

Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ и И. Н. НАЙДЕНОВА

К ВЫЯСНЕНИЮ СТРУКТУРЫ ЛИНОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 III 1950)

На протяжении ряда лет структура линолевой кислоты $\text{CH}_3(\text{OH}_2) - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$ служила предметом обсуждения. Причиной этого явились специфические свойства линолевой кислоты, дающей два ряда производных. Бромирование линолевой кислоты приводит к твердому и жидкому изомеру, при окислении KMnO_4 получаем две тетраоксикислоты; окисление гидроперекисями приводит к кристаллической и жидкой диокси.

В литературе были высказаны две точки зрения на природу линолевой кислоты. Представителем первого направления явился Ролле ⁽¹⁾, который считал, что линолевая кислота является индивидуальным соединением. Получение жидкого и твердого бромида связано с образованием рацемических диастереомеров. Другая точка зрения утверждала, что линолевая кислота, для которой теоретически мыслимо существование четырех геометрических изомеров (цис-транс-изомерия), представляет смесь по крайней мере двух изомеров. Николе и Кокс ⁽²⁾, например, считали такими изомерами транс-транс- и цис-транс-линолевые кислоты.

В последнее время Гильдтиш, Смит, Джасперсон, Рименшнайдер и др. склонялись к мнению Ролле о существовании одной линолевой кислоты. Однако только в 1941 г. исследованиями Кутчеон, Крауфорда и Вельша ⁽³⁾ были даны веские основания признать линолевую кислоту индивидуальной кислотой и приписать ей цис-цис-структуру.

Указанные авторы для решения старого спора применили метод комбинационного рассеяния света и исследовали поглощение инфракрасной части спектра. Ими была также исследована элаидиновая форма линолевой кислоты, олеиновая, элаидиновая и линолевая кислоты (их эфиры).

Для вторично-вторичной двойной связи, характерной для рассматривания неопределенных кислот следует ожидать появления в спектре рассеяния частоты $\Delta\nu$, близкой к 1650 см^{-1} . В случае транс-изомерии эта частота повышается на $10-20 \text{ см}^{-1}$.

Для этилового эфира линолевой кислоты авторы получили для двойных связей две частоты 1643 и 1658 см^{-1} .

Соответствующая элаидиновая форма этилового эфира линолевой кислоты дала две частоты: $\Delta\nu$ 1656 и 1668 см^{-1} . На основании этих данных авторы утверждают, что линолевая кислота является цис-цис-изомером, элаидиновая форма — транс-транс-изомером.

Характер поглощения цис- и транс-изомеров в инфракрасной части спектра подтвердил эту точку зрения.

В исследовании авторов осталось необъясненным появление в спектре рассеяния линолевой кислоты (ее эфира) второй частоты $\Delta\nu$ 1643 см^{-1} , отсутствующей у олеиновой кислоты. Возможно, что линолевая кислота, синтезированная обычным способом из тетрабромидов, не является индивидуальным соединением и загрязнена примесями, обусловленными изомеризационными процессами. Исследование линолевой кислоты (⁴), произведенное при помощи абсорбционного спектрального анализа, позволило предположить присутствие в качестве примеси кислот с конъюгированными двойными связями. Для выяснения непонятного появления частоты $\Delta\nu$ 1643 см^{-1} мы решили исследовать спектр рассеяния метилового эфира натуральной линолевой кислоты.

Источником линолевой кислоты нам послужило подсолнечное масло, содержащее 50% линолевой кислоты. Присутствие олеиновой кислоты нам не могло помешать, так как последняя давала только одну частоту $\Delta\nu$ для двойной связи 1656 см^{-1} , имеющуюся в линолевой кислоте. Подсолнечное масло было омылено, кислоты проэтерифицированы и перегнаны в вакууме при 0,4 мм. Затем полученные эфиры были подвергнуты спектрографическому изучению.

Параллельно нами был снят спектр комбинационного рассеяния света метилового эфира линолевой кислоты, синтезированной по Ролле из тетрабромидов линолевой кислоты.

Еще американскими исследователями подчеркивалась трудность получения спектра комбинационного рассеяния из-за большого фона, обусловленного флуоресценцией. Лучших результатов они достигали перегонкой при чрезвычайно низком вакууме — 10^{-4} мм.

Мы достигли хороших результатов, применяя гашение флуоресценции нитробензолом. Спектр комбинационного рассеяния был снят при помощи трехпризмного спектрографа Цейсса. Источником возбуждения служила ртутная линия λ 4358,3 Å; длина щели 0,1 мм; время экспозиции 5 час.; светофильтр — желтое стекло, ослабляющее фиолетовую линию.

Результаты измерения спектра приведены в табл. 1.

Таблица 1

Метилловый эфир линолевой к-ты	Метилловые эфиры кислот подсолнечного масла	Метилловый эфир линолевой к-ты, по- лученный в среде пиридина
1266 (1)	1265 (1)	
1302 (1)	1303 (1)	
1347 (1)	1348 (1)	1344 (1)
1438 (4)	1445 (4)	1435 (4)
1639 (3)		
1658 (4)	1657 (5)	1659 (4)
2496 (0,5)	2494 (1)	
3128 (1)	3136 (2)	3126 (1)

Полученные данные показывают, что природная линолевая кислота, содержащаяся в подсолнечном масле, дает одну частоту $\Delta\nu$ для двойной связи 1657 см^{-1} . В спектре отсутствует частота $\Delta\nu$ 1643 см^{-1} , которая действительно нами обнаружена у синтетической линолевой кислоты, синтезированной из тетрабромидов.

Несомненно, реакция дебромирования в условиях, описанных Ролле, частично сопровождается изомеризационными процессами, вызывающими возникновение частоты $\Delta\nu$ 1639—1643 см^{-1} . Возможно присутствие в синтетической кислоте примеси кислоты с конъюгированными двойными связями. Если вести дебромирование тетрабромидов линолевой кислоты в более мягких условиях, например, в среде пиридина, то можно избежать побочных реакций, как это видно из табл. 1.

З а к л ю ч е н и е

Исследование методом комбинационного рассеяния света синтетической линолевой кислоты и натуральной линолевой кислоты, содержащейся в подсолнечном масле, обнаружило некоторое различие в спектре рассеяния. Спектр природной линолевой кислоты содержит одну частоту $\Delta\nu$, характерную для вторично-вторичной двойной связи. Линолевая кислота, несомненно, является цис-цис-изомером. В спектре синтетической линолевой кислоты обнаруживается наличие второй частоты 1639 см^{-1} , как раньше показали Мак-Кутcheon, Крауфорд и Вельш.

Последнее обстоятельство мы объясняем изомеризационными процессами, сопровождающими реакцию дебромирования. Дебромирование тетрабромида линолевой кислоты в среде пиридина позволяет получить неизомеризованную линолевую кислоту.

Поступило
16 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Rollet, Zs. physiol. Chem., **62**, 410 (1909). ² B. H. Nicolett u. H. L. Cox, Journ. Am. Chem. Soc., **44**, 144 (1922). ³ J. W. McCutcheon, M. F. Crawford and H. J. Welsh, Oil Soap, **18**, 9 (1941). ⁴ W. B. Brode, S. W. Paterson, I. B. Brown and I. Frankel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 77 (1944).