

УДК 547.39

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМОЙ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

B. D. Солововник

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	636
2. Общие свойства и методы установления строения	636
3. Диеновые кислоты	641
4. Триеновые и тетраеновые кислоты	644
5. Сингезы природных сопряженных полиеновых жирных кислот	654

1. Введение

До недавнего времени было известно очень небольшое число жирных кислот с сопряженной системой двойных связей, встречающихся в природе. Эти кислоты в отдельных случаях были выделены из липидов растений и рассматривались в химии жиров как довольно редкие исключения. Высказывалось даже мнение, что они могли образоваться в процессе выделения путем изомеризации несопряженных полиеновых кислот. В последние годы был обнаружен, однако, ряд новых представителей этого класса соединений и было показано, что жирные кислоты с сопряженными двойными связями входят в состав липидов растений самых различных семейств и видов. В настоящее время известно 16 природных сопряженных полиеновых жирных кислот, число выявленных природных источников кислот этого типа непрерывно расширяется.

Известно, что сопряженные полиеновые кислоты представляют собой основу многих издавна применяемых пленкообразующих материалов. Лако-красочная промышленность до сих пор широко пользуется высыхающими маслами, в которых сопряженные полиеновые кислоты либо присутствуют в нативном виде (тунговое масло), либо образовались в результате предварительной обработки из несопряженных полиеновых кислот, содержащихся в составе льняного или какого-либо другого растительного масла. В отличие от масел, содержащих несопряженные полиеновые кислоты, триглицериды сопряженных кислот дают ценные лаки, быстрее высыхающие и более устойчивые к действию влаги и щелочей.

2. Общие свойства и методы установления строения

Наиболее часто встречающиеся в природе сопряженные полиеновые кислоты с 18 углеродными атомами представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Известные природные кислоты этого типа с меньшим числом атомов углерода в цепи плавятся ниже комнатной температуры. Все они хорошо растворимы в полярных органических растворителях и хуже — в неполярных.

Полиеновые кислоты, содержащие *цис*-этиленовые связи, легко изомеризуются до «полностью *транс*»-изомеров под действием света и в

особенности в присутствии следов иода, серы, двуокиси азота и других катализаторов.

Благодаря наличию хромофорной группировки сопряженные полиеноевые кислоты способны поглощать УФ свет. Исследование УФ спектров стереоизомерных диеновых кислот показало, что *транс-транс*-изомеры поглощают в области меньших длин волн, чем *цис-транс-* или *цис-цис*-изомеры, а интенсивность максимумов поглощения в этом ряду убывает. Так, УФ спектры стереоизомерных октадекадиен-9,11- и -10,12-овых кислот характеризуются единственным максимумом при 230, 232 или 234 $\text{m}\mu$ соответственно для *транс-транс*-, *транс-цис*- и *цис-цис*-изомеров¹. Изменение положения максимума поглощения и его интенсивности в спектрах декадиен-2,4-овых кислот выражено слабее вследствие сопряжения диеновой группировки с карбоксилем, но является достаточным для их отличия². Еще более заметны изменения в УФ спектрах в ряду стереоизомеров сопряженных триеновых кислот, поскольку их спектры характеризуются наличием трех максимумов поглощения (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

УФ спектры С-18 сопряженных триеновых кислот (λ_{\max} , $\text{m}\mu$)

Сопряжение	Положение		Ссылки на литературу
	8, 10, 12	9, 11, 13	
<i>Цис-транс-цис</i>	265, 275, 287	264, 274, 285 265, 275, 287	3, 4, 5 5
<i>Цис-цис-транс</i>	не известна	(264), 271, (279)*	4
<i>Цис-транс-транс</i>	261, 271, 282	261, 271, 281	6, 3
<i>Транс-транс-цис</i>	262, 272, 283	262, 272, 283	7, 8
<i>Транс-транс-транс</i>	259, 269, 280 259, 269, 279	260, 269, 281 259, 268, 279	7, 6 3, 5

* Данные, приведенные в скобках, относятся к неочищенному образцу.

Важное место в установлении строения сопряженных полиеноевых жирных кислот занимает ИК спектроскопия. Известно, что олефины типа $\text{RCH}=\text{CHR}'$ характеризуются интенсивной полосой при $950\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, обусловленной деформационными колебаниями *транс*-этиленовых водородных атомов, или полосой в области $620\text{--}730 \text{ см}^{-1}$ — у *цис*-олефинов^{9,10}, а также пиком малой интенсивности в интервале $1600\text{--}1660 \text{ см}^{-1}$. Эти полосы могут занимать различное положение в указанных интервалах в зависимости от характера заместителей R и R'. В частности, в спектре элаидиновой кислоты отмечалось присутствие полосы при 968 см^{-1} , в то время как у олеиновой кислоты такое поглощение отсутствовало¹¹. Первое систематическое исследование ИК спектров стереоизомерных сопряженных диеновых кислот было проведено на примере метиловых эфиров декадиен-2,4-овых кислот и соответствующих декадиен-2,4-олов². Их спектры незначительно отличались положением слабых полос в области валентных колебаний C=C-связей ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$) и очень резко отличались в области деформационных колебаний C—H-связей при этиленовых атомах углерода ($940\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$) (см. табл. 2).

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что в ИК спектрах *транс-транс*-изомера имеется только одна интенсивная полоса при $950\text{--}1010 \text{ см}^{-1}$, в то время как в спектрах всех *транс-цис*-изомеров присутствует и другая несколько менее интенсивная полоса при $950\text{--}970 \text{ см}^{-1}$. Пики при $1600\text{--}1660 \text{ см}^{-1}$ имеют значительно меньшую интенсивность и являются менее отличительными для изомерных диенов.

ТАБЛИЦА 2

Характерные частоты полос поглощения этиленовых связей в ИК спектрах изомерных нонадиен-2,4-олов и метиловых эфиров декадиен-2,4-овых кислот²

Конфигурация 2,4-диено-вой системы	Диен-2,4-олы			Метиловые эфиры декадиен-2,4-овых кислот		
	валентные колебания		деформац.-колеб.	валентные колебания		деформац.-колеб.
	C=C (1)	C=C (2)	(CH=CH) ₂	C=C (1)	C=C (2)	(CH=CH) ₂
Транс-транс	1660	1626	986, —	1647	1618	1001, —
Транс-цис	1655	1616	983, 948	1639	1607	996, 969
Цис-транс	1652	1609	984, 952	1640	1602	1002, 963
Цис-цис	1651	1601	985*, 951*	1634	1592	1002*, 963*

* Присутствие этих полос объясняется наличием примесей транс-изомеров вследствие легкой изомеризации цис-цис-формы.

В ИК спектрах нонадиен-3,5-овой^{11, 12} и тридекадиен-3,5-овой¹³ кислот также отмечалось присутствие двух полос (950 и 980 см^{-1}) у транс-цис-изомеров и одной полосы в той же области — у транс-транс-изомеров.

Аналогичные закономерности наблюдаются и в ИК спектрах сопряженных триеновых и тетраеновых кислот. Все без исключения «полностью транс»-кислоты имеют в ИК спектрах только одну интенсивную полосу в области 1000—940 см^{-1} . Их изомеры, содержащие как цис-, так и транс-этиленовые связи, имеют в ИК спектрах, как правило,

ТАБЛИЦА 3

**Коэффициенты экстинкции (K) C_{18} -жирных кислот
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_k\text{COOH}$ в области 900—1000 см^{-1} ИК спектров¹¹**

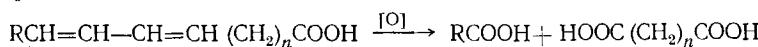
n	m	k	Конфигурация	v_{max} (см^{-1})	K
7	1	7	Цис	968	0,124
7	1	7	Транс	968	0,601
5	2	7	Транс-транс	987	1,270
5	2	7	Цис-транс	950	0,501
				985	0,453
4	2	8	Транс-транс	987	1,250
4	2	8	Цис-транс	950	0,565
				985	0,485
3	3	7	Транс-транс-транс	994	1,955
3	3	7	Цис-транс-транс	965	0,416
				992	1,425
1	4	7	«полностью транс»-2-цис и 2-транс	998	2,80
1	4	7		952	0,483
				994	1,55

два интенсивных пика в той же области (см. примеры в табл. 3) и полосу в области 650—750 см^{-1} , характерную для цис-этиленовой связи. При фотокимической изомеризации цис-транс-изомеров в «полностью транс»-формы пик при 960 см^{-1} исчезает, а полоса при 1000 см^{-1} сдвигается до 970 см^{-1} . Таким образом, качественная оценка характера ИК спектров сопряженных полиеновых кислот позволяет установить, имеют ли они «полностью цис»-, «полностью транс»- или цис-транс-конфигурацию.

Количественные соотношения цис- и транс-этиленовых связей в сопряженных полиеновых кислотах могут быть определены измерением ин-

тенсивности полосы в области $970-1000 \text{ см}^{-1}$, характерной для неплоских деформационных колебаний *транс*-водородов при двойных связях. Было установлено, что эта величина прямо пропорциональна числу *транс*-этиленовых связей в полиеновой цепи и является кратной интенсивности соответствующей полосы (968 см^{-1}) в спектре элаидиновой кислоты (при условии измерения на одном и том же приборе)¹¹ (см. табл. 3).

Наряду с физико-химическими методами анализа при исследовании строения сопряженных полиеновых кислот используют и такие классические химические методы, как каталитическое гидрирование, галоидирование, окислительное расщепление. Окислительное расщепление сопряженных полиеновых кислот (озонолиз и перманганатно-периодатный метод) позволяет определить положение полиеновой группировки в алифатической цепи, так как при этом образуются моно- и дикарбоновые кислоты с числом углеродных атомов, на единицу большим, чем в радикалах, присоединенных к двойным связям:



Перечисленные методы дают возможность установить строение кислот и определить соотношение *цис*- и *транс*-этиленовых связей. Однако порядок расположения двойных связей этими методами определить не удается. Этот вопрос в большинстве случаев может быть решен изучением продуктов диеновой конденсации полиеновых кислот с малеиновым ангидридом.

В ряду сопряженных диенов в реакцию Дильса — Альдера обычно вступают только *транс*-*транс*-алифатические диены. *Транс*-*цис*-диены либо вообще не реагируют с малеиновым ангидридом, либо вступают при жестких условиях в реакции, протекающие по схеме, отличной от схемы диенового синтеза^{14, 15}. Образование аддуктов с малеиновым ангидридом может служить доказательством наличия в молекуле полиено-вого соединения сопряженной *транс*-*транс*-диеновой группировкой, что и было использовано при установлении конфигурации природных сопряженных триеновых кислот. В этом случае конфигурация третьей этиленовой связи кислоты, остающейся неизменной в алифатической цепи аддукта, может быть подтверждена с помощью ИК спектроскопии: в ИК спектрах метиловых эфиров аддуктов, содержащих *транс*-этиленовую экзоциклическую связь, присутствует интенсивная полоса в области $1000-950 \text{ см}^{-1}$, в то время как у аддуктов с *цис*-связью такая полоса отсутствует^{16, 17}.

Все природные полиеновые кислоты с сопряженными связями отличаются значительной неустойчивостью. Они исключительно легко окисляются кислородом воздуха, образуя различные гидроперекиси, которые, в свою очередь, инициируют процессы полимеризации¹⁸. При этом кислоты с одной или несколькими *цис*-этиленовыми связями окисляются значительно легче, чем «полностью *транс*»-изомеры¹⁹ (см. табл. 4).

Присутствие следов воды, облучение, нагревание и другие факторы в значительной степени ускоряют полимеризацию этих соединений^{18, 21}. Эти

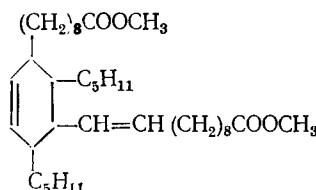
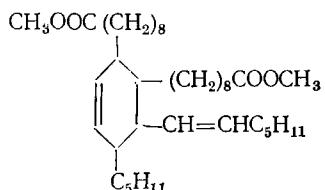
ТАБЛИЦА 4

Скорость окисления октадекатриеновых кислот при 40°C

Кислота	Конфигурация ненасыщенной системы	$M \text{ O}_2/M \text{ к-ты}/100 \text{ мин.}$
α -Элеостеариновая	<i>Цис</i> - <i>транс</i> - <i>транс</i> , сопряженная	2,68
β -Элеостеариновая	<i>Транс</i> - <i>транс</i> - <i>транс</i> , сопряженная	1,02
Линоленовая	<i>Цис</i> - <i>цис</i> - <i>цис</i> , несопряженная	0,52

обстоятельства имеют существенное значение при применении производных полиеновых кислот для получения лаков.

