

PRÍPRAVA ALKYLESTEROV KYSELINY *CIS,CIS- $\Delta^{9,12}$ -OKTADEKA- DIÉNOVEJ* A KYSELINY *CIS,CIS-CIS- $\Delta^{9,12,15}$ -OKTADEKATRIÉNOVEJ* (I)

ŠTEFAN KOVÁČ

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Metóda bromácie — debromácie [1—4] vyšších nenasýtených mastných kyselín sa vo všeobecnosti používa na izoláciu kyseliny linolovej a kyseliny linolénovej, pretože je rýchla a dáva uspokojivé výťažky. Pracovný postup spočíva v bromácii vyšších nenasýtených kyselín, v čistení získaných tuhých tetrabromidov a hexabromidov a v debromácii bromidov zinkom v alkoholickom prostredí.

Pri debromácii kyseliny tetrabromstearovej a kyseliny hexabromstearovej možno použiť rozličné rozpúšťadlá, ako je alkohol, etyléter, pyridín, kyselina octová, dioxán atď. [5—10].

V práci sa opisuje príprava alkylesterov uvedených kyselín debromáciou kyseliny tetrabromstearovej a kyseliny hexabromstearovej zinkom v prostredí rozličných alkoholov a uvádzajú sa ich fyzikálne a chemické vlastnosti, ako aj ich infračervené absorpčné spektrá.

Experimentálna časť

Pri debromácii kyseliny tetrabromstearovej o b. t. 114,7 °C a kyseliny hexabromstearovej o b. t. 181,5 °C, získaných bromáciou snečnicového, resp. lanového oleja, postupovalo sa podľa návodu J. P. Kassa a A. O. Burra [8] s tým rozdielom, že reakčná zmes sa zahrievala na olejovom kúpeli na teplotu bodu varu použitých alkoholov, okrem *n*-butylalkoholu, keď sa reakčná zmes zahrievala na 95 °C. Po debromácii a nasledujúcej esterifikácii sa vzniknutý ester izoloval tak, že po odstránení zvyškov chlorovodíka pretrepaním vodným roztokom Na₂CO₃ sa do roztoku pridal etyléter zbavený peroxydov a éterický roztok príslušného esteru sa premýval vodou až do neutrálnej reakcie na metyloranž. Potom sa éterický roztok vysušil bezvodým síranom sodným, etyléter sa oddestiloval a príslušný ester sa destiloval za zníženého tlaku z olejového kúpeľa.

Podmienky pre infračervenú absorpčnú spektrálnu analýzu

Z pripravených esterov kyseliny *cis,cis- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej* a kyseliny *cis,cis,cis- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej* sa namerali infračervené absorpčné spektrá. Použil sa dvoj-
lúčový infračervený spektrofotometer UR-10.

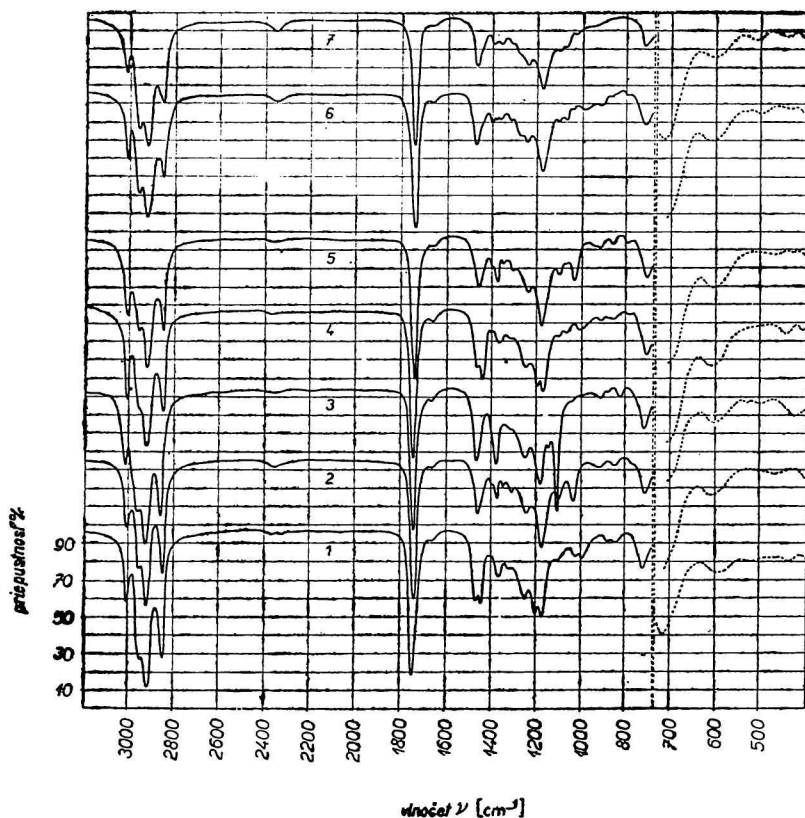
Na meranie sa vzali čisté kvapaliny bez rozpúšťadla. V oblasti 1000—400 cm⁻¹ sa použili kvety z KBr o hrúbke 0,034 mm (na obr. 1 — prerušovaná čiara). Na kompenzáciu slúžilo okienko z KBr. V oblasti 3200—700 cm⁻¹ sa infračervené absorpčné spektrá skúmaných esterov namerali vo filmoch (malé množstvo kvapaliny medzi dvoma okienkami z NaCl).

