



ЎЗБЕКИСТОН ССР ФАНЛАР АКАДЕМИЯСИ

ЎСИМЛИК МОДДАЛАРИ КИМЁСИ ИНСТИТУТИ

А. Л. МАРКМАН

ЛИПИДЛАР КИМЁСИ

1-КИТОБ

ЁҒ КИСЛОТАЛАРИ

ЎЗБЕКИСТОН ССР ФАНЛАР АКАДЕМИЯСИ НАШРИЁТИ

ТОШКЕНТ. 1963

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. Л. МАРКМАН

ХИМИЯ ЛИПИДОВ

ВЫПУСК 1

ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР
ТАШКЕНТ. 1963

547
М26

Монография „Химия липидов“ будет издана несколькими выпусками. В ней рассматриваются вопросы химии глицеридов и веществ, сопутствующих им в натуральных жирах и восках, изложено учение о метаболизме жиров, приведены основные химические методы исследования жиров, дано описание природных растительных и животных жиров и восков.

Первый выпуск книги посвящен химии жирных кислот как основного структурного компонента глицеридов.

Книга предназначена для исследователей, работающих в области химии и технологии жиров, для инженеров предприятий жировой промышленности и для студентов, специализирующихся по химии жиров.

Ответственный редактор
доктор технических наук
Д. Т. ЗАБРАМНЫЙ

ВВЕДЕНИЕ

В курсах органической химии жиры обычно определяются как глицериды, т. е. сложные эфиры высокомолекулярных карбоновых кислот и глицерина. Отмечается, что в состав натуральных жиров часто входят предельные и непредельные кислоты нормального строения с четным числом углеродных атомов. Более осторожные исследователи указывают, что глицериды высокомолекулярных карбоновых кислот являются основной частью жира, входя в состав его в количестве 95—97% [1, стр. 430].

Совершенно несомненно, что даже жир *in vivo*, в клетках растительной или животной жироносной ткани, содержит, кроме глицеридов, небольшие количества сопровождающих веществ. В тем большей мере это относится к жиру, выделенному теми или иными методами из жироносной ткани.

Представляется почти невозможным с большой точностью определить состав нативного жира или жира *in vivo*, так как в процессе его выделения, предшествующем исследованию, неизбежно протекают его превращения. Применяя весьма мягкие формы воздействия на жироносное сырье, например неглубокое прессование на холоду, мы выделяем жир, близкий по составу к нативному; составом и свойствами такого жира условно характеризуем нативный жир.

Гораздо чаще мы изучаем жир, получаемый приемами, близкими к техническим приемам его извлечения, т. е. вытопкой (сала, ворвани, рыбьего жира), глубоким, иногда многократным прессованием предварительно измельченного и прогретого до довольно высоких температур материала или экстракцией различными растворителями. Извлечение жира такими методами сопровождается в большей или меньшей мере денатурацией глицеридной основы жира и обога-

щением его веществами, переходящими в него из других компонентов клеточного содержимого. Состав такого жира значительно отличается от нативного и заметно варьирует в зависимости от характера производственных операций, через которые прошел жиросодержащий материал.

Таким образом, масла, получаемые из одного и того же сырья методами холодного и горячего прессования или экстракции, сильно разнятся одно от другого по составу и по физическим и химическим свойствам. То же относится к маслам, получаемым из одного и того же вида сырья путем экстракции различными растворителями, в особенности неполярными (бензин) и резко полярными (этанол).

Свойства жиров и возможности их использования для пищевых и технических целей в значительной мере определяются их глицеридным составом. Но в некоторых отношениях существенное влияние на свойства жиров оказывают сопутствующие вещества. Так, например, окраска и ароматические особенности жиров обуславливаются не бесцветными и малолетучими глицеридами, а сопутствующими пигментами и легколетучими низкомолекулярными соединениями. Одни из примесей (например, фосфатиды) повышают пищевое достоинство жира, другие (госсипол в хлопковом масле, некоторые алкалоиды и глюкозиды), будучи токсичными, делают его не пригодным в пищу.

Таким образом, для получения ясного представления о природе жира недостаточно знать только его глицеридный состав. Необходимо изучить также всю, иногда сложную, совокупность сопровождающих веществ, к числу которых относятся свободные карбоновые кислоты, фосфатиды, сахара и их производные, стерины, пигменты, ароматообразующие вещества, витамины, ферменты, белки, углеводороды, высшие спирты, про- и антиоксиданты.

Из изложенного ясно, что определять жир только как смесь глицеридов высокомолекулярных (жирных) кислот значило бы исказить представление об истинной природе его, поскольку в состав его входит большое число еще и других, иногда биологически весьма важных компонентов. Не надо забывать, что жир—это продукт направленной жизнедеятельности растения или животного. Как все такие продукты, он сложнее, чем это кажется на первый взгляд.

Ввиду того что термин жиры в органической химии издавна приобрел право гражданства для обозначения глицеридов жирных кислот [2, стр. 265], представляется целесообразным сохранять его с этим узким содержанием для общих курсов органической химии, но в специальном курсе

химии жиров мы должны шире трактовать понятие жира, рассматривая его как сумму глицеридов жирных кислот со всеми сопутствующими веществами, извлекаемыми из жировой ткани вместе с глицеридами.

Близки к жирам (глицеридам) по своей природе воски, являющиеся сложными эфирами высокомолекулярных прямоцепочечных карбоновых кислот с высокомолекулярными же спиртами. Натуральные воски также содержат ряд примесей, как то: свободные жирные кислоты, спирты, высокомолекулярные углеводороды и др.

В советской научной литературе принято все входящие в состав натуральных жиров и восков вещества, извлекаемые из растительных или животных тканей обычными приемами вытопки, прессования или экстракции, называть общим именем липидов [3, стр. 175]. В американской литературе понятие липидов трактуется в несколько более ограниченном смысле: сюда относятся сложные эфиры длинноцепочечных карбоновых кислот и спиртов, а равно тесно связанные с ними их производные [4, стр. 3]. В английской и немецкой литературе вместо термина липиды применяется термин липоиды [5, стр. 3].

Мы не видим оснований к пересмотру установившегося у нас обозначения липиды для всей суммы веществ, входящих в состав жиров (в широком понимании этого слова) и восков, и потому сохраняем его и в настоящей книге. В связи с этим вместо обычно принятого для исследований такого рода наименования „химии жиров“ мы предпочли нашей монографии дать название „химии липидов“, так как это понятие все более входит в практику в зарубежной литературе [4, 6].

* * *

Несмотря на сложность состава жиров, количественно основным компонентом их остаются глицериды, т. е. сложные эфиры глицерина и жирных кислот.

Еще не так давно господствовало представление, что в состав глицеридов натуральных жиров входят насыщенные и ненасыщенные (алкановые и алкеновые) монокарбоновые кислоты нормального строения. Число первоначально обнаруженных в натуральных жирах кислот было очень невелико: Шеврель, творец химии жиров (1786—1889), описал в свое время только пять кислот; с развитием техники эксперимента, в частности техники разделения смесей функционально близких веществ, число кислот, выявленных в нату-

ральных жирах, значительно возросло. В одной недавно вышедшей книге утверждается, что „к настоящему времени известно уже свыше 40 жирных кислот, из которых 17 — насыщенных и 26 ненасыщенных“ [7, стр. 38].

Это, однако, неверно, потому что к настоящему времени, как и к моменту появления в свет цитированной выше книги, было найдено и выделено из натуральных жиров и восков не 40, а свыше 100 кислот. Каждый год расширяет в этом отношении наши познания. Любопытно то обстоятельство, что, кроме давно известных алкановых и моно- и полиэтиленовых монокарбоновых кислот, в натуральных жирах и восках найдено немалое число кислот иного строения, а именно с разветвленной цепью углеродных атомов, алкиновых, дикарбоновых, с дополнительными функциональными группами (окси-, кето-, эпоксикислот).

Первый выпуск нашей книги посвящен химии жирных кислот.

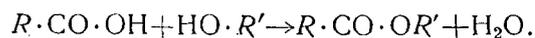
ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

За небольшими исключениями жирные кислоты принадлежат к классу алифатических одноосновных карбоновых кислот общего строения $R\text{COOH}$. Символом R здесь обозначается углеводородный радикал — предельный C_mH_{2m+1} или непредельный с разной степенью непредельности: C_mH_{2m-1} , C_mH_{2m-3} , C_mH_{2m-5} и т. д. Группа $-\text{COOH}$ назы-

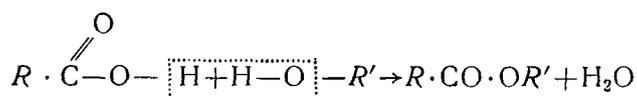
вается карбоксилем; ей приписывается строение $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$.

Карбоновые кислоты $R\cdot\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ можно рассматривать

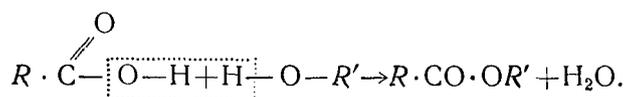
как сочетания радикала $R\cdot\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ с гидроксильной группой. Такие радикалы общего строения $R\cdot\text{CO}-$ называются кислотными, или ацильными. В применении к радикалам алифатических кислот мы часто будем пользоваться термином жирнокислотные радикалы. Во многих реакциях эти радикалы без нарушения своего строения переходят из одного соединения в другое; в частности, это относится к реакциям этерификации, т. е. образования сложных эфиров в результате взаимодействия со спиртами



Механизм этой реакции долгое время оставался невыясненным [8, стр. 291]. Она, очевидно, может протекать по схеме

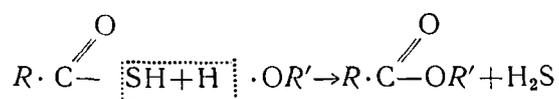


или

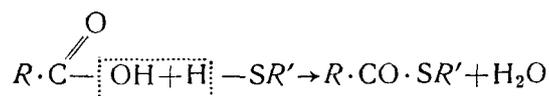


Рассматривая аналогичные реакции, мы имеем основание высказаться в пользу второй из этих двух схем, т. е. допустить, что в процессе этерификации в молекуле кислоты происходит разрыв между ацильным радикалом и гидроксилем.

В самом деле, реакция взаимодействия тиокислот со спиртами

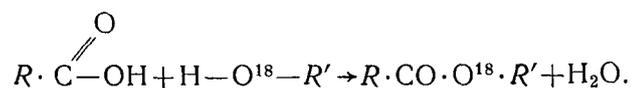


идет с выделением сероводорода. Если бы эта реакция протекала по первой схеме, в ходе ее выделялась бы вода. Реакция взаимодействия карбоновых кислот с меркаптанами



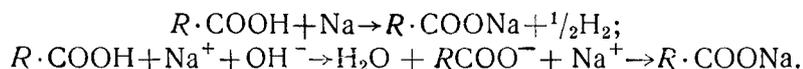
проходит с образованием эфиров тиокислот и выделением воды.

Но аналогия не всегда бывает справедлива. Бесспорным доказательством правильности второй схемы явились опыты этерификации карбоновых кислот спиртами с тяжелым кислородом в гидроксильной группе

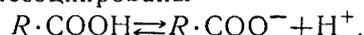


Выделяющаяся при этом вода оказалась обычной, а не тяжелой водой. Так было найдено однозначное решение вопроса о механизме реакции этерификации карбоновых кислот — она протекает с отщеплением гидроксила кислоты.

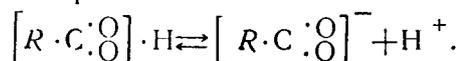
С другой стороны, в реакциях солеобразования активной частью молекулы кислоты, определяющей направление реакции, является водород карбоксильной группы:



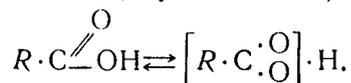
Такой характер реакции солеобразования обуславливается тем, что в водных растворах карбоновые кислоты до некоторой степени диссоциированы



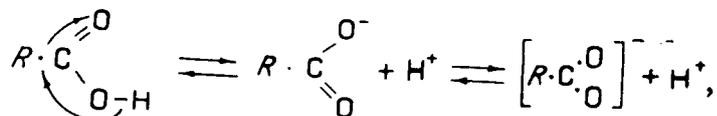
В соответствии с представлениями, развитыми в координационной теории Вернера, карбоновым кислотам для объяснения их способности к электролитической диссоциации надлежит приписать строение



В связи со способностью карбоновых кислот реагировать по-разному — с отщеплением то гидроксила, как в реакции этерификации, то водорода, как в процессе электролитической диссоциации и в реакции солеобразования, Ганчш [9] считает, что в их водных растворах существует равновесие между двумя формами — истинно-кислотной (координационной) и псевдокислотной (карбоксильной)



Переход псевдокислотной формы в истинно-кислотную обуславливается смещением плотности электронного облака



в результате чего исчезает разница между двумя кислородными атомами карбоксильной группы [8, стр. 293].

В пользу этих представлений убедительно говорят данные о строении инфракрасных спектров жирных кислот, их солей и сложных эфиров. В спектрах карбоновых кислот насыщенных, ненасыщенных, прямоцепочечных и разветвленных как в твердом, так и в жидком состоянии всегда резко выражена полоса поглощения в области $1725-1705 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса обусловлена деформационными колебаниями

карбонильной группы карбоксила $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$. Доказательством тому служит наличие такой же полосы в спектрах насыщенных кетонов $R_1-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2R$ и с некоторым смещением под влиянием изменений в общей структуре мо-

лекулы — в альдегидах $R-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$ ($1740-1720 \text{ см}^{-1}$) [10, стр. 134, 155, 167]. В этой же области находится полоса поглощения и в инфракрасных спектрах сложных эфиров жирных кислот: для метиловых, этиловых и других эфиров насыщенных кислот она лежит при $1750-1720$, для глицеридов — при $1751-1748 \text{ см}^{-1}$ [10, стр. 179].

В условиях, когда органические кислоты (или их соли) диссоциируют, характерная абсорбция карбонила ослабляется или вовсе исчезает. Вместо того возникают две новых полосы — между 1610 и 1550 и между 1400 и 1300 см^{-1} . Это явление объясняется тем, что в результате смещения электронного облака возникает резонанс между двумя $\text{C}-\text{O}$ -

связями в системе $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right]^-$ и различие между ними

исчезает — карбонила как такового не остается. Из двух вновь возникающих в спектре полос первая обусловлена антисимметричными, вторая — симметричными вибрациями группы $-\text{COO}^-$ [10, стр. 174].

Таким образом, карбоновые кислоты в недиссоциированной форме, как и их сложные эфиры, построены по одному плану, а те же кислоты в истинно-кислотной форме и их соли — по другому.

Кроме инфракрасных спектров, о том же свидетельствуют и спектры комбинационного рассеяния карбоновых кислот в диссоциированном и недиссоциированном состоянии.

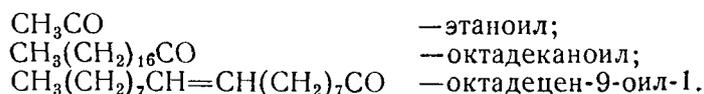
В зависимости от строения углеводородного радикала карбоновых кислот, входящих в состав жиров, различаются кислоты прямоцепочечные, или нормальные, и — реже встречающиеся — разветвленные и алициклические; кроме того, они подразделяются на насыщенные, ненасыщенные и редко встречающиеся кислоты с дополнительными функциональными группами (окси- и кетокислоты).

Химическая номенклатура кислот

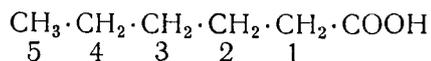
По женеvской номенклатуре алифатические карбоновые кислоты делятся на алкановые (насыщенные), алкеновые (этиленовые) и алкиновые (ацетиленовые). Среди алкеновых в зависимости от числа двойных связей различаются моноеновые, диеновые, триеновые и т. д.; точно так же среди алкиновых — моноиновые, дииновые и т. д.

Названия отдельных одноосновных кислот с открытой цепью образуются от названий соответствующих углеводородов (того же строения, с тем же числом углеродных атомов) прибавлением суффикса „овая“ и слова „кислота“. Таким образом, кислота $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$, которую мы обычно называем уксусной и которая является производным углеводорода этана $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$, по женеvской номенклатуре именуется этановой; стеариновая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{COOH}$, производная углеводорода октадекана $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{CH}_3$, — октадекановой-1 (цифра 1 означает, что карбоксильная группа прямоцепочечной кислоты занимает концевое положение); олеиновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, производная углеводорода октадецена 9- $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_3$, именуется октадецен-9-овой-1 кислотой, поскольку в ней карбоксил занимает концевое положение, так что его углеродный атом считается первым в цепи, а двойная связь примыкает к девятому углеродному атому (т. е. лежит между девятым и десятым атомами).

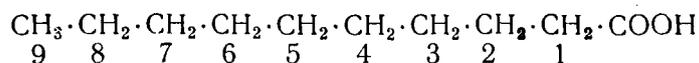
Названия кислотных или ацильных радикалов, образованных отнятием гидроксильной группы от молекулы кислоты, получаются заменой окончания „овая“ на окончание „оил“, поэтому радикалы трех вышеназванных кислот именуется соответственно:



Часто в литературе встречается еще и другое образование названия кислот: они именуется по углеводороду, радикал которого входит в состав молекулы, с добавлением слова „карбоновая“ и цифровым обозначением углеродного атома, у которого стоит карбоксильная группа. Таким образом, капроновая кислота



именуется пентанкарбоновой-1; каприновая



—нонанкарбоновой-1 [11, стр. 17; 12, стр. 52; 13, стр. 25].

Все же следует отметить, что несмотря на удобства женевской номенклатуры, говорящей о наличии генетической связи между соединениями различной функциональной природы, и в быту, и в научной литературе упорно держатся тривиальные названия многих жирных кислот, большей частью связанные с нахождением этих кислот в тех или иных растительных и животных организмах или в широко используемых продуктах. Считаясь с распространенностью этих тривиальных названий, мы сохраняем их в настоящей книге наряду с наименованиями по женевской номенклатуре.

Классификация жирных кислот

В натуральных жирах и восках встречаются главным образом прямоцепочечные алифатические одноосновные кислоты с четным числом углеродных атомов как насыщенные, так и ненасыщенные; значительно реже — кислоты с разветвленной цепью, или алициклические, с нечетным числом углеродных атомов, двухосновные или содержащие в радикале еще какие-либо функциональные группы. В соответствии со структурой молекулы жирные кислоты классифицируются следующим образом:

- I. Насыщенные, или предельные кислоты (алкановые)
 - A. Кислоты прямоцепочечные (нормального строения)
 - а) одноосновные
 - б) двухосновные
 - Б. Кислоты с разветвленной цепью (*изо*-кислоты).
- II. Ненасыщенные, или непредельные кислоты
 - A. Кислоты прямоцепочечные (нормального строения)
 1. С двойными связями (алкеновые)
 - а) моноеновые
 - б) полиеновые
 - с изолированными двойными связями:
 - α) диеновые
 - β) триеновые
 - γ) тетраеновые
 - δ) пентаеновые
 - ε) гексаеновые
 - с сопряженными двойными связями:
 - α) диеновые
 - β) триеновые
 - γ) тетраеновые

- 2. С тройными связями (алкиновые)
- Б. Разветвленные непредельные кислоты
- В. Ациклические кислоты
- III. Кислоты с дополнительными функциональными группами
 - а. Оксикислоты
 - α) предельные монооксикислоты
 - β) предельные полиоксикислоты
 - γ) непредельные оксикислоты
 - б. Кетокислоты
 - в. Эпоксикислоты.

Прежде всего ознакомимся с некоторыми свойствами чаще всего встречающихся в натуральных жирах и восках одноосновных прямоцепочечных насыщенных и ненасыщенных (моно- и полиеновых) кислот.

НАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Одноосновные кислоты нормального строения

Брутто-формула насыщенных жирных кислот $C_n H_{2n} O_2$, структурная формула $CH_3 (CH_2)_{n-2} COOH$.

В табл. 1 перечислены насыщенные кислоты нормального строения; звездочками отмечены кислоты, найденные до настоящего времени в натуральных жирах и восках. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что все эти кислоты имеют в составе молекулы четное число углеродных атомов. Кислот нормального строения с нечетным числом атомов углерода почти не встречается в натуральных жирах. Разумеется, это явление носит не случайный, а совершенно закономерный характер, обусловленный механизмом биосинтеза жиров.

Тепловые свойства. В табл. 1 указаны температуры плавления индивидуальных жирных кислот. Нетрудно видеть, что у кислот с четным числом углеродных атомов, начиная с масляной, они непрерывно возрастают и оказываются всегда выше, чем у соседних в гомологическом ряду кислот с нечетным числом С-атомов, т. е. таких, которые содержат на один углеродный атом больше или меньше, что наблюдается во многих гомологических рядах органических соединений. Так, пальмитиновая кислота $C_{16}H_{32}O_2$ имеет т. пл. $62,6^\circ$, в то время как пентадекановая $C_{15}H_{30}O_2$ плавится при $52,5^\circ$ и маргариновая $C_{17}H_{34}O_2$ — при $60,9^\circ$ (рис. 1).

Т а б л и ц а 1
Насыщенные алифатические кислоты нормального строения (по данным Маркля [13, стр. 34])

| Наименование кислоты | | Формула | Мол. вес | Т. пл. | | Т. кип. °С | d_4^t | n_D^t | Число нейтрализации |
|----------------------|----------------------|--------------------------------------|----------|-----------------|----------|------------|-------------|---------|---------------------|
| | | | | триглицероидное | °С | | | | |
| Метановая | Муравьиная | H·COOH | 46,03 | 8,4 | 100,5 | 1,220(20) | 1,3714(20) | 1218,96 | |
| Этановая | Уксусная | CH ₃ COOH | 60,05 | 16,6 | 118,1 | 1,049(20) | 1,3718(20) | 934,26 | |
| Пропановая | Пропионовая | C ₂ H ₅ COOH | 74,08 | -22,0 | 141,1 | 0,992(20) | 1,3274(20) | 757,36 | |
| Бутановая | Масляная* | C ₃ H ₇ COOH | 88,10 | -7,9 | 163,5 | 0,959(20) | 1,3991(20) | 636,79 | |
| Пентановая | Валерьяновая | C ₄ H ₉ COOH | 102,13 | -34,5 | 187,0 | 0,942(20) | 1,4086(20) | 549,34 | |
| Гексановая | Капроновая* | C ₅ H ₁₁ COOH | 116,15 | -3,4 | 205,8 | 0,929(20) | 1,4170(20) | 483,00 | |
| Гептановая | Гептиловая | C ₆ H ₁₃ COOH | 130,18 | -10,5 | 223,0 | 0,922(20) | 1,4230(20) | 430,96 | |
| Октановая | Каприловая* | C ₇ H ₁₅ COOH | 144,21 | 16,7 | 239,7 | 0,910(20) | 1,4280(20) | 389,05 | |
| Нонановая | Пеларгоновая | C ₈ H ₁₇ COOH | 158,23 | 12,5 | 255,6 | 0,907(20) | 1,4322(20) | 354,56 | |
| Декановая | Каприновая* | C ₉ H ₁₉ COOH | 172,26 | 31,6 | 270,0 | 0,895(30) | 1,4169(70) | 325,69 | |
| Ундекановая | Ундециловая | C ₁₀ H ₂₁ COOH | 186,29 | 29,3 | 284,0 | 0,991(25) | 1,4202(70) | 301,17 | |
| Додекановая | Лауриновая* | C ₁₁ H ₂₃ COOH | 200,31 | 44,2 | 298,9 | 0,883(20) | 1,4230(70) | 280,08 | |
| Тридекановая | Тридециловая | C ₁₂ H ₂₅ COOH | 214,34 | 41,5 | 312,4 | 0,846(80) | 1,4252(70) | 261,75 | |
| Тетрадекановая | Миристиновая* | C ₁₃ H ₂₇ COOH | 228,36 | 53,9 | 326,2 | 0,858(80) | 1,4273(70) | 245,68 | |
| Пентадекановая | Пентадецило- вая | C ₁₄ H ₂₉ COOH | 242,39 | 52,3 | 339,1 | 0,842(80) | 1,4292(70) | 231,46 | |
| Гексадекановая | Пальмитино- вая* | C ₁₅ H ₃₁ COOH | 256,42 | 63,1 | 351,5 | 0,853(62) | 1,4309(70) | 218,80 | |
| Гептадекановая | Маргаритиновая | C ₁₆ H ₃₃ COOH | 270,44 | 61,3 | 363,8 | 0,853(60) | 1,4324(70) | 207,45 | |
| Октадекановая | Стеариновая* | C ₁₇ H ₃₅ COOH | 284,47 | 69,6 | 376,1 | 0,847(69) | 1,4337(70) | 197,23 | |
| Нонадекановая | Нонадециловая | C ₁₈ H ₃₇ COOH | 298,49 | 68,6 | 299(100) | 0,877(24) | 1,4512(25) | 187,96 | |
| Эйкозановая | Арахидиновая* | C ₁₉ H ₃₉ COOH | 312,52 | 75,3 | 204(1) | 0,824(100) | 1,4250(100) | 179,52 | |
| Генэйкозановая | — | C ₂₀ H ₄₁ COOH | 326,55 | 74,3 | — | — | — | 171,81 | |
| Докозановая | Бегеновая* | C ₂₁ H ₄₃ COOH | 340,57 | 79,9 | 306(60) | 0,822(100) | 1,4270(100) | 164,73 | |
| Трикозановая | — | C ₂₂ H ₄₅ COOH | 354,60 | 79,1 | — | — | — | 158,22 | |
| Тетракозановая | Лигноцерино- вая* | C ₂₃ H ₄₇ COOH | 368,62 | 84,2 | — | 0,821(100) | 1,4287(100) | 152,20 | |

Низкомолекулярные кислоты кипят без разложения при нормальном давлении, высокомолекулярные — в вакууме. С повышением молекулярного веса кислот возрастает их температура кипения (см. табл. 1). Влияние давления на температуру кипения кислот видно из табл. 2. Показатели

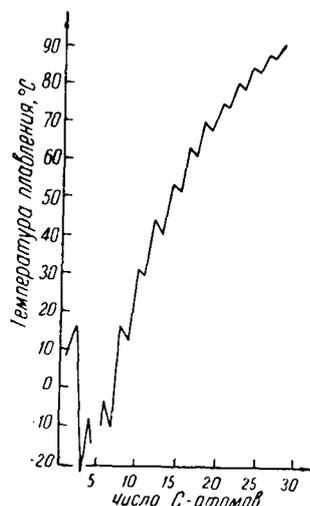


Рис. 1. Температуры плавления насыщенных алифатических кислот.

Оптические свойства. Показатель преломления насыщенных жирных кислот n_D (т. е. для желтой линии натрия) растет с увеличением их молекулярного веса (см. табл. 1) и падает по мере повышения температуры (табл. 4). На основе показателя преломления можно по уравнению Лорентца — Лоренца вычислить молекулярную рефракцию

$$N = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

где n — показатель преломления;
 M — молекулярный вес;
 d — плотность.

Величина молекулярной рефракции не зависит от температуры, при которой ведется определение.

Значения молекулярной рефракции насыщенных жирных кислот, рассчитанные по уравнению Лорентца — Лоренца на

прочих тепловых свойств насыщенных жирных кислот представлены в табл. 3.

Плотность. С повышением молекулярного веса плотность насыщенных жирных кислот снижается, а молекулярный объем, равный $\frac{M}{d}$, возрастает, как это видно из табл. 1.

Молекулярные объемы кислот от уксусной до каприловой при 20° могут быть вычислены по формуле

$$\text{мол. об.} = 16,89n + 23,62$$

и для кислот от масляной до стеариновой при 80° — по формуле

$$\text{мол. об.} = 17,25n + 28,88,$$

где n — число С-атомов в молекуле кислоты [16].

Таблица 2

Температура кипения насыщенных жирных кислот
нормального строения при разных давлениях

| Кислота | Температура кипения (°С) при давлениях (мм рт. ст.) | | | | | | | | | | |
|---------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 4 | 8 | 16 | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 760 |
| Капроновая | 61,7 | 71,9 | 82,8 | 94,6 | 107,3 | 120,8 | 136,0 | 152,5 | 171,5 | 192,5 | 205,8 |
| Каприловая | 87,5 | 97,9 | 109,1 | 121,3 | 134,6 | 149,2 | 165,3 | 183,3 | 203,0 | 225,6 | 239,7 |
| Каприновая | 110,3 | 121,1 | 132,7 | 145,5 | 159,4 | 174,6 | 191,3 | 209,8 | 230,6 | 254,9 | 270,0 |
| Лауриновая | 130,2 | 141,8 | 154,1 | 167,4 | 181,8 | 197,4 | 214,6 | 234,2 | 256,6 | 282,5 | 298,9 |
| Миристиновая | 149,2 | 161,1 | 173,9 | 187,6 | 202,4 | 218,3 | 236,2 | 257,3 | 281,5 | 309,0 | — |
| Пальмитиновая | 167,4 | 179,0 | 192,2 | 206,1 | 221,5 | 238,4 | 257,1 | 278,7 | 303,6 | — | — |
| Стеариновая | 183,6 | 195,9 | 209,2 | 224,1 | 240,0 | 257,1 | 276,8 | 299,7 | 324,8 | — | — |

Таблица 3

Тепловые свойства насыщенных жирных кислот
(по данным работ [14, 15])

| Кислота | Удельная теплоемкость при 30° и выше, кал/г·град | Скрытая теплота плавления | Теплота горения |
|------------------|--|---------------------------|-----------------|
| | | | ккал/моль |
| Уксусная | — | 2,77 | 209,4 |
| Масляная | — | 2,64 | 524,3 |
| Капроновая | 0,51 | 3,60 | 831,0 |
| Каприловая | 0,51 | 5,11 | 1144,5 |
| Каприновая | 0,50 | 6,69 | 1458,1 |
| Лауриновая | 0,51 | 8,75 | 1771,7 |
| Миристиновая | 0,52 | 10,74 | 2085,8 |
| Пальмитиновая | 0,54 | 12,98 | 2398,4 |
| Стеариновая | 0,55 | — | 2711,8 |
| Арахидиновая | 0,57 | 16,95 | 3025,9 |
| Бегеновая | 0,56 | 18,75 | 3338,4 |
| Лигноцерининовая | 0,59 | 21,10 | 3651,9 |
| Церотиновая | 0,57 | — | 3964,7 |

основе экспериментально найденных показателей преломления, представлены во втором столбце табл. 5. В третьем столбце этой же таблицы приведены значения молекулярной

рефракции, определенные по эмпирическому уравнению Доринсона с сотрудниками

$$N = 4,654 n + 3,83,$$

где n — число С-атомов в молекуле кислоты.

Т а б л и ц а 4

Показатели преломления насыщенных жирных кислот
(по данным работы [16])

| Кислота | Показатели преломления при температурах, °С | | | | | | | |
|---------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Капроновая | 1,4170 | 1,4150 | 1,4132 | 1,4095 | 1,4054 | 1,4012 | 1,3972 | 1,3931 |
| Каприловая | — | 280 | 260 | 243 | 205 | 167 | 125 | 4089 |
| Каприновая | — | — | — | 288 | 248 | 210 | 169 | 130 |
| Лауриновая | — | — | — | — | 304 | 267 | 230 | 191 |
| Миристиновая | — | — | — | — | — | 310 | 273 | 236 |
| Пальмитиновая | — | — | — | — | — | — | 309 | 272 |
| Стеариновая | — | — | — | — | — | — | 337 | 299 |

Т а б л и ц а 5

Молекулярные рефракции насыщенных жирных кислот
при 80°С

| Кислота | Молекулярные рефракции, вычисленные | | | |
|---------------|-------------------------------------|-----------|-----------------------|----------------------|
| | по уравнению | | по атомным рефракциям | по рефракциям связей |
| | Лорентца — Лоренца | Доринсона | | |
| Капроновая | 31,70 | 31,75 | 31,82 | 31,34 |
| Каприловая | 41,08 | 41,06 | 41,24 | 40,60 |
| Каприновая | 50,36 | 50,37 | 50,66 | 49,86 |
| Лауриновая | 59,70 | 59,68 | 60,08 | 59,12 |
| Миристиновая | 69,00 | 68,99 | 69,50 | 68,38 |
| Пальмитиновая | 78,30 | 78,30 | 78,93 | 77,64 |
| Стеариновая | 87,59 | 87,61 | 88,35 | 86,90 |

Молекулярная рефракция может быть вычислена суммированием атомных рефракций с учетом поправочных факторов (инкрементов), обусловленных характером связей между атомами. Значения атомных рефракций и инкремент-

тов даны в табл. 6. Однако в эту таблицу включены только те показатели, которые представляют интерес для исследования жирных кислот (см. также четвертый столбец табл. 5). Как видно, рассчитанные таким образом молекулярные рефракции немного превышают экспериментально найденные.

Таблица 6
Атомные рефракции и инкременты

| Атомы и связи | Атомные рефракции | | | | Молекулярная дисперсия $n_D - n_a$ |
|---|--------------------|--------------------|---------|----------|------------------------------------|
| | для линии D натрия | для линий водорода | | | |
| | | α | β | γ | |
| Углерод $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ | 2,418 | 2,413 | 2,438 | 2,466 | 0,056 |
| Водород H | 1,100 | 1,092 | 1,115 | 1,122 | 0,029 |
| Кислород в карбонильной группе O = | 2,211 | 2,189 | 2,247 | 2,267 | 0,078 |
| Кислород в гидроксильной группе — O — (H) | 1,525 | 1,522 | 1,531 | 1,541 | 0,015 |
| Кислород в эфирной группировке — O — | 1,643 | 1,639 | 1,649 | 1,662 | 0,019 |
| Кислород в перекисях — O — O — | 4,035 | — | — | — | — |
| Метиленовая группа — CH ₂ — | 4,711 | — | — | — | — |
| Этиленовая связь | 1,733 | 1,686 | 1,824 | 1,893 | 0,200 |
| Ацетиленовая связь | 2,336 | 2,328 | 2,506 | 2,538 | 0,171 |

Было бы ошибкой считать, что атомная рефракция является аддитивным свойством в пределах молекулы, в которую входят атомы. Если бы это было так, то не наблюдалось бы никаких инкрементов в зависимости от характера связей и от природы атомов. Между тем в табл. 6 для одного только атома кислорода мы находим четыре различных значения атомной рефракции в соответствии с различиями в характере связей (одинарная и двойная или карбонильная) и в природе связанных с кислородом атомов (водород, углерод или кислород в перекисной группировке).

Влияние строения молекулы в целом на величину молекулярной рефракции видно и из наличия инкрементов, обусловленных присутствием в молекуле двойных и тройных углерод-углеродных связей. Мало того, инкременты меняются в зависимости от взаимного расположения кратных связей — в отдельных или в сопряженных

системах (экзальтация молекулярной рефракции). Несомненно, что и более тонкие особенности структуры молекул, еще не учитываемые, тоже оказывают влияние на величину молекулярной рефракции. Поэтому значения атомных рефракций и инкрементов, полученные эмпирическим путем (табл. 6), должны рассматриваться как приближенные; ими все же можно пользоваться для установления структурных особенностей соединений, строение которых пока не установлено.

С таким же успехом можно рассчитывать молекулярные рефракции путем суммирования рефракций, условно относимых не к отдельным атомам, а к связям между атомами. Показатели рефракций связей имеют следующие значения:

| Связь | Рефракция | Связь | Рефракция |
|-------|-----------|-------|-----------|
| C—H | 1,67 | C≡C | 4,82 |
| O—H | 1,66 | C—O | 1,54 |
| C—C | 1,29 | C=O | 3,32, |
| C=C | 4,17 | | |

а рассчитанные на их основе молекулярные рефракции насыщенных жирных кислот приведены в последнем столбце табл. 5; все они несколько ниже экспериментально найденных.

Покажем на примере лауриновой кислоты, как ведется расчет молекулярной рефракции по всем приведенным выше методам.

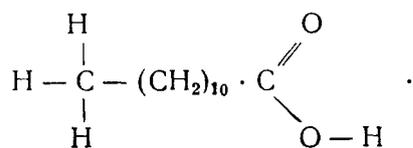
Подставляя в уравнение Лорентца — Лоренца экспериментально найденные значения $n_D^{80} = 1,4191$ (из табл. 4) и $d_4^{80} = 0,8477$, получаем

$$N = \frac{1,4191^2 - 1}{1,4191^2 + 2} \cdot \frac{200,31}{0,8477} = 59,70.$$

Из уравнения Доринсона при $n = 12$ имеем

$$N = 4,654 \cdot 12 + 3,83 = 59,68.$$

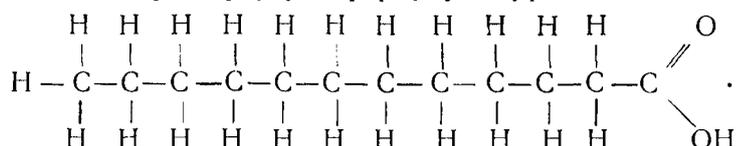
Для расчета по атомным рефракциям формулу лауриновой кислоты напишем в виде



Пользуясь показателями атомных рефракций, представленных в табл. 6, вычисляем

$$N = 2 \cdot 2,418 + 4 \cdot 1,100 + 10 \cdot 4,711 + 1 \cdot 2,211 + 1 \cdot 1,525 = 60,08.$$

И, наконец, для расчета по рефракциям межатомных связей даем развернутую формулу лауриновой кислоты —



Применяя показатели рефракций межатомных связей, приведенные выше, получаем

$$N = 23 \cdot 1,67 + 11 \cdot 1,29 + 1 \cdot 3,32 + 1 \cdot 1,54 + 1 \cdot 1,66 = 59,12.$$

Растворимость. Молекулы жирных кислот можно рассматривать как сочетание гидрофобного углеводородного радикала $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n$ — с гидрофильным карбоксилем — COOH . Эта противоположность в свойствах двух частей молекулы ярко проявляется в отношении жирных кислот к растворителям. В низших кислотах с малыми по величине углеводородными радикалами преобладают гидрофильные свойства карбоксила. Поэтому кислоты уксусная и масляная смешиваются с водой во всех соотношениях. С увеличением длины углеводородного радикала возрастает его влияние, и растворимость кислот в воде быстро падает; так, каприновая кислота растворяется в воде в количестве, не превышающем 1%, а высшие кислоты — пальмитиновая, стеариновая и прочие — практически вовсе в ней не растворимы (табл. 7).

Таблица 7

Растворимость насыщенных жирных кислот в воде
(по данным работы [17])

| Кислота | Растворимость, г/100 г воды при t °C | | | | |
|---------------|--|---------|---------|---------|--------|
| | 0 | 20 | 30 | 45 | 60 |
| Капроновая | 0,864 | 0,968 | 1,019 | 1,095 | 1,171 |
| Каприловая | 0,044 | 0,068 | 0,079 | 0,095 | 0,113 |
| Каприновая | 0,0095 | 0,015 | 0,018 | 0,023 | 0,027 |
| Лауриновая | 0,0037 | 0,0055 | 0,0063 | 0,0075 | 0,0087 |
| Миристиновая | 0,0013 | 0,002 | 0,0024 | 0,0029 | 0,0034 |
| Пальмитиновая | 0,00046 | 0,00072 | 0,00083 | 0,0010 | 0,0012 |
| Стеариновая | 0,00018 | 0,00029 | 0,00034 | 0,00042 | 0,0005 |

Не в столь резкой форме, как по отношению к воде, но в том же направлении отражается влияние длины углеводородного радикала жирных кислот на их растворимости в других полярных растворителях, например в спиртах, ацетоне, ледяной уксусной кислоте (табл. 8 и 9).

Таблица 8

Растворимость насыщенных жирных кислот в спиртах при 20°C (по данным работ [17] и [18])

| Кислота | Растворимость, г/100 г спирта | | | |
|---------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------|--------------|
| | метилового | этилового 99,4%-ного | изо-пропилового | н-бутилового |
| Каприловая | 510,0 | — | 360,0 | 280,0 |
| Лауриновая | 120,0 | 105,0 | 100,0 | 83,0 |
| Миристиновая | 17,3 | 23,9 | 31,6 | 28,7 |
| Пальмитиновая | 3,7 | 7,21 | 10,9 | 10,5 |
| Стеариновая | 0,1 | 2,25 | 2,0 | 1,6 |

Таблица 9

Растворимость насыщенных жирных кислот в ацетоне и ледяной уксусной кислоте при 20 °С (по данным работы [17])

| Кислота | Растворимость, г/100 г | |
|---------------|------------------------|------------------|
| | ацетона | уксусной кислоты |
| Каприновая | 407,0 | 567,0 |
| Лауриновая | 60,5 | 81,8 |
| Миристиновая | 15,9 | 10,2 |
| Пальмитиновая | 5,38 | 2,14 |
| Стеариновая | 1,54 | 0,12 |

Таблица 10

Растворимость насыщенных жирных кислот в углеводородах и хлорированных углеводородах при 20°C (по данным работ [17]—[20])

| Кислота | Растворимость, г/100 г | | | |
|---------------|------------------------|---------------|-------------------|------------------|
| | бензола | цикло-гексана | CHCl ₃ | CCl ₄ |
| Каприновая | 398,0 | 342,0 | 326,0 | 210,0 |
| Лауриновая | 93,6 | 68,0 | 83,0 | 53,0 |
| Миристиновая | 29,2 | 21,5 | 32,5 | 17,6 |
| Пальмитиновая | 7,3 | 6,5 | 15,1 | 5,8 |
| Стеариновая | 2,46 | 2,4 | 6,0 | 2,4 |

Растворимость жирных кислот в полярных растворителях резко падает по мере разбавления их водой. Так, растворимость стеариновой кислоты при 20° в 99,4%-ном этаноле равна 2,25 г на 100 г растворителя, в 95%-ном — 1,13 г, в 91,1%-ном — 0,66 г, в 80,8%-ном — 0,20 г.

Показатели растворимости насыщенных жирных кислот в некоторых углеводородах и хлорированных углеводородах приведены в табл. 10.

Насыщенные жирные кислоты хорошо растворяются в петролейном эфире, бензине, лигроине, диэтиловом эфире, причем и тут наблюдается падение растворимости с увеличением длины углеводородного радикала кислоты и возрастание растворимости с повышением температуры (табл. 11).

Таблица 11
Растворимость насыщенных кислот в *n*-гексане (по данным работы [21])

| Кислота | Растворимость, г/100 г гексана при температуре, °С | | | | | | | | |
|---------------|--|------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | -20 | -10 | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Каприловая | 14,7 | 42,5 | 136,0 | 2600,0 | ∞ | — | — | — | — |
| Каприновая | 2,1 | 6,7 | 23,8 | 81,2 | 290,0 | 5150,0 | — | — | — |
| Лауриновая | 0,2 | 1,5 | 4,9 | 14,7 | 47,7 | 193,0 | 1440,0 | — | — |
| Миристиновая | — | 0,1 | 1,2 | 4,1 | 11,9 | 41,8 | 198,0 | 1650,0 | ∞ |
| Пальмитиновая | — | — | — | 0,5 | 3,1 | 14,5 | 62,4 | 239,0 | 2280,0 |
| Стеариновая | — | — | — | — | 0,5 | 4,3 | 19,0 | 79,2 | 303,0 |

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Одноосновные моноэтиленовые кислоты нормального строения

Брутто - формула одноосновных моноэтиленовых кислот $C_n H_{2n-2} O_2$, структурная формула $CH_3 (CH_2)_m \cdot CH=CH \cdot (CH_2)_{n-m-4} \cdot COOH$ или $CH_2=CH (CH_2)_{n-3} \cdot COOH$.

В табл. 12 перечислены относительно часто встречающиеся в натуральных жирах и восках моноэтиленовые кислоты, а также некоторые геометрические изомеры (отмечены звездочками). Из таблицы видно, что температуры плавления *транс*-этиленовых кислот всегда на 25—30° выше, чем соответствующих *цис*-кислот.

