Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

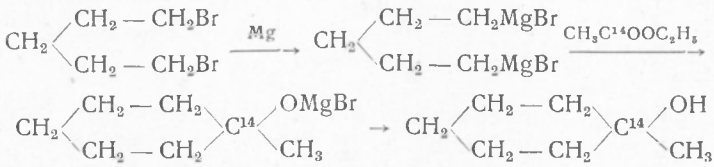
ХИМИЯ

В. И. САВУШКИНА, С. В. СЯВЦИЛЛО
и член-корреспондент АН СССР А. П. ТЕРЕНТЬЕВ *

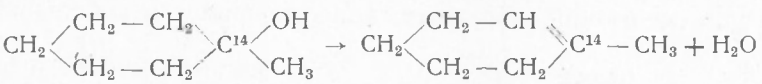
СИНТЕЗ ТОЛУОЛА И БЕНЗОЛА, МЕЧЕННЫХ УГЛЕРОДОМ C^{14} В ЯДРЕ

Толуол и бензол, меченные углеродом C^{14} в ядре, получались из уксусноэтилового эфира путем последовательного проведения следующих реакций:

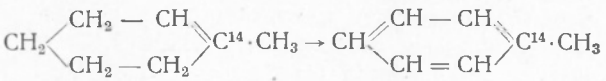
1. Синтез 1,1-метилциклогексанола по реакции Гриньяра, протекающей по схеме



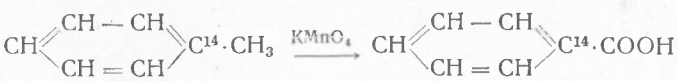
2. Дегидратация 1,1-метилциклогексанола до метилциклогексена:



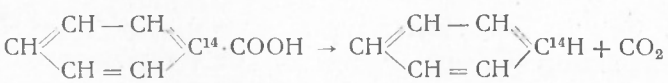
3. Дегидрогенизация метилциклогексена до толуола:



4. Окисление толуола до бензойной кислоты:



5. Декарбоксилирование бензойной кислоты до бензола:



Все стадии синтеза отрабатывались на неактивных веществах, определялся выход продуктов по стадиям, а также чистота их по физико-химическим константам: удельному весу, температуре кипения, температуре плавления и рефракции. Во избежание потерь радиоактивные соединения приходилось разбавлять неактивными, но так как желательно было получить толуол и бензол с наибольшей удельной активностью, брались сравнительно малые количества исходных веществ.

* В экспериментальной работе принимали участие Е. М. Жерновская, Н. А. Паламарчук и Л. М. Харчевникова.

Синтез 1,1-метилциклогексанола. Бромистый пентаметилен получался из пиперидина по следующим реакциям (1):

$$C_5H_{11}N + C_6H_5COCl \xrightarrow{NaOH} C_5H_{10}NCOC_6H_5 + NaCl + H_2O,$$

$$C_5H_{10}NCOC_6H_5 + PBr_5 \rightarrow Br(CH_2)_5Br + C_6H_5CN + POBr_3.$$

Физико-химические константы его: т. кип. 109° при 20 мм, d_4^{20} 1,605, n_D^{20} 1,5120. Полученный бромистый пентаметилен совершенно не содержал бензонитрила.

Таблица 1

Радиоактивность и выходы по радиоактивности 1,1-метилциклогексанола

№№ опытов	Получено 1,1-метилциклогексанола в г	Общ. радиоактивность 1,1-метилциклогексанола в мк	Выход в % на исходн. уксусноэтиловый эфир (по радиоактивности)
1	8,5	0,50	61,0
2	6,7	0,74	53,6
3	6,5	0,88	53,3
4	5,3	1,60	51,2
5	7,5	2,31	54,8

Таблица 2

Радиоактивность и выходы по радиоактивности метилциклогексена

№№ опытов	Получено метилциклогексена в г	Общ. радиоактивность метилциклогексена в мк	Выход в % на исходн. 1,1-метилциклогексанол (по радиоактивности)
1	6,8	0,42	87,6
2	5,0	0,62	70,8
3	6,2	1,84	80,0

Радиоактивный уксусноэтиловый эфир, полученный нами по методике Т. И. Андриановой и Е. А. Андреева (2), смешивался с неактивным уксусноэтиловым эфиром. Реакция Гриньяра проводилась в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой.

