

Г. В. ИСАГУЛЯНЦ и О. А. ГОЛОВИНА

СИНТЕЗ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ЭТИЛОВОГО СПИРТА, МЕЧЕННЫХ РАДИОУГЛЕРОДОМ C^{14}

(Представлено академиком А. А. Баландиным 14 X 1953)

1. Гидратация ацетилен. Известный метод получения ацетальдегида гидратацией ацетилен в присутствии солей окиси ртути, открытый М. Г. Кучеровым (1) и давно нашедший широкое применение в промышленности, редко применяется в лабораторной практике. Этот метод представляет большой интерес для приготовления ацетальдегида с введенным радиоуглеродом, так как ацетилен, содержащий радиоуглерод, легко получается в лаборатории с высокими выходами (2).

В литературе есть описание получения ацетальдегида, меченного C^{14} , этим методом (3), который применим только к очень малым количествам и неудобен тем, что проводится в запаянной ампуле. Перед запайкой ампулу с раствором серноокислой ртути и ацетиленом необходимо замораживать в жидком азоте. При замерзании раствора ампулы часто растрескиваются.

Мы проводили гидратацию ацетилен при помощи серноокислого раствора окиси ртути в лабораторной утке, укрепленной на качалке (см. рис. 1).

Для приготовления катализатора гидратации (4) в утку с еще не остывшим раствором 5 мл конц. серной кислоты в 11 мл воды помещалось 0,5 г окиси ртути. Перед началом реакции воздух из утки откачивался масляным насосом (через кран А) до давления 1 мм рт. ст., так как пробка воздуха затрудняет доступ ацетилен к катализатору. Реакция велась при комнатной температуре (15—18°). Поглощение ацетилен идет быстро (при 120—150 об/мин. мотора качалки); в 1 мин. поглощалось около 40 мл ацетилен.

После того как весь ацетилен из газометра переводился в утку, последняя еще несколько минут оставлялась в работающей качалке для полноты поглощения ацетилен. В случае работы с высокоактивными препаратами следует после окончания поглощения активного ацетилен пустить в реакцию небольшое количество неактивного и тем самым промыть систему, чтобы небольшие остатки непрореагировавшего ацетилен не содержали радиоуглерода. Желательно, чтобы установка была снабжена ртутным манометром.

Продукт реакции представляет собой мелкий белый или слегка желтоватый осадок. Следует отметить, что при ведении реакции при более высокой (30°) температуре получается темный или совсем черный осадок. Поглощение ацетилен идет с меньшей скоростью (20 мл/мин) и выход альдегида снижается почти в 2 раза.

Выделение ацетальдегида проводилось в приборе, изображенном на рис. 2.

В круглодонную колбочку 1 (емкостью 100—150 мл) переносилось содержимое утки, которая споласкивалась 10—15 мл воды. Альдегид отго-

нялся с водяным паром (подаваемым из колбы 2). При этом круглодонная колба 1 также подогревалась на плитке. Для того чтобы пары воды не попадали в приемник 3 и не разбавляли ацетальдегида, перед приемником, охлажденным жидким азотом, поставлен шариковый холодильник 4, в который подавалась вода, нагретая до 25—30°. Отгонка с паром велась около часа, после чего вместо пара в нагреваемую на плитке круглодонную колбу 1 пускался слабый ток азота (на 5—10 мин.). По окончании пропу-

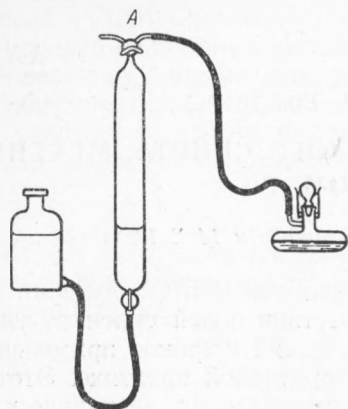


Рис. 1

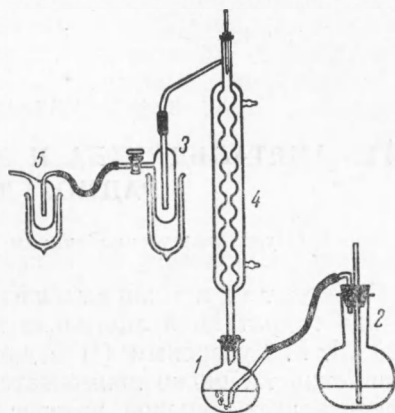


Рис. 2

скания приемник 3 отделялся от системы и от ловушки 5, которая предохраняла от вымораживания кислорода воздуха в приемнике.