Podmienky pre spektrálne meranie: štrbina 4, registračná rýchlosť $50 \text{ cm}^{-1}/\text{min.}$, zosilňovač 5,8, šírka 1, časová konštanta 2, registračné meradlo $12 \text{ mm}/100 \text{ cm}^{-1}$.

Infračervené absorpčné spektrá alkylesteroov kyseliny *cis,cis*- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej vidíme na obr. 1 a ich charakteristické absorpčné maximá sú uvedené v tab. 2.

Pripravené estery kyseliny *cis,cis*- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej sa vyhodnotili metódou rozdeľovacej chromatografie na papieri [11, 12]. Benzénové roztoky (5 %)-né skúmaných esterov sa vyvíjali na chromatografickom papieri Whatman 1, impregnovanom undekánom o b. v. $190\text{--}210 \text{ }^\circ\text{C}$ a zmesou acetonitril—kyselina octová v pomere 1 : 3 pri teplote $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Potom sa chromatogramy ozrejmlili 1 % vodným roztokom KMnO_4 .

Z výsledkov chromatografického oddelenia sa vypočítali R_F hodnoty, ktoré sú uvedené v tab. 1. Získané estery sa ukázali chromatograficky čisté.



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrá alkylesteroov kyseliny *cis,cis*- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej.*

1. metylester, 2. etylester, 3. izopropylester, 4. metylester,* 5. etylester,* 6. *n*-propylester,* 7. *n*-butylester.*

Tabuľka 1

Fyzikálne a chemické konštanty alkylesterov kyseliny *cis,cis*- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej (a) a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej (b)

Čís.	Ester	Bod varu °C mmHg	Jódové číslo		Molekulová váha		R_F	Výťažky %	Elementárna analýza	
			vypočítané	zistené	vypočítaná	zistená			% C	% H
1	metyl- (a)	172/2,5	172,409	171,9	294,462	289,6	0,710	78,3	77,21 (vypočítané) 77,49 (zistené)	11,54 (vypočítané) 11,63 (zistené)
2	etyl- (a)	176/2,5	164,559	162,3	308,508	304,2	0,420	77,9	—	—
3	izopropyl- (a)	179/2,5	157,398	158,0	322,544	319,9	0,360	80,1	—	—
4	metyl- (b)	173/2,8	266,551	265,2	292,446	289,6	0,520	79,6	—	—
5	etyl- (b)	175/2,5	254,352	253,9	306,472	307,3	0,525	80,1	78,21 (vypočítané) 78,42 (zistené)	11,23 (vypočítané) 11,18 (zistené)
6	<i>n</i> -propyl- (b)	181/2,5	243,221	242,4	320,498	318,9	0,435	76,9	—	—
7	<i>n</i> -butyl- (b)	190/3,1	233,023	232,7	334,524	329,8	0,425	74,6	—	—

Tabuľka 2

Charakteristické vibrácie alkylestеров kyseliny *cis,cis*- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej* (cm^{-1})

