

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. ЛУКОВНИКОВ, М. Б. НЕЙМАН, А. А. БАГ, Л. М. РОДИОНОВА,
И. С. САМОУКИНА и Н. В. БЛИЗНЯК

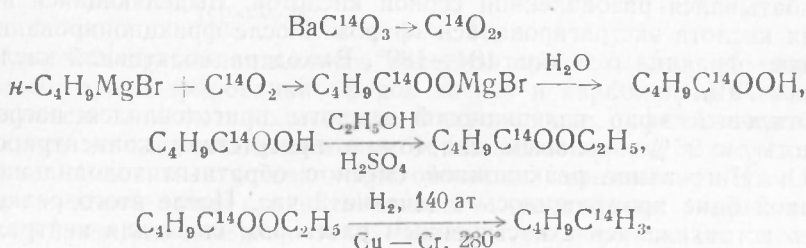
СИНТЕЗ 1-С¹⁴-ПЕНТАНА И 3-С¹⁴-ПЕНТАНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 XI 1952)

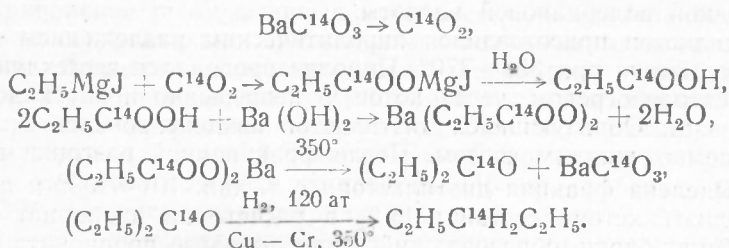
Практика работы с радиоактивными изотопами открывает новые возможности использования этого вида индикаторов для изучения механизма химических реакций и, в частности, механизма окислительных процессов.

В целях исследования механизма образования некоторых промежуточных продуктов окисления пентана мы выполнили в настоящей работе синтез двух изомеров: 1-С¹⁴-пентана и 3-С¹⁴-пентана. В основу синтеза этих изомеров была положена широко применяемая в органической химии реакция карбонизации магнийгалоидалкильных соединений при помощи углекислоты. При приготовлении меченых соединений применялась радиоактивная углекислота.

Синтез 1-С¹⁴-пентана был проведен по схеме:



Для синтеза 3-С¹⁴-пентана были использованы следующие реакции:



Синтез кислот проводился в стеклянной установке, описанной ранее (1). Опыты с неактивными реактивами, поставленные для отыскания условий максимальных выходов кислоты при карбонизации магнийгалоидалкильных соединений, показали, что реакцию лучше проводить

при низкой температуре ($-25 \pm -20^\circ$). В этом случае значительно уменьшается вероятность протекания побочных реакций, что сильно повышает выход кислот. Целесообразно вначале в реакционный сосуд вводить твердую углекислоту, а затем уже вносить сильно охлажденный эфирный раствор магнийалкилгалогенида. В этих условиях и при охлаждении реакционного сосуда твердой углекислотой реакция протекает с 95—97% выходом кислот.

Вакуумная методика, примененная нами в работе, позволяет провести эти операции легко и быстро. Как показали наши опыты, на выход кислот при проведении реакции в описанных условиях сильно влияет концентрация раствора магнийалкилгалогенида. Наилучший выход достигается при работе с 0,5 *N* раствором. Разложение образующегося при карбонизации комплекса мы производили разбавленной серной кислотой (1:1). Для связывания галоид-ионов в реакционную смесь с H_2SO_4 вводилось сернокислое серебро.

В зависимости от того, была ли нужна свободная кислота или ее соли, мы изменяли методику выделения органических кислот из реакционной смеси. Для выделения пропионовой кислоты мы отгоняли вначале эфир, а остаток несколько раз встряхивали с небольшими порциями воды. Водный экстракт подвергался при $50-60^\circ$ вакуумной разгонке, в результате которой пропионовая кислота с водой чисто отделялась от серной кислоты и растворимых солей. Дестиллат оттитровывался насыщенным раствором гидроксида бария. Пропионат бария выделялся упариванием в вакууме, затем перекристаллизовывался. Выход радиоактивного пропионата бария составлял 88% теоретического выхода в расчете на $BaC^{14}O_3$.