Немногие имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные [15, 22] говорят о том, что теплоты горения *цис*-кислот выше, чем изомерных с ними *транс*-кислот, в чем можно убедиться по следующим данным:

| | Теплота горения, ккал/мол | Разница |
|---------------|------------------------------|---------|
| Олеиновая | 2681,8 | 17,6 |
| Элаидиновая | 2664,2 | |
| Эруковая | 3296,7 | 6,6 |
| Брассидиновая | 3290,1 | |

Таблица 12

Моноэтиленовые кислоты нормального строения

| Наименование кислоты | | Формула | Мол. вес | Т. пл. | | Т. кип. °С | d_4^t | n_D^t | Число нейтрализации | Число йодное |
|---------------------------|---------------------|-------------------|----------|--------------------|----------|-------------|-------------|---------|---------------------|--------------|
| по женеvской номенклатуре | тривиальное | | | °С | °С | | | | | |
| 9-тетрадеценная | Миристолеиновая | $C_{14}H_{26}O_2$ | 226,35 | — | — | 0,9018 (20) | 1,4519 (20) | 247,45 | 111,93 | |
| 9-гексадеценная (цис) | Пальмитолеиновая | $C_{16}H_{30}O_2$ | 254,40 | 0,5 | — | — | — | 220,53 | 99,78 | |
| 9-гексадеценная (транс) | Пальмитэлаидиновая* | $C_{16}H_{30}O_2$ | 254,40 | 31,0 | — | — | — | 220,53 | 99,78 | |
| 6-октадеценная (цис) | Петрозелиновая | $C_{18}H_{34}O_2$ | 282,45 | 30,0 | — | 0,8681 (70) | 1,4533 (40) | 198,63 | 89,87 | |
| 6-октадеценная (транс) | Петрозэлаидиновая* | $C_{18}H_{34}O_2$ | 282,45 | 54,0 | — | — | — | 198,63 | 89,87 | |
| 9-октадеценная (цис) | Олеиновая | $C_{18}H_{34}O_2$ | 282,45 | 18,4(2) 16,3(5) | 234 (15) | 0,8905 (20) | 1,4582 (20) | 198,63 | 89,87 | |
| 9-октадеценная (транс) | Элаидиновая* | $C_{18}H_{34}O_2$ | 282,45 | 46,5 | 234 (15) | 0,8568 (70) | 1,4405 (70) | 198,63 | 89,87 | |
| 13-докозеновая (цис) | Эруковая | $C_{22}H_{42}O_2$ | 338,56 | 34,7 | 281 (30) | 0,8532 (70) | 1,4444 (70) | 165,72 | 74,98 | |
| 13-докозеновая (транс) | Браcсидиновая* | $C_{22}H_{42}O_2$ | 338,56 | 61,9 | 265 (15) | 0,8500 (70) | 1,4435 (70) | 165,72 | 74,98 | |

Таблица 13

Полиэтиленовые кислоты нормального строения

| Наименование кислот по женеvской номенклатуре | Наименование кислот тривиальное | Формула | Мол. вес | Т. пл. °С | | Т. кип. | Число нейтрализации | Йодное число теоретическое |
|---|---------------------------------|-------------------|----------|------------|----|-------------|---------------------|----------------------------|
| | | | | Т. пл. | °С | | | |
| 9, 12-октадекадиеновая (цис-цис) | Линолевая | $C_{18}H_{32}O_2$ | 280,44 | -5 | | 202 (1,4) | 200,08 | 181,14 |
| 9, 12, 15-октадекатриеновая (цис-цис-цис) | Линоленовая | $C_{18}H_{30}O_2$ | 278,42 | -10 до -11 | | 157 (0,001) | 201,51 | 273,51 |
| 9, 12, 15-октадекатриеновая (транс-транс-транс) | Линоленэлаидиновая | $C_{18}H_{30}O_2$ | 278,42 | 29-30 | | — | 201,51 | 273,51 |
| 9, 11, 13-октадекатриеновая (цис-транс-транс) | α -Элеостеариновая | $C_{18}H_{30}O_2$ | 278,42 | 48-49 | | 235 (12) | 201,51 | 273,51 |
| 9, 11, 13-октадекатриеновая (транс-транс-транс) | β -Элеостеариновая | $C_{18}H_{30}O_2$ | 278,42 | 71,5 | | — | 201,51 | 273,51 |
| 9, 11, 13-октадекатриеновая (цис-цис-транс) | Пуниковая | $C_{18}H_{30}O_2$ | 278,42 | 43,5 | | — | 201,51 | 273,51 |
| 9, 11, 13, 15-октадекатриеновая | α -Паринаровая | $C_{18}H_{28}O_2$ | 276,40 | 85-86 | | — | 202,98 | 367,34 |
| 9, 11, 13, 15-октадекатриеновая | β -Паринаровая | $C_{18}H_{28}O_2$ | 276,40 | 95-96 | | — | 202,91 | 367,34 |
| 5, 8, 11, 14-эйкозатетраеновая | Арахидоновая | $C_{20}H_{32}O_2$ | 304,46 | -49,5 | | — | 184,28 | 333,50 |
| 4, 8, 12, 15, 19-декозапентаеновая | Клупанодоновая | $C_{22}H_{34}O_2$ | 330,49 | -78 | | — | 169,76 | 384,03 |

Одноосновные полиэтиленовые кислоты нормального строения

Брутто - формулы диэтиленовых (диеновых) кислот — $C_n H_{2n-4} O_2$, триеновых — $C_n H_{2n-6} O_2$, тетраеновых — $C_n H_{2n-8} O_2$, пентеновых — $C_n H_{2n-10} O_2$ и гексеновых — $C_n H_{2n-12} O_2$. В табл. 13 перечислены чаще всего встречающиеся в природе полиеновые кислоты.

Из приведенных ниже показателей d_4^t [13, стр. 542; 23] для четырех кислот с одинаковым числом углеродных атомов (C_{18}) видно, что с ростом числа двойных связей в молекуле кислоты плотность ее возрастает, а показатель преломления (n_D^t) увеличивается, потому что замена каждой одинарной связи между углеродными атомами двойной ведет, как мы уже указывали, к повышению молекулярной рефракции соединения на $4,17 - 1,29 = 2,88$ единицы:

| | Число двойных связей | d_4^t | n_D^t |
|-------------|----------------------------|-------------|---------------|
| Стеариновая | 0 | 0,8470 (69) | 1,4283 (85,6) |
| Олеиновая | 1 | 0,8905 (20) | 1,4582 (20) |
| Линолевая | 2 | 0,9030 (20) | — |
| Линоленовая | 3 | 0,9140 (20) | 1,4805 (20). |

Растворимость непредельных кислот значительно выше растворимости насыщенных; о чем свидетельствуют несколько примеров, приведенных в табл. 14 [24].

Таблица 14

Растворимость кислот C_{18} в органических растворителях

| Кислота | Растворимость, г/100 г | | | | | | | |
|-------------|------------------------|-----|---------|------|---------|------|------------------|-----|
| | н-гексана | | бензола | | ацетона | | 95%-ного этанола | |
| | при температуре, °C | | | | | | | |
| | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 |
| Стеариновая | — | 0,5 | — | 2,46 | — | 1,54 | — | 1,6 |
| Олеиновая | 720 | — | 910 | — | 870 | — | 1470 | — |
| Линолевая | ∞ | — | ∞ | — | ∞ | — | ∞ | — |

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Реакции с участием карбоксильной группы

Молекулы насыщенных жирных кислот $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{COOH}$ состоят из углеводородного радикала обычно нормального строения и карбоксильной группы. Наиболее реакционно-способной частью молекулы оказывается карбоксил; им-то и определяются основные свойства кислот. Значительно менее реакционноспособен углеводородный радикал, хотя и он или, вернее, отдельные звенья его тоже участвуют в некоторых химических реакциях, главным образом реакциях замещения.

В молекулах ненасыщенных жирных кислот весьма реакционноспособными являются двойные связи углеводородного радикала, по которым протекают многочисленные реакции соединения.

Рассмотрим свойства жирных кислот, связанные с реакциями, в которых участвует карбоксил. Эти реакции могут быть подразделены на реакции кислот в координационной их форме, где активную роль играет водород, лежащий во внешней сфере молекулы $(\text{R CO}_2)\text{H}$, и на реакции кислот в

псевдокислотной форме $\text{R} \cdot \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$. Эти последние в свою очередь делятся на реакции, в которых участвует только гидроксил карбоксильной группы, либо только кислород карбонильной группы, либо гидроксил и карбонильный кислород, либо, наконец, карбоксил в целом.

В такой последовательности и изложим эти реакции.

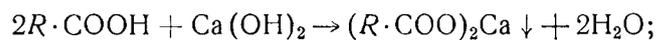
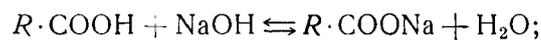
Диссоциация жирных кислот. Выше мы отмечали, что в водных растворах карбоновые, а в том числе и жирные кислоты частично присутствуют в истинно кислотной или координационной форме $[\text{R} \cdot \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \cdot \text{O}] \text{H}$ и потому могут диссоциировать. Все они, за исключением первого члена ряда — муравьиной кислоты, являются слабыми кислотами.

Приводим данные о константах диссоциации воднорастворимых низкомолекулярных гомологов в 1 н. растворе при 25° [13, стр. 619; 25]:

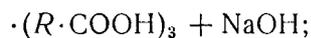
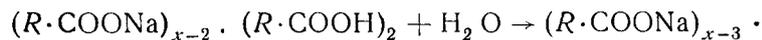
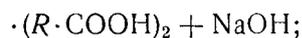
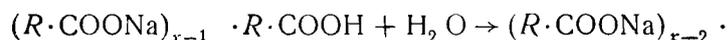
| Кислота | $K \cdot 10^5$ | Кислота | $K \cdot 10^5$ |
|--------------|----------------|------------|----------------|
| Муравьиная | 21,0 | Капроновая | 1,40 |
| Уксусная | 1,813 | Гептановая | 1,30 |
| Пропионовая | 1,32 | Каприловая | 1,41 |
| Масляная | 1,50 | Нонановая | 1,10. |
| Валерьяновая | 1,56 | | |

Хотя высокомолекулярные жирные кислоты не растворимы в воде, тем не менее можно говорить в какой-то мере и об их способности диссоциировать при диспергировании в воде вдоль поверхности соприкосновения с водной фазой, как это происходит на поверхности соприкосновения твердых ионитов с водой и водными растворами.

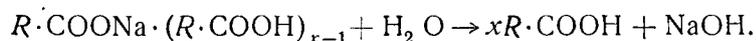
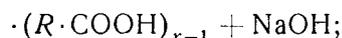
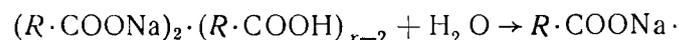
Соли жирных кислот. Жирные кислоты реагируют с окисями и гидроокисями металлов и щелочнореагирующими солями с образованием жирнокислых солей:



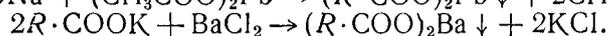
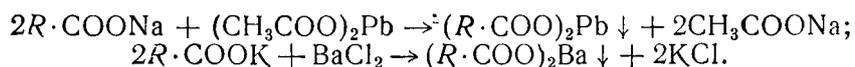
Относительно хорошо растворимые жирнокислые соли щелочных металлов, как соли сильных оснований и слабых кислот, заметно гидролизуются в водных растворах с образованием кислых солей и свободных кислот:



.....

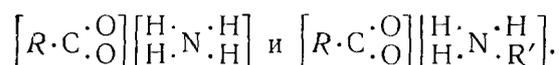


Обменная реакция между натровыми и калиевыми солями высших жирных кислот, с одной стороны, и хлоридами, сульфатами, ацетатами щелочноземельных и тяжелых металлов — с другой, приводит к образованию труднорастворимых жирнокислых солей этих металлов:

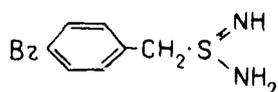
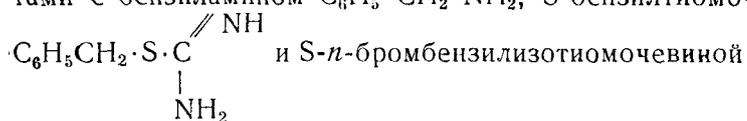


Наибольший практический интерес из числа солей высших жирных кислот представляют натровые и калиевые соли, так называемые мыла. Подробнее об их свойствах будет сказано ниже.

Жирные кислоты образуют соли с аммиаком $R \cdot \text{COONH}_4$ и с аминами общего типа $R \cdot \text{COOH}$, $R' \text{NH}_2$. Этим солям, по-видимому, присуща структура двойных комплексных соединений



Температуры плавления некоторых таких солей, образованных насыщенными и ненасыщенными жирными кислотами с бензиламином $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, S-бензилтиомочевинной



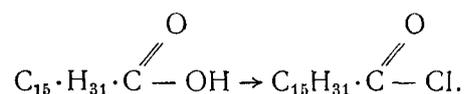
представлены в табл. 15.

Таблица 15

Температуры плавления солей жирных кислот с органическими основаниями, °С

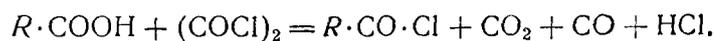
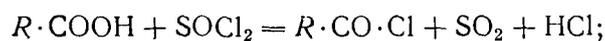
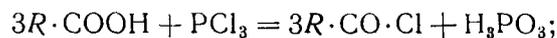
| Кислота | Основания | | |
|---------------|-------------|--------------------|-----------------------|
| | бензил-амин | бензил-тиомочевина | бромбензилтиомочевина |
| Масляная | 54—55 | 146 | 142 |
| Капроновая | 71,5—72 | — | 146 |
| Каприновая | — | — | 145 |
| Лауриновая | 70—73,5 | 141 | 142 |
| Миристиновая | 77—78 | 139 | — |
| Пальмитиновая | 79—80 | 141 | 135 |
| Стеариновая | 70—70,5 | 143 | 135 |
| Олеиновая | — | — | 133 |
| Линолевая | — | 123,5—125 | — |
| Линоленовая | — | 122—123 | — |

Галоидангидриды жирных кислот. Замещением гидроксильной группы карбоксила на галоид получают галоидангидриды соответствующих жирных кислот или, по другой терминологии, ацилгалогениды. Так, из пальмитиновой кислоты образуется хлорангидрид пальмитиновой кислоты или пальмитилхлорид



Превращение кислот в их галоидангидриды представляет практический интерес, так как благодаря их высокой реакционной способности они могут быть применены в многочисленных синтезах.

Для получения хлорангидридов карбоновых кислот действуют на кислоты такими хлорирующими агентами, как трех- или пятихлористый фосфор, хлорокись фосфора, тионилхлорид SOCl_2 , оксалилхлорид $(\text{COCl})_2$, фосген COCl_2 и др.:



Из числа этих хлорирующих агентов следует отдать предпочтение треххлористому фосфору—образующаяся в ходе реакции фосфористая кислота не растворима в хлорангидридах жирных кислот и потому легко может быть от них отделена; удобно также пользоваться фосгеном, тионилхлоридом и оксалилхлоридом, поскольку они превращаются в легкоудаляемые газообразные продукты.

Применяя соответствующие бромистые соединения фосфора, можно с их помощью готовить бромангидриды жирных кислот $R\cdot\text{COBr}$, действием CaJ_2 на хлорангидриды кислот или PJ_3 на их ангидриды синтезировать йодангидриды кислот $R\cdot\text{CO}\cdot\text{J}$; и, наконец, действием KF на хлорангидриды получать фторангидриды жирных кислот $R\cdot\text{CO}\cdot\text{F}$.

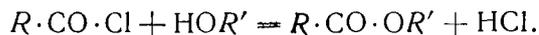
Хлорангидриды жирных кислот плавятся при значительно более низких температурах, чем сами кислоты, как видно из приведенных ниже показателей:

| Хлорангидриды кислот | Т. пл., °С | Т. кип., °С |
|----------------------|------------|-----------------|
| Масляной | -89 | 101-102 |
| Капроновой | -87,3 | 138-140 |
| Каприловой | -61 | 195,5; 83(15) |
| Каприновой | -34,5 | 232,2 |
| Лауриновой | -17 | 104-105(9) |
| | | 142(15) |
| | | 130-132(7) |
| Миристиновой | -1 | 168(15) |
| Пальмитиновой | +12 | 192,5(15) |
| | | 176-178(7) |
| Стеариновой | 23 | 215(15) |
| | | 192-194(6) |
| Бегеновой | 40 | - |
| Олеиновой | - | 213(13) |
| | | 187-189(8) |
| | | 158-159(0,05) |
| Линолевой | - | 193-194(7) |
| | | 167-168(2,3) |
| | | 132-134(0,001) |
| Линоленовой | - | 150-151(0,001) |
| Элеостеариновой | - | 148-150(0,001) |
| Паринаровой | - | 154-158(0,001). |

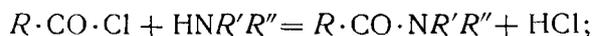
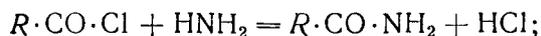
Они хорошо растворяются в большинстве органических растворителей и весьма реакционноспособны — с водою тотчас гидролизуются, превращаясь в карбоновые кислоты



а при взаимодействии со спиртами образуют сложные эфиры



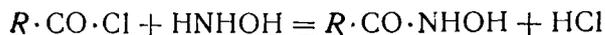
С аммиаком и первичными и вторичными аминами хлорангидриды жирных кислот дают амиды и замещенные амиды кислот:



с цианистым калием — цианангидриды кислот

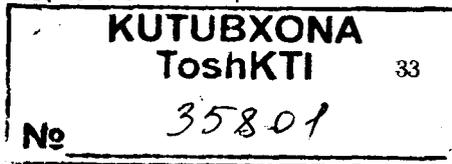


с гидроксиламином — гидроксамовые кислоты

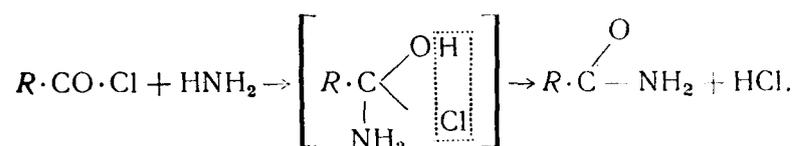
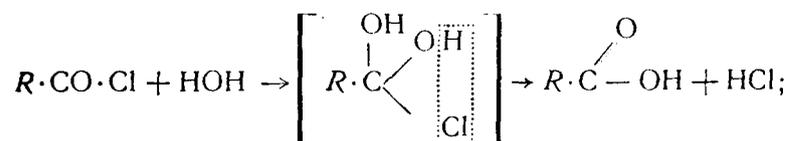


и т. д.

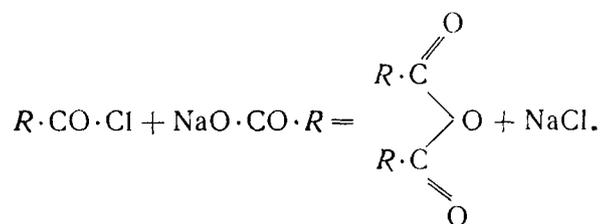
3-136



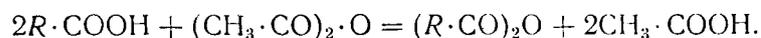
Есть основания считать, что все эти реакции протекают в две стадии — присоединения соответствующего реагента и последующего распада —



Ангидриды жирных кислот образуются под действием солей этих кислот на их хлорангидриды



Другой способ их получения заключается в действии водоотнимающих агентов (P_2O_5 , уксусный ангидрид и др.) на безводные кислоты



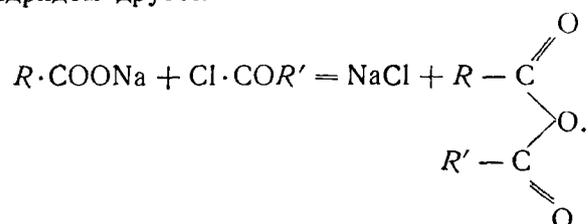
Эта реакция проводится под давлением при $140-160^\circ$, после чего уксусная кислота и избыток уксусного ангидрида отгоняются.

В технике для приготовления ангидридов кислот применяется реакция взаимодействия их натровых солей с фосгеном



Для получения смешаннокислотных (несимметричных) ангидридов определенного строения целесообразно пользо-

ваться реакцией взаимодействия Na-соли одной кислоты с хлорангидридом другой



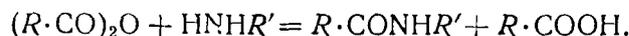
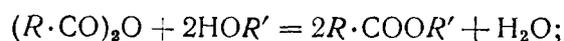
Ангидриды кислот от C_8 до C_{14} плавятся при температурах более низких, чем соответствующие кислоты; ангидриды кислот пальмитиновой и высших — при температурах более высоких, чем сами кислоты.

Ниже приводим температуры плавления некоторых ангидридов кислот ($^{\circ}\text{C}$):

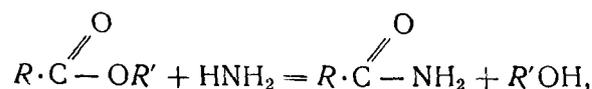
| | | | |
|---------------|-------|---------------------------|-------|
| Масляной | -75,0 | Арахидиновой | 77,6 |
| Капроновой | -40,6 | Бегеновой | 81,8 |
| Каприловой | 0,9 | Олеиновой | 22,1 |
| Каприновой | 24,7 | Эруковой | 46,3 |
| Лауриновой | 42,1 | Линолевой | - 3,5 |
| Миристиновой | 53,5 | Линоленовой | - 9,3 |
| Пальмитиновой | 63,9 | α -Элеостеариновой | 40,0 |
| Стеариновой | 70,7 | β -Элеостеариновой | 73,0. |

Ангидриды кислот, не растворяясь в воде и в полярных жидкостях, растворяются в этиловом и петролейном эфире и в хлорированных углеводородах.

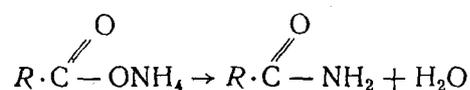
Химическое поведение ангидридов кислот во многом сходно с поведением хлорангидридов. Они также реагируют со спиртами, аминами и другими реактивами с образованием соответственно сложных эфиров, амидов и пр.:



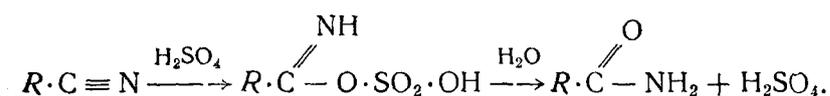
Амиды жирных кислот. Как мы уже отмечали выше, амиды кислот получают при действии аммиака на галоидангидриды и ангидриды жирных кислот. Кроме того, они могут образоваться при действии аммиака на сложные эфиры —



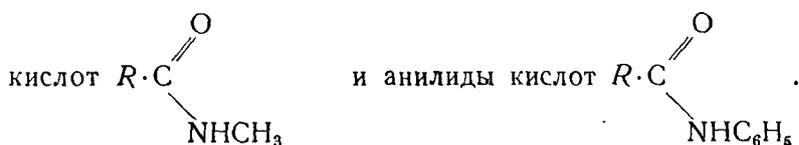
при нагревании аммонийных солей —



и в результате присоединения одной молекулы воды к нитрилам под влиянием серной кислоты



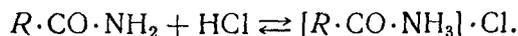
Наряду с амидами кислот определенный интерес представляют N-замещенные амиды, как например N-метиламиды



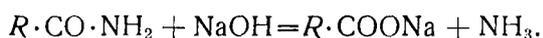
Любопытно, что температуры плавления почти всего ряда амидов насыщенных жирных кислот очень близки между собой, что подтверждают следующие показатели (°C):

| Кислота | Амиды | Метиламиды | Анилиды |
|---------------|-------|------------|---------|
| Масляная | 115 | — 5,2 | 96 |
| Капроновая | 101 | 13,6 | 92 |
| Каприловая | 107 | 38,9 | 55 |
| Каприновая | 98,5 | 57,3 | 69,5 |
| Лауриновая | 102,5 | 68,4 | 77,2 |
| Миристиновая | 105,1 | 78,4 | 84 |
| Пальмитиновая | 107,5 | 85,5 | 90,2 |
| Стеариновая | 110 | 92,1 | 94 |
| Арахидиновая | 108 | — | — |
| Бегеновая | 111,5 | — | 101,5 |
| Олеиновая | 75,5 | — | — |
| Эруковая | 82,5 | — | — |
| Линолевая | 60,5 | — | — |
| Линоленовая | 59,5 | — | — |

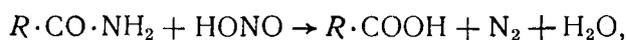
Наличие аминной группировки в молекулах амидов кислот сообщает амидам основные свойства, так что они образуют солеобразные соединения с кислотами



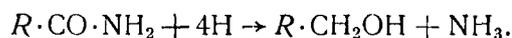
Однако основные свойства аминной группы в этих соединениях сильно ослаблены соседством с карбонильной группой. Поэтому такие соли легко гидролизуются. Да и сами аминокислоты гидролизуются при кипячении с минеральными кислотами или щелочами с выделением свободных кислот или их солей



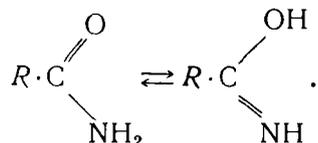
Под действием азотистой кислоты амиды также превращаются в свободные кислоты



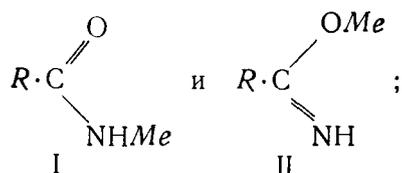
в то время как водород *in statu nascendi* восстанавливает амиды кислот до первичных спиртов



Амиды кислот существуют в двух таутомерных формах:



Обе формы образуют металлические соли двух разных типов:

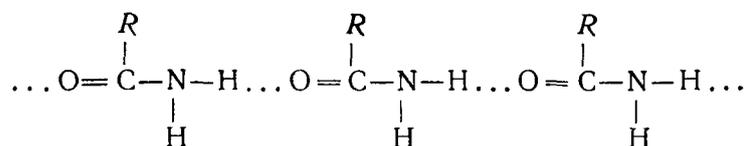


в частности, ртуть дает относительно устойчивые соли первого типа $(R \cdot CO \cdot NH)_2Hg$, а натрий, магний, цинк, серебро и другие элементы — малоустойчивые, легкогидролизующиеся соли второго типа

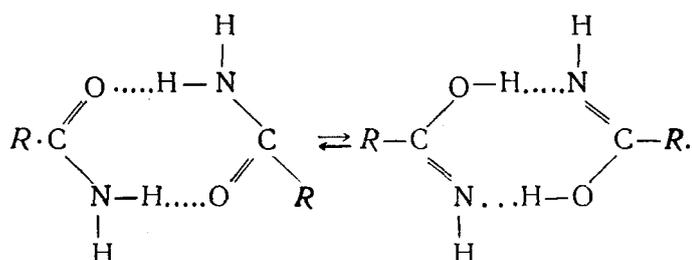


и т. д.

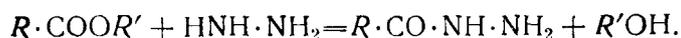
Амиды кислот склонны к ассоциированию за счет водородных связей. Ассоциирование может идти с образованием цепей



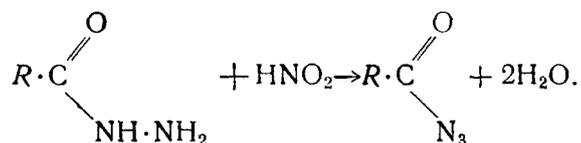
и замкнутых колец



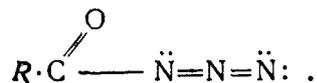
Гидразиды и азиды жирных кислот. С амидами кислот во многом сходны гидразиды кислот, получающиеся из галогидангидридов, ангидридов и сложных эфиров кислот под действием гидразина, как амиды образуются под действием аммиака



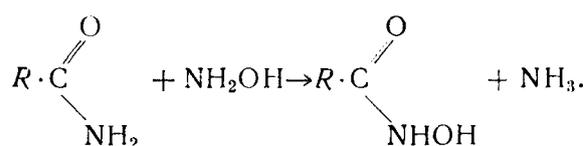
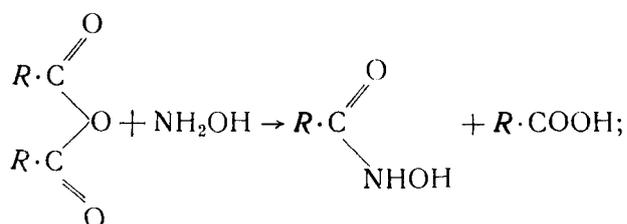
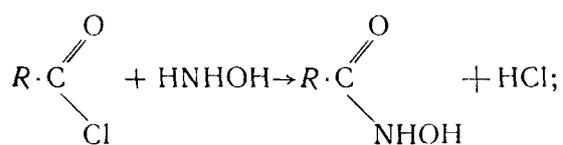
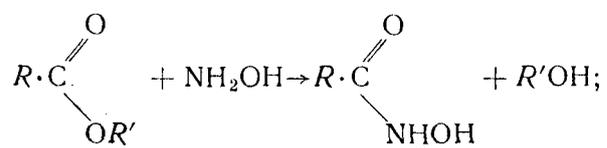
Аналогичным образом азотистая кислота превращает гидразиды в азиды



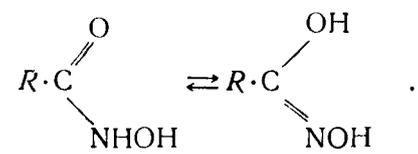
Азидам приписывается строение



Гидроксамовые кислоты образуются при действии гидроксиламина на сложные эфиры, хлорангидриды, ангидриды и амиды жирных кислот

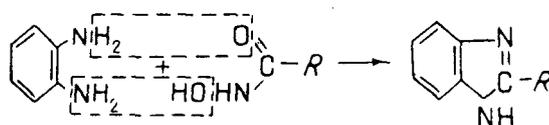


Гидроксамовые кислоты существуют в двух таутомерных формах:



Гидроксамовая кислота Гидроксимовая кислота

Они образуют нерастворимые медные соли и ярко-красные соли трехвалентного железа, а с *o*-фенилендиамином — продукты конденсации, так называемые алкилбензимидазолы



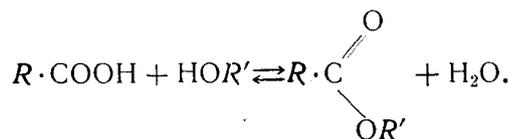
Не растворимые в петролейном эфире, они растворяются в полярных растворителях. Температуры плавления гидроксамовых кислот и алкилбензимидазолов следующие (°C):

| Исходные жирные кислоты | Гидроксамовые кислоты | Алкил-бензимидазолы |
|-------------------------|-----------------------|---------------------|
| Масляная | Жидкие | 157—157,5 |
| Капроновая | 63,5—64 | 163—163,5 |
| Каприловая | 78,5—79 | 144,5—145 |
| Каприновая | 88—88,5 | 127—127,5 |
| Лауриновая | 94 | 107,5 |
| Миристиновая | 98—98,5 | 105—105,5 |
| Пальмитиновая | 102,5 | 96,5—97 |
| Стеариновая | 106,5—107 | 93,5—94,5 |
| Арахидиновая | 109 | — |
| Бегеновая | 112,5 | — |
| Олеиновая | 61 | — |
| Линолевая | 41—42 | — |
| Линоленовая | 37—38 | — |

Сложные эфиры жирных кислот. Жирные кислоты могут образовывать сложные эфиры с любыми спиртами — алифатическими первичными, вторичными и третичными, одно- и многоосновными, *изо*- и гетероциклическими и ароматическими. Вопросу строения, свойств и поведения сложных эфиров жирных кислот с глицерином (глицеридов) и с некоторыми другими многоосновными спиртами будет уделена особая глава.

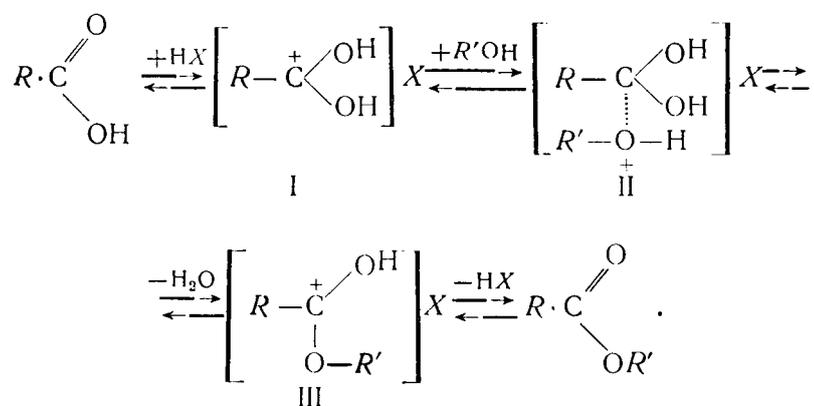
Ознакомимся с некоторыми сложными эфирами жирных кислот с одноосновными алифатическими спиртами.

Основной способ получения сложных эфиров жирных (как и всех вообще карбоновых) кислот заключается в непосредственном взаимодействии безводных кислот со спиртами при кипячении в присутствии катализирующих агентов — серной кислоты или хлористого водорода



Реакция этерификации обратима, и потому при необходимости довести ее до конца нужно вводить в реакцию смесь значительный избыток одного из двух взаимодействующих реагентов, например—избыток спирта при более высокой ценности кислоты или, наоборот, избыток кислоты при более высокой ценности спирта.

Роль катализирующего агента объясняется таким механизмом процесса, согласно которому кислород карбонильной группы кислоты захватывает водородный ион минеральной кислоты; при этом возникает карбониевый катион I. К нему присоединяется молекула спирта с образованием промежуточного комплекса II; теряя молекулу воды, комплекс превращается в карбониевый катион III; в результате отщепления протона и регенерации молекулы, катализирующей минеральной кислоты, получается сложный эфир



Н. А. Меншуткин показал, что скорость этерификации при прочих равных условиях зависит от строения взаимодействующих спиртов и кислот. При этерификации одной и той же кислоты изомерными спиртами разного строения с наибольшей скоростью протекает процесс с первичными спиртами, с наименьшей — с третичными [26]. Скорость этерификации уменьшается также с переходом от низших спиртов к высшим и с увеличением их разветвленности [27]. Эти закономерности иллюстрируем приведенными ниже примерами, в которых показаны относительные скорости этерификации уксусной кислоты различными спиртами. Константа скорости этерификации (K) для метилового спирта условно принята равной 100:

| Спирт | Его строение | <i>K</i> | Спирт | Его строение | <i>K</i> |
|-----------------------|--|----------|------------------------|---|----------|
| Метиловый | CH ₃ OH | 100 | <i>изо</i> -Пропиловый | $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{CHOH}$ | 14,3 |
| Этиловый | CH ₃ ·CH ₂ OH | 47,9 | <i>втор</i> -Бутиловый | $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \rangle \text{CHOH}$ | 11,6 |
| Пропиловый | CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ OH | 45,6 | Метилгексилкарбинол | $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} \rangle \text{CHOH}$ | 8,7 |
| Бутиловый | CH ₃ ·(CH ₂) ₂ ·CH ₂ OH | 44,1 | | | |
| <i>изо</i> -Бутиловый | (CH ₃) ₂ ·CH·CH ₂ OH | 38,1 | <i>трет</i> -Бутиловый | $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{COH}$ | 0,8. |
| Гептиловый | CH ₃ ·(CH ₂) ₅ ·CH ₂ OH | 37,3 | | | |

При этерификации одного и того же спирта изомерными кислотами различного строения с наибольшей скоростью протекает процесс с кислотой нормального строения. Чем разветвленнее молекула кислоты и чем длиннее ее боковые цепи, тем медленнее идет ее этерификация [28]. Так, при этерификации кислот одним и тем же *изо*-бутиловым спиртом при 155° в течение одного часа вступает в реакцию

33,3% *n*-масляной кислоты CH₃·CH₂·CH₂·COOH;

29,0% *изо*-масляной кислоты $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{CH} \cdot \text{COOH}$;

21,5% метилмасляной кислоты CH₃·CH₂·CH·COOH;

8,3% триметилуксусной кислоты $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{C} \cdot \text{COOH}$;

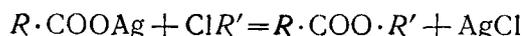
3,5% этилдиметилуксусной кислоты $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{C} \cdot \text{COOH}$.

Если для начальных членов ряда гомологических кислот нормального строения отмечаются особо высокие значения константы скорости этерификации (для муравьиной кислоты *K*=2568, уксусной—239, пропионовой—211,7), то для дальнейших членов ряда начиная с масляной наблюдается почти постоянное значение этой константы (115—125). Непредельные кислоты этерифицируются значительно медленнее, чем соответствующие им насыщенные кислоты. Приводим зна-

чения относительных констант скоростей этерификации жирных кислот с метанолом при 15° (константа скорости для HCl принимается равной единице):

| Кислота | <i>K</i> | Кислота | <i>K</i> |
|------------|----------|---------------|----------|
| Масляная | 115,2 | Миристиновая | 120,9 |
| Капроновая | 118,7 | Пальмитиновая | 114,4 |
| Каприловая | 125,8 | Стеариновая | 123,7 |
| Каприновая | 119,3 | Олеиновая | 54,4 |
| Лауриновая | 121,9 | Эруковая | 51,2 |

Из других способов получения сложных эфиров отметим метод, основанный на взаимодействии алкилгалогенидов или алкилсульфатов с серебряными или натриевыми солями жирных кислот

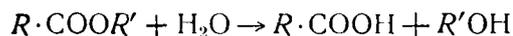


или на взаимодействии спиртов с хлорангидридами кислот

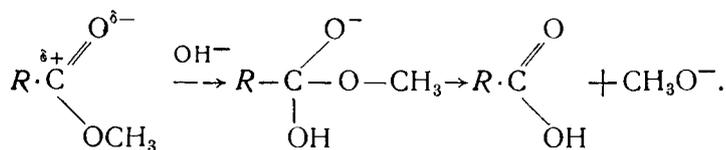


Эти методы ведут к образованию сложных эфиров с высокими выходами.

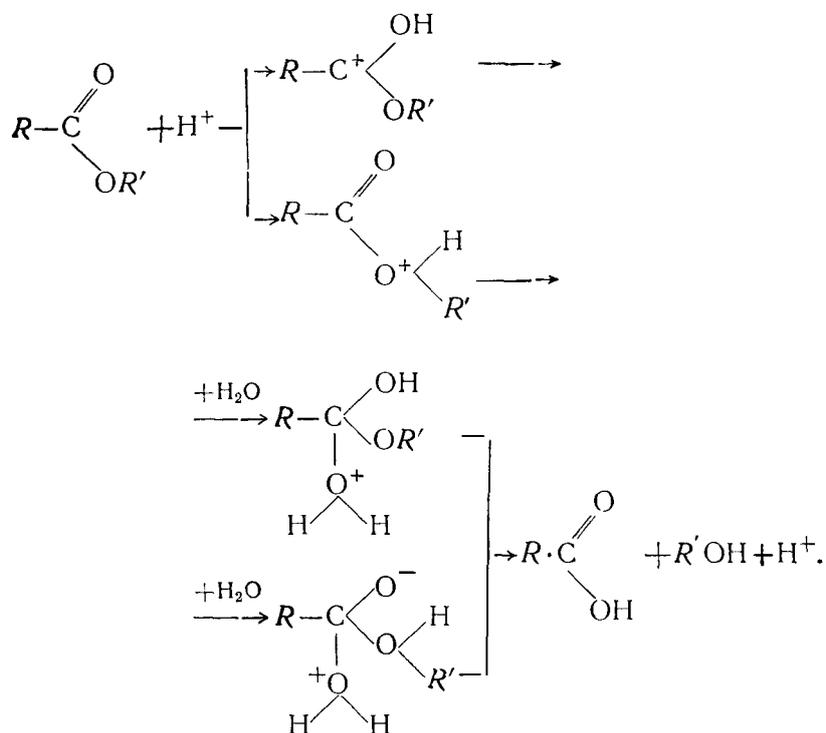
Реакция, противоположная этерификации, носит название реакции гидролитического расщепления, или омыления. Она протекает очень медленно под воздействием воды



и гораздо быстрее в присутствии кислот, щелочей, щелочных земель или некоторых специфических ферментов. Расщепление в присутствии щелочно-реагирующих агентов начинается со взаимодействия иона OH^- с углеродом карбонильной группы и протекает через промежуточную стадию присоединения по схеме

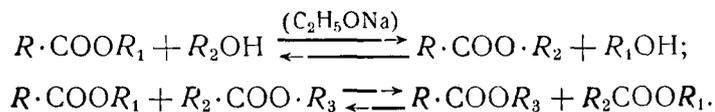


Гидролиз под действием кислот идет по одной из двух схем:



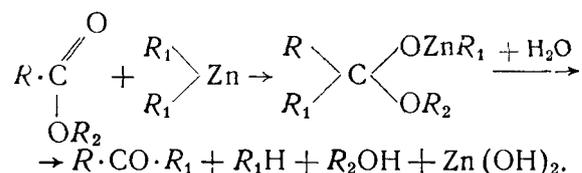
Скорость кислотного гидролиза значительно меньше, чем щелочного; так, для уксуснометилового эфира *K* в кислой среде равна 0,0068 и в щелочной—10,7 [29, стр. 379, 390].

Сложные эфиры жирных кислот при нагревании в присутствии алкоголятов могут реагировать со спиртами или другими сложными эфирами с образованием новых сложных эфиров (реакция переэтерификации) —



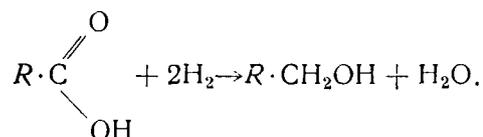
С аммиаком и аминами сложные эфиры, как было указано ранее, образуют амиды и N-замещенные амиды кислот.

Под действием металлоорганических соединений из сложных эфиров могут получаться кетоны

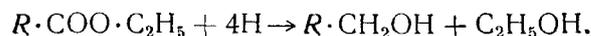


Физические свойства некоторых сложных эфиров жирных кислот представлены в табл. 16 и 17.

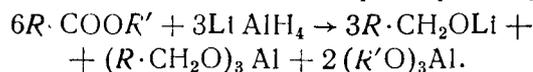
Восстановление кислот до спиртов. Карбоновые кислоты восстанавливаются по карбонильной группе водородом при высоких температурах и давлениях в присутствии металлических катализаторов до первичных спиртов —



Сложные эфиры жирных кислот восстанавливаются водородом *in statu nascendi* по схеме

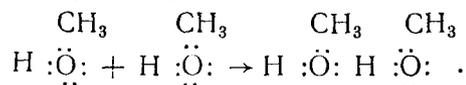


Другой способ восстановления карбалкоксильной группы основан на действии литийалюмогидрида [30, 31] —



Температуры плавления жирных спиртов ниже, чем у соответствующих жирных кислот: спирты до лауринового при обычной температуре представляют собой жидкости.

Температуры кипения спиртов значительно выше, чем соответствующих углеводородов или эфиров. Это обстоятельство, а также повышенная плотность паров при температурах немного выше точки кипения, говорит о наличии ассоциации молекул спирта



Кристаллизуются спирты так, что в узлах решетки лежат sdвоенные молекулы, обращенные одна к другой гидроксильными группами

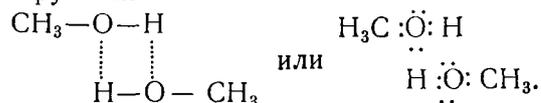


Таблица 16

Физические свойства сложных эфиров насыщенных жирных кислот

| Сложные эфиры кислот | Метиловые эфиры | | | | Этиловые эфиры | | | | |
|-------------------------|-----------------|-----------|------------|------------|-------------------|------------|--------------|---|---------|
| | т. пл. | | т. кип. | | т. пл. | | т. кип. | | n_D^t |
| | °C | | | | °C | | | | |
| d_4^t | n_D^t | d_4^t | n_D^t | d_4^t | n_D^t | d_4^t | n_D^t | | |
| Масляной | — | 102 | 0,898/20 | — | — | — | — | — | |
| Капроновой | —71 | 151,5 | 0,88932/15 | 1,40699/15 | — | — | — | — | |
| Каприловой | —34 | 193—194 | 0,8942/0 | 1,4069/45 | —67,5/166—167 | 0,8732/20 | — | — | |
| Каприновой | —18 | 224 | — | 1,4161/45 | —43,2/208,5 | 0,8842/0 | 1,41989/15 | — | |
| Лауриновой | +5 | 141/14 | — | 1,4220/45 | —19,9/243—245 | 0,85693/30 | 1,42771/15 | — | |
| Миристиновой | 18,5 | 155—157/7 | — | 1,4281/45 | —1,8/163/25 | 0,8671 | 1,43269/12,9 | — | |
| Пальмитиновой | 30,5 | 184/12 | — | 1,4317/45 | +12,3/139/4 | 0,8573/25 | 1,4362/20 | — | |
| Стеариновой | 39,1 | 215/15 | — | 1,4346/45 | 25 184,5—185,5/10 | — | 1,4278/50 | — | |
| Арахидовой | 46,6 | — | — | — | 33,9 152/0,18 | — | 1,4320/50 | — | |
| Бегеновой | 53,3 | — | — | — | 41,6 177/0,28 | — | — | — | |
| Дигноцериновой | 58,4 | — | — | — | 48,7 184—185/0,2 | — | — | — | |
| Церотиновой | 63,4 | — | — | — | 54,8 198—199/0,24 | — | — | — | |
| Монтановой | 67,5 | — | — | — | 60,2 | — | — | — | |
| Мелиссиновой | 71,7 | — | — | — | 64,6 | — | — | — | |
| Дотриаконтановой | 74,9 | — | — | — | 68,4 | — | — | — | |
| Тетрааконтановой | 77,9 | — | — | — | 72,5 | — | — | — | |
| Гексааконтановой | 80,9 | — | — | — | 75,4 | — | — | — | |
| | | | | | 78,6 | — | — | — | |

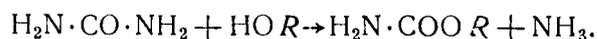
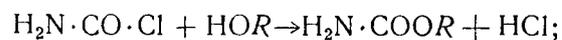
Температуры плавления и кипения спиртов представлены в табл. 18.

