

REPUBLICA ARGENTINA  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA



INFORME N° 157

PREPARACION DE ACIDO DL-TARTARICO-1,4-C<sup>14</sup>

por

Mauricio F. Bühler, Aldo E. A. Mitta y Rodolfo López



BUENOS AIRES

1965

---

---

## PREPARACION DE ACIDO DL-TARTARICO-1,4-C<sup>14</sup> (\*)

por

MAURICIO F. BÜHLER, ALDO E. A. MITTA y RODOLFO LOPEZ

### SUMMARY

The preparation of DL-tartaric acid-1,4-C<sup>14</sup> according to the procedure of Newman and Riley (J. Chem. Soc., 45 (1933) via formation of glyoxal cyanohydrin and its hydrolysis to tartaric acid by refluxing with hydrochloric acid is described. The racemic tartaric acid was isolated in form of calcium tartrate, which was dissolved in hydrochloric acid, reprecipitated, liberated by means of Dowex-50 resin and crystallized. The purity of the product was established through its melting point, paper chromatography and autoradiography. Starting with 4 mc of active potassium cyanide, DL-tartaric acid-1,4-C<sup>14</sup> with a specific activity of 0,2 mc/mM was obtained in a yield of 34 %.

---

No obstante haberse publicado diversas síntesis de ácido tartárico marcado con C<sup>14</sup> (1), no se ha descrito todavía la preparación del ácido tartárico-1,4-C<sup>14</sup> racémico. En esta nota se describe su obtención por el método de Newman y Riley (2). Este consiste en la formación de la cianhidrina del glioxal y su posterior hidrólisis a ácido tartárico mediante ebullición a reflujo con ácido clorhídrico. El ácido tartárico racémico fue aislado en forma de tartrato de calcio, que fue disuelto en ácido clorhídrico y reprecipitado, luego liberado mediante resina Dowex 50 (3), concentrado y puesto a cristalizar. La pureza del producto obtenido fue establecida por su punto de fusión, cromatografía y autorradiografía. La actividad puesta en juego fue 4 mc de cianuro de potasio activo, obteniéndose ácido DL-tartárico-1,4-C<sup>14</sup> de una actividad específica de 0,2 mc/mM con un rendimiento del 34 %.

---

(\*) Trabajo presentado al 8º Congreso Latinoamericano de Química, Buenos Aires, septiembre de 1962.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

*Preparación de la combinación bisulfítica del glioxal.* Cinco gramos de glioxal preparados según <sup>(1)</sup> se volcaron en una solución de 20 gramos de bisulfito de sodio en 50 ml de agua destilada, agregándose luego 12,5 ml de alcohol de 95°. Se agitó y se colocó en la heladera, donde al cabo de algunos minutos aparecieron cristales que sedimentaron rápidamente. Luego de varias horas de reposo en la heladera se separaron los cristales por filtración, los que bien escurridos, se secaron en un desecador sobre hidróxido de potasio. Se obtuvieron 15,9 g. De las aguas madres, por prolongado reposo en la heladera, se recuperaron 3 g más. Rendimiento total 98 %. En otras oportunidades, la combinación bisulfítica del glioxal fue preparada a partir de paraldehído por el método de Ronzio y Waugh descrito en <sup>(5)</sup>.

*Preparación de DL-tartrato de calcio-1,4-C<sup>14</sup>.* Cinco gramos de glioxal-bisulfito de sodio se suspendieron en 20 ml de agua destilada; agitando se agregaron lentamente 2,44 g de cianuro de potasio (que contienen 4 mc de cianuro de potasio marcado) disueltos en la menor cantidad posible de agua (5 g en 20 ml); finalmente se agregó un volumen igual de ácido clorhídrico concentrado, se saturó la solución con ácido clorhídrico gaseoso y se hirvió a reflujo durante 12 horas. Durante este proceso se produjo un oscurecimiento de la mezcla y se separó bastante material carbonoso. Luego se eliminó parte del ácido clorhídrico por ebullición y se neutralizó la mezcla a pH 7 con hidróxido de calcio. Al cabo de 12 horas se filtró el tartrato de calcio precipitado, se lo disolvió en ácido clorhídrico diluido, se decoloró la solución con carbón activado y se reprecipitó el tartrato de calcio con hidróxido de calcio.

*Preparación de ácido DL-tartárico-1,4-C<sup>14</sup>.* El tartrato de calcio obtenido (2,2 g) se agregó a una suspensión de 75 g de resina Dowex-50 en 150 ml de agua destilada contenida en un erlenmeyer con tapa esmerilada y se agitó durante una hora. Se filtró, se pasó por una columna de resina Dowex-50 (1,5 × 15 cm) para separar los últimos restos de calcio, se concentró hasta aproximadamente 10 ml; se decoloró con carbón activado, se filtró, se llevó en baño de María a consistencia siruposa, y se dejó cristalizar. Se filtró, se lavó con poca agua helada y finalmente con unas gotas de acetona. El producto obtenido (1,1 g, 34 %), fundió a 205°C.

*Cromatografía y autoradiografía.* Como vehículo para el análisis cromatográfico sobre papel se utilizó la fase más ligera de una mezcla de tetracloruro de carbono, ácido acético y agua en la proporción de 4:1:1 partes en volumen respectivamente. El corrimiento se realizó sobre papel Whatman N° 1 en forma ascendente durante 8 horas; el revelado con solución de azul de bromotimol acusó una sola mancha <sup>(6)</sup>.

Un cromatograma análogo, corrido simultáneamente, fue dejado sobre una placa radiográfica durante 7 días. La revelación de esta placa también acusó una sola mancha en la región correspondiente al ácido tartárico <sup>(7)</sup>.

*Radiometría.* La verificación de la actividad del ácido DL-tartárico-1,4-C<sup>14</sup> fue efectuada midiendo una muestra del mismo, convenientemente diluida, a espesor infinito mediante un tubo Geiger Müller de ventana fina.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Murray-Williams: "Organic Syntheses with Isotopes", Interscience Publ. Inc., (1968) pág. 145.
  - (2) Newman A. C., Riley H. L.: *J. Chem. Soc.*, 45 (1933);
  - (3) Jorgenson E. C.: et col.: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2418 (1952), a/(1), Part I, 145;
  - (4) Riley, H. L., Morley, J. F., Friend, N. A. C.: *J. Chem. Soc.*, 1881 (1932);
  - (5) Organic Syntheses, Coll. 1. Vol. III, pág. 438;
  - (6) Block, R.: "Paper Chromatography and Paper Electrophoresis", Academic Press Inc. Publ., New York, 1958;
  - (7) Aronoff, S.: "Techniques of Radiochemistry", The Iowa State College Press, Ames, Iowa, USA, (1957);
-

---