Skupina	Estery							Povaha vibrácie
	metyl-	etyl-	izopropyl-	metyl-*	etyl-*	izopropyl-*	butyl-*	
CH ₃ —	2960	2960	2960	2962	2965	2967	2962	asymetrické valenčné C—H
	1470 1375	1470 1378	1475 1380	1470 1380	1470 1375	1470 1380	1470 1380	deformačné C—H v CH ₃ — a —CH ₂ skupinách
—CH ₂ —	2930	2930	2930	2930	2930	2930	2930	asymetrické valenčné C—H
	2858	2860	2855	2859	2858	2860	2858	symetrické valenčné C—H
—CH=CH—	3012	3010	3010	3012	3012	3012	3012	asymetrické valenčné C—H
	1660	1660	1660	1660	1660	1660	1660	valenčné C=C
—COOR	1748	1745	1745	1745	1745	1746	1745	valenčné C=O
	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	valenčné C—O
	1180	1180	1185	1180	1180	1182	1180	

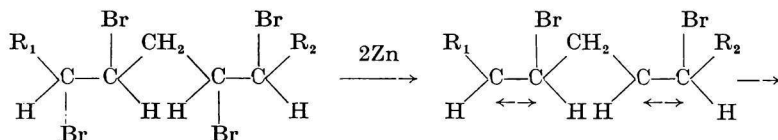
Výsledky a diskusia

G. W. Pigulevski a J. Naidenova [13], T. P. Hilditch [14], J. W. McCutcheon a spolupracovníci [15], J. P. Kass a spolupracovníci [16], H. P. Kaufmann a W. Stamm [17] uvádzajú, že najvýhodnejším rozpúšťadlom na debromáciu kyseliny tetrabromstearovej je etyléter, izopropyléter, dioxán, prípadne kyselina octová, kým pri použití alkoholu vznikajú pri debromácii rozličné izoméry, čím sa izolácia *cis,cis*-izoméru kyseliny $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej sťažuje.

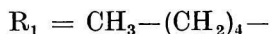
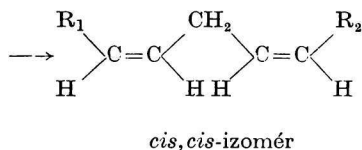
Na infračervených absorpčných spektrách pripravených esterov (obr. 1) nie je absorpčný pás pri 970 cm^{-1} charakteristický pre *trans*-izoméry esterov nenасыtených masných kyselín, čo je dôkazom, že ide o *cis,cis*-izoméry, resp. *cis,cis,cis*-izoméry [18, 19].

Podľa toho nie je rozhodujúce iba prostredie, ale predovšetkým teplota [20, 21], pri akej sa debromácia uskutočňuje, pretože *cis,cis*-izomér vzniknutý pri zvýšenej teplote sa mení na *cis,trans*-izomér alebo *trans,cis*-izomér, prípadne až na *trans,trans*-izomér.

Pri debromácii kyseliny tetrabrómstearovej, resp. kyseliny hexabrómstearovej zinkom v alkoholickom prostredí ide o takýto reakčný mechanizmus: Zinok odovzdáva dva elektróny jednému atómu brómu, takže voľný elektrónový pár, ktorý zostane po odštiepení brómu na uhlíkovom atóme, nedovoľuje voľnú otáčavosť okolo δ -väzby:



(jedna z racemických foriem kyseliny tetrabrómstearovej)



a spôsobuje vytlačenie ďalšieho atómu brómu, v dôsledku čoho vzniká dvojité väzba.

Racemické formy kyseliny tetrabrómstearovej a kyseliny hexabrómstearovej vznikajú *trans*-adíciou na *cis,cis*-kyseliny, resp. *cis,cis,cis*-kyseliny obsiahnuté v prírodnom materiáli (v slnečnicovom, resp. lanovom oleji).

Súhrn

Prípravili sa alkylestery kyseliny *cis,cis*- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej debromáciou kyseliny tetrabrómstearovej o b. t. 114,7 °C a kyseliny hexabrómstearovej o b. t. 181,5 °C zinkom v prostredí metylalkoholu, etylalkoholu, *n*-propylalkoholu, izopropylalkoholu a *n*-butylalkoholu. Stanovili sa ich fyzikálne a chemické konštanty a uvádzajú sa ich absorpčné spektrá. Z infračervených absorpčných spektier vidieť, že poloha najcharakteristickejších pásov je vo všetkých prípadoch približne rovnaká. Získané estery sa vyhodnotili pomocou rozdeľovacej chromatografie na papieri a vypočítali sa ich R_F hodnoty.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АЛКИЛЭФИРОВ КИСЛОТ
ЦИС,ЦИС-Δ^{9,12}-ОКТАДЕКАДИЕНОВОЙ
 И *ЦИС,ЦИС,ЦИС-Δ^{9,12,15}-ОКТАДЕКАТРИЕНОВОЙ* (I)