Таблица 17

Температура плавления и кипения сложных эфиров ненасыщенных жирных кислот, °С

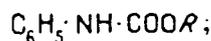
| Сложные эфиры кислот | Метилловые эфиры | | Этиловые эфиры | |
|---------------------------|------------------|-------------|----------------|-------------|
| | т. пл. | т. кип. | т. пл. | т. кип. |
| Пальмитолеиновой | — | 135/1 | — | — |
| Петрозелиновой | — | 196—197/8 | — | — |
| Олеиновой | 19,9 | 212—213/15 | — | 216/15 |
| Элаидиновой | — | 213,5—215/5 | — | 218/15 |
| Эруковой | — | 240/10 | — | 229/5 |
| Брассидиновой | 34—35 | — | 31—32 | — |
| Линолевой | 29,8 | — | — | 184/3 |
| Линоленовой | — | 207/14 | — | — |
| α -Элеостеариновой | — | — | — | — |
| α -Паринаровой | 55—56 | — | — | 160—170 |
| Арахидиновой | — | 217—220/10 | — | — |
| Клупаноидиновой | — | 207—212/2 | — | — |
| Гиднокарповой | — | 203/19 | — | 200/10 |
| Чальмугровой | 22 | 227/20 | — | 220/10 |
| Рицинолевой | —4,5 | — | — | 193—194/2—3 |
| Рицинэлаидиновой | — | 225/12 | 16 | 230/12 |

Из числа производных спиртов отметим их сложные эфиры с неизвестной в свободном состоянии карбаминовой кислотой $H_2N \cdot COOH$, так называемые уретаны с общей формулой $H_2N \cdot COOR$. Они получают действием спиртов на хлорангидрид карбаминовой кислоты или нагреванием спиртов с мочевиной

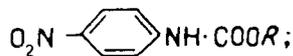


Водород аминной группы карбаминовой кислоты и уретанов может быть замещен различными алкилами и арилами, в результате чего получают соответствующие замещенные уретаны:

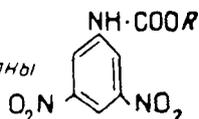
Фенилуретаны



p-Нитрофенилуретаны



3,5-динитрофенилуретаны



α -нафтилуретаны

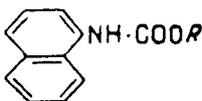


Таблица 18

Температуры плавления и кипения жирных спиртов, °С

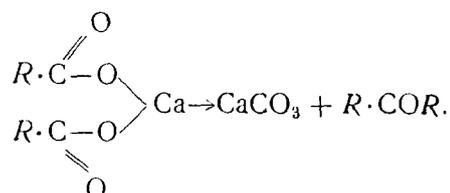
| Наименование спиртов | | Т. пл. | Т. кип. |
|---------------------------------|---------------------------|--------|-----------|
| по женеvской номенклатуре | тривиальное | | |
| Бутиловый | — | -79,9 | 117,4 |
| Гексиловый | Капроновый | -51,6 | 157,0 |
| | — | -16,3 | — |
| Октиловый | Каприловый | -17,9 | 194,5 |
| | Каприновый | + 6,8 | 231,0 |
| Додециловый | Лауриновый | 23,9 | 120(12) |
| | | | 150(20) |
| Тетрадециловый | Миристиновый | 38,2 | 143(15) |
| | | | 170(20) |
| Гексидециловый | Пальмитиновый | 49,6 | 190(15) |
| Октадециловый | Стеариновый | 57,9 | 210(15) |
| Эйкозиловый | Арахиновый | 65,5 | 220(3) |
| Докозиловый | Бегеновый | 70,6 | 180(0,22) |
| Тетракозиловый | Лигноцериновый | 74,8* | 210(0,4) |
| Гексакозиловый | Цериловый | 78,8* | — |
| Октакозиловый | Монтановый | 82,2* | — |
| Триаконтаниловый | Мелиссиновый | 86,3* | — |
| Дотриаконтаниловый | — | 88,9* | — |
| Тетратриаконтаниловый | — | 94,0 | — |
| Гексатриаконтаниловый | — | 96,0 | — |
| <i>цис</i> -9-октадецениловый | Олеиновый | 2,0 | 209(15) |
| <i>транс</i> -9-октадецениловый | Элаидиновый | 36,5 | 216(18) |
| <i>цис</i> -13-докозеноловый | Эруковый | 35,0 | 241(10) |
| 9, 12-октадекадиеноловый | Линолевый | — | 146(0,5) |
| 9, 12, 15-октадекатриеноловый | Линоленовый | — | 142(0,4) |
| 9, 11, 13-октадекатриеноловый | α -Элеостеариновый | 25,0 | — |
| | β -Элеостеариновый | 59,5 | — |

* Температуры застывания.

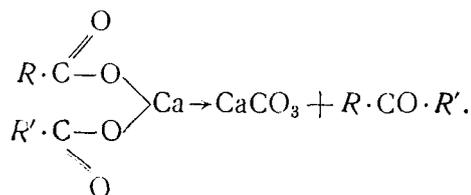
Приводим показатели температур плавления уретанов, используемых для идентификации жирных спиртов (°C):

| <i>n</i> -Спирты | Фенил-уретаны | <i>n</i> -Нитро-фенил-уретаны | 3,5-динитро-фенилуретаны | α -Нафтил-уретаны |
|------------------|---------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Бутиловый | 57 | 96 | 70 | 71 |
| Гексиловый | 42 | 104 | 75 | 59 |
| Октиловый | 74 | 111 | 69 | 66 |
| Дециловый | 60 | 117 | 70 | 71 |
| Додециловый | 74 | 117 | 81 | 80 |
| Гексадециловый | 73 | 118 | 86 | 82 |
| Октадециловый | 76 | 115 | 84 | — |

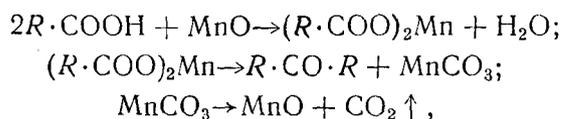
Кетоны и альдегиды. При нагревании жирнокислых солей щелочноземельных и тяжелых металлов до 400° и выше происходит отщепление карбоната металла и образуются кетоны



Из смешаннокислотных солей получают соответствующие несимметричные кетоны



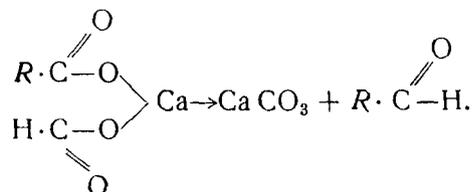
Образование кетонов происходит также при высокотемпературном нагревании жирных кислот с окислами железа, марганца и других металлов, играющих в данном случае роль катализаторов. По всей вероятности, реакция идет по схеме



после чего цикл многократно повторяется. При проведении такой же реакции со смесями двух кислот $\text{R} \cdot \text{COOH}$ и

$R' \cdot \text{COOH}$ одновременно получают два симметричных кетона $R \cdot \text{CO} \cdot R$ и $R' \cdot \text{CO} \cdot R'$ и один несимметричный $R \cdot \text{CO} \cdot R'$.

При сухой перегонке разнокислотных щелочноземельных солей любой карбоновой кислоты с муравьиной кислотой образуются альдегиды



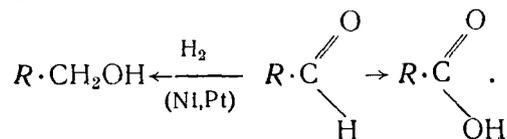
Приводим температуры плавления некоторых альдегидов и симметричных кетонов (°C):

| Альдегиды | Т. пл., °C | Т. кип., °C |
|---------------|------------|----------------|
| Капроновый | — | 131 |
| Каприловый | — | 163,4 |
| Каприновый | — | 208—209 |
| Лауриновый | 11,1 | 103—104(4) |
| Миристиновый | 23,5 | 155(10) |
| Пальмитиновый | 34 | 192—193(22) |
| Стеариновый | 38 | — |
| Олеиновый | — | 108—109(0,001) |
| Линолевый | — | 145—150(0,5) |
| Линоленовый | — | 145—150(0,5) |

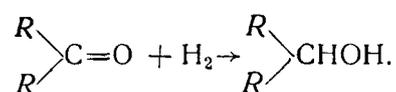
Наименование кетонов

| По женеvской терминологии | Тривиальное | Т. пл., °C |
|---------------------------------------|-------------|------------|
| Дипропилкетон | Бутирон | —41,5 |
| Дипентилкетон | Капронон | 14—15 |
| Дигептилкетон | Каприлон | 41—42 |
| Дионилкетон | Капринон | 58—59 |
| Диундецилкетон | Лаурон | 68—69 |
| Дитридецилкетон | Миристон | 78—79 |
| Дипентадецилкетон | Пальмитон | 84 |
| Дигептадецилкетон | Стеарон | 88—89 |
| Ди- <i>цис</i> -8-гептадеценилкетон | Олеон | 59,5 |
| Ди- <i>транс</i> -8-гептадеценилкетон | Элаидон | 70 |

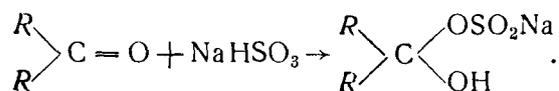
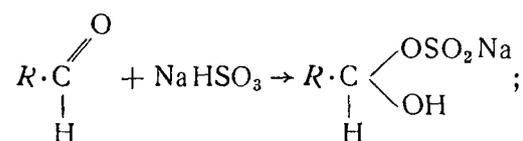
Альдегиды—весьма реакционноспособные соединения. Они легко восстанавливаются до первичных спиртов и окисляются до кислот



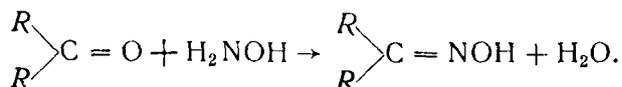
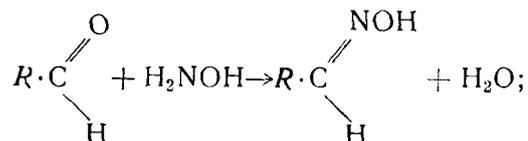
Кетоны только под действием сильных восстановителей превращаются во вторичные спирты



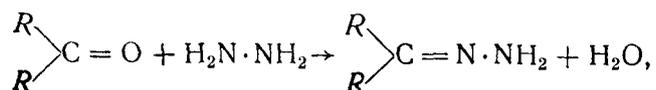
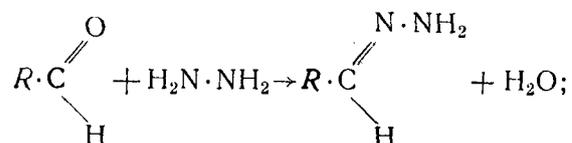
Альдегиды и кетоны реагируют с бисульфитом натрия, образуя кристаллические продукты присоединения



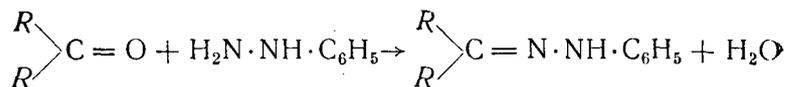
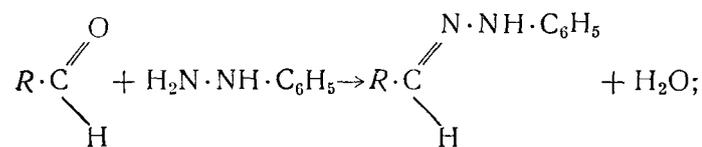
С гидроксиламином образуются соответственно альдоксимы и кетоксимы



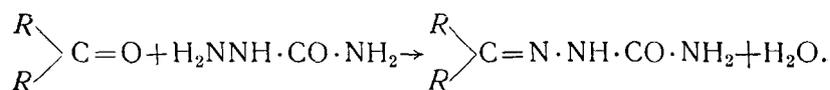
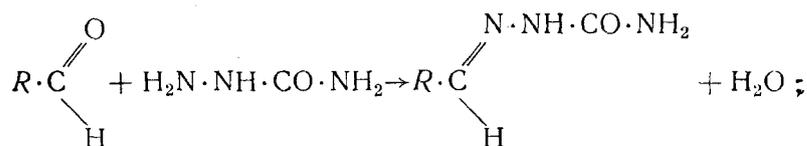
Аналогично с реакцией образования оксимов идет реакция образования гидразонов под действием гидразина



Фенилгидразонов под действием фенилгидразина



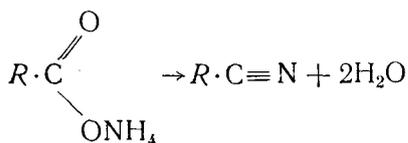
и семикарбазонов под действием семикарбазида



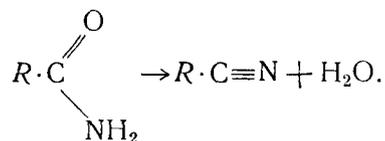
Температура плавления некоторых альдоксимов, альдофенилгидразонов и альдосемикарбазонов имеет следующие значения (°C):

| Альдегиды | Оксимы | Фенил-гидразоны | Семикарбазоны |
|---------------|--------|-----------------|---------------|
| Капроновый | 51 | — | 106 |
| Киприловый | 60 | — | 98 |
| Каприновый | 69 | — | 102 |
| Лауриновый | 73 | — | — |
| Миристиновый | 82,5 | 95 | 106,5 |
| Пальмитиновый | 88 | 96,5 | 107 |
| Стеариновый | 89 | 101 | 108—109 |
| Элаидиновый | — | — | 92 |

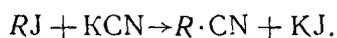
Нитрилы и *изо*-нитрилы жирных кислот. Нитрилы $R \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ и *изо*-нитрилы (или карбиламины) $R \cdot \text{N} = \text{C}$ отличаются высокой реакционной способностью. Нитрилы получают перегонкой аммонийных солей карбоновых кислот



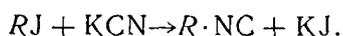
или действием водоотнимающих агентов (P_2O_5 , $SOCl_2$) на те же аммонийные соли или на амиды кислот



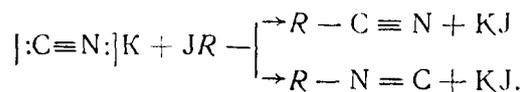
Общий метод получения нитрилов заключается в действии цианистого калия на галоидалкилы



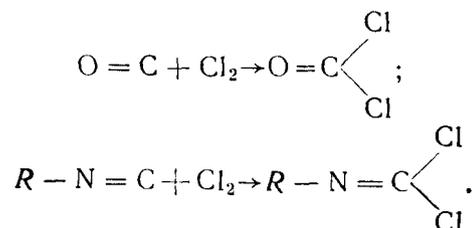
Однако при этом одновременно образуется и некоторое количество *изо*-нитрила



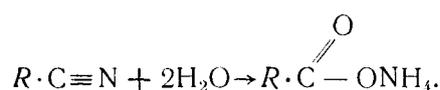
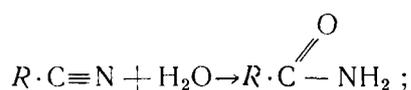
Для объяснения этого явления цианистому калию приписывается строение $(:C \equiv N:)K$. Это значит, что и у углеродного, и у азотного атома циан-группы остается по одной необобщенной электронной паре. В таком случае алкильная группа может присоединиться как к углеродному, так и к азотному атому



Строение нитрилов не вызывает никаких сомнений. По вопросу о строении *изо*-нитрилов высказывались разные предположения, в результате чего возобладало представление Нефа о наличии в их молекуле двухвалентного углерода подобно тому, как это наблюдается в окиси углерода $C=O$. Доказательством тому служит легкость присоединения двух одновалентных атомов или радикалов к этим соединениям:



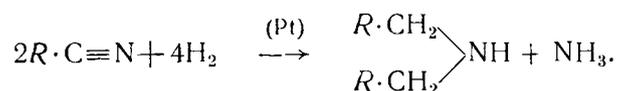
Под действием гидролизующих агентов (кислот или щелочей) на нитрилы протекают реакции, обратные тем, при которых нитрилы образуются отнятием воды, причем в зависимости от условий проведения процесса получаются либо амиды кислот, либо аммонийные соли карбоновых кислот —



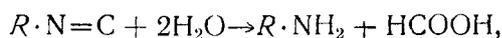
При восстановлении нитрилов водородом *in statu nascenti* образуются первичные амины



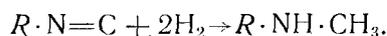
а при каталитической их гидрогенизации наряду с первичными аминами также и вторичные



В результате гидролиза *изо*-нитрилы дают первичные амины и муравьиную кислоту



а при гидрогенизации — вторичные амины

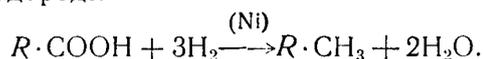


Температуры плавления и кипения нитрилов жирных кислот следующие (°C):

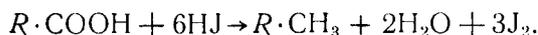
| Нитрилы кислот | Т. пл. | Т. кип. |
|----------------|--------|------------|
| Масляной | -112,6 | 117 |
| Капроновой | -79,4 | 160 |
| Каприловой | -45,6 | 199 |
| Каприновой | -17,9 | 243,7 |
| Лауриновой | 4,0 | 198(100) |
| Миристиновой | 19,0 | 226,5(100) |
| Пальмитиновой | 31,0 | 251,0(100) |
| Стеариновой | 43,5 | 214,0(13) |
| Арахидиновой | 49,5 | — |

Низшие нитрилы до нитрила лауриновой кислоты представляют собою жидкости, нитрилы высших жирных кислот — твердые вещества.

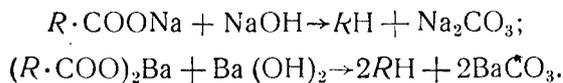
Восстановление до углеводородов. При гидрогенизации карбоновых кислот с применением никелевого катализатора при давлении 200 атм и температуре свыше 350° получаются углеводороды



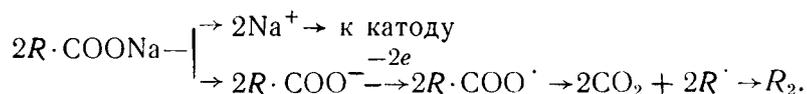
К тому же результату ведет восстановление карбоновых кислот водородом *in statu nascendi*, получаемым из йодистоводородной кислоты в присутствии фосфора



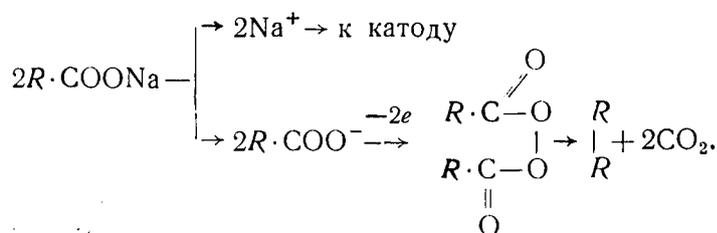
Из карбоновых кислот методом декарбоксилирования по Дюма получают углеводороды, содержащие на один атом углерода меньше, чем в исходной кислоте. Метод заключается в перегонке щелочных или щелочноземельных солей карбоновых кислот с едким натром или гидроокисью бария:



Наконец, оказывается возможным еще и превращение карбоновых кислот в углеводороды с более длинной углеродной цепью. Это явление наблюдается при электролизе растворов жирных кислот или их солей. Реакция идет с промежуточным образованием свободных радикалов по схеме



По другим предположениям реакция протекает с промежуточным образованием перекисей

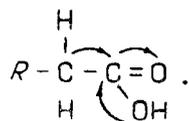


Реакции жирных кислот за счет углеводородных радикалов

Углеводородные радикалы высокомолекулярных насыщенных жирных кислот по своей реакционной способности сходны с предельными углеводородами, хотя известное влияние на их поведение оказывает наличие карбоксильной группы; это влияние проявляется тем слабее, чем дальше от карбоксила расположен углеродный атом.

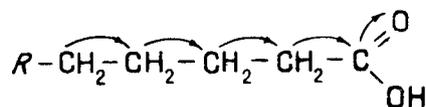
Углеводородные радикалы насыщенных жирных кислот, подобно парафиновым углеводородам, малореакционноспособны. Реакции по углеводородному радикалу сводятся главным образом к металепсии, т. е. замещению атомов водорода атомами других элементов или теми или иными активными радикалами.

Самой характерной представляется реакция замещения водорода галоидами, причем наиболее энергично она протекает с хлором и слабее всего — с йодом. Легче происходит замещение водорода, стоящего у α -углеродного атома; это явление обуславливается электроноакцепторным действием карбоксила, чем ослабляется связь водородных атомов с α -углеродным —



В результате в первую очередь замещение происходит у α -углеродного атома.

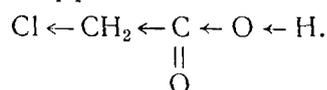
Однако этим не исключается возможность замещения водорода, стоящего и у других углеродных атомов, что объясняется индукционным влиянием, распространяющимся от одного углеродного атома к другому [8, стр. 52] —



Это влияние (индукционный эффект) быстро ослабевает вдоль цепи; поэтому, чем дальше метиленовая группа расположена от карбоксила, тем труднее протекает реакция замещения входящего в ее состав водорода. Обычно за пре-

делами четвертого звена углеродной цепи (дальше 6°A) индукционный эффект уже почти не проявляется.

Введение галоида в углеводородный радикал кислоты оказывает влияние на ее свойства. Прежде всего это обстоятельство вызывает ослабление связи протона с кислотным остатком, что опять-таки обусловливается отрицательным индукционным эффектом



Следствием этого является увеличение силы галоидозамещенных кислот тем большее, чем больше галоидных атомов вступило в состав радикала кислоты. Это видно из сопоставления констант диссоциации моно-, ди- и трихлоруксусных кислот с самой уксусной кислотой [29, стр. 130]:

| Кислота | $K \cdot 10^5$ |
|--------------------------------------|----------------|
| $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ | 1,76 |
| $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{COOH}$ | 155 |
| $\text{CHCl}_2 - \text{COOH}$ | 5100 |
| $\text{CCl}_3 - \text{COOH}$ | 121000. |

Влияние природы галоида как заместителя на константы диссоциации кислот видно из сравнения уксусной кислоты с ее монозамещенными галоидопроизводными:

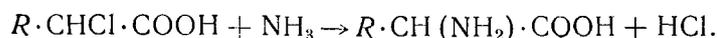
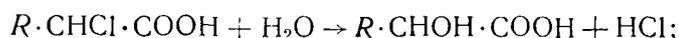
| Кислота | $K \cdot 10^5$ |
|--------------------------------------|----------------|
| $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ | 1,76 |
| $\text{CH}_2\text{J} - \text{COOH}$ | 75 |
| $\text{CH}_2\text{Br} - \text{COOH}$ | 138 |
| $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{COOH}$ | 155 |
| $\text{CH}_2\text{F} - \text{COOH}$ | 217. |

Об ослаблении индукционного эффекта с увеличением расстояния галоидного заместителя от карбоксильной группы можно судить по следующим показателям:

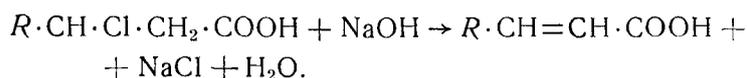
| Кислота | $K \cdot 10^5$ |
|--|----------------|
| $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | 1,55 |
| $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOH}$ | 140 |
| $\text{CH}_3\text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | 8,9 |
| $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | 2,6. |

С другой стороны, определенным образом сказывается и влияние карбоксильной группы на галоид в тем большей мере, чем ближе он расположен к карбоксилу.

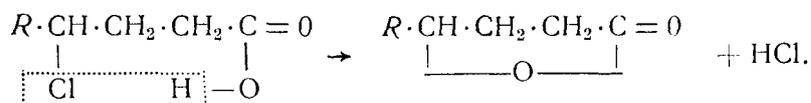
В α -галоидокислотах атом галоида весьма реакционноспособен; по этому месту молекулы может протекать гидролиз, реакция аминирования и другие:



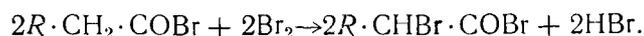
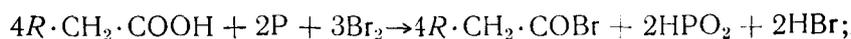
В β -галоидокислотах атом галоида гораздо труднее вступает в реакции. При кипячении со щелочами происходит отщепление галоидоводорода с образованием α , β -ненасыщенной кислоты



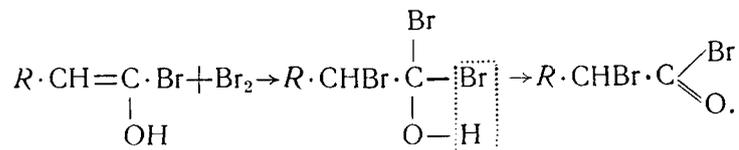
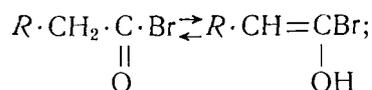
γ -Галоидокислоты тоже отщепляют галоидоводороды при кипячении с водой или щелочами, однако по-иному, чем это происходит у β -галоидокислот: вместо непредельных кислот при этом образуются внутренние сложные эфиры (лактоны) —



Для введения галоидов в углеводородные радикалы жирных кислот целесообразно реакцию галоидирования вести при нагревании в присутствии фосфора, серы или других переносчиков галоида. Значительно быстрее реагируют с галоидами ангидриды и галоидангидриды кислот —



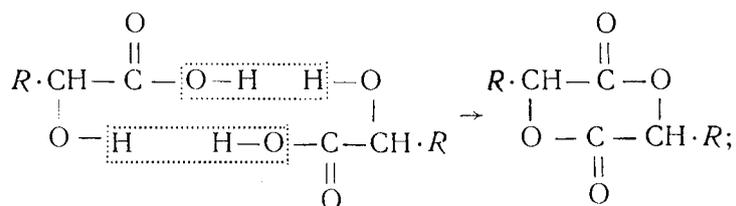
Эта последняя реакция, по некоторым данным, протекает через стадию образования энольной формы:



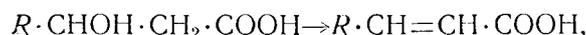
При кипячении с водой галоидангидрид кислоты, а также галоидангидрид галоидированной кислоты превращаются в кислоту

Как и для случая галоидокислот, поведение оксикислот в значительной мере зависит от положения оксигруппы по отношению к карбоксилу.

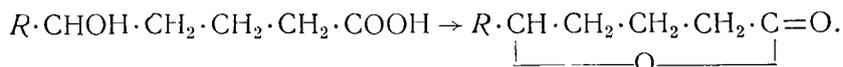
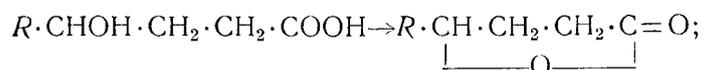
α -Оксикислоты при нагревании теряют воду, причем две молекулы их соединяются с образованием циклических сложных эфиров, так называемых лактидов —



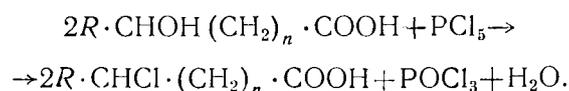
β -оксикислоты, теряя воду, образуют подобно β -галоидокислотам α , β -ненасыщенные кислоты



а γ - и δ -оксикислоты превращаются, как и γ -галоидокислоты, в лактоны:



Оксикислоты под действием галоидных соединений фосфора могут быть превращены в галоидокислоты



Для ненасыщенных жирных кислот весьма характерными являются реакции присоединения по местам двойных связей. Из числа таких реакций в первую очередь нужно назвать реакцию присоединения водорода. Эта реакция может протекать под действием водорода *in statu nascendi*, например под действием амальгамы натрия в воде —



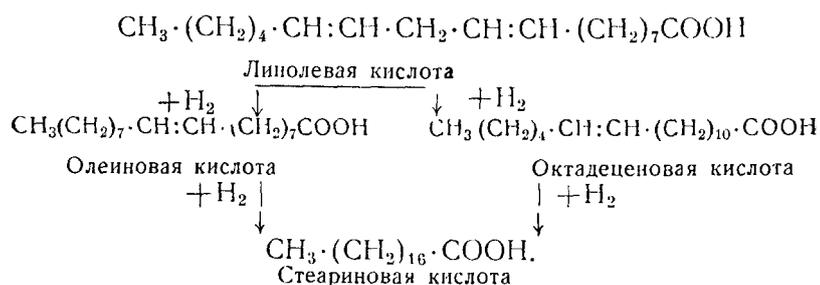
Чаще, однако, она осуществляется под влиянием молекулярного водорода в присутствии катализаторов и в такой форме именуется реакцией гетерогенно-каталитической гид-

рогенизации. В качестве катализаторов применяются тонко распыленные металлы или металлические черни, т. е. металлы, поверхность которых имеет тонкогубчатую структуру. Из числа такого рода катализаторов наиболее активными в процессе гидрогенизации являются никель, платина и палладий. Подробнее о механизме процесса гидрогенизации будет сообщено ниже, здесь же отметим только следующее.

Для мононенасыщенных кислот реакция идет с присоединением двух атомов водорода и образованием соответствующих предельных кислот —



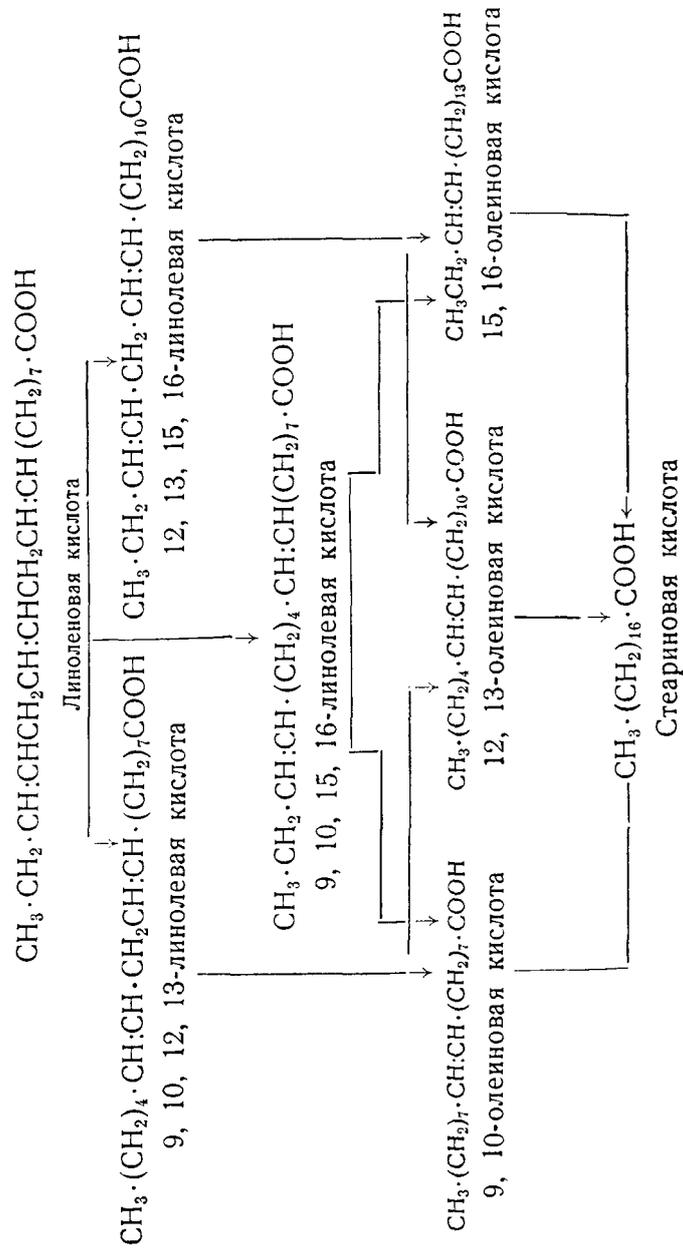
Для полиненасыщенных кислот реакция обычно протекает в несколько последовательных стадий, каждый раз с присоединением двух водородных атомов. В результате, пока реакция не дошла до конца, в реакционной смеси, кроме исходной полиненасыщенной кислоты и конечного продукта — предельной кислоты, присутствуют промежуточные продукты частичного насыщения. В случае линолевой кислоты оказывается возможным образование двух таких продуктов: обычной 9, 10-олеиновой кислоты и изомерной с нею 12, 13-октадеценовой кислоты —



В случае линоленовой кислоты оказывается возможным образование шести промежуточных продуктов — трех изомерных октадекадиеновых (линолевых) и трех изомерных октадеценовых (олеиновых) кислот, как указано в последующей схеме.

Реакция гидрирования жирных кислот с сопряженными двойными связями, как это наблюдается в элеостеариновой кислоте $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$, может протекать по-иному.

Схема гидрогенизации линоленовой кислоты

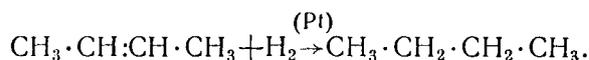


Давно установлено на примере углеводородов с сопряженными двойными связями, например таких, как бутадиен $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}\text{:CH}_2$, изопрен $\text{CH}_2\text{:C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\text{:CH}_2$ и другие, что

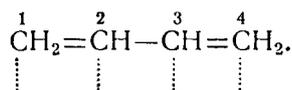
здесь присоединение первой молекулы водорода идет очень легко, в частности, при действии водорода *in statu nascendi* по местам 1—4, со смещением оставшейся двойной связи в положение 2—3



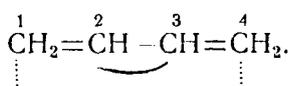
Образовавшийся таким образом бутулен гидрируется труднее и только под воздействием катализатора



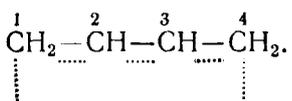
Для объяснения повышенной активности 1—4-углеродных атомов сопряженной системы Тиле создал теорию парциальных валентностей. Он высказал предположение, что углеродные атомы, связанные двойной связью, неполностью израсходовали свою химическую энергию на образование этой связи и потому сохраняют некоторый запас химического средства, который находит себе выражение в форме парциальной валентности. Эту парциальную валентность он изображает пунктирной чертой



Углеродные атомы 2—3, связанные одинарной связью, могут донасытиться за счет парциальных валентностей с образованием двойной связи



Так как при этом исчезает принципиальная разница между связями 1—2, 2—3 и 3—4, то было предложено еще по-иному изображать строение молекулы соединения с сопряженными двойными связями, а именно:

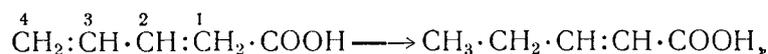


Каждая из связей между углеродными атомами носит в этом случае характер „полуторной“. При таком строении молекулы становится понятной активность 1—4-углеродных атомов в реакциях присоединения.

Однако эта гипотеза носит чисто формалистический характер, затрудняющий понимание ее физического смысла. Кроме того, ею нельзя объяснить того факта, что во многих случаях присоединение водорода происходит по местам 1—4 и 1—2, а иногда только по местам 1—2. Галлоиды же присоединяются чаще всего именно по местам 1—2.

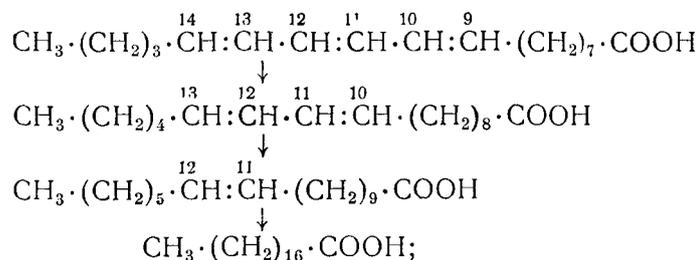
Позже теоретики электронного резонанса пытались объяснить такого рода явления сосуществованием нескольких структур молекулы или, точнее, пребыванием молекулы одновременно в нескольких состояниях, взаимодействующих между собою. Под этим углом зрения выравнивается поведение всех трех связей конъюгированной системы бутадиена, но становится возможным присоединение по углеродам как 1—4, так и 1—2 и 3—4 [32—34]. Однако физический смысл резонанса остается также неясным [35].

На ряде соединений с сопряженными системами двойных связей было показано, что гидрогенизация идет по всем возможным направлениям, т. е. по местам 1—2, 3—4 и 1—4. Однако в некоторых случаях наблюдаются характерные отступления от этого правила. Так, винилакриловая кислота гидрируется только в 3,4-положении, образуя α , β -пентеновую кислоту

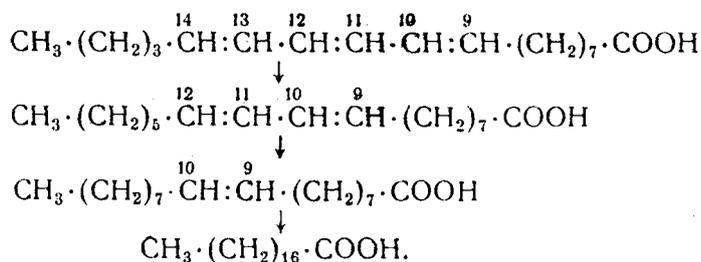


как если бы электроноакцепторное влияние карбонила отбрасывало водород к наиболее отдаленной двойной связи.

Таким образом, для элеостеариновой кислоты можно было бы, с одной стороны, по теории Тиле, ожидать такой последовательности присоединения водорода:



: другой стороны, по соображениям о воздействии карбоксилла на двойные связи, — иначе:



Как в действительности протекает гидрогенизация элестеариновой кислоты, сказать трудно. Этот вопрос требует экспериментальной проработки.

Чрезвычайно важной является реакция галоидирования по местам двойных связей. Для мононенасыщенных кислот в этом случае оказывается возможным присоединение только одной, для полиненасыщенных — соответственно большего числа молекул галоида с образованием промежуточных, частично галоидированных кислот. Однако эта аналогия с явлениями, происходящими при гидрогенизации, должна быть принята с рядом ограничений.

В первую очередь необходимо указать, что не все галоиды одинаково активно участвуют в реакции галоидирования. Не говоря о фторе, из числа остальных трех галоидов наиболее активным оказывается хлор, который не только присоединяется по местам двойных связей, но и частично вытесняет водород из углеводородных радикалов. Таким образом, в ходе галоидирования с помощью хлора получается довольно сложная смесь продуктов, что нежелательно в препаративном отношении и вредно в тех случаях, когда реакцией галоидирования пользуются в аналитических целях.

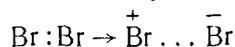
Бром в этом отношении менее активен, и еще менее активен йод. Присоединение йода идет очень медленно и не до конца, т. е. не до полного насыщения двойных связей в непредельных соединениях. Поэтому, поскольку в аналитических целях необходимо количественное насыщение кратных связей галоидом без замещения водородных атомов, чаще всего прибегают к реакции бромирования (по Кауфману) [12, стр. 571; 36] или же галоидирования с помощью растворов хлористого (по Гюблю, по Вийсу) [12, стр. 574] и бромистого (по Ганусу или по Розенмунду и Кунену) [12, стр. 571, 577] йода. В определенных условиях

проведения реакции насыщение двойных связей происходит количественно, хотя нельзя сказать, что оно идет строго по одному направлению с образованием индивидуальных соединений. Во всяком случае наблюдается пропорциональность между содержанием непредельных кислот в жирнокислотной смеси и количеством вступившего в реакцию галоида; на этом факте и строится количественный аналитический метод определения „степени непредельности“ смеси жирных кислот или жиров.

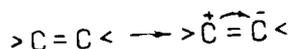
Второе обстоятельство, которое нужно отметить в отношении реакции галоидирования, заключается в том, что скорость присоединения галоида и предел галоидирования в высокой мере зависят от положения двойной связи в молекуле жирной кислоты.

Двойная связь в α , β -положении по отношению к карбоксилу галоидируется с большим трудом; чем дальше от карбоксила она находится, тем легче проходит этот процесс. Если между карбоксилем и двойной связью лежат 6—7 углеродных атомов, реакция галоидирования протекает легко и доходит до конца. Так, например, установлено, что за то же время, в течение которого обычная 9,10-олеиновая кислота насыщается галоидом на 100%, ее 4,5-изомер насыщается только на 28—30%, 3,4-изомер — на 17—18% и 2,3-изомер — на 9—10%. Это различие в поведении двойных связей в зависимости от их положения по отношению к карбоксилу объясняется механизмом реакции галоидирования [8, стр. 139, 163, 174].

Исследование явлений, наблюдающихся при галоидировании двойных связей, приводит к выводу о том, что первой стадией процесса является поляризация галоида —

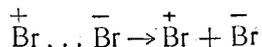


и активация двойной связи за счет ее поляризации, т. е. смещения π -электронной пары к одному из углеродных атомов —

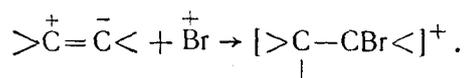


Это явление возникает за счет поляризующего действия положительно заряженного атома галоида.

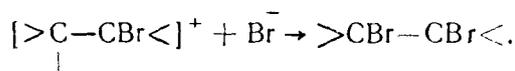
При столкновении поляризованной молекулы галоида с молекулой, содержащей активированную двойную связь, происходит диссоциация галоида



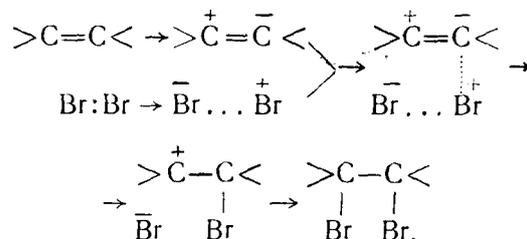
и ступенчатое присоединение его по двойной связи. Имеются серьезные основания считать, что менее устойчивый, а потому и более реакционноспособный катион Br^+ реагирует с большей скоростью и в первую очередь, причем присоединяется к тому углероду, в сторону которого сдвинута π -электронная пара —



Вторая стадия реакции носит ионный характер и приводит к образованию дигалоидпроизводного

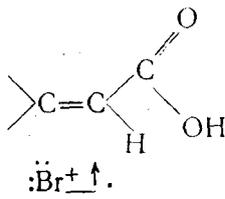


Возможно, что процесс идет и без диссоциации галоида на ионы, но по несколько иной схеме —

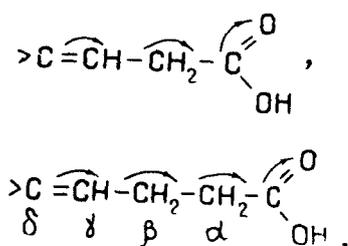


Поскольку первая стадия реакции заключается в присоединении электрофильного галоидного катиона Br^+ , то очевидно, что всякий фактор, увеличивающий электронную плотность двойной связи, благоприятствует галоидированию, и всякое снижение электронной плотности двойной связи тормозит его.

К числу факторов, снижающих электронную плотность двойной связи, принадлежит близость электроноакцепторных групп, в частности карбоксильной группы



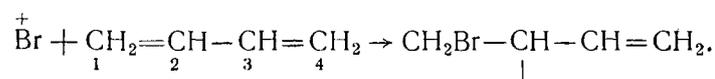
Подход электрофильного бром-катиона в данном случае затруднен, и галоидирование заторможено. За счет индукционного эффекта это торможение проявляется в отношении не только α , β -двойной связи, но и β, γ -, γ, δ - двойных связей и т. д. —



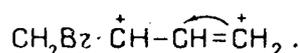
чем дальше от карбоксила, тем во все меньшей степени, и, наконец, на известном расстоянии этот индукционный эффект совершенно затухает.

