

М. Б. НЕЙМАН, А. Ф. ЛУКОВНИКОВ и Б. З. ИОФА

СИНТЕЗ 2-C<sup>14</sup>-ПРОПЕНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 20 III 1951)

Применение радиоактивных изотопов может оказать большую услугу при исследовании процессов окисления и горения углеводородов.

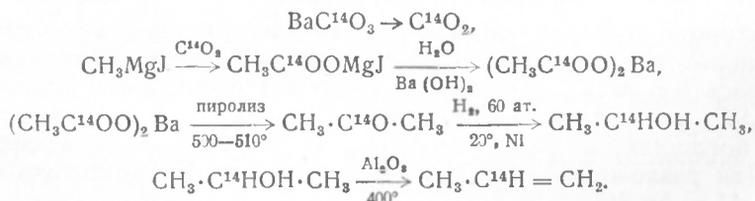
Вводя радиоактивный углерод C<sup>14</sup> в молекулу углеводорода, можно легко проследить за всеми ее превращениями в процессе химической реакции. Если известна изотопная структура углеводорода, то путем определения радиоактивности конечных продуктов реакции можно установить, из каких атомов исходной молекулы они образовались.

Одним из способов введения изотопа углерода в молекулу углеводорода является метод карбонизации магний-галоид-алкильных комплексов с помощью радиоактивной углекислоты C<sup>14</sup>O<sub>2</sub>. С помощью этой реакции получено уже большое число различных углеводородов (1). При введении в молекулу одного атома C<sup>14</sup> может иметь место образование нескольких изомеров. Например, пропан, меченный радиоуглеродом, может иметь одну из структур: C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> или CH<sub>3</sub>·C<sup>14</sup>H<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>.

В связи с изучением механизма окисления углеводородов возникла необходимость синтеза меченого пропилена.

В литературе имеются указания на синтез 1-C<sup>14</sup>-пропен-1 (2). Однако многочисленность трудоемких операций при синтезе, незначительные выходы радиоактивных продуктов вследствие наличия большого количества побочных реакций и возможность миграции двойной связи при повышении температуры не позволили использовать этот изомер для наших целей. Поэтому мы решили синтезировать другой изомер 2-C<sup>14</sup>-пропен, для которого перемещение двойной связи в цепочке несущественно.

Синтез 2-C<sup>14</sup>-пропена мы провели по следующей схеме:



Так как C<sup>14</sup> обладает мягким β-излучением, не проникающим через стенки стеклянных сосудов, при работе мы принимали меры за-

щиты только против возможности попадания газообразных и летучих продуктов в комнату, для чего все установки были герметизированы. Кроме того, принимались меры против возможности обмена  $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$  с атмосферной углекислотой.

Вся методика вначале обрабатывалась на нерадиоактивных продуктах. Отдельные этапы синтеза описаны ниже.

Синтез радиоактивной уксусной кислоты производился рядом авторов (3-5). Он сводится к воздействию радиоактивной двуокиси углерода на реактив Гриньяра. Приготовление  $\text{C}^{14}\text{O}_2$  и карбонизацию  $\text{CH}_3\text{MgI}$  мы проводили в стеклянной вакуумной установке, изображенной на рис. 1. Генерирование углекислоты производилось в сосуде 7 разложением  $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$  с помощью серной кислоты,

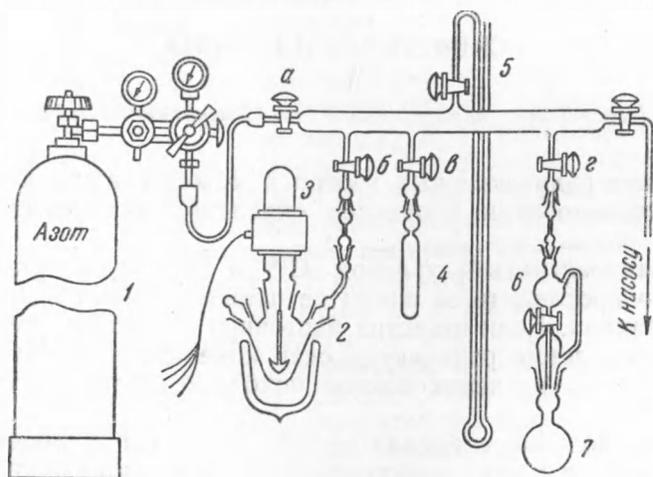


Рис. 1. Установка для синтеза радиоактивной уксусной кислоты. 1 — баллон с азотом, 2 — реакционный сосуд, 3 — индукционная мешалка, 4 — ловушка, 5 — открытый манометр, 6 — генератор углекислоты, 7 — сосуд

поступавшей из капельной воронки 6. Карбонизация реактива Гриньяра производилась в реакционном сосуде 2 при сильном перемешивании смеси с помощью индукционной мешалки 3. Наиболее полное использование углекислоты достигается при  $-20^\circ$ . Необходимо следить, чтобы реакция протекала не слишком бурно и чтобы давление в системе не превышало 400 мм рт. ст. При увеличении давления часть  $\text{CO}_2$  и паров эфира вымораживалась в ловушке 4 погружением последней в жидкий азот. Весь процесс выделения  $\text{CO}_2$  и карбонизации гриньяровского комплекса протекал в течение 20—30 мин.