Для выделения свободной валериановой кислоты последняя отгонялась из реакционной смеси с водяным паром. Водный дестиллат насыщался углекислым натрием. При этом валериановая кислота образовывала натриевую соль. Побочные продукты реакции (дибутилкетон, трибутилкарбинол и др.) ⁽²⁾ отделялись из содового раствора экстрагированием эфиром. Водный слой, содержащий соль валериановой кислоты, обрабатывался разбавленной серной кислотой. Выделяющаяся валериановая кислота экстрагировалась эфиром. После фракционирования была собрана фракция с т. кип. $184-189^\circ$. Выход радиоактивной кислоты составил 70%.

Этиловый эфир валериановой кислоты приготавливался нагреванием кислоты с 96% этиловым спиртом в присутствии концентрированной H_2SO_4 . Нагревание реакционной смеси с обратным холодильником на водяной бане производилось в течение 3 час. После этого реакционная смесь встряхивалась с насыщенным раствором соды для нейтрализации серной кислоты. Эфир отделялся, высушивался безводным сульфатом натрия и подвергался перегонке. Была выделена фракция с т. кип. $143-147^\circ$, что соответствует этилвалерату. Выход эфира составил 70% от исходной валериановой кислоты.

Диэтилкетон приготавливался пиролитическим разложением пропионовокислого бария при $350-370^\circ$. Пиролиз проводился в стеклянной трубке с электрообогревом, через которую непрерывно пропускался газообразный азот. Образующийся диэтилкетон конденсировался в ловушках, охлаждаемых жидким азотом. После фракционной разгонки в вакууме была выделена фракция диэтилкетона с т. кип. $101-103^\circ$ и n_D^{25} 1,3911. Выход диэтилкетона составил 85% в расчете на пропионат бария.

Карбонат бария, образовавшийся при пиролизе пропионата бария, содержал половину взятого для реакции радиоактивного углерода. Поэтому после соответствующей очистки он был использован нами для других синтезов.

Гидрирование диэтилкетона и этилвалерата мы проводили газообразным водородом на хромите меди в качестве катализатора. В литературе

имеются указания на то, что применение хромита меди сильно увеличивает по сравнению с никелевым катализатором выход спиртов при гидрировании эфиров органических кислот, альдегидов и кетонов (3, 4).

Применяемый обычно путь перехода от кислоты или кетона к соответствующему углеводороду состоит в двухстадийном гидрировании кетона или эфира кислоты до спирта и последнего до углеводорода. Хромит меди как катализатор обычно служит для гидрирования сложных эфиров кислот и карбонильных соединений в карбинольные соединения. Приготовление катализатора описано в литературе (3, 5) и состоит в воздействии нитрата меди на раствор хромовокислого аммония. Получающаяся медноаммонийная соль хромовой кислоты после высушивания подвергается термической обработке. Продукт термического разложения обрабатывается 10% раствором уксусной кислоты, отфильтровывается, промывается водой и высушивается.

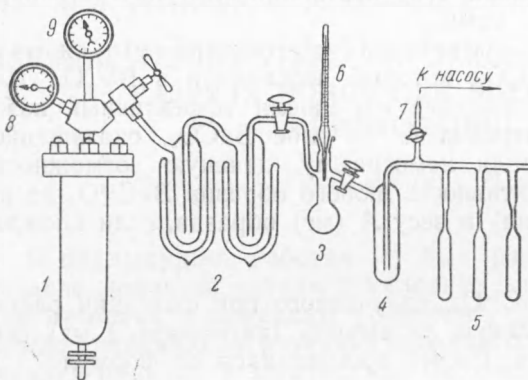


Рис. 1. Схема извлечения продуктов гидрирования из автоклава. 1 — автоклав, 2 — ловушки, охлажденные жидким азотом, 3 — колба для разгонки, 4 — ловушки, 5 — ампулы, 5 — термометр, 7 — кран к насосу, 8 — манометр, 9 — термометр

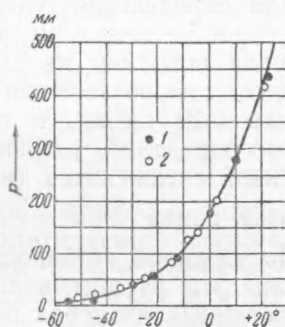


Рис. 2. Кривая упругости пара пентана

Практика применения такого катализатора показала, что наряду со спиртами при гидрировании эфиров кислот и карбонильных соединений образуются заметные количества углеводородов, соответствующих по структуре исходным соединениям. В последнее время, в результате некоторых изменений в условиях приготовления катализатора, нам удалось в значительной мере изменить основное направление гидрирования в сторону преимущественного образования углеводородов. Так, при гидрировании этилового эфира валериановой кислоты мы получили *n*-пентан с выходом 85% от теории и при гидрировании диэтилкетона — *n*-пентан с 82% выходом.