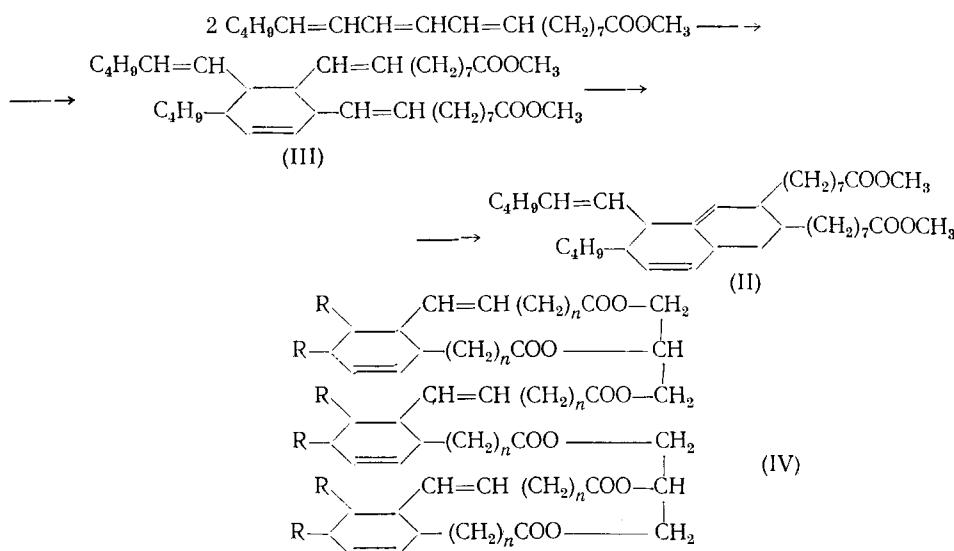
Процесс термической полимеризации (в отсутствие кислорода) соединений с различным числом двойных связей, степенью их сопряженности и различной конфигурации также протекает с различной скоростью. Так, отношение скоростей термической полимеризации сопряженных *транс*-*транс*- и *транс*-*цис*- и несопряженных *цис*-*цис*-С₁₈-диеновых кислот составляет 40 : 7 : 1²¹. Их полимеризация, вероятно, протекает по бимолекулярному механизму диеновой конденсации²², но не исключена возможность образования и внутримолекулярных циклических структур. Было обнаружено, что несопряженные и сопряженные диеновые кислоты дают одинаковые продукты димеризации; это указывает на то, что при полимеризации несопряженных полиеновых кислот происходит их превращение в сопряженные²². Наиболее детально в настоящее время исследовано строение продуктов полимеризации метилового эфира октадекадиен-10 (*транс*), 12 (*транс*)-овой кислоты, образовавшихся при его нагревании до 250° в течение 5 часов. Данные ЯМР, масс- и ИК спектроскопии и озонолиза показали, что основными продуктами этой реакции являются 1,2,3,4-тетразамещенные циклогексеновые димеры с α,β-этиленовой связью в боковой цепи типа (I)²³



(Ia) (16)

Триеновые эфиры в этих условиях образуют, вероятно, бициклические димеры типа (II) или моноциклические димеры строения (III) (см. схему 1)^{22, 24}, а их триглицериды — структуры типа (IV). Дальнейшая конденсация димерных молекул может происходить в результате взаимодействия димерных молекул по изолированным двойным связям с сопряженными связями мономеров²⁵.

CXEMA 1



3. Диеновые кислоты

Стиллинговая кислота. Из диеновых C_{10} -кислот в природе найдена лишь декадиен-2,4-овая (стиллинговая) кислота, которая была выделена из масла семян *Sapium sebiferum* (китайского «жирного» дерева) и *S. discolor*. Содержание стиллинговой кислоты в маслах этих семян не превышает 4—5 %. Впервые в этих источниках 2,4-диеновая кислота была обнаружена по характерному максимуму поглощения в УФ спектре ($260 \text{ m}\mu$)^{26,27}: вскоре после этого она была выделена, охарактеризована и было установлено ее строение^{28—31}.

Стиллинговая кислота уже при обычной температуре окисляется кислородом воздуха. Ее исчерпывающим гидрированием получена *n*-декановая кислота, а в продуктах деструктивного окисления ее метилового эфира обнаружена *n*-гексановая кислота, образование которой доказывает, что этиленовые связи в диеновой кислоте находятся в положении 2,4²⁸. Парциальное гидрирование метилового эфира стиллинговой кислоты привело главным образом к эфиру децен-3-овой кислоты, наряду с которым образовались в небольших количествах эфиры децен-2- и децен-4-овых кислот. Восстановлением метилового эфира стиллинговой кислоты алюмогидридом лития получен декадиен-2,4-ол с максимумом поглощения в УФ спектре при $231 \text{ m}\mu$ ($\epsilon 22\,500$), а при ее щелочной изомеризации образуется смесь декадиен-4,6- и 5,7-овых кислот³¹. Поскольку при первоначальном исследовании^{28—31} авторы не смогли установить конфигурацию диеновой системы стиллинговой кислоты, а также получить ее удовлетворительный анализ или охарактеризовать ее кристаллическими производными, эта кислота в дальнейшем была подвергнута дополнительному детальному изучению². С целью установления ее конфигурации был также осуществлен синтез всех четырех возможных геометрических изомеров декадиен-2,4-овой кислоты (см. стр. 655). Природная кислота и синтетический 2 (*транс*), 4 (*цик*)-изомер имели одинаковые УФ и ИК спектры и дали идентичные *p*-бромфенациловые эфиры и *S*-бензилтиурниевые соли, на основании чего для стиллинговой кислоты была предложена 2(*транс*), 4(*цик*)-конфигурация.

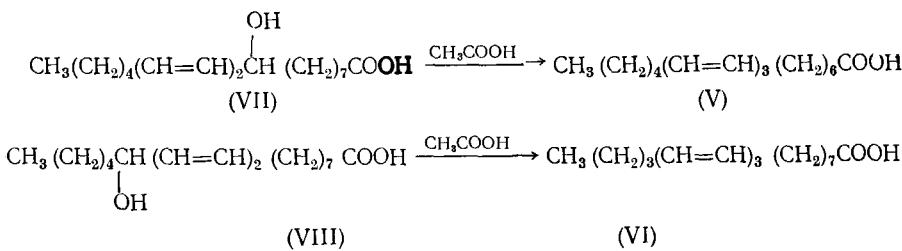
Додекадиен-2,4-овая кислота. Додекадиен-2,4-овая кислота была обнаружена в масле семян растений *Sebastiania linguistrina* (сем. *Euphorbiaceae*), произрастающих в Сев. Америке³². При каталитическом гидрировании этой кислоты поглощается 2 *M* водорода с образованием лауриновой кислоты. Положение максимума поглощения в УФ спектре метилового эфира ($268 \text{ m}\mu$) и кислоты ($260 \text{ m}\mu$, $\epsilon 33\,400$) характерно для 2,4-диеновых кислот^{2, 33}. Вопрос о конфигурации диеновой группировки этой кислоты до сих пор остается открытым. По положению максимума поглощения в УФ спектре метилового эфира додекадиен-2,4-овой кислоты можно предположить, что эта кислота относится к 2 (*транс*), 4 (*цик*)-ряду, однако положение максимума в УФ спектре самой кислоты и его экстинкция характерны для кислот, имеющих *транс-транс*-конфигурацию.

Октадекадиен-10 (*транс*), 12 (*транс*)-овая кислота. Позиционный изомер октадекадиен-10 (*транс*), 12 (*транс*)-овой кислоты с несопряженной системой двойных связей — линолевая кислота — является наиболее распространенной в природе «необходимой» жирной кислотой. Несмотря на это до недавнего времени не было известно ни одного ее изомера с сопряженными связями. Имелись лишь отдельные указания на присутствие такого изомера в липидах растений *Catalpa bignonioides* и *Chilopsis linearis*^{5, 8, 34} и в некоторых других растениях^{35, 36}. Семена растения

Chilopsis linearis, небольшого декоративного дерева юга США, содержит наряду с диеновой также и триеновую кислоту. Тщательной низкотемпературной перекристаллизацией смеси диеновой и триеновой кислот, полученной омылением масла этих семян, было выделено 9% диеновой кислоты с т. пл. 55—56°, $\lambda_{\text{max}} 232 \text{ m}\mu$ (ϵ 29 200) и полосами поглощения в ИК спектре при 985 и 930 cm^{-1} ³⁷. Каталитическое гидрирование этой кислоты привело к стеариновой кислоте. Местонахождение диеновой группировки в положении 10,12 было доказано окислительным расщеплением. Несмотря на то, что обычно в ИК спектрах сопряженных *транс-транс*-диенов в области 900—1000 cm^{-1} наблюдается только одна интенсивная полоса поглощения, выделенной октадиен-10,12-овой кислоте была приписана *транс-транс*-конфигурация, поскольку эта кислота образовывала аддукт с малениновым ангидридом (т. пл. 102—103°), который не давал депрессии при плавлении с заведомым образцом³⁸. Эта кислота была получена ранее дегидратацией и изомеризацией рицинолеиновой кислоты, выделенной из касторового масла³⁹, и щелочной изомеризацией линолевой кислоты¹.

Транс-цис-9-оксиоктадекадиен-10,12-овая и 13-оксиоктадекадиен-9,11-овая кислоты. Масло растений *Tragopogon porrifolius* (сем. *Compositae*) известно как источник насыщенных эпоксикислот⁴⁰. Недавно в нем была обнаружена полиеновая фракция необычного состава, количество которой, по данным УФ спектроскопии, не превышало 4—5%⁷. После отделения неомыляемых продуктов были выделены сопряженные диеновые кислоты с максимумом поглощения при 233 $\text{m}\mu$ в УФ спектре и полосами поглощения в ИК спектре при 3580, 945 и 980 cm^{-1} . Первая из этих полос указывала на наличие гидроксильной группы, последние — на присутствие *цис-транс*-диеновой группировки. Смесь выделенных диеновых кислот была подвергнута окислительному расщеплению перманганатно-периодатным методом, чем было доказано присутствие диеновой группировки в положениях 9,11 и 10,12. При кипячении с ледяной уксусной кислотой исследуемая смесь кислот образовала смесь октадекатриен-8,10,12- и -9,11,13-овых кислот (V и VI) (см. схему 2). Каталитическое гидрирова-