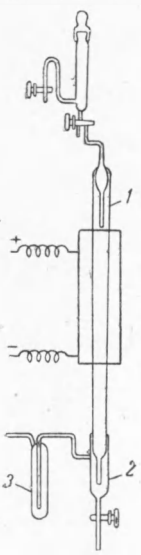


Рис. 1.

Смесь 8,5 г (0,35 мол) магния (свеженастроганные стружки) и 130 мл абсолютного эфира нагревалась до кипения электролампой и по каплям прибавлялось 37 г (0,16 мол.) бромистого пентаметилена. После окончания реакции (3 часа) по каплям вносились 9,8 г (0,11 мол.) уксусноэтилового эфира (активность 1,38 мк). Реакция протекала в течение 3 час. при нагревании смеси до кипения. Продукт реакции разлагался 20% серной кислотой (200 мл) при охлаждении колбы льдом. 1,1-Метилциклогексанол извлекался 4 порциями эфира и сушился плавленым поташом. По отгонке эфира 1,1-метилциклогексанол перегонялся при 20 мм рт. ст. в пределах 60—61°. Константы полученного 1,1-метилциклогексанола: d_4^{20} 0,9194, n_D^{20} 1,4558. Литературные данные: d_4^{20} 0,9205; n_D^{20} 1,4581. Т. кип. 55° при 10 мм. Выход (3) составляет 40%, считая на бромистый пентаметилен.

Дегидратация 1,1-метилциклогексанола по Зелинскому. Смесь из 7,9 г (0,069 мол.) 1,1-метилциклогексанола (активность 2,30 мк), 9 г (0,10 мол.) щавелевой кислоты и 5 мл воды помещалась в круглодонную колбу и кипятилась с обратным холодильником на глицериновой бане при 110—120° в течение 8 час. Холодильник поворачивался в положение прямого, и при 110—120° на глицериновой бане отгонялся метилциклогексанол вместе с водой. Отделенный верхний слой метилциклогексана сушился плавленым хлористым кальцием. Полученный метилциклогексен имел константы: d_4^{20} 0,809, n_D^{20} 1,4502. По литературным данным: d_4^{20} 0,811; n_D^{20} 1,4496.

Как показали предварительные опыты с неактивными веществами, метилциклогексан получается достаточно чистый и для дальнейших опытов не требует дополнительной перегонки.

Дегидрогенизация метилциклогексена. Дегидрогенизация проводилась в каталитической печи (рис. 1) при 300°. Реакционная трубка *1* (длина 35 см, диаметр 12 мм) соединялась на шлифе с приемником *2*, охлаждаемым твердой углекислотой. Кроме того, ставился еще контрольный приемник *3*. Водород поступал из баллона и предварительно очищался от кислорода и воды. Катализатор — платинированный уголь с содержанием 5% платины — помещался в реакционную трубку. Метилциклогексен подавался по каплям с объемной скоростью 0,5 $\frac{\text{мл вещества}}{\text{мл катализатора}}$ в слабом токе водорода. Полученный толуол имел константы: d_4^{20} 0,8660, n_D^{20} 1,4955.

