

отыскания условий, при которых он может быть получен с возможно большим выходом.

На первом этапе работы проводилось систематическое изучение влияния следующих факторов на выход изобутилового эфира альдегидокислоты: температуры и продолжительности реакции, типа и количества катализатора. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ пп.	Количество реагирующих веществ в г·моль		Продолжительность реакции, час	Температура реакции, °С	Количество H ₂ SO ₄ в % от взятого в реакцию спирта*	Выход, %
	альдегидокислота	спирт				
1	0,022	0,044	2	50	3,7	23
2	0,022	0,044	4	100	6,9	46,3
3	0,022	0,044	6	108	8	94
4	0,022	0,044	8	108	10	94
5	0,022	0,044	10	108	11,6	88
6	0,022	0,044	12	108	13,2	51

* Было проверено четыре разных катализатора, лучшие результаты получены при использовании серной кислоты.

Синтез сложного эфира проводили в условиях, в которых возможно преимущественное протекание этерификации, а не ацетализации. Опыты ставились также в условиях, в которых могла преимущественно протекать реакция ацетализации. В этом случае применялись в качестве катализатора безводный сульфат меди и газообразный хлористый водород, проводилось 40—50-часовое нагревание реакционной массы и использовался 10-кратный избыток спирта по отношению к исходной кислоте. Как показал элементарный анализ полученного продукта, результат определения числа омыления, а также инфракрасный спектр, во всех случаях был получен изобутиловый эфир альдегидокислоты (при использовании сульфата меди была выделена исходная альдегидокислота). Возможно, что ацетализация альдегидов дифенила протекает еще труднее, чем ацетализация альдегидов бензола [3]. Преимущественное протекание реакции этерификации в данном случае хорошо согласуется с современными представлениями на механизм реакции ацетализации и эфиروобразования.

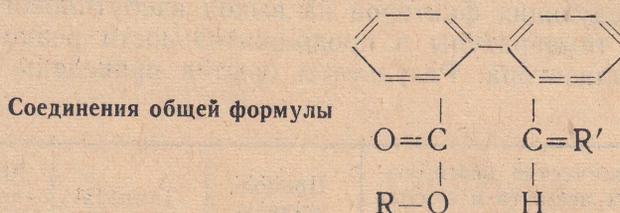
На втором этапе работы проводилось изучение влияния на выход оксима изобутилового эфира альдегидокислоты продолжительности реакции и соотношений взятых реагентов. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ пп.	Количество изобутилового эфира альдегидокислоты в г·моль	Количество солянокислого гидроксиламина в г·моль	Продолжительность реакции, час	Температура реакции, °С	Выход, %
1	0,01	0,01	1	78	59
2	0,01	0,015	2	78	87
3	0,01	0,03	3	78	97
4	0,01	0,05	4	78	93
5	0,01	0,08	5	78	90

В полученных оптимальных условиях синтезированы оксимы других эфиров альдегидокислоты, сведения о которых приведены в табл. 4.

Таблица 4



R	R'	Выход	T _{пл.} и T _{кип.} в °С	Брутто-формула	% азота	
					найдено	вычислено
n-C ₃ H ₇	N—OH	74	210°С при 5 мм рт. ст.	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	4,45	4,95
n-C ₄ H ₉	N—O—H	78	76—78	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	4,7	4,71
n-C ₄ H ₉	N—OH	97	210°С при 3 мм рт. ст.	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	4,25	4,71

2'-формилдифенил-2-карбоновая кислота получалась из продуктов озонлиза фенантрена и имела темп. пл. 130—132°С [5].

Экспериментальная часть

Изобутиловый эфир альдегидокислоты: 5 г (0,022 г. моль) сухой альдегидокислоты, 41 мл (0,44 г. моль) изобутилового спирта и 0,143 мл (0,0027 г. моль) серной кислоты (уд. в. 1,84) нагревают в течение 6 часов на масляной бане. Затем реакционную массу выливают в воду, обрабатывают раствором соды и промывают водой. Очищают продукт перегонкой под вакуумом. Изобутиловый эфир альдегидокислоты представляет собой желтоватую масляную жидкость с темп. кип. 230°С при 13 мм рт. ст. Выход составляет 94%.

Оксим изобутилового эфира альдегидокислоты: 2,82 г (0,01 г. моль) изобутилового эфира альдегидокислоты, предварительно растворенного в спирте, 2,085 г (0,03 г. моль) солянокислого гидроксиламина, 10,8 мл 10%-ного раствора едкого натра и 30 мл этанола нагревают три часа. После охлаждения реакционной массы и добавления небольшого количества соляной кислоты выпадает желтоватое масло, которое очищают разгонкой под вакуумом. Чистый оксим имеет темп. кип. 210°С при 3 мм рт. ст. Выход составляет 96%.

1. Исследовано влияние различных факторов на синтез изобутилового эфира альдегидокислоты и ее оксима.

2. Найденны оптимальные условия синтеза некоторых производных альдегидокислоты, позволяющие получать их с высокими выходами.

3. Показано, что в принятых условиях синтеза сложного эфира альдегидокислоты протекает исключительно реакция этерификации, а не ацетилизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авторское свидетельство № В1468.
2. И. Л. Халфина. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, т. 12, № 6, 1967.
3. И. Л. Халфина. БАС, 1963.
4. А. Г. Печенкин, И. Л. Халфина. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, т. 8, № 6, 1963.
5. P. S. Beiley. J. Am. Chem. Soc., 78, 3811, 1956.