Гидрирование радиоактивных этилвалерата и диэтилкетона мы проводили в горизонтально вращающемся стальном автоклаве емкостью 150 мл. Давление регистрировалось манометром, температура — термометром. При гидрировании этилвалерата начальное давление водорода составляло 139 ат, рабочая температура 280—285°. Весь процесс гидрирования протекал около 3,5 час. При гидрировании диэтилкетона начальное давление водорода составляло 116 ат, рабочая температура 225—230°. Процесс гидрирования протекал около 2 час. Количество катализатора, применявшегося при гидрировании, составляло 10% от веса гидрируемого продукта.

Выгрузка продуктов производилась из горячего автоклава, как это схематически изображено на рис. 1. После падения давления содержимое автоклава откачивалось при помощи насоса. При этом все органические жидкости конденсировались в ловушке 2. Содержимое ловушек

2 в вакууме перегонялось в колбу 3, снабженную термометром. Для этого ловушки подогревались, а колба охлаждалась жидким азотом. Затем из колбы 3 при атмосферном давлении производилась отгонка отдельных фракций в ловушку 4, из которой в вакууме каждая из фракций перегонялась в одну из ампул 5. Ампула после внесения в нее соответствующей фракции отрезалась от установки и запаивалась.

Таким путем нам удалось приготовить и собрать 5,2 г 1-C¹⁴-пентана с выходом 85% и 7,4 г 3-C¹⁴-пентана с выходом 82% от теории. Для проверки чистоты полученных продуктов были проверены температуры кипения и плавления, показатели преломления, которые соответствовали табличным данным: т. кип. 35,5°, т. пл. —130,5° и n_D^{10} 1,3578. Кривые упругости пара 1-C¹⁴-пентана и 3-C¹⁴-пентана, представленные на рис. 2, хорошо совпали с кривой, построенной на основании табличных данных (6). Здесь 1 — упругость пара 1-C¹⁴-пентана и 2 — упругость пара 3-C¹⁴-пентана, синтезированных нами.

Для определения удельной активности (α) пентана мы сжигали последний на окиси меди до CO₂, который переводили в BaCO₃. Для введения поправки на самопоглощение мы нашли эффективный коэффициент самопоглощения электронов C¹⁴ в слое BaCO₃, оказавшийся равным 0,29 см²/мг, и построили номограмму, дающую возможность быстро определять удельную активность любого образца BaC¹⁴O₃ по измеренной активности I (имп/мин) и весу A (мг) образца, если площадь образца равна $\frac{\pi}{2}$ см².

По удельной активности BaC¹⁴O₃, полученного при сжигании радиопентана, мы рассчитывали удельную активность (активность 1 мг) синтезированных изомеров пентана. Расчет производился по формуле

$$\alpha_{C_5H_{12}} = 6,18 \cdot 10^{-9} \cdot K \alpha_{BaCO_3} \text{ мС / мг,}$$

где K — коэффициент счетности применяемого в работе счетчика β -излучений, а $6,18 \cdot 10^{-9}$ — коэффициент перехода от имп/мин на 1 мг BaCO₃ к мС на 1 мг пентана.

Определение удельной активности изомеров пентана показало, что при синтезе 1-C¹⁴-пентана было использовано 43% и при синтезе 3-C¹⁴-пентана 30% радиоактивного углерода исходного карбоната бария.

Поступило
8 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Б. З. Иофа, ДАН, 78, 493 (1951).
² М. Иванов, Bull. Soc. Chim. Fr. [4], 37, 293 (1925). ³ H. Adkins, R. Con-
nor, J. Am. Chem. Soc., 53, 1091 (1931). ⁴ H. Adkins, R. Folkes, *ibid.*, 53, 1095
(1931). ⁵ А. А. Баг, Н. В. Гликина, Авт. свид. № 88626 от 30 VIII 1950. ⁶ Д. Кей,
Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, М., 1949. ⁷ М. Б. Нейман,
А. А. Прокофьев, П. С. Шантарович, ДАН, 78, 367 (1951). ⁸ Б. В. Айва-
зов, М. Б. Нейман, В. Л. Тальрозе, Усп. хим., 18, 402 (1949).