Галоидирование полиненасыщенных кислот идет по-разному в зависимости от взаимного расположения двойных связей. Если эти связи разделены двумя или большим числом одинарных связей (раздельные двойные связи), то галоидирование каждой из них происходит вне зависимости от других двойных связей. Несомненно, как и в случае гидрирования полиеновых соединений, галоидирование их протекает во столько последовательных стадий, сколько в молекуле двойных связей, с присоединением каждый раз двух атомов галоида. Таким образом, в реакционной смеси всегда могут и должны присутствовать промежуточные продукты частичного галоидирования. Если в случае гидрирования отсутствует какой бы то ни было фактор, упорядочивающий последовательность процесса присоединения водорода по отдельным двойным связям, то при галоидировании таким фактором является степень близости двойной связи к карбоксилу. По соображениям, высказанным выше, с наибольшей скоростью должны галоидироваться двойные связи, дальше всего лежащие от карбоксила, и с наименьшей — ближе всего находящиеся к нему. Поэтому существует мнение, что из линоленовой кислоты в первую очередь должна получаться 15,16-дибромлинолевая, потом 12,13,15,16-тетрабромолеиновая и, наконец, 9,10,12,13,15,16-гексабромстеариновая кислота;

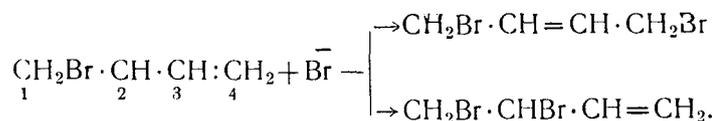
связей, т. е. и здесь допускается, что в первую очередь происходит присоединение галоидного катиона к концевому углеродному атому сопряженной системы



Однако в этом случае положительный заряд не локализован только на втором углеродном атоме сопряженной системы, но за счет смещения π -электронной пары соседней двойной связи распределяется между вторым и четвертым углеродными атомами —

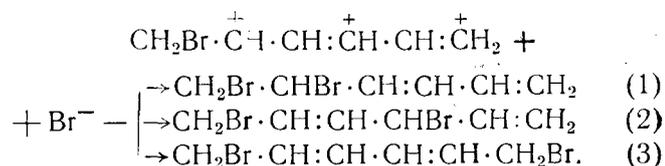
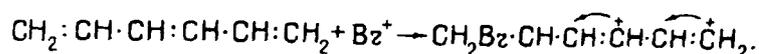


Поэтому присоединение второго атома брома (бром-аниона) может происходить как ко второму, так и к четвертому углеродному атому



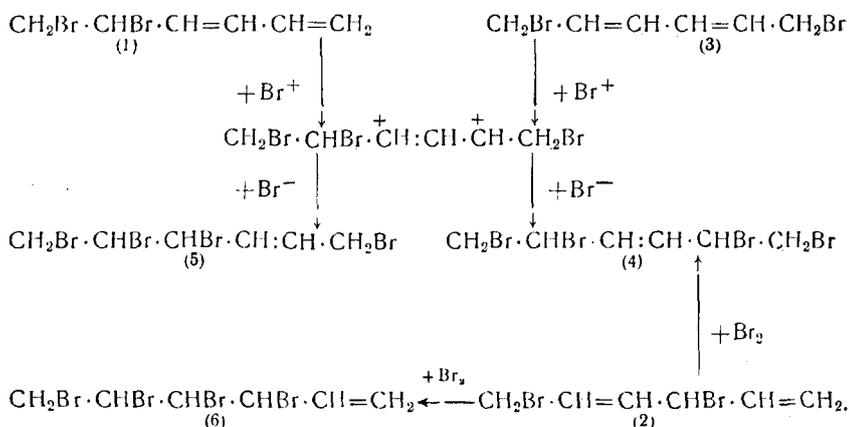
Опыт показывает, что основным продуктом полубромирования является 1,4-дибромбутилен, в меньшем количестве образуется 1,2-дибромбутилен; конечный продукт бромирования — 1,2,3,4-тетрабромбутан $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

В случае сопряженной системы трех двойных связей оказываются возможными следующие отношения:



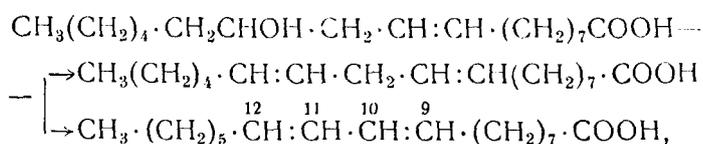
Присоединение второй молекулы брома к 1,2-дибромгексадиену-3,5 (1) и к 1,6-дибромгексадиену-2,4 (3) происходит так, как описано выше для бутадиена, а присоединение брома

к 1,4-дибромгексадиену-2,5 (2), в молекуле которого имеется две отдельные двойные связи, — по 2,3- или по 5,6-углеродным атомам:

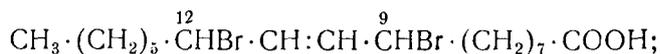


Получается три продукта — 1,2,5,6-тетрабромбутен-3 (4), 1,2,3,6-тетрабромбутен-4 (5) и 1,2,3,4-тетрабромбутен-5 (6); все они в результате присоединения третьей молекулы брома дают конечный продукт — 1,2,3,4,5,6-гексабромгексан.

По-видимому, в таком же порядке идет присоединение галоидов и к жирным кислотам с сопряженными двойными связями, однако с одним существенным отличием: в то время как бутадиев и гексадиен бромруются до полного насыщения всех двойных связей, жирные кислоты с сопряженными системами двойных связей не насыщаются сполна галоидами. Так, 9,11-октадекадиеновая кислота, получающаяся наряду с линолевой при дегидратации рицинолевой кислоты



присоединяет лишь одну молекулу галоида с образованием 9,12-дибром-10-октадеценовой кислоты

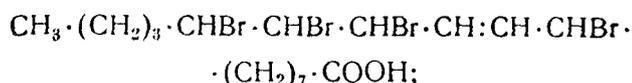


элеостеариновая кислота



присоединяет только два атома галоида, образуя три изомерных производных:

1) 9,12,13,14-тетрабром-10-октадеценую кислоту



2) 9,10,13,14-тетрабром-11-октадеценую кислоту

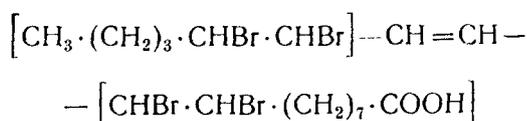


3) 9,10,11,14-тетрабром-12-октадеценую кислоту



Создается впечатление, что группа $-\text{CH}=\text{CH}-$, пассивированная окружающими бромированными углеродными атомами, оказывается неспособной вступать в реакцию соединения с галоидом. Однако, как мы отмечали выше, этого явления не наблюдается в процессах галогенирования бутадиена и гексатриена.

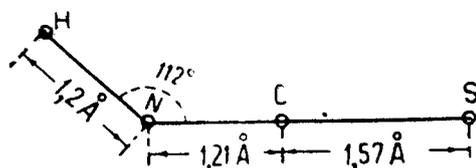
Трудно предполагать, что в этом своеобразном поведении полиеновых жирных кислот с сопряженными двойными связями какую-либо особую роль играет карбоксил, электроноакцепторные свойства которого при большом расстоянии его от двойной связи должны оказывать очень незначительное влияние на реакционную способность связи. По-видимому, в данном случае большое значение имеют пространственные препятствия, обусловленные, с одной стороны, тем, что к группе $-\text{CH}=\text{CH}-$ примыкают две длинноцепочечные группировки, отягченные атомами брома



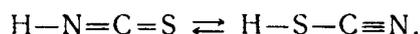
и экранирующие двойную связь, а с другой стороны, — большими размерами атомов брома, атакующих двойную связь; для сравнения укажем, что атомный радиус брома равен $1,14 \text{ \AA}$, а водорода — только $0,28 \text{ \AA}$.

В некоторых отношениях сходно с галоидами в реакциях присоединения по двойным связям ведет себя родан $(\text{SCN})_2$

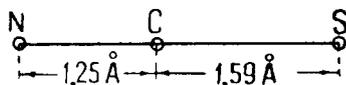
[37], получающийся из солей роданистоводородной кислоты HNCS, обладающей строением



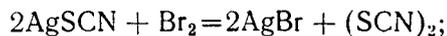
и существующей в двух таутомерных формах —



Родан-ион NCS имеет линейную структуру



Удобнее всего получать свободный родан действием брома на роданистое серебро или роданистый свинец:

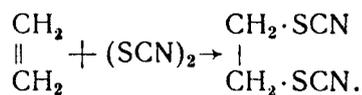


Родану приписывается строение NCS—SCN. Это вещество устойчиво только при низких температурах; т. пл. -3°C . Хорошо растворяется в воде, но быстро разлагается ею —



Родан по своему химическому поведению во многом сходен с галоидами, почему его иногда называют псевдогалогидом. По активности он занимает промежуточное положение между бромом и йодом.

Подобно галоидам родан присоединяется к непредельным соединениям по местам двойной углерод-углеродной связи. Так, с этиленом он реагирует по уравнению



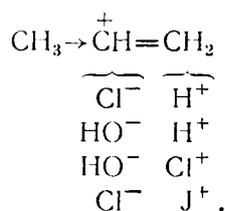
Естественно, что он вступает в реакцию соединения и с непредельными жирными кислотами, проявляя при этом резко выраженную селективность. Кислоты с одной двойной связью,



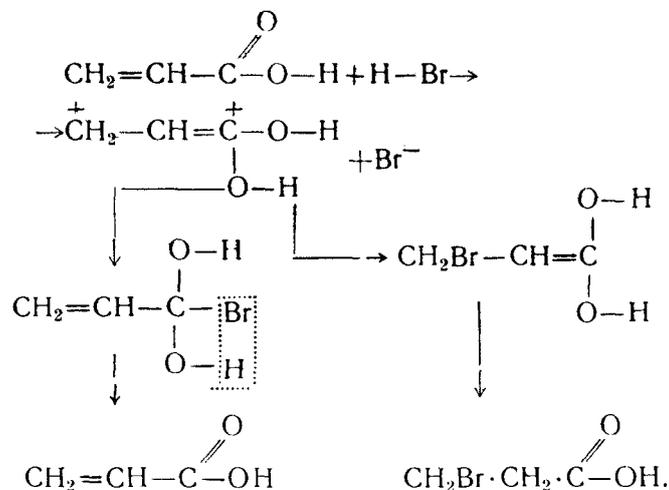
то тем легче должна протекать реакция присоединения галоидоводородов, поскольку их молекулы имеют значительный дипольный момент (для $\text{HJ}-0,38$, для $\text{HBr}-0,79$ и для $\text{HCl}-1,03 D$).

Как известно, присоединение галоидоводородов по местам кратных связей в общем случае подчиняется классическому правилу Марковникова, которое гласит: „При присоединении к несимметрично построенному непредельному углеводороду элементов галоидоводородной кислоты или воды галоид или гидроксил присоединяется к наименее гидрированному атому углерода, а водород — к наиболее гидрированному атому углерода; при присоединении же хлорноватистой кислоты хлор присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода“ [38, стр. 147].

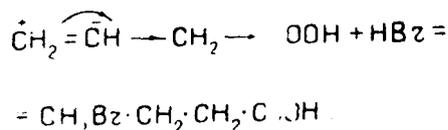
Такой порядок присоединения различных молекул и, в частности, галоидоводородов обуславливается распределением плотности электронного облака в молекуле непредельного соединения; это явление характеризуется приводимой ниже схемой на примере пропилена, для которого дипольный момент равен $0,35 D$:



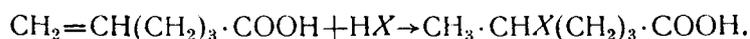
Однако при наличии возмущающих влияний наблюдаются отступления от правила Марковникова. Одним из таких влияний является соседство карбоксильной группы с двойной связью, как например в α, β -непредельных кислотах. Особенно ярко это видно на примере акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$. По правилу Марковникова, при действии бромистого водорода следовало бы ожидать образования α -бромпропионовой кислоты $\text{CH}_3\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$; вместо того получается β -бромпропионовая кислота $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Это объясняется тем, что при наличии здесь сопряженной системы двойных связей присоединение протекает в 1,4-положении [8, стр. 158] —



Но даже и в том случае, когда карбоксильная группа не находится в сопряжении с двойной связью, все же происходит присоединение галогидоводородов с нарушением правила Марковникова, по-видимому, в силу индукционного эффекта электрооттягивающего влияния карбоксильной группы. Это видно на примере винилуксусной кислоты —

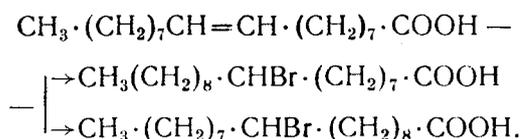


При достаточно значительном удалении двойной связи от карбоксила влияние последнего ослабевает, и присоединение галогидоводорода протекает в соответствии с правилом Марковникова

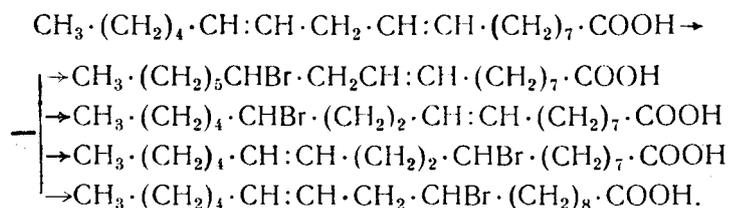


На основе этих наблюдений О. А. Реутов дает обобщенную формулировку правила Марковникова: „При гетероли- тических реакциях присоединения к этиленовым и ацетиленовым соединениям положительно заряженная часть присоеди- няющейся молекулы связывается с тем углеродным атомом, электронная плотность у которого больше; наоборот, отри- цательная часть присоединяющейся молекулы связывается с углеродом, электронная плотность у которого меньше“ [8, стр. 159].

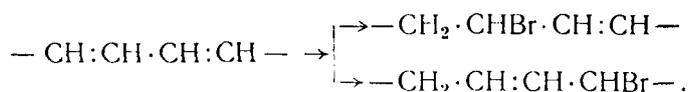
В обычных жирных кислотах двойные связи достаточно удалены от карбоксила; с другой стороны, оба углерода, связанных двойной связью, гидрогенизированы в одинаковой мере; поэтому присоединение галоидоводородов к двойной связи может протекать по любому из двух мыслимых направлений



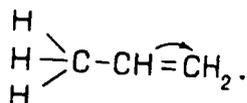
Иное дело — при наличии нескольких двойных связей. Присоединение первой молекулы галоидоводорода, по всей вероятности, идет по любому из возможных направлений:



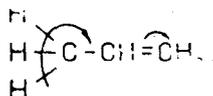
Присоединение же второй молекулы галоидоводорода в какой-то мере регулируется влиянием ранее вступившего в молекулу атома галоида. Особенно сильно это влияние должно сказываться, по-видимому, при сопряженном положении двойных связей



Нельзя не упомянуть о влиянии метильной группы на соседнюю с нею двойную связь. Выше мы указывали, что пропилен имеет дипольный момент, равный 0,35 D. Это означает, что в молекуле происходит смещение π -электронов в сторону метиленовой группы —

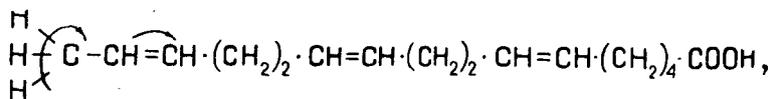


Такое смещение π -электронной пары связано со смещением σ -электронов С—Н-связей метильной группы

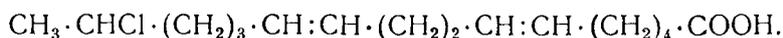


Поэтому в данном случае можно говорить о σ, π -сопряжении, т. е. о сопряжении простой и двойной связи (8, стр.60; 29, стр. 141].

Среди природных жирных кислот встречаются (правда, изредка) такие, как хирагоновая, или 6,10,14-гексатриеновая. Для нее по аналогии с тем, что отмечено выше для пропилена, следует ожидать смещения σ - и π -электронов



вследствие чего присоединение галоидоводорода по 14,15-углеродным атомам становится возможным только по одному направлению

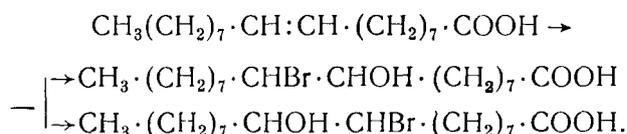


Достаточно обстоятельных экспериментальных данных о порядке присоединения галоидоводородов к полиеновым жирным кислотам все же не имеется. Можно с уверенностью лишь сказать, что в результате взаимодействия полиеновых кислот с галоидоводородами образуются более или менее сложные смеси различных изомерных галоидокислот.

Хлорноватистая, бромноватистая и йодноватистая кислоты являются очень слабыми кислотами, что говорит о значительной прочности связи водорода с кислородом. Это находит себе выражение в том факте, что, например, йодноватистая кислота, будучи амфотерным соединением, в большей мере диссоциирует по схеме $\text{JOH} \rightleftharpoons \text{J}^+ + \text{OH}^-$, чем по схеме $\text{JOH} \rightleftharpoons \text{JO}^- + \text{H}^+$.

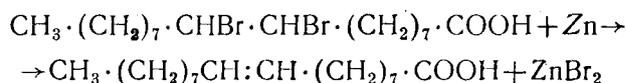
Как явствует из схемы, приведенной на стр.75, гидроксилы хлорноватистой и ей подобных кислот должны присоединяться к углероду с меньшей, а галоиды — к углероду с большей электронной плотностью.

Присоединение к двойной связи олеиновой кислоты может идти по двум направлениям с образованием двух изомерных галоидоксистеариновых кислот —

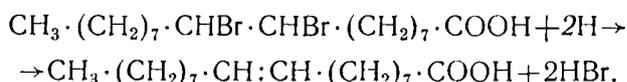


В случае полиеновых кислот оказывается возможным образование большого числа изомеров; соотношение количественных выходов этих изомеров в какой-то мере определяется регулирующим влиянием одних функциональных групп на другие.

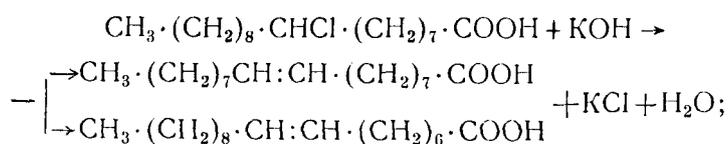
Отнятие галоидов от галоидокислот осуществляется действием цинковой пыли на их спиртовые растворы —



или действием водорода *in statu nascendi*, для чего применяют опять-таки цинк с минеральной кислотой, —

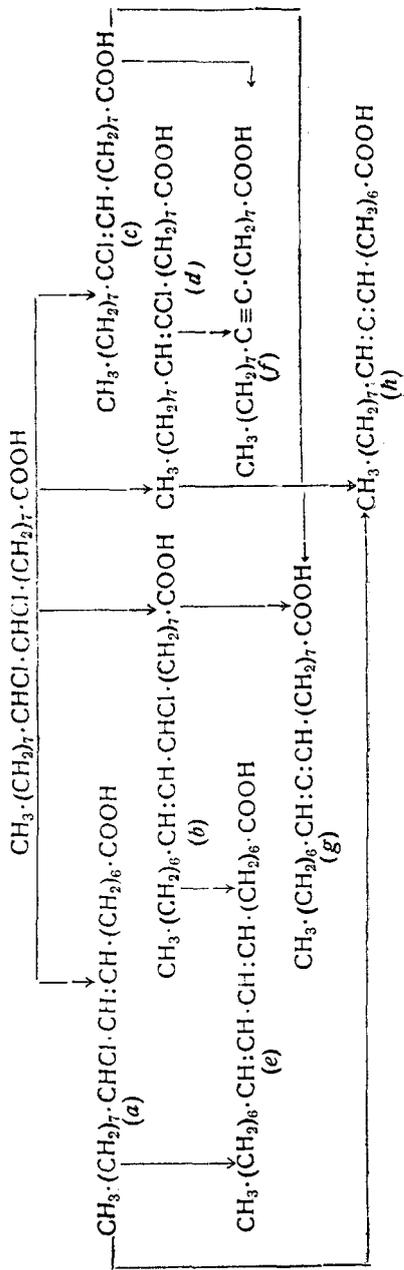


Галоид можно вывести из галоидокислот в форме галоидоводорода действием щелочи. При этом в зависимости от числа галоидных атомов в молекуле получается большее или меньшее число изомерных непредельных кислот с различным положением двойных связей. Так, из 9-хлорстеариновой кислоты образуются 8,9- и 9,10-олеиновые кислоты



из 9,10-дихлорстеариновой кислоты при отнятии первой молекулы галоидоводорода можно ожидать появления четырех изомерных хлоролеиновых кислот (*a — d*) и при отнятии второй молекулы — также четырех изомерных кислот (*e — h*); один из числа этих изомеров (*e*) содержит две двойные связи в конъюгированном положении (8,9,10,11-октадекадиеновая кислота), другой (*f*) имеет тройную связь (9,10-октадециновая или 9,10-стеароловая кислота) и два остальных (*g — h*) — алленовые группировки — $\text{CH} : \text{C} : \text{CH}$ — (8,9,10- и 9,10,11-октадекадиеновые кислоты) (см. схему стр. 80). Последние две кислоты должны иметь резко выраженную тенденцию к полимеризации или к изомеризации.

Схема дегалогирования 9,10-дихлорстеариновой кислоты



ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ПРЯМОЦЕПОЧЕЧНОГО СТРОЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

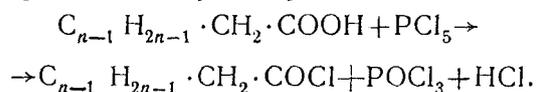
Выше мы отмечали, что кислоты, входящие в состав триглицеридов натуральных жиров, за редкими исключениями имеют строение прямых неразветвленных цепочек. Таким образом, насыщенные кислоты оказываются построенными по типу



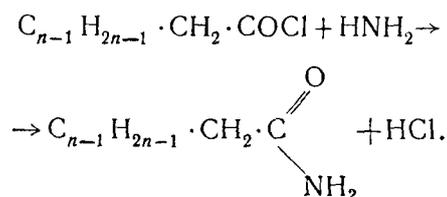
Доказательства такого строения кислот основываются на реакциях последовательной их деструкции с укорочением длины углеводородной цепочки и реакциях синтеза этих кислот как с сохранением длины цепочки, так и с возрастанием ее.

Изложение этих доказательств начнем с реакций, ведущих к укорочению цепи.

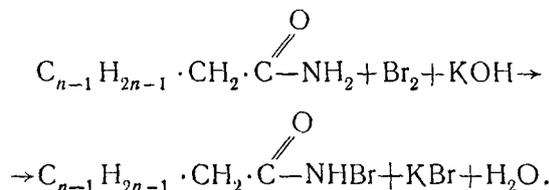
Реакция Гофмана [39]. Любую кислоту $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{COOH}$, которую в дальнейшем будем изображать как $\text{C}_{n-1} \text{H}_{2n-1} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, действием трех- или пятихлористого фосфора можно превратить в хлорангидрид



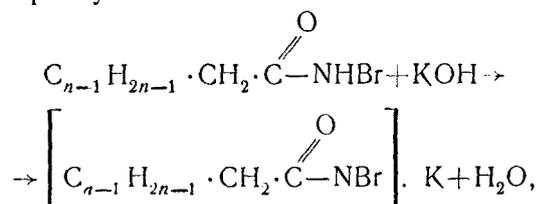
Хлорангидрид кислоты при взаимодействии с аммиаком преобразуется в амид кислоты —



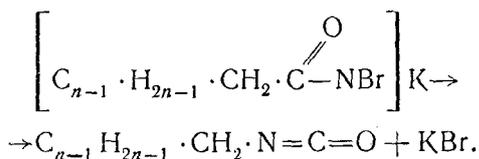
С помощью реакции Гофмана амид кислоты превращается в амин, где число углеродных атомов на один меньше, чем в исходной кислоте. Для этого амид кислоты обрабатывается бромом в присутствии щелочи (гипобромитом)



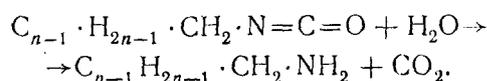
Получающийся N-бромид реагирует далее со щелочью, образуя непрочную соль



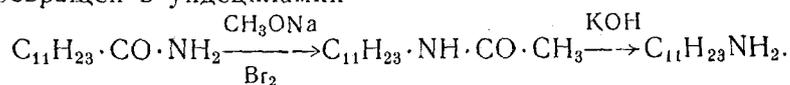
которая разлагается с перемещением углеводородного радикала от концевго углеродного атома к азотному —



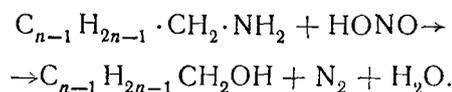
Образующийся при этом эфир *изо*-циановой кислоты, гидролизуясь под действием щелочи, дает амин —



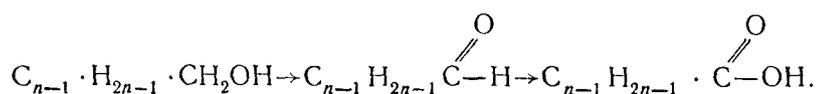
При обработке описанным способом амидов кислот с числом углеродных атомов до восьми получают хорошие выходы моноаминов. В случае амидов кислот с большим числом углеродных атомов предпочтительнее вести процесс в метаноловом растворе с метилатом натрия и бромом; амид лауриновой кислоты, например, может быть таким образом превращен в ундециламин



Получив амин с числом углеродных атомов на один меньше, чем в исходной кислоте, его подвергают обработке азотистой кислотой, в результате чего он превращается в первичный спирт



Под действием окисляющих агентов первичный спирт окисляется до карбоновой кислоты

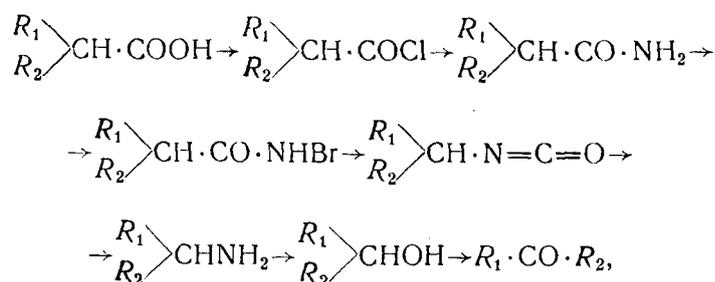


Полученная таким образом кислота может быть снова превращена в хлорангидрид, далее, в амид, в амин, в спирт и, наконец, опять в кислоту с еще более укороченной углеродной цепью. Постепенно укорачивая цепь, каждый раз на один углеродный атом, можно дойти до пропионовой кислоты $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, для которой возможна только прямоцепочечная структура, чем и доказывается прямоцепочечное строение исследуемой кислоты.

Если бы исследуемая кислота имела разветвленное строение, то, укорачивая ее молекулу по методу Гофмана, мы получили бы кислоту сраения



которая, пройдя в дальнейшем ряд превращений —

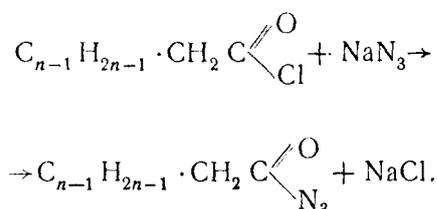


дала бы в качестве конечного продукта не новую кислоту, а кетон.

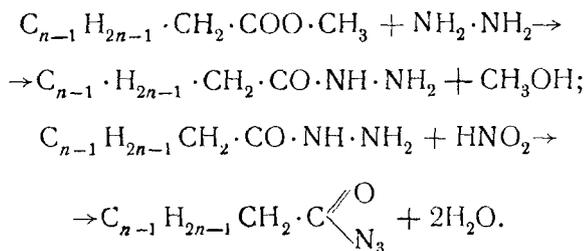
Само собою разумеется, что, изучая высокомолекулярную кислоту, строение которой нам не известно, необязательно вести весь процесс до пропионовой кислоты; в этой последовательно проводимой деструкции можно остановиться на стадии получения любой ранее изученной хотя бы и высокомолекулярной кислоты: если она имеет строение неразветвленной цепочки, то, стало быть, такое же строение имеет и исследуемая кислота.

Описанным выше методом доказано прямоцепочечное строение молекул подавляющего большинства насыщенных карбоновых кислот, найденных в животных и растительных жирах.

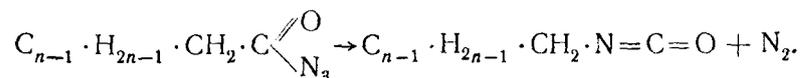
Реакция Курциуса [40]. При действии натрийазиды (натриевой соли азотистоводородной кислоты) на хлорангидриды карбоновых кислот образуются соответствующие азиды кислот —



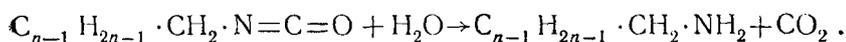
Такие же азиды могут быть получены и путем взаимодействия сложных эфиров кислот с гидразином с последующей обработкой гидразидов азотистой кислотой:



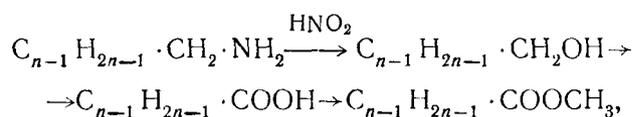
При кипячении растворов азидов в соответствующих растворителях происходит перегруппировка Курциуса, приводящая к образованию сложных эфиров *изо*-циановой кислоты —



В результате гидролиза этих эфиров получаем амины с углеродной цепью, укороченной на один атом, —

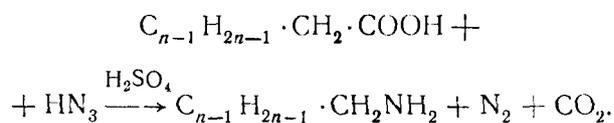


Дальнейшие превращения идут по схеме



после чего весь цикл реакций снова и снова повторяется.

Реакция Шмидта [41]. При взаимодействии эквимолекулярных количеств азотистоводородной и карбоновой кислот в присутствии крепкой минеральной кислоты сразу получается амин с укороченной углеводородной цепочкой



Чем длиннее углеводородная цепь неразветвленной алифатической карбоновой кислоты, тем выше выход амина; так, из *n*-капроновой кислоты образуется *n*-амиламин с выходом 70%, а из стеариновой кислоты — *n*-гептадециламин с выходом 96%.

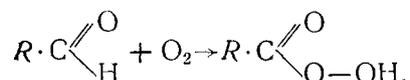
Преимущество метода Шмидта перед методами Гофмана и Курциуса заключается в том, что, во-первых, реакция протекает в одну стадию, а это исключает необходимость выделения промежуточных соединений; и, во-вторых, она обеспечивает получение более высоких выходов.

Переходим к реакциям синтеза с сохранением длины углеродной цепи.

Карбоновые кислоты могут быть получены окислением углеводов, первичных спиртов и альдегидов. Однако окисление даже индивидуальных углеводов ведет к образованию смеси различных продуктов — спиртов, альдегидов, кислот, оксикислот, кетокислот и др.; вместе с тем в результате глубокого окисления происходит деструкция молекулы исходного углеводорода с возникновением различных по функциональной природе низкомолекулярных соединений. Следовательно, окисление углеводов не может помочь познанию структуры жирных кислот.

Другое дело — окисление спиртов и альдегидов.

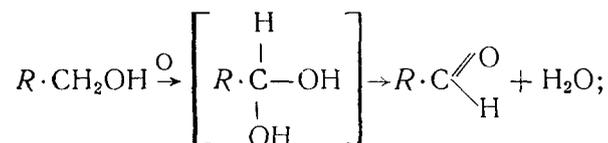
Альдегиды окисляются под действием кислорода воздуха сначала с образованием надкислот (гидроперекисей кислот) —



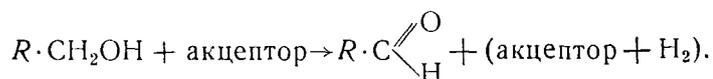
Эти гидроперекиси легко отдают один атом кислорода другим молекулам альдегида с образованием карбоновых кислот



Если исходным продуктом является первичный спирт, то при действии окисляющих агентов, в первую очередь направляющемся на углерод карбинольной группы, спирт превращается в альдегид. Механизм этой реакции в зависимости от условий опыта и природы окислителя может быть разным: в одних случаях водородный атом, стоящий у карбинольного углерода, под действием кислорода замещается гидроксилем, после чего отщепляется вода —



в других — при наличии акцептора водорода (например, палладия) происходит дегидрирование спирта

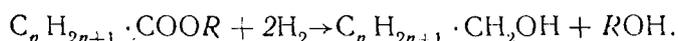


В частности, таким акцептором может быть кислород. Далее альдегид окисляется, превращаясь в кислоту с тем же числом углеродных атомов и с таким же строением углеродного скелета, как и у исходного спирта. Таким образом, если исходным продуктом реакции является спирт или альдегид прямоцепочечного строения, то такое же строение нужно приписать кислоте, образующейся в результате этого окисления.

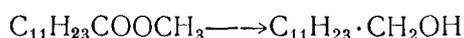
Основной метод определения строения карбоновых кислот — это синтез с удлинением цепи. Исходя из кислоты, для которой определено известно прямоцепочечное строе-

ие (например, пропионовой), присоединяя в конце цепи по одному или по два углеродных атома, мы переходим к кислотам все большего молекулярного веса, но опять-таки с прямой цепочечной структурой. Среди последовательно полученных таким образом кислот находим и такие, которые идентичны с кислотами натуральных жиров. Предложено несколько методов наращивания углеводородной цепи кислот.

Удлинение цепи путем цианэтилирования. Сложный эфир насыщенной алифатической карбоновой кислоты восстанавливается до первичного спирта по методу Буво и Блана действием натрия со спиртом



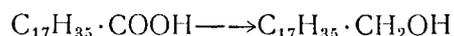
Еще лучше и с большими выходами идет восстановление ложных эфиров или даже самих карбоновых кислот при действии раствора литийалюминийгидрида $LiAlH_4$ в диэтиловом эфире [30]. Таким путем метиловый эфир лауриновой кислоты восстанавливается в додеканол-1



выходом 94%, этиловый эфир пальмитиновой кислоты — в ексадеканол-1

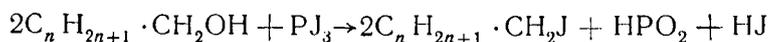
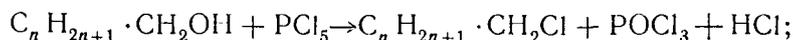


выходом 98% и стеариновая кислота — в октадеканол-1

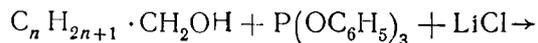


выходом 91%.

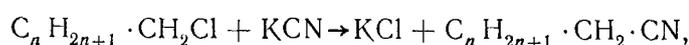
Полученный тем или иным способом первичный спирт превращается в соответствующий галоидалкил действием галоидных соединений фосфора:



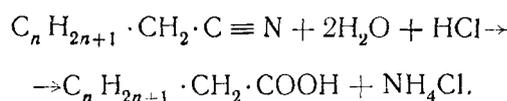
ли — по методу Ландауэра и Райдона — действием эфиров фосфористой кислоты в присутствии галоидов, галоидородов, галоидных солей или галоидалкилов —



Галоидалкилы в спиртовом растворе при нагревании с цианистым калием образуют нитрилы

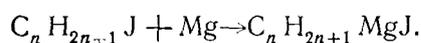


которые под влиянием кислот или щелочей омыляются до карбоновых кислот, имеющих на один углеродный атом больше, чем исходная кислота, —

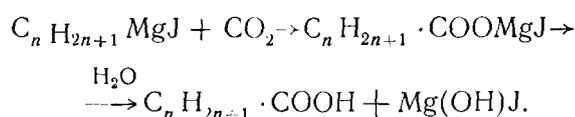


Новую кислоту можно провести снова через такой же цикл реакций и получить кислоту с цепью, имеющей на два углеродных атома больше, чем исходная, и т. д.

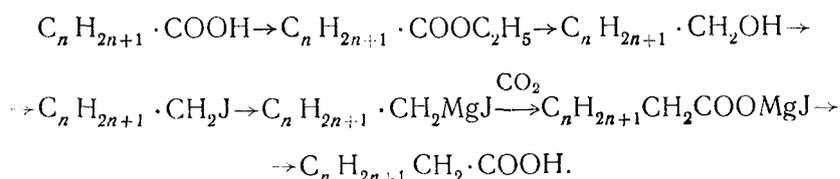
Удлинение цепи через магнийорганические соединения. При действии мелкоизмельченного магния на галоидалкилы в присутствии безводного диэтилового эфира образуются магнийорганические соединения



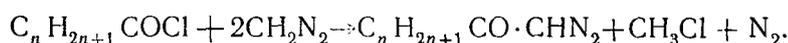
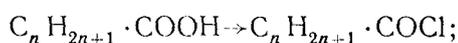
Эти алкилмагниевые соли (препараты Гриньяра) отличаются высокой активностью и участвуют в многочисленных реакциях. В частности, при пропускании через эфирный раствор алкилмагниевого препарата сухой углекислоты при температуре от 0 до -10° она присоединяется к этому препарату, и при разложении продуктов реакции водою образуются карбоновые кислоты с высокими выходами



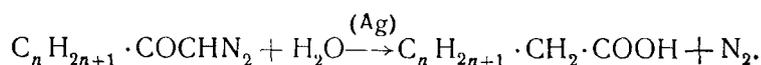
Полученная таким образом кислота может быть этерифицирована, восстановлена до спирта, превращена в галоидалкил, и весь цикл операций таким образом снова и снова повторен:



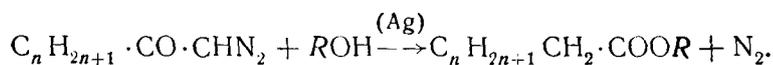
Удлинение цепи с помощью реакции Арндта — Айстерта [42]. При взаимодействии хлорангидрида кислоты с диазо-метаном получается diaзокетон



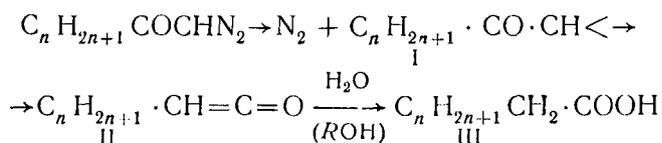
В присутствии воды и металлических катализаторов (коллоидного серебра, меди, платины) протекает перегруппировка Вольфа с образованием кислоты, содержащей на один углеродный атом больше в цепи, чем в исходной кислоте, —



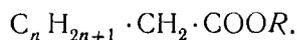
Если вместо воды в реакционную смесь ввести спирт, то перегруппировка ведет к образованию сложного эфира



Механизм этой перегруппировки, по-видимому, таков, что под действием катализатора отщепляется азот, образуется нестойкий радикал I, который перегруппировывается в кетен II, а этот последний под действием воды (или спирта) превращается в соответствующую кислоту III (или ее сложный эфир) —

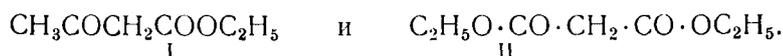


или

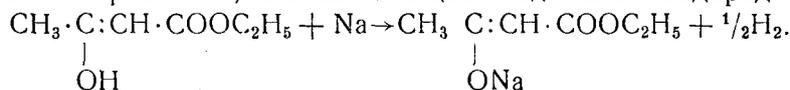


По сравнению с другими этот метод имеет преимущество относительно высоких выходов при небольшом числе стадий процесса.

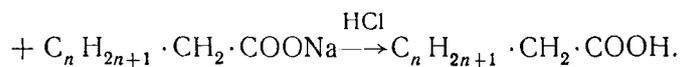
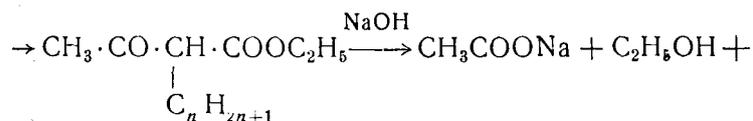
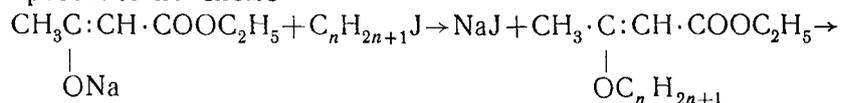
Удлинение цепи путем синтеза с соединениями, содержащими подвижный водородный атом. Всего чаще в качестве таких соединений применяются ацетоуксусный (I) и малоновый (II) эфиры:



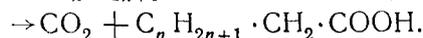
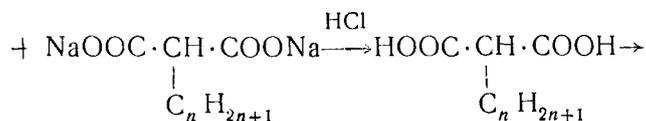
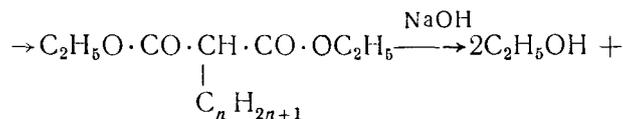
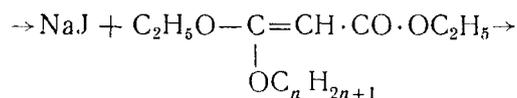
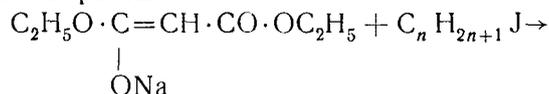
Эти соединения в энольной форме реагируют с металлическим натрием так, что он замещает подвижный водород



Реакция Na-ацетоуксусного эфира с галоидалкилами протекает по схеме



С Na-производным малонового эфира реакция проходит следующим образом:



В том и другом случае углеродная цепь кислоты увеличивается на два звена. При постепенном возрастании длины цепи приходим к кислотам нормального строения, входящим в состав природных жиров.

Бесспорное доказательство нормального строения жирных кислот натуральных жиров находим в данных рентгеноструктурного их анализа.

СТРОЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ

Рассматривая вопрос строения насыщенных алифатических кислот с прямой цепью, не содержащих в молекуле никаких функциональных групп, кроме одного концевого карбоксила, можно было не задумываться над вопросом изомерии. Иное дело, когда речь идет о ненасыщенных кислотах.

Если и на этот раз ограничиться кислотами нормального строения с концевой карбоксильной группой, не имеющими в своем составе, помимо карбоксила, иных функциональных групп, кроме одной или нескольких двойных связей, то в этом случае окажутся возможными следующие формы изомерии:

1) изомерия положения, обусловленная различием в размещении двойных связей вдоль углеродной цепочки молекулы кислоты;

2) геометрическая, или *цис-транс*-изомерия, обусловленная различиями в пространственном расположении групп или атомов, соседствующих с двойной связью.

Примером изомерии, обусловленной положением одной двойной связи в молекуле непредельной кислоты, может служить изомерия кислот $C_{18}H_{34}O_2$, т. е. моноеновых кислот с 18 углеродными атомами, иногда объединяемых общим названием олеиновых. Этому термину следует избегать, сохранив название „олеиновой“ только для $\Delta 9,10$ -*цис*-изомера, чаще всего встречающегося в натуральных животных и растительных жирах. Всю эту группу кислот лучше определить как *n*-октадеценовые.

Кроме обычной олеиновой кислоты $CH_3(CH_2)_7 \cdot CH=CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, в природе находятся еще петрозелиновая, или $\Delta 6,7$ -октадеценовая, $CH_3(CH_2)_{10} \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$, и вакценовая, или $\Delta 11,12$ -октадеценовая, $CH_3(CH_2)_5 \cdot CH:CH(CH_2)_9 \cdot COOH$, кислоты. В процессе переработки натураль-

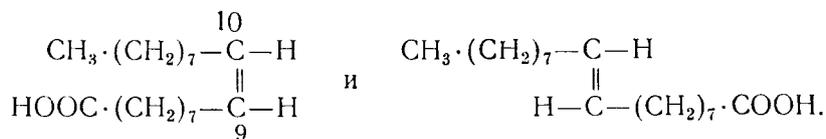
ных жиров, в частности при их гидрогенизации, в качестве побочной реакции протекает изомеризация непредельных кислот, так что из Δ 9,10-олеиновой кислоты образуются различные изомеры, т. е. различные *цис*- и *транс*-октадеценовые кислоты с положением двойных связей по местам Δ 8,9; Δ 10,11 и др.

Если в кислотах содержится две или больше двойных связи, то существенно влияет на свойства и, в частности, на химическое поведение кислот взаимное расположение связей; под этим углом зрения различаются сопряженные, или конъюгированные, двойные связи, между которыми лежит одна простая $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, и отдельные двойные, перемежающиеся двумя или более простыми $-\text{CH}=\text{CH}-$ $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-$. Можно, конечно, представить себе кислоту с рядом лежащими двойными связями по типу алленов $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$, но кислот такого строения в природных жирах не встречается.

Из диеновых кислот ряда C_{18} в натуральных жирах чаще всего находим линолевую, или Δ 9,10,12,13-октадекадиеновую.

Из октадекатриеновых с отдельными двойными связями во многих высыхающих маслах присутствует линоленовая (Δ 9,10,12,13,15,16). Из кислот C_{18} с тремя сопряженными двойными связями лучше всего изучена элеостеариновая (Δ 9,10,11,12,13,14-октадекатриеновая).