СХЕМА 2

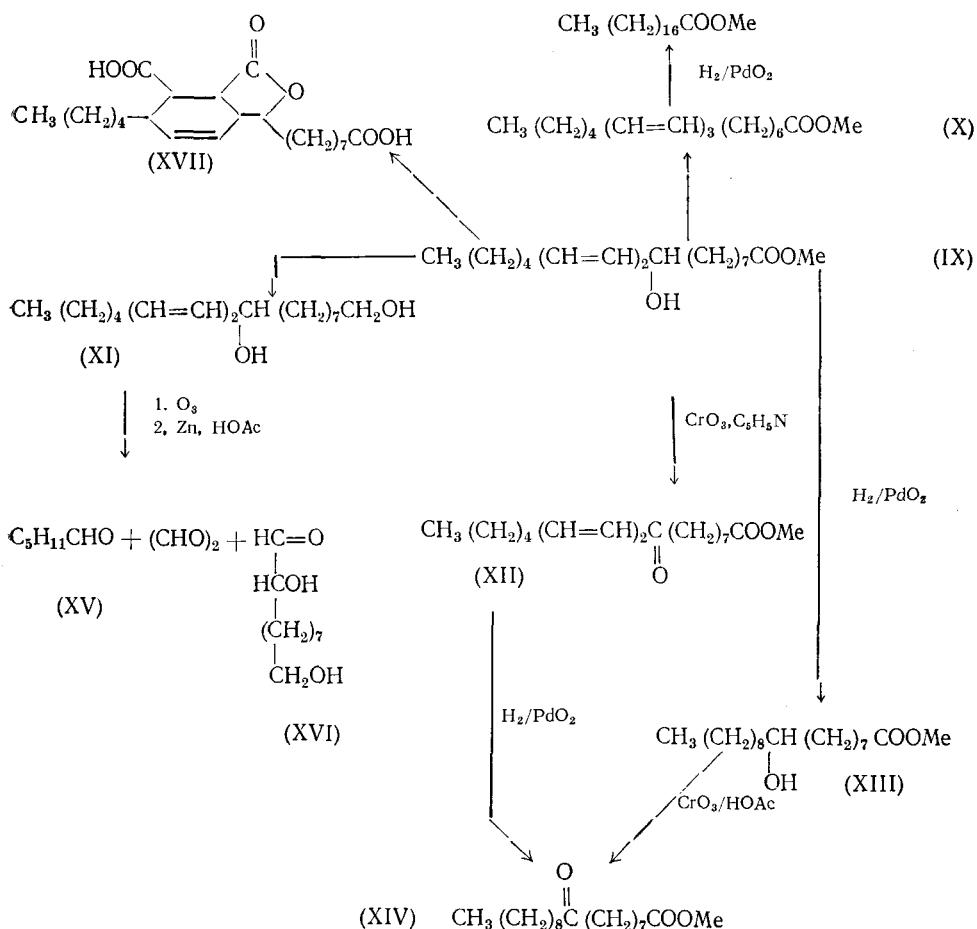


ние этой смеси триеновых кислот привело к стеариновой кислоте, а окислительное расщепление — к *n*-валериановой, субериновой и азелайновой кислотам. Легкость дегидратации указывала на то, что гидроксильные группы в исследуемых кислотах занимают аллильное положение по отношению к диеновой группировке. Это предположение подтвердилось при изучении продуктов гидрирования смеси оксикислот (VII и VIII), при котором была получена смесь монооксистеариновых кислот, с т. пл. 65—66°. Местонахождение гидроксильных групп в последних (в положении 9 и 13) было доказано окислительным расщеплением до соответствующих ди- и монокарбоновых кислот. На основании ИК спектров природных кислот и их эфиров им была приписана *цис-транс*-конфигурация. Однако

на основании спектральных данных нельзя исключить возможность того, что *цис-транс*-конфигурацией может обладать только одна из диеновых кислот, тогда как другая может иметь *цис-цис*- или *транс-транс*-конфигурацию. Положение *цис*- и *транс*-этиленовой связи в молекулах природных кислот остается невыясненным.

Диморфеколовая кислота. С целью изыскания новых источников ценных промышленных масел был изучен состав липидов большой группы растений сем. *Compositaeae*⁴¹. Оказалось, что некоторые из них, в частности масло растений *Dimorpholeca aurantiaca* (или иначе *D. sinuata*), содержит наряду с эпоксикислотами значительное количество (до 50%) со-пряженной диеновой кислоты. Мягким омылением этого масла была получена диеновая кислота, чувствительная к действию щелочи в более жестких условиях, которая была очищена противоточным распределением в виде метилового эфира в системе ацетонитрил — гексан. Ее метиловый эфир (IX) обладал оптической активностью, поглощал в УФ спектре при 231 $\text{m}\mu$ и имел полосы поглощения в ИК спектре, соответствующие сопряженному *транс-транс*-диену (992 cm^{-1}) и гидроксильной группе. При кипячении в условиях ацетолиза эпоксисоединений диморфеколовый эфир превращался в триеновую кислоту (X), которая не со-

СХЕМА 3



держала гидроксильной группы и восстановлялась катализически до стеариновой кислоты. Алюмогидридное восстановление эфира (IX) до диендиола (XI) также подтверждало отсутствие эпоксидной группировки в молекуле эфира (IX). Его окисление CrO_3 привело к диенону (XII) с максимумом в УФ спектре при $275 \text{ m}\mu$, соответствующим α , β - и γ , б-ненасыщенным кетонам. Местоположение оксигруппы в молекуле диморфеколовой кислоты установлено сравнением продуктов превращения кетоэфира (XII) и оксиэфира (XIII) при их восстановлении или окислении с идентичным кетоэфиром (XIV), полученным синтетическим путем. Кроме того, в результате озонолиза диендиола (XI) были получены глиокаль и альдегиды (XV) и (XVI), идентифицированные в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. С другой стороны, диморфеколовый эфир (IX) взаимодействует с малеиновым ангидридом с образованием лактона (XVII), что подтверждает *транс-транс*-конфигурацию 10,12-диеновой группировки диморфеколовой кислоты⁴² (см. схему 3, стр. 643).

Позднее для нужд лако-красочной промышленности были разработаны методы выделения диморфеколовой кислоты из триглицеридов диморфеколового масла в виде ее метилового эфира, основанные на переэтерификации масел в метанольном растворе на гидроксилсодержащей ионообменной смоле^{43, 44}.

Диморфеколовая кислота впоследствии была найдена в маслах 29 видов растений, где ее количество составляет 34—75% от общей суммы кислот⁴⁵. Имеются косвенные данные о присутствии в некоторых из этих образцов другого изомера диморфеколовой кислоты — с гидроксильной группой в положении 13 и диеновой группировкой в положении 8, 10⁴⁶.

Весьма вероятно, что диморфеколовая кислота вследствие легкой де-гидратации является биологическим предшественником каленовой кислоты (см. ниже), которая, как оказалось, сопутствует ей в большинстве из исследованных растений⁴⁵.

4. Триеновые и тетраеновые кислоты

Поскольку триеновые кислоты могут отличаться друг от друга как положением триеновой системы в алифатической цепи, так и конфигурацией двойных связей, число возможных изомеров в этом ряду очень велико. Несмотря на это в настоящее время известно всего 8 природных кислот этого типа. Все они легко окисляются и полимеризуются на воздухе уже при комнатной температуре.

α-Элеостеариновая кислота является наиболее распространенной в природе сопряженной триеновой кислотой (см. табл. 5). Наиболее известным источником *α*-элеостеариновой кислоты является тунговое масло, из которого она была выделена еще в 1875 г.^{47, 48}. В 1902 г. было установлено, что *α*-элеостеариновой кислоте соответствует формула $C_{18}H_{30}O_2$ и впервые был получен ее более высоко плавящийся изомер, названный *β*-формой⁴⁹. Выделенная из тунгового масла и очищенная низкотемпературной перекристаллизацией из спирта чистая *α*-элеостеариновая кислота плавится при 48° ^{3, 4}. Под действием УФ света в присутствии следов иода или серы она легко превращается в *β*-элеостеариновую кислоту с т. пл. 72° ⁴. Обе формы образуют аддукты с малеиновым ангидридом при нагревании в бензоле, плавящиеся соответственно при $62,5$ и 77° ⁷², а их бромирование приводит к гексабромидам с т. пл. $139—141$ и 157° ^{73, 74}. *α*-Элеостеариновая кислота образует кристаллический *p*-фенилфенациловый эфир с т. пл. $63—64^\circ$ ⁷⁰. При катализическом гидрировании обе кислоты образуют стеариновую кислоту; при этом в качестве промежуточных

ТАБЛИЦА 5
Природные источники α -элеостеариновой кислоты

Название растения	Содержание элеостеариновой кислоты в общей сумме кислот, %	Ссылки на литературу
<i>Aleurites cordata</i>	74	50
» <i>fordii</i>	77—86	51—53
» <i>montana</i>	71—82	54
» <i>trisperma</i>	51—67	55, 56
<i>Garcia nutans</i>	93—95	57, 58
<i>Licania rigida</i>	16—17	59
<i>Mallotus philippensis</i>	38	60
<i>Parinarium campestre</i>	49	61
» <i>corymbosum</i>	43—45	61
» <i>laurinum</i>	30—34	62
» <i>macrophyllum</i>	30—32	53, 63, 64
» <i>scherbroense</i>	32—37	65
<i>Ricinodendron africanum</i>	49—53	66
<i>Telfairia occidentalis</i>	19	67
<i>Catalpa bignonioides</i>	31	68
<i>Momordica charantia</i>	57	69—71

продуктов образуются эквимолекулярные смеси изомерных октадецено-ых кислот^{75—77}. При действии гидразина на α - и β -элеостеариновые кислоты происходит восстановление в первую очередь концевых звеньев полиеновой цепи с образованием Δ^{11} и $\Delta^{9, 11}$ или $\Delta^{11, 13}$ -ненасыщенных кислот, причем *цикло*-этиленовая связь полиеновой системы восстанавливается заметно быстрее⁷⁸.

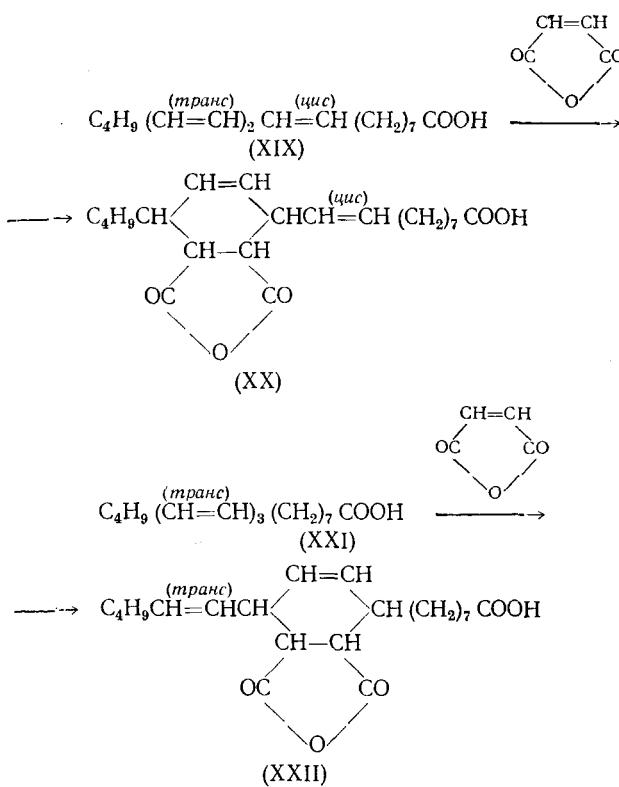
УФ спектры α -элеостеариновой кислоты — $\lambda_{\max} (\text{м}\mu)$ 261 (ϵ 36 000), 271 (ϵ 47 000), 281 (ϵ 38 000) и β -элеостеариновой кислоты — 259 (ϵ 47 000), 268 (ϵ 61 000) и 279 (ϵ 49 000) — имеют характерные для триенов максимумы поглощения³.

Обе формы присоединяют при 0° две молекулы брома с образованием тетрабромидов, поэтому долгое время эти кислоты считались диено-выми и им приписывали различные циклические структуры. Позднее было высказано предположение о сопряженном положении этиленовых связей элеостеариновых кислот⁷⁹, а в продуктах омыления их озонидов были обнаружены валериановый альдегид, *n*-валериановая и азелаиновая кислоты⁸⁰. Этот факт, а также то, что при каталитическом гидрировании 1 моль элеостеариновой кислоты поглощает 3 моля водорода и что ее молекулярная рефракция была слишком высока, чтобы соответствовать диену, позволили установить ее истинное строение^{81, 82}. Структура элеостеариновой кислоты подтверждалась также и тем, что при гидролизе ее озонида был получен глиоксаль с выходом 60% и не были обнаружены янтарная и малоновая кислоты⁸³. Впоследствии бромированием при облучении УФ светом и нагревании удалось получить гексабромстеариновую кислоту^{73, 74}. Таким образом, к 1930 г. была окончательно установлена структурная формула элеостеариновой кислоты, но оставалась не-выясненной ее конфигурация.

Первоначальные исследования строения аддуктов α - и β -элеостеариновых кислот с малеиновым ангидридом не дали правильного ответа на этот вопрос^{72, 81—87}. Было установлено лишь местоположение циклогексено-ового кольца в алифатической цепи аддуктов и показано, что из α -элеостеариновой кислоты (XIX) образуется аддукт строения (XX), так как в

продуктах окислительного расщепления этого аддукта была обнаружена азелайновая кислота (см. схему 4).

СХЕМА 4



Аналогично было установлено строение аддукта малеинового ангидрида с β -элеостеариновой кислотой (XXII)⁷².

