт, который растворяется в разбавленной щелочи. Процесс растворения при температуре 10-12 °С занимает несколько часов. В итоге получается вязкий гель – вискоза. Гель фильтруют, очищая от механических примесей, и удаляют пузырьки воздуха. После из вискозы можно получать волокна, пригодные для переработки в пряжу, или длинные мононити для технических целей. Иная технология получения тонких вискозных текстильных нитей связана с использованием полунепрерывного принципа, реализующего высокоскоростное формование по мокрому способу.

Существенный недостаток классической технологии – низкая экологичность производства вискозных волокон, связанная с применением сероуглерода. При разложении ксантогената помимо сероуглерода в значительном количестве выделяется ядовитый газ сероводород. Для создания нормальных санитарно-гигиенических условий в производстве машины для получения волокон герметизируют, производственные помещения оснащают мощными системами вентиляции и улавливания вредных газов, остатки которых выбрасываются в атмосферу через трубы высотой до 120 м. Кроме того, производство вискозного волокна требует большого расхода электроэнергии и химических материалов (более 1,5 кг на 1 кг волокна). Поэтому повышение экологической безопасности и снижение энергоемкости являются основными направлениями совершенствования технологии производства вискозных волокон.