

М. Б. НЕЙМАН и Г. И. ФЕКЛИСОВ

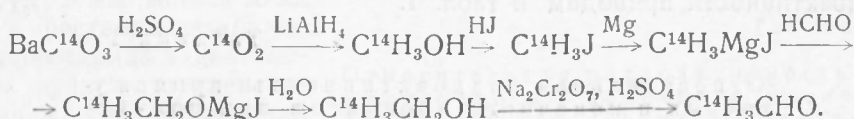
СИНТЕЗ АЦЕТАЛЬДЕГИДА, МЕЧЕННОГО РАДИОУГЛЕРОДОМ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 8 X 1952)

Большое распространение при изучении химических реакций имеет C^{14} — долгоживущий радиоуглерод (1). Введя радиоактивный углерод C^{14} в определенное место молекулы, можно проследить за всеми ее превращениями в ходе химической реакции. При введении в молекулу ацетальдегида одного атома радиоуглерода можно получить два изомера ацетальдегида, а именно: $C^{14}H_3CHO$ и $CH_3C^{14}HO$.

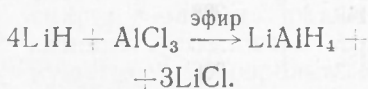
Синтезу этих двух изомеров ацетальдегида посвящена настоящая работа. Вся методика синтеза и анализа была вначале детально отработана на нерадиоактивных веществах.

Синтез ацетальдегида, меченного в CH_3 -группе. Синтез ацетальдегида, меченного в CHO -группе, мы проводили по схеме:



Первым основным этапом этого синтеза является получение метилового спирта, меченного радиоуглеродом C^{14} , из $C^{14}O_2$ при помощи литий-алюминийгидрида (2, 3).

Приготовление литий-алюминийгидрида мы проводили по реакции



Восстановление $C^{14}O_2$ до метилового спирта проводилось в стеклянной вакуумной установке, схема которой приведена на рис. 1. 0,3%

раствор литийалюминийгидрида в диэтиловом эфире диэтиленгликоля в количестве 50 мл заливали в реакционный сосуд 2, в колбу генератора углекислого газа 7 помещали 0,5 г препарата $BaC^{14}O_3$ с активностью 0,5 милликюри Ci , в воронку генератора углекислого газа 6 наливали концентрированную серную кислоту, и воздух из всей установки

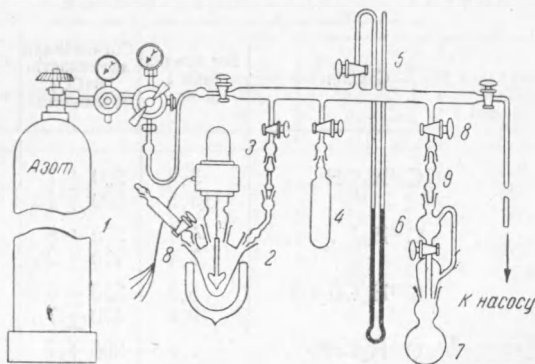


Рис. 1. Схема стеклянной вакуумной установки для проведения синтезов. 1 — баллон с азотом, 2 — реакционный сосуд, 3 — индукционная мешалка, 4 — ловушка, 5 — открытый манометр, 6, 7 — генератор углекислого газа, 8 — капельная воронка, 9 — трубка с хлористым кальцием

откачивали при помощи вакуумного насоса. Разлагая углекислый барий серной кислотой, мы заполняли установку углекислым газом. Затем включалась индукционная мешалка 3. При этом заметно уменьшение давления в системе благодаря взаимодействию $C^{14}O_2$ с литийалюминий-гидридом.

За время проведения реакции при комнатной температуре (20°) в установке объемом 500 мл давление понизилось на 90 мм рт. ст. В результате реакции $C^{14}O_2$ полностью восстановился. Незначительное количество оставшегося радиоактивного углекислого газа было переведено в ловушку 4. Выделение образовавшегося радиоактивного метилового спирта проводили по методу обмена с неактивным метанолом, 50 мл которого было прилито в реакционную смесь из воронки 8.