После того как было выяснено, что малеиновый ангидрид присоединяется по схеме диеновой конденсации только к *транс*-*транс*-диеновым группировкам¹⁴, ряд авторов предложил для α -элеостеариновой кислоты 9 (*цис*), 11 (*транс*), 13 (*транс*)-, а для β -элеостеариновой кислоты — «полностью *транс*»-конфигурации (XIX) и (XXI)^{11, 16, 17, 88}. Эти конфигурации были подтверждены впоследствии исследованиями ИК спектров. Так, в ИК спектре α -элеостеариновой кислоты (XIX) имеются интенсивные полосы поглощения в области неплоских деформационных колебаний *транс*-этиленовых водородов при 992 cm^{-1} с коэффициентом интенсивности $K = 1,43$ и при 965 cm^{-1} с $K = 0,416$, а в ИК спектре β -изомера (XXI) — полоса поглощения при 994 cm^{-1} с $K = 1,96$, т. е. с интенсивностью, в три раза превышающей интенсивность соответствующей полосы при 968 cm^{-1} для элаидиновой кислоты. На этом основании был сделан вывод о «полностью *транс*»-конфигурации β -изомера. В молекуле α -кислоты (XIX) по тем же соображениям предполагалось наличие одной *цис*-этиленовой связи¹¹. В этом случае α -изомеру могла бы быть приписана одна из трех следующих конфигураций: *транс*-*транс*-*цис*, *цис*-*транс*-*транс* или *транс*-*цис*-*транс*. Поскольку α -элеостеариновая кислота образует только аддукт строения (XX), наиболее вероятна вторая из указанных конфигураций. Кроме того, в ИК спектре метилового эфира аддукта

(XXII), в отличие от аддукта (XX), имеется полоса поглощения в области $1000-950 \text{ см}^{-1}$, указывающая на транс-конфигурацию этиленовой связи в алифатической цепи аддукта (XXII)^{16, 17}.

Строение α -элеостеариновой кислоты (XIX) было окончательно доказано ее синтезом (см. стр. 656, 657)^{4, 89}.

Пуниковая кислота. Пуниковая кислота была впервые выделена из масла семян граната (*Punica granatum*)⁹⁰, где ее количество составляет 72 % от суммы жирных кислот. Она встречается также в растениях *Momordica balsamina*⁷², *Trichosanthes anguina* (43%)⁷⁰, *Ecballium elaterium* (*Cucurbitaceae*) (22%)⁷¹ и др.

УФ спектр пуниковой кислоты (т. пл. 42°) характеризуется наличием трех максимумов при $265,5 \text{ мкм}$; 275 мкм (ϵ 47 800) и 287 мкм . В ИК спектре пуниковой кислоты имеются полосы поглощения при 988 см^{-1} ($K=0,63$) и 937 см^{-1} ($K=0,7$)⁹¹.

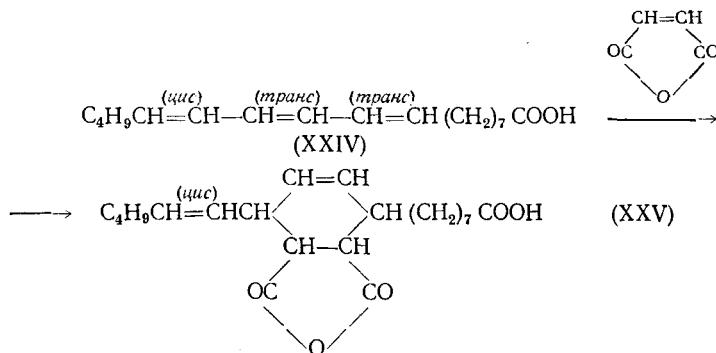
На основании этих данных было высказано предположение, оказавшееся впоследствии ошибочным, что пуниковой кислоте соответствует цис-цис-транс-конфигурация^{91, 92}. Пуниковая кислота не образует аддукта с малеиновым ангидридом, а при облучении УФ светом превращается в β -элеостеариновую кислоту (XXI)¹⁶.

Примерно в то же время из масла японской тыквы (*Trichosanthes cumeroides*) была выделена кислота с т. пл. 35—35,5°, получившая название трихозановой кислоты⁹⁰. УФ и ИК спектры трихозановой и пуниковой кислот были идентичны, а под действием УФ света трихозановая кислота, так же как и пуниковая, изомеризовалась в β -элеостеариновую кислоту (XXI), на основании чего предполагали, что она представляет собой третий геометрический изомер α -элеостеариновой кислоты (XIX). Присутствие трихозановой кислоты в японской тыкве^{93, 94}, а также в масле индийской тыквы (*Trichosanthes anguina*)^{94, 95} впоследствии подтвердили и другие исследователи. В дальнейшем с целью окончательного установления строения пуниковой и трихозановой кислот был предпринят синтез двух изомерных октадекатриеновых кислот по схеме 10(б) (см. стр. 656). Сравнение природных и синтетических образцов показало, что как пуниковая, так и трихозановая кислоты представляют собой октадекатриен-9 (цис), 11 (транс), 13 (цис)-овую кислоту (XXIII).

Катальповая кислота. Катальповая кислота была выделена из масла семян декоративного растения *Catalpa ovata* (сем. *Bignoniaceae*)⁸, *C. speciosa*⁷¹ и *Chilopsis linearis*^{37, 38}. Ранее в масле семян различных видов *Catalpa* была найдена α -элеостеариновая кислота (XIX)⁶⁸. Чистая катальповая кислота оказалась еще менее стабильной, чем пуниковая (XXIII) или α -элеостеариновая кислоты. Она имеет т. пл. 31—32° и быстро окисляется на воздухе, превращаясь уже при комнатной температуре в твердую некристаллическую массу. В ее УФ спектре имеются характерные для сопряженных триенов максимумы поглощения при 262, 272 (ϵ 49 300) и 283 мкм ⁸. Изучение характера максимумов поглощения в УФ свете, данные элементарного анализа и гидрирования показали, что катальповая кислота, так же как и α -элеостеариновая и пуниковая кислоты, является октадекатриеновой кислотой с сопряженной системой этиленовых связей. Газо-жидкостной хроматографией продуктов окислительного расщепления катальповой кислоты было показано, что триеновая группировка в ее молекуле занимает положение 9-13. Это подтверждается также изомеризацией катальповой кислоты (XXIV) в β -элеостеариновую кислоту (XXI) при облучении УФ светом в присутствии иода. ИК спектр катальповой кислоты (XXIV) сходен с ИК спектром α -элеостеариновой кислоты и, в частности, в нем имеются полосы при 987 и 957 см^{-1} с таким же соотношением интенсивности, как и у α -элеостеари-

новой кислоты. Катальповая кислота (XXIV) легко образует аддукт с малеиновым ангидридом (XXV) (см. схему 5) (т. пл. 72,5—73,5°), в ИК спектре которого отсутствует полоса поглощения в области 950—1000 cm^{-1} и, следовательно, двойная связь в алифатической цепи аддукта имеет *цис*-конфигурацию. Из восьми возможных для октадекатриен-9, 11, 13-овой кислоты изомеров такой аддукт могут образовывать только два, а именно *транс-транс-цис-* и *цис-транс-транс-*изомеры. Последний является α -элеостеариновой кислотой (XIX). Поэтому катальповой кислоте может отвечать только структура (XXIV):

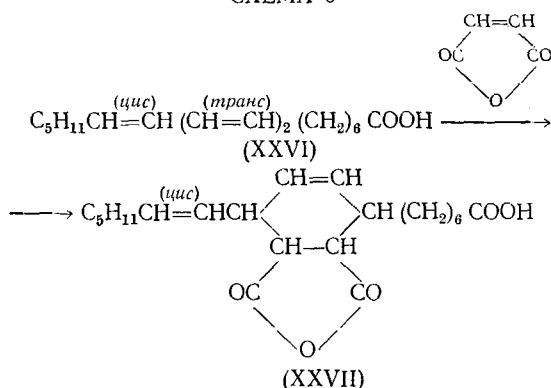
СХЕМА 5



Недавно с помощью реакции Виттига был осуществлен полный синтез катальповой кислоты (см. схему 13, стр. 658).

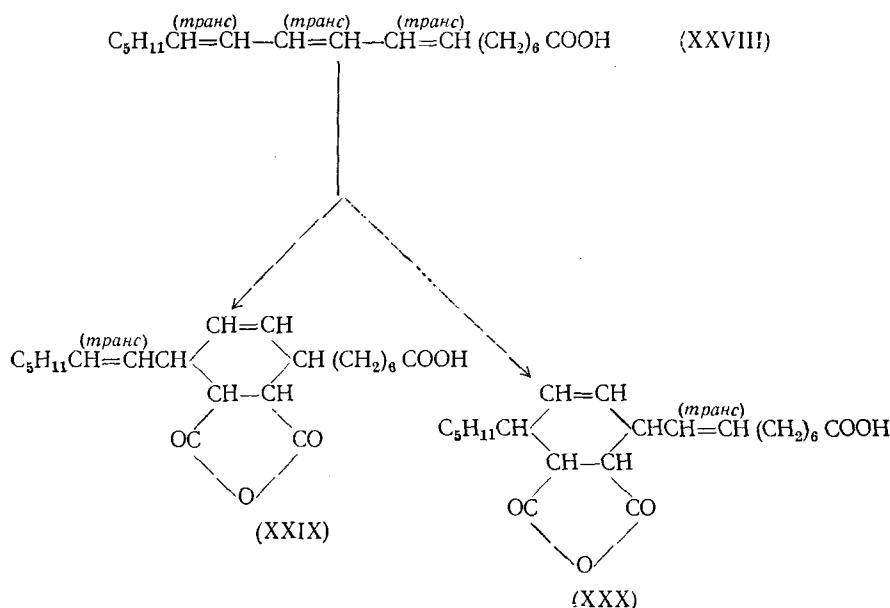
Календуловая кислота. Календуловая кислота выделена из масла семян *Calendula officinalis* (сем. *Compositaeae*)⁵. Ее изомер, имеющий *транс-транс-транс*-конфигурацию (β -календуловая кислота), не содержится в этом масле, но получен из него в результате изомеризации календуловой кислоты в процессе выделения⁷. Сопряженные триеновые кислоты, и в частности C_{18} -8,10,12-триеновая кислота, были обнаружены и в других растениях, родственно близких *Calendula* — *C. arvensis*, *Osteospermum*, *Chrysanthemoides*^{45, 46}. Календуловая кислота (XXVI) (т. пл. 40—40,5°) была очищена низкотемпературной перекристаллизацией из ацетона и оказалась, по данным элементарного анализа, триеновой кислотой с 18 С-атомами. При катализитическом гидрировании α -календуловой кислоты поглощается 3 молекулы водорода и образуется стеариновая кислота. Окислительное расщепление календуловой кислоты приводит к разрыву связей 8—13. В ИК спектре календуловой кислоты имеются полосы поглощения при 990 и 955 cm^{-1} , что говорит о наличии сопряженных *цис*- и *транс*-этиленовых связей. Такой же вывод следует и из рассмотрения положения максимумов поглощения в ее УФ спектре (262, 272 и 283 μm). Календуловая кислота легко вступает во взаимодействие с малеиновым ангидридом (см. схему 6), образуя аддукт с т. пл. 73—74°, в ИК спектре которого отсутствуют полосы поглощения в области 1000—950 cm^{-1} , характерные для спектров аддуктов, содержащих *транс*-этиленовую эндоциклическую связь. При окислительном расщеплении полученного аддукта перманганатно-периодатным методом образуется только одна монокарбоновая кислота — *n*-гексановая, откуда следует, что аддукту соответствует формула (XXVII). Таким образом, для календуловой кислоты установлена 8 (*транс*), 10 (*транс*), 12 (*цис*)-конфигурация. При обработке иодом в пентане и облучении УФ светом эта кислота переходит в β -календо-

СХЕМА 6



вую кислоту (XXVIII) с т. пл. 77—78°, в ИК спектре которой имеется интенсивный пик при 990 см^{-1} ^{11, 17}. Полоса при 950 см^{-1} также присутствует в ИК спектре продукта фотохимической изомеризации, однако ее интенсивность значительно меньше, чем в ИК спектре исходного *транс-транс-циклоизомера* (XXVI). В УФ спектре β -календовой кислоты (XXVIII) максимумы поглощения сдвинуты в область коротких длин волн (258, 268, 280 $\text{м}\mu$) по сравнению с природной календовой кислотой (XXVI) (262, 272, 283 $\text{м}\mu$)⁷ (см. схему 7). В ИК спектре аддукта β -календовой кислоты с малеиновым ангидридом (т. пл. 70—71°) присутствует полоса поглощения при 963 см^{-1} , характерная для *транс-экзоциклической* двойной связи. При перманганатно-периодатном расщеплении этого аддукта были получены как *n*-гексановая, так и субериновая кислоты, т. е. аддукт с т. пл. 70—71° представлял собой смесь изомеров (XXIX) и (XXX). Дополнительным подтверждением строения календовой кислоты явился ее полный синтез, осуществленный по схеме 13 (см. стр. 658).