В предварительных опытах с неактивными веществами было показано, что в этих условиях происходит полная дегидрогенизация метилциклогексена и полученный толуол не требует дополнительной

Таблица 3

Радиоактивность и выходы по радиоактивности толуола

№№ опытов	Получено толуола в г	Общ. радиоактивность толуола в мк	Выход в % на исходн. метилциклогексен (по радиоактивности)
1	5,7	0,42	89,3
2	4,1	1,27	86,5
3	5,2	1,64	96,0

Таблица 4

Радиоактивность и выходы по радиоактивности бензойной кислоты

№№ опытов	Получено бензойной кислоты в г	Общ. радиоактивность бензойной кислоты в мк	Выход в % на исходн. толуол (по радиоактивности)
1	4,9	0,33	66
2	4,8	0,89	70
3	6,2	1,18	72

очистки. Суммарный вход толуола из трех стадий составляет 40—47% на радиоактивность исходного уксусноэтилового эфира.

Получение бензойной кислоты из толуола. Окисление проводилось в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником на шлифах. К смеси 5 г (0,054 мол.) радиоактивного толуола и 50 мл воды, нагревавшейся на кипящей водяной бане в течение 20 час., постепенно прибавлялся раствор 21 г (0,13 мол.) перманганата калия в 350 мл воды. Избыток перманганата калия разрушался несколькими каплями формалина. Выпавшая двуокись марганца отфильтровывалась и несколько раз промывалась водой. Фильтрат упаривался в чашке на водяной бане до 40—50 мл. Бензойная кислота выделялась из раствора соли при нейтрализации избытком соляной кислоты, промывалась водой и сушилась над хлористым кальцием. Т. пл. 122°.

Таблица 5

Радиоактивность и выходы по радиоактивности бензола

№№ опытов	Получено бензола в г	Общ. радиоактивность бензола в мк	Выход в % на исходн. бензойную кислоту (по радиоактивности)
1	1,9	0,08	80
2	2,1	0,21	92
3	3,2	0,87	74

Получение бензола из бензойной кислоты. Декарбоксилирование бензойной кислоты проводилось в круглодонной колбе *1* (рис. 2), почти весь объем которой заполнялся стеклянной ватой.

Колба *1* соединялась с елочным дефлегматором *2* (длиной 40 см). Последний через холодильник *3*, наполненный водой, соединялся с приемником *4*, охлаждаемым льдом. Приемник, кроме того, соединялся с обратным холодильником *5*.

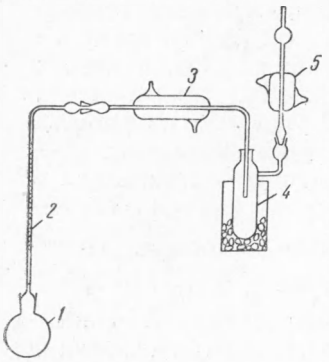


Рис. 2.

Смесь, состоящая из 5 г (0,041 мол.) радиоактивной бензойной кислоты, 10 мл (0,084 мол.) хинолина и 0,5 г порошкообразной окиси меди нагревалась до кипения хинолина на электрической воздушной бане в течение 6—7 час. Бензол собирался в приемник, выделяющаяся вода оставалась на стенках дефлегматора. Физические константы полученного радиоактивного бензола: d_4^{20} 0,874, n_D^{20} 1,5030. По литературным данным: d_4^{20} 0,879, n_D^{20} 1,5017.

Выход бензола по двум стадиям составляет 53—64% в расчете на радиоактивность толуола. Суммарный выход бензола в расчете на радиоактивность исходного уксусноэтилового эфира составляет 21—25%.

Радиоактивность всех полученных соединений определялась путем сожжения навески 8—10 мг вещества в пустой трубке в очищенном кислороде. Образовавшийся углекислый газ поглощался раствором щелочи и выделялся в виде карбоната бария. Активность последнего определялась по методике, описанной Т. И. Андриановой и Е. А. Андреевым ([4]).

Поступило
2 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Синтезы органических препаратов, 1, 124, 1949. [2] Т. И. Андрианова, Е. А. Андреев, ДАН, 86, № 5, 945 (1952). [3] V. Grignard, G. Vignon, C. R., 44, 1360 (1907). [4] Т. И. Андрианова, Е. А. Андреев, ДАН, 86, № 3, 346 (1952).