

В. И. МАЙМИНД, Б. В. ТОКАРЕВ и М. М. ШЕМЯКИН

МИКРОСИНТЕЗ СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 14 IX 1951)

До настоящего времени в литературе было описано четыре способа микросинтеза синильной кислоты или ее солей, но все эти способы обла- дают рядом существенных недостатков.

Согласно первому из них (1, 2), углекислый газ, полученный из CaCO_3 , нагревают под давлением при 620° с NH_3 и металлическим калием, нанесенным в виде зеркала на поверхность стеклянной трубки; по данным авторов, выход HCN колеблется в пределах от 75 до 96%. Этот способ очень сложен в отношении методики и применяемой аппа- ратуры; к тому же выход цианида находится в большой зависимости от условий опыта, в частности, от давления CO_2 , что обуславливает возможность получения лишь строго определенного количества HCN (1 миллимоль). Основным же недостатком этого способа является его ненадежность (3, 4).

Второй описанный в литературе способ (3) заключается в восстано- влении углекислоты магнием до углерода, который превращают затем в HCN нагреванием с NH_3 при 1000° . Недостатком способа являются сложность методики и аппаратуры и, что особенно существенно, низкий выход HCN (около 60%).

Не менее сложен в отношении методики и к тому же очень длителен третий способ (4), согласно которому HCN получают из CaCO_3 через ряд промежуточных этапов: сначала выделяют углекислый газ из кар- боната бария, затем, действуя трифенилметилнатрием, получают трифе- нилметилуксусную кислоту, которую превращают через ее хлорангидрид и амид в трифенилметилцианид; последний подвергают, наконец, гидро- генолизу до трифенилметана и цианида натрия, выход которого, счи- тая на углекислый газ, не превышает 70%.

Четвертый способ (5) является самым простым в отношении мето- дики, быстро осуществим и не требует какой-либо специальной аппа- ратуры; по этому способу смесь CaCO_3 и NaN_3 постепенно нагревают в атмосфере азота в длинной стеклянной пробирке до темнокрасного ка- ления, причем реакция быстро заканчивается. Охладив реакционную массу, к ней приливают воду, затем подкисляют и отгоняют образовав- шуюся синильную кислоту, выход которой, по данным авторов описы- ваемого способа, достигает 76—80%. Однако другими исследователями (3, 4) подчеркивается, что этот способ ненадежен, а выходы HCN зна- чительно ниже указанных.

Пытаясь использовать этот способ для получения синильной кислоты, мы также пришли к заключению, что он совершенно неприемлем, так как процесс почти всегда сопровождается очень бурным разложением реак- ционной массы, приводящим к ее выбрасыванию из пробирки. Правда,

по нашим наблюдениям, эти вспышки могут быть частично устранены. Для этого необходимо вызывать первичное местное разложение смеси либо путем осторожного нагревания микрогорелкой небольшого участка верхней ее части, либо путем внесения в нее накаленной платиновой проволоки; последующее нагревание также должно вестись очень осторожно и постепенно. Однако даже при соблюдении всех мер предосторожности способ остается попрежнему ненадежным — реакция обычно протекает очень бурно, иногда сопровождаясь неожиданными сильными вспышками, а выход HCN достигает в лучшем случае 50—60%.

Мы считали, что приемлемым может быть лишь тот способ, который позволит быстро и с должной гарантией осуществлять микросинтез требуемых количеств HCN непосредственно из BaCO_3 в одну стадию и без применения сложной аппаратуры. Способ, отвечающий этим требованиям и позволяющий получать HCN с выходом, достигающим 90%, описывается нами ниже*.

Поскольку для превращения BaCO_3 в цианид требуется одновременное наличие азотсодержащего вещества и восстановителя (например, металла), мы считали, что азиды металлов должны быть весьма подходящими реагентами, так как при повышенной температуре они способны легко разлагаться с образованием и металла и азотсодержащих веществ. Особенно удачным для этих целей мог бы быть KN_3 , так как при нагревании он разлагается довольно спокойно; в то же время образующийся металлический калий должен был достаточно легко восстанавливать карбонат. Именно поэтому из всех возможных реагентов мы предпочли KN_3 , который полностью и оправдал наши ожидания.

Действительно, первые же проведенные нами опыты показали, что с KN_3 реакция протекает достаточно спокойно. Еще более хорошие результаты были достигнуты после того, как мы смогли найти прием, облегчающий начало разложения азиды калия. Этот прием заключается в том, что на поверхность смеси BaCO_3 и KN_3 помещают небольшой кусок металлического натрия или калия, который затем расплавляют с помощью микрогорелки; расплавленный металл инициирует разложение KN_3 , которое в дальнейшем поддерживается равномерным нагреванием всей смеси. Благодаря этому весь процесс протекает очень спокойно, не сопровождаясь бурным разложением реакционной массы.