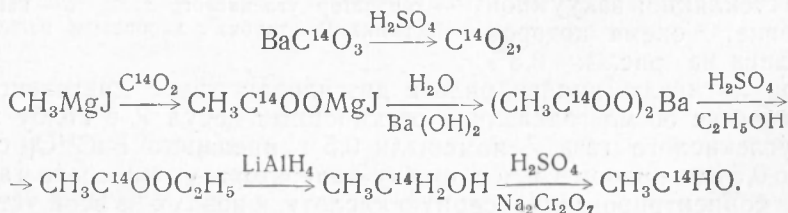
Через 6 час. из реакционной смеси отогнали метиловый спирт, который был переведен в $BaC^{14}O_3$, после чего была определена его радиоактивность (табл. 1). Далее из метилового спирта при помощи PJ_3 был получен иодистый метил. Последний по реакции с металлическим магнием был превращен в магнийиодметил. Из магнийиодметила по реакции с формальдегидом мы получили этиловый спирт. Реакция CH_3MgJ с $HCHO$ в литературе до сих пор не описана (⁴). При пропускании через эфирный раствор магнийиодметила газообразного формальдегида, генерированного пиролизическим разложением сухого параформальдегида, образуется комплекс CH_3CH_2OMgJ . Последний при разложении водой дает этиловый спирт. Из 60 г $C^{14}H_3J$ нами получено 14 г чистого $C^{14}H_3CH_2OH$, что составляет 70% теоретического выхода. Радиоактивность продукта приведена в табл. 1. Полученный этиловый спирт при помощи хромовой смеси был окислен в ацетальдегид $C^{14}H_3CHO$ с выходом 70% от теории. Результаты измерения его радиоактивности приводим в табл. 1.

Таблица 1

Относительная радиоактивность промежуточных и конечного продуктов при получении ацетальдегида, меченного в CH_3 -группе

Соединение	Вес осадка $BaCO_3$ в мг	Сосчитанная активность $BaCO_3$ в имп/мин	Уд. активность $BaCO_3$ в имп/мин·мг	Уд. активность $BaCO_3$ на 1 атом углерода в имп/мин·мг
$C^{14}H_3OH$. . .	3,3 10,5	500 ± 7 890 ± 10	320 310	320 310
$C^{14}H_3J$	4,1 7,4	570 ± 8 770 ± 9	310 305	310 305
$C^{14}H_3CH_2OH$.	5,3 9,6	330 ± 6 420 ± 7	155 149	310 298
$C^{14}H_3CHO$. .	7,5 6,8	390 ± 7 370 ± 6	150 153	300 306

Синтез ацетальдегида, меченного в карбонильной группе. Синтез нами проведен по следующей схеме:



Синтез уксусной кислоты, меченной в карбоксильной группе, проводился, как ранее было описано (5), при помощи карбонизации неактивного магнийодметила радиоактивным углекислым газом, полученным при разложении концентрированной серной кислотой препарата $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$.

Получение уксусной кислоты проводили в вакуумной установке (рис. 1). В реакционный сосуд 2 мы заливали эфирный раствор магнийодметила и воздействием на него углекислым газом получали комплекс, который при разложении водой дает уксусную кислоту. Уксусную кислоту экстрагировали из реакционной смеси серным эфиром, а затем очищали при помощи вакуумной перегонки. Полученная кислота переводилась в уксуснобариевую соль титрованием раствором гидроокиси бария. Выход уксуснобариевой соли составляет 90% от теории.

Для получения уксусноэтилового эфира мы взяли 0,5 г уксуснобариевой соли с активностью 0,4 милликюри Cu . Реакцию получения уксусноэтилового эфира мы проводили в одну фазу, т. е. к смеси уксуснобариевой соли с крепкой серной кислотой, находящейся в колбе, снабженной обратным холодильником, приливали при нагревании до 140° двухкратное количество этилового спирта. Получившийся уксусноэтиловый эфир отогнали и для освобождения от спирта дважды промыли раствором хлористого кальция и перегнали на водяной бане. Выход уксусноэтилового эфира равен 0,3 г, что составляет около 90% от теории.

Восстановление уксусноэтилового эфира до этилового спирта при помощи литийалюминийгидрида также было проведено в установке, изображенной на рис. 1. Перед проведением реакции воздух из установки был выдут сухим азотом из баллона 1. В реакционный сосуд 2 мы залили 50 мл 0,5% раствора литийалюминийгидрида в диэтиловом эфире диэтиленгликоля и туда же прилили 0,3 г радиоактивного и 0,3 г неактивного уксусноэтилового эфира. Затем, закрыв установку, мы провели реакцию восстановления при непрерывном перемешивании при помощи индукционной мешалки 3. По окончании реакции, как в случае получения метилового спирта, извлечение радиоактивного этилового спирта проводили добавлением в реакционную смесь из воронки 8 20 мл неактивного этилового спирта. Отогнанный от диэтилового эфира диэтиленгликоля этиловый спирт, меченный радиоуглеродом у гидроксильной группы, имел радиоактивность, приведенную в табл. 2. Полученный этиловый спирт был окислен хромовой смесью до ацетальдегида.

