

Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ и П. А. АРТАМОНОВ

**ЦИС-, ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 22 XI 1951)

Согласно исследованиям (1-3), спектры комбинационного рассеяния света олеиновой ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), линолевой ( $C_{18}H_{32}O_2$ ) и линоленовой кислот содержат частоту  $\Delta\nu$  в интервале  $1655-1659\text{ см}^{-1}$ , отвечающую валентному колебанию  $C=C$ . Для двойной связи элаидиновой кислоты Кутчеон с сотр. дал повышенную частоту  $\Delta\nu\ 1669\text{ см}^{-1}$ . Это позволило сделать заключение, что олеиновая кислота является цис-кислотой и что линолевая и линоленовая кислоты обладают цис-структурой. Указанными исследованиями был окончательно разрешен, в отрицательном смысле, многолетний спор о существовании двух линолевых и двух линоленовых кислот. Предметом нашего исследования явились, с одной стороны, метиловые эфиры эруковой и брассидиновой кислот ( $C_{22}H_{40}O_2$ ), с другой, высшие непредельные кислоты, содержащие двойную связь в  $\alpha, \beta$ -положении. Исследование спектров комбинационного рассеяния эфиров эруковой и брассидиновой кислот показало, что в спектре метилового эфира брассидиновой кислоты частота  $\Delta\nu$ , отвечающая двойной связи, на  $12\text{ см}^{-1}$  больше соответствующей частоты для метилового эфира эруковой кислоты. Следовательно, эруковая кислота является цис-изомером.

Таблица 1

	$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$			
Метил. эфир эруковой к-ты . . . . .	314 (0,5)	1304 (0,5)	1441 (0,5)	1656 (0,5)
"    "    брассидиновой к-ты . . . . .	318 (0,25)	1299 (0,5)	1441 (0,5)	1668 (0,5)

Наши данные подтверждают выводы Мюллера и Шиарера, применивших метод X-лучей для выяснения структуры олеиновой, элаидиновой, эруковой и брассидиновой кислот. Более трудной задачей было выяснение структуры непредельных кислот, имеющих двойную связь в  $\alpha, \beta$ -положении.

Исследования (5, 6) спектров комбинационного рассеяния изокрононовой и кртоновой кислот, а также их эфиров дали следующие значения частоты  $\Delta\nu$ : для изокрононовой кислоты  $1645\text{ см}^{-1}$ , для кртоновой кислоты  $1652\text{ см}^{-1}$ , для метилового эфира изокрононовой кислоты  $1641\text{ см}^{-1}$  и для метилового эфира кртоновой кислоты  $1654\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, кртоновая кислота как транс-кислота содержит в своем спектре частоту  $\Delta\nu$  двойной связи, превышающую соответствующую частоту изокрононовой кислоты на  $7\text{ см}^{-1}$ . Метиловые эфиры обнаружили такое же различие.

Однако различие между цис- и транс-формами менее значительно, чем у высших непредельных кислот. Кроме того, следует отметить снижение частот. В то время как у высших непредельных кислот частота  $\Delta\nu$  колеблется в интервале 1655—1659  $\text{см}^{-1}$ , для изокротонной кислоты наблюдается частота 1644  $\text{см}^{-1}$ . Такое же снижение и для транс-формы. Несомненно, это явление связано с эффектом сопряжения.

С влиянием сопряжения мы должны столкнуться и в случае высших непредельных кислот, содержащих двойную связь в  $\alpha, \beta$ -положении.

Таблица 2

	Концентрация в $\text{CCl}_4$	$\Delta\nu$
$\Delta^2$ -гексадеценвая кислота $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	8,3	1657 (0,5)
$\Delta^2$ -октодеценвая кислота $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	8,6	1294 (0,5) 1444 (0,25) 1659 (0,5)
$\Delta^2$ -докозеновая кислота $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$	13,3	1294 (0,25) 1442 (0,25) 1658 (0,5)

двойную связь в  $\alpha, \beta$ -положении. Нами были исследованы спектры комбинационного рассеяния кислот  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$  и  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$ . Все указанные кислоты имеют двойную связь в  $\alpha, \beta$ -положении.  $\Delta^1$ -гексадеценвая кислота ( $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ) была получена из  $\alpha$ -бромстеариновой кислоты (Артамонов) (т. пл. 49—49,5°);  $\Delta^2$ -октодеценвая ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ) была получена из  $\alpha$ -бромстеариновой кислоты согласно Понцио (4) (т. пл. 59°);  $\Delta^2$ -докозеновая кислота ( $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$ )

была синтезирована из  $\alpha$ -бромбегеновой кислоты (Артамонов) (т. пл. 68,5—69°).

Определение спектра комбинационного рассеяния производилось в растворе четыреххлористого углерода с помощью трехпризменного спектрографа. Время экспозиции 3—5 час. Ширина щели в отдельных съемках от 0,06 до 0,1 мм. Светофильтр—желтое стекло ЖС-1. Линейная дисперсия для  $\lambda$  4300  $\text{\AA}$  — 28  $\text{\AA}/\text{мм}$ .

Результаты исследования (см. табл. 2) показывают, что частота  $\Delta\nu$  для связи  $\text{C}=\text{C}$  не только больше частоты  $\Delta\nu$ , наблюдаемой для цис-формы, но и несколько выше частоты  $\Delta\nu$ , найденной в спектре кротонной кислоты (транс). Она, однако, снижена по сравнению с частотами, наблюдаемыми у элаидиновой и брассидиновой кислот. Несомненно, налицо эффект сопряжения. В пользу того, что исследованные кислоты обладают транс-формой, говорят и наши неудачные попытки их элаидинировать. Кислоты не элаидинируются ни селеном, ни азотистой кислотой.

Лаборатория природных соединений  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступило  
22 XI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz u. R. Seka, Monatsh. f. Chem., **70**, 243 (1937). <sup>2</sup> I. W. McCutcheon, M. F. Crawford and H. I. Welsh, Oil Soap, **18**, 9 (1941). <sup>3</sup> Г. В. Пигулевский и И. Н. Найденкова, ДАН, **77**, 4 (1950). <sup>4</sup> Г. В. Пигулевский и П. А. Артамонов, ЖОХ, **12**, 510 (1942). <sup>5</sup> J. F. Edsall, Journ. Chem. Phys., **5**, 508 (1937). <sup>6</sup> K. W. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin, 1931.