

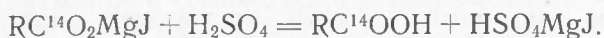
Т. И. АНДРИАНОВА и Е. А. АНДРЕЕВ

**СИНТЕЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, МЕЧЕННЫХ C¹⁴
В КАРБОКСИЛЕ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 28 VII 1952)

Меченые молекулы широко применяются при изучении механизма различных химических реакций. Краткие описания некоторых синтезов органических веществ опубликованы в (1, 2).

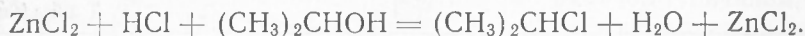
Для получения карбоновых кислот, меченных изотопом углерода C¹⁴, нами был применен синтез Гриньяра по схеме:



Предварительно все стадии синтеза были тщательно отработаны на неактивных веществах; определен выход продукта при оптимальных условиях и чистота его по физическим константам — удельному весу, точке кипения, коэффициенту преломления.

Были получены меченные C¹⁴ в карбоксиле уксусная, пропионовая и изомасляная кислоты. Исходными веществами для синтезов первых двух кислот служили иодистый метил и иодистый этил, для получения изомасляной кислоты — хлористый изопропил. Первые два галоидалкила мы взяли готовыми, а последний был синтезирован нами следующим образом: взято 55 г хлористого цинка и растворено в 37 мл крепкой соляной кислоты, после этого добавлено 15 мл изопропилового спирта. Эта смесь затем кипятилась на водяной бане в течение 2 час. в колбе с обратным холодильником.

Реакция протекала по схеме:



Постепенно в колбе на поверхности жидкости начинал образовываться верхний слой. После этого холодильник был поставлен из вертикального в наклонное положение и начата отгонка продукта. Первым отгонялся верхний слой при температуре 35°. Эта фракция была обработана 6% раствором NaOH для удаления следов кислоты и затем дважды промыта водой, высушена в течение суток прокаленным хлористым кальцием и перегнана.

Для получения магнийорганических соединений брался некоторый избыток магния против стехиометрии, а количество растворителя — абсолютного эфира — с таким расчетом, чтобы концентрация раствора Гриньяра не превышала 0,5 М, что существенно для процесса карбонизации. Реакция проводилась в сосуде с обратным холодильником, который

предварительно продувался сухим азотом. Для начала реакции обычно добавлялся к магнию кристаллик иода, и сосуд нагревался водой до температуры кипения эфира.

Галоидалкил в смеси с эфиром подавался по каплям из воронки. Процесс растворения магния продолжался 1—2 часа. После отстаивания прозрачная часть раствора быстро переводилась в сосуд 1 рис. 1 для карбонизации. Количество раствора бралось с 30% избытком (сверх стехиометрического) по отношению к карбонату бария. Раствор, оставленный на второй день, обычно являлся уже непригодным. Сосуд 1 предвари-

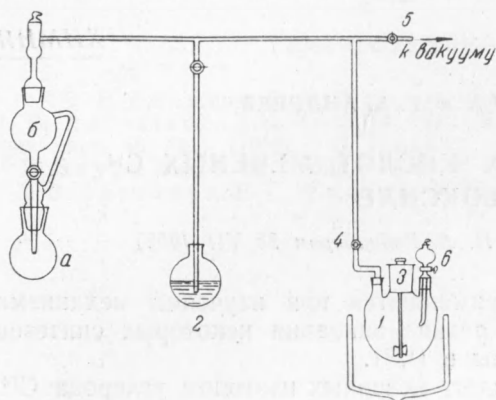


Рис. 1. Карбонизация магнией органических соединений

тельно продувался сухим азотом. Этот сосуд имел специальную мешалку 3, дающую 120 оборотов в минуту, и сообщался с карбонизатором а, б, манометром 2 и вакуумным насосом. В колбу а (рис. 1) помещался активный карбонат бария, тщательно смешанный с определенным количеством неактивного карбоната. В колбу б рис. 1 помещалась крепкая серная кислота в 5-кратном количестве по отношению к карбонату. После этого при закрытом кране 4 сосуд 1 погружался в жидкий азот и содержимое его замораживалось, затем включался вакуумный насос и откачивался сначала воздух из всей системы, а затем открывался кран 4 и откачка производилась также и из сосуда 1. После этого кран 5 закрывался, жидкий азот удалялся и сосуд 1 погружался в охлажденный до -50° насыщенный раствор хлористого кальция. При этой температуре раствор Гриньяра в сосуде 1 был в жидком состоянии.

