

Т. И. АНДРИАНОВА, Е. А. АНДРЕЕВ и О. М. СОКОЛОВА
**СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО СПИРТА, МЕЧЕННОГО ИЗОТОПОМ
УГЛЕРОДА C¹⁴**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 25 XI 1952)

Этиловый спирт, меченный изотопом углерода C¹⁴, получался нами путем многостадийного синтеза по следующей схеме:

1. $\text{CH}_3\text{I} + \text{Mg} \rightarrow \text{CH}_3\text{MgI}$.
2. $\text{BaC}^{14}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}^{14}\text{O}_2 + \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
3. $\text{CH}_3\text{MgI} + \text{C}^{14}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^{14}\text{O}_2\text{MgI}$.
4. $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{O}_2\text{MgI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OON}$.
5. $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OON} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.
6. $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OOC}_2\text{H}_5 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^{14}\text{H}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Все стадии синтеза спирта предварительно обрабатывались на неактивных веществах, определялся выход продуктов по стадиям, а также чистота их по физико-химическим константам: удельному весу, точке кипения, коэффициенту преломления.

Полнота гидрогенизации уксусноэтилового эфира до этилового спирта проверялась путем реакции омыления продукта гидрирования раствором едкого натра. С этой целью навеска продуктов кипятилась с 1 N раствором NaOH в колбочке с обратным холодильником. Избыток щелочи оттитровывался серной кислотой.

После гидрирования неактивного этилацетата в течение 19 час. при давлении 400 атм. и 250° полученный продукт содержал 94% этилового спирта.

Первые четыре стадии синтеза проводились в вакуумной установке, подробно описанной в нашей работе (1). Для синтеза этилового спирта, меченного радиоактивным углеродом, было взято 1,1 г свежеприготовленных стружек магния и растворено в смеси, состоящей из 2 мл иодистого метила и 150 мл абсолютного серного эфира. Прозрачная часть раствора сливалась в сосуд вакуумной установки для карбонизации — насыщения раствора углекислым газом, получающимся от разложения карбоната бария крепкой серной кислотой. Для большей полноты использования радиоактивного материала брался 30% избыток раствора Гриньяра по сравнению со стехиометрическим количеством. Радиоактивный карбонат бария предварительно разбавлялся неактивным карбонатом до 4 г и тщательно размешивался.

Образующийся в результате реакции карбонизации магнииметил-иодида белый осадок разлагался в этой же установке 20% серной кислотой, взятой в количестве, необходимом для полного растворения осадка. Полученная при этом уксусная кислота выделялась из реакционной смеси следующим образом. Смесь обрабатывалась при охлаждении льдом сухим сульфатом серебра, взятым с избытком по отношению к серной кислоте; после этого из смеси отгонялся весь эфир на водяной

бане при 40°, а затем снова добавлялась серная кислота с небольшим избытком по отношению к взятому количеству сульфата серебра. При этом серебряная соль уксусной кислоты разлагалась с выделением свободной уксусной кислоты, которая отгонялась с паром до тех пор, пока конденсат не переставал показывать окрашивание метилоранжа.

Полученный конденсат нейтрализовался едким натром, а затем сильно разбавленный раствор уксуснокислого натрия упаривался до объема 6—10 мл при разряжении 600 мм рт. ст. Упаривание производилось на колонке с насадкой, описанной в работе (1). Концентрированный раствор уксуснокислого натрия разлагался 50% серной кислотой, взятой с небольшим избытком; при этом выделялась уксусная кислота, которая экстрагировалась из смеси серным эфиром, взятым в количестве 5 мл. Экстрагирование повторялось свежими порциями эфира 3—4 раза. Эфир сушился в течение ночи свежeproкаленным сульфатом натрия, а затем переводился в маленькую колбочку с елочным дефлегматором и холодильником (см. рис. 1), из которой отгонялся на водяной бане при 40°. К оставшейся уксусной кислоте (1,1 г) добавлялось 1,8 г крепкой серной кислоты и 3-кратный избыток этилового спирта. Колба закрывалась пробкой, а конец холодильника — резиновой трубкой с хорошим зажимом, и смесь после подогрева на водяной бане (с кипящей водой) оставлялась стоять на 3 суток, в течение которых проводилась этерификация.

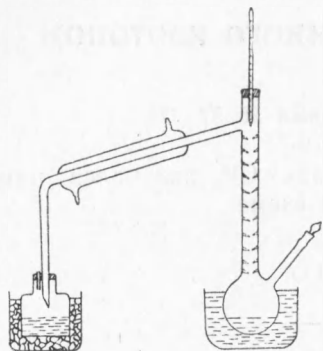


Рис. 1

После этерификации образовавшийся уксусноэтиловый эфир отгонялся в этом же приборчике на водяной бане (с кипящей водой) и собирался в охлажденный льдом приемник. В дальнейшем он подвергался гидрогенизации водородом над медно-хромовым катализатором при давлении 445 атм. и температуре 250°.

Гидрирование проводилось в течение 29 час. в качающемся автоклаве, устройство которого описано в нашей работе (2). Извлечение продукта из охлажденного до комнатной температуры автоклава производилось после того, как весь избыточный водород был медленно выпущен через две ловушки, погруженные в жидкий азот.

Извлечение продукта производилось путем медленной откачки через охлажденные ловушки вакуумным насосом и подогревом автоклава. Количество спирта определялось взвешиванием, а радиоактивность — путем сжигания 10 мг спирта над платинированным асбестом в присутствии очищенного кислорода. Образующийся углекислый газ поглощался едким натром и переводился в углекислый барий, который наносился на алюминиевый диск для подсчета числа импульсов. Подробно методика сжигания радиоактивных веществ описана в цитированной работе (1).

Выход этилового спирта составлял 50—60% в расчете на активность исходного карбоната бария.

Поступило
23 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. И. Андрианова, Е. А. Андреев, ДАН, 86, № 3 (1952). ² Т. И. Андрианова, Е. А. Андреев, ДАН, 86, № 6 (1952).