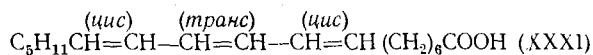
СХЕМА 7



Джакарандовая кислота. Другой стереоизомер каленовой кислоты (XXVI) — джакарандовая кислота (XXXI), найденный в маслах семян *Djacaranda mimosifolia* (сем. *Bignoniaceae*) и *Dimorphotheca urantiaca*^{5, 58}, является в стереохимическом отношении аналогом пуниковой кислоты (XXIII). Эти две кислоты весьма сходны по спектральным характеристикам и температуре плавления (43,5—44°).

Джакарандовая кислота очень легко окисляется на воздухе и чрезвычайно неустойчива при температуре выше —20°. С помощью каталитического гидрирования и окислительного расщепления было показано, что джакарандовая кислота является C₁₈-кислотой с триеновой группировкой в положении 8—12 алифатической цепи^{5, 31}. Кроме того, эта кислота не образует аддукта с малеиновым ангидридом, а при облучении УФ светом переходит в более высокоплавкую форму, оказавшуюся идентичной β-каленовой кислоте (XXVIII). Все эти данные свидетельствуют об отсутствии в молекуле джакарандовой кислоты транс-транс-диеновой группировки и наличия, по крайней мере, одной цис-этиленовой связи. Поэтому для нее исключаются структуры с цис-транс-транс-, транс-транс-цис- и транс-транс-транс-триеновыми системами. Наличие интенсивной полосы в ИК спектре джакарандовой кислоты при 982 см⁻¹ (наряду с полосой при 929 см⁻¹), характерной для транс-этиленовой связи, исключает также и цис-цис-цис-конфигурацию. Цис-цис-транс- и транс-цис-цис-структуры были отвергнуты на основании того, что ИК и УФ спектры джакарандовой кислоты (XXXI) и синтетической октадекатриен-9(цис),11(цис),13(транс)-овой кислоты⁴ существенно различаются. В частности, в УФ спектре синтетической кислоты имеется лишь один максимум поглощения при 271 мк с перегибами при 263 и 279 мк, в то время как спектр джакарандовой кислоты характеризуется наличием триплета при 265, 275 и 287 мк. Из оставшихся двух возможных структур — цис-транс-цис- и транс-цис-транс- — вторая противоречит результатам, полученным при измерении интенсивности полосы поглощения при 982 см⁻¹ в ИК спектре джакарандовой кислоты, оказавшейся близкой по величине интенсивности соответствующей полосы в ИК спектре элаидиновой кислоты.

На основании всех изложенных данных для джакарандовой кислоты предложена структура (XXXI):

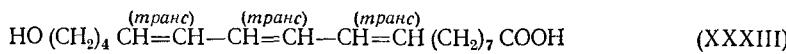
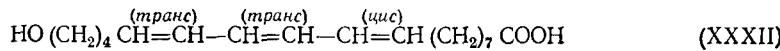


Камлоленовая кислота. Камлоленовая кислота является основной жирной кислотой масла плодов *Mallotus philippensis* (сем. *Euphorbiaceae*), которое издавна применяли в народной медицине как слабительное средство^{97—100}. Подобно другим триеновым кислотам камлоленовая кислота известна в виде двух геометрических изомеров¹⁰¹. Природная α-форма имеет т. пл. 77—78°; β-изомер, образующийся из α-формы при облучении УФ светом, плавится при 88—89°. Обе формы образуют кристаллические метиловые и р-бромфенациловые эфиры, ацетаты и α-нафтилуретаны^{98, 102}. При каталитическом восстановлении обе формы поглощают 3 моля водорода и образуют 18-оксистеариновую кислоту^{97—99, 102}.

В ИК спектрах стереоизомерных камлоленовых кислот и их метиловых эфиров имеются интенсивные полосы поглощения первичного гидроксила при 3200 и 1060 см⁻¹, а в спектре α-изомера — интенсивный дублет в области 900—1000 см⁻¹¹⁰².

При озонолизе метилового эфира камлоленовой кислоты был выделен эфир 8-формилкаптановой кислоты, образовавшийся в результате расщеп-

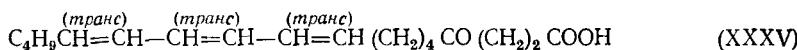
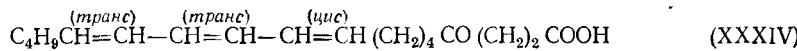
ления 9—10-этиленовой связи¹⁰². Изучение ИК спектров обеих изомерных форм, их ацетильных производных и аддуктов с малеиновым ангидридом позволило предложить для α -формы камлоленовой кислоты структуру (XXXII), а для β -формы — структуру (XXXIII)^{103—105}:



Их строение было также подтверждено полным синтезом α -камлоленовой кислоты, осуществленным по схеме 15 (стр. 658). Высказанное ранее предположение о том, что камлоленовая кислота является ненасыщенной кетокислотой¹⁰⁰, оказалось ошибочным.

Ликановая кислота. Ликановая кислота была впервые выделена в 1931 г. из масла семян тропического древесного растения *Licania rigida*¹⁰⁶. В одной из ранних работ¹⁰⁷ источник этой кислоты был ошибочно отнесен к семейству *Coepia* (*C. grandiflora*), на основании чего она получила и другое название — коэповая. Впоследствии ликановая кислота была выделена также из других видов *Licania*: *L. arboarea* (*cacahuananche*) (Мексика)¹⁰⁸, *L. crassifolia* (Вост. Индия)¹⁰⁹, *L. leavenosa* (Брит. Гвиана)¹¹⁰, в маслах которых содержание этой кислоты доходит до 80% от общей суммы кислот. Кроме того, ликановая кислота, наряду с элеостеариновой кислотой, содержится в количестве 35—70% в маслах семян некоторых растений рода *Parinarium*, в частности — *P. corymbosum* (*tartiih*)¹¹¹, *P. glaberrimum* (Индия)¹⁹, *P. laurinum* (*makita*) (о-ва Тихого океана)¹⁹, *P. macrophyllum* (*neou*)^{62—64} и *P. sherbroense* (Африка)⁶⁵.

Ликановая кислота плавится при 63°. Она дает семикарбазон (т. пл. 134—137°^{112, 113}) и аддукт с малеиновым ангидридом (т. пл. 79°¹¹⁴). Фотохимическая изомеризация природной α -ликановой кислоты приводит к более высокоплавкой β -форме (с т. пл. 99,5°)¹⁶, названной изоликановой. Судя по данным УФ спектроскопии ликановая кислота содержит сопряженную триеновую группировку. При ее катализитическом восстановлении (после поглощения 3 молей водорода) образуется 4-кетостеариновая кислота, а при окислении разбавленным раствором KMnO₄ при 0° получены *n*-валериановая, γ -кетоазеланиновая и щавелевая кислоты. α -Ликановая кислота образует с малеиновым ангидридом продукт присоединения в положение 11-14, так как при его озонолизе образовалась γ -кетоазеланиновая кислота, в то время как в продуктах озонолиза аддукта с β -ликановой кислотой была обнаружена и валериановая кислота. На основании этих данных, а также результатов исследования ИК спектров α - и β -ликановых кислот и их аддуктов для этих кислот были предложены структуры (XXXIV) и (XXXV)¹⁶.

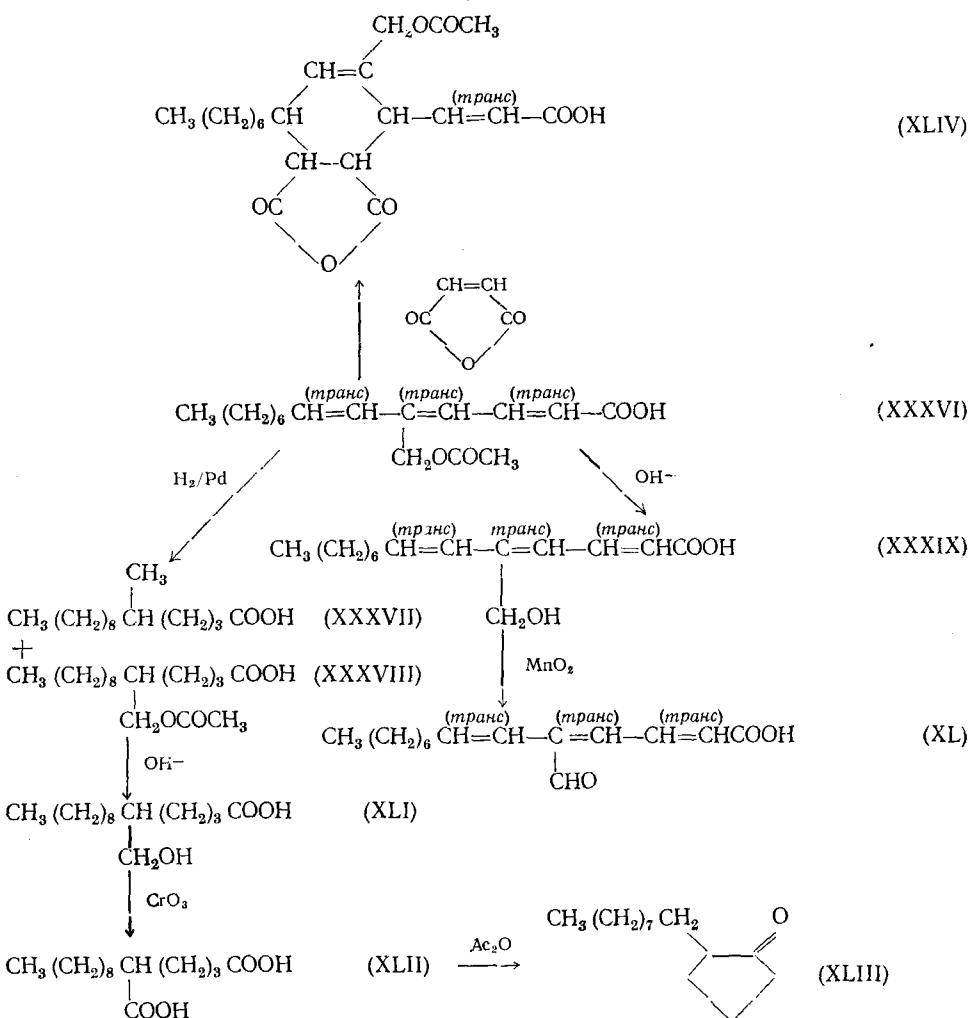


5-Ацетоксиметилтетрадекатриен-2 (транс), 4 (транс), 6 (транс)-овая кислота. Смолистые вещества листьев австралийского древесного растения *Eremophila oppositifolia* (сем. *Myoporaceae*) содержат наряду с большим количеством сесквитерпеновых спиртов ненасыщенную ацетоксикислоту с т. пл. 88—89°, состав которой отвечает брутто-формуле C₁₇H₂₆O₄¹¹⁵.

В ИК спектре этой кислоты присутствуют полосы, соответствующие сопряженной триеновой группировке (980 и 965 cm^{-1}), сложноэфирной

(1743 см^{-1}) и карбонильной (1686 см^{-1}) группам. В ее УФ спектре имеется единственный максимум при 298 мкм , характерный для триеновой системы, сопряженной с карбоксилом. При омылении кислоты (XXXVI) в ИК спектре появляется интенсивная полоса при 3621 см^{-1} , соответствующая спиртовому гидроксилису. Каталитическое восстановление ненасыщенной ацетоксикислоты (XXXVI) приводит к смеси 5-метилтетрадекановой кислоты (XXXVII) (продукта гидрогенолиза) и насыщенной ацетоксикислоты (XXXVIII) (см. схему 8).