Создав достаточно надежные условия проведения процесса, мы смогли затем приступить и к выяснению оптимальных условий превращения карбоната в цианид. Эта реакция, которую следует проводить в атмосфере инертного газа, протекает лишь при высокой температуре. Поэтому после разложения азиды полученную массу необходимо нагревать при 750—780° в течение 2—3 мин. При соблюдении этих условий выход цианида достигает 75—85%. Более продолжительное нагревание при этой температуре излишне. Снижение же температуры ведет к резкому падению выхода; последний хотя и возрастает при увеличении времени выдержки, но не достигает указанного выше выхода. Повышение температуры выше 780° не снижает выхода, если одновременно уменьшается и время нагревания; однако повышение температуры выше 780° нецелесообразно, так как при этом происходит слишком интенсивное испарение калия (т. кип. 762°), образующегося в процессе разложения азиды.

В дальнейшем нами было установлено, что разложение KN_3 целесообразно проводить в отсутствие BaCO_3 , добавляя его лишь по окончании разложения азиды. Было также найдено, что последующее нагревание реакционной смеси следует вести ступенчато — сначала в течение

* Когда данная статья была подготовлена к печати, в литературе появилось описание еще одного метода микросинтеза синильной кислоты⁽⁶⁾, основанного на реакции взаимодействия BaCO_3 с металлическим цинком и NH_3 при температуре около 650°.

8—10 мин. при температуре 300—400° и затем в течение 2—3 мин. при 750—780°. Соблюдение этих условий позволяет получать устойчивые выходы цианида в пределе 80—85%. Еще более эффективные результаты были достигнуты нами после того, как значительная часть KN_3 была заменена металлическим калием. В этом случае выход цианида составляет 85—90% (при проведении реакции с 0,5—2,0 миллимолями BaCO_3), причем процесс протекает достаточно спокойно.

В заключение следует заметить, что для проведения описываемого микросинтеза синильной кислоты необходимо применять только химически чистый KN_3 . Последний не должен содержать заметных следов поташа и железа.

Экспериментальная часть

1. На дно тугоплавкой пробирки (20 × 160 мм) помещают 100—400 мг BaCO_3 и тройное по весу количество KN_3 ; вытеснив воздух сухим чистым азотом, добавляют 1,0—1,2 г металлического калия*. Все дальнейшие операции проводят в атмосфере азота, медленно пропуская ток последнего. Расположив пробирку под углом приблизительно 45°, небольшим пламенем горелки расплавляют металлический калий и затем продолжают осторожное нагревание смеси до начала разложения азида, после чего пробирку переносят в электрический колбонагреватель, заканчивая процесс при 300—400°. Нагревание регулируют так, чтобы разложение азида происходило достаточно энергично, но не слишком бурно. После того как азид разложится, нагревание при температуре 400° продолжают еще 3—5 мин. Затем пробирку помещают в наклонно расположенную электрическую трубчатую печь, предварительно нагретую до 750—780°, и нагревают при этой температуре в течение 2—3 мин. Вынув пробирку, ее охлаждают под током азота и к реакционной массе осторожно приливают по каплям 3—4 мл воды или 50% водного метилового спирта. Не прекращая тока азота, раствор подкисляют 5 мл 40% H_2SO_4 и затем отгоняют HCN в 1*N* раствор метилата натрия в метиловом спирте**. Выход HCN составляет 85—90%.

2. На дно тугоплавкой пробирки (20 × 160 мм) помещают 2,0 г KN_3 и маленький кусочек (около 0,1 г) металлического калия или натрия. Пропуская медленный ток азота, азид осторожно разлагают, как описано в предыдущем опыте, следя за тем, чтобы образующийся калий по возможности оставался на дне пробирки. Охладив пробирку, вносят 100 мг BaCO_3 и смесь нагревают в условиях предыдущего опыта, сначала 8—10 мин. при 300—400°, а затем 2—3 мин. при 750—780°. Выход HCN составляет 80—85%.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
30 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ B. D. Cramer and G. B. Kistjakowsky, Journ. Biol. Chem., 137, 549 (1941). ² R. B. Lofffield, Nucleonics, 1, No. 3, 54 (1947). ³ R. Abrams, Journ. Am. Chem. Soc., 71, 3835 (1949). ⁴ B. Bellau and R. Heard, *ibid.*, 72, 4268 (1950). ⁵ A. W. Adamson, *ibid.*, 69, 2564 (1947). ⁶ J. McCarter, *ibid.*, 73, 482 (1951).

* Необходимо иметь в виду, что даже при быстрой работе калий успевает поглотить из воздуха некоторое количество CO_2 , за счет которого может образоваться до 1 мг HCN .

** При определении выхода HCN ее поглощают избытком водного раствора щелочи, оттитровывая затем AgNO_3 .