

Т. И. АНДРИАНОВА и Е. А. АНДРЕЕВ

## ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, МЕЧЕННЫХ C<sup>14</sup>

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 VI 1952)

В своем первом сообщении (1) мы указывали, что для изучения механизмов крекинга и окисления углеводородов наряду с другими методами исследования целесообразно применять углеводороды, меченные изотопом углерода C<sup>14</sup>. В избранном нами пути синтеза углеводородов, меченных C<sup>14</sup>, получение сложных эфиров (путем этерификации) карбоновых кислот является одним из этапов.

Реакция этерификации карбоновых кислот спиртами изучена в органической химии достаточно хорошо.

Величина константы равновесия этой обратимой реакции указывает на возможность получения эфира с выходом  $\frac{2}{3}$  при исходном равномолекулярном соотношении кислоты и спирта. Более высоких выходов эфиров добиваются сдвигом равновесия в сторону образования сложного эфира или увеличением концентрации одного из исходных продуктов в реакционной среде или удалением воды водуотнимающими средствами.

В работе (2) имеется краткое описание примененного авторами метода синтеза радиоактивного *n*-пропилпропионата. Этерификация проводилась совместно с азеотропной разгонкой.

Твердая соль натрийпропионата обрабатывалась в течение нескольких часов смесью *n*-пропилового спирта, бензола и концентрированной серной кислоты. Вода удалялась как тройная азеотропная смесь, бензол удалялся как двойная азеотропная смесь. Для дистилляции применялась колонка длиной 40 см и диаметром 6 см без насадки. Выход и чистоту полученного радиоактивного эфира Фрис и Кальвин в статье (2) не указывают.

Сложные эфиры карбоновых кислот получались нами путем этерификации кислот, меченных изотопом C<sup>14</sup>, спиртами в присутствии серной кислоты. Этерификация проводилась при комнатной температуре в течение длительного времени (24—48 час.). Для полноты использования радиоактивных кислот брался избыток спирта. Были получены следующие эфиры, меченные C<sup>14</sup>: этиловый эфир уксусной кислоты, *n*-пропиловый эфир пропионовой кислоты и этиловый эфир изомасляной кислоты.

Этерификация кислот протекала по следующей схеме:



Методика этерификации отработывалась на неактивных веществах соответственно для каждого синтезируемого эфира. Карбоновая кислота сначала смешивалась с серной кислотой ( $d = 1,84$ ) в соотношении, ука-

Таблица 1

Карбоновые кислоты	Колич. в мл	Спирты	Колич. в мл	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в мл	Выход в %	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>		Т. кип.	
						получен- ная фракция	по литр. даным	получен- ная фракция	по литр. даным	получен- ная фракция	по литр. даным
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH . . . . .	5	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	40	1,5	84,5	0,880	0,883	1,389	1,393	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COOH . . . . .	20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	72	45	71,5	0,872	0,866	—	—	130—136	135
То же . . . . .	40	То же	30	7,5	62,0	0,861	0,866	1,398	1,401	—	—
" . . . . .	40	"	30	7,5	81,0	0,865	0,866	1,396	1,401	130—137	135

занном в табл. 1, в обычной круглодонной колбе соответствующего размера, после этого добавлялся соответствующий спирт, и смесь оставалась стоять в течение длительного времени (1—2 суток) при комнатной температуре. Затем эта смесь обрабатывалась 2 раза насыщенным раствором хлористого натрия, взятого каждый раз примерно в двухкратном количестве по отношению к спирту. Верхний слой, представляющий собой эфир, отделялся от нижнего, содержащего хлористый натрий, серную кислоту и избыток непрореагировавшего спирта, в делительной воронке, сушился в течение ночи свежeproкаленным сульфатом натрия и взвешивался. Полученный эфир перегонялся и определялись его физические константы — удельный вес и коэффициент преломления.

В табл. 1 приводятся результаты опытов по обработке методики этерификации неактивных кислот спиртами, для сопоставления приводятся значения физических констант по литературным данным.

После тщательной обработки методики с применением неактивных кислот мы переходили к синтезу эфиров, меченных изотопом углерода C<sup>14</sup>. Так как было желательно получить эфиры с большой удельной активностью, то нам приходилось иметь дело с довольно малыми количествами вещества.

В табл. 2 приводятся соотношения взятых компонентов при синтезах радиоактивных эфиров.

Полученные при этерификации радиоактивные эфиры дважды промывались насыщенным раствором хлористого натрия, для каждой промывки его бралось по 8—10 мл во избежание больших потерь активности вследствие частичной растворимости эфиров в

растворе хлористого натрия. Качественные пробы показывали, что раствор NaCl после отделения эфира был радиоактивен.

Таблица 2

Карбоновые кислоты	Колич. в г	Спирты	Колич. в мл	$\frac{H_2SO_4}{d=1,84}$ в мл
$CH_3C^{14}OON$	1,956	$C_2H_5OH$	6	1,7
$C_2H_5C^{14}OON$	1,685	$C_3H_7OH$	5	1,3
$(CH_3)_2CHC^{14}OON$	2,045	$C_2H_5OH$	5,8	1,6

В табл. 3 приведены количества полученных радиоактивных эфиров, их удельная активность и выход по отношению к взятым кислотам.

Таблица 3

Эфиры	Колич. в г	Уд. акт. μС/мл·моль	Выход в % по акт. на исходн. кислоту
Этиловый эфир уксусной кислоты	3	28,8	98
Этиловый эфир изомасляной кислоты	1,75	22,9	83
Пропиловый эфир пропионовой кислоты	1,77	24,1	67

В заключение авторы выражают благодарность С. З. Рогинскому за внимание к проведенной работе.

Поступило  
10 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. И. Андрианова и Е. А. Андреев, ДАН, 86, № 3 (1952). <sup>2</sup> В. А. Fries, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 70, 2235 (1948). <sup>3</sup> Б. А. Казанский, М. Н. Розенгарт, О. Н. Соловова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1941).