Всякое соединение этиленового типа, т. е. с двойной углерод-углеродной связью, если только оно не содержит двух одинаковых атомов или групп при одном из углеродов, связанных двойной связью, может существовать в двух изомерных формах (рис. 2). В соответствии с этим карбоновые кислоты типа олеиновой также могут иметь две изомерные формы:



цис-Форма, или
олеиновая кислота

транс-Форма, или
элаидиновая кислота

Вследствие того, что 9-й и 10-й углеродные атомы связаны двойной связью, исключается возможность вращения двух половин молекулы, расположенных по обе стороны от этой связи, и потому превращение одной формы в другую оказывается невозможным. Однако при воздействии некото-

рых факторов (облучение, высокая температура, катализаторы), способствующих хотя бы на мгновение разрыву двойной связи, становится осуществимым переход одной формы в другую: так, например, под воздействием облуче-

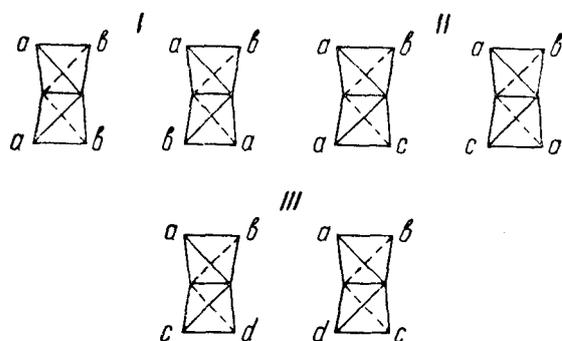
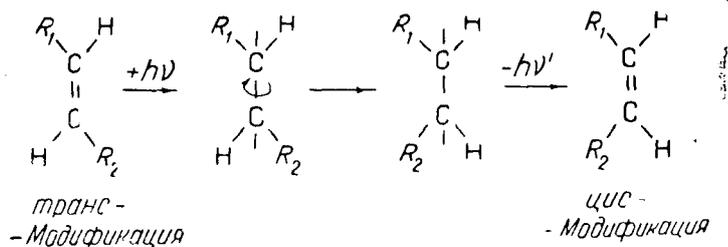


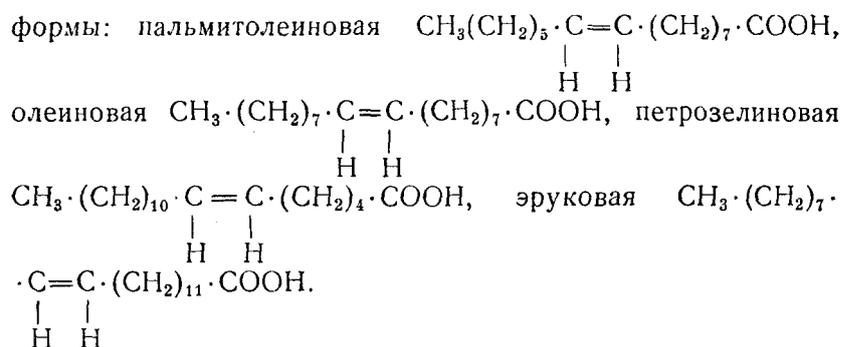
Рис. 2. Изомерные формы соединений этиленового типа

ния светом ртутно-кварцевой лампы происходит следующая изомеризация:

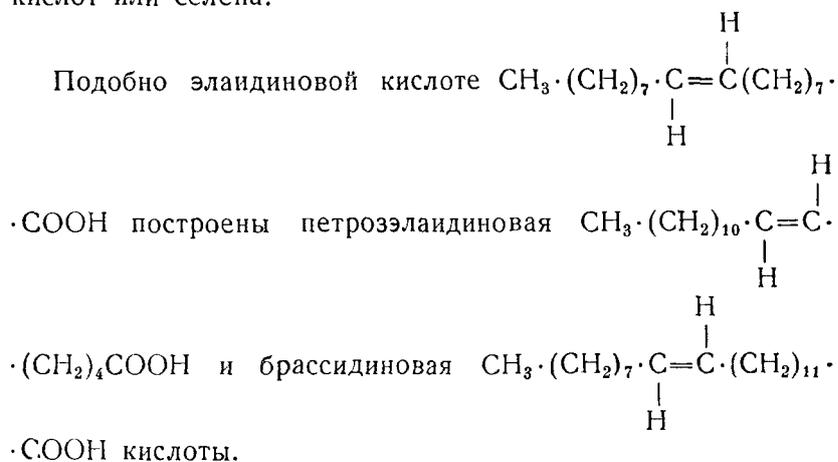


Из двух геометрически изомерных форм органических соединений *транс*-модификации обычно более устойчивы, имеют более высокую температуру плавления, при горении выделяют меньше тепла, чем лабильные *цис*-модификации. В соответствии с этим переход *цис*-формы в *транс*-форму осуществляется легче, чем обратный; однако под воздействием мощных агентов возможен также и переход *транс*- в *цис*-модификацию.

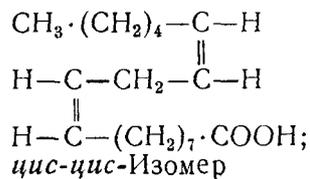
Любопытно, что из непредельных моноеновых кислот в натуральных жирах встречаются главным образом *цис*-

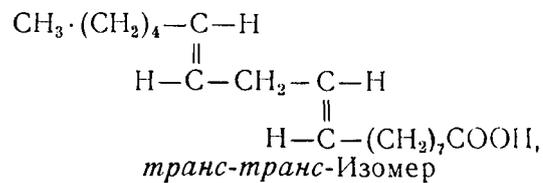
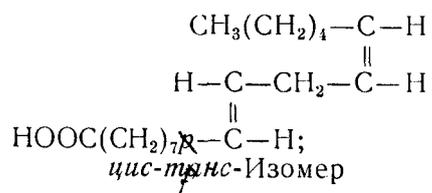
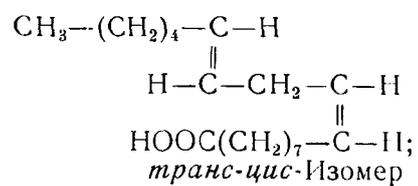


Превращение *цис*-форм кислот этиленового типа, например олеиновой, в *транс*-формы, вроде элаидиновой, так называемая реакция элаидинирования, протекает довольно легко под воздействием сернистой или азотистой кислот или селена.

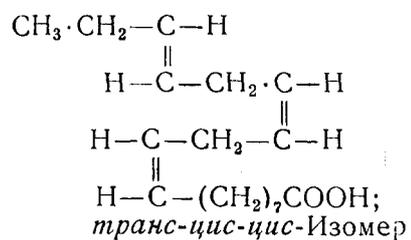
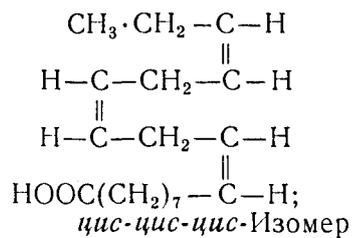


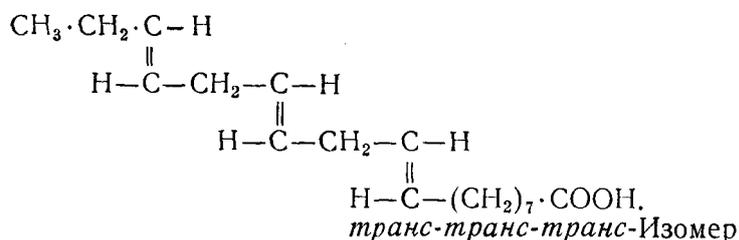
Если для каждой моноеновой кислоты возможно существование только двух геометрических изомеров, то с увеличением числа двойных связей в молекуле количество изомеров быстро возрастает. Так, для линолевой кислоты возможны четыре изомера:





а для линоленовой — восемь изомеров:

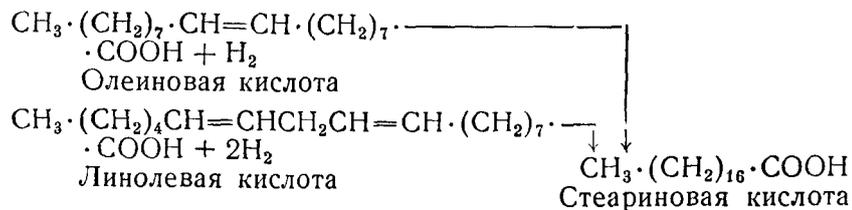




Точно так же возможно существование восьми изомеров и для элеостеариновой кислоты, шестнадцати ($2^4=16$) — для паринаровой (тетраеновой), тридцати двух ($2^5=32$) — для клупанононовой (пентаеновой). Однако в натуральных жирах находится очень небольшое число этих изомеров. Так, из линолевых кислот (если не говорить об изомерах положения) в натуральных жирах широко распространена только *цис-цис*-модификация, из линоленовых — *цис-цис-цис*-модификация. Правда, кроме этих, так называемых α -линолевой и α -линоленовой кислот некоторые исследователи отмечают еще существование β -линолевой и β -линоленовой кислот. Однако их строение в точности не установлено, и нет уверенности в том, не являются ли они продуктами превращения α -кислот.

Для установления строения непредельной кислоты нужно, во-первых, узнать, представляет ли углеродный скелет ее прямую цепочку или разветвленную систему; во-вторых, найти число двойных связей в молекуле; в-третьих, выяснить расположение этих связей и, наконец, в-четвертых, определить пространственную конфигурацию молекулы.

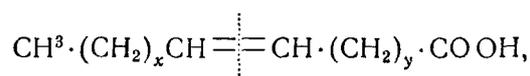
Первая задача решается легко методом гидрогенизации, т. е. путем присоединения водорода по местам двойных связей в присутствии каталитически действующих металлов — никеля, платины, палладия. В результате этой реакции большинство непредельных жирных кислот, обычно присутствующих в натуральных жирах, превращается в насыщенные кислоты прямоцепочечного строения, чем доказывается такое же строение и ненасыщенных кислот:



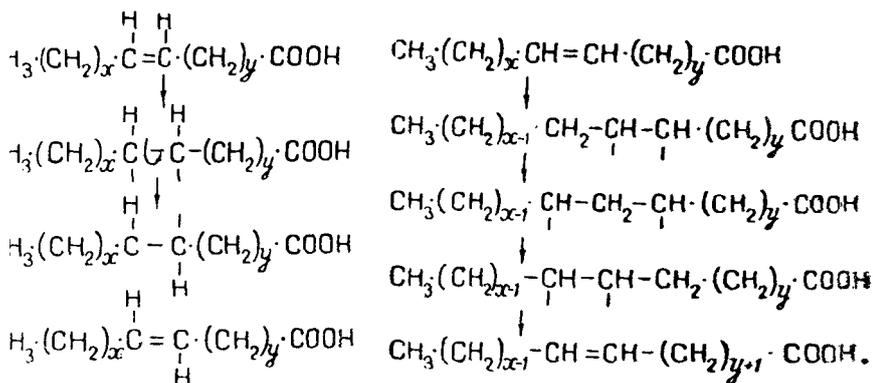
Капроновая $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$
 Энантиовая $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$
 Каприловая $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$
 Теларгоновая $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$
 Каприновая $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$

Азелаиновая $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$
 Себациновая $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$
 и др.

Олеиновая кислота имеет лишь одну двойную связь. Значит, если бы окисление и распад молекулы шли только по месту этой двойной связи



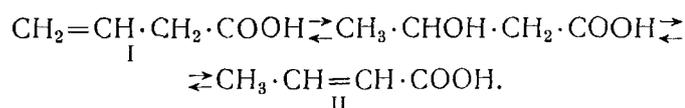
можно было бы ожидать появления не более одной одноосновной $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{COOH}$ и одной двухосновной $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_y \cdot \text{COOH}$ кислот. Тот факт, что получается целый ряд одно- и двухосновных кислот, заставляет думать, что либо азотная кислота окисляет олеиновую не только по месту двойной связи, но и на других участках молекулы, либо что выделяющиеся в результате восстановления азотной кислоты окислы азота катализируют процесс изомеризации олеиновой кислоты со смещением двойной связи подобно тому, как они же катализируют процесс элаидинирования ее —



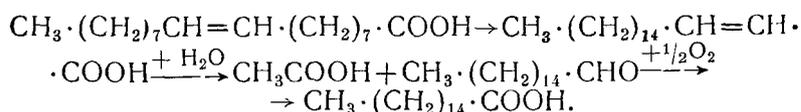
Сдвиги двойной связи, подобные представленному на схеме, могут повторяться несколько раз и идти в сторону как приближения ее к карбоксилу, так и в противоположную, в результате чего получается целая серия октадеценовых кислот, из которых при окислении по местам двойных связей образуются различные одно- и двухосновные кислоты.

То, что сказано относительно окисления олеиновой кислоты, в равной мере относится к другим моно- и полиеновым кислотам.

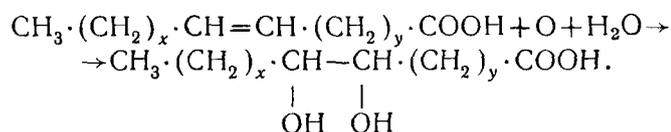
Аналогичное перемещение двойной связи в ненасыщенных карбоновых кислотах наблюдается и при кипячении с концентрированными растворами щелочей, в особенности с гликолевыми и глицериновыми растворами, и при сплавлении со щелочами. В этом случае изомеризация, по всей вероятности, протекает в результате гидратации — дегидратации. Так, кислоты винилуксусная (I) и кротоновая (II) при кипячении со щелочью претерпевают превращения по схеме



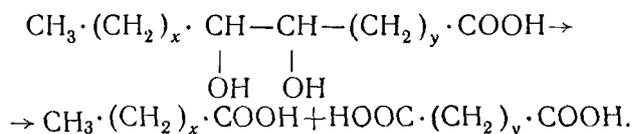
Олеиновая кислота, как и другие высокомолекулярные ненасыщенные кислоты, при сплавлении со щелочами подвергается изомеризации со смещением двойной связи в $\Delta 2,3$ -положение; в дальнейшем происходит, по-видимому, гидратация и окисление



- Из методов, позволяющих делать выводы о строении ненасыщенных кислот, прежде всего следует назвать метод окисления перманганатом в щелочной среде (метод Зайцева — Гацура). В этих условиях по месту двойной связи присоединяются атом кислорода и вода, так что в зависимости от числа двойных связей образуются ди-, тетра-, гекса- и вообще полиоксикислоты; например, из олеиновой получается диоксистеариновая кислота



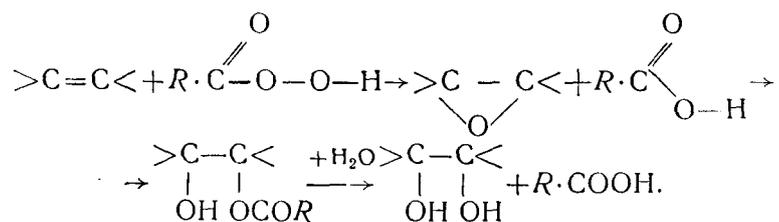
При действии перманганата в кислой среде или в ацетонном растворе окисление идет глубже и приводит к распаду молекулы —



В случае олеиновой кислоты основными продуктами реакции являются пеларгоновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ и азелаиновая $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ кислоты, откуда следует, что $x=7$ и $y=7$, и, стало быть, олеиновая кислота имеет строение $\Delta^9,10$ -октадеценовой.

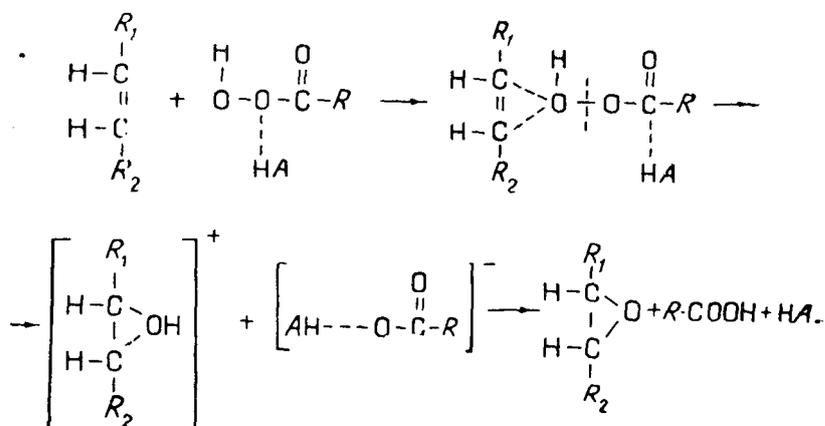
Однако окисление перманганатом в щелочной среде дает не только кислоты, какие должны были бы получиться в результате распада по местам двойных связей; так, при окислении олеиновой кислоты, кроме пеларгоновой и азелаиновой, получается некоторое количество и других кислот, что говорит о нестрогом единообразном направлении реакции окисления.

Окисление соединений этиленового типа до ди- и полиоксидов может быть осуществлено также при помощи органических надкислот (метод Прилежаева) [43]. Обычно первичным продуктом такого окисления являются окиси (эпоксидные соединения), далее превращающиеся в полуэфиры гликолей и, наконец, гидролизующиеся с выделением гликолей —

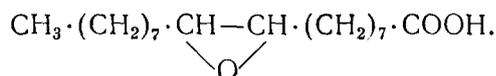


В зависимости от применяемой надкислоты и условий реакции процесс либо останавливается на стадии образования окиси, либо доходит до образования гликоля.

Установлено, что реакция с надкислотами катализируется одновременно присутствующими в смеси кислотами. Механизм реакции объясняют тем, что комплекс кислоты с надкислотой непосредственно передает непредельному соединению группу $(\ddot{\text{O}}:\text{H})^+$. В этом случае реакция представляется в виде

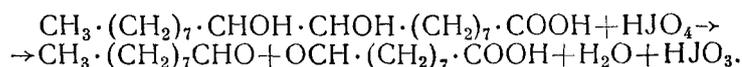


Для осуществления реакции окисления этиленовых соединений применяются надмуравьиная, надуксусная, надбензойная и другие надкислоты. Так, например, олеиновая кислота окисляется под действием надбензойной $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ в ацетоновом растворе на холоду, в результате чего образуется 9,10-эпоксистеариновая

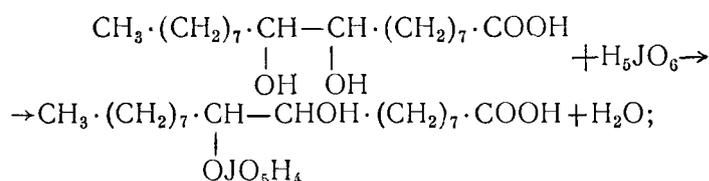


Действием надмуравьиной кислоты (или смеси муравьиной кислоты с перекисью водорода) на ту же олеиновую и последующим омылением полуэфира получают 9,10-диоксистеариновую $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CHON} \cdot \text{CHON} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$.

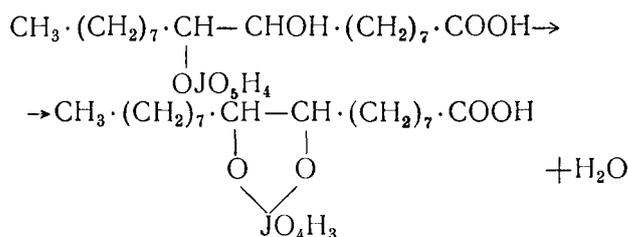
Представляется целесообразным сочетать реакцию окисления ненасыщенных кислот перманганатом в щелочной среде или надкислотами с реакцией Малапрада окисления полиоксикислот йодной кислотой [44]. Эта последняя реакция протекает с хорошими выходами, когда она применяется к ди- и полиоксисоединениям, у которых оксигруппы связаны со смежными углеродными атомами. Так, диоксистеариновая кислота, образующаяся в процессе окисления олеиновой одним из вышеописанных методов, окисляется йодной кислотой по уравнению



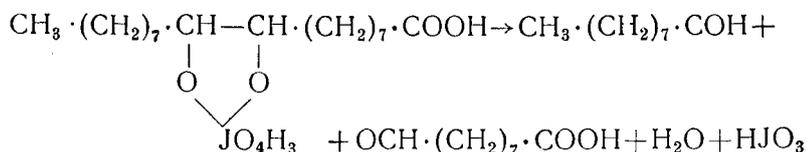
Механизм этой реакции, по предположению Криге, таков: *o*-йодная кислота ($\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или H_5JO_6) вступает в реакцию этерификации с диоксикислотой —



далее, идет дегидратация —

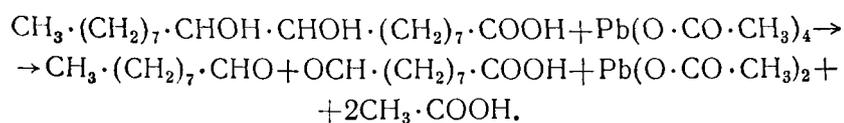


и распад молекулы:

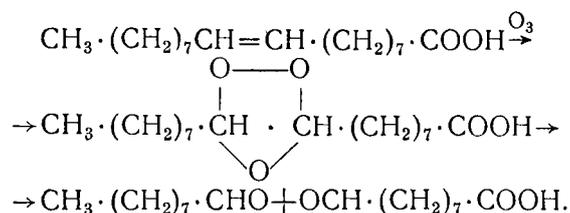


с выделением йодноватой кислоты и образованием двух альдегидов (в случае олеиновой кислоты — пеларгонового и полуальдегида азелаиновой кислоты.) Эта реакция с успехом применяется для определения строения непредельных соединений и их производных.

Подобно йодной кислоте действует на полиоксикислоты с рядом расположенными гидроксильными группами также тетраацетат свинца —



Наиболее распространенным методом деструктивного окисления с целью установления строения непредельных соединений является озонлиз по Гаррису — Молинери. Для его осуществления хлороформный раствор ненасыщенного соединения (например, олеиновой кислоты) обрабатывается озонированным кислородом, после чего образующиеся озониды разлагаются водой —

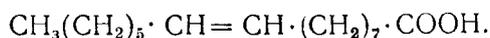


Такая реакция с образованием альдегидов идет, если расщепление озонида проводится в восстановительной среде, например в уксусной кислоте в присутствии цинковой пыли. При наличии окислителей, например перекиси водорода, реакция идет с образованием кислот (пеларгоновой и азелаиновой).

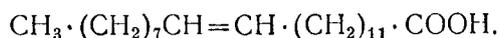
Методом озонирования элаидиновая кислота окисляется так же, как олеиновая, до пеларгоновой и азелаиновой; это доказывает, что ее двойная связь тоже лежит между 9-м и 10-м углеродными атомами. Таким образом, элаидиновая кислота, представляя собой изомер олеиновой, отличается от нее не положением двойной связи, а размещением групп около двойной связи; другими словами, эти две кислоты являются геометрическими (*цис-транс*) изомерами, что подтверждается и данными рентгеноструктурного исследования.

Аналогичным путем устанавливается, что петрозелиновая кислота при окислении дает лауриновую $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOH}$ и адипиновую $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, чем доказывается ее строение как $\Delta 6,7$ -октадеценовой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$; она является, таким образом, изомером олеиновой кислоты, различающимся от нее положением двойной связи.

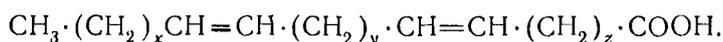
Пальмитолеиновая кислота $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ при гидрогенизации превращается в пальмитиновую $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{COOH}$, а при окислении распадается на энантиковую $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$ и азелаиновую $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. Отсюда следует, что она имеет строение



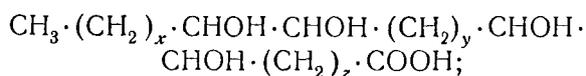
Эруковая кислота $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ при гидрогенизации превращается в бегеновую $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{COOH}$, а при окислении распадается на пеларгоновую $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ и брассиловую $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$, откуда выводим формулу эруковой кислоты



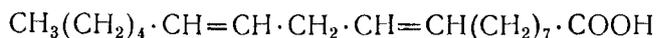
При желании таким же образом определить строение полиеновых кислот мы наталкиваемся на одну трудность. Для разъяснения этого явления остановимся на примере линолевой кислоты $C_{18}H_{32}O_2$. Выше уже показано, что при гидрогенизации она присоединяет четыре атома водорода и превращается в стеариновую $CH_3(CH_2)_{16}\cdot COOH$. Следовательно, она содержит 18 углеродных атомов, вытянутых в цепочку, и две двойных связи. Мы вправе схематически представить ее так:



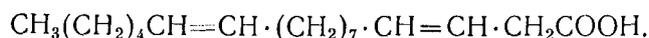
При окислении перманганатом в щелочной среде она образует тетраоксистеариновую (или сативиную) кислоту



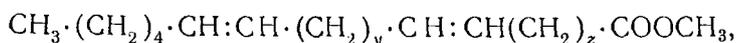
при деструктивном окислении, например с помощью озонлиза, она дает кислоты капроновую $CH_3(CH_2)_4 \cdot COOH$, малоновую $HOOC \cdot CH_2 \cdot COOH$ и азелаиновую $HOOC \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$. Таким образом, с несомненностью определяется, что $x=4$. В отношении других двух показателей оказывается возможным два решения: либо $y=1$ и $z=7$, либо $y=7$ и $z=1$. Другими словами, для линолевой кислоты на основе результатов деструктивного окисления можно предположить две структуры, различающиеся положением двойных связей, —



и



Которая из них правильна? Для решения этого вопроса подвергаем деструктивному окислению не кислоту как таковую, а ее сложный метиловый или этиловый эфир, например



в результате чего наряду с капроновой кислотой получаем малоновую и полуэфир азелаиновой кислоты $HOOC \cdot (CH_2)_7 \cdot COOCH_3$. Отсюда становится ясным, что группа: $CH \cdot CH_2 \cdot CH$: занимает срединное положение в молекуле эфира линолевой кислоты, а группы $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH$: и $:CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOCH_3$ — концевые положения. Этим выводом и определяется строение линолевой кислоты —

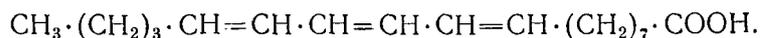


Таким же образом для октадекатриеновой, или линоленовой, кислоты $C_{18}H_{30}O_2$ определяется строение

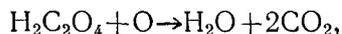


поскольку при окислении ее эфира получается пропионовая кислота $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, малоновая $HOOC \cdot CH_2 \cdot COOH$ (в количестве вдвое большем, чем при окислении линоленовой) и эфир азелаиновой кислоты $HOOC \cdot (CH_2)_7 \cdot COOCH_3$.

Элеостеариновая кислота при галогенировании подобно линоленовой присоединяет две молекулы галогена. Это заставляло предполагать, что она содержит две двойные связи. Впоследствии было найдено, что при гидрогенизации она, так же как и линоленовая, присоединяет шесть атомов водорода и превращается в стеариновую. Таким образом, элеостеариновая кислота является изомером линоленовой. Однако предположение, что элеостеариновая кислота может быть геометрическим изомером последней, исключается прежде всего потому, что она по-иному относится к галогенам, присоединяя не три молекулы галогена, как линоленовая, а две. Это наводит на мысль, что двойные связи в молекуле элеостеариновой кислоты находятся в сопряженном состоянии. Кроме того, элеостеариновая кислота дает другие продукты окисления, чем линоленовая. Из ее эфира получается валерьяновая кислота $CH_3(CH_2)_3COOH$ и полуэфир азелаиновой кислоты $HOOC \cdot (CH_2)_7 \cdot COOCH_3$. В силу этого элеостеариновой кислоте приписывается строение



По всей вероятности, кроме валерьяновой и азелаиновой кислот, среди первичных продуктов окисления элеостеариновой кислоты присутствует еще и щавелевая $HOOC \cdot COOH$. Однако щавелевая кислота, как известно, под действием сильных окислителей сама окисляется до углекислоты и воды —



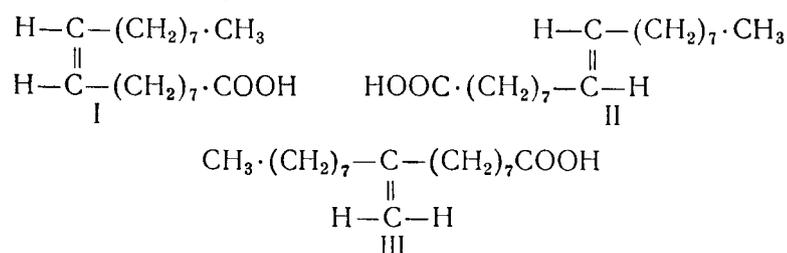
поэтому мы ее и не обнаруживаем в реакционной смеси.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОНФИГУРАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

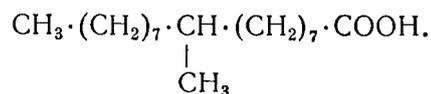
Наиболее сложным оказался вопрос определения пространственной конфигурации непредельных жирных кислот этиленового типа.

Как уже было указано, олеиновая и элаидиновая кислоты являются стереоизомерами; их изомерия обусловлена различным расположением двух водородных атомов, а также групп $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$ и $-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ около углеродных атомов, связанных двойной связью.

Можно представить себе три различных расположения этих атомов и групп:



Кислота, построенная по типу формы III, после гидрогенизации превратилась бы в насыщенную, разветвленного строения 9-метилгептадекановую (или 9-метилмаргариновую) кислоту



В результате ее окисления следовало бы ожидать образования кетокислоты $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COOH}$ и при де-

струкции — четырех различных продуктов: пеларгоновой $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, каприловой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, азелаиновой $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ и пробковой $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$ кислот.

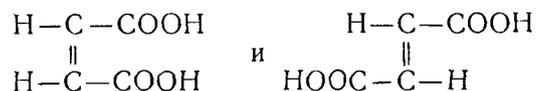
Но нам известно, что и олеиновая, и элаидиновая кислоты при гидрогенизации превращаются в прямоцепочечную стеариновую и при окислении образуют только пеларгоновую и азелаиновую; значит, эти 9,10-октадеценовые кислоты не могут быть построены по типу III.

Таким образом, одна из двух изомерных 9,10-октадеценовых кислот должна быть построена по типу I (*цис*-форма), а другая — по типу II (*транс*-форма).

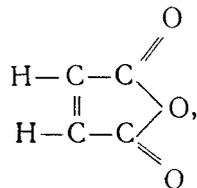
Которая же из двух форм, *цис*- или *транс*-, принадлежит олеиновой и которая — элаидиновой кислоте?

Различное расположение атомов и групп в этих кислотах, связанное с различиями как в расстояниях между ними, так и в энергетических соотношениях, должно обуславливать разницу в физических и химических свойствах *цис* и *транс*-изомеров, в чем легко убедиться на примере некоторых низкомолекулярных и более просто построенных кислот.

Сравнивая поведение малеиновой и фумаровой кислот



и основываясь на том, что малеиновая кислота способна образовывать ангидрид



а фумаровая его не образует, мы с достаточным основанием приписываем малеиновой *цис*-, а фумаровой — *транс*-конфигурацию. При такой конфигурации фумаровая кислота не может образовывать ангидрида из-за стерических условий (большого расстояния между карбоксилами) (рис. 3). Таким образом, для малеиновой и фумаровой кислот вопрос пространственной структуры решается просто и с несомненной достоверностью.

Говоря о физических свойствах этих кислот, следует отметить, что *цис*-кислота (малеиновая) плавится при 130° ,

в то время как *транс*-кислота (фумаровая) — при значительно более высокой температуре 287—288°.

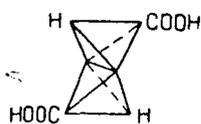


Рис 3.

Что касается химического их поведения, то необходимо отметить, что в совершенно одинаковых условиях малеиновая кислота вступает в реакцию с гораздо большей скоростью, чем фумаровая. Так, по данным наших опытов, в присутствии платинового катализатора она гидрируется в 2—2,5 раза, а с палладием — в 7,5—10 раз быстрее, чем фумаровая. При гидрогенизации смесей обеих кислот в первую очередь насыщается малеиновая и только после нее — фумаровая.

Малеиновая кислота легче восстанавливается на ртутном капельном катоде, чем фумаровая, о чем можно судить по меньшему (по абсолютной величине) значению потенциала полуволны на ее поляризационной кривой — этот потенциал при восстановлении в 0,1 н. спиртовом солянокислом растворе равен для малеиновой кислоты—0,65 в и для фумаровой—0,87 в.

В то время как малеиновая кислота в растворах постепенно и самопроизвольно превращается в фумаровую, самопроизвольного обратного превращения фумаровой кислоты в малеиновую не наблюдается, что обуславливается большим запасом свободной внутренней энергии в *цис*-кислоте. Превратить фумаровую кислоту в малеиновую удастся только за счет внесения в нее энергии извне, например, за счет энергии фотонов при облучении ультрафиолетовым светом.

Исходя из этих наблюдений, относящихся к малеиновой и фумаровой кислотам, пространственная конфигурация которых не вызывает сомнений, мы по аналогии определяем конфигурацию и других геометрических изомеров. Так, для ряда *цис-транс*-изомерных кислот найдены следующие показатели:

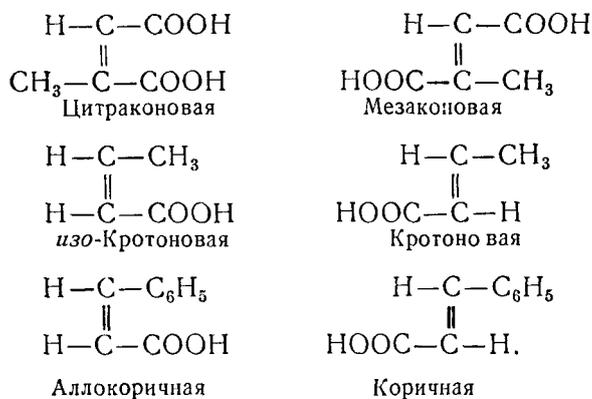
| Кислота | Формула | Т. пл., °С | Потенциал полуволны, в |
|--------------|----------------------------------|------------|------------------------|
| Цитраконовая | НООС·СН=C(CH ₃)·СООН | 91 | —0,75 |
| Мезаконовая | | 240,5 | —0,96 |

| | | | |
|--|---|------|--------|
| <i>изо</i> -Кротоновая } Кротоновая | CH ₃ ·C H=CH·COOH | 15,5 | -1,39 |
| | | 72 | -1,45 |
| Аллокоричная } Коричная | C ₆ H ₅ ·CH=CH·COOH | 68 | -0,80 |
| | | 134 | -1,37. |

При гидрогенизации смесей *цис-транс*-изомерных кислот цитраконовая кислота гидрируется предпочтительнее мезаконовой, *изо*-кротоновая — кротоновой, аллокоричная — коричной.

Кислоты цитраконовая, *изо*-кротоновая и аллокоричная являются лабильными модификациями, самопроизвольно превращающимися в соответствующий более стабильный изомер — в мезаконовую, кротоновую и коричную кислоты. Обратный переход осуществляется при длительном облучении ультрафиолетовым светом.

На основе этих данных цитраконовой, *изо*-кротоновой и аллокоричной кислотам приписывается *цис*-конфигурация, мезаконовой, кротоновой и коричной — *транс*-конфигурация;



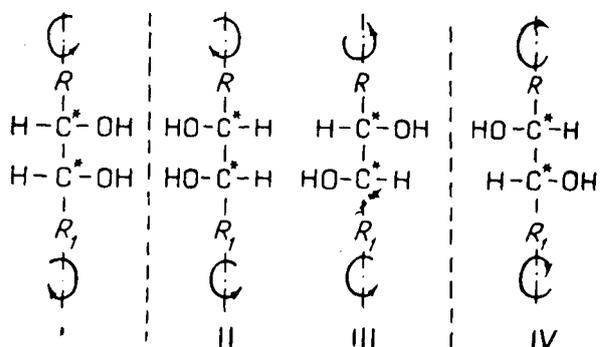
Подобно указанным кислотам геометрически изомерные высшие жирные кислоты этиленового ряда отличаются друг от друга своими физическими и химическими свойствами. Олеиновая кислота, например, плавится при 13,4—16,3°, элаидиновая — при 43,7°. По аналогии с приведенными выше примерами мы имеем основание считать низкоплавкую олеиновую кислоту *цис*-изомером, высокоплавкую элаидиновую — *транс*-изомером. К сожалению, обе эти кислоты не восстанавливаются на ртутном капельном катоде; отсутствуют данные об относительных скоростях их гидрогенизации и их поведении в процессе совместной гидрогенизации; сведения

о влиянии на них облучения совершенно недостаточны для каких бы то ни было выводов.

Вместе с тем имеются и несомненные различия в их химическом поведении, проявляющиеся в реакциях присоединения галоидов и галоидоводородов и при неглубоком окислении по местам двойных связей, не сопровождающемся деструкцией молекул. Эти различия выражаются как в скоростях реакций, так и в природе получаемых при этом продуктов.

Рассмотрим прежде всего, какие продукты могут получаться в процессах галоидирования или неглубокого окисления олеиновой и элаидиновой кислот.

Присоединение двух атомов галоида или двух оксигрупп к кислотам типа олеиновой может происходить так, что в результате получают производные, построенные по следующим четырем типам:



В каждом из четырех соединений имеется по два асимметрических углеродных атома, обозначенных звездочками. Эти соединения могут проявлять оптическую активность. Для случая олеиновой кислоты $R = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 -$ и $R_1 = (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. Поскольку $R \neq R_1$, внутримолекулярной компенсации вращения плоскости поляризации не происходит, и потому нельзя ожидать образования оптически недеятельного соединения типа мезовинной кислоты.

Стрелки у формул I—IV условно обозначают вращение плоскости поляризации в каждой половине молекулы по направлению $R \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{OH}$ или $R_1 \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{OH}$. Очевидно, что изомеры I и II, так же как и изомеры III и IV, являются оптическими антиподами; в таком случае смеси равных количеств I+II или III+IV представляют собой недеятельные рацемические смеси.

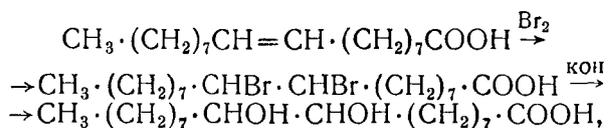
Это явление становится наглядным при изображении молекул на бумаге: как и должно быть, молекула II является зеркальным отображением молекулы I и точно так же молекула IV—зеркальным отображением молекулы III. Никаким вращением в плоскости чертежа молекула II не может быть совмещена с молекулой I и молекула IV—с молекулой III.

В молекулах оптических антиподов I и II взаимное расположение атомов и групп одинаково, так же как и расстояния между соответствующими атомами. Поэтому и физические, и химические их свойства должны быть одинаковыми, за исключением направления вращения плоскости поляризации: если один из этих двух изомеров вращает поляризованный луч вправо, то другой вращает его на такой же угол влево. То же можно сказать и об антиподах III и IV.

В иных соотношениях находятся изомеры I и III и, далее, II и IV. Они построены по-разному, а потому не могут быть совмещены при повороте на 180° в плоскости чертежа и не находятся в отношении предмета и его зеркального изображения. Расположение атомов и групп, а также расстояние между ними у молекул, аналогичных I и III (и, соответственно, II и IV), различны, а потому они могут отличаться и по физическим, и по химическим свойствам. Такой вид изомерии носит название диастереомерии.

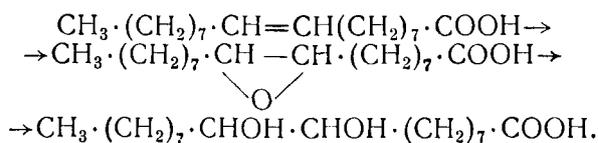
При бромировании олеиновой кислоты получается 9,10-дибромстеариновая кислота $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ с т. пл. $28,5-29^\circ$, в то время как элаидиновая кислота в тех же условиях дает 9,10-дибромстеариновую кислоту с т. пл. $29-30^\circ$. Несмотря на близость значений температуры плавления, это две разные кислоты; доказательством служит тот факт, что смеси их плавятся при значительно более низких температурах. Каждая из этих двух дибромстеариновых кислот при дебромировании действием цинка и спиртовой соляной кислоты превращается в ту из двух стереоизомерных октадеценовых кислот, из которой она была получена. На основе сказанного нужно считать, что две 9,10-дибромстеариновые кислоты являются диастереомерами.

Олеиновая кислота при умеренном окислении разбавленным щелочным раствором перманганата калия при низких температурах превращается в 9,10-диоксистеариновую кислоту $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ с т. пл. 132° . В тех же условиях элаидиновая кислота при окислении дает диоксикислоту с т. пл. 95° . Если же олеиновую кислоту обработать галоидом с целью получения дигалоидпроизводного, а образовавшийся продукт—водной или спиртовой щелочью



го получаем диоксистеариновую кислоту с т. пл. 95°, а из элаидиновой кислоты в тех же условиях — диоксикислоту с т. пл. 132°.

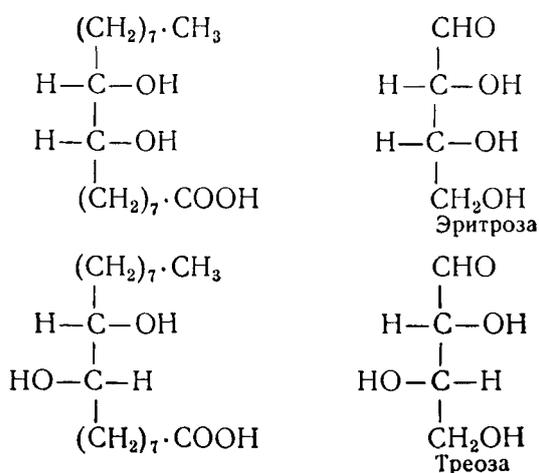
Сходная картина получается, если применить в качестве окислителя перекись водорода или надкислоты. В этом последнем случае в первую очередь образуется 9,10-эпоксистеариновая кислота, которая после раскрытия оксидного кольца превращается в 9,10-диоксистеариновую кислоту



В ходе этой реакции из олеиновой кислоты получается низкоплавкая диоксикислота (т. пл. 95°), а из элаидиновой — высокоплавкая с т. пл. 132°.

Эти две диоксистеариновые кислоты также представляют собой диастереомеры.

Соединения с двумя оксигруппами, связанными с рядом расположенными углеродными атомами, как это наблюдается в диоксистеариновых кислотах, построены до некоторой степени по типу сахаров — тетроз. Одна из этих групп сходна с эритрозой, другая — с треозой:



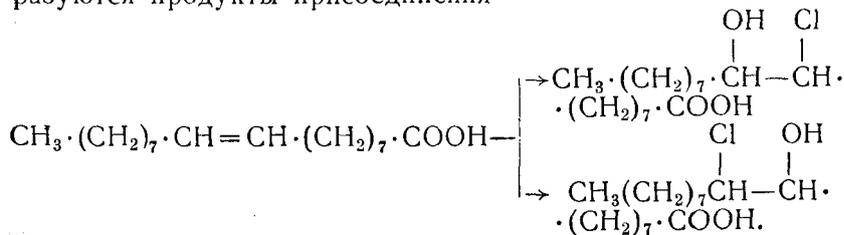
Диоксикислоты, сходные с эритрозой, называются эритродиолами, и сходные с треозой — треодиолами.

Явления, аналогичные происходящим при окислении олеиновой и элаидиновой кислот, отмечены и при окислении петрозелиновой и петрозэлаидиновой, а также эруковой и брассидиновой кислот. Если при окислении щелочным раствором перманганата олеиновой кислоты, которой мы приписывали *цис*-конфигурацию, образуется высокоплавкая диоксистеариновая кислота (т. пл. 132°), а при окислении элаидиновой, у которой предполагается *транс*-конфигурация, получается относительно низкоплавкая диоксикислота (т. пл. 95°), то, по-видимому, те же отношения должны сохраниться и для других *цис-транс*-изомерных этиленовых кислот. Петрозелиновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\cdot\text{COOH}$ при таком же окислении дает 6,7-диоксистеариновую с т. пл. 122°, а продукт ее элаидинирования, так называемая петрозэлаидиновая кислота, при окислении превращается в диоксикислоту с т. пл. 114—115°; эруковая (13,14-докозеновая) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ при окислении перманганатом в щелочном растворе превращается в 13,14-диоксибегеновую $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CHON}\cdot\text{CHON}\cdot(\text{CH}_2)_{11}\cdot\text{COOH}$ с т. пл. 130°, изомерная с нею брассидиновая — в диоксибегеновую с т. пл. 100°.

Таким образом, если верно, что олеиновая кислота имеет *цис*-конфигурацию, а элаидиновая — *транс*-конфигурацию, то мы должны по аналогии приписать *цис*-строение петрозелиновой и эруковой кислотам и *транс*-строение — петрозэлаидиновой и брассидиновой.

И все же вопрос о том, какую из двух кислот — олеиновую или элаидиновую — считать *цис*-, и какую — *транс*-изомером, остается до конца неразрешенным, поскольку имеется элемент произвольности в решении считать олеиновую кислоту *цис*-соединением только на том основании, что ее температура плавления ниже температуры плавления элаидиновой кислоты. В связи с этим нужно остановиться еще на одном явлении.

При действии хлорноватистой кислоты на олеиновую образуются продукты присоединения —

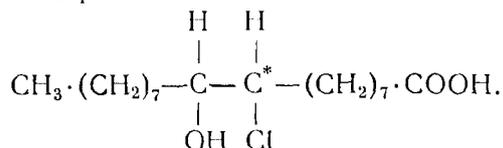


Получающиеся таким образом 9-хлор-10-оксистеариновая и 10-хлор-9-оксистеариновая кислоты при обработке окисью серебра превращаются в 9,10-диоксистеариновую кислоту с т. пл. 132°, а при обработке водной или спиртовой щелочью — в 9,10-диоксикислоту с т. пл. 95°. При проведении тех же реакций с элаидиновой кислотой получаются обратные результаты.

