Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 1

ХИМИЯ

М. М. САХАРОВ и Е. А. АНДРЕЕВ

СИНТЕЗ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА, МЕЧЕННОГО C^{14} В МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЕ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 IV 1955)

Синтез метилциклогексана, меченного C^{14} в метильной группе, был осуществлен по схеме:

$$1)\ C_6H_5Br + Mg \rightarrow C_6H_5MgBr \xrightarrow{C^{14}O_2} C_6H_5C^{14}OOH.$$

$$2)\ C_6H_5C^{14}OOH + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5C^{14}OOC_2H_5.$$

$$3)\ C_6H_5C^{14}OOC_2H_5 \xrightarrow[\text{кат.}]{H_2} C_6H_5C^{14}H_3.$$

Первая стадия представляет синтез меченой бензойной кислоты (1), вторая стадия — этерификацию бензойной кислоты этиловым спиртом (2). Заключительная третья стадия — гидрирование меченого бензойноэтилового эфира до метилциклогексана — проводилась под давлением водорода при 270—300° над медно-хромовым катализатором А. А. Бага. Все стадии синтеза были отработаны на нерадиоактивных веществах с определением физических констант. Весовой выход метилциклогексана в расчете на карбонат бария составлял от 30 до 38%.

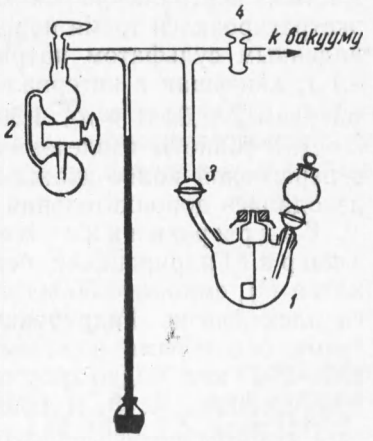


Рис. 1

Синтез бензойной кислоты. Магнийфенилбромид получался в колбе, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником. Для максимального использования радиоизотопа C^{14} реагенты для приготовления магнийфенилбромида были взяты с избытком против стехиометрии по отношению к карбонату бария. На дно колбы помещалось 1,3 г магния. После продувки прибора азотом, освобожденным от влаги, к магниевым стружкам было прибавлено 25 мл раствора, приготовленного смешением 7,2 г бромбензола с 125 мл абсолютированного эфира. Начала реакции добивались подогреванием, затем прибавлялся остальной раствор, и весь процесс растворения магния продолжался 2 часа. После отстаивания прозрачная часть раствора переводилась в продутый азотом карбонизатор *1* (см. рис. 1). Карбонизатор имел мешалку, соединенную с ротором мотора Уоррена, впаянным в металлический шлиф, с надеваемым снаружи статором мотора. В нижнюю часть газогенератора *2* помещалось 6,0 г радиоактивного карбоната бария; в верхнюю часть наливалось 3,5 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84). Сразу после переливания раствора магнийфенилбромида в

карбонизатор проводилось охлаждение его жидким азотом, и после замерзания раствора прибор откачивался масляным насосом. Затем при закрытом кране *4* жидкий азот удалялся и карбонизатор охлаждался смесью хлористого кальция со снегом.

При температуре —35° и включенной мешалке к карбонату бария прибавлялась серная кислота с такой скоростью, чтобы давление в системе не превышало 150 мм рт. ст. В конце опыта нижняя часть газогенератора подогревалась, а карбонизатор снова охлаждался жидким азотом с целью вымораживания углекислого газа из всех соединительных трубок и газогенератора. В заключение карбонизатор краном *3* отключался от газогенератора, и при температуре от —40 до —20° проводилось получасовое перемешивание эфирного раствора.

Разложение выпавшего в осадок магниевого соединения производилось минимальным количеством 20% серной кислоты. Для извлечения бензойной кислоты отделенный эфирный слой вместе с присоединенным к нему эфиром от 3-кратного промывания водного слоя обрабатывался 4 порциями 20% раствора едкого натра общим объемом 80 мл.

Осаждение бензойной кислоты из щелочного раствора производилось концентрированной соляной кислотой (уд. вес 1,19). В результате осаждения было получено 1,90 г меченной C^{14} бензойной кислоты, полнота извлечения которой достигалась промыванием водного слоя нерадиоактивной бензойной кислотой (2,7 г).

Этерификация меченной C^{14} бензойной кислоты. Общее количество бензойной кислоты (4,55 г) растворялось в 11 мл абсолютного этилового спирта в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. К спиртовому раствору был прилит 1 мл концентрированной серной кислоты, и смесь 3 часа кипятилась на водяной бане. По окончании этерификации бо́льшая часть непрореагировавшего спирта отгонялась и реакционная смесь разбавлялась 5-кратным количеством воды. Раствор нейтрализовался карбонатом натрия и продукт этерификации экстрагировался тремя порциями эфира. Эфирная вытяжка сушилась прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгонялся и отбиралась фракция 4,1 г, кипевшая в интервале 207—211° (757 мм рт. ст.) и имевшая показатели d_{20}^{20} 1,0481 и n_D^{20} 1,5055.

