

NOTE

Une méthode simple de synthèse du benzène $^{14}\text{C}_6$ et du styrolène $^{14}\text{C}_8$

(Received 30 January 1957)

LES méthodes publiées pour la synthèse du benzène ^{14}C ont été passées en revue par Turner et Warne.¹ Les mêmes auteurs¹ ont décrit une méthode élégante donnant un rendement global de l'ordre de 75% par rapport à $^{14}\text{CO}_2$ mis en oeuvre mais ce procédé comporte six étapes successives.

Nous avons donc examiné la possibilité d'utiliser la polymérisation cyclisante de l'acétylène en présence de "triphénylphosphine nickelcarbonyl:" $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNi}(\text{CO})_2$ comme catalyseur, selon Reppe² car, l'acétylène étant facilement préparé avec un rendement presque quantitatif⁴ on devait pouvoir disposer d'une synthèse du benzène radioactif en deux étapes seulement à partir de $^{14}\text{CO}_2$. Ba. Notons que ce procédé donne comme sous produit du styrolène uniformément marqué³ également très intéressant. Bien qu'il soit fait mention,³ sans aucun détail de l'application de la méthode de Reppe à l'échelle d'une molécule, il ne semble pas que l'on ait tenté jusqu'ici d'opérer sur des quantités de l'ordre de 10 millimoles d'acétylène.

Nous avons examiné les conditions pour obtenir un rendement optimum. Parmi les milieux réactionnels essayés: benzène, diméthylformamide, l'acétonitrile a donné les meilleurs résultats. Nous avons vérifié que la trimérisation de l'acétylène ne se produit pas à la pression atmosphérique mais pour une pression d'acétylène supérieure à 2 kg/cm². L'isolement du benzène du milieu réactionnel par l'intermédiaire du "clathrate" selon¹ ne nous a pas donné de résultats reproductibles, d'ailleurs ce procédé ne permet pas d'isoler facilement le styrolène. L'entraînement à la vapeur d'eau ou par un courant d'azote n'ayant pas donné de bons résultats, nous avons été amenés à utiliser comme moyen de séparation la chromatographie de partition en phase vapeur.

Succinctement, la technique à laquelle nous sommes arrivés après de nombreux essais est la suivante. Sur une rampe à vide, on condense 14,3 millimoles d'acétylène dans un tube de verre à parois épaisses (150 mm \times 10 mm) renfermant 0,8 ml d'acétonitrile et 30 mg de catalyseur. Le tube scellé, placé dans un autoclave renfermant de la "carboglance" afin d'exercer une contre-pression, est chauffé à 80°C pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est distillé sous vide et le distillat est introduit dans un appareil à chromatographie de partition en phase vapeur (colonne: 1 = 5 m 50, ϕ = 9 mm; support: "célite 545," phase Fixe: 30% de phtalate de nonyle; température: 75°C; éluant H_2 : 16 ml/mm). Dans ces conditions, l'acétonitrile émerge de la colonne au bout de 45 minutes environ et le benzène 16 minutes environ après et l'élution du styrolène demande 18 heures. Ces diverses fractions sont condensées séparément dans un serpentin refroidi par l'azote liquide. On obtient 257 mg de benzène "chromatographiquement" pur soit un rendement de 74% et récupère aussi environ 10% de styrolène pur.

On peut également effectuer la réaction dans un autoclave spécial de 12 ml. Pour les mêmes quantités de solvant et catalyseur que ci-dessus on peut introduire trois fois 12 millimoles d'acétylène. Les rendements obtenus sont comparables à ceux de la technique en tube scellé.

Le carbonate de baryum ^{14}C commercial a une activité spécifique de 18 mc/millimole, par le procédé décrit on pourrait donc préparer du benzène ayant une activité spécifique maxima d'environ 100 mc/millimole.

Une description plus détaillée sera faite ailleurs. De plus, nous poursuivons nos recherches sur la synthèse, selon ce principe, de composés benzéniques substitués, marqués dans le noyau.

Section des Molécules Marquées
Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay
B.P. n° 2, Gif sur Yvette (Seine et Oise)
France.

L. PICHAT
C. BARET

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ H. S. Turner et R. J. Warne *J. Chem. Soc.* 789 (1953).
- ² W. Reppe et W. J. Schweckendiek *Ann. Chem.* 560, 104 (1949).
- ³ F. Weygand citant W. Reppe dans *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl) t. IV, partie 2, p. 552, G. Thieme Verlag, Stuttgart, (1955).
- ⁴ J. D. Cox et R. J. Warne *J. Chem. Soc.* 1893 (1951).