Итак, здесь последовательно протекает две реакции — присоединения хлорноватистой кислоты, сопровождающегося разрывом двойной связи, и замещения с образованием диоксикислоты. Поскольку образование той или другой из двух диастереомерных диоксикислот связано с характером применяемого при этом гидролизующего агента (окись серебра или щелочь), очевидно, что именно на стадии второй реакции, т. е. на стадии замещения, процесс идет в одном случае гладко и без осложняющих явлений, а в другом сопровождается перегруппировкой по типу вальденовской инверсии.

Согласно господствующим в химии представлениям о механизме вальденовского обращения это явление можно представить себе так.

Допустим, что в результате присоединения хлорноватистой кислоты к олеиновой получается хлороксистеариновая кислота строения



Для наглядности дальнейшего изложения выделим углеродный атом, отмеченный звездочкой, особо и покажем, как вокруг него располагаются связанные с ним атомы и группы (рис. 4).

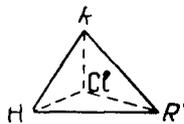


Рис. 4. Расположение атомов и групп вокруг углеродного атома
 $R = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$; $R' = (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$.

При наличии в реакционной среде ионов, способных замещать хлорный атом, например гидроксильных ионов, реакция может протекать двояко.

1. По типу мономолекулярного нуклеофильного замещения. Первой стадией такой реакции является диссоциация молекулы с образованием положительно заряженного карбоний-иона (рис. 5).

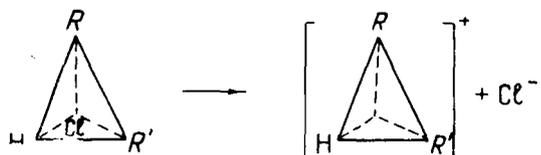


Рис. 5.

Сочетаясь с гидроксильным ионом, он превращается в молекулу такого же строения, какое имела исходная хлор-оксикислота (рис. 6).

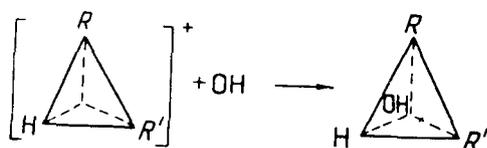


Рис. 6.

2. По типу бимолекулярного нуклеофильного замещения. Уже в начальной стадии реакции наряду с молекулой хлор-оксикислоты участвует гидроксильный ион. При сближении его с молекулой кислоты происходит постепенное удаление хлорного атома от центрального углеродного атома и сдвиг остальных атомов и радикалов с образованием промежуточного комплексного отрицательно заряженного карбоний-иона плоскостного строения (рис. 7).

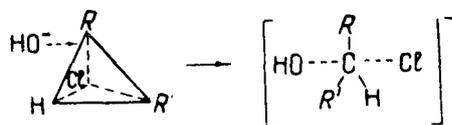


Рис. 7.

На второй стадии реакции хлор-ион отщепляется и устанавливается нормальная ковалентная связь между гидроксидом и углеродом (рис. 8).

Однако расположение атомов и групп вокруг углерода теперь стало иным, чем в исходной молекуле. Если для

исходной молекулы мы условно примем направление вращения плоскости поляризации против часовой стрелки (I),



Рис. 8.

то такое же направление имеет вращение и в молекуле диоксида кислоты, являющейся продуктом мономолекулярного замещения (II), и обратное — по часовой стрелке — в продукте бимолекулярного замещения (III) (рис. 9).

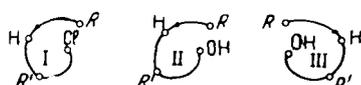
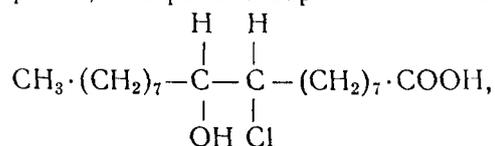
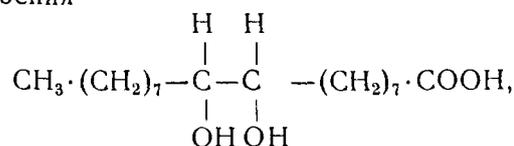


Рис. 9.

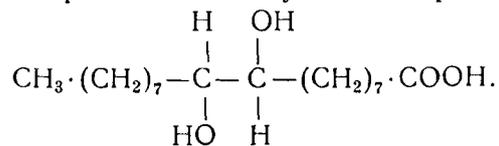
Таким образом, хлороксистеариновая кислота строения



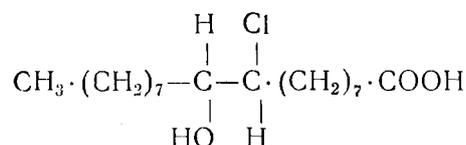
при замещении хлора гидроксилем по схеме мономолекулярной реакции превращается в диоксистеариновую аналогичного строения



а при замещении по схеме бимолекулярной реакции — в результате инверсии — в кислоту иного строения

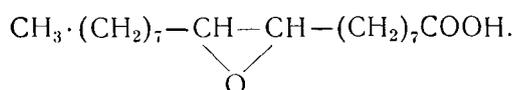


Для хлороксистеариновой кислоты



при замещении получаются обратные отношения.

Таким образом, возникновение диастереомерных диоксистеариновых кислот в процессе окисления является результатом того или иного механизма протекания реакции замещения хлора гидроксилом в процессе гидролиза хлороксистеариновой кислоты [5, стр. 405; 12, стр. 127]. То же, по-видимому, происходит при раскрытии оксидного кольца в эпоксистеариновых кислотах —



Несмотря на несомненно тесную связь строения *цис*- и *транс*-изомеров со строением соответствующих получаемых из них диастереомерных диоксикислот, пока затруднительно делать выводы от строения диастереомеров к строению *цис-транс*-изомеров. Гильдич [5] говорит: „Следует признать, что стереохимические взаимоотношения олеиновой и элаидиновой кислот с двумя соответствующими 9,10-диоксистеариновыми кислотами представляют проблему, которая еще ждет своего разрешения; в настоящее время кажется более вероятным, что *цис*-олеиновая кислота связана непосредственно с диоксистеариновой кислотой с более высокой температурой плавления“.

Если столь сложным оказывается решение вопроса о строении *цис-транс*-изомерных моноеновых кислот, то еще более сложным, разумеется, следует считать вопрос о строении кислот ди- и полиеновых.

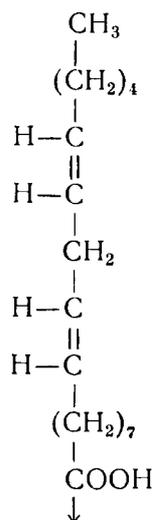
Как мы выше указывали, возможно существование четырех геометрических изомеров линолевой кислоты. Из них в натуральных маслах встречается только один; это так называемая α -линолевая кислота, которой приписывается *цис-цис*-конфигурация. При элаидинировании под действием окислов азота получают две другие изомерные кислоты: одна из них является *транс-транс*-изомером, другая — либо 9-*цис*-12-*транс*-, либо 9-*транс*-12-*цис*-изомером; у нас

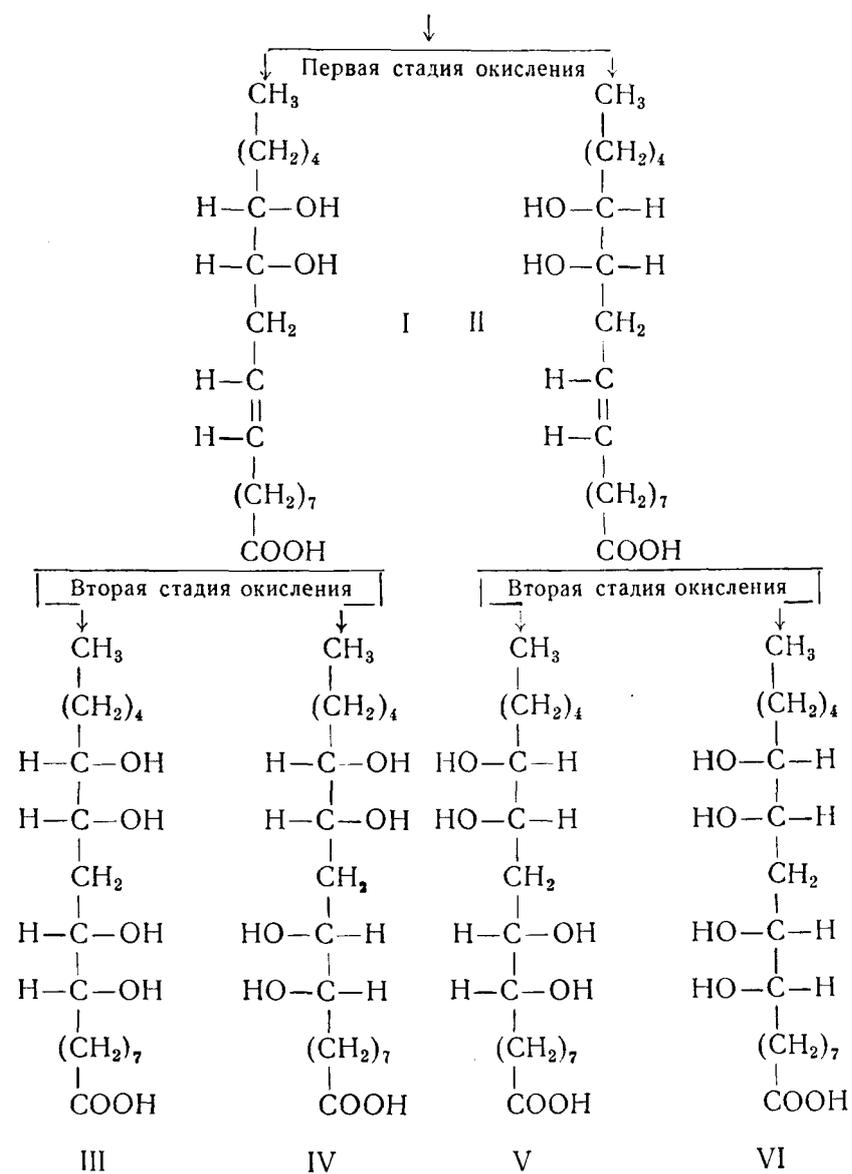
не имеется оснований, чтобы отдать предпочтение одной из этих двух конфигураций.

Бромирование или окисление четырех стереоизомерных линолевых кислот должно привести к образованию восьми тетрабромстеариновых или тетраоксистеариновых (сативиновых) кислот, как это видно из приведенной далее схемы окисления одной из четырех октадекадиеновых кислот. На первой стадии окисления получаются две 12,13-диокси- Δ -9,10-октадеценовые (или 9,10-диокси- Δ -12,13-октадеценовые) кислоты I и II, из которых при дальнейшем окислении образуются четыре сативиновые кислоты. Из них III и VI, так же как IV и V, являются оптическими антиподами. Практически следует ожидать возникновения двух рацемических смесей III+VI и IV+V, а из четырех геометрически изомерных линолевых кислот — восьми сативиновых, при бромировании же — восьми тетрабромстеариновых. Фактически из обычной линолевой и из *транс-транс*-изомерной линолевой кислоты получены при окислении следующие кислоты:

| Кислота | Т. пл., °С |
|-----------------------|------------|
| α -Сативиновая | 174 |
| β -Сативиновая | 163,5 |
| γ -Сативиновая | 145 |
| δ -Сативиновая | 131, |

Схема окисления *цис-цис*- Δ -9, 10, 12, 13-октадекадиеновой кислоты





а при бромировании — четыре тетрабромстеариновые кислоты (две твердые с т. пл. 114,5° и 78° и две жидкие).

Для линоленовой и элестеариновой кислот возможно существование по восьми, для паринаровой (с четырьмя двойными связями)— по шестнадцати изомеров. В природе встречается только одна α -линоленовая кислота, по-видимому *цис-цис-цис*-форма, и две элестеариновых кислоты, из которых α -кислоте приписывается *9-цис-11-транс-13-транс*-конфигурация и β -кислоте — *транс-транс-транс*-конфигурация. Из шестнадцати возможных паринаровых кислот известно две, но конфигурация их, так же как и высоконепредельных кислот, содержащихся в рыбьих жирах и ворванях, вообще не установлена.

Из всего сказанного ясно, что на путях чисто химического исследования пока трудно однозначно решить вопрос о пространственном строении ненасыщенных жирных кислот. Разрешению этого вопроса много способствовало применение новейших физических методов исследования, чему будет посвящен особый раздел в следующем выпуске нашего курса.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

I. Насыщенные, или предельные кислоты

(АЛКАНОВЫЕ)

A. КИСЛОТЫ ПРЯМОЦЕПОЧЕЧНЫЕ (НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ)

а. ОДНООСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

Муравьиная кислота, $\text{H}\cdot\text{COOH}$, низший член ряда предельных жирных кислот. Ее иногда находят в летучих водорастворимых погонах, получаемых при определении числа Рейхерта — Мейссля натуральных жиров. По-видимому, она является продуктом пиролиза каких-либо малоустойчивых компонентов сырого жира. Муравьиная кислота — бесцветная жидкость, смешивается с водой во всех отношениях.

Уксусная кислота, $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$, подобно муравьиной часто попадает в погонах по Рейхерту — Мейсслю. Изредка и в очень небольших количествах обнаруживается в составе жиров, а именно в маслах семян некоторых злаковых (сем. *Gramineae*) и симарубовых (сем. *Simarubaceae*) растений, в гинокардиевом масле. В больших количествах содержится в маслах семян бересклетовых (сем. *Celastraceae*). В литературе имеется указание на то, что масло семян одного из принадлежащих к этому семейству видов *Celastrus scandens* (краснопузырник вьющийся) содержит до 15% этой кислоты [45]. Уксусная кислота — бесцветная жидкость, смешивается с водою во всех отношениях.

Пропионовая кислота, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, по-видимому, в натуральных жирах не встречается. Получается как один из продуктов деструктивного окисления линоленовой кислоты (стр. 106). Своим присутствием обуславливает характерный аромат некоторых сыров. Бесцветная жидкость, смешивается с водой во всех отношениях.

n-Масляная кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{COOH}$, в количестве 2—4% в форме смешаннокислотных глицеридов входит в состав молочных жиров [46]. В результате расщепления высвобождается; в свободном виде имеет запах, характерный

для прогорклых жиров. При температурах выше $-3,8^{\circ}$ смешивается с водой во всех отношениях.

н-Валерьяновая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\cdot\text{COOH}$, в натуральных жирах не встречается. Является одним из продуктов деструктивного окисления элеостеариновой кислоты (стр. 106). Растворяется в воде в отношении 3,7 : 100 (16°).

н-Капроновая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\cdot\text{COOH}$, содержится в форме глицеридов в молочных жирах в количестве до 2% и в еще меньших — в кокосовом масле и маслах других пальмовых растений (сем. *Palmae*). Получается при деструктивном окислении линолевой кислоты (стр. 105). Имеет неприятный запах пота, „козлий запах“, откуда и происходит ее название (латинское *capra* — коза). Бесцветная маслянистая жидкость. Растворимость в воде 0,968 : 100 (20°); смешивается во всех отношениях со спиртом и эфиром.

н-Гептановая (гептиловая, энантовая) кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{COOH}$, в натуральных жирах не встречается; является одним из продуктов деструктивного окисления пальмитолеиновой кислоты. Энантовая кислота — маслянистая жидкость с салыстым запахом. Растворимость в воде 0,244 : 100 (20°).

н-Каприловая кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{COOH}$, находится во многих растительных и животных жирах, хотя в относительно небольших количествах: в молочных жирах от 1 до 4% [47], в кокосовом и пальмоядровом маслах от 6 до 9% [48, 49], в меньших количествах — в других маслах пальмовых растений, в рыбьих жирах (селедочном, сардиновом) и в морских млекопитающих (в головном жире кашалота). Каприловая кислота имеет неприятный запах прогорклости. Застывает при охлаждении и имеет т. пл. $16,3^{\circ}$. Растворимость в воде 0,068 : 100 (20°), хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе и других органических растворителях.

Пеларгоновая кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COOH}$, является продуктом деструктивного окисления одной из самых распространенных кислот — олеиновой (стр. 104), а потому встречается в небольших количествах в сильно прогорклых жирах. Маслянистая жидкость с запахом прогорклости. При охлаждении застывает, т. пл. $12,5^{\circ}$. Растворимость в воде 0,026 : 100 (20°), хорошо растворима в органических растворителях.

н Каприновая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\cdot\text{COOH}$, встречается в тех же жирах, что и каприловая. Ее содержание в молочных жирах до 2,5% [46], в кокосовом и пальмоядровом маслах от 7 до 10% [48, 49]; в небольших количествах находится в головном жире кашалота, в шерстяном жире.

кислот [52]. В частности, в мускатном масле находится 74% миристиновой кислоты [53]. Жир семян *Virola venezuelensis* (виrolа венесуэльская) почти на 100% состоит из тримиристина [54].

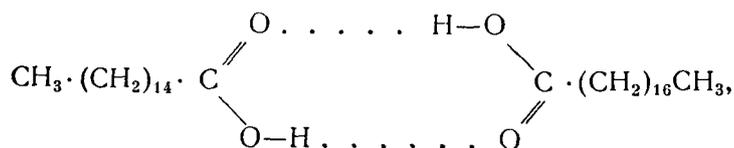
Миристиновая кислота кристаллизуется из спирта в листочках с т. пл. 53,8°. В воде почти не растворяется (0,002:100 при 20°), умеренно растворима в этаноле, лучше — в метаноле, эфире и других органических растворителях.

n-Пентадециловая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{COOH}$, т. пл. 52,3°. Растворимость в воде 0,0012:100 при 20°.

Пальмитиновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{COOH}$, присутствует почти во всех растительных и животных жирах, во многих — в небольших, а в иных — в значительных и даже очень больших количествах. Так, в маслах сем. пальмовых содержится 5—20% пальмитиновой кислоты, в хлопковом масле — до 22%, в масле какао — до 25%, в животном сале (бараньем, говяжьим, свином) — 25—30%, в молочных жирах — около 25%, в рыбьих жирах — 15—20%, в ворванях 10—15%. Особенно много пальмитиновой кислоты в масле (сале) ягод восковицы (*Myrica cerifera*) и в китайском растительном сале стилингии салоносной (*Stillingia sebifera*), почти целиком состоящих из глицеридов пальмитиновой кислоты. Твердая часть спермацета состоит главным образом из цетилового эфира пальмитиновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$.

Пальмитиновая кислота кристаллизуется из спирта в виде чешуек с т. пл. 63,1°. Почти не растворима в воде (0,00072:100 при 20°), умеренно растворима в холодном этаноле и ацетоне, несколько лучше — в горячем этаноле, в эфире и хлороформе.

Маргариновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{COOH}$. Несмотря на то, что эта кислота имеет нечетное число углеродных атомов, долгое время считали, что она присутствует во многих жирах. Позднейшие, более совершенные методы исследования позволили установить отсутствие ее в натуральных жирах: то, что раньше принималось за маргариновую кислоту, оказалось либо взаимными растворами пальмитиновой и стеариновой кислот, либо их димерными соединениями



либо эвтектическими смесями в молярных соотношениях 50:50 или 70:30.

Небольшие количества маргариновой кислоты все же, по-видимому, присутствуют в некоторых жирах (в бараньем сале [55], в сале мускусного быка, в акульем жире [56]), если и в этих случаях не допущена такая же ошибка, о какой говорилось выше.

Маргариновая кислота — кристаллическое вещество с т. пл. 61,3°. Нерастворима в воде (0,00072:100 при 20°), мало растворима в этаноле, лучше — в эфире.

Стеариновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{COOH}$, встречается в очень многих животных и растительных жирах, однако обычно в меньших количествах, чем пальмитиновая. Так, в хлопковом масле ее содержится всего 2%, в кокосовом и пальмоядровом, в оливковом, соевом, кунжутном, арахисном, маисовом, в маслах крестоцветных (сем. *Cruciferae*) — от 1 до 6%; в говяжьем и бараньем сале 24—31%; в свином сале 12—16%; в конском жире — около 7%, в молочных жирах 10—11%, в рыбьих жирах и ворванях 0,5—3,5%. Большой процент стеариновой кислоты находится в гидрированных жирах, так как она является конечным продуктом гидрогенизации олеиновой, петрозелиновой, линолевой, линоленовой и элеостеариновой кислот.

Стеариновая кислота кристаллизуется из спирта в форме листочков с т. пл. 69,6°. Хорошо растворима в хлороформе (50:100). Растворимость ее в различных растворителях падает в последовательности $\text{CS}_2 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CCl}_4 > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3\text{COCH}_3$; в воде почти не растворима (0,00029:100 при 20°).

Нонадециловая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{17} \cdot \text{COOH}$, т. пл. 68°, исследована мало.

Арахиновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{COOH}$, принадлежит к числу довольно распространенных кислот и входит в состав многих жиров, но в относительно малых количествах — в большинстве растительных масел ее доля не превышает 1% и только в арахисном доходит до 2—5%. Лишь немногие жиры содержат значительные количества арахиновой кислоты; таковы рамбутановое сало (из растения нефелиум репейниковый *Nephelium lappaceum*) 21—25, иногда до 35% [57], и макассарское масло (из растения шлейхера трехпарная, *Schleichera trijuga*) — до 31% [5, стр. 189]. При гидрогенизации рыбьих жиров процент арахиновой кислоты в них возрастает за счет насыщения гадолеиновой кислоты $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$.

Арахиновая кислота кристаллизуется из спирта в виде блестящих листочков с т. пл. 75,3°. В воде не растворима,

умеренно растворима в спирте, хорошо — в бензоле, хлороформе и эфире.

n-Генэйкозановая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{19} \cdot \text{COOH}$, кристаллическое вещество с т. пл. $74,3^\circ$. Мало изучена.

Бегеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{COOH}$, в небольших количествах присутствует в маслах крестоцветных (в рапсовом, сурепном, горчичном и др.), в значительно больших найдена в бегеновом масле, извлекаемом из семян растения моринга маслоносная (*Moringa oleifera*) 2,7—6,5% [58], в масле орехов *Lophira alata*—14,2% и семян *Xylia xylocarpa* — 17%. Переменное, но относительно небольшое количество ее обнаружено в шерстяном жире [59], в горном воске, в молочных жирах, в сардиновом и селедочном жирах, в китовой ворвани, в акульем печеночном жире. Значительные количества бегеновой кислоты можно найти после гидрирования в жирах, которые в натуральном виде содержат много эруковой кислоты (например, в рапсовом масле).

Бегеновая кислота кристаллизуется из этанола в иголках с т. пл. $79,9^\circ$.

n-Трикозановая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21} \cdot \text{COOH}$, т. пл. $79,1^\circ$.

Лигноцериновая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22} \cdot \text{COOH}$, в весьма малых количествах находится во многих жирах и в больших — в восках. Из растительных масел лигноцериновую кислоту содержат кунжутное (0,4%), соевое (0,1%), маисовое (0,2%), подсолнечное (0,4%), рапсовое (0,8—2,4%), арахисное и горчичное (~1%). В масле семян аденатеры павлиньей (*Adenathera pavonina*) входит около 25% лигноцериновой кислоты [60]. В небольших количествах она найдена в жирах морских животных. В карнаубовом воске ее содержится до 11,5% [61].

После перекристаллизации из этанола кислота образует игольчатые кристаллы с т. пл. $84,1^\circ$.

n-Пентакозановая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{23} \cdot \text{COOH}$, воскоподобное твердое кристаллическое вещество с т. пл. $83,5^\circ$.

n-Гексакозановая (цератиновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{24} \cdot \text{COOH}$, находится почти во всех растительных восках, в восках, вырабатываемых насекомыми (например, в пчелином), в шерстяном жире [59] и в горном воске; в частности, в карнаубовом воске ее содержание доходит до 4,5% [61]. В большинстве восков кислота присутствует в форме сложных эфиров с высшими прямоцепочечными спиртами. Т. пл. $87,7^\circ$.

n-Гептакозановая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{25} \cdot \text{COOH}$, кристаллическое вещество с т. пл. $87,6^\circ$.

Монтановая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\cdot\text{COOH}$, входит в состав растительных восков (канделилла, карнауба — 6,3%, хлопкового), пчелиного и горного (до 40%) воска. Т. пл. $90,9^\circ$.

n-Нонакозановая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{27}\cdot\text{COOH}$, т. пл. $90,3^\circ$.

Мелиссиновая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\cdot\text{COOH}$, содержится в восках карнаубовом (3%), сахарного тростника, пчелином, шелка-сырца, горном. Т. пл. $93,6^\circ$.

n-Гентриаконтановая кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_{29}\cdot\text{COOH}$, т. пл. $93,1^\circ$.

Дотриаконтановая (лакцеровая) кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_{30}\cdot\text{COOH}$, обнаружена в шеллаке. Т. пл. $96,2^\circ$.

Тритриаконтановая (церомелиссиновая, псиллиновая) кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_{31}\cdot\text{COOH}$, найдена в восках церопласта восконосного (*Ceroplastes ceriferus*) и церопласта краснеющего (*Ceroplastes rubens*). Возможно, что является смесью кислот с четным числом углеродных атомов.

Тетратриаконтановая (геддовая) кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_{32}\cdot\text{COOH}$, выделена из гедда-воска (воск диких пчел). Т. пл. $98,4^\circ$.

Пентатриаконтановая (церопластинная) кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_{33}\cdot\text{COOH}$, по-видимому, является смесью кислот с четным числом углеродных атомов. Обнаружена в воске растения *Ceroplastes rubens* и в оливковом воске. Т. пл. $98,4^\circ$.

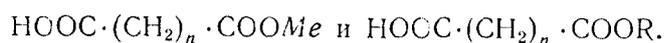
Кислоты с более длинными углеродными цепями (гекса-, гепта-, октатриаконтановые), как и большинство упомянутых выше кислот нормального строения с нечетным числом углеродных атомов, синтезированы, но в природных жирах и восках либо вообще не обнаружены, либо найдены в небольших количествах, причем индивидуальная природа многих из этих кислот продолжает оставаться сомнительной.

6. ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

Двухосновные насыщенные кислоты нормального строения изредка и в малых количествах встречаются в натуральных жирах и восках. Они представляют для нас интерес как продукты деструктивного окисления непредельных одноосновных кислот и, кроме того, потому, что играют существенную роль в процессах метаболизма жиров. Иногда двухосновные кислоты возникают в жирах в результате самопроизвольно протекающего окисления тех из них, которые богаты высоконепредельными кислотами; так, например, их находят в льняном масле.

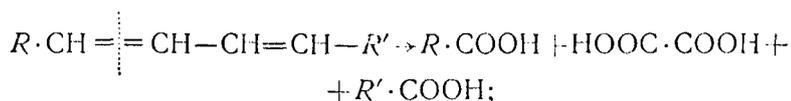
Общая формула их строения $\text{HOOC}\cdot(\text{CH}_2)_n\cdot\text{COOH}$. Для первого члена ряда, т. е. для щавелевой кислоты, n равно нулю.

Подобно одноосновным кислотам двухосновные тоже образуют соли, а также сложные эфиры с одно- и многоосновными спиртами. Вследствие наличия двух карбоксильных групп эти кислоты могут вступать в реакцию обеими группами, образуя соответственно средние соли и полные эфиры $MeOOC \cdot (CH_2)_n \cdot COOMe$ и $ROOC \cdot (CH_2)_n \cdot COOR$ или кислые соли и полуэфиры, если в реакцию вступает одна из двух карбоксильных групп,

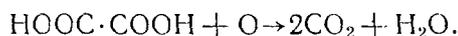


Благодаря наличию двух гидрофильных карбоксильных групп двухосновные кислоты лучше растворяются в воде, чем одноосновные. Низшие члены ряда менее растворимы в органических растворителях, чем соответствующие монокарбоновые кислоты. Кислоты с четным числом углеродных атомов имеют более высокие температуры плавления, чем примыкающие к ним в гомологическом ряду кислоты с нечетным числом углеродов.

Щавелевая кислота, $HOOC \cdot COOH$, хотя и встречается во многих растениях, однако в состав масел не попадает. Можно было бы ожидать ее возникновения в процессе окисления жирных кислот с сопряженными двойными связями

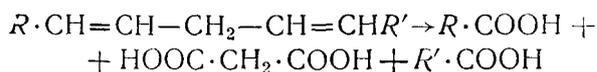


однако этого не наблюдается вследствие того, что окисление не останавливается на стадии образования щавелевой кислоты, а идет дальше — до углекислоты и воды



Среди продуктов деструкции непредельных жирных кислот можно найти кислоты:

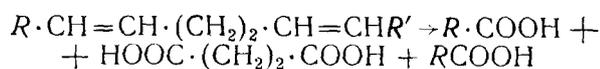
малоновую, $HOOC \cdot CH_2 \cdot COOH$, получающуюся при окислении соединений с двойными связями, разделенными одной метиленовой группой, например линолевой и линоленовой, —



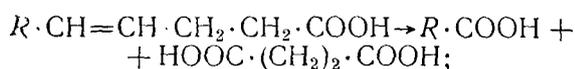
или непредельных одноосновных кислот с двойной связью в 3,4-положении —



янтарную, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, образующуюся при окислении кислот типа

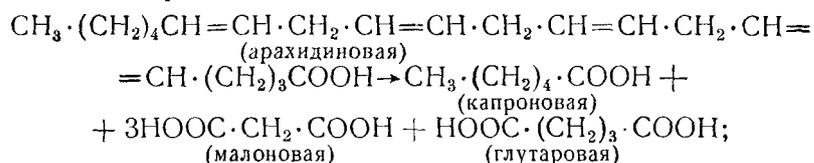


или

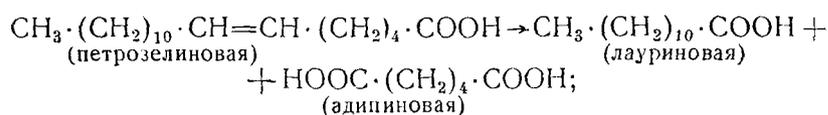


примером кислот первого типа может служить хирагоновая, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, и второго типа — тсузуиновая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, кислота;

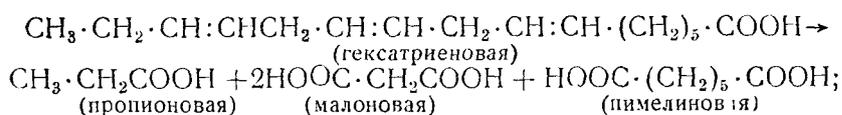
глутаровую, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$, получающуюся при окислении арахидоновой кислоты —



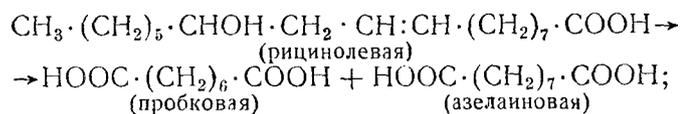
адипиновую, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, получающуюся при окислении петрозелиновой кислоты —



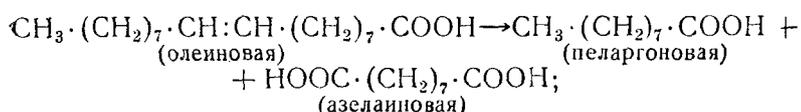
пимелиновую, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$, продукт окисления 7, 10, 13-гексатриеновой кислоты —



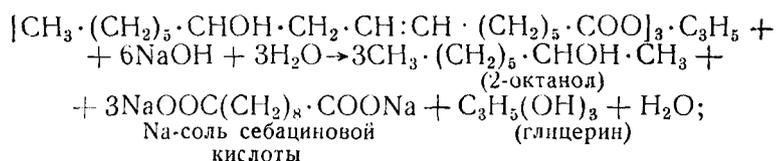
пробковую, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$, образующуюся при продолжительном окислении рицинолевой кислоты, разбавленной азотной кислотой при высокой температуре —



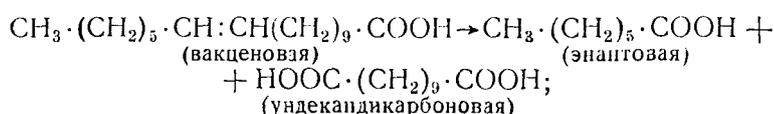
азелаиновую $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, получающуюся при окислении очень многих натуральных непредельных жирных кислот, как например олеиновой, линолевой, линоленовой, рицинолевой и др. —



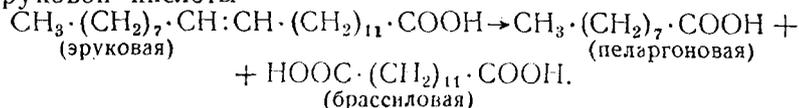
себациновую, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$, образующуюся при сплавлении касторового масла с едким натром при 250—300°—



ундекандикарбоновую, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$, продукт окисления вакценовой кислоты —



брасилловую, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$, продукт окисления эруковой кислоты —



В японском воске (или японском растительном сале) найдено несколько двухосновных кислот, в сумме составляющих 5—7% от веса сала (остальное приходится на глицериды пальмитиновой, стеариновой, арахидиновой и олеиновой кислот) [62]. В состав смеси двухосновных кислот входят **нонадекандикарбоновая**, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_{17} \cdot \text{COOH}$, **эйкозандикарбоновая**, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{COOH}$, **генийкозандикарбоновая** (японская), $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_{19} \cdot \text{COOH}$, **докозандикарбоновая**, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{COOH}$ и **трикозандикарбоновая**, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_{21} \cdot \text{COOH}$, кислоты.

Некоторые свойства перечисленных в этом разделе кислот приведены в табл. 19.

Б. КИСЛОТЫ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ ЦЕПЬЮ (ИЗО-КИСЛОТЫ)

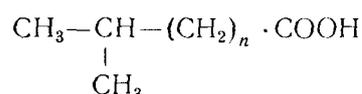
Долгое время считалось, что из разветвленных кислот в жирах (точнее, в дельфиньем жире) встречается только одна — *изо*-валерьяновая — кислота. Пользуясь современными, более совершенными методами исследования, удалось

Таблица 19

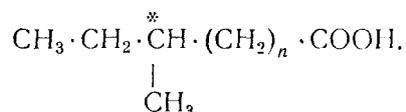
Двухосновные насыщенные кислоты нормального строения

| Кислота | Радикал кислоты | Мол. вес | Число нейт- рали- зации | Т. пл. | | Т. кип. °C | Уд. вес d_4^{20} | Показатель преломления n_D^{20} | Растворимость в воде, г/100 мл при 20° | Константа диссо- циации | |
|--------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------------------|---------------|-------------------|-------------------|-----------------------|---|---|----------------------------|-------------------|
| | | | | 101 189(6) | 150 (возгонка) | | | | | $K_1 \times 10^6$ | $K_2 \times 10^6$ |
| Щавелевая | — | 90,02 | 1246,5 | 101 189(6) | 150 (возгонка) | 1,475(20) | 1,653 (20) | 1,475(20) | 10,2 | 38000 | 43,7 |
| Малоновая | —CH ₂ — | 104,03 | 1078,5 | 135,6 | Разлож. | — | 1,631 (15) | — | 73,5 | 1770 | 4,5 |
| Янтарная | —(CH ₂) ₂ — | 118,05 | 950,5 | 185,0 | 235 (разл.) | — | 1,564 (15) | — | 6,8 | 73,6 | 5,34 |
| Глутаровая | —(CH ₂) ₃ — | 132,06 | 849,7 | 97,5 | 304 (разл.) | 1,4188 (106,4) | 1,429 (15) | 1,4188 (106,4) | 63,9 | 46,0 | 5,29 |
| Алпиновая | —(CH ₂) ₄ — | 146,08 | 768,1 | 153,5 | 265 (100) | — | 1,366 (20) | — | 1,5(15°) | 39,0 | 4,87 |
| Пимелиновая | —(CH ₂) ₅ — | 160,10 | 700,9 | 105,7 | 272 (100) | — | 1,329 (15) | — | 5,0 | 33,3 | 4,71 |
| Пробковая | —(CH ₂) ₆ — | 174,11 | 644,5 | 140,0 | 279 (100) | — | — | — | 0,14 (16°) | 30,7 | 4,64 |
| Азелановая | —(CH ₂) ₇ — | 188,13 | 596,4 | 106,5 | 360 (разл.) | 1,4303 (110,6) | 1,029 (20) | 1,4303 (110,6) | 0,24 | 28,2 | 3,0 |
| Себаценовая | —(CH ₂) ₈ — | 202,14 | 555,1 | 134,5 | 295 (100) | 1,422 (133,3) | — | 1,422 (133,3) | 0,1(17°) | 28,0 | 3,0 |
| Ундекандикар- боновая | —(CH ₂) ₉ — | 216,16 | 519,1 | 111,0 | — | — | — | — | — | — | — |

установить наличие значительного числа таких кислот главным образом в липидной части бактерий и в очень небольших количествах — в шерстяном и молочных жирах, в бараньем и бычьем сале, в акульем печеночном жире и в некоторых восках. Иногда эти кислоты входят в состав сложных эфиров, образованных с высшими алифатическими или терпеновыми спиртами и стеринами, а также в состав фосфатидов. Боковая ветвь обычно представлена метильной группой, стоящей у предпоследнего С-атома (*изо*-кислоты) —



или у третьего с конца С-атома (*анте-изо*-кислоты) —



Благодаря наличию асимметрического углеродного атома *анте-изо*-кислоты оптически активны: те из них, которые встречаются в натуральных жирах, вращают плоскость поляризации вправо. Боковая цепь редко имеет больше одного углеродного атома или расположена в большем отдалении от концевой метильной группы, чем указано выше.

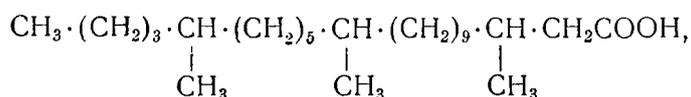
Приводим сведения о разветвленных насыщенных алифатических кислотах, встречающихся в натуральных жирах и восках.

***изо*-Масляная кислота**, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$, встречается в корнях арники, в летучем погоне бараньего сала [63], в жире морской свинки [64]. Бесцветная жидкость, т. заст. — 47°, т. кип. 154,4°; $d_4^{20} = 0,949$; $n_D^{20} = 1,3930$. Мало растворима в воде, смешивается во всех отношениях с этанолом, эфиром и хлороформом.

***изо*-Валерьяновая (β -метилмасляная) кислота**, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, была обнаружена Шевредем в головном жире дельфина и в жире морской свинки и названа им фокеновой кислотой [46]. В челюстном жире морской свинки ее содержится до 27% [65]. В малых количествах она присутствует в маслах ананасном и лавандовом, в летучем погоне бараньего сала [63], в китовом и других жирах. Это — бесцветная жидкость с неприятным запахом. При охлаждении застывает кристаллической массой с т. пл. — 51°; при стоянии переходит в другую модификацию с т. пл. — 37,6°;

Фитомоновая кислота, $C_{20}H_{40}O_2$, выделена из ацетонового жирового экстракта и из фосфатидной фракции бактерий *Phytomonas tumefaciens* [72]. По предположительному ее строению — это 10- или 11-метилнонадециловая кислота. Т. пл. 24° .

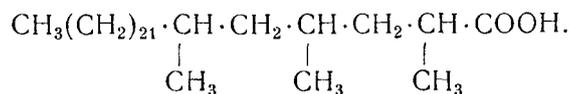
Фтионовая кислота, $C_{26}H_{52}O_2$, получена из туберкулезных бацилл. Предположительное ее строение —



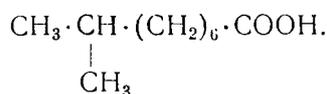
иными словами, это 3,13,19-триметилтрикозановая кислота [73]. Т. пл. $20-21^\circ$, $[\alpha]_D = +12,56^\circ$.

В тех же туберкулезных бациллах присутствуют кислоты $C_{24}H_{48}O_2$, $C_{25}H_{50}O_2$, $C_{27}H_{54}O_2$, что вызывает сомнение в индивидуальности фтионовой кислоты.

Микоцерановая (микоцерезиловая) кислота извлечена из жирорастворимой фракции свинцовых солей липидов туберкулезных бацилл [74]. Вращает плоскость поляризации влево; $[\alpha]_D = -5$ до -6° (в хлороформном растворе). Ей приписывается формула $C_{30}H_{60}O_2$ или $C_{31}H_{62}O_2$ и строение

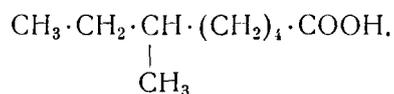


изо-Кислоты и анте-изо-кислоты шерстяного жира. Большой неожиданностью явилось открытие Уэйткэмп, утверждающего, что в состав шерстяного жира (овечьего пота), кроме нормальных насыщенных жирных кислот, входит целый ряд разветвленных кислот [59]. Некоторые из них содержат цепочку из нечетного числа углеродных атомов и боковую метильную группу у предпоследнего С-атома (*изо-кислоты*). Примером такой кислоты может служить *изо-капроновая* (8-метилнонановая)



Разветвленные кислоты другой серии имеют прямую цепочку из четного числа углеродных атомов и боковую метильную группу у 3-го с конца С-атома (*анте-изо-кислоты*). Как отмечалось выше, это — оптически активные кислоты.

Примером кислот такого типа является 6-метилоктановая (6-метилкаприловая) кислота



Температуры плавления *изо*-кислот и кислот нормального строения близки между собой; так, температура плавления миристиновой кислоты равна 53,9°, *изо*-миристиновой—53,3°; стеариновой—69,6°, *изо*-стеариновой—69,5°. Однако смешение нормальной кислоты с ее изомером ведет к значительному снижению температуры плавления.

анте-изо-Кислоты характеризуются способностью вращать плоскость поляризации и своеобразной кристаллической структурой в форме спиралевидных ленточек.

Характеристика тех и других кислот представлена в табл. 20. По приведенным в таблице данным разветвленные кислоты составляют около 50% суммы кислот, входящих в состав шерстяного жира, а по другим сведениям количество их доходит до $\frac{2}{3}$ общего содержания этерифицированных жирных кислот.

Присутствие некоторых из числа указанных в табл. 20 кислот обнаружено в молочном жире, в говяжьем, бараньем, утином и гусином сале.

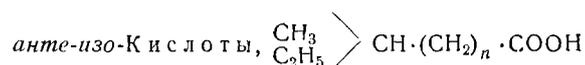
Таблица 20

Разветвленные кислоты шерстяного жира

| Кислота | Значение <i>n</i> в формуле строения кислоты | Содержание кислоты в шерстяном жире, % | Т. пл., °С | | |
|--|--|--|------------|---------------|---|
| | | | кислоты | амида кислоты | метилового эфира кислоты при 2 мм рт. ст. |
| <i>изо</i> -Кислоты, $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{COOH}$ | | | | | |
| <i>изо</i> -Каприловая | 6 | 0,1 | — | 103,1 | 75 |
| <i>изо</i> -Лауриновая | 8 | 0,3 | 41,2 | 108,0 | 100,5 |
| <i>изо</i> -Миристиновая | 10 | 2,2 | 53,3 | 107,3 | 124,5 |
| <i>изо</i> -Пальмитиновая | 12 | 4,5 | 62,4 | 102,1 | 146,5 |
| <i>изо</i> -Стеариновая | 14 | 3,1 | 69,5 | 107,3 | 166,5 |
| <i>изо</i> -Арахидиновая | 16 | 3,9 | 75,3 | 105,1 | 185,0 |
| <i>изо</i> -Бегеновая | 18 | 3,1 | 79,4 | 108,4 | 202,5 |
| <i>изо</i> -Лигноцеринсвая | 20 | 2,2 | 83,1 | 110,5 | 219,0 |
| <i>изо</i> -Церотиновая | 22 | 2,8 | 86,9 | 112,1 | 234,0 |
| <i>изо</i> -Монтановая | 24 | 0,6 | 89,3 | — | 248,0 |

Продолжение табл. 2)

| Кислота | Значение n в формуле строения кислоты | Содержание кислоты в шерстяном жире, % | Т. пл., °С | | |
|---------|---|--|------------|---------------|---|
| | | | кислоты | амида кислоты | метилового эфира кислоты при 2 мм рт. ст. |



| | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-------|-------|-------|
| 6-метилоктановая | 4 | 0,1 | — | 89,7 | 60,0 |
| 8-метилдекановая | 6 | 0,5 | -18,5 | 87,1 | 88,0 |
| 10-метилдодекановая | 8 | 0,8 | 6,2 | 92,4 | 112,5 |
| 12-метилтетрадекановая | 10 | 3,8 | 23,0 | 85,4 | 136,0 |
| 14-метилгексадекановая | 12 | 2,8 | 36,8 | 90,9 | 156,5 |
| 16-метилоктадекановая | 14 | 3,8 | 46,8 | 93,2 | 176,0 |
| 18-метилэйкозановая | 16 | 4,5 | 55,6 | 94,1 | 194,0 |
| 20-метилдокозановая | 18 | 2,8 | 62,1 | 99,1 | 211,0 |
| 22-метилтетракозановая | 20 | 5,6 | 67,8 | 101,5 | 227,0 |
| 24-метилгексакозановая | 22 | 4,2 | 72,9 | 104,5 | 241,5 |
| 26-метилоктакозановая | 24} | 1,0 | 76,1 | 102,8 | — |
| 28-метилтриаконтановая | 26} | | 80,7 | 107,0 | 266,0 |

II. Ненасыщенные жирные кислоты

А. КИСЛОТЫ С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

(АЛКЕНОВЫЕ)

Непредельные жирные кислоты нормального строения отличаются от описанных насыщенных кислот присутствием одной или нескольких двойных (этиленовые кислоты) или — реже — тройных (ацетиленовые кислоты) связей. Наличие кратных связей существенно влияет на физические и химические свойства кислот. О химических особенностях непредельных кислот мы уже говорили; что касается физических свойств, отметим, что непредельные кислоты за редким исключением имеют более низкие температуры плавления, чем соответствующие им насыщенные кислоты; удельный вес их несколько выше; растворимость в органических растворителях тоже больше, чем у насыщенных кислот; показатель преломления тем выше, чем больше кратных связей в молекуле кислоты.

