

# Methylfettsäuren. Ihre infrarotspektrophotometrische Identifikation\*

Von

Ingrid Fischmeister

I. Chemisches Institut des Karolinska Institutet, Stockholm 60, Schweden

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Januar 1962)

Die Möglichkeiten zur Identifikation von Methylfettsäuren auf Grund ihres Infrarotspektrums werden zusammenfassend dargestellt. Eine Gegenüberstellung der in Lösung und im festen Zustand beobachteten Charakteristika läßt die außerordentliche Spezifität der Festkörperspektren erkennen. Das Spektrum der kristallinen Säuren erlaubt in vielen Fällen sowohl die Substitutionsstelle als auch die Kettenlänge zu ermitteln. Die Kriterien für verschiedene Substitutionstypen werden demonstriert.

Die bisher vorliegenden infrarotspektrophotometrischen Untersuchungen an Methylfettsäuren wurden zum Teil in Lösung und zum Teil im festen Zustand ausgeführt. Sie hatten sämtlich zum Ziel, diese mit chemischen Methoden schwer zu identifizierenden Säuren durch ihre Spektren zu kennzeichnen. In Lösung sowie auch im kristallinen Zustand findet man wertvolle Kennzeichen, die im folgenden nebeneinander gestellt werden, um einen Überblick über die Identifizierungsmöglichkeiten zu schaffen.

Von verschiedenen Forschern wurden mit wechselnder Methodik verschiedene Klassen von verzweigten Fettsäuren behandelt. So untersuchte *Freeman*<sup>1</sup> in Lösung die stellungsisomeren Monomethyloktadekansäuren und einige in der Nähe der Carboxylgruppe dimethylsubstituierte, butyl-äthylidisubstituierte und trimethylsubstituierte Säuren. *Guertin, Wiberley, Bauer* und *Goldenson*<sup>2</sup> erweiterten *Freemans* Befunde auf kurzkettinge

\* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> N. K. Freeman, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2532 (1952).

<sup>2</sup> D. L. Guertin, St. E. Wiberley, W. H. Bauer und J. Goldenson, Anal. Chem. **28**, 1194 (1956).

Fettsäuren, wie methyl- bis butylsubstituierte Hexan- und Oktansäuren (darunter auch eine Isosäure). Die Charakteristika der Isosäuren in Lösung wurden von *Sobotka* und *Stynler*<sup>3</sup> festgelegt. Im kristallinen Zustand beschrieben *Wenzel*, *Schiedt* und *Breusch*<sup>4</sup> langkettige Fettsäuren, die in 2- oder 3-Stellung methyl-, alkyl-, hydroxy- und hydroxyalkyl-substituiert waren. *Leibnitz*, *Hager* und *Triems*<sup>5</sup> bestätigten diese Resultate mit ihren in 2-Stellung dialkylsubstituierten Säuren (im flüssigen Zustand), während sie für die 3- und 4-dialkylsubstituierten (flüssigen) Säuren keine ausreichende Charakterisierungsmöglichkeit fanden. *Leibnitz*, *Hager* und *Biebl*<sup>6</sup> berichteten über die physikalischen Konstanten der Di-n-alkyl-essigsäuren mit 15 C-Atomen und gaben Infrarotspektren an, die allerdings an den flüssigen Säuren aufgenommen waren und sich daher nicht sehr voneinander unterschieden. Die Verfasserin untersuchte<sup>7-10</sup> verschiedene langkettige Fettsäuren, die in 2-, 3-, 5-, ( $\omega$ -2)- und ( $\omega$ -1)-Stellung und in der Kettenmitte monomethylsubstituiert waren, die stellungsisomeren Monomethyloktadekansäuren sowie einige am Anfang, in der Mitte und am Ende der Kette dimethylierte Säuren. Eine Zusammenfassung der publizierten Infrarotdaten findet sich auch in der Sammelarbeit über Methylfettsäuren von *Abrahamsson*, *Ställberg-Stenhagen* und *Stenhagen*<sup>11</sup>.

Zwischen den Lösungs- und Festkörperspektren der Fettsäuren besteht ein bedeutender Unterschied. In Lösung geben die wagging- und twisting-Schwingungen der Methylengruppen wegen der freien Rotation der Ketten breite Banden, während im festen Zustand, wo die Methylenketten festgelegt sind, scharfe und deutliche Banden auftreten. Aus ihnen läßt sich oft die Kettenlänge und manchmal auch die Verzweigungsstelle direkt ablesen. Im festen Zustand kann weiter aus der Methylen-rocking-Bande noch die Art der Kettenpackung im Kristallgitter erschlossen werden.

