

Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ и Т. А. СТАРОСТИНА

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ОКСИКИСЛОТ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 14 V 1951)

Метод Н. А. Прилежаева (1) (окисление гидроперекисью бензоила) открыл новый способ получения окисей непредельных кислот — соединений, ранее мало доступных (2-7).

Исследование свойств этого интересного класса соединений показало, что гидрирование в присутствии палладиевого катализатора идет гладко и приводит к оксикислотам (8), причем гидроксил становится в более удаленное положение от карбоксильной группы. Эти исследования позволили разработать способ получения нового типа глицеридов, триглицеридов оксикислот.

Для этой цели мы в качестве исходного продукта взяли персиковое масло, состоящее, в основном, из глицеридов олеиновой кислоты (81—84%), линолевой кислоты (15—16%) и насыщенных кислот (1,5—5,4%). Окисление персикового масла было произведено с помощью гидроперекиси ацетила (9) в среде серного эфира.

К 100 г масла, растворенным в 200 мл эфира, был прибавлен раствор 65 мл гидроперекиси ацетила в 100 мл эфира. Гидроперекись ацетила взята с избытком (22%). Реакция окисления закончилась через 16 суток. В результате окисления получено 87 г вещества белого цвета т. пл. 27—28°. После перекристаллизации из спирта вещество имело т. пл. 44—45°. Молекулярный вес, вычисленный на основании эфирного числа, 839.

Гидрирование в присутствии палладиевого катализатора в уксуснокислой среде при нагревании (60°) приводит к твердому продукту с т. пл. 59°. После ряда перекристаллизаций из спирта т. пл. поднялась до 62,5°.

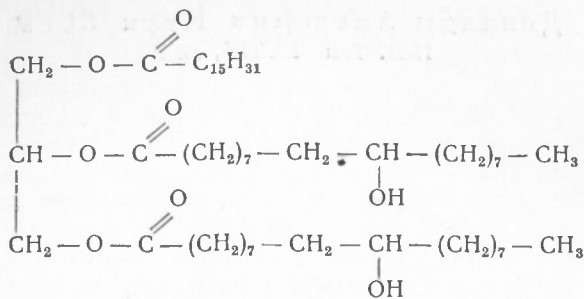
Элементарный анализ вещества с т. пл. 62,5°

Найдено %: С 73,56, 73,75; Н 12,07, 12,056
C₅₅H₁₀₆O₈. Вычислено %: С 73,77; Н 11,94
Мол. вес найдено 880,6, 885,8
C₅₅H₁₀₆O₈. Вычислено 895,4

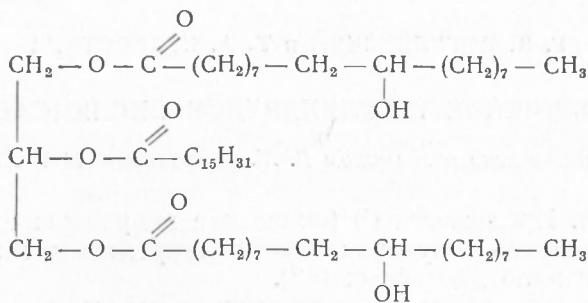
Число гидроксильных групп по Чугаеву — Церевитинову 2,32, 2,37.

Данные анализа отвечают α-пальмито-βα'-диоксистеарину (I) или его изомеру β-пальмито-αα'-диоксистеарину (II).

Полученный индивидуальный триглицерид был омылен при нагревании со спиртовой щелочью. Кислоты, выделенные из образовавшихся солей, были подвергнуты дробной кристаллизации из петролейного эфира и затем из спирта. В результате была получена



I



II

пальмитиновая кислота с т. пл. 62° и 10-оксистеариновая кислота с т. пл. 82° .

Пальмитиновая кислота идентифицирована по точке плавления, кислотному числу и пробе смешения. Наличие 10-оксистеариновой кислоты доказано, помимо точки плавления, элементарным анализом и определением кислотного числа. Кроме качественного изучения состава триглицерида, были определены весовые отношения, в какие вышеуказанные кислоты входят в состав молекулы. Оказалось, что на $\frac{1}{3}$ пальмитиновой кислоты приходится $\frac{2}{3}$ оксистеариновой кислоты. Таким образом вне всякого сомнения, полученный триглицерид является монопальмито-диоксистеарином и отвечает одной из вышеприведенных формул. В состав персикового масла, следовательно, входит пальмитодиолеин, до сих пор в нем не найденный.

Наше исследование позволяет наметить новый путь изучения смешанных триглицеридов.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
14 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Прилежаев, Органические перекиси и применение их для окисления непредельных соединений, Варшава, 1912. ² Г. В. Пигулевский, ЖРХО, **49**, 1763 (1916). ³ Г. В. Пигулевский и М. А. Петрова, ЖРХО, **58**, 1062 (1926). ⁴ Г. В. Пигулевский и А. Я. Васильев, ЖОХ, **1**, 235 (1931). ⁵ J. Böeseken, W. Smit and A. Gaster, Proc. Acad. Sci. Amst., **32**, 377 (1929). ⁶ J. Böeseken et A. Belinante, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **45**, 914 (1926). ⁷ K. Bauer и O. Vähr, Journ. f. pract. Chem., **122**, 20 (1929). ⁸ Г. В. Пигулевский и З. Я. Рубашко, ЖОХ, **9**, 831 (1938). ⁹ Б. А. Арбузов, Исследование в области изомерных превращений бициклических углеводов и их окисление, Казань, 1936.