СХЕМА 8



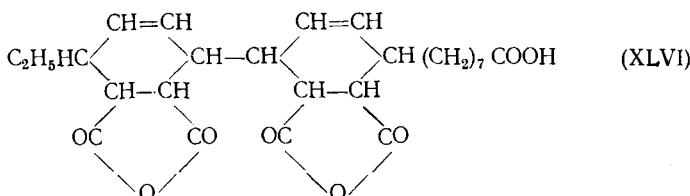
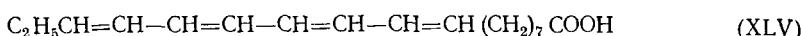
Оксикислота (XXXIX), получающаяся наряду с уксусной в результате омыления природной ацетоксикислоты (XXXVI), может быть окислена MnO_2 до альдегидокислоты (XL), что свидетельствует об аллильном положении ее спиртового гидроксила¹¹⁶. Оксикислота (XLI) дает при окислении хромовой кислотой дикарбоновую кислоту (XLII), а нагревание последней с уксусным ангидрилом приводит к 2-нonyлцикlopентанону (XLIII), образование которого доказывает, что боковая цепь в природной кислоте (XXXVI) находится у атома C_5 .

Положение триеновой группировки в алифатической цепи природной кислоты (XXXVI) установлено с помощью озонолиза (в продуктах реакции найден *n*-октаналь). Эта кислота вступает в реакцию с малеиновым ангидридом с образованием аддукта (XLIV), в ИК спектре которого присутствует полоса поглощения при 965 см^{-1} , указывающая на *транс*-конфигурацию экзо-циклической этиленовой связи аддукта (XLIV)^{16, 17}.

На основании этих данных для природной кислоты было предложено строение 5-акетоксиметилтетрадекатриен-2(*транс*),4(*транс*),6(*транс*)-овой кислоты (XXXVI).

Тетраеновые (паринаровые) кислоты. Выделенная впервые из масла орехов *Parinarium laurinum* (см. табл. 6) паринаровая кислота (XLV) первоначально рассматривалась как триеновая, изомерная элеостеариновой кислоте (XIX)^{117, 119}. Впоследствии каталитическим гидрированием и измерением иодного числа было установлено, что в молекуле паринаровой кислоты содержатся 4 этиленовые связи, сопряженное положение которых было доказано на основании данных УФ спектроскопии^{119, 120} и окислительного расщепления¹¹⁸. Поскольку в продуктах озонолиза паринаровой кислоты были обнаружены пропионовая и азелайновая кислоты, тетраеновая группировка этой кислоты должна занимать положение 9-15¹¹⁸ (см. XLV).

Природная паринаровая кислота (α -форма) с т. пл. 84—85° может быть превращена фотохимической изомеризацией в β -форму с т. пл. 95—96°, которой приписана «полностью *транс*»-конфигурация на том основании, что она образует аддукт с двумя молекулами малеинового ангидрида (XLVI)¹²⁴.



Другое подтверждение наличия четырех *транс*-этиленовых связей в молекуле β -паринаровой кислоты получено при рассмотрении ее ИК спектра, в котором полоса *транс*-этиленовых связей при 999 см^{-1} в 4 раза интенсивнее полосы *транс*-двойной связи при 968 см^{-1} в спектре элаидиновой кислоты и в 1,4 раза более интенсивна, чем соответствующая полоса в ИК спектре α -элеостеариновой кислоты (XXI)¹¹.

В ИК спектре α -паринаровой кислоты также имеется полоса *транс*-этиленовой связи при 996 см^{-1} (наряду с полосой при 952 см^{-1}), причем эта полоса оказалась в 2 раза менее интенсивной, чем соответствующая полоса в спектре β -изомера, и в 2 раза более интенсивной, чем полоса *транс*-этиленовой связи в спектре элаидиновой кислоты. На этом осно-

ТАБЛИЦА 6

Природные липиды, содержащие паринаровые кислоты

Название растения	Содержание в смеси кислот, %	Ссылки на литературу
<i>Parinarium laurinum</i>	46—56	117, 118
<i>Impatiens balsamina</i>	—	121
» <i>fulva</i>	51	122
» <i>parviflora</i>	46	123, 124
» <i>Royley</i>	40—50	122
» <i>holimetangre</i>	32	122
» <i>hortensis</i>	27	122
» <i>Sultani</i>	—	122
» <i>Holstii</i>	13	122
<i>Nymphaea alba</i>	—	123
» <i>Iris</i>	—	123

вании был сделан вывод о наличии в молекуле α -паринаровой кислоты двух *транс*-этиленовых связей^{11, 124}. Так как α -изомер не образует аддукта с малениновым ангидридом, то эти связи должны быть разобщены одной или двумя *цис*-этиленовыми связями. В таком случае α -паринаровой кислоте может отвечать одна из трех следующих конфигураций: *цис-транс-цис-транс*, *транс-цис-транс-цис* или *транс-цис-цис-транс*. Данных, позволяющих сделать выбор между этими конфигурациями, в литературе еще не имеется*.

При исследовании липидов растений рода *Impatiens* было обнаружено, что ИК спектр масла их семян очень близок ИК спектру α -паринаровой кислоты, но отличается от последнего наличием полосы поглощения при 932 см^{-1} ¹²⁴. Омылением масла на ходу с последующей быстрой низкотемпературной перекристаллизацией удалось выделить крайне неустойчивую кислоту с т. пл. $72-74^\circ$, названную импациновой и соответствующую по составу паринаровой кислоте. Ее ИК спектр аналогичен спектру исходного масла, однако по УФ спектру она не отличалась от

ТАБЛИЦА 7

УФ спектры изомерных тетраеновых кислот¹²⁴

Импациновая		α -Паринаровая		β -Паринаровая	
$\lambda_{\max}(m\mu)$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda_{\max}(m\mu)$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda_{\max}(m\mu)$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
292	45,0	292	49,5	286	59,0
305	67,7	305	72,7	299	92,8
320	58,8	320	66,3	313	87,0

α -паринаровой кислоты (см. табл. 7). При непродолжительном хранении в вакууме при 20° импациновая кислота переходит в α -паринаровую, что сопровождается исчезновением в ее ИК спектре полосы при 932 см^{-1} .

Окончательно вопрос о конфигурации паринаровой и импациновой кислот вероятно может быть решен с помощью спектров ЯМР при наличии соответствующих синтетических моделей.

5. Синтезы природных сопряженных полиеновых жирных кислот

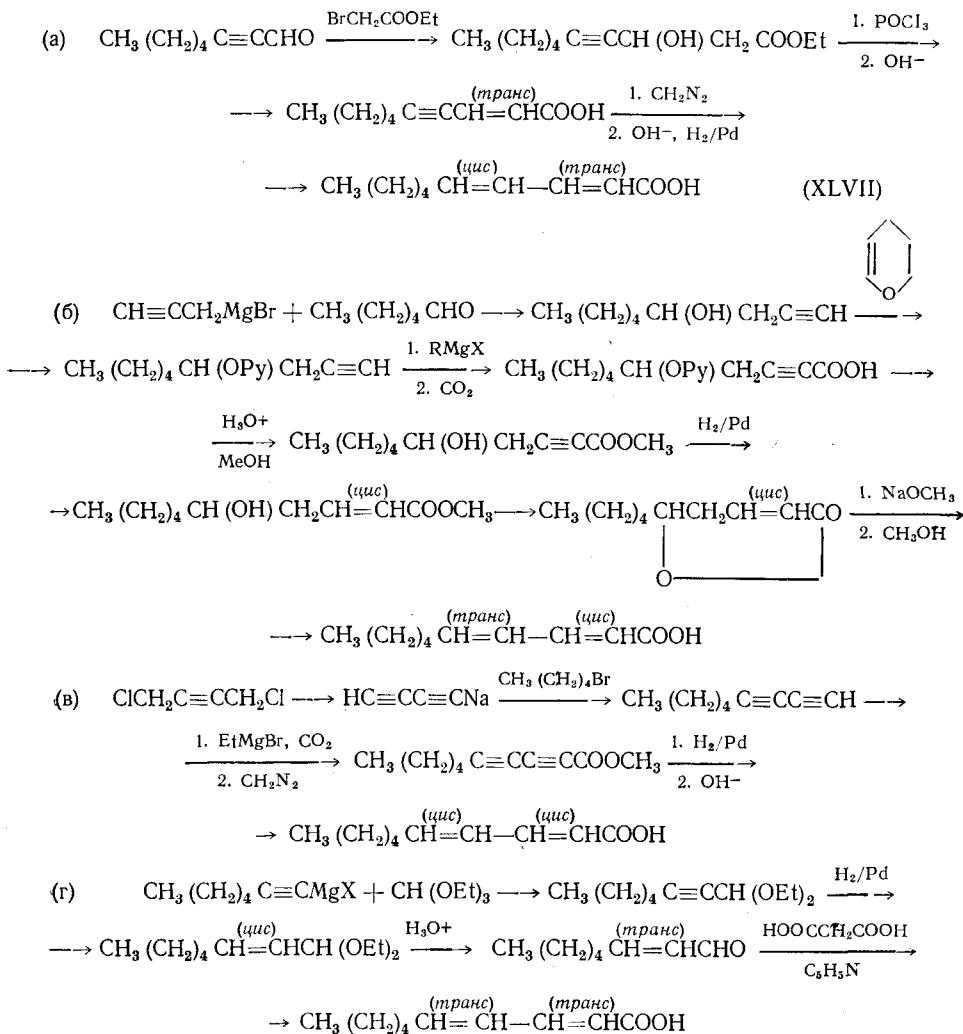
Несмотря на то, что сопряженные полиеновые жирные кислоты находят широкое применение в лако-красочной промышленности, а первые представители этого класса соединений были найдены в природе уже около ста лет назад, синтез природных кислот этого типа был осуществлен лишь в последние годы. И по сей день сырьем для получения быстро высыхающих и прочных лаков служат триглицериды растительного происхождения.

Такое отставание синтетических работ в этой области объясняется тем, что строение большинства природных полиеновых сопряженных кислот было установлено сравнительно недавно. Кроме того, наличие в этих соединениях сопряженной полиеновой системы с различными комбинациями *цис*- и *транс*-этиленовых связей делает их крайне неустойчивыми, склонными к полимеризации, изомеризации и окислению. Вследствие этого их синтез требует разработки специальных приемов и методов, отличающихся мягкостью условий и высокой стереоспецифичностью.

* Примечание при корректуре. Недавно действием на этиловый эфир паринаровой кислоты, выделенной из масла семян садового бальзама [т. пл. $85-86^\circ$, λ_{\max} 305 $m\mu$ (ε 72 400)], гидразиногидратом (50° , 3 часа), вызывающим при гидрировании миграцию двойных связей, Т. Такаги получил продукты неполного восстановления — эфиры *цис-транс* и *транс-транс*-октадекадиеновых кислот. На основании этого паринаровой кислоте приписана 9(*цис*), 11(*транс*), 13(*транс*), 15(*цис*)-конфигурация¹²⁵.

Первые методы получения этих кислот были основаны на применении ацетиленовых синтезов и реакции Реформатского с последующей дегидратацией и наращиванием углеродной цепи. Так, стиллинговая кислота (XLVII) и все ее возможные стереоизомеры были синтезированы в 1955 г. Кромби⁷ по схемам, показанным в схеме 9. Позднее по схемам