In Tab. 1 sind die in Lösung und im festen Zustand beobachteten Charakteristika für die untersuchten Verzweigungstypen zusammengestellt. Wie sie zeigt, treten alle in Lösung beobachteten Charakteristika auch im festen Zustand auf. Gruppierungen, die in Lösung gleich gut zu beurteilen sind wie im festen Zustand, sind zwei Methylgruppen an einem Kohlenstoffatom, die eine verdoppelte Methyl-Beugungsschwingungs-

<sup>3</sup> *H. Sobotka* und *F. E. Stynler*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5139 (1950).

<sup>4</sup> *F. Wenzel*, *U. Schiedt* und *F. L. Breusch*, *Z. Naturforsch.* **12 b**, 71 (1957).

<sup>5</sup> *E. Leibnitz*, *W. Hager* und *K. Triems*, *J. prakt. Chem.* [4] **9**, 247 (1959).

<sup>6</sup> *E. Leibnitz*, *W. Hager* und *H. Biebl*, *J. prakt. Chem.* [4] **9**, 258 (1959).

<sup>7</sup> *I. Fischmeister*, *Arkiv Kemi* (im Druck).

<sup>8</sup> *I. Fischmeister*, *Arkiv Kemi* (im Druck).

<sup>8a</sup> *I. Fischmeister*, *Arkiv Kemi* (im Druck).

<sup>9</sup> *I. Fischmeister* und *K. Nilsson*, *Arkiv Kemi* **16**, 347 (1960).

<sup>10</sup> *S. Abrahamsson* und *I. Fischmeister*, *Arkiv Kemi* **14**, 57 (1959).

<sup>11</sup> *S. Abrahamsson*, *S. Ställberg-Stenhagen* und *E. Stenhagen*, *Progr. Chem. of Fats and other Lipids*. Vol. VII. Pergamon Press Ltd. Im Druck.

bande geben sowie Äthyl- und Propylreste bzw. zwei- oder drei-Kohlenstoff-Kettensegmente. Im festen Zustand kommen dazu noch alle durch die kristalline Anordnung der Moleküle bedingten Banden, die im Bereich der Bandenfolge und der Methylen-scissoring- und -rocking-Banden stärker gegliederte Spektren geben. Allein in Lösung durchzuführen sind die quantitativen Messungen wie die Bestimmung des Verzweigungsgrades, des Äquivalentgewichtes und der Anzahl aufeinanderfolgender Methylen-gruppen.

Am prägnantesten sind die spektralen Unterschiede zwischen den in der Nähe der Carboxylgruppe substituierten Säuren. Im festen Zustand ist jede dieser Substitutionsstellen durch eine spezifische Bandenfolge gekennzeichnet, die, wie Abb. 1 und Abb. 2 zeigen, sehr verschieden voneinander sind. Selbst die Lösungsspektren geben hier noch kleine Frequenz- und Intensitätsunterschiede.

Ist der Substituent weiter von der Carboxylgruppe entfernt, bis etwa zur Mitte der Kette, so tritt in Lösung kein Unterschied mehr auf. Im festen Zustand sind die Unterschiede zwar ebenfalls geringer, reichen aber noch aus, um Säuren mit verschiedenen Substitutionsstellen voneinander zu unterscheiden und mit Hilfe von Referenzspektren zu erkennen. 2- und 3-Substitution geben so charakteristische Spektren, daß sie ohne Referenzspektren erkannt werden können.

Ist die Säure nahe dem Kettenende substituiert, so lassen auch die Festkörperspektren die Substitutionsstelle nicht mehr erkennen. Hier tritt aber immerhin ein deutlicher Unterschied zwischen den an geradzahligem und ungeradzahligem Kohlenstoffatomen substituierten Säuren auf. Bei ersteren besteht die Bandenfolge aus gleichmäßigen Banden, bei letzteren herrscht eine breite und starke Bande vor.

Die Festkörperspektren erlauben oft aus der Anzahl der Banden in der Bandenfolge die Kettenlänge der Säure zu bestimmen. Dies gilt vor allem bei gleichmäßigen Bandenfolgen; bei Spektren, in deren Bandenfolge eine breite, starke Bande dominiert, ist die Zählung meist unmöglich.