Разложение образующегося комплекса производилось разбавленной (1:1) серной кислотой в атмосфере очищенного от  $\text{CO}_2$  азота при  $-20^\circ$ . Для связывания выделяющегося при разложении иодистого водорода в реакционную смесь вместе с серной кислотой вводилось некоторое количество сернокислового серебра. Если для реакции бралось 5 г  $\text{BaCO}_3$ , то для полного разложения его требовалось 40 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  уд. веса 1,14. Выделяющаяся при этом углекислота полностью поглощалась 60 мл 0,5N раствора  $\text{CH}_3\text{MgI}$  в абсолютном эфире. Для разложения комплекса и связывания  $\text{HI}$  достаточно 30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 15 г  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

Образующаяся уксусная кислота после разложения комплекса экстрагировалась из реакционной смеси эфиром, который затем отгонялся. Кислота очищалась перегонкой при  $30^\circ$  и 15 мм рт. ст. Для

переведения кислоты в соль дестиллат оттитровывался насыщенным раствором гидроокиси бария. После этого жидкость отгонялась при пониженном давлении, а оставшийся сухой остаток ацетата бария подвергался перекристаллизации.

Из 5 г карбоната бария в результате синтеза у нас получалось в среднем 1,3—1,4 г уксуснокислого бария, что составляет около 45% от теоретического выхода.

Ацетон приготавливался пиролитическим разложением ацетата бария при 500—510° в токе очищенного от CO<sub>2</sub> азота. Фракционированная разгонка образующегося продукта в вакууме позволяет выделить ацетон, свободный от примесей. Полученный нами ацетон имел т. кип. 56—57,5° и коэффициент преломления  $n_D^{21} = 1,3612$ . Средний выход ацетона составлял 50—55%.

Изопропиловый спирт приготавливался из ацетона восстановлением последнего водородом при повышенном давлении над пиррофорным никелем. Гидрирование проводилось в стальном автоклаве при 20° и давлении водорода 60 ат. В автоклав, содержащий 1,3 г пиррофорного никеля, вводилось 10 г ацетона и впускался водород. Теоретическое количество водорода поглощалось обычно в течение 2,5 час. Из смеси был выделен продукт с т. кип. 79—82° и коэффициентом преломления  $n_D^{25} = 1,3760$ , что характеризует достаточно чистый изопропиловый спирт. В среднем из 10 г ацетона получалось 7,6 г спирта, что составляет 75% от теории.

Пропилен приготавливался дегидратацией изопропилового спирта на окиси алюминия при 390—400°. Пропилен конденсировался в сосуде, охлаждаемом жидким азотом, а затем подвергался очистке при помощи фракционированной разгонки. Чистота полученного продукта проверялась по упругости пара в интервале температур от —110° до —50°. Кривая упругости пара, построенная по литературным данным, приведена на рис. 2. Наши экспериментальные данные, изображенные на рисунке точками, хорошо укладываются на эту кривую.

Средний выход чистого пропилена при дегидратации изопропилового спирта составляет 55%.

Таким образом, совокупность всех стадий при синтезе 2-C<sup>14</sup>-пропена по избранной нами схеме дает возможность реализовать около 30% радиоактивности исходного карбоната бария. Активный углерод, находившийся в различных побочных продуктах, после окончания синтеза был переведен в BaC<sup>14</sup>O<sub>3</sub>.

Для экспериментального определения радиоактивности полученного пропилена часть его сжигалась в кварцевом сосуде на раскаленной платиновой спирали до C<sup>14</sup>O<sub>2</sub>. Углекислота переводилась в BaC<sup>14</sup>O<sub>3</sub>, который наносился на диски из алюминиевой фольги. Затем радиоактивность полученных образцов определялась с помощью торцевого счетчика с тонким слюдяным окошком.

Общую радиоактивность синтезированного пропилена можно рассчитать по формуле:

$$I = 1,35 \cdot 10^{-6} A M n \text{ } \mu\text{C.}$$

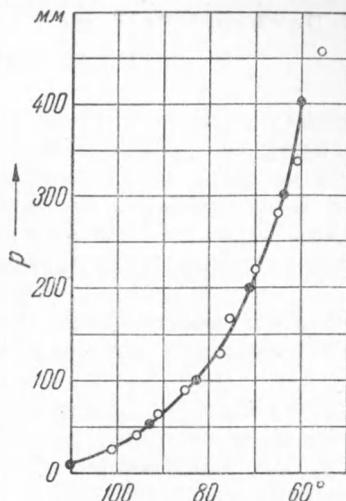


Рис. 2. Кривая упругости пара пропилена. Точками помечены данные для 2-C<sup>14</sup>-пропена. На оси абсцисс отложена отрицательная температура в °C

Здесь  $A$  — удельная активность образца  $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$ ,  $M$  — молекулярный вес карбоната бария,  $n$  — число молей полученного пропилена.

Величина общей радиоактивности полученного нами 2- $\text{C}^{14}$ -пропена составила 2,8% радиоактивности исходного карбоната бария.

Поступило  
17 III 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман и В. Л. Тальрозе, Усп. хим., 18, 402 (1949). <sup>2</sup> W. Dauben, I. Reid, P. Jankwich and P. Calvin, Journ. Am. Chem. Soc., 68, 2117 (1946). <sup>3</sup> S. Ruben, M. Allen and P. Nahinsky, *ibid.*, 64, 3050 (1942). <sup>4</sup> W. Sakami, W. Evans and S. Gurin, *ibid.*, 69, 1110 (1947). <sup>5</sup> W. Dauben, I. Reid and P. Jankwich, Anal. Chem., 19, 828 (1947).