Для полноты извлечения меченого бензойноэтилового эфира к остатку в перегонной колбе дважды прибавлялся бензойноэтиловый эфир и производилась дополнительная разгонка (2 и 3 порции см. табл. 1).

Гидрирование меченного C^{14} бензойноэтилового эфира. Гидрирование бензойноэтилового эфира проводилось в автоклаве ([3]), емкостью 50 мл. Нагрев автоклава осуществлялся в качающейся электропечи. Гидрирование бензойноэтилового эфира производилось тремя отдельными порциями под давлением водорода при температуре 270—290° над медно-хромовым катализатором А. А. Бага, аналогичным примененному А. Ф. Луковниковым и др. для гидрирования этилвалерата ([4]). Загрузка бензойноэтилового эфира была от 4 до 4,6 г, количество катализатора 25% от веса эфира; нагрев автоклава прекращали через час после достижения устойчивого минимального давления. Выпуск водорода из охлажденного до комнатной температуры автоклава осуществлялся через две ловушки, погруженные в жидкий азот. Затем при нагревании автоклава до 100—200° и откачке насосом автоклав освобождался от жидких продуктов, которые обычно конденсировались в первой ловушке.

Всего при гидрировании трех порций бензойноэтилового эфира было получено 9,9 г жидких продуктов, разделившихся на два слоя. В табл. 1 приведены условия гидрирования отдельных порций сложного эфира.

Ввиду малого количества катализата для лучшего выделения меченого метилциклогексана было произведено разбавление жидких продуктов гидрирования нерадиоактивными метилциклогексаном и к отдельному

легкому слою дополнительно присоединялись порции метилциклогексана, использованные для промывания тяжелого водного слоя. Легкий слой сушился над прокаленным сульфатом натрия и подвергался двухкратной разгонке с отбором фракции 98—101° (754 мм рт. ст.) с n_D^{20} 1,4230.

Таблица 1

Бензойноэтиловый эфир	Вес эфира в г	Вес катализатора в г	Максим. давления в кГ/см²	Продолжит. гидрирования в час.	Получено жидких продуктов в г
1-я порция	4,6*	1,1	350	3	3,6
2 »	4,0	1,0	350	2	3,2
3 »	4,5	1,1	340	2,5	3,1

* Вес включает 0,5 г нерадиоактивного эфира, взятого для ополаскивания ампулы.

Остаток от разгонки дважды разбавлялся нерадиоактивным метилциклогексаном и повторно отбиралась фракция 98—101°, что позволяло лучше извлечь меченый метилциклогексан. Выход по радиоактивности меченого метилциклогексана составил 39% в расчете на исходный карбонат бария. Остаток от разгонки представлял собой смесь метилциклогексана с непрореагировавшим бензойноэтиловым эфиром.

В литературе имеются указания на способность метилциклогексана изомеризоваться в диметилциклопентан с сужением кольца в присутствии ряда катализаторов ([5 8]).

С целью выяснения, в какой мере реакции каталитической изомеризации в условиях гидрирования могли вызвать переход радиоуглерода из метильной группы в кольцо, была проведена проверка положения C^{14} в метилциклогексане с удельной радиоактивностью 384 μк/моль по схеме:

$$1)\ C_6H_{11}C^{14}H_3 \xrightarrow[Pd]{300^\circ} C_6H_5C^{14}H_3 + H_2$$

$$2)\ C_6H_5C^{14}H_3 \xrightarrow[KMnO_4]{95-100^\circ} C_6H_5C^{14}OOH$$

$$3)\ C_6H_5C^{14}OOH \xrightarrow[CaO,Na_2O]{-C^{14}O_2} C_6H_6$$

Величина удельной редиоактивности бензола соответствовала приблизительно 8% содержанию изотопа C^{14} в кольце метилциклогексана, и, следовательно, основное количество радиоуглерода находилось в метильной группе.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
28 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. G. Dauben, J. C. Reid, P. E. Jankevich, Anal. Chem., 19, 828 (1947). [2] E. Fisher, A. Speier, Ber., 28, 3252 (1895). [3] Т. И. Андрианова, Е. А. Андреев, ДАН, 86, 1105 (1952). [4] А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман и др., ДАН, 88, 297 (1953). [5] C. D. Nemitzescu, Ber., 70, 227 (1937). [6] М. Б. Турова-Поляк, З. Макаева, ЖОХ, 9, 1279 (1939). [7] В. В. Тищенко, Н. В. Петрова, ЖОХ, 24, 1594 (1954). [8] П. В. Пучков, А. Ф. Николаева, ЖОХ, 8, 1159 (1938).