Включалась электромагнитная мешалка 3. Давление активного углекислого газа, образующегося в сосуде а от разложения карбоната, поддерживалось 100—150 мм рт. ст. Карбонизация продолжалась обычно около 3 час. После прекращения выделения углекислого газа сосуд 1 снова погружался в жидкий азот (при выключенной мешалке), и остатки газа из всей установки вымораживались в нем. Затем при закрытом кране 4 они поглощались раствором. Образовавшийся белый осадок разлагался минимальным количеством 20% H_2SO_4 (при вращающейся мешалке), при этом выделялась карбоновая кислота.

Количественное соотношение веществ, примененных при синтезах различных кислот, показано в табл. 1.

Таблица 1

Синтезируемая кислота	Mg в г	Галоидалкил в г	Растворитель эфир в мл	BaCO ₃ в г	H ₂ SO ₄ в мл	
					для карбонизации	для гидролиза
CH ₃ *COOH	1,8	CH ₃ I 7,3	150	7	30	95
C ₂ H ₅ *COOH	0,8	C ₂ H ₅ I 4,8	60	3,59	20	60
(CH ₃) ₂ CH*COOH	1,3	(CH ₃) ₂ CHCl 4,3	160	5,57	25	55

Дальнейшей задачей синтеза являлось выделение небольшого количества карбоновой кислоты (1—2 г) из довольно большого объема

жидкости, в которой она была растворена. С этой целью карбоновая кислота переводилась в малорастворимую и нелетучую серебряную соль обработкой смеси, содержащей кислоту, сухим сульфатом серебра, взятым в количестве 25—35 г, при встряхивании и охлаждении льдом наружных стенок сосуда. После этого из смеси отгонялся эфир на водяной бане при 40°.

После отгонки всего эфира добавлялась 20% серная кислота, взятая с небольшим избытком по отношению к взятому сульфату серебра, для выделения карбоновой кислоты в свободном виде. Затем включался парообразователь, и карбоновая кислота отгонялась с паром до тех пор, пока конденсат не переставал показывать радиоактивность. Этот процесс в зависимости от радиоактивности и количества полученной кислоты длился от 8 до 24 час., причем образовывалось много конденсата, содержащего малое количество карбоновой кислоты. Для концентрирования карбоновой кислоты она предварительно переводилась в натриевую или калиевую соль титрованием щелочью с фенолфталеином, и полученный раствор соли упаривался на колонке со стеклянной спиральной насадкой (рис. 2), имеющей 40 теоретических тарелок, работающей при разрежении 600 мм рт. ст.; при этом термометр, помещенный в верхней части насадки, показывал 20°, т. е. температура кипения раствора соли была сильно снижена и этим предотвращено ее разложение. Раствор соли упаривался обычно до объема 15—20 мл, а затем соль карбоновой кислоты разлагалась опять небольшим избытком 50% серной кислоты. Выделявшаяся в свободном виде карбоновая кислота находилась уже в малом объеме жидкости, и отсюда она извлекалась, после высаливания раствора, несколькими свежими порциями серного эфира, который после отделения от водяного слоя сушился длительное время прокаленным сульфатом натрия и отгонялся на водяной бане при 40° от кислоты в колбочке маленького объема с елочным дефлегматором. Полученная кислота взвешивалась.

Для количественного определения радиоактивности полученной карбоновой кислоты последняя в количестве 3—4 мг разбавлялась в несколько раз той же неактивной кислотой, из смеси бралась навеска, помещалась в ампулу с открытым концом и сжигалась на установке, изображенной на рис. 3. В печи 1 находилась кварцевая труба 2 длиной 40 см и диаметром 9 мм, наполненная катализатором с прокаливанием (платинированный асбест). Правая часть трубки, выступающая из печи, заключалась в другую дополнительную маленькую печь (не показанную на рисунке), и в этой части трубки помещалась ампула с навеской*. Кислород поступал из газометра 4 или баллона

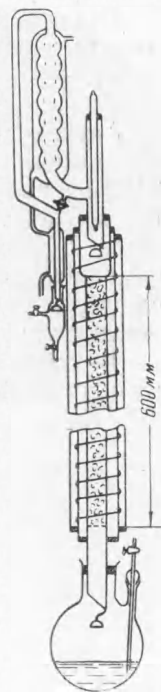


Рис. 2. Колонка с насадкой (40 теоретических тарелок)

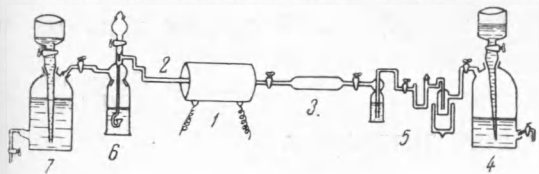


Рис. 3. Установка для сжигания органических веществ в малых количествах

после тщательной очистки от органических примесей, CO_2 и воды 5. Газ проходил через контактную трубку со скоростью 10—15 мл/мин. Температура в трубке с катализатором была 500°. Выходящий из трубки газ поступал в абсорбер 6, имеющий стеклянный фильтр для распыления газа на мель-

* В случае сжигания газообразных веществ последние помещались в сосуд 3.