Ist eine Substanz polymorph, so ist bei der Bestimmung der Kettenlänge Vorsicht geboten. Jede Kristallform hat ihr eigenes Spektrum, das sich stark von denen der anderen unterscheiden kann<sup>9</sup>. Auch die Anzahl der Banden in der Bandenfolge kann verschieden sein. Bei solchen Säuren pflegt das Spektrum, das den nichtpolymorphen Homologen ähnlich ist, die richtige Kettenlänge anzugeben.

Es können sowohl weniger Banden auftreten als der Kettenlänge entspricht, als auch mehr. Ein Beispiel für den ersten Fall ist die Form F der (-)-3L,6D-Dimethyltetrakosensäure<sup>9</sup>. Ihre Bandenfolge umfaßt 9 regelmäßige starke Banden, die offenbar das unsubstituierte Kettensegment angeben. In den anderen Formen dieser Säure sind die Bandenfolgen, wie für eine nahe dem Kettenanfang substituierte Säure erwartet wird,

Tabelle 1. Zusammenstellung der in Lösung und im festen Zustand beobachteten Charakteristika der Methylfettsäurespektren

Substitution	Kennzeichnende Schwingung bzw. -Bereich	in Lösung	Ref.	Fest	Ref.
2-methyl	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1698 $\text{cm}^{-1}$	1	1700 $\pm$ 5 $\text{cm}^{-1}$	7
	$\delta(\text{CH}_2)$ -Bereich	Bande bei 1410 $\text{cm}^{-1}$ stärker als bei 1470 $\text{cm}^{-1}$ (kurzkettige Säuren)	2	Intensitätsverhältnis der Banden bei 1466 und 1408 $\text{cm}^{-1}$ typisch.	4
	COOH*	Wellenlängen und Intensitäten kennzeichnend (1294 und 1236 $\text{cm}^{-1}$ )	1, 2	Bande bei 1435 $\text{cm}^{-1}$ schwach Charakteristische Bandenfolge (stärkstes Max. 1240 $\pm$ 4 $\text{cm}^{-1}$ )	7
	Bandenfolge 1150 $\text{cm}^{-1}$ 1176—1111 $\text{cm}^{-1}$	— — —	— — —	Kettenlänge bestimmbar scharfe starke Bande zwei Banden mittl. Intensität	7 7 4
2-alkyl	$\delta(\text{CH}_2)$ -Bereich	—	—	bei 1408 $\text{cm}^{-1}$ nur mehr Schulter	4
	Um 1111 $\text{cm}^{-1}$ 1333—714 $\text{cm}^{-1}$	— —	— —	typisches Bandensystem Schlüsselbanden	4 4
2,2-dimethyl	$\delta(\text{CH}_2)$ -Bereich	—	—	1435 $\text{cm}^{-1}$ Bande fehlt	7
	COOH	$\delta(\text{CH}_3)$ -Verdopplung Wellenlängen und Intensitäten kennzeichnend (1294 und 1205 $\text{cm}^{-1}$ )	1 1	$\delta(\text{CH}_3)$ -Verdopplung gleichmäßige Bandenfolge (stärkstes Max. 1200 $\text{cm}^{-1}$ )	7 7
	Bandenfolge	—	—	Kettenlänge bestimmbar	7
2,3- und 3,4-dimethyl	$\delta(\text{CH}_2)$ -Bereich	—	—	Gleiche Bandenanordnung wie bei 2,2-Dimethylsubstitution	7
	COOH	Charakteristische Intensität**	1	zwei starke Maxima (1295 und 1220 $\text{cm}^{-1}$ )	7