Размораживание приемника надо вести осторожно, так как, кроме ацетальдегида и небольшого количества воды, всегда конденсируется и немного азота, который следует осторожно испарить.

В опытах с неактивным материалом количество полученного ацетальдегида определялось химическим путем при помощи гидроксилamina.

К полученному продукту добавлялось 10 мл раствора солянокислого гидроксилamina и из количества выделившейся соляной кислоты рассчитывалось содержание ацетальдегида.

Весовой выход и выход по радиоактивности ацетальдегида в расчете на исходный ацетилен составляет 75—85% теоретического.

2. Гидрирование ацетальдегида до этилового спирта. Относительная простота получения ацетилена (2) и ацетальдегида, меченных радиоуглеродом, и высокая степень использования радиоуглерода C^{14} делают возможным получение этилового спирта, меченного радиоуглеродом, гидрированием ацетальдегида. В ряде случаев этот метод может оказаться более удобным, чем описанный ранее (5).

Этиловый спирт получался гидрированием ацетальдегида над скелетным никелевым катализатором при 170°. Схема установки дана на рис. 3. Колба 3 наполнялась чистым водородом. В кварцевый реактор 2 помещался влажный катализатор (в количестве 3—5 г). Вся система (кроме колбы 3) тщательно откачивалась насосом для удаления влаги с катализатора, при этом реактор с катализатором погружался в электрическую печь и нагревался до 150—200°.

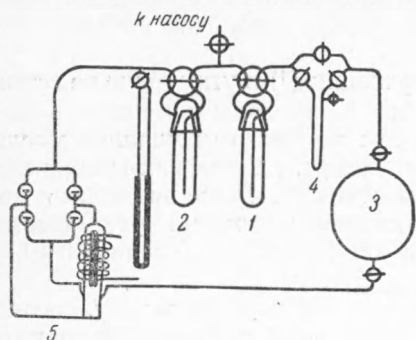


Рис. 3

В ловушку 4 помещался ацетальдегид и там замораживался жидким азотом. Затем система наполнялась водородом из колбы 3, причем давление водорода должно было быть порядка 500 мм рт. ст. После этого замораживался ацетальдегид.

Парциальное давление альдегида должно составлять от $\frac{1}{8}$ до $\frac{1}{5}$ давления водорода, так как для гидрирования необходим большой избыток водорода. После этого при помощи циркуляционного насоса 5 (6) реакционная смесь начинает прокачиваться через реактор с катализатором.

В наших опытах количество ацетальдегида, пускавшееся на гидрирование, составляло обычно около 2 г (при общем объеме системы 7 л).

Гидрирование продолжалось 50—60 мин. О прекращении гидрирования можно судить по прекращению падения давления в системе. Основная масса водорода (90%) поглощалась в течение 20—25 мин.

Гидрирование протекает практически количественно. По окончании реакции полученный спирт вымораживался жидким азотом в ловушке 1 или 4 (при работающем циркуляционном насосе), а избыточный водород откачивался насосом. Потери продукта при гидрировании составляли 10—20%. Выход спирта в расчете на исходный ацетилен составлял 60—75%.

Поступило
30 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Кучеров, ЖРФХО, 13, 542 (1881); 15, 575 (1883). ² Н. П. Кейер, Б. В. Клименок, Г. В. Исагулянц, ДАН, 85, 1025 (1952). ³ R. D. Srameg, G. V. Kistiakowsky, J. Biol. Chem., 137, 554 (1941). ⁴ Л. Гаттерман, Г. Виланд, Практические работы по органической химии, 1932. ⁵ Е. А. Андреев, Т. И. Андрианова, О. М. Соколова, ДАН, 88, 677 (1953). ⁶ И. Г. Кацнельсон, Б. П. Брунс, Д. Ю. Гамбург, Зав. лаб., 12, 376 (1946).