чайшие пузырьки. Для преодоления сопротивления в конце установки ставился аспиратор 7.

Поглощение CO_2 производилось 1 *N* раствором NaOH взятым с избытком по отношению к CO_2 . После поглощения CO_2 раствор переводился в колбу с притертой пробкой и обрабатывался двухкратным количеством раствора BaCl_2 и однократным количеством раствора NH_4Cl для переведения углекислого натрия в углекислый барий. Применение едкого барита непосредственно для поглощения CO_2 неудобно потому, что образующийся в абсорбере осадок BaCO_3 забивает поры фильтра 6.

Осадок карбоната бария промывался, сушился и взвешивался на точных весах. Навеска осадка наносилась ровным слоем на алюминиевый диск и на счетчике колокольного типа подсчитывалось число импульсов.

Активность полученных кислот рассчитывалась следующим образом. Например, получено пропионовой кислоты 1,68 г; взято для сжигания 17,9 мг; получено осадка $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$ 143 мг; взято на мишень $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$ 7,8 мг; получено на счетчике сверх фона 1 1800 имп./мин.; площадь мишени 2,54 см²; количество $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$ на 1 см² равно 3,1 мг; коэффициент самопоглощения в слое $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$ $j = 1,4$; поправка на поглощение в слюде, воздухе и геометрический коэффициент $\xi_\mu = 45$; удельная активность полученной кислоты 25,5 $\mu\text{C}/\text{ммоль}$.

В табл. 2 приведены результаты синтезов уксусной, пропионовой и изомаляной кислот, меченных изотопом углерода C^{14} в карбоксиле.

Таблица 2

Синтезируемая кислота	Получено в г	Уд. активн. $\mu\text{C}/\text{ммоль}$	Выход в вес. % в расчете на BaCO_3
$\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OON}$	1,95	30,8	90
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}^{14}\text{OON}$	1,68	25,5	72
$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}^{14}\text{OON}$	2,37	10,4	82

Баланс активности показывает, что около 10% от исходной активности не используется вследствие неполноты разложения карбоната бария серной кислотой в вакуумной установке. Вторым источником потерь активности является некоторая растворимость синтезируемых кислот в насыщенном растворе хлористого натрия и, наконец, меньшая часть активности теряется вследствие уноса при отгонке эфира.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинскому за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Поступило
3 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. B. Spektor, R. M. Lemon, по книге M. Calvin и др., *Isotopic Carbon Techniques in its Measurement and Chemical Manipulation*, 1949, стр. 177. ² В. А. Fries, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2235 (1948). ³ В. А. Казанский, М. Н. Розенгарт, О. Н. Соловова, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 1 (1941).

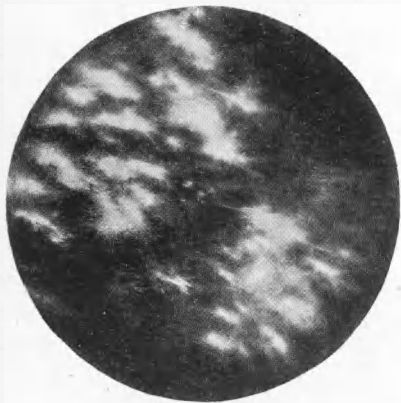


Рис. 2

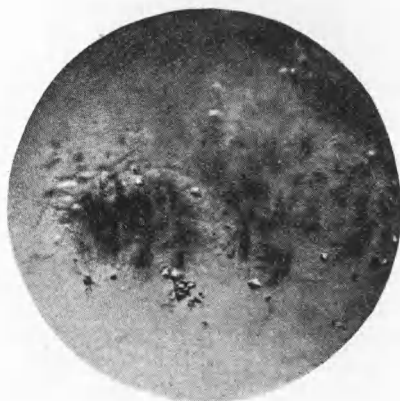


Рис. 3

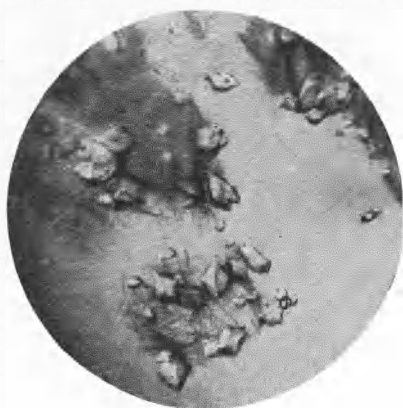


Рис. 4