

Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ и И. Л. КУРАНОВА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКА С ОКИСЬЮ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

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

Окись олеиновой кислоты была получена по способу, нами разработанному, окислением гидроперекисью ацетила метиловых эфиров кислот персикового масла, очищенных перегонкой (т. кип. 210—211°, 17 мм; иодное число 100). Из смеси метиловых эфиров окисей жирных кислот выделена перегонкой в вакууме (0,064 мм) фракция 161—163°, состоящая в основном из метилового эфира окиси олеиновой кислоты. В результате омыления указанной фракции была выделена окись олеиновой кислоты, которая после перекристаллизации из спирта и петролейного эфира плавилась при 57—58°*.

Окись нагревалась с водным раствором аммиака (15-кратное количество) в ампулах в течение 12 час. при 130°. По удалении избытка аммиака из содержимого ампул отфильтровывают твердый осадок. После многократной кристаллизации из спирта продукт представлял собой белое вещество с т. пл. 154—155°. Вещество растворяется в разбавленных щелочах, в соляной и серной кислотах, в горячем спирту; не растворяется в эфире, хлороформе, бензоле, петролейном эфире. Характерной особенностью соединения является его свойство растворяться в разбавленном аммиаке и снова выпадать по испарении аммиака.

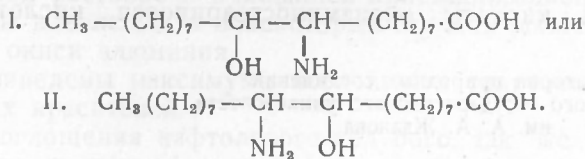
Определение азота по микро-Кьельдалю:

Найдено %: N 4,55, 4,41
C₁₈H₃₇O₃. Вычислено %: N 4,44

Анализ по Либиху:

Найдено %: C 68,47, 68,37; H 12,18, 11,98
C₁₈H₃₇O₃N. Вычислено %: C 68,52; H 11,82

Полученной оксиаминостеариновой кислоте мы приписываем одну из двух возможных форм:



Вещество при действии щелочи не выделяет аммиака. Окисление периодатом натрия (NaJO₄) в щелочном растворе, как и следует ожидать⁽²⁾, сопровождается выделением аммиака. Взаимодействие солянокислого раствора оксиаминокислоты с эквивалентным количеством NaNO₂ приводит к образованию диоксистеариновой кислоты с т. пл.

* По данным Г. В. Пигулевского и М. Л. Петровой⁽¹⁾, т. пл. окиси 57,5—58°.

100—101°, отвечающей элаидиновой кислоте*. Следовательно, гидроксильная и аминная группы в оксиаминостеариновой кислоте находятся в *цис*-положении. Из производных оксиаминостеариновой кислоты нами была получена ее хлористоводородная соль состава $C_{18}H_{35}O_3NH_2 \cdot HCl$ и медная комплексная соль $C_{36}H_{72}O_6N_2Cu$.

Получение хлористоводородной соли. 1,3 г оксиаминокислоты растворяли в 4 мл разбавленной соляной кислоты (0,144 г HCl). При стоянии в течение суток в вакуум-эксикаторе над твердым KOH выпали кристаллы в виде тонких игл. После кристаллизации из уксусноэтилового эфира кристаллы плавилась при 87—89°.

Найдено %: Cl 10,19, 10,17
 $C_{18}H_{35}O_3NCl$. Вычислено %: Cl 10,08

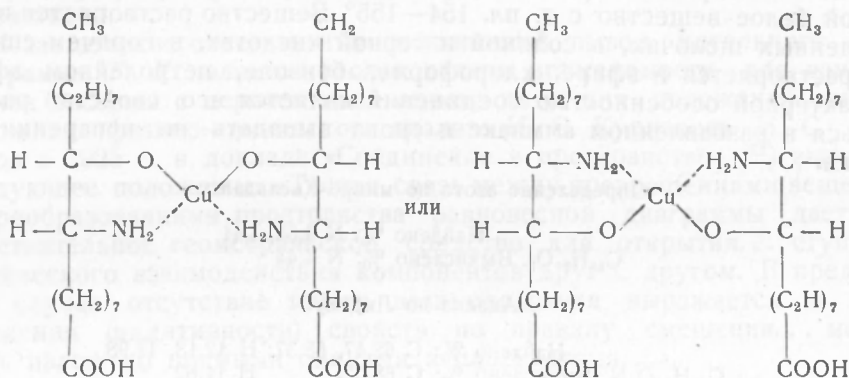
Получение медного комплексного соединения $C_{36}H_{72}O_6N_2Cu$. К 1 г оксиаминокислоты прибавили аммиачный раствор $Cu(OH)_2$. Из образовавшегося прозрачного синего раствора при стоянии на воздухе выпал тяжелый осадок, который был отфильтрован и промыт. Высушенный осадок был сине-фиолетового цвета.

Определение азота по микро-Кьельдаю:

Найдено %: N 4,08, 4,10; Cu 8,99, 9,08
 $C_{36}H_{72}O_6N_2Cu$. Вычислено %: N 4,05; Cu 9,2

Комплексное соединение легко растворяется в водном растворе аммиака с образованием синего раствора, при незначительном же испарении аммиака снова выпадает.

На основании вышеизложенного и запрета Л. А. Чугаева⁽⁴⁾ мы предполагаем для медного производного следующее строение:



Изученная нами реакция взаимодействия аммиака с окисью олеиновой кислоты намечает путь получения оксиаминокислот высших жирных кислот. В связи с разработкой простого способа получения окиси из олеиновой кислоты оксиаминостеариновая кислота становится доступной.

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

Поступило
 22 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Пигулевский и М. Л. Петрова, ЖРФХО, 58, 1062 (1926).
² В. Н. Nicolet and L. A. Shinn, Journ. Am. Soc., 61, 1615 (1939). ³ В. И. Есафов, ЖОХ, 7, 1403 (1937). ⁴ Л. А. Чугаев, Исследования в области комплексных соединений, М., 1906.

* Согласно исследованиям В. И. Есафова⁽³⁾, у низкоплавкой диоксистеариновой кислоты гидроксильные группы находятся в *цис*-положении.