3-methyl	$\delta(\text{CH}_2)$ -Bereich	—	1435 $\text{cm}^{-1}$ . Bande stärker als bei 2-Methylsubstitution	7
	COOH	Wellenlängen kennzeichnend (1299, 1230 $\text{cm}^{-1}$ )	starke Bande bei 1305 $\text{cm}^{-1}$	7
	Bandenfolge	—	7—8 regelmäßige schwache Banden	7
	1160—1060 $\text{cm}^{-1}$	—	4—5 starke Banden	7
	OH-out-of-plane-Beugungsschwingung	—	960 $\text{cm}^{-1}$	7
3,3-dimethyl	$\delta(\text{CH}_3)$ COOH	doppelt charakteristische Bandenlagen (1307 und 1248 $\text{cm}^{-1}$ )	<sup>1</sup> doppelt <sup>1</sup> andere Bandenfolge als bei 3-Monomethylsubstitution	7
	Bandenfolge	—	Kettenlänge bestimmbar	7
	OH-out-of-plane-Beugungsschwingung	—	952 $\text{cm}^{-1}$	7
4-methyl	COOH und Bandenfolge	Wellenlänge kennzeichnend (ca. 1218 $\text{cm}^{-1}$ )	<sup>1, 2</sup> 3 Banden typisch (1348, 1318, 1233 $\text{cm}^{-1}$ )	7
5-methyl	COOH und Bandenfolge	Wellenlänge kennzeichnend	<sup>1, 2</sup> 2 starke Banden (1275 und 1210 $\text{cm}^{-1}$ ), Kettenlänge an den Zacken bestimmbar	7
6-, 7-, 8-, 9-, 10-methyl	Bandenfolge	—	Durch Unterschiede charakteristisch	7
in der Kettenmitte				
monomethyl	Bandenfolge		starke Banden geben Kettenlänge bis zur Verzweigung starke und schwache Banden geben Gesamtkettenlänge	8

\* Im Gebiet von 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

\*\* Für 2,3-dimethylierte Säure festgestellt.

Tabelle 1. Fortsetzung

Substitution	Kennzeichnende Schwingung bzw. -Bereich	in Lösung	Ref.	Fest	Ref.
( $\omega$ -4)- und ( $\omega$ -3)-methyl an geradzahligem C-Atom	Bandenfolge	—	—	gleichmäßige Bandenfolge, Kettenlänge bestimmbar	s
( $\omega$ -2)-methyl an geradzahligem C-Atom	Bandenfolge	—	—	gleichmäßige Bandenfolge	s
( $\omega$ -7), ( $\omega$ -5), ( $\omega$ -4), ( $\omega$ -3), und ( $\omega$ -2)-methyl an ungeradzahligem C-Atom	Bandenfolge	—	—	Bandenfolge mit einer starken breiten Bande	s
( $\omega$ -1)-methyl an ungeradzahligem C-Atom	$\delta(\text{CH}_3)$ Bandenfolge 1170 $\text{cm}^{-1}$	doppelt — Bande bei 1170 $\text{cm}^{-1}$	3, 1, 2 — 1	doppelt, ungefähr gleiche Intensität ähnlich der vorhergehenden Gruppe Bande bei 1170 $\text{cm}^{-1}$ (nicht bei der vorhergehenden Gruppe)	s s s
( $\omega$ -1)-dimethyl	$\delta(\text{CH}_3)$ Bandenfolge	doppelt, mit starkem Intensitätsunterschied —	3 —	doppelt, mit starkem Intensitätsunterschied alternierende starke Banden	s s
am mittleren C-Atom dimethylsubstituierte Dicarbonsäure	$\delta(\text{CH}_3)$ Bandenfolge	— —	— —	doppelt, kleiner Intensitätsunterschied gibt halbe Kettenlänge an	s s

Äthyl-Kettensegmente und -Substituenten	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	Bande bei 772 $\text{cm}^{-1}$	1, 2	Bande bei 770 $\text{cm}^{-1}$	8
Propyl-Kettensegmente	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	Bande bei 741 $\text{cm}^{-1}$	1, 2	Bande bei 740 $\text{cm}^{-1}$	8, 5
Verzweigungsgrad	Intensitätsmessungen	A 1380 $\text{cm}^{-1}$ Bande A $\delta(\text{CH}_3)$ A $\delta(\text{CH}_2)$	1 4	— —	— —
Äquivalentgewicht der Säure	Intensitätsmessungen	A $\nu(\text{C}=\text{O})$	4	—	—
Anzahl aufeinanderfol- gender $\text{CH}_2$ -Gruppen	Intensitätsmessungen	A $\gamma_r(\text{CH}_2)$	4	—	—

viel unregelmäßiger, haben aber 12 Maxima (oder Schultern), die die Gesamtkettenlänge der Säure richtig angeben. Der Grund für diesen starken Unterschied wird in verschiedener Packung der Moleküle im Kristall zu suchen sein. Mehr Banden, als der Kettenlänge entspricht, wurden bei der hochschmelzenden Form der 14-DL-Methylheptadekansäure<sup>9</sup> gefunden. Die Ursache davon dürfte sein, daß diese Form eine Beimischung einer anderen Kristallform hatte, wobei eine Überlagerung zweier Bandenfolgen möglich ist, die eine größere Anzahl von Banden vortäuschen kann. Mischungen zweier Formen treten bei polymorphen, langkettigen Fettsäuren sehr leicht auf und können, wie in der oben zitierten Untersuchung polymorpher Methylfettsäuren ausführlich gezeigt wurde, zu verschiedenen Veränderungen in den Spektren führen. Bei den beiden reinen Kristallformen der 2-D-Methyl-oktadekansäure sind die Bandenfolgen sehr verschieden, zeigen aber beide mit 9 Zacken die richtige Kettenlänge an.