1. КИСЛОТЫ ПРЯМОЦЕПОЧЕЧНЫЕ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

а. МОНОЭТИЛЕНОВЫЕ (МОНОЕНОВЫЕ) КИСЛОТЫ

В этом разделе рассматриваются кислоты нормального строения с одной двойной связью. Общая их формула — $C_n H_{2n-2} O_2$ или $C_n H_{2n-1} COOH$. Для кислот с числом углеродных атомов больше трех становится возможной изомерия, обусловленная различным положением двойной связи; для каждой этиленовой кислоты возможна еще и геометрическая или *цис-транс*-изомерия.

В натуральных жирах содержатся моноэтиленовые кислоты с четным числом углеродных атомов, из них в значительных количествах пальмитолеиновая, $C_{16}H_{30}O_2$, олеиновая и некоторые ее изомеры, $C_{18}H_{34}O_2$, и эруковая, $C_{22}H_{42}O_2$, кислоты; остальные начиная с обтусиловой, $C_{10}H_{18}O_2$, и выше — редко и в очень небольших количествах. Некоторые из низкомолекулярных моноэтиленовых кислот с нечетным числом углеродных атомов являются продуктами превращения или распада натуральных жирных кислот.

Акриловая кислота, $CH_2=CH\cdot COOH$, — самый низкомолекулярный представитель ряда моноэтиленовых кислот.

Для **бутиленовой** кислоты, $C_4H_6O_2$, оказывается возможным существование двух изомеров положения — $CH_3\cdot CH=CH\cdot COOH$ (кротоновая, или α -бутиленовая кислота) и $CH_2=CH\cdot CH_2\cdot COOH$ (винилуксусная, или β -бутиленовая).

Кротоновая кислота существует в двух геометрических модификациях: *транс*-модификация $CH_3\cdot CH$ (т. пл. $71,5^\circ$)

$\begin{array}{c} \parallel \\ HC\cdot COOH \end{array}$
и *цис*-модификация (или *изо*-кротоновая кислота) $HC\cdot CH_3$
 $\begin{array}{c} \parallel \\ HC\cdot COOH \end{array}$

(т. пл. $15,5^\circ$). В литературе имеются указания на то, что обе модификации этой кислоты присутствуют в кротоновом масле, содержащемся в семенах тропического вечнозеленого растения *Croton tiglium* [75].

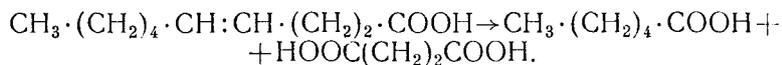
Винилуксусной кислоты в натуральных маслах не находим; она известна только как синтетическая.

Все теоретически возможные **пентеновые кислоты**: 2-пентеновая, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH=CH\cdot COOH$, 3-пентеновая, $CH_3\cdot CH=CH\cdot CH_2\cdot COOH$, 4-пентеновая, $CH_2=CH(CH_2)_2\cdot COOH$, и для первых двух их *цис*- и *транс*-модификации синтезированы и изучены; в природных жирах и восках они не встречаются.

Точно так же синтезированы четыре возможные *n*-гексановые кислоты, четыре из пяти возможных гептеновых, две из шести октеновых и две из семи ноненовых.

Для деценовых кислот может существовать восемь изомеров положения, из них два изомера приготовлены синтетически: 2-деценовая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, и 3-деценовая, $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, и два найдено в натуральных жирах. Это — обтусиловая и капролеиновая кислоты.

Обтусиловая (4-деценовая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, выделена из масла семян распространенного в Корее растения *Lindera obtusiloba* [76]. Доказательством строения этой кислоты является превращение ее при гидрогенизации в каприновую и распад при деструктивном окислении на капроновую и янтарную —

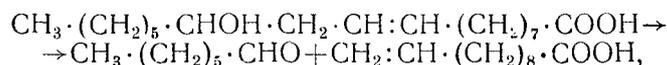


Капролеиновая (9-деценовая) кислота, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, обнаружена в количестве 0,1—0,3% в жире коровьего молока, в других молочных жирах [77—81], а также в черепном жире кашалота [82]. Для нее характерно особенное расположение двойной связи у концевого углеродного атома; вместе с тем она находится в таком же положении по отношению к карбоксилу, как в олеиновой и многих других непредельных кислотах. Поэтому среди продуктов ее окисления мы находим, как и при окислении олеиновой кислоты, азелаиновую кислоту



Из девяти возможных **ундеценовых кислот**, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, различающихся положением двойной связи, известны 6-, 9- и 10-ундеценовые. Все они синтезированы, в природе же не найдены.

10-ундеценовая кислота получается в процессе пиролиза рицинолевой кислоты или касторового масла —



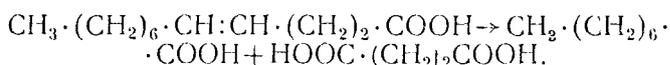
Гепганаль

10-ундециленовая

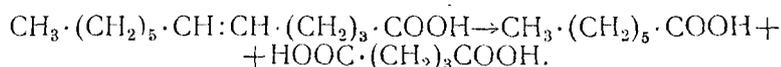
Строение ее доказывается превращением при гидрогенизации в ундекановую, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$, и при окислении — в себациновую $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$, кислоту.

Из десяти возможных изомерных по положению двойной связи додеценовых кислот три найдены в природных жирах и две — 2-додеценовая; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$, и 11-додеценовая, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_9\cdot\text{COOH}$, — синтезированы.

4-додеценовая (линдериновая) кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{COOH}$, выделена из масел семян нескольких растений — *Lindera obtusiloba*, *Lindera hypoglauca* и других, — принадлежащих к семейству лавровых (*Lauraceae*) [76, 83, 84], в составе которых главным компонентом является лауриновая кислота. Строение линдериновой кислоты доказано превращением в лауриновую при гидрогенизации и окислением до каприновой и янтарной кислот —



5-додеценовая (лауролеиновая) кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_3\cdot\text{COOH}$, найдена в кашалотовой ворвани и его же черепном жире [85]. Дает при окислении *n*-гептановую и глутаровую кислоты —

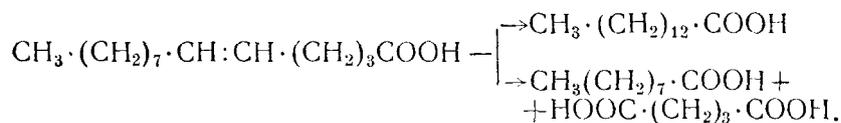


9-додеценовая кислота, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COOH}$, обнаружена в воске червеца кошенили (*Coccus cacti*) и в различных молочных жирах [86, 87]. По положению двойной связи, такому же, как и в оленовой кислоте, может вернее, чем 5-додеценовая, именоваться лауролеиновой.

Из тридеценовых кислот синтезированы две: 2-тридеценовая, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_9\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$, и 12-тридеценовая, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{COOH}$. Три тетрадеценовые кислоты найдены во многих растительных и животных жирах, хотя и в очень малых количествах.

4-тетрадеценовая (тсузуиновая) кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_8\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{COOH}$, входит в состав масел азиатских растений *Tetradenia glauca*, *Lindera hypoglauca*, *Lindera obtusiloba* и многих других, принадлежащих к сем. *Lauraceae* [76, 83, 84, 88].

5-тетрадеценовая (физотериновая) кислота, $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_3\cdot\text{COOH}$, найдена в селедочном, сардиновом жире, в ворвани кашалота (до 4%), в черепном жире кашалота (до 14%), в дельфиньем и китовом жире [85, 89, 90—92]. При гидрогенизации превращается в миристиновую, при окислении — в пеларгоновую и глутаровую кислоты —



9-тетрадеценвая (миристолеиновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, обнаружена в ворванях, жире угря, черепашьем жире, молочных жирах [93]. Она составляет 25% суммы жирных кислот масла орехов *Pycanthus kombo* [94]. Кислота известна в двух модификациях: *цис*- и *транс*- с т. пл. -4 и $+18,5^\circ$ соответственно. При окислении дает *n*-валерьяновую и азелаиновую кислоты.

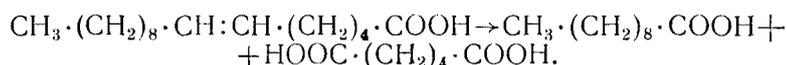
Из пентадеценовых кислот синтезированы 2-пентадеценвая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, и 14-пентадеценвая $\text{CH}_2 : \text{CH}(\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{COOH}$, и найдена в природе одна—6-пентадеценвая.

6-пентадеценвая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, обнаружена в волосяном жире человека [95]. В доказательство ее строения она была окислена перекисью водорода в безводной муравьиной кислоте до диоксипентадекановой, которая при дальнейшем окислении перманганатом в кипящем ацетоне дала пеларгоновую кислоту, чем и устанавливается положение двойной связи между шестым и седьмым углеродными атомами.

Из гексадеценовых кислот наиболее распространенной является **9-гексадеценвая (пальмитолеиновая, зоомариновая, физетоловая) кислота**, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. Она присутствует в микробах, в спорах тайнобрачных растений, в жирах многих холоднокровных животных (рыб, амфибий, рептилий) и морских млекопитающих [96], в жирах печеночных, птичьих, молочных, в яичном желтке, во многих растительных жирах. Содержание этой кислоты в животных жирах лежит в пределах 3—25%. Раньше считалось, что количество ее в растительных маслах не превышает 1%. В настоящее время, однако, установлено, что во многих растительных маслах ее содержится значительно больше; так, в масле семян *Pringlea antiscorbutica* обнаружено до 4% пальмитолеиновой кислоты [97], в масле орехов катеху — до 7,2% [98], аргентинского авокадо — до 8,3% и больше [99]; жир семян австралийского дерева *Macadamia terniflora*, а также жиры некоторых морских водорослей содержат до 20% этой кислоты [100, 101]; жир, извлеченный из спор *Licopodium clavatum* — до 35%.

Из других гексадеценовых кислот 6-гексадеценвая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, была выделена из пота

человеческих волос [95]. При окислении в зависимости от примененного окислителя она образует ту или иную форму 6,7-диоксипальмитиновой кислоты с т. пл. 91—91,5 или 110,5—111°; при глубоком окислении дает каприновую и адипиновую кислоты



Синтетически были изготовлены еще 2-гексадеценвая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, и 7-гексадеценвая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$, кислоты. Эта последняя присутствует в селедочном жире [102].

Из кислот с 17 углеродными атомами была синтезирована 2-гептадеценвая кислота, $(\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH})$; 6-гептадеценвая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, и 8-гептадеценвая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$, найдены в поте волос человека [95]. Первая из них при окислении дает *n*-ундекановую, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$, и адипиновую, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$; вторая — пеларгоновую, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, и пробковую, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$, кислоты.

9-гептадеценвая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, была выделена из салышикового жира ягнят. В сале мускусного быка найдены *цис*- и *транс*-модификации 9-гептадеценвой кислоты, а в сливочном масле — 0,06% *цис*-кислоты [103—105]. Обе модификации при гидрогенизации превращаются в маргариновую кислоту, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{COOH}$, а при окислении дают каприловую и азелаиновую кислоты.

Из октадеценвых кислот наиболее распространена **олеиновая (9-*цис*-октадеценвая)**, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. В редких жирах ее вовсе не находится, во многих она присутствует в десятках процентов, а в некоторых является основным компонентом жирнокислотной смеси: так, в масле арахиса ее содержание составляет 50—80%, в оливковом 69—85%. Ее строение и, в частности, *цис*-конфигурация с несомненностью установлены различными методами (стр. 104). Отметим, что, по литературным данным [106], олеиновая кислота, полученная, скажем, из оливкового масла, содержит 84—98% 9-октадеценвой кислоты, остальное приходится на долю 8- и 10-октадеценвых. Однако пока не представляется возможным сказать, присутствуют ли эти изомеры в нативном масле (в плодах) наряду с 9-октадеценвой кислотой или в процессах выделения кислоты происходит смещение двойной связи.

Чистая олеиновая кислота представляет собой маслянистую жидкость, при охлаждении застывающую в кристаллическую массу. Известны две кристаллические формы ее с т. пл. 13,4° и 16,3°.

Элаидиновая (транс-9-октадеценовая) кислота является геометрическим изомером олеиновой и получается из этой последней путем изомеризации, протекающей под действием окислов азота, сернистой кислоты, селена и других катализаторов.

Элаидиновая кислота кристаллизуется в бесцветных кристаллах с т. пл. 44,5°.

До недавнего времени считалось, что в натуральных жирах элаидиновой кислоты не встречается. Однако в настоящее время, пользуясь методами инфракрасной спектрофотометрии, удалось установить наличие небольших количеств ее в сале жвачных животных—говяжьим, бараньим, оленьим и других, а также в молочных жирах [107].

Петрозелиновая (6-октадеценовая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, *цис*-форма, присутствует в масле семян петрушки (*Petroselinum sativum*) [108] и других зонтичных растений (сем. *Umbelliferae*), а также в маслах растений из сем. аралиевых (*Araliaceae*) и симаубовых (*Simarubaceae*) [109, 110]. В состав некоторых из этих масел входит в количестве до 75% и больше [111].

Температура плавления натуральной петрозелиновой кислоты 32—34°. Пока не совсем понятно, почему петрозелиновая кислота, полученная синтетически, полунасыщением таририновой кислоты, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{C}:\text{C}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, имеет более низкую т. пл. 29—30°.

транс-Модификация петрозелиновой кислоты, так называемая **петрозэлаидиновая кислота**, получается изомеризацией *цис*-формы под действием окислов азота, селена и других катализаторов. Т. пл. 54°. Есть указания на присутствие небольших количеств петрозэлаидиновой кислоты в масле плодов лесного купыря (*Anthriscus sylvestris*) [112].

Вакценовая (11-транс-октадеценовая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$, — одна из немногих *транс*-этиленовых кислот, найденных в натуральных, главным образом животных, жирах. Установлено присутствие до 1,6% ее в говяжьим сале, 1—2% — в бараньим, 0,2% — в свином сале, 1,0—4,7% — в коровьем масле [113].

Соответствующая вакценовой *цис*-11-октадеценовая кислота присутствует в небольших количествах в мозговой ткани, в жире *Lactobacillus arabinosus*; в масле семян *Asclepia syriaca* ее содержание определяется в 15% [114].

Содержание остальных октадеценовых кислот в натуральных жирах незначительно. Однако по ряду признаков можно думать, что в богатых олеиновой кислотой жирах ей сопутствуют в малых количествах ее изомеры положения, которые не так-то легко отделить от основных компонентов жирнокислотной смеси. Существенно важно то обстоятельство, что в процессах переработки жиров, при длительном кипячении с концентрированными щелочами, при гидрогенизации, галоидировании—дегалоидировании, гидратации—дегидратации и т. п. происходит перемещение двойной связи, так что в жирах, подвергшихся той или иной обработке, всегда наряду с натуральной *цис*-9-олеиновой кислотой можно найти разнообразные изомеры положения и продукты их элаидинирования.

Среди продуктов неполной гидрогенизации масел, содержащих линолевою и линоленовую кислоты, мы естественным порядком находим 12-октадеценовую и 15-октадеценовую кислоты; масла, содержащие элеостеариновую кислоту, при неполной гидрогенизации образуют 11- и 13-октадеценовые кислоты. Но, кроме того, в результате смещения двойной связи из 9-олеиновой образуются 8- и 10-октадеценовые кислоты, так что в зависимости от жирнокислотного состава исходного масла, от глубины и условий гидрогенизации (природы катализатора, его активности, его количества, температуры процесса и пр.) в гидрированном жире обнаруживаются большие или меньшие количества разнообразных „новых кислот гидрогенизации“, т. е. различных изомерных *цис*- и *транс*-октадеценовых кислот.

2-октадеценовая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, была синтезирована различными методами. Получается при сплавлении олеиновой кислоты с едким кали. Октадеценовые кислоты с двойными связями в 3, 4, 5, 7, 8, 10, 12, 17-положениях были синтезированы различными методами и изучены в *цис*- и *транс*-модификациях.

Нонадеценовых кислот в природе не встречается. Синтезирована одна только **2-нонадеценовая кислота**, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

Из эйкозеновых кислот, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$, в природных жирах обнаружены только три:

5-эйкозеновая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$, *цис*-модификация, найденная в количестве 65% в масле семян *Limnanthus Douglasii* [115];

гадоленовая (цис-9-эйкозеновая), $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, названная по имени трески (*Gadus*), поскольку впервые была обнаружена в тресковом рыбьем

жире в количестве 5—15% [116]; она присутствует в селедочном (11,7%) [117], акульем печеночном (16,4%) [118] и кашалотовом жире, а также в других жирах рыб и морских млекопитающих; ее строение доказано методом встречного синтеза;

11-эйкозеновая (гондоиновая), $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$, найдена наряду с гадолеиновой в тресковом жире, в китовой ворвани, в акульем печеночном жире и др. Кроме того, она обнаружена в жидком воске семян *Simmondsia chinensis* (сем. буковых), в масле семян *Conringia orientalis*, в масле *Cardiospermum halicacabum*, в котором содержание ее достигает 42% [119]; в небольших количествах эта кислота присутствует в маслах крестоцветных (*Cruciferae*)—в сурепном, рапсовом, горчичном и др. При окислении образует пеларгоновую и ундекандикарбоновую кислоты.

Из докозеновых кислот, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$, в природных жирах найдено три:

5-докозеновая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$, *цис*-форма, в количестве 7% в масле семян *Limnanthes Douglasii*; там же обнаружено 10% другой моноеновой C_{22} -кислоты неизвестного строения [115];

цетолеиновая (цис-11-докозеновая), $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$, сопровождает гадолеиновую в жирах рыб и морских млекопитающих, но присутствует в них в меньших количествах [120]; немного ее найдено в сурепном масле; *транс*-изомерная 11-докозеновая кислота составляет 64% общего содержания жирных кислот в масле семян *Vernonia anthelmintica* [121];

эруковая (цис-13-докозеновая), $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$, присутствует главным образом в маслах крестоцветных—40—60%; в масле кресса ее содержится до 82% [122]. При гидрогенизации превращается в бегеновую кислоту, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{COOH}$, при окислении— в пеларгоновую, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, и брассиловую, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$.

транс-Изомерная кислота—**брассидиновая**—получается из эруковой при обработке элаидинирующими агентами.

Трикозеновых кислот в натуральных жирах не встречается. Синтезирована только одна из них—**22-трикозеновая**, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{COOH}$.

цис-15-тетракозеновая (селахоленовая, нервоновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{COOH}$, выделена из акульего печеночного жира, жира ската, цереброзидов мозговой

ткани [123], масел растений рода *Ximenia* (3—7%) [124]. Строение доказано встречным синтезом.

17-тетракозеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{COOH}$, найдена в *Phycomyces blakesleeanus* [125]. Т. пл. 38,5—39°.

9-гексакозеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. Выделена из липидов губки *Speciospongia vesparia* [126].

цис-17-гексакозеновая (хименовая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{COOH}$, содержится в масле семян кустарника *Ximenia americana* (сем. *Oleaceae*) и других видов того же рода *Ximenia* [127].

19-октакозеновая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{17} \cdot \text{COOH}$, найдена также в маслах растений рода *Ximenia* в количестве 4,7—12,2% [124].

Октакозеновая кислота неизвестного строения с т. пл. 57—58° была извлечена из липидов губки *Suberites compacta* [126].

21-триаконтеновая (лумеквеновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{19} \cdot \text{COOH}$, входит в количестве 3—7% в состав масел рода *Ximenia* [124].

Дотриаконтеновая кислота, $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_2$, неизвестного строения, найдена в маслах двух видов *Ximenia* (*X. caffra* и *X. americana*) в количестве до 1% [124]. Это, по-видимому, самая высокомолекулярная из моноеновых кислот, обнаруженных в натуральных жирах.

6. ПОЛИЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Кислоты с изолированными двойными связями

а. Диеновые кислоты

Ненасыщенные кислоты с двумя двойными связями представлены в натуральных жирах сравнительно небольшим числом соединений. Присутствуют они главным образом в растительных маслах и—в незначительных количествах—в жирах наземных и морских животных. Наличие значительных количеств их существенно влияет на свойства масел, придавая им способность к быстрому высыханию. Еще в большей мере это относится к триеновым кислотам.

Гексадекадиеновая кислота (*цис*-9, *цис*-12-модификация) составляет 2% в масле семян *Asclepias syriaca* [128].

Из селедочного жира извлечены **6,12-гексадекадиеновая**, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, **6,9-гекса-**

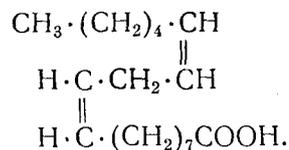
декадиеновая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, и 7,10-гексадекадиеновая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$, кислоты [102].

Из числа диеновых кислот с отдельными двойными связями наиболее распространенной является **линолевая (цис-9, цис-12-октадекадиеновая) кислота**, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. Она присутствует в очень большом числе растительных масел, особенно характерна для полувысыхающих и высыхающих масел, каковы льняное, перилловое, подсолнечное, маковое и многие другие; но часто содержится в значительных количествах и в слабывсыхающих маслах, в том числе в пищевых, как например в хлопковом, мансовом (кукурузном), арахисном, пальмовом и др. В жирах наземных млекопитающих находится от 2 до 14% линолевой кислоты, в птичьих жирах — до 20%.

Линолевая кислота — светло-желтая маслянистая жидкость, т. пл. —5 до —5,2°, т. кип. 202° (1,4 мм рт. ст.). В воде не растворяется; с метанолом, эфиром и многими другими органическими растворителями смешивается во всех отношениях.

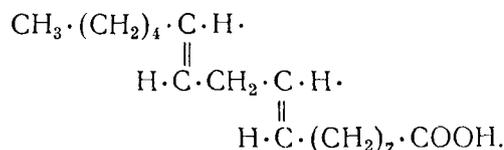
Линолевая кислота принадлежит к числу эссенциальных жирных кислот; по-видимому, большинство животных, а может быть и все, лишены способности синтезировать ее, поэтому для полноценного их питания линолевая кислота должна входить в состав кормового рациона.

При бромировании линолевая кислота образует две тетрабромстеариновые: одну с т. пл. 115,5° и другую — жидкую при комнатной температуре. На первой стадии окисления перманганатом в щелочной среде из линолевой кислоты получается две тетраоксистеариновые (сативиновые) с т. пл. 163,5 и 174°. Это обстоятельство подало повод думать, что в натуральных жирах присутствует две геометрически изомерные кислоты (стр. 118). Однако спектрографическое исследование приводит к выводу, что в натуральных жирах содержится только одна *цис-цис*-линолевая кислота



В результате изомеризации под действием окислов азота или при нагревании до 200° в присутствии селена линолевая кислота частично превращается в твердую *транс-9, транс-*

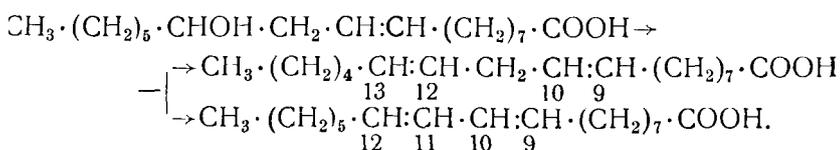
-12-октадекадиеновую (линолэлаидиновую) с т. пл. 28—29°—



Одновременно образуется и жидкая кислота, которая, по всей вероятности, является смесью *цис*-9, *транс*-12- и *транс*-9, *цис*-12-октадекадиеновых кислот. Твердая кислота при бромировании дает два тетрабромида—твердый с т. пл. 78° и жидкий; из жидкой кислоты получается только жидкий тетрабромид. При окислении твердая линолэлаидиновая кислота образует две тетраоксистеариновые кислоты с т. пл. 122 и 146°, жидкая—тоже две оксикислоты с т. пл. 126—127 и 156—158°.

При нагревании в растворах щелочи в глицерине или этиленгликоле линолевая и линолэлаидиновая кислоты претерпевают изомеризацию, сопровождающуюся сдвигом двойных связей в сопряженное положение и изменением геометрической конфигурации. Среди продуктов изомеризации разными исследователями были найдены *цис*-9, *транс*-11- (т. пл. 22—23°), *транс*-10, *цис*-12- (т. пл. 3°), *цис*-9, *цис*-11- (т. пл. 19—20°), *цис*-10, *цис*-12- (т. пл. 21—22°)-октадекадиеновые кислоты, а также высокоплавкая 10, 12-октадекадиеновая (т. пл. 57°), по-видимому, с *транс-транс*-конфигурацией.

В результате дегидратации рицинолевой кислоты должны получаться две изомерных октадекадиеновых:



Но так как реакция сопровождается еще и смещением двойных связей и одновременно изменением геометрической конфигурации, то фактически получается смесь многообразных октадекадиеновых кислот.

При гидрогенизации линоленовой кислоты или ее эфиров образуются 9,12-; 9,15- и 12,15-линолевые кислоты; при частичной гидрогенизации элеостеариновой кислоты была получена 10,12-октадекадиеновая.

Эйкозодиеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$, с двойными связями в 11,14-положении

найдена в акульем печеночном жире и некоторых других рыбьих жирах [129].

Докозодиеновая кислота, $C_{22}H_{40}O_2$, обнаружена в небольших количествах в маслах некоторых крестоцветных [130], например в индийском рапсовом масле (до 2,3%), рапсовых маслах иного происхождения (от 0,5 до 1,5%), в масле *Eruca sativa*, в масле семян кергуеленской капусты (*Pringlea antiscorbutica*)—около 0,1%. Строение этой кислоты в точности не установлено, однако доказано наличие в ней группировки $=CH \cdot CH_2 \cdot CH=$, что говорит о раздельном положении двойных связей, таком же, как в линолевой кислоте. Гильдич с сотрудниками [131] утверждают, что при бромировании этой кислоты получили 13, 14, 16, 17-тетрабромбегеновую с т. пл. 106—107°. Если это так, то кислоте нужно приписать строение $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$.

Гексакозодиеновая кислота, $C_{26}H_{48}O_2$, составляет около 40% суммы жирных кислот липидной фракции губки *Spectopongia vesparia* [126]; т. пл. 61°; при бромировании образует тетрабромгексакозановую кислоту. Ей приписывается строение $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH(CH_2)_{16} \cdot COOH$.

Таким образом, кислоты линолевая, эйкозодиеновая, докозодиеновая, гексакозодиеновая построены по некоему общему плану $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_n \cdot COOH$ и отличаются одна от другой только значениями n в этой формуле.

β. Триеновые кислоты

Триеновые кислоты в большинстве случаев встречаются в растительных маслах. Масла с высоким содержанием триеновых кислот принадлежат к числу быстро и хорошо высыхающих, образующих устойчивые пленки.

Хирагоновая (6, 10, 14-гексадекатриеновая) кислота, $CH_3 \cdot CH:CH(CH_2)_2 \cdot CH:CH(CH_2)_2 \cdot CH:CH(CH_2)_4 \cdot COOH$, найдена в туловищном жире японской сардины (*Clupanodon melonostica*) [132]. Это — жидкая кислота, при гидрировании превращающаяся в пальмитиновую, при бромировании — гексабромпальмитиновую с т. пл. 190°.

7, 10, 13-гексадекатриеновая кислота, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH(CH_2)_5 \cdot COOH$, обнаружена в липидной фракции рапса (*Brassica napus*), в состав которой входит в количестве 11—17% [133]. При гидрогенизации образует пальмитиновую, при окислении — пимелиновую, $HOOC \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$, пропионовую и малоновую кислоты.

Эти факты, как и данные спектрографического анализа, подтверждают приведенную выше структуру кислоты.

Линоленовая (цис-9, цис-12, цис-15-октадекатриеновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, является наиболее распространенной в натуральных жирах триеновой кислотой. Впервые была обнаружена в конопляном масле, впоследствии — во множестве других растительных масел в количествах от очень малых до 50% и более (льняное, перилловое и др.). Строение кислоты доказывается ее превращением в стеариновую при гидрогенизации и образованием пропионовой, малоновой и азелаиновой кислот (стр. 62, 106) при окислении.

Сложнее решается вопрос о геометрической структуре линоленовой кислоты (стр. 96). При бромировании она образует две гексабромстеариновые кислоты — твердую с т. пл. 181° и жидкую; при неглубоком окислении — две гексаоксистеариновые: линузиновую с т. пл. 203° и *изо*-линузиновую с т. пл. 174° . Это заставляло думать, что природная линоленовая кислота представляет собой смесь двух изомерных кислот. Однако позже было установлено, что получение двух гексабром- и двух гексаоксистеариновых кислот является следствием частичного процесса изомеризации лишь одной линоленовой кислоты, наступающего при бромировании или окислении. По-видимому, из восьми возможных геометрических изомеров 9, 12, 15-октадекатриеновой кислоты линоленовая, т. е. *цис-цис-цис*-изомер, является единственной встречающейся в природных жирах. Она, кстати сказать, принадлежит к числу эссенциальных кислот.

Линоленовая кислота — бесцветная жидкость; после застывания имеет т. пл. от -11 до $-11,3^\circ$; т. кип. $157-158^\circ$ при *0,001 мм рт. ст.*; как и ее эфиры, легко окисляется уже при комнатной и значительно быстрее — при повышенной температуре; окисление сопровождается полимеризацией, приводящей к образованию пленок в тонких слоях.

Под действием селена при $205-215^\circ$ линоленовая кислота превращается в *транс-9, транс-12, транс-15-октадекатриеновую, или линоленэлаидиновую*, твердую при обыкновенной температуре, с т. пл. $29-30^\circ$. Ее гексабромид плавится при $169-170^\circ$.

Линоленовая и линоленэлаидиновая кислоты при нагревании в глицериновых или этиленгликолевых растворах щелочи претерпевают изомеризацию со смещением двойных связей в сопряженное положение.

γ-Линоленовая (цис-6, цис-9, цис-12-октадекатриеновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, найдена в масле семян двух видов буковицы (*Oenothera biennis* и *O. Lamarckiana*) в количестве до 10% [134]. Она является изомером положения линоленовой кислоты, однако именование ее γ-линоленовой кислотой неудачно; оно вводит в заблуждение, заставляя предполагать, будто эта кислота представляет собой один из геометрических изомеров 9, 12, 15-октадекатриеновой. При бромировании она образует гексабромид с т. пл. 196°, при осторожном окислении — гексаоксистеариновую кислоту с т. пл. 245°, при глубоком окислении — капроновую, малоновую и адипиновую кислоты.

5, 8, 11-эйкозатриеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$, обнаружена в фосфатидах мозговой ткани некоторых животных [134].

8, 11, 14-эйкозатриеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$, присутствует в некоторых рыбьих жирах [129].

7, 10, 13-докозатриеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$, выделена из фосфатидов мозговой ткани [134].

8, 11, 14-докозатриеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$, найдена в жире акульей печени [129].

γ. Тетраеновые кислоты

Тетраеновые кислоты присутствуют главным образом в жирах морских животных.

4, 8, 11, 14 гексадекатетраеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, обнаружена в сардиновом жире. В литературе сообщается о присутствии в некоторых жирах, в частности в селедочном жире, еще двух изомерных кислот: **6, 9, 12, 15-гексадекатетраеновой,** $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, и **4, 7, 10, 13-гексадекатетраеновой,** $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$ [102].

Морокотиновая (стеаридоновая, 4, 8, 12, 15-октадекатетраеновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, выделена из жира японской сардинки [132], головного жира белого кита и некоторых других жиров морских животных. При гидроге-

низации превращается в стеариновую, при озонлизе дает пропионовую, янтарную и малоновую кислоты.

Арахидоновая (5, 8, 11, 14-эйкозатетраеновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$, принадлежит к числу важнейших эссенциальных кислот. Есть основания предполагать, что она синтезируется в печени животного из линолевой и линоленовой кислот. Она найдена в печеночных [135], мышечных, молочных жирах, мозговых фосфатидах и липидах других органов многих наземных животных (бык, свинья) и птиц (курица, гусь, утка), в жире человека, фосфатидах яичного желтка, а также в жирах некоторых морских животных [136, 137]. При бромировании образует октабромид, который при $230-250^\circ$ разлагается, не плавясь. При мягком окислении дает кристаллическую октаоксиарахиновую кислоту с т. пл. 195° , растворимую в горячей воде. При гидрогенизации превращается в арахидоновую; в процессе озонлиза ее метилового эфира образуются капроновая и малоновая кислоты, а также полуэфир глутаровой кислоты, чем доказывається приведенное выше ее строение.

Арахидоновая кислота — светлая жидкость; при глубоком охлаждении застывает, т. пл. $-49,5^\circ$. Легко изменяется под действием кислорода воздуха. Ее метиловый эфир имеет т. пл. ниже -78° ; т. кип. $160-165^\circ$ (1 мм рт. ст.); $n_D^{20} = 1,4825$; $D_4^{20} = 0,9082$.

4, 8, 12, 16-эйкозатетраеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, присутствует в свином и бычьем печеночном жире, в китовой ворвани и некоторых рыбьих жирах [138]. Строение ее установлено гидрогенизацией и озонлизом ее амидового эфира: при озонлизе получены *n*-масляная и янтарная кислоты и полуэфир янтарной кислоты.

Из числа докозатетраеновых кислот, $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2$, в природных жирах найдены следующие изомеры:

4, 7, 10, 13- и 7, 10, 13, 16-докозатетраеновые кислоты — в фосфатидной фракции мозговой ткани [134] и **8, 12, 16, 19-докозатетраеновая кислота** — в жире акульей печени [129].

в. Пентаеновые кислоты

4, 8, 12, 15, 18-эйкозапентаеновая (тимнодоновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, найдена в сардиновом жире [132]. Еще одна эйкозапентаеновая кислота выделена из

жидкой фракции бычьих почечных липидов, однако структура ее не установлена [139].

Клупанодоновая (докозапентаеновая) кислота, $C_{22}H_{34}O_2$, принадлежит к наиболее распространенным высоконепредельным кислотам жиров морских животных. Наиболее чистый препарат ее представляет собой светло-желтую жидкость, слегка застывающую при -78° ; уд. вес 0,9385 (15°); $n_D^{15} = 1,5304$. Некоторые исследователи, возможно, имевшие дело с различными, но изомерными кислотами, клупано- доновой кислоте приписывают строение то 4, 7, 11, 15, 19-, то 4, 8, 12, 15, 19-, то 4, 8, 11, 15, 19-докозапентаеновой кислоты. По данным позднейших работ, клупано- доновая кислота является гексаеновой кислотой с расположением двойных связей по местам 4, 8, 12, 15, 18, 21 или 4, 8, 11, 14, 17, 20. Клупано- доновая кислота найдена в сардиновом жире [140], в туловищных и печеночных жирах многих костистых рыб, в частности в селедочном — в количестве от 10 до 22%, в печеночных жирах рыб класса *Elasmo- branchii* (14—30%) и во многих других рыбьих жирах, а также в молочном жире кита [141].

Докозапентаеновая кислота неизвестного строения была извлечена из бычьих почечных липидов [139] и из сарди- нового жира [142]. В мозговых фосфатидах обнаружено присутствие нескольких полиеновых кислот ряда C_{22} , и среди них 4, 7, 10, 13, 16-докозапентаеновая кислота.

Тетракозапентаеновая (сколиодоновая) кислота, $C_{24}H_{38}O_2$, неизвестного строения, найдена в жире акульей печени.

Гексакозапентаеновая (шибиновая) кислота, $C_{26}H_{42}O_2$, также неизвестного строения, выделена из печеночного жира голубого тунца [143].

е. Гексаеновые кислоты

Докозагексаеновые кислоты, $C_{22}H_{32}O_2$. Одна из таких кислот, для которой доказано строение 4, 8, 12, 15, 18, 21- докозагексаеновой, обнаружена в жире бонито (рыба, родственная макрели) [144].

Другая кислота с двойными связями в положении 4, 7, 10, 13, 16, 19 (все шесть — *цис*-конфигурации) была найдена в фосфатидах мозговой ткани и в сардиновом жире [134].

Третья — извлечена из трескового рыбьего жира. При гидрогенизации она превращается в бегеновую кислоту. Озонолизом ее метилового эфира доказано, что по концам она содержит группы $CH_3 \cdot CH =$ и $=CH \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH$,

а между ними лежат 4 группы $=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{}$ и одна $=\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}=\text{}$; пока, однако, не удалось установить, в какой именно последовательности расположены эти группы [145].

Тетракозагексаеновая (низиновая) кислота, $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2$, из жира японской сардины. Исследованием доказано существование в ее молекуле шести двойных связей в положении 4, 8, 12, 15, 18, 21 [146].

Гексакозагексаеновая (тинниновая) кислота $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_2$, обнаружена в печеночном жире голубого тунца. Ее строение не установлено [143].

Кислоты с сопряженными двойными связями

Раньше господствовало мнение, что кислоты с сопряженными двойными связями присутствуют лишь в очень немногих жирах. В настоящее время с несомненностью установлено, что они содержатся в очень многих натуральных жирах, однако в большинстве случаев в незначительных количествах.

В результате некоторых воздействий, в частности, при нагреве жира или жирных кислот со щелочами в глицериновом или этиленгликолевом растворе, происходит смещение двойных связей с образованием сопряженных систем. На этом явлении построен очень ценный аналитический метод количественного определения жирнокислотного состава масел, основанный на измерении максимумов поглощения лучистой энергии в ультрафиолетовой области маслом до и после его изомеризации.

а. Диеновые кислоты

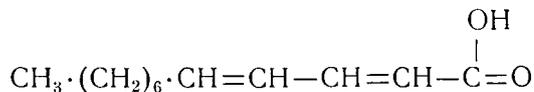
Из кислот с двумя сопряженными двойными связями отметим синтетически полученную **2,4-пентадиеновую (β -винилакриловую) кислоту**, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$, т. пл. 80° .

2,4-гексадиеновая (сорбиновая) кислота, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$, найдена в ягодах рябины [147], но большей частью готовится синтетическими методами. Сложные эфиры сорбиновой кислоты, например аллиловый, гликолевый, глицериновый, легко окисляются и полимеризуются на воздухе, образуя пленки. Эти же эфиры, будучи добавлены к маслам соевому, льняному и другим, по-видимому, вступают с ними во взаимодействие, образуя продукты перэтерификации, в результате чего резко повышается их способность к образованию пленок. Так, например, на пре-

парированном льняном масле получают пленки такого же типа, какие дает неперарированное тунговое масло.

2, 4-декадиеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, извлечена из масла семян китайского сального дерева *Sapium sebiferum* (масло стиллингя). Это — жидкая кислота, весьма склонная к самоокислению. При гидрогенизации превращается в каприновую.

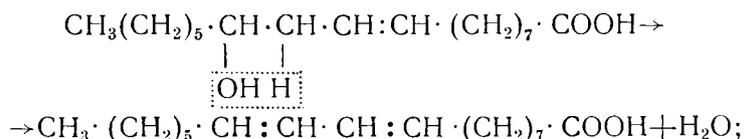
2, 4-додекадиеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, обнаружена в масле семян растения *Sebastiania lingustrina* (сем. молочайных *Euphorbiaceae*) [148]. Как и описанная выше декадиеновая кислота, в ультрафиолетовом спектре дает максимум при 268 *мк*, характерный обычно для системы трех сопряженных этиленовых связей. В данном случае имеем только две этиленовые связи, но они находятся в сопряжении с карбоксильной двойной связью



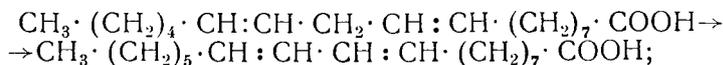
и этим, вероятно, обуславливается абсорбция в области, характерной для сопряженных триеновых систем.

Кислота при гидрогенизации превращается в лауриновую.

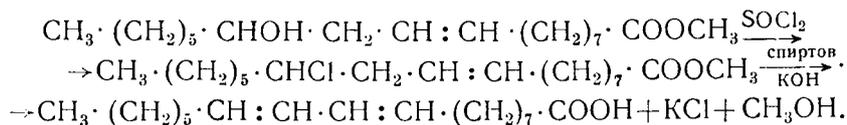
9, 11-октадекадиеновая (9, 11-линолевая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, получается при дегидратации рицинолевой кислоты



при изомеризации нормальной 9,12-линолевой кислоты под действием щелочи —

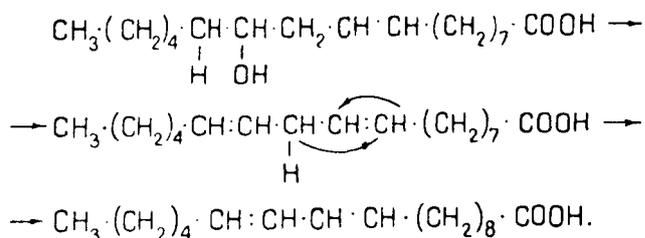


под действием тионилхлорида на метиловый эфир рицинолевой кислоты —



Температура плавления 9,11-линолевой кислоты 53–54°.

10,12-октадекадиеновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$, получается в результате дегидратации и щелочной изомеризации рицинолевой кислоты—



β. Триеновые кислоты

Элеостеариновая (9, 11, 13-октадекатриеновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, содержится в китайском и японском тунговом (древесном) масле, где она была найдена впервые [149], и в других видах растений того же рода *Aluurites* в количествах от 51 до 86%, во многих видах рода *Parinarium* (13—49%) [150], в африканском растении *Ricinodendron* (49—53%), в *Garcia nutas* (93—95%) [151], в *Catalpa bignonioides* (31—32%) [152] и др.

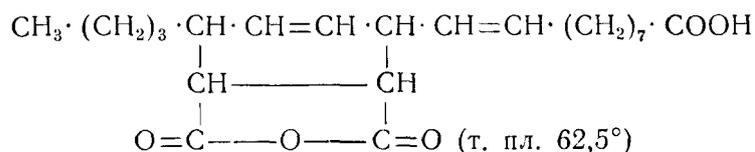
Первоначально этой кислоте приписывали формулу $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, считая, что в ней присутствуют две двойные связи. Однако более глубокое исследование привело к выводу, что в молекуле элеостеариновой кислоты находится три сопряженных двойных связи, и что ее брутто-формула $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Строение ее доказывается образованием стеариновой кислоты при гидрогенизации, а также *n*-валерьяновой

и азелаиновой кислот и глиоксаля $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ при деструктивном окислении.

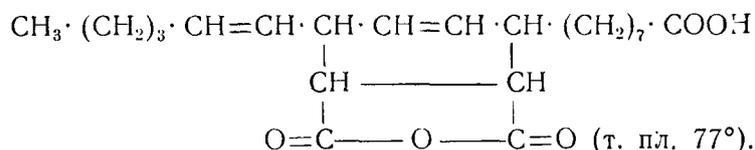
Присутствующая в тунговом масле элеостеариновая кислота представляет собой кристаллическое вещество с т. пл. 48—49°; при облучении прямым солнечным светом, при нагревании, под действием небольших количеств йода, серы или иных катализаторов превращается в другую модификацию с т. пл. 71,5°. Низкоплавкая кислота называется α-элеостеариновой, высокоплавкая—β-элеостеариновой. В обычных

условиях обе формы присоединяют при бромировании четыре атома галоида, образуя тетрабромид с т. пл. 115°. Если вести бромирование при одновременном облучении ультрафиолетовым светом, то оно идет до полного насыщения двойных связей с образованием гексабромидов: при этом из α -элеостеариновой кислоты получается гексабромстеариновая с т. пл. 139—141°, из β -элеостеариновой—гексабромид с т. пл. 157°.

При взаимодействии с малеиновым ангидридом обе элеостеариновые кислоты образуют продукты присоединения по Дильсу—Альдеру, по-видимому, строения

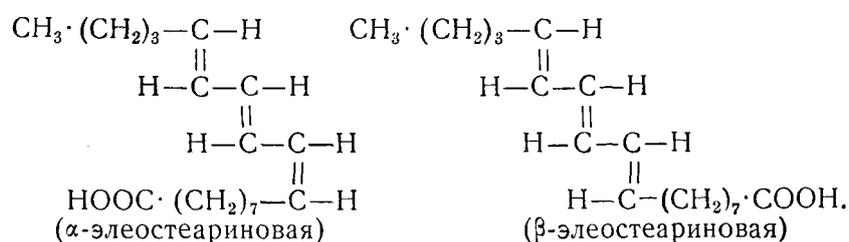


или



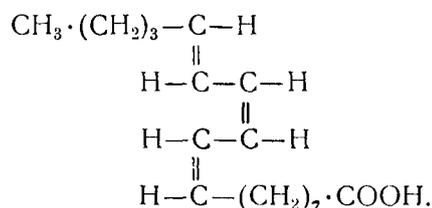
На этой реакции строится аналитический прием определения „диенового числа“, величины, характеризующей содержание в масле кислот с сопряженными системами двойных связей [154, 155].

На основе измерения абсорбции в инфракрасной области устанавливается для α -элеостеариновой кислоты *цис*-9, *транс*-11, *транс*-13- и для β -элеостеариновой—*транс*-9, *транс*-11, *транс*-13-конфигурация:



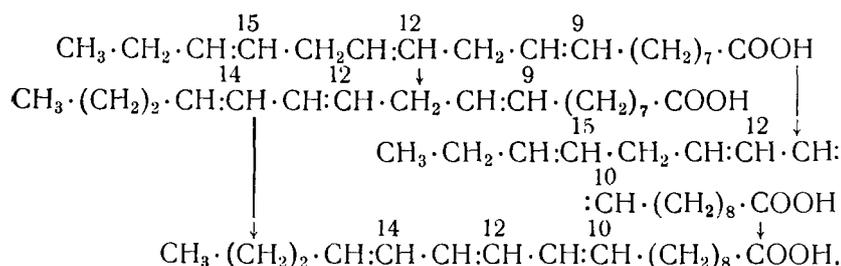
Пуниковая кислота, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, извлеченная из масла семян граната (*Punica granatum*) в количестве 72% [156], имеет т. пл. 44° и является изомером элеостеариновой кислоты. С малеиновым ангидридом не образует продуктов

присоединения. Способна элаидинироваться, превращаясь при этом в β -элеостеариновую. Ей приписывается *цис*-9, *цис*-11, *транс*-13-конфигурация



Трихозановая кислота, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, найденная в маслах семян некоторых японских тыквенных растений, в частности в *Trichosanthus cucumeroides* (около 30%), также является изомером элеостеариновой кислоты [156]. Ее т. пл. 35—35,5°. Под действием света превращается в β -элеостеариновую. По вопросу ее строения не существует единого мнения. Высказывается даже предположение, что несмотря на различие в температурах плавления трихозановая кислота идентична с пуниковой.

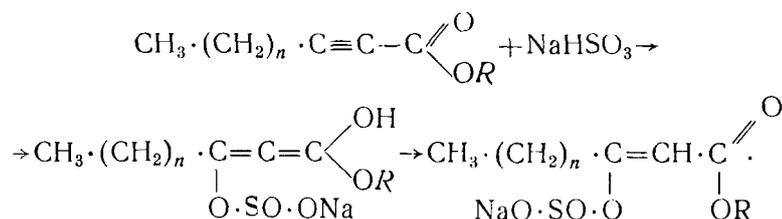
ψ -Элеостеариновая (10, 12, 14-октадекатриеновая) кислота, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, в природе не найдена, но получается как конечный продукт щелочной изомеризации линоленовой кислоты. Т. пл. 79°. Изомеризация, по-видимому, идет через промежуточные стадии



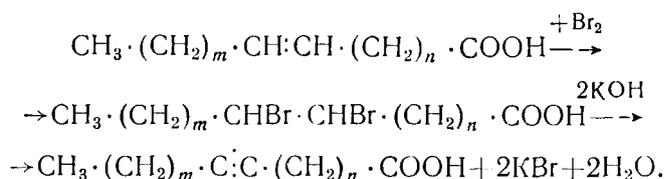
Эта кислота образует тетрабромид с т. пл. 104,5° и гексабромид с т. пл. 152,5°. При окислении дает *n*-масляную, щавелевую и себациновую кислоты, чем доказывается ее строение.

γ. Тетраеновые кислоты

Паринаровая (9, 11, 13, 15-октадекатетраеновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, содержится в маслах некоторых растений сем. розоцветных



Из ряда методов синтеза кислот с тройной связью отметим только метод, основанный на бромировании кислот с двойной связью с последующим отнятием двух молекул галоидоводорода от дибромпроизводного действием щелочи—



Многие алкиновые кислоты, от пропиоловой $\text{CH}_3\text{C}:\text{C}:\text{COOH}$ до гептадециновой $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{COOH}$ и выше приготовлены синтетически. Для некоторых алкиновых кислот получено по несколько изомеров, отличающихся положением тройной связи в цепи. Так, синтезировано четыре изомерных ундециновых кислоты, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$:

2-ундециновая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{COOH}$;

6-ундециновая, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}:\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$;

9-ундециновая, $\text{CH}_3\text{C}:\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$;

10-ундециновая, $\text{CH}:\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$.

Из числа 16 теоретически возможных изомерных прямоцепочечных кислот с 18 углеродными атомами и одной тройной связью синтезировано шесть кислот и найдена в природе седьмая—таририновая.

Из синтетических назовем только **стеароловую кислоту**, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7\text{C}:\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, получающуюся по описанному выше методу бромированием и дегидробромированием олеиновой кислоты. Это — кристаллическое вещество с т. пл. 48° и т. кип. 260° .

Таририновая (6-октадециновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{C}:\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, найдена в масле семян различных

видов *Picramnia* (сем. симарубовых) [160]. Т. пл. 51,5°. В результате деструктивного окисления дает лауриновую и адипиновую кислоты, чем и определяется положение тройной связи в цепи. При окислении в мягких условиях образует 6,7-дикетооктадекановую, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, а при гидрогенизации— сначала *цис*-6-октадеценую, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, идентичную с натуральной петрозелиновой (т. пл. 29,2°), и потом— стеариновую кислоту.

Хименовая (сантальбиновая) кислота, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, обнаружена в маслах семян нескольких видов *Ximenia* (сем. *Olivaceae*) и *Santalum* (сем. *Santalaceae*). Т. пл. 40—41°. Метилвый эфир ее кипит при 169° (1 мм рт. ст.). Основываясь на изучении продуктов ее окисления и восстановления, ей приписывают строение *транс*-11-октадецен-9-иновой кислоты, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}:\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$.

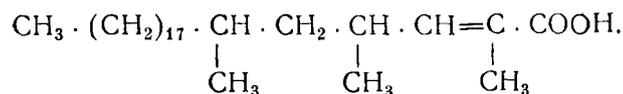
Изановая (эритрогеновая, 17-октадецен-9, 11-диинная) кислота, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$, выделена из масла ядра ореха *Onguecoa klaineana* (сем. *Olivaceae*) [163]. Любопытно, что это масло несмотря на высокую степень непредельности не высыхает, однако при нагревании полимеризуется с выделением тепла, образуя темную смолистую массу; при 250° полимеризация протекает мгновенно.

Изановая кислота имеет т. пл. 43°. При гидрогенизации присоединяет 10 атомов водорода и превращается в стеариновую кислоту. На основе изучения продуктов деструктивного окисления, а также встречного синтеза ей приписывается строение $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C}:\text{C}=\text{C}:\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$.

Строение изомерной с изановой **болекиновой кислоты**, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$, не установлено.

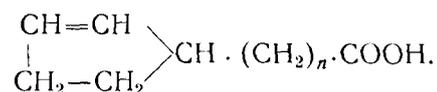
Б. РАЗВЕТВЛЕННЫЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Из липидной части туберкулезных бактерий удалось выделить **фтиеновую (микопипеновую) кислоту**, $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}_2$ [164], которой на основе данных деструктивного окисления, показателей ультрафиолетового и инфракрасного спектров и вращения плоскости поляризации, а также данных встречного синтеза сейчас приписывается строение правовращающей 2,4,6-триметил-2-тетракозеновой кислоты



В. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

В состав масел некоторых тропических растений (различные виды *Hydnocarpus*, *Gynocardia odorata*, *Carpotroche Brasiliensis*, *Calancoma welwitschii*, *Oncoba echinata* (сем. *Flacourtiaceae*) входят кислоты с непредельным пятичленным кольцом и связанной с ним алифатической цепью, т. е. общего типа циклопентенилалкановых кислот



Содержание таких алициклических кислот в отдельных маслах доходит до 70—80%. Масла эти обладают своеобразными лечебными свойствами; народная медицина использует их в качестве противолепрозного средства.

Низшим членом в ряду природных алициклических кислот является **алепроловая кислота**, $\text{C}_5\text{H}_7 \cdot \text{COOH}$. Как все кислоты этого ряда, она оптически активна: $[\alpha]_D^{25} = +120,5^\circ$.

Следующие члены ряда—**алепрестовая кислота**, $\text{C}_5\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, $[\alpha]_D^{25} = +100,5^\circ$; **алеприловая**, $\text{C}_5\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$, т. пл. $32,0^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = \pm 90,8^\circ$; **алеприновая**, $\text{C}_5\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$, т. пл. $48,0^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = +77,1^\circ$. Содержание этих кислот в маслах незначительно.

Гиднокарповая кислота, $\text{C}_5\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOH}$, входит в состав масел рода *Hydnocarpus* в количестве 35—70% [165]. Т. пл. $60,5^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = +69,3^\circ$. В результате гидрогенизации превращается в оптически недеятельную циклопентилундекановую кислоту (т. пл. $63-63,5^\circ$).

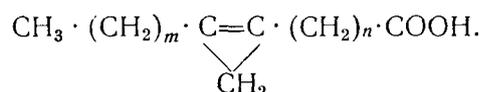
Чальмугровая кислота, $\text{C}_5\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{COOH}$, содержится в маслах почти всех перечисленных выше растений, в частности, в масле *Calancoma welwitschii* в количестве до 75% [166]. Т. пл. $68,5^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = +60,3^\circ$. При гидрогенизации превращается в неактивную циклопентилтридекановую кислоту, $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{COOH}$, т. пл. $70-71^\circ$. При окислении перманганатом образует две оптически активных дигидроксичальмугровых кислоты, $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_2 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{COOH}$, с т. пл. 105 и 93° и вращением плоскости поляризации соответственно $[\alpha]_D = 11,6$ и $-14,2^\circ$.

Горлиновая кислота, единственная пока известная из ряда циклопентенилалкановых, $\text{C}_5\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, найдена в маслах ряда перечисленных выше тро-

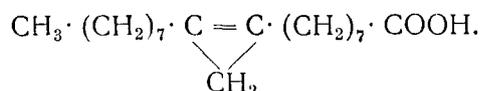
пических растений в количествах от 1,5 до 23% [167]. Т. пл. 6,0°; $[\alpha]_D^{25} = +60,7^\circ$. При одинаковом с чальмуговой кислотой числе углеродных атомов она отличается от нее присутствием второй двойной связи в прямоцепочечной части молекулы. В соответствии с этим ее йодное число почти вдвое больше: для чальмуговой кислоты оно равно 90,5, а для горлиновой—182,5.

Особую категорию алициклических кислот образуют недавно обнаруженные кислоты, в строении молекул которых участвует циклопропановая или циклопропиленовая группа. К числу таких кислот принадлежат следующие.

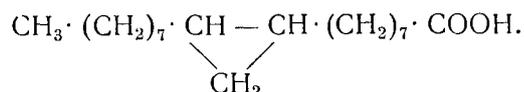
Мальвовая (гальфеновая) кислота, $C_{18}H_{32}O_2$, содержится в маслах растений сем. мальвовых (*Malvaceae*) [168]. Для этих масел, как и для масел различных растений сем. *Piliaceae* и *Bombacaceae*, характерна положительная реакция по Гальфену (красная окраска при нагревании с сероуглеродом и серой в амиловом спирте). Положительную реакцию дает и выделяемая из масел мальвовых растений мальвовая кислота. Инфракрасный спектр показывает полосу, характерную для циклопропиленового кольца. Точное положение этого кольца в молекуле не установлено. Предварительная формула строения может быть представлена так:



Стеркулиновая кислота, $C_{19}H_{34}O_2$, входит в количестве до 70% в состав масла семян *Sterculia foetida* (сем. *Sterculiaceae*) [169]. Т. пл. 18°. При гидрогенизации превращается в лактобацилловую (см. ниже). И кислота, и масло с высоким ее содержанием быстро полимеризуются уже при комнатной температуре. На основании данных озонлиза и спектрального анализа, кислоте приписывается строение



Лактобацилловая кислота, $C_{19}H_{36}O_2$, найдена в липидной фракции *Lactobacillus arabinosus* в количестве до 31% и *L. casei*—16—19% [170]. Т. пл. 28—29°. Судя по тому, что она получается при гидрогенизации стеркулиновой кислоты, ей приписывается строение дигидростеркулиновой —



III. Кислоты с дополнительными функциональными группами

а. ОКСИКИСЛОТЫ

α. Предельные монооксикислоты

Оксикислоты встречаются во многих натуральных восках и цереброзидах, как равно и в маслах. В одних случаях они являются нативными компонентами масла, в других — вторичными продуктами, возникающими в маслах в результате окисления.

Введение оксигруппы в углеводородную цепь кислоты делает возможным появление ряда изомерных оксикислот; тем более это относится к случаю образования полиоксикислот. Вместе с тем в цепи появляются асимметрические углеводородные атомы, что приводит к возникновению оптической активности оксикислот.

В природе встречаются некоторые предельные оксикислоты нормального строения, как например молочная (2-оксипропионовая), $\text{CH}_3 \cdot \text{CHON} \cdot \text{COOH}$, в кислом молоке; еще большее число их синтезировано.

3-оксидекановая (оксикаприновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CHON} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, левовращающая, была выделена из жира *Pseudomonas pyrocyanea* [171].

2-оксидодекановая (оксилауриновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CHON} \cdot \text{COOH}$, наряду с 2-оксимиристиновой, 2-оксипальмитиновой и 2-оксистеариновой кислотами была обнаружена в кислотной фракции шерстяного жира [172].

12-оксидодекановая (сабиновая) кислота, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOH}$, найдена в восках различных хвойных пород [173].

2-окситетрадекановая (оксимиристиновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CHON} \cdot \text{COOH}$, получена из ангеликового масла (*Angelica archangelica*) [174], т. пл. 51° , из пчелиного воска и шерстяного жира, т. пл. $88,5^\circ$.

11-оксипентадекановая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CHON} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$, извлечена из смолы корней вьюнка смолоносного (*Convolvulus scammonia*) [175]; **15-оксипентадекановая кислота**, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{COOH}$, найдена в ангеликовом масле [174].

2-оксигексадекановая (линопальминовая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{CHON} \cdot \text{COOH}$, как выше отмечалось, обнаружена в шерстяном жире (т. пл. $86-87^\circ$).

11-оксипальмитиновая (ялапиновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{СНОН} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{СООН}$, т. пл. 68—69°, выделена из восков растений *Scammonium* и *Protocoea orizabensis* [176].

Оксипальмитиновая кислота, входящая в состав пчелиного воска, по-видимому, является **14-оксигексадекановой кислотой**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{СНОН} \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{СООН}$ [177].

И, наконец, **16-оксигексадекановая (юниперовая) кислота**, $\text{СН}_2\text{ОН} \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{СООН}$, была извлечена из восков хвойных (можжевельник, *Juniperus sabina*; туя, *Tuja occidentalis* и др.) [178]; т. пл. 95°, после прогрева падает до 83°, по-видимому, за счет образования эстолида.

Целый ряд **оксиоктадекановых (окстеариновых) кислот** был найден в многочисленных маслах и восках. Во многих случаях эти кислоты бесспорно являются продуктами самоокисления непредельных жирных кислот.

В липидах мозговой ткани обнаружены в значительном количестве входящие в состав цереброзидов кислоты: **2-оксидокозановая (оксибегеновая)**, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{19} \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СООН}$, **2-окситетракозановая (оксилгноцериновая, цереброновая)**, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{21} \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СООН}$, и **2-оксигексакозановая**, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{23} \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СООН}$.

β. Предельные полиоксикислоты

Ипуриловая (3, 10-диоксимиристиновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{СНОН} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{СООН}$, выделена из масла семян южноафриканского растения *Protocoea purpurea* (вьюн пурпурный) [179].

9, 10-диокстеариновая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СНОН} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{СООН}$, найдена в небольших количествах в касторовом масле (*Ricinus communis*); т. пл. 141°; оптически активна [180].

11, 12-диоксиэйкозановая (диоксиарахиновая) кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СНОН} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{СООН}$, т. пл. 130°, извлечена из горчичного масла [181].

Диокситриактановая (ланоцериновая) кислота, $\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{O}_4$, т. пл. 104—105°, получена из шерстяного жира [182].

Триоксигексадекановые кислоты, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_5$, обнаружены в шеллаке. Основным компонентом смеси является **9, 10, 16-триоксипальмитиновая (алеяритиновая) кислота**, т. пл. 100—101° [183].

Из того же шеллака получена **керролиновая или тетраоксигексадекановая кислота**, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_6$, т. пл. 132°.

В липидной фракции некоторых бактерий найдены высокомолекулярные кислоты, строение которых в большинстве

случаев не установлено. Так, из бактерий туберкулеза выделено несколько **миколовых кислот** общего строения $R \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{СООН}$, где $R = \text{C}_{60}\text{H}_{120} \pm 5 \text{СН}_2$.



Радикал $\text{C}_{24}\text{H}_{49}$ представляет собой неразветвленную цепочку [184]. В бактериях Кальмет—Герена найдена **оксикислота** $\text{C}_{52}\text{H}_{104}\text{O}_3$ с т. пл. $63-65^\circ \text{С}$ [185], в бактериях проказы — **лепроиновая оксикислота**, состав и строение которой не установлены [186].

γ. Непредельные оксикислоты

Амбретоловая (16-окси-7-гексадеценовая) кислота, $\text{СН}_2\text{ОН} \cdot (\text{СН}_2)_7 \cdot \text{СН} = \text{СН} \cdot (\text{СН}_2)_5 \cdot \text{СООН}$, получена из масла семян мускусного дерева в форме лактона [187]. В процессе гидрогенизации превращается в юниперовую кислоту, $\text{СН}_2\text{ОН} \cdot (\text{СН}_2)_{14} \cdot \text{СООН}$; при окислении распадается по месту двойной связи и дает азелаиновую и пимелиновую кислоты.

Из числа непредельных оксикислот наиболее изучена правовращающая **рицинолевая (12-окси-цис-9-октадеценовая)**, $\text{СН}_3 \cdot (\text{СН}_2)_5 \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СН}_2 \cdot \text{СН} = \text{СН} \cdot (\text{СН}_2)_7 \cdot \text{СООН}$, являющаяся основной составной частью (80—95%) смеси жирных кислот касторового масла [188]. Кроме того, она обнаружена в маслах семян слоновьего дерева (*Agonanda brasiliensis*) [189] и некоторых других растений. Ричинолевая кислота существует в трех полиморфных модификациях с т. пл. $5,0$; $7,7$ и $16,0^\circ$. При элаидинировании превращается в *транс*-изомер, так называемую **рицинэлаидиновую кислоту**, т. пл. $52-53^\circ$. И *цис*-, и *транс*-изомеры оптически активны: $[\alpha]_D$ соответственно равны $+7,8^\circ$ и $+6,7^\circ$. При осторожном окислении ричинолевая кислота превращается в две диастереоизомерные 9, 10, 12-триоксистеариновые с т. пл. 112 и 128° .

9-окси-12-октадеценовая кислота, $\text{СН}_3 \cdot (\text{СН}_2)_4 \cdot \text{СН} = \text{СН} \cdot (\text{СН}_2)_2 \cdot \text{СНОН} \cdot (\text{СН}_2)_7 \cdot \text{СООН}$, найдена в масле семян нескольких видов *Strophantus* (сем. *Аросунасеае*). При окислении образует две изомерные 9, 12, 13-триоксистеариновые кислоты с т. пл. $108-110$ и $148-149^\circ$.

Кислоты **9-окси-транс-10, цис-12-октадекадиеновая**, $\text{СН}_3 \cdot (\text{СН}_2)_4 \cdot \text{СН} : \text{СН} \cdot \text{СН} : \text{СН} \cdot \text{СНОН} \cdot (\text{СН}_2)_7 \cdot \text{СООН}$, и **13-окси-цис-9, транс-11-октадекадиеновая**, $\text{СН}_3 \cdot (\text{СН}_2)_4 \cdot \text{СНОН} \cdot \text{СН} : \text{СН} : \text{СН} : \text{СН} \cdot (\text{СН}_2)_7 \cdot \text{СООН}$, обнаружены в маслах семян горькой полыни (*Artemisia absinthium*), *Calliandra eriophylla*,

Balanites aegyptica, *Cosmos bipinnatus*, *Helianthus annuus* (подсолнечник).

Камоленовая (18-окси-9, 11, 13-октадекатриеновая) кислота, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot (\text{CH}:\text{CH})_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, входит в количестве до 60% в состав камелового масла (*Mallotus philippinensis*) [190]. В своем поведении в процессах полимеризации сходна с родственной ей элеостеариновой кислотой. Подобно последней существует в двух модификациях: α -кислота (*цис-9-транс-11-транс-13-форма*) с т. пл. 77—78° и β -кислота (*транс-9-транс-11-транс-13-форма*) с т. пл. 88—89°. Обе формы при гидрогенизации превращаются в 18-оксистеариновую кислоту, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{COOH}$.

Диоксиоктадекадиеновая (диморфеколиновая) кислота, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$, т. пл. 104—104,5°, найдена в небольшом количестве в тунговом масле, а также в масле семян *Dimorphotheca aurantiaca* [191]. Для нее определено строение $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHON} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CHON} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. Возможно, что она является продуктом окисления элеостеариновой кислоты. Оптически активна. Ей приписывается *транс-транс*-конфигурация.

Изаноловая (оксизановая) кислота, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$, извлечена в количестве 44% из изанового масла [163]. Предположительное ее строение соответствует формуле 8-окси-17-октадецен-9,11-диинной, $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{CHON} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$, либо 8-окси-14-октадецен-10,12-диинной, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHON} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$, кислоты.

6. КЕТОКИСЛОТЫ

Лакториновая (6-кетостеариновая), $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, выделена из гриба *Lactarius refus* [192].

Кетомеллисиновая (11-кетотриаконтановая), $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH}$, получена из воска сосны *Pinus strobus*.

Ликановая (4-кето-9, 11, 13-октадекатриеновая), $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot (\text{CH}:\text{CH})_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, единственная непредельная кетокислота, найденная в натуральных маслах, а именно в маслах семян нескольких видов *Licania* [193] и *Parinarium* [150]. При окислении образует валерьяновую, шавелевую и кетозелаиновую, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, кислоты. При гидрогенизации присоединяет три молекулы водорода и превращается в 4-кетостеариновую, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, т. пл. 96,5°. Ликановая кислота существует в двух модификациях: α -ликановая

(*цис*-9, *транс*-11, *транс*-13-форма, т. пл. 74—75,5°) и β-ликановая, или *изо*-ликановая (*транс*-9, *транс*-11, *транс*-13-форма, т. пл. 97—99°).

в. ЭПОКСИКИСЛОТЫ

До настоящего времени в натуральных жирах найдено только две эпоксиоктадеценовые кислоты.

Вернолевая кислота, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot$

O

$\cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, входит в состав жирнокислотной смеси масла семян *Veronia anthelmintica* в количестве 65—70% [194]. При комнатной температуре представляет собой жидкость. Оптически активна: $[\alpha]_D = -8^\circ$. При вскрытии эпоксидного кольца образуется 12, 13-диокси-*цис*-9-октадеценовая кислота с т. пл. 53—54°; при гидрогенизации этой последней получается 12, 13-диоксистеариновая с т. пл. 95—96°.

Коронаровая кислота, строения *цис*- $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, обнаружена в масле семян

O

Chrysanthemum coronarium (хризантема увенчанная).

ЛИТЕРАТУРА

1. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии, т. I, М., 1954.
2. Каррер. П. Курс органической химии, Л., 1960.
3. Зиновьев А. А. Химия жиров, М., 1952.
4. Hanahan D. J. Lipid Chemistry, N. Y., 1960.
5. Hilditch T. P. The Chemical Constitution of Natural Fats, London, 1949.
6. Deuel H. J. jr. The Lipids, their Chemistry and Biochemistry, N. Y., 1957.
7. Шаратов Н. И. Масличные растения и маслообразовательный процесс, М.—Л., 1959.
8. Реутов О. А. Теоретические проблемы органической химии, М., 1956.
9. Hantzsch A. Ber., 50, 1422 (1917).
10. Bellamy L. J. The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London, 1960.
11. Терентьев А. П., Кост А. Н., Цукерман А. М., Потапов В. М. Номенклатура органических соединений, М., 1955.
12. Kaufmann H. P. Analyse der Fette und Fettprodukte, Berlin, 1953.
13. Markley K. S. Fatty Acids, their Chemistry, Production and Uses, Part 1, N. Y., 1960.
14. Gardner W. E., King A. M. J. Chem. Soc., London, 1849 (1929).
15. Kharasch M. S. J. Research Nat. Bur. Standards, 2, 359 (1929).
16. Dorinson A., McCorkle M. R., Ralston A. W. J. Amer. Chem. Soc., 64, 2739 (1942).
17. Ralston A. W., Hoerr C. W. J. Org. Chem., 7, 546 (1942).
18. Hoerr C. W., Ralston A. W. J. Org. Chem., 9, 329 (1944).
19. Hoerr C. W., Pool W. O., Ralston A. W. Oil a. Soap, 19, 126 (1942).
20. Hoerr C. W., Sedgwick R. S., Ralston A. W. J. Org. Chem., 11, 603 (1946).
21. Hoerr C. W., Harwood N. J. J. Org. Chem., 16, 779 (1951).
22. Keffler L. J. J. Phys. Chem., 34, 1319 (1930).
23. Privett O. S., Breault E. a. oth. J. Amer. Oil Chem. Soc., 35, 366 (1958).
24. Hoerr C. W., Harwood N. J. J. Phys. Chem., 56, 1068 (1952).
25. International Critical Tables, vol. VI, 259—304, 1929.
26. Меншуткин Н. А. ЖРХО, 9, 316, 346 (1877); 10, 367 (1878).
27. Меншуткин Н. А. ЖРХО, 18, 355 (1886); 19, 623 (1887).
28. Меншуткин Н. А. ЖРХО, 13, 562 (1881); 11, 345 (1879).
29. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии, Л., 1959.
30. Браун В. Г. Органические реакции, Сборник № 6, М., 1953, 409.
31. Nyström, Brown J. Amer. Chem. Soc., 69, 1197, 2548 (1947).
32. Паулинг Л. Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
33. Сыркин Я. К., Дяткина. Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.

34. Уэлланд Д. Теория резонанса и ее применение в органической химии, М., 1948.
35. Состояние теории химического строения в органической химии, Сборник, М., 1952.
36. Kaufmann H. P., Hartweg L. Ber., 70, 2554 (1937).
37. Вуд Дж. Л. Органические реакции, Сборник № 3, М., 1951, 230.
38. Марковников В. В. Избранные труды, М., 1955.
39. Уэллис Э. С., Лэн Дж. Ф. Органические реакции, Сборник № 3, М., 1951, 255.
40. Смит П. А. С. Органические реакции, Сборник № 3, М., 1951, 322.
41. Вольф Г. Органические реакции, Сборник № 3, М., 1951, 293.
42. Бахман В., Струве В. Органические реакции, Сборник № 1, М., 1948, 53.
43. Сверн Д. Органические реакции, Сборник № 7, М., 1956, 476.
44. Джексон Э. Л. Органические реакции, Сборник № 2, М., 1950, 362.
45. Barkenbus C., Krewson C. F. J. Am. Chem. Soc., 54, 3993 (1932).
46. Chevreul M. E. Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, Paris, 1823.
47. Dhingra D. R. Biochem. Journ., 27, 851 (1933); 28, 73 (1933).
48. Taylor E. R., Clarke H. T. J. Am. Chem. Soc., 49, 2821 (1927).
49. Lepkovsky S., Feskov G. V., Evans H. M. J. Am. Chem. Soc., 58, 978 (1936).
50. Schuette H. A., Lunde C. M. Oil a. Soap, 13, 12 (1936).
51. Noller C. R., Millner I. J., Gordon J. J. J. Am. Chem. Soc., 55, 1227 (1933).
52. Steger A., van Loon J. Rec. trav. chim., Pays-Bas, 54, 149 (1935).
53. Playfair L. Lieb. Ann., 37, 152 (1841).
54. Thoms H. Mannich C. Ber. Dtsch. Pharm. Ges., 11, 263 (1901).
55. Hansen R. P., Shorland F. B., Cooke N. J. Biochem. Journ., 58, 523 (1954); 63, 18 (1957).
56. Morice I. M., Shorland F. B. Biochem. Journ., 61, 453 (1955).
57. Hilditch T. P., Stainsby W. J. Soc. Chem. Ind., 53, 197 (1934).
58. Völker A. Lieb. Ann., 64, 342 (1848).
59. Weitkamp A. W. J. Am. Chem. Soc., 67, 447 (1945).
60. Mudbirdi S. M., Ayyar P. R., Watson H. E. J. Indian Inst. Sci., A, 11, 173 (1928).
61. Murrey K. E., Schoenfeld R. J. Am. Oil Chem. Soc., 29, 416 (1952); 30, 25 (1953).
62. Tsujimoto M. Bull. Chem. Soc., Japan, 10, 212 (1935).
63. McInnes A. G., Hansen R. P., Jessop A. S. Biochem. Journ., 63, 702 (1956).
64. Takaoka M., Tsujino I. Bull. Japan Soc. Sci. Fisheries, 18, 58 (1952).
65. Gill A., H. Tucker C. M. Oil a. Fat Ind., 7, 101 (1930).
66. Dijkatra S. P. Pharm. Weekblad, 81, 387 (1946).
67. Seidel C. F., Schinz H., Müller P. H. Helv. Chim. Acta, 27, 663 (1944).
68. Cram D. J., Tishler M. J. Amer. Soc., 70, 4238 (1948).
69. Brower E., Nijkamp H. J. Biochem. Journ., 55, 444 (1953).
70. Linstead R. P., Lunt J. C., Weedon B. C. L. J. Chem. Soc., London, 3331 (1950); 1130 (1951).
71. Schmidt G. A., Shirley D. A. J. Am. Chem. Soc., 71, 3804 (1949).
72. Velick S. F., Anderson R. J. J. Biol. Chem., 156, 443 (1944).
73. Anderson R. J. J. Biol. Chem., 83, 169 (1929); 85, 77, 351 (1929); 112, 759 (1936); 156, 443 (1944).

74. Ginger L. G., Anderson R. J. *J. Biol. Chem.*, 157, 203 (1945).
75. Flaschenträger B., Wolffersdorff R. V. *Helv. Chim. Acta*, 17, 1444 (1934).
76. Ueno S., Komori S. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 12, 226 (1937).
77. Hilditch T. P., Paul H. *Biochem. Journ.*, 30, 1905 (1936).
78. Bosworth A. W., Brown J. B. *J. Biol. Chem.*, 103, 115 (1933).
79. Riemenschneider A. W., Ellis N. R. *J. Biol. Chem.*, 113, 219 (1936).
80. Hilditch T. P., Jaspersen H. *Biochem. Journ.*, 38, 443 (1944).
81. Achaya K. T., Hilditch T. P. *Proc. Roy. Soc., London*, 137, B 187 (1950).
82. Toyama Y., Tsuchiya T. *J. Chem. Soc., Japan*, 56, 1313 (1935).
83. Iwamoto Y. *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, 24, 1143 (1921).
84. Tsujimoto M. *Chem. Umschau*, 34, 9 (1927).
85. Hilditch T. P., Lovern J. A. *J. Soc. Chem. Ind., London*, 47, T. 105 (1928).
86. Raimann E. *Monatsh.*, 6, 891 (1885).
87. Hilditch T. P., Longenecker H. E. *J. Biol. Chem.*, 122, 497 (1938).
88. Toyama Y. *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, B 40, 285 (1937).
89. Tsujimoto M. *Chem. Umschau*, 32, 202 (1925).
90. Grün A. *Z. angew. Ch.*, 37, 228 (1924).
91. Toyama Y. *Chem. Umschau*, 24, 19 (1927).
92. Toyama Y., Tsuchiga T. *Bull. Chem. Soc., Japan*, 10, 563, 570 (1935).
93. Armstrong E. F., Hilditch T. P. *J. Soc. Chem. Ind.*, 44, 180 (1925).
94. Atherton D., Meara M. L. *J. Soc. Chem. Ind.*, 58, 353 (1939).
95. Weitkamp A. W., Smiljanic A. M., Rothman S. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1936 (1947).
96. Hofstädter P. G. *Lieb. Ann.*, 91, 177 (1854).
97. Hatt H. H., Szumer A. Z. *J. Sci. Food Agr.*, 4, 273 (1953).
98. Pathak S. P., Mathur S. S. *J. Sci. Food Agr.*, 5, 461 (1954).
99. Alvarez J. *An. asoc. quim. Agr.*, 37, 34 (1949).
100. Bridge R. E., Hilditch T. P. *J. Chem. Soc.*, 2396 (1950).
101. Takahashi E., Shirahama K., Ito N. *J. Chem. Soc., Japan*, 59, 662 (1928).
102. Klenk E. *Z. Physiol. Chem.*, 316, 31 (1959).
103. Shorland F. B., Jessop A. S. *Nature*, 176, 737 (1955).
104. Chisholm M. J., Hopkins C. Y. *Canad. J. Chem.*, 35, 1434 (1957).
105. Hansen R. P. *Biochem. Journ.*, 77, 64 (1960).
106. Allen R. A., Kiess A. A. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 32, 400 (1955).
107. Hartman L., Shorkand F. B., McDonald T. R. *C. Nature*, 174, 185 (1954).
108. Vangerichten E., Köhlen A. *Ber.*, 42, 1638 (1909).
109. Palazzo F. C., Tamburello A. *Atti acad. naz. Lincei*, (5), 23, 11, 352 (1914).
110. Tsujimoto M., Koyanagi H. *Bull. Chem. Soc., Japan*, 8, 161 (1933).
111. Fibner A., Widehmeyer L. *Chem. Umschau*, 34, 312 (1927).
112. Kuromo G., Sakai T., Ishida T. *J. Pharm. Soc., Japan*, 72, 1434 (1952).
113. Grossfeld J., Simmer A. *Ztschr. Untersuch. Lebensm.*, 59, 237 (1930).
114. Chisholm M. J., Hopkins C. Y. *Canad. J. Chem.*, 38, 805 (1960).

115. Smith C. R. Jr., Bagby M. O. J. Org. Chem., 10, 1770 (1960).
116. Bull. H. Ber., 39, 3570 (1960).
117. Lexow T. Tidskr. Kemi, 15, 309 (1918).
118. Hilditch T. P., Houlbrooke A. Analyst, 53, 246 (1928).
119. Chisholm M. Y., Hopkins C. Y. Canad. Journ. Chem., 36, 1537 (1958).
120. Toyama Y. J. Chem. Soc., Japan, 30, 154 (1927).
121. Vidyarthi N. L. Chem. Abstr., 40, 4899 (1946).
122. Halditch T. P., Meara M. L. J. Chem. Soc., 1608 (1938).
123. Klenk E. Z. Physiol. Chem., 166, 287 (1927).
124. Lighthelm S. P., Horn D. H. S. J. Sci. Food Agr., 5, 281 (1954).
125. Bernhard K., Albrecht H. Helv. Chim. Acta, 31, 977 (1948).
126. Bergmann W., Swift A. N. J. Org. Chem., 16, 1206 (1951).
127. Puntambekar S. V., Krishna S. J. Indian Chem. Soc., 14, 268 (1937).
128. Chisholm M. J., Hopkins C. Y. Canad. J. Chem., 38, 885 (1960).
129. Baudart P. Bull. Soc. Chim. France, (5), 2, 922 (1942); 10, 440 (1943); 11, 174 (1944).
130. Hilditch T. P., Laurent P. A., Meara M. L. J. Soc. Chem. Ind., London, 66, 19 (1947).
131. Baliga M. N., Hilditch T. P. J. Soc. Chem. Ind., London, 67, 258 (1948).
132. Toyama Y., Tsuchiya T. Bull. Chem. Soc., Japan, 4, 83 (1929); 10, 192 (1935).
133. Heyes J. K., Shorland F. B. Biochem. Journ., 49, 503 (1951).
134. Klenk E. Z. Physiol. Chem., 291, 104 (1952); 299, 74 (1955).
135. Kimura K. J. Soc. Chem. Ind., Japan, 28, 1366 (1925).
136. Levene P. A. J. Biol. Chem., 48, 185 (1921); 51, 285, 507 (1922); 54, 91, 99 (1922); 67, 659 (1926).
137. Wesson L. G. J. Biol. Chem., 60, 183 (1924); 65, 235 (1925).
138. Toyama Y., Tsuchiya T. Bull. Chem. Soc., Japan, 10, 513, 547 (1935).
139. Riemenschneider R. W. J. Am. Oil Chem. Soc., 28, 505 (1951); 29, 456 (1952).
140. Tsujimoto M. J. Soc. Chem. Ind., 23, 1007 (1920); Bull. Chem. Soc., Japan, 3, 299 (1928).
141. Tsujimoto M. Chem. Umschau, 29, 261 (1922); J. Soc. Chem. Ind., Japan, 26, 1013 (1923).
142. Toyama Y., Iwata Y., Fujimura K. Fette, Seifen, Anstrichm. 61, 846 (1959).
143. Ueno S., Yonese C. Bull. Chem. Soc., Japan, 11, 437 (1936).
144. Matsuda S. J. Soc. Chem. Ind., Japan, 45, 158 (1942).
145. Farmer E. H., Heuvel F. A. J. Soc. Chem. Ind., T 57, 24 (1938).
146. Toyama Y., Tsuchiya T. Bull. Chem. Soc., Japan, 37, 530 (1934).
147. Hofmann A. W. Lieb. Ann., 110, 129 (1859).
148. Hanks D. P., Potts A. M. J. Am. Oil Chem. Soc., 28, 292 (1951).
149. Cloez S. C. r., 82, 501 (187).
150. Steger A., van Loon J. Rec. trav. chim., Pays-Bas, 54, 988 (1935); 57, 620 (1938); 59, 955 (1940); 60, 13 (1941).
151. Jamieson G. S., Rose W. G. Oil a. Soap, 20, 202 (1943).
152. Маркман А. Л., Бодня М. Д. ЖОХ, 27, 2293 (1957).
153. Клетцель М. С. Органические реакции, Сборник № 4, М., 1951, 7.
154. Kaufmann H. P. Fette u. Seifen, 43, 93 (1936).
155. Morell J. Chem. Soc., 2251 (1932); Trans. Faraday Soc., 32, 209 (1936); J. Soc. Chem. Ind., 55, 237 T, 261 T, 265 T (1936).

156. Toyama Y., Tsuchiya T. J. Soc. Chem. Ind., Japan, 38 B, 182 (1935).
157. Tsujimoto M., Koyanagi H. J. Soc. Chem. Ind., Japan, 36, 110 (1933).
158. Tutiya T. J. Chem. Soc., Japan, 61, 717 (1940).
159. Kaufmann H. P., Keller M. Ber., 81, 152, 159 (1948).
160. Arnaud A. C. r., 114, 79 (1892).
161. Ligthelm S. P. J. Am. Chem. Soc., 72, 1868 (1950); J. Chem. Soc., 1088 (1952); Chem. a. Ind., London, 249 (1954).
162. Madhuranath M. K., Manjunath B. L. J. Indian Chem. Soc., 15, 389 (1938).
163. Herbert A. C. r., 122, 1550 (1896).
164. Polgar N., Robinson R. Chem. a. Ind., 685 (1951).
165. Power F. B., Barroweliff M. J. Chem. Soc., London, 87, 896 (1905); 91, 557, 563 (1907).
166. Power F. B., Gornall F. H. J. Chem. Soc., London, 85, 851 (1904).
167. Paget H. J. Chem. Soc., London, 955 (1937).
168. Shenstone F. S., Vickery J. R. Nature. 177, 94 (1956).
169. Hilditch T. P. J. Soc. Chem. Ind., London, 60, 198 (1941); 63, 112 (1944).
170. Hofmann K. J. Am. Chem. Soc., 72, 4328 (1950); 76, 1799 (1954); J. Biol. Chem., 195, 473 (1952); 205, 55 (1953).
171. Bergström S., Theorell H., Davide H. Arch. Biochem., 10, 165 (1946).
172. Horn D. H. S., Hougén F. W., Rudloff E., Chem. a. Ind., London, 106 (1953).
173. Bougault J. J. Pharm. Chim. (6), 29, 561 (1908); 30, 10 (1909); C. r., 150, 874 (1910).
174. Müller R. Ber., 14, 2476 (1881).
175. Taverne H. J. Rec. trav. chim., 13, 187 (1894).
176. Power F. B., Rogerson H. J. Chem. Soc., 101 T, 1 (1912).
177. Ikuta H. J. Soc. Chem. Ind., Japan, 36, 444 (1938).
178. Bougault J., Bourdier L. J. pharm. chim., 29, 561 (1909); 30, 10 (1909).
179. Power F. B., Rogerson H. Am. J. Pharm., 80, 251 (1908).
180. Eibner A., Münzing E. Chem. Umschau, 32, 153, 166 (1925).
181. Hopkins C. Y. Canad. J. Research, 24 B, 211 (1946).
182. Darmstaedter L., Lifschütz J. Ber., 29, 1474, 2890 (1896).
183. Nagel W. Ber., 55, 3833 (1922); 60, 605 (1927); 69, 2050 (1936); 70, 2173 (1937); 72, 985 (1939); 74, 976 (1941).
184. Anderson R. J. J. Biol. Chem., 126, 505, 527 (1938).
185. Chargaff E. Z. physiol. Chem., 217, 115 (1933).
186. Anderson R. J. J. Biol. Chem., 113, 637 (1936).
187. Kirschbaum M. Ber., 60, 902 (1927).
188. Crossley A., Hilditch T. P. J. Sci. Food Agr., 2, 251 (1951).
189. Gurgel L., Amorim T. F. Mem. inst. chim., Rio de Janeiro, 2, 31 (1929).
190. Aggarwal J. Sci. Ind. Research India, 7 B, 9, 136 (1948).
191. Davis S. B., Conroy E. A., Shakespeare N. E. J. Am. Chem. Soc., 72, 124 (1950).
192. Bougault J., Charaux C. C. r., 153, 572, 880 (1911).
193. Wilborn F. Chem. Ztg., 55, 434 (1931).
194. Vidyarthi N. L., Malliya M. V. J. Indian Chem. Soc., 16, 479 (1939).

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| Введение | 5 |
| Жирные кислоты, их классификация и общая характеристика | 9 |
| Химическая номенклатура кислот | 13 |
| Классификация жирных кислот | 14 |
| Насыщенные жирные кислоты | 15 |
| Ненасыщенные жирные кислоты | 25 |
| Химические свойства жирных кислот | 29 |
| Реакции с участием карбоксильной группы | 29 |
| Реакции жирных кислот за счет углеводородных радикалов. | 56 |
| Доказательства прямоцепочечного строения насыщенных жирных кислот | 81 |
| Строение ненасыщенных кислот | 91 |
| Определение пространственной конфигурации непредельных жирных кислот | 107 |
| Характеристика индивидуальных жирных кислот | 122 |
| I. Насыщенные, или предельные кислоты (алкановые) | 122 |
| А. Кислоты прямоцепочечные (нормального строения) | 122 |
| а. Одноосновные кислоты | 122 |
| б. Двухосновные кислоты | 128 |
| Б. Кислоты с разветвленной цепью | 131 |
| II. Ненасыщенные жирные кислоты | 138 |
| А. Кислоты с двойными связями (алкеновые) | 138 |
| 1. Кислоты прямоцепочечные нормального строения | 139 |
| а. Моноэтиленовые (моноеновые) кислоты | 139 |
| б. Полиеновые кислоты | 147 |
| 2. Прямоцепочечные ненасыщенные кислоты с тройными связями (ацетиленовые, или алкиновые) | 160 |
| Б. Разветвленные непредельные кислоты | 162 |
| В. Алициклические кислоты | 163 |
| III. Кислоты с дополнительными функциональными группами | 165 |
| а. Оксикислоты | 165 |
| б. Кетооксикислоты | 168 |
| в. Эпоксикислоты | 169 |
| Литература | 170 |

Маркман А. Л.
Химия липидов (отв. ред. д-р техн.
наук Д. Т. Забрамный). Вып. 1. Т.,
Изд-во Акад. наук УзССР, 1963.
(Акад. наук УзССР. Ин-т химии растительных
веществ). Вып. 1. Жирные кислоты. 1963.
с. 176.

547 + 6П7 · 57

А. Л. Маркман

ХИМИЯ ЛИПИДОВ

Выпуск 1

Жирные кислоты

Редактор *А. В. Баклицкая*
Художник *В. Тий*
Технический редактор *Х. У. Карабаева*
Корректор *Е. И. Шер*

Р02111. Сдано в набор 28/1 - 1963 г. Подписано к печати 28/III - 1963 г.
Формат 60×90¹/₁₆=5,5 бум. л.—11 печ. л. Уч.-изд. л. 10,63. Изд. № 637/62.
Тираж 3000. Цена 74 к. Переплет 20 к.

Типография Издательства АН УзССР, Хорезмская, 9. Заказ 136.
Адрес Издательства: ул. Куйбышева, 15.