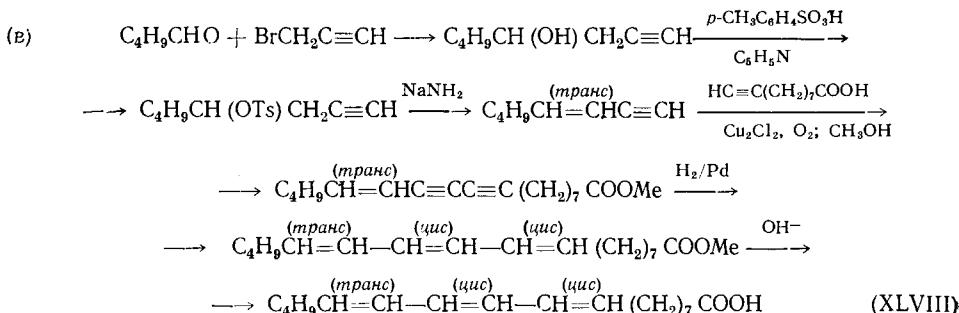
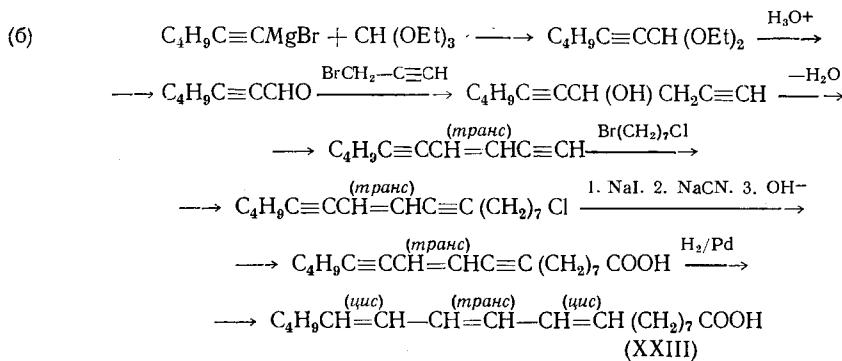
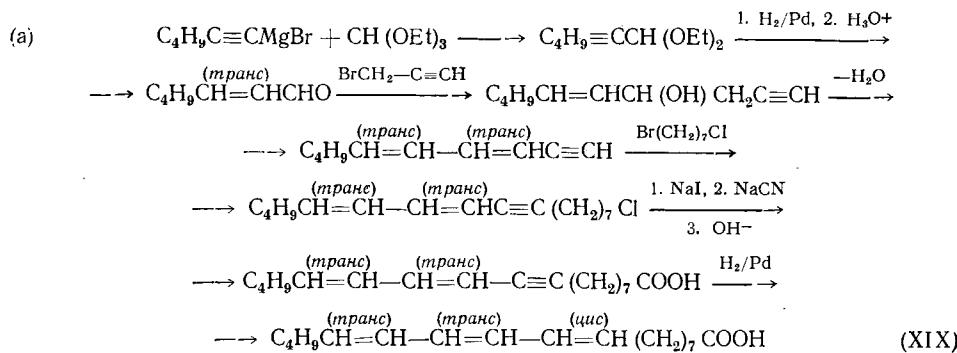
СХЕМА 9



10 (а—в) Кромби и Джеклин синтезировали *α*-элеостеариновую (XIX) и пуниковую (XXIII) кислоты и их стереоизомер — октадекатриен-9 (цис), 11(цис), 13(транс)-овую кислоту (XLVIII), не встречающуюся в природных источниках^{4, 89}.

Осуществление этих синтезов позволило окончательно установить строение перечисленных природных кислот. Следует, однако, отметить, что указанные методы отличаются многостадийностью и незначительным

СХЕМА 10

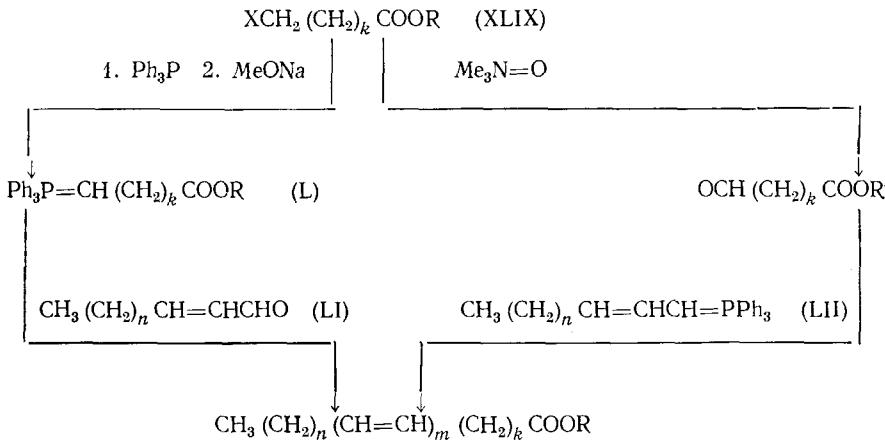


выходом конечных продуктов, а катализитическое гидрирование промежуточных соединений с сопряженными ацетиленовыми связями до *цик*-олефинов часто протекает малоизбирательно. Кроме того, эти методы имеют ограниченное применение и, видимо, не пригодны для синтеза многих типов природных сопряженных полиеновых жирных кислот, ставших известными в последние годы.

Несколько лет назад Бергельсон, Шемякин и сотрудники предложили новый метод синтеза этих кислот, основанный на реакции Виттига, с использованием доступных в промышленном масштабе ω -хлоркарбоновых кислот (XLIX, R=H, X=Cl)¹²⁵⁻¹³² по общей схеме 11.

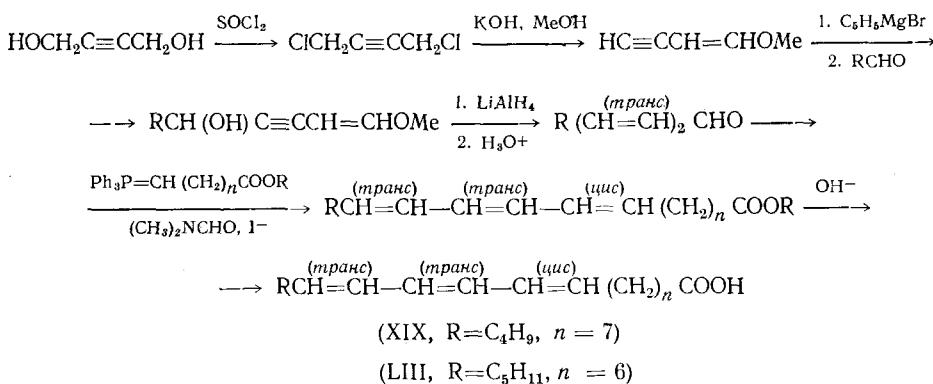
Было показано, что олефенирование α , β -ненасыщенных альдегидов (LI) фосфоранами (L) в определенных условиях (в полярных растворителях в присутствии ионов иода) приводит к избирательному образованию *цик*-этиленовой связи^{130, 131}. С другой стороны, при конденсации насыщенных альдегидов с β, γ -ненасыщенными фосфоранами (LII) в неполярных растворителях образуется *транс*-этиленовая связь^{6, 132}.

СХЕМА 11



Использование найденных закономерностей позволило осуществить новый полный синтез α -элеостеариновой кислоты (XIX) и одного из изомеров каленовой кислоты (LIII) по схеме 12^{6, 130, 131}. Ввиду того, что сопряженные кислоты, содержащие *цис*-этиленовые связи, значительно неустойчивее их полностью *транс*-изомеров, введение *цис*-связи осуществлялось на последних стадиях.

СХЕМА 12

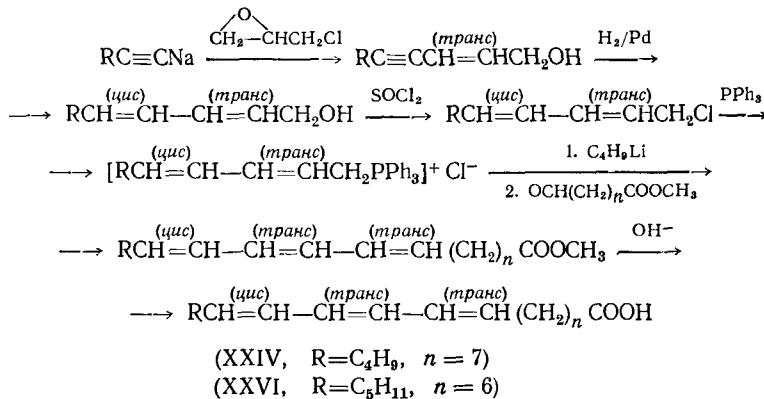


Выход триеновых кислот по этому методу в расчете на исходный бутиндиол составлял ~20%.

Позднее этот же метод был предложен для синтеза октадекатриен-8(*цис*),10(*транс*),12(*транс*)-овой кислоты (LIII) и другими исследователями¹³³, которыми эфир этой кислоты был без выделения превращен в полностью *транс*-изомер.

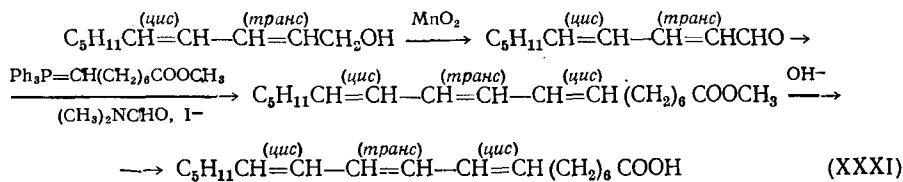
Еще две природные сопряженные триеновые кислоты — катальповая (XXIV) и каленовая (XXVI) были впервые получены Бергельсоном, Шемякиным и сотрудниками стереонаправленным *транс*-карбонилолеификации β , γ -ненасыщенных фосфоранов по схеме 13¹³².

СХЕМА 13



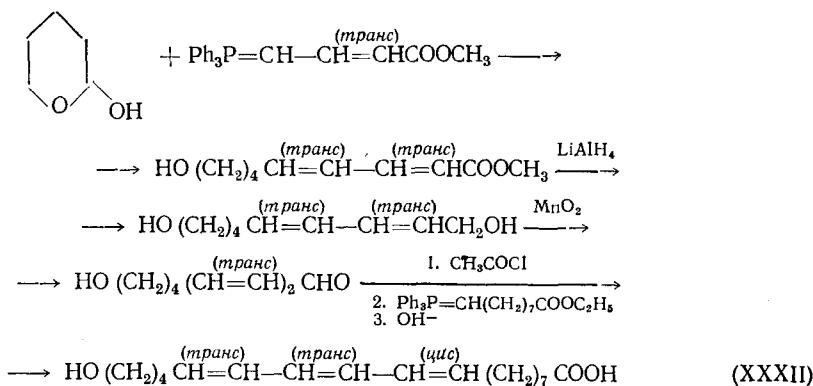
С помощью цис-олефинирования цис-транс-диенового альдегида теми же исследователями по схеме 14 была синтезирована джакарандовая кислота (XXXI) ⁶:

СХЕМА 14



Синтез природной триеновой оксикислоты — камлоленовой (XXXII) Бергельсон, Шемякин и сотрудники осуществили, применив последовательно транс- и цис-стереонаправленное карбонилолефинирование (см. схему 15) ¹³⁴:

СХЕМА 15



Очевидно, что с помощью стереоизбирательного карбонилолефинирования могут быть синтезированы диеновые и другие известные триеновые кислоты (например, ликановая кислота).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. L. Nichols, S. F. Herb, R. W. Riemenschneider, J. Am. Chem. Soc., **73**, 247 (1951).
2. L. Crombie, J. Chem. Soc., **1955**, 1007.
3. L. Crombie, J. L. Taylor, Там же, **1954**, 2816.
4. L. Crombie, A. G. Jacklin, Там же, **1957**, 1632.
5. M. J. Chisholm, C. Y. Hopkins, J. Org. Chem., **27**, 3137 (1962).
6. В. Д. Соловьев, Кандид. диссертация, Ин-т химии прир. соед., М., 1965.
7. M. J. Chisholm, C. Y. Hopkins, Can. J. Chem., **38**, 2500 (1960).
8. M. J. Chisholm, C. Y. Hopkins, J. Chem. Soc., **1962**, 573.
9. R. S. Rasmussen, P. K. Brattain, P. S. Zucco, J. Chem. Phys., **15**, 135 (1947).
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ред. Д. Н. Шигорин, ИЛ, М., 1957, стр. 57.
11. N. H. Ahlers, R. A. Brett, N. G. Mc Taggart, J. Appl. Chem., **3**, 433 (1953).
12. J. E. Jackson, R. F. Paschke, W. Tolberg, H. M. Boyd, D. H. Wheeler, J. Amer. Oil Chem. Soc., **29**, 229 (1952).
13. W. D. Gelmer, J. A. Solomons, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3430 (1953).
14. D. Craig, Там же, **65**, 1006 (1943).
15. L. Henne, A. Turk, Там же, **64**, 827 (1942).
16. R. F. Paschke, W. Tolberg, D. H. Wheeler, J. Amer. Oil Chem. Soc., **30**, 97 (1953).
17. W. G. Bickford, E. F. DuPré, C. H. Mack, R. T. O'Connell, Там же, **30**, 97 (1953).
18. H. Wexler, Chem. Rev., **64**, 591 (1964).
19. Н. П. Бутаску, Труды Одесск. унив., Сб. хим. фак., **3**, 33 (1953).
20. J. E. Myers, J. P. Rass, G. O. Burr, J. Amer. Oil Chem. Soc., **18**, 107 (1941).
21. R. F. Paschke, J. E. Jackson, D. H. Wheeler, Ind. Eng. Chem., **44**, 1113 (1952).
22. T. F. Bradley, W. B. Johnston, Там же, **32**, 802 (1940).
23. R. F. Paschke, L. E. Peterson, D. H. Wheeler, J. Amer. Oil Chem. Soc., **41**, 723 (1964).
24. T. F. Bradley, W. B. Johnston, Ind. Eng. Chem., **33**, 86 (1941).
25. H. Brunner, D. R. Tucker, J. Appl. Chem., **1**, 563 (1951).
26. W. M. Potts, Paint Oil Chem. Rev., **109** (25), 16 (1946).
27. P. T. Huang, R. T. Holman, W. M. Potts, J. Amer. Oil Chem. Soc., **26**, 405 (1949).
28. J. Devine, J. Sci. Food Agric., **1**, 88 (1950).
29. T. P. Hilditch, J. Oil Colour Chem. Ass., **32**, 5 (1949).
30. A. Crossley, T. P. Hilditch, J. Chem. Soc., **1949**, 3353; **1952**, 4613.
31. A. Crossley, T. P. Hilditch, J. Sci. Food Agric., **4**, 38 (1953).
32. D. P. Hanks, W. M. Potts, J. Amer. Oil Chem. Soc., **28**, 292 (1951).
33. R. T. Holman, D. P. Hanks, Там же, **32**, 356 (1955).
34. А. Л. Маркман, М. Д. Бодня, ЖОХ, **27**, 2293 (1957).
35. B. Sreenivasan, J. B. Brown, E. P. Jones, V. L. Davison, J. Nowakowska, J. Amer. Oil Chem. Soc., **39**, 255 (1962).
36. F. R. Earle, C. A. Glass, G. C. Geisinger, I. A. Wolff, Q. Jones, Там же, **37**, 440 (1960).
37. C. Y. Hopkins, M. J. Chisholm, Chem. a. Ind., **1962**, 2064.
38. C. Y. Hopkins, M. J. Chisholm, J. Amer. Oil Chem. Soc., **41**, 42 (1964).
39. J. D. Von Mikusch, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1580 (1942).
40. M. J. Chisholm, C. Y. Hopkins, Chem. a. Ind., **1959**, 1154.
41. F. R. Earle, I. A. Wolff, Q. Jones, J. Amer. Oil Chem. Soc., **37**, 254 (1960).
42. C. R. Smith, T. L. Wilson, E. H. Melvin, I. A. Wolff, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1417 (1960).
43. S. Takei, I. Yamane, T. Sekiguchi, Японск. пат. 2270 (1960); C. A., **54**, 25907c (1960).
44. M. J. Diamond, R. E. Knowles, R. G. Binder, L. A. Goldblatt, J. Amer. Oil Chem. Soc., **41**, 430 (1964).
45. F. R. Earle, K. L. Mikolajczak, I. A. Wolff, Там же, **41**, 345 (1964).
46. L. J. Morris, R. T. Holman, K. Fontell, Там же, **37**, 327 (1960).
47. S. Clöez, C. r., **81**, 469 (1875); **82**, 501 (1876); **83**, 943 (1876).
48. S. Clöez, Bull. soc. chim. France [2], **26**, 286 (1876); [2], **28**, 23 (1877).
49. L. Maquenne, C. r., **135**, 696 (1902).
50. R. S. McKinney, G. S. Jamieson, Oil and Soap, **14**, 2 (1937).
51. R. L. Holmes, F. C. Pack, J. C. Minor, R. S. McKinney, J. Amer. Oil Chem. Soc., **31**, 417 (1954).

52. R. T. O'Connor, D. C. Heinzelman, R. S. McKinney, F. C. Pack, Там же, **31**, 212 (1954).
53. T. P. Hilditch, J. P. Riley, J. Soc. Chem. Ind. (London), **65**, 74 (1946).
54. R. W. Piank, F. E. Pack, D. B. Skau, Abstr. Bibl. Chem. Techn. Tung. Prod., **1950**, 1875.
55. R. S. McKinney, G. S. Jamieson, Oil and Soap, **12**, 146 (1935).
56. E. D. G. Frahm, D. R. Koolhaas, Rec. trav. chim., **58**, 277 (1939).
57. G. S. Jamieson, W. G. Rose, Oil and Soap, **20**, 202 (1943).
58. A. Uzsan, J. Inform. Acides Gras Derives, Paris, 1961, стр. 47.
59. A. Mandelowits, Thesis Univ. Liverpool, **1952**, 150.
60. S. V. Puntambekar, Proc. Indian Acad. Sci., **35A**, 57 (1952).
61. A. Steger, J. van Loon, Fette und Seifen, **49**, 769 (1942).
62. J. Riley, J. Chem. Soc., **1950**, 12.
63. A. Steger, J. van Loon, Rec. trav. chim., **53**, 197 (1934).
64. N. Ivanov, Bull. Soc. chim. France [5], **11**, 404 (1944).
65. A. Steger, J. van Loon, Rec. trav. chim., **57**, 620 (1938).
66. A. Steger, J. van Loon, Там же, **54**, 988 (1935).
67. R. T. O'Connor, D. C. Heinzelman, R. S. McKinney, F. C. Pack, J. Amer. Oil Chem. Soc., **31**, 212 (1954).
68. R. Maier, R. T. Holman, J. Biochem., **3**, 270 (1964).
69. J. P. Verma, J. S. Aggarwal, J. Indian Chem. Soc., **33**, 357 (1956).
70. M. J. Chisholm, C. Y. Hopkins, Can. J. Chem., **42**, 560 (1964).
71. C. Y. Hopkins, M. J. Chisholm, Там же, **40**, 2078 (1962).
72. R. S. Morrell, H. Samuels, J. Chem. Soc., **1932**, 2251.
73. K. H. Bauer, E. Rohrbach, Chem. Umschau Geb. Fette, Öle, Wachse und Harze, **35**, 197 (1928).
74. J. van Loon, Rec. trav. chim., **50**, 32 (1931).
75. R. A. Allen, A. A. Kiess, J. Amer. Oil Chem. Soc., **33**, 419 (1956).
76. M. L. Woltemate, B. F. Daubert, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1233 (1950).
77. P. W. Piank, F. C. Pack, D. C. Heinzelman, M. F. Stansbury, R. T. O'Connor, J. Amer. Oil Chem. Soc., **30**, 598 (1953).
78. T. Takagi, B. M. Craig, Там же, **41**, 660 (1964).
79. С. Фокин, ЖРФХО, **45**, 283 (1913).
80. R. Majima, Ber., **42**, 674 (1909).
81. J. Böeseken, H. J. Ravenwaaу, Rec. trav. chim., **44**, 241 (1925).
82. J. Böeseken, H. J. Ravenwaaу, Proc. Acad. Sci. (Amsterdam), **28**, 386 (1925).
83. A. Eibner, K. Rossmann, Chem. Umschau Geb. Fette, Öle, Wachse und Harze, **35**, 197 (1928).
84. R. S. Morrell, S. Marks, J. Oil Colour Chem. Ass., **12**, 183 (1929).
85. R. S. Morrell, W. R. Davis, J. Soc. Chem. Ind. (London), **55T**, 237, 261 (1936).
86. R. S. Morrell, W. R. Davis, Trans Faraday Soc., **32**, 209 (1936).
87. I. J. Rinckes, Rec. trav. chim., **62**, 557 (1943).
88. D. H. Wheeler, Official Digest Fed. Paint varn. Prod. Club, **1951** (322), 661.
89. L. Crombie, A. G. Jacklin, Chem. a. Ind., **1955**, 486.
90. Y. Toyama, N. H. E. Ahlers, A. C. Dennison, L. A. O'Neill, Nature, **173**, 1045 (1954).
91. Y. Toyama, T. Tsuchiya, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **38B**, 182 (1935).
92. N. H. E. Ahlers, N. G. McTaggart, J. Sci. Food Agric., **5**, 75 (1954).
93. H. P. Kaufman, J. Baltes, H. Büter, Ber., **70B**, 2535 (1937).
94. N. H. E. Ahlers, A. C. Dennison, Chem. a. Ind., **1954**, 603.
95. P. Soni, J. S. Aggarwal, J. Sci. Ind. Res. India, **8B**, 150 (1949).
96. F. R. Earle, I. A. Wolff, C. A. Glass, J. Am. Oil Chem. Soc., **39**, 381 (1962).
97. J. S. Aggarwal, S. S. Bhatnagar, P. Narain, Karimullah, J. Sci. Ind. Res. India, **7B**, 136 (1948).
98. S. C. Gupta, S. S. Gupta, J. S. Aggarwal, Там же, **12B**, 240 (1953).
99. S. C. Gupta, S. S. Gupta, J. S. Aggarwal, J. Amer. Oil Chem. Soc., **31**, 287 (1954).
100. S. V. Puntambekar, Proc. Indian Acad. Sci., **35A**, 57 (1952).
101. S. Das Gupta, V. N. Sharma, J. S. Aggarwal, J. Sci. Ind. Res., India, **11B**, 463 (1952).
102. L. Crombie, J. L. Taylor, J. Chem. Soc., **1954**, 2816.
103. S. Das Gupta, J. S. Aggarwal, J. Sci. Ind. Res. India, **13B**, 449, 889 (1954).
104. S. Das Gupta, J. S. Aggarwal, J. Amer. Oil Chem. Soc., **32**, 501 (1955).
105. N. H. E. Ahlers, F. D. Gunstone, Chem. a. Ind., **1954**, 1219.
106. F. Wilbron, Chem. Ztg., **55**, 434 (1931).
107. J. Van Loon, A. Steger, J. Chem. Umschau, **24**, 337 (1930).
108. W. G. Rose, G. S. Jamieson, Oil and Soap, **20**, 227 (1943).
109. M. Sessler, P. A. Rowen, Chem. Weekblad, **36**, 208 (1939).

110. K. S. Markley, Fatty Acids, New York, **1**, 1960.
111. A. Steger, J. Van Loon, Rec. trav. chim., **60**, 13 (1941).
112. C. P. A. Kappelmeier, Fettchem. Umshau, **42**, 145 (1935).
113. W. B. Brown, E. H. Farmer, J. Chem. Soc., **1935**, 1632.
114. R. S. Mogrell, W. R. Davis, Там же, **1936**, 1481.
115. P. R. Jefferies, E. R. Knox, Austr. J. Chem., **14**, 628 (1961).
116. J. Ahenburgow, A. F. B. Cameron, J. H. Chartrap, R. M. Evans, B. A. Hens, A. B. A. Jansen, T. Walker, J. Chem. Soc., **1952**, 1094.
117. M. Tsujimoto, H. Koyanagi, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **36**, Suppl. bind, **110B**, 673B (1933).
118. E. H. Farmer, E. Sunderland, J. Chem. Soc., **1935**, 759.
119. M. Tsujimoto, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **116B**, suppl. bind (1936).
120. H. P. Kaufman, J. Baltes, S. Funke, Fette und Seifen, **45**, 302 (1938).
121. T. Tutiya, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **61**, 717 (1940).
122. H. P. Kaufman, M. Keller, Chem. Ber., **81**, 152 (1948).
123. H. P. Kaufman, Там же, **81**, 159 (1948).
124. H. P. Kaufman, R. K. Sud, Там же, **92**, 2797 (1959).
125. Л. Д. Бергельсон, В. А. Вавер, М. М. Шемякин, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1900.
126. Л. Д. Бергельсон, В. А. Вавер, Л. И. Барсуков, М. М. Шемякин, ДАН, **143**, 111 (1962).
127. Л. Д. Бергельсон, В. А. Вавер, Л. И. Барсуков, М. М. Шемякин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1053.
128. L. D. Bergelson, M. M. Shemyakin, Tetrahedron, **19**, 149 (1963).
129. L. D. Bergelson, M. M. Shemyakin, Agnew. Chem. (Intern. Ed.), **3**, 250 (1964).
130. Л. Д. Бергельсон, В. Д. Солодовник, М. М. Шемякин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1315.
131. Л. Д. Бергельсон, В. Д. Солодовник, Э. В. Дятловицкая, М. М. Шемякин, Там же, **1963**, 683.
132. Л. Д. Бергельсон, В. Д. Солодовник, М. М. Шемякин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, № 4.
133. N. Petragnani, G. Schill, Chem. Ber., **97**, 3293 (1964).
134. Л. Д. Бергельсон, Э. В. Дятловицкая, М. М. Шемякин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 2003.
135. T. Takagi, J. Amer. Oil Chem. Soc., **43**, 249 (1966).

Институт химии природных соединений
АН СССР, Москва