Abb. 1 und Abb. 2 geben einen Querschnitt der Bandenfolgen der von der Verfasserin untersuchten, größtenteils nicht polymorphen Methylfettsäuren<sup>7, 8</sup>. Die deutliche Differenziertheit der Spektren macht sie für die Identifikation sehr wertvoll.

Die als Beispiele angeführten Transmissionskurven sind den Spektren folgender Substanzen entnommen:

Die Methylen-bending- und -rocking-Banden des Festkörperspektrums geben schließlich einen Hinweis auf die Art der Kettenpackung

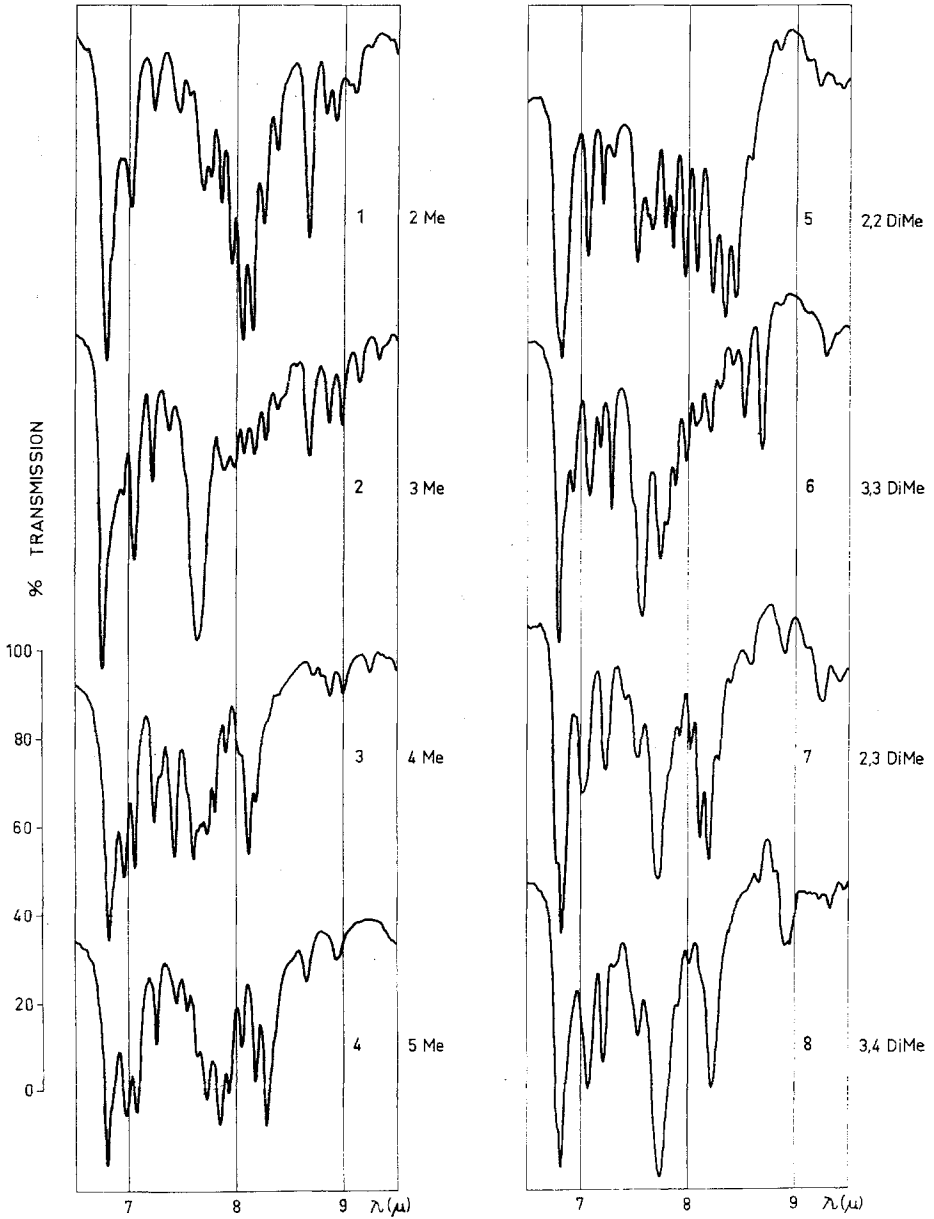


Abb. 1. Charakteristik verschiedener Substitutionstypen im Infrarotspektrum kristalliner Methylfettsäuren. (Erläuterungen siehe unten)

In Abb. 1 und 2 sind neben jedem Spektrum Art und Stelle des Substituenten mit folgenden Zeichen angedeutet:



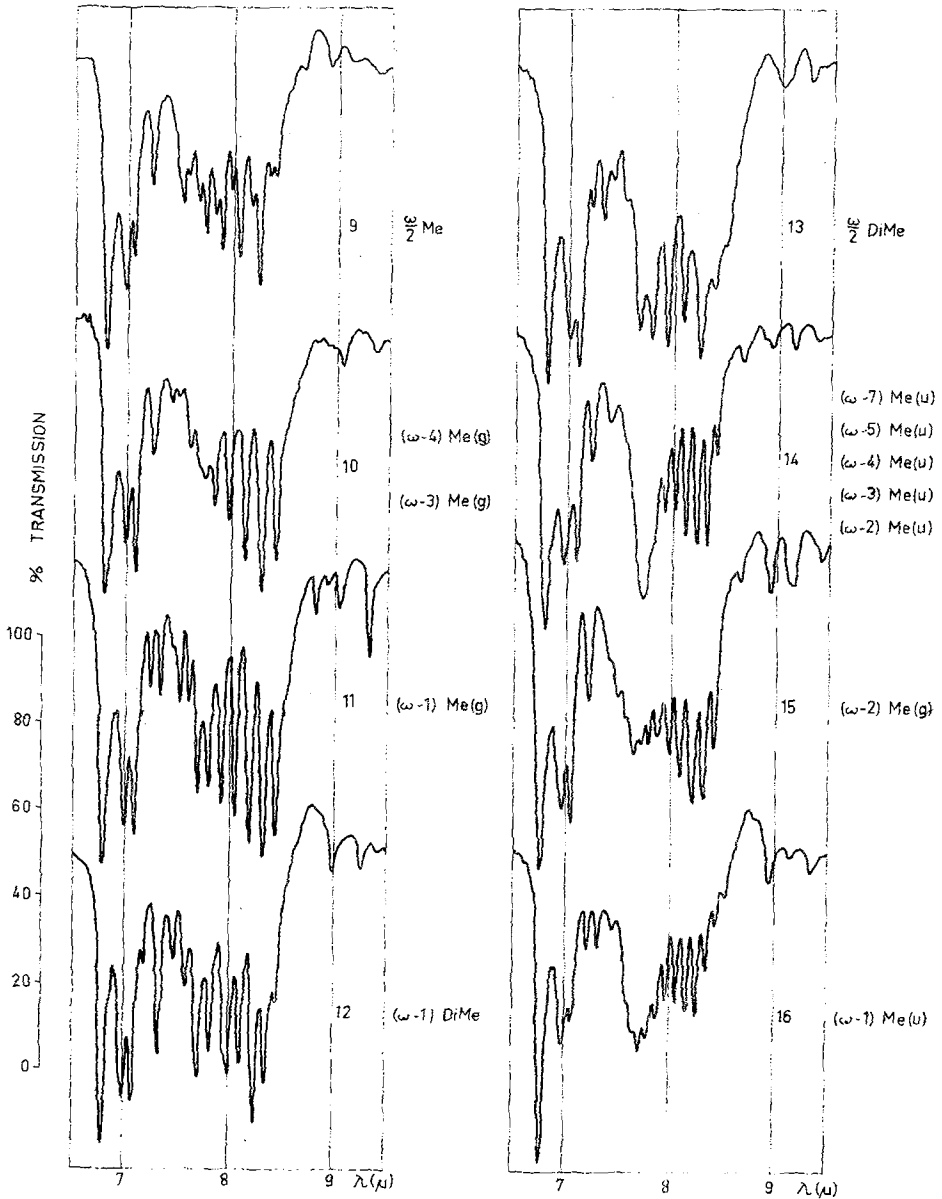


Abb. 2. Charakteristik verschiedener Substitutionstypen im Infrarotspektrum kristalliner Methylfettsäuren. (Erläuterungen siehe unten)

