

Т. И. АНДРИАНОВА и Е. А. АНДРЕЕВ
ПОЛУЧЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ,
МЕЧЕННЫХ C^{14}

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

Непредельные углеводороды — пропилен и изобутилен, меченные C^{14} , мы получали, соответственно, из *n*-пропилового и изобутилового спиртов путем дегидратации последних на окиси алюминия.

Спирты, меченные C^{14} , синтезировались следующим образом. Сначала получались карбоновые кислоты путем синтеза Гриньяра из соответствующих магнийгалоидалкилов и радиоактивной углекислоты. Карбоновые кислоты переводились в сложные эфиры путем этерификации соответствующими спиртами. Сложные эфиры гидрировались на медно-хромовом катализаторе при высоком давлении с образованием спиртов. Подробно синтез спиртов описан в сообщении (3).

Укажем, что в работах (1, 2) описываются методы получения пропилена, меченного C^{14} .

Дегидратация спиртов проводилась нами на цельнопаянной установке (из молибденового стекла), изображенной на рис. 1, которая позволяла работать с малыми количествами вещества (0,5—1 мл). Реактор представляет трубку 1 диаметром 10 мм и длиной 22 см, наполненную гранулированной (диаметр зерна 1,—2 мм) окисью алюминия. Трубка в верхней части соединена на шлифе 2 с трехшариковой воронкой 3 для подачи спирта, а в нижней части она спаяна с шариковым холодильником 4, который заканчивается приемником 5. Шариковый холодильник имеет диаметр шарика 12 мм и общую длину 6 см, а приемник — длину 4 см и диаметр 15 мм. Приемник соединен шлифом с тройниками и U-образным манометром (6), через который происходит отбор газа из установки.

Каталитическая трубка находится в печи 7, имеющей дифференциальную обмотку, позволяющую поддерживать равномерную температуру по всей длине печи. Температура измеряется термопарой, спай которой помещен в воздушное пространство между печью и каталитической трубкой. Большой точности измерения температуры в данном случае не требовалось.

Получение пропилена, меченного C^{14} ($CH_3CHC^{14}H_2$) *. Предварительно методика дегидратации отработывалась на неактивном *n*-пропиловом спирте.

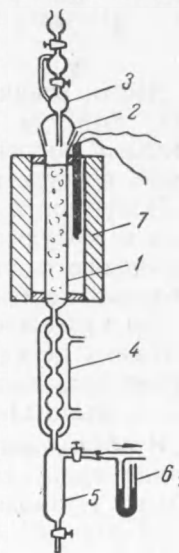


Рис. 1. Установка для каталитической дегидратации спиртов

* В синтезе пропилена принимал участие М. И. Барсуков.

Для опыта было взято 2,1 мл *n*-пропилового спирта (d_4^{20} 0,804, n_D^{20} 1,386, $t_k = 97^\circ$) и при температуре 380° пропущено по каплям через катализатор, где происходило разложение спирта по схеме:



Вода конденсировалась в холодильнике 4 и стекала в приемник 5, а газообразный пропилен из верхней части приемника собирался в газометр над насыщенным раствором NaCl. Из взятого количества спирта было получено 570 мл газа (при 0° и 760 мм), содержащего не менее 97% непредельных соединений и 0,6% альдегидов, являющихся побочными продуктами разложения спирта. Выход пропилена составлял 91% от теории.

Дегидратация *n*-пропилового спирта, меченного изотопом C^{14} , проводилась при температуре $380-385^\circ$. Было взято 5 мл спирта и получено 1205 см³ пропилена (при 0° и 760 мм рт. ст.). Для определения радиоактивности полученного пропилена, последний в количестве 4,5 мл в смеси с кислородом сжигался на платинированном асбесте при 500° . Углекислый газ поглощался 1 *N* раствором NaOH, последний затем переводился в $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$ обработкой раствором BaCl_2 . Из карбоната бария делалась «мишень» и на счетчике подсчитывалось число импульсов.

Т а б л и ц а 1

Спирт в мл	Т-ра в ^о	Получен. газ в мл (0°, 760 мм рт. ст.)	Непредельн. в %	Выход изобутилен. в %
4,3	425	985	94,5	91,5
2,3	415—420	543	97,6	93,5

Взято осадка BaCO_3 на мишень 12,8 мг. На счетчике получено 1206 имп/мин сверх фона. Коэффициент самопоглощения $\gamma = 1,75$. Площадь мишени 2,54 см². Поправочный множитель на поглощение в слюде, воздухе и пр. $\xi\mu = 45$.

Полученный пропилен имел удельную активность 2,63 μC на миллимоль и общую активность 141,2 μC . Выход пропилена по активности по отношению к спирту составлял 81%, выход по активности в расчете на исходный карбонат бария составляет 44%.

Получение изобутилена, меченного C^{14} . $(\text{CH}_3)_2\text{CC}^{14}\text{H}_2$. Методика дегидратации изобутилового спирта на катализаторе Al_2O_3 проверялась вначале на неактивном спирте на установке, показанной на рис. 1. Было проведено два опыта.

Изобутиловый спирт (d_4^{20} 0,802; n_D^{20} 1,396; $t_k = 107^\circ$) медленно по каплям пропускался через катализатор при температуре 425° . В выходящем из установки газе определялось содержание непредельных соединений. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Изобутилен, меченный C^{14} , получался из радиоактивного изобутилового спирта, содержащего неактивный этиловый спирт, путем дегидратации на окиси алюминия при температуре $415-420^\circ$ *. Дегидратация проводилась на установке, изображенной на рис. 1. Полученный газ разгонялся на колонке глубокого охлаждения типа Подбильняка **.

В результате опыта было получено 130 мл (0° , 760 мм) изобутилена с удельной активностью 20,4 μC на миллимоль. Выход изобутилена по активности по отношению к спирту равен 90%, а по отношению к ис-

* Синтез изобутилового спирта проводился по схеме, изложенной выше. Для этерификации радиоактивной изомазляной кислоты брался этиловый спирт, поэтому после восстановления сложного эфира получалась смесь двух спиртов — изобутилового и этилового.

** Разделительная колонка монтировалась одним из авторов, совместно с Б. В. Клименком.

ходному карбонату бария (после проведения многоступенчатого синтеза) составляет 37,5%.

Авторы выражают благодарность С. З. Рогинскому за внимание к проведенной работе.

Поступило
3 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Б. З. Иофа, ДАН, 78, 493 (1951).
² В. А. Fries, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 70, 2235 (1948). ³ Т. И. Андрианова, Е. А. Андреев, ДАН, 86, № 6 (1952).