Характеристика полученных продуктов. Для очистки полученных образцов ацетальдегидов мы подвергали их разгонке. После второй перегонки удельная активность образцов ацетальдегида больше не изменялась. Таким образом, нами были получены радиохимически чистые продукты. Далее мы определили упругость пара двух изотопных изомеров ацетальдегида. Полученные нами данные изображены точками на рис. 2. Как видно из рисунка, кривые дав-

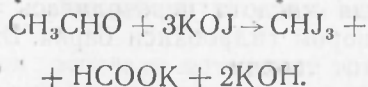
Таблица 2

Относительная радиоактивность промежуточного и конечного продуктов при получении ацетальдегида, меченного в карбонильной группе

Соединение	Вес осадка BaCO_3 в мг	Сосчитанная активность BaCO_3 в имп/мин	Уд. активность BaCO_3 в имп/мин·мг
$\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{H}_2\text{OH}$	11,8	490 ± 7	160
	6,9	410 ± 7	165
$\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{HO}$	6,2	380 ± 6	160
	4,2	280 ± 6	155

ления пара полученных нами продуктов в пределах погрешностей измерений совпадают с кривой, построенной по литературным данным⁽⁶⁾, что свидетельствует о чистоте образцов ацетальдегида.

Для проверки местонахождения меченого углерода в молекулах мы провели деградацию образцов ацетальдегида, воспользовавшись реакцией с КОЖ, которая протекает по уравнению:



Результаты определения активности иодоформа и формиата калия сопоставлены в табл. 3.

Как видно из рассмотренных данных, приведенных в таблице, один из полученных нами образцов ацетальдегида действительно содержит меченый углерод только в первом, а другой — только во втором положении.

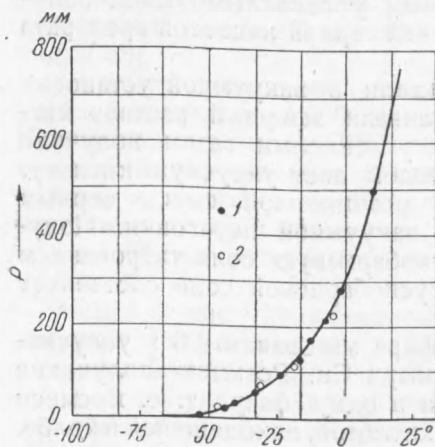


Рис. 2. Кривая упругости пара ацетальдегида. 1 — данные для $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{HO}$, 2 — для $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{CHO}$

Таблица 3

Относительная радиоактивность продуктов, полученных при деградации изомеров ацетальдегида

Ацетальдегид и его продукты деградации	Хим. состав образцов для счета	Вес осадка в мг	Активность образца в имп/мин	Уд. активность в имп/мин·мг	Уд. активность на 1 атом углерода в имп/мин·мг
$\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{HO}$	BaCO_3	6,2	380 ± 6	160	320
		4,2	280 ± 6	155	310
CH_3J_3	CH_3J_3	11,2	1 ± 2	0	0
		5,6	0 ± 2	0	0
НСООН	НСООК	10,0	780 ± 9	280	280
		6,3	700 ± 8	290	290
$\text{C}^{14}\text{H}_3\text{CHO}$	BaCO_3	3,4	26 ± 2	16	32
		4,6	31 ± 2	16	32
CH_3J_3	CH_3J_3	3,8	48 ± 2	28	28
		4,3	50 ± 2	27	27
НСООН	НСООК	10,8	2 ± 2	0	0
		5,1	0 ± 2	0	0

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
8 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман, В. Л. Тальрозе, Усп. хим., 18, 402 (1949).
² А. Finholt, A. Bond, H. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 69, 1199 (1947).
³ Е. В. Рогинская, Усп. хим., 21, 3 (1952). ⁴ С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов, Справочн. по магнийорганическим соединениям, изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
⁵ М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Б. З. Иофа, ДАН, 78, 494 (1951).
⁶ Д. Кей, Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, 1949.