

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

ŠTEFAN KOVÁČ

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Debromáciou kyseliny tetrabrómstearovej a kyseliny hexabrómstearovej zinkom v alkalickom prostredí pripravili sa príslušné estery kyseliny linolovej a kyseliny linolénovej, ktoré boli zmesou rozličných stereoisomérov [1—5]. Za určitých reakčných podmienok možno debromáciou týchto kyselín pripraviť čisté *cis,cis*-izoméry, resp. *cis,cis,cis*-izoméry [6].

Alkoxyestery kyseliny *cis,cis- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej* sa pripravili debromáciou kyseliny tetrabrómstearovej o b. t. 114,7 °C s monoalkylétermi glykolov. Monoalkylétery glykolov sa pripravili Wurtz—Fittigovou reakciou monoglykolátov sodných s alkylbromidmi, resp. alkyljodidmi [7, 8].

V práci sa opisuje príprava alkoxyesterov kyseliny *cis,cis- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej* a kyseliny *cis,cis,cis- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej*, uvádzajú sa ich fyzikálne a chemické konštanty a ich infračervené absorpčné spektrá.

Experimentálna časť

a) Príprava alkoxyesterov kyseliny *cis,cis- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej*

Pri debromácii sa postupovalo takto: Do 150 ml zábrusovej banky so vzdušným chladičom a uzáverom proti vlhkosti sa dalo 13 g prekryštalovanej kyseliny tetrabrómstearovej, 100 ml príslušného monoalkyléteri glykolu a 15 g granulovaného zinku. Reakčná zmes sa 45 minút zahrievala na olejovom kúpeli na 90—95 °C. Potom sa cez vzdušný chladič pridalo 5 ml 4 N monoalkyléterického roztoku HCl. Reakčná zmes sa ďalej zahrievala na 90—95 °C 20 minút za občasného premiešania a po 30 minútových intervaloch sa po dobu 2 hodín pridávalo 5 ml 4 N monoalkyléterického roztoku HCl. Nezreagovaný zinok sa oddelil dekantáciou a premyl sa príslušným monoalkyléterom glykolu. Po 30 minútach sa do zmesi pridalo dvakrát po 5 ml 4 N monoalkyléterického roztoku HCl a zmes sa znova 30 minút zahrievala na 90—95 °C. Reakčná zmes sa vliala do 200 ml horúceho nasýteného roztoku NaCl v 500 ml oddeľovacom lieviku a nechala sa 10 minút stáť. Ester sa oddelil a po vychladnutí sa pridalo 200 ml etyléteri. Esterová vrstva sa premyla 100 ml 0,5 % roztoku Na₂CO₃, potom sa trikrát premyla 200—250 ml vody až do neutrálnej reakcie na metyloranž. Do éterického roztoku sa po jeho vysušení bezvodým síranom sodným pridali 2 až 3 g aktívneho uhlia a roztok sa prefiltraval. Etyléter sa za zníženého tlaku oddestiloval z vodného kúpela. Takto sa získali bežfarebné kvapaliny, ktoré pri vákuovej destilácii (pod 1 mm Hg) izomerizujú a súčasne sa aj rozkladajú.

b) Príprava β -etoxyetylésteru kyseliny *cis,cis,cis- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej*

β -Etoxyetyléster kyseliny *cis,cis,cis- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej* sa pripravil takto: V jednolitrovej varnej banke s miešadlom a spätným chladičom sa rozpustilo 80 g čistej hexabrómstearovej kyseliny s b. t. 181,5 °C v 250 ml monoalkyléteri etylénglykolu