ШТЕФАН КОВАЧ

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы
 в Братиславе

Были приготовлены алкилэферы кислоты *цис,цис-Δ^{9,12}-октадекадиеновой* и *цис,цис,цис-Δ^{9,12,15}-октадекатриеновой* дебромированием тетрабромстеариновой кислоты с т. п. 114,7° и гексабромстеариновой кислоты с т. п. 181,5° цинком в среде метилового, этилового, *n*-пропилового, *изопропилового* и *n*-бутилового спиртов. Были определены их физические и химические константы и приводятся их абсорбционные спектры. Из приведенных инфракрасных абсорбционных спектров видно, что положение самых характерных полос во всех случаях является приблизительно одинаковым. Полученные эфиры были оценены при помощи разделительной бумажной хроматографии и были вычислены их R_F значения.

Поступило в редакцию 25. 10. 1961 г.

HERSTELLUNG VON ALKYLESTERN
 DER *cis,cis-Δ^{9,12}-OKTADEKADIENSÄURE*
 UND DER *cis,cis,cis-Δ^{9,12,15}-OKTADEKATRIENSÄURE* (I)

ŠTEFAN KOVÁČ

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
 in Bratislava

Der Autor stellte Alkylester der *cis,cis-Δ^{9,12}-Oktadekadiensäure* und der *cis,cis,cis-Δ^{9,12,15}-Oktadekatriensäure* durch Debromierung der Tetrabromstearinsäure mit F: 114,7 °C, und der Hexabromstearinsäure mit F: 181,5 °C mittels Zink im Medium von Methylalkohol, Äthylalkohol, *n*-Propylalkohol, *Isopropylalkohol* und *n*-Butylalkohol her. Es wurden deren physikalischen und chemischen Konstanten bestimmt und deren Infrarotabsorptionsspektren angeführt. Aus den angegebenen Infrarotabsorptionsspektren ist zu ersehen, dass die Lage der charakteristischsten Banden in allen Fällen annähernd die gleiche ist. Die erhaltenen Ester wurden mit Hilfe der Verteilungs-Papierchromatographie ausgewertet und deren R_F Werte berechnet.

In die Redaktion eingelangt den 25. 10. 1961

LITERATÚRA

1. Matthews L. N., Brode W. R., Brown J. B., J. Am. Chem. Soc. 63, 1064 (1941).
- 2. Rollet A., Erdmann E., Bedford F., Ber 42, 1330 (1909).
- 3. Rollet A., Erdmann E., Bedford F., Z. physiol. Chem. 62, 410 (1909).
- 4. Erdmann E., Bedford F., Z. physiol. Chem. 63, 76 (1910).
- 5. Green H., Hilditch T. P., Biochem. J. 29, 1552 (1935).
- 6. Hilditch T. P., Jasperson G. R., J. Soc. Chem. Ind. 58, 233 (1936).
- 7. McCutcheon J. W., Can. J. Research B16, 158 (1938).
- 8. Kass J. P., Burr A. O., J. Am. Chem. Soc. 61, 1062 (1939).
- 9. Riemenschneider R. W., Whee-

ler D. H., Sando R., J. Biol. Chem. 127, 391 (1939). — 10. McCutcheon J. W., Can. J. Research B18, 231 (1940).

11. Kaufmann H. P., Mohr E., Fette-Seifen-Anstrichmittel 60, 165 (1958). — 12. Koman V., Komanová E., Chem. zvesti 7, 496 (1961). — 13. Pigulevski G. W., Naidenova J., Izv. Akad. nauk Uzb. SSR 72, 717 (1950). — 14. Hilditch T. P., J. Chem. Soc. 64, 204 (1945). — 15. McCutcheon J. W., Crawford M. F., Welsh H. L., Oil Soap 18, 9 (1941). — 16. Kass J. P., Lundberg O., Burr A. O., Oil Soap 17, 50 (1940). — 17. Kaufmann H. P., Stamm W., J. Am. Oil Chemists' Soc. 60, 85 (1958). — 18. Koman V., Kováč Š., Komanová E., Chem. zvesti 15, 441 (1961). — 19. Kováč Š., Koman V., Komanová E., Chem. zvesti 15, 450 (1961). — 20. Kováč Š., *Habilitačná práca*, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1961. — 21. Kováč Š., *Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT*, Bratislava 1961.

Došlo do redakcie 25. 10. 1961

Adresa autora:

Inž. dr. Štefan Kováč, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.