Substituent: Me = Methyl-; DiMe = Dimethyl-

Substitutionsstelle:  $\omega$  = letztes Atom in der Kette;  $\frac{\omega}{2}$  = Kettenmitte;

(g) = geradzahliges C-Atom; (u) = ungeradzahliges C-Atom

Kurve Nr.	Substanz	Schmp. °C	Ref.	Gleiche Charakteristika beobachtet an weiteren Säuren
1	2DL-Methyloktadekansäure .....	55,4—55,7	12	8
2	3DL-Methyltetrakosansäure .....	68,4—68,6	13	9
3	4DL-Methyloktadekansäure .....	52,2—52,4	14	2
4	5DL-Methyloktadekansäure .....	44,5—45,0	15	3
5	2,2-Dimethyloktadekansäure .....	58,5	16	1
6	3,3-Dimethylheneikosansäure .....	57,2—57,7	17	1
7	(+)-2L,3D-Dimethylheneikosansäure* .....	65,8—66,1	18	1
8	(+)-3,4-Dimethyldokosansäure** .....	50,4—50,6	19	1
9	12DL-Methyltetrakosansäure (stabile Form) ..	43,8—44,6	20, 9	5
10	14DL-Methyloktadekansäure .....	36,3—36,5	20	2
11	16-Methylheptadekansäure .....	67,8—68,5	21	4
12	15,15-Dimethylhexadekansäure .....	49,8—50,2	22	3
13	14,14-Dimethylheptakosan-1,27-dicarbonensäure	70,3—70,9	23	2
14	(-)-21D-Methyltrikosansäure .....	67,2—67,6	24	8
15	22DL-Methyltetrakosansäure .....	63,6—63,7	25	2
16	23-Methyltetrakosansäure .....	82,4—82,6	21	4

\* Konfigurationsbestimmung von Dr. S. Ställberg-Stenhagen, noch nicht publiziert.  
 \*\* hergestellt aus meso-3,4-Dimethyladipinsäure.

im Kristall: bei parallel liegenden Ketten sind diese Banden einfach, bei senkrecht aufeinander angeordneten verdoppelt<sup>10</sup>.

Die experimentellen Unterlagen für diese Arbeit wurden in der Abteilung für Medizinische Biochemie des Medizinisch-Chemischen Institutes der Universität Uppsala gewonnen. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Professor E. Stenhagen meinen Dank für sein stetes Interesse aussprechen.

Die Arbeit wurde durch Unterstützung des Schwedischen Naturwissenschaftlichen Forschungsrates (*Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd*) ermöglicht.

- <sup>12</sup> G. Ställberg, *Arkiv Kemi* **12**, 153 (1958).  
<sup>13</sup> S. Ställberg-Stenhagen, *Arkiv Kemi, Min. Geol.* **26A**, No. 1 (1948).  
<sup>14</sup> J. Cason, H. J. Wolfhagen, W. Torpey und R. E. Adams, *J. Org. Chem.* **14**, 147 (1949).  
<sup>15</sup> J. Cason und W. R. Winans, *J. Org. Chem.* **15**, 139 (1950).  
<sup>16</sup> S. Bergström, B. Borgström, N. Trydning und G. Westöö, *Biochem. J.* **58**, 604 (1954).  
<sup>17</sup> R. Ryhage und E. Stenhagen, *Arkiv Kemi* **15**, 333 (1960).  
<sup>18</sup> S. Ställberg-Stenhagen, *Arkiv Kemi* **3**, 267 (1951).  
<sup>19</sup> S. Ställberg-Stenhagen, *Arkiv Kemi* **3**, 249 (1951).  
<sup>20</sup> S. Ställberg-Stenhagen, *Arkiv Kemi, Min. Geol.* **22A**, No. 1 (1946).  
<sup>21</sup> K. E. Arosenius, G. Ställberg, E. Stenhagen und B. Tägtström-Eketorp, *Arkiv Kemi, Min. Geol.* **26A**, No 19 (1948).  
<sup>22</sup> N. Trydning und G. Westöö, *Arkiv Kemi* **11**, 221 (1957).  
<sup>23</sup> S. Ställberg-Stenhagen und Mitarbeiter, