

文章编号: 1001-2468(2002)02-0017-02

3-甲氧基-4-羟基苯甲醛肟的合成*

湛建阶, 周旭章, 邹利鹏, 吴文健

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:以香兰素、盐酸羟胺和强碱为原料, 制备出了3-甲氧基-4-羟基苯甲醛肟。影响合成反应过程的因素有: 温度、试剂的加入顺序、不同的强碱及三种原料的摩尔比。正交实验后三种原料的最佳摩尔比为1:1.2:1.1, 产物的产率达97.4%。文中还对不同酸碱度条件下的此反应机理进行了探讨。通过反应产物熔点的测定及其IR、¹HNMR、TIC-MS等的分析, 确证了合成产物。

关键词:合成; 香兰素; 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛肟

中图分类号: O624.42 文献标识码: A

Synthesis of 4-hydroxy-3-methoxyphenyl Oxime

ZHAN Jian-jie, ZHOU Xu-zhang, ZOU Li-peng, WU Wen-jian

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The synthesis of 4-hydroxy-3-methoxyphenyl-oxime has been made from vanillin, hydroxylamine hydrochloric acid and sodium hydroxide. The factors of reaction process include theses, such as temperature, reagents, strong bases and mole rate of three crude materials. The results show that the best mole rate of three reagents is for 1:1.2:1.1, and the product ratio is for 97.4%. The reactive process and mechanism of synthesis has been discussed. The synthesis product has been corroborated after the measurement of melting point and analysis of its IR, ¹HNMR, TIC-MS.

Key words: synthesis; vanillin; 4-hydroxy-3-methoxyphenyl-oxime

3-甲氧基-4-羟基苯甲醛肟是很多合成产物的中间体, 国外对于它的合成很早就有报道^[1,2], 其详细过程未给出, 但国内则未见有其合成方法的文献发表。

1 试验部分

1.1 试验的仪器及试剂

香兰素(分析纯, 上海化学试剂公司); 乙醇(分析纯, 湖南师大化学试剂厂); 甲醇, 异丙醇(分析纯, 上海振兴化工二厂); 氢氧化钾, 氢氧化钠(分析纯, 天津市化学试剂三厂); 盐酸(分析纯, 湖南湘江氮肥厂); 盐酸羟胺(分析纯, 长沙试剂化工厂); 抽滤装置, 冷凝回流管, 集热式恒温磁力搅拌器(DF-101B, 乐清市乐成电器厂), 傅立叶红外仪(AVATAR-360, 美国), TIC-MS仪(CLASS-2000, 美国), 核磁共振仪(GC-17A/QP-5000, 日本岛津)。

1.2 试验过程

1.2.1 合成

取4.0g香兰醛放入圆底烧瓶中, 加入无水乙醇25ml, 再加入盐酸羟胺1.9g(用5.0ml冰水溶解), 最后加入氢氧化钠1.2g(用3.5ml水溶解并冷却)。控制反应温度为70℃, 反应2.5~3h。反应时, 有白色沉淀生成; 反应后, 将溶液冷却, 抽滤, 显微镜下观察滤渣, 呈立方晶型。据反应产物分析, 应为NaCl。将滤液按如下两种方式进行处理: 蒸馏滤液, 除去一部分溶剂, 冷却, 即有晶体析出, 抽滤, 得晶体; 或者将滤液直接过夜陈化, 第二天即有结晶出现, 抽滤, 得晶体。用蒸馏水洗涤晶体2~3次, 干燥。再用乙醇重结晶, 测固体熔点为120~122℃。产物的产率97.4%。

对上述反应过程进行: 1) 改变试剂加入顺序, 2) 滴加与直接加入氢氧化钠, 3) 改变溶剂(无

* 收稿日期: 2001-10-21

作者简介: 湛建阶(1966-), 男, 讲师。

水甲醇,无水乙醇,丙醇),4)使用不同的碱(氢氧化钠,氢氧化钾),5)控制不同的反应温度(50℃,60℃,70℃,80℃)等五个方面的正交试验研究。

1.2.2 产物表征

mp: 120-122℃, 标准物 mp: 120-121℃。IR (KBr), cm^{-1} : 1697.37 (vs, C=N), 2870.11 (m, H-C=), 1850.83 (s, -CH₃), 2933.87 (s, C=N 双键 N 上所连-OH), 3231.74 (s, 芳环上所连-OH), 2925.60 (s, 芳环上 C-H 伸缩振动), ¹HNMR (CDCl₃), δ : 3.9113 (s, 3H, -OCH₃), 6.2167 (s, 2H, Ar-OH, =N-OH), 6.9602 (m, 2H, Ar-H), 7.2275 (d, 1H, Ar-H), 8.0740 (s, 1H, ArCH=N)。TIC-MS, M/Z: 167, 该物质的分子量 M: 167.34; M+1: 168; 碎片 M: 152。

综合三种谱图可以确定产物是 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛肟。

2 结果与讨论

2.1 各种因素对反应的影响

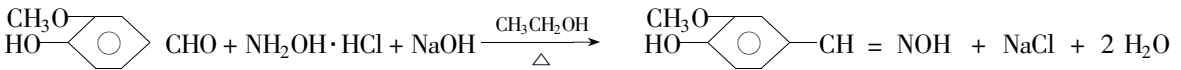
当改变反应物加入的顺序时,反应溶液的颜色有较大差异,其关键在于加入的顺序要防止香兰素分子中酚羟基的氧化,最好的加入顺序是:溶剂、香兰醛、盐酸羟胺、氢氧化钠。碱加入方法对反应的影响表现在:滴加碱时,有白雾生成,原因是反应剧烈放热,滴加处的乙醇汽化所致;直接一次性加入则无此现象。碱用 NaOH 时,产物为 NaCl;用 KOH 时,产物为 KCl,而二者在反应溶液中的溶解度是不同的,表现在对产物产率、纯度的影响是前者要低于后者。不同溶剂主要表现在对产物溶解度的大小的影响上。结果显示:产物在甲醇,乙醇,丙醇中的溶解度依次降低,产率则依次增大。但考虑到溶剂最好要保护芳环上甲氧基不水解,用甲醇最好。不同的反应温度对反应主要体现在对产物稳定性的影响上,温度越高,产物越不稳定。

通过正交试验得出的最佳反应条件为:温度 60℃,香兰素、盐酸羟胺和强碱的最佳摩尔比为 1:

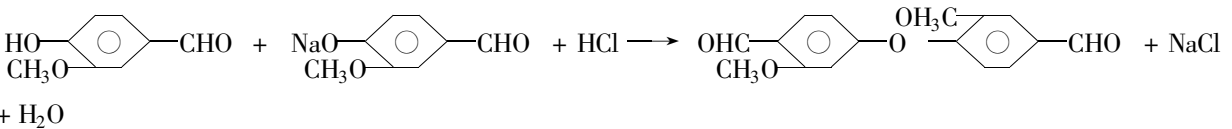
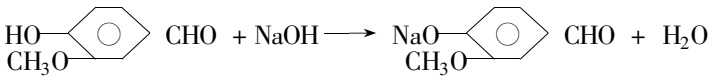
1.2:1.1,溶剂甲醇,反应时间 3h。

2.2 反应过程及反应机理

2.2.1 反应方程式

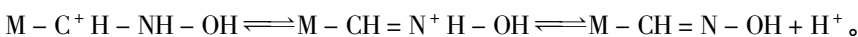
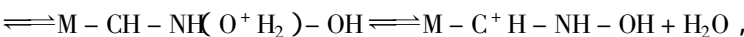
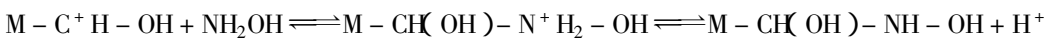
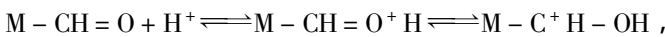


可能的副反应:

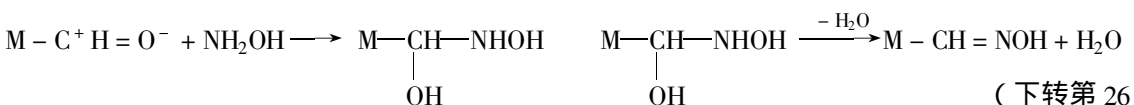
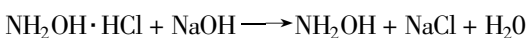


2.2.2 反应机理

用 M 表示 $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$, 当反应液是酸性时



当反应液是碱性时



(下转第 26 页)

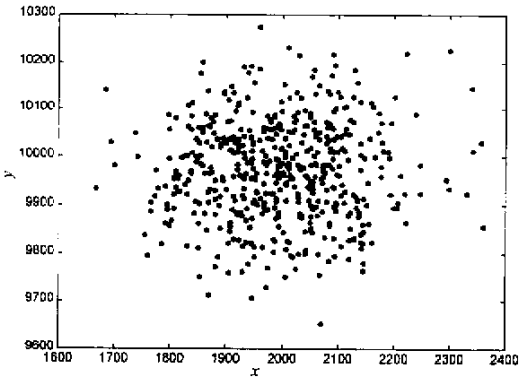


图6 $k=3$ 时刻后验概率密度的抽样点集合

Fig.6 the samples of post pdf at $k=3$

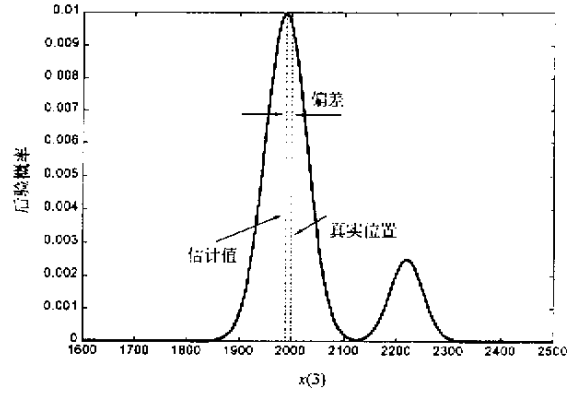


图7 $k=3$ 时刻状态估计的后验概率密度

Fig.7 the pdf of stete estimation at $k=3$

3.3 仿真结果分析

图3~图7对扩展卡尔曼滤波方法与自主滤波方法进行了比较,从图中可以看出:在给定的情景下,这两种方法都能有效地进行滤波,但自主滤波方法对噪声的抑制能力更强,滤波精度更高。图6给出了 $k=3$ 时刻目标的真实位置和用自主滤波方法获得的采样点集合,可以看出,采样点分布在真实位置的周围,从图7可以更直接地看出,后验概率密度函数在目标真实值的附近出现一个峰值,依据概率确定的滤波结果就是该峰值,它与目标真实位置的偏差就形成滤波误差。图1和图2是非高斯观测噪声条件下的仿真结果。其中*号表示目标的真实位置,图2给出了后验概率为95%的区域,从图中可以看出,目标的真实位置都落在该区域内,这表明,该算法滤波误差较小,小于5%。

4 结论

自主滤波方法是一种递推贝叶斯估计。该方法不要求模型是线性,且对任意分布的噪声都适用,算法简单,易于编程实现。和扩展卡尔曼滤波方法比较,该算法滤波效果更好,适用范围更广。

参考文献:

- [1] Alspach D L, Sorenson H W. Nonlinear Bayesian estimation using Gaussian sum approximation [J]. IEEE, Trans. Auto. Control, 1972, 17: 439-477.
- [2] Masreliezc J Approximate non-Gaussian filtering with linear state and observation relations [J]. IEEE Trans. Auto. Control, 1975, 20: 107-110.
- [3] 刘福声, 罗鹏飞. 统计信号处理 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1999.
- [4] 周宏仁, 敬忠良, 王培德. 机动目标跟踪 [M], 北京: 国防工业出版社, 1991.

(上接第18页)

参考文献:

- [1] Mottern J. Am. Chem. Soc. 56, 1934: 2107.
- [2] Hoffmann-La Roche. Chem. Zentr. 127, 1934.