a pridalo sa 40 g granulovaného zinku. Zmes sa 50 minút zahrieva na olejovom kúpeli pri teplote 95 °C. Potom sa znova pridalo 10 g granulovaného zinku a zahrieva sa 5 minút pri 95 °C. Pridalo sa 10 ml 4 N monoetyléteretylenglykolového roztoku HCl. Zmes sa 6 hodín zahrieva pri 95 °C na olejovom kúpeli a v 30 minútových intervaloch sa pridávalo 5 ml 4 N monoetyléteretylenglykolového roztoku HCl. Nato sa zinok odstránil dekantáciou a roztok sa premyl 15 ml monoetyléteru etylenglykolu. Obidva roztoky sa spojili a znova sa pridalo 10 ml 4 N monoetyléteretylenglykolového roztoku HCl. Zmes sa ďalej 3 hodiny zahrieva pri 95 °C, pričom sa v 30 minútových intervaloch pridávalo do reakčnej zmesi 5 ml 4 N monoetyléteretylenglykolového roztoku HCl. Reakčná zmes sa vliala do 500 ml horúceho nasýteného roztoku NaCl v oddeľovacom lieviku a nechala sa po pretrepaní stáť 10 minút. Olejovitá vrstva sa oddelila, pridalo sa do nej 200 ml etyléteru, zbaveného peroxydov, a pretrepala sa 500 ml 0,3 % roztoku Na_2CO_3 . Potom sa éterický roztok viackrát premyl 500 ml studenej vody. Éterický roztok esteru sa vysušil bezvodým síranom sodným, pridalo sa 5–6 g aktívneho uhlia a po prefiltrovaní sa etyléter oddestiloval za zníženého tlaku.

Takto sa získala bezfarebná kvapalina, veľmi nestála voči zahrievaniu. Pri jej zahrievaní nastáva izomerizácia.

Fyzikálne a chemické konštanty alkoxyesterov kyseliny *cis,cis*- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej sú uvedené v tab. 1.

Podmienky pre infračervenú absorpčnú spektrálnu analýzu

Z pripravených esterov kyseliny *cis,cis*- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej sa namerali infračervené absorpčné spektrá. Použil sa dvoj-lúčový infračervený spektrofotometer UR-10. Na meranie sa vzali čisté kvapaliny bez rozpúšťadla. V oblasti 1000–400 cm^{-1} sa použili kvety z KBr o hrúbke 0,034 mm (na obr. 1 — prerušovaná čiara). Na kompenzáciu sa použilo okienko z KBr. V oblasti 3200–700 cm^{-1} sa infračervené absorpčné spektrá skúmaných esterov namerali vo filmoch (malé množstvo kvapaliny medzi dvoma okienkami z NaCl).

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

Pripravené estery kyseliny *cis,cis*- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatriénovej sa vyhodnotili metódou rozdeľovacej chromatografie na papieri [6].

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

Výsledky a diskusia

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

Z infračervených absorpčných spektier vidieť, že ide o *cis,cis*-izoméry, resp. *cis,cis,cis*-izoméry uvedených kyselín, pretože na týchto spektrách sa v oblasti 970 cm^{-1} nenachádzajú absorpčné pásy, charakteristické pre *trans*-zlúčeniny [9]. Je veľmi dôležité, aby sa debromácia kyseliny tetrabromstearovej, resp. kyseliny hexabromstearovej neuskutočňovala pri zvýšenej teplote, pretože ináč vzniká zmes rozličných stereozomérov [10]. Keďže v prípade

Tabuľka 1
Fyzikálne a chemické konštanty alkoxyesterov kyseliny *cis,cis*- $\Delta^9,12$ -oktadekadiénovej
a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^9,12,16$ -oktadekatriénovej

Číslo	Ester	n_D^{20}	Jódové číslo		Molekulová váha		R_F	Vý- ťažky v %	Elementárna analýza	
			vypočí- tané	ziste- ná	vypočí- taná	zistená			% C	% H
1	R—COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,4715	149,973	149,12	338,514	336,82	0,650	85,6	74,31 (zistené) 74,50 (vypočítané)	11,06 (zistené) 11,31 (vypočítané)
2	R—COOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	1,4695	144,006	143,6	352,540	349,31	0,630	87,3	—	—
3	R—COOCH ₂ CH ₂ OC ₃ H ₇ (<i>n</i>)	1,4692	138,496	136,2	366,566	367,02	0,620	76,2	—	—
4	R—COOCH ₂ CH ₂ OC ₄ H ₉ (<i>n</i>)	1,4689	133,392	133,1	380,592	378,93	0,500	74,3	—	—
5	R—COO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃	1,4684	132,703	130,9	382,566	379,99	0,840	75,6	—	—
6	R—COO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅	1,4683	128,010	127,9	396,592	392,10	0,800	76,4	—	—
7	R—COO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₃ H ₇ (<i>n</i>)	1,4657	123,638	123,2	410,618	406,36	0,710	78,2	67,00 (zistené) 67,26 (vypočítané)	10,35 (zistené) 10,31 (vypočítané)
8	R—COO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₄ H ₉ (<i>n</i>)	1,4654	119,445	119,0	424,644	420,82	0,690	79,3	—	—
9	R*—COOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	1,4720	222,387	221,4	350,524	348,32	0,640	85,2	74,99 (zistené) 75,31 (vypočítané)	10,46 (zistené) 10,92 (vypočítané)
10	R—COO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1,5213	123,046	122,2	412,592	409,65	—	67,3	—	—

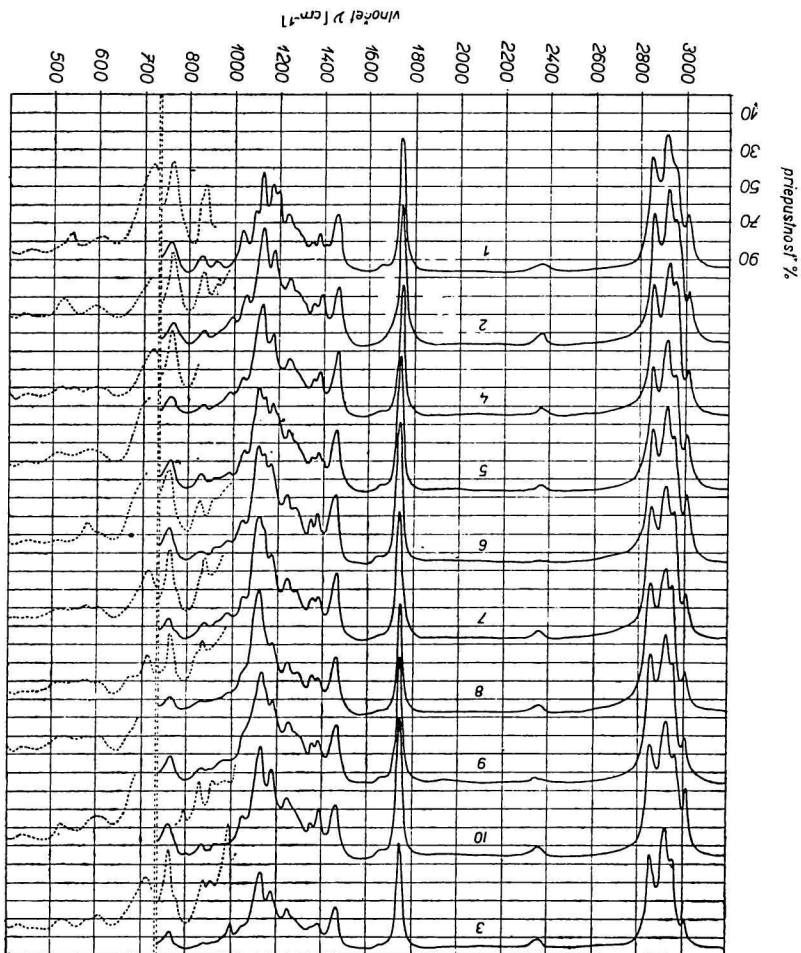


Tabuľka 2

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

Skupina	Estery										Povaha vibrácie	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
CH_3-	2960	2960	2960	2960	2960	2960	2960	2960	2960	2960	2960	asymetrické valenčné C—H
$-\text{CH}_2-$	2930	2930	2930	2930	2930	2930	2930	2930	2930	2930	2930	asymetrické valenčné C—H
	2860	2860	2860	2858	2858	2858	2860	2860	2860	2860	2860	symetrické valenčné C—H
$-\text{CH}=\text{CH}-$	3010	3010	3010	3010	3010	3010	3010	3010	3010	3010	3010	valenčné C—H
	1660	1660	1660	1660	1660	1660	1660	1660	1660	1660	1660	valenčné C=C
CH_3- $-\text{CH}_2-$	1470 1380	1470 1380	1470 1380	1470 1380	1470 1380	1470 1380	1470 1380	1470 1380	1470 1380	1470 1380	1470 1380	deformačné C—H
$-\text{COOR}$	1749	1749	1750	1745	1745	1750	1748	1750	1750	1745	1745	valenčné C=O
	1180 1250	1180 1250	1180 1250	1180 1250	1180 1250	1180 1250	1180 1250	1180 1250	1180 1250	1180 1250	1180 1250	valenčné C—O
R—O—R	1135	1135	1135	1135	1135	1135	1135	1135	1135	1135	1135	valenčné asymetrické C—O—C

1. $\text{R—COOCH}_2\text{CH}_2\text{—OCH}_3$; 2. $\text{R—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$; 3. $\text{RCOO—CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7(n)$; 4. $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9(n)$;
5. $\text{R—COOCH}_2\text{CH}_2\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{OCH}_3$; 6. $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{—OC}_2\text{H}_5$; 7. $\text{RCOOCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7(n)$;
8. $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9(n)$; 9. $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 10. $\text{R}^* \text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$.
 $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—CH}=\text{CH—}(\text{CH}_2)_7\text{—}$
 $\text{R}^* = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH—CH}_2\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—CH}=\text{CH—}(\text{CH}_2)_7\text{—}$



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrá alkoxyesterov kyseliny *cis,cis*- $\Delta^8,12$ -oktadekadienovej a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^8,12,15$ -oktadekatrienovej.

1. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$;
2. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$;
3. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
4. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
5. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
6. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
7. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
8. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
9. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
10. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{—CH}=\text{CH—CH}_2\text{—COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

esterov kyseliny $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej ide o látky s dvoma dvojitými izolovanými väzbami, môžu vplyvom prostredia a najmä tepla vzniknúť tieto izoméry: *cis,cis*-izomér, *cis,trans*-izomér, *trans,cis*-izomér a *trans,trans*-izomér. V prípade esteru kyseliny $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatríénovej, ktorá má už tri dvojité väzby, môže pochopiteľne vzniknúť väčší počet izomérov.

Ďakujem inž. V. Komanovi, odbornému asistentovi z Katedry technickej mikrobiológie a biochémie SVŠT v Bratislave, za vyhotovenie chromatogramov a za pripomienky.

Súhrn

Pripravili sa alkoxyestery kyseliny *cis,cis*- $\Delta^{9,12}$ -oktadekadiénovej a kyseliny *cis,cis,cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -oktadekatríénovej debromáciou kyseliny tetrabromstearovej o b. t. 114,5 °C a kyseliny hexabromstearovej o b. t. 181,5 °C zinkom v prostredí monoalkyléterov glykolov. Stanovili sa ich fyzikálne a chemické konštanty a uvádzajú sa ich infračervené absorpčné spektrá. Z neprítomnosti absorpčného pásu pri 970 cm^{-1} , charakteristického pre nenasýtené zlúčeniny s *trans*-konfiguráciou, možno usudzovať, že ide o *cis,cis*-izoméry, resp. *cis,cis,cis*-izoméry. Získané estery sa zhodnotili pomocou rozdeľovacej chromatografie na papieri a vypočítali sa ich R_F hodnoty.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АЛКОКСИЭФИРОВ КИСЛОТ ЦИС,ЦИС- $\Delta^{9,12}$ -ОКТАДЕКАДИЕНОВОЙ И ЦИС,ЦИС,ЦИС- $\Delta^{9,12,15}$ -ОКТАДЕКАТРИЕНОВОЙ (II)

ШТЕФАН КОВАЧ

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы
в Bratislave

Были приготовлены алкоксиэфиры кислот *цис,цис*- $\Delta^{9,12}$ -октадекадиеновой и *цис,цис,цис*- $\Delta^{9,12,15}$ -октадекатриеновой дебромированием тетрабромстеариновой кислоты с т. п. 114,5° и кислоты гексабромстеариновой с т. п. 181,5° цинком в среде моноалкилэфиров гликолов. Были определены их физические и химические константы и приводятся их инфракрасные абсорбционные спектры. Вследствие отсутствия абсорбционной полосы при 970 см^{-1} , характеристической для непредельных соединений с *транс*-конфигурацией можно предположить, что идет о *цис,цис*-изомеры или же о *цис,цис,цис*-изомеры. Полученные эфиры были оценены при помощи разделительной бумажной хроматографии и были вычислены их R_F значения.

Поступило в редакцию 25. 10. 1961 г.

HERSTELLUNG VON ALKOXYESTERN
DER *CIS,CIS*- $\Delta^{9,12}$ -OKTADEKADIENSÄURE
UND DER *CIS,CIS,CIS*- $\Delta^{9,12,15}$ -OKTADEKATRIENSÄURE (II)

ŠTEFAN KOVÁČ

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Der Autor stellte Alkoxyester der *cis,cis*- $\Delta^{9,12}$ -Oktadekadiensäure und der *cis,cis,cis*- $\Delta^{9,12,15}$ -Oktadekatriensäure durch Debromierung der Tetrabromstearinsäure mit F: 114,5 °C, und der Hexabromstearinsäure mit F: 181,5 °C mittels Zink im Medium der Monoalkyläther von Glykolen her. Es wurden deren physikalischen und chemischen Konstanten bestimmt und deren Absorptionsspektren angeführt. Aus der Abwesenheit des Absorptionsbands bei 970 cm⁻¹, charakteristisch für ungesättigte Verbindungen mit einer *trans*-Konfiguration, kann geschlossen werden, dass es sich um *cis,cis*-Isomere resp. um *cis,cis,cis*-Isomere handelt. Die erhaltenen Ester wurden mit Hilfe der Verteilungspapierchromatographie ausgewertet und deren R_F Werte berechnet.

In die Redaktion eingelangt den 25. 10. 1961

LITERATÚRA

1. Pigulevski G. W., Naidenova J., *Izv. Akad. nauk Uzb. SSR* 72, 717 (1950). —
2. Hilditch T. P., *J. Chem. Soc. Ind.* 64, 204 (1945). —
3. McCutcheon J. W., Crawford M. F., Welsh H. L., *Oil Soap* 18, 9 (1941). —
4. Kass J. P., Lundberg O., Burr A. O., *Oil Soap* 17, 50 (1940). —
5. Kaufmann H. P., Stamm W., *J. Oil Chemists' Soc.* 60, 85 (1958). —
6. Kováč Š., *Chem. zvesti* 16, 82 (1962). —
7. Kováč Š., *Chem. zvesti* 10, 659 (1953). —
8. Kováč Š., *Dizertačná práca*, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1952. —
9. Koman V., Kováč Š., Komanová E., *Chem. zvesti* 15, 441 (1961). —
10. Kováč Š., *Habilitačná práca*, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1961.

Do redakcie došlo 25. 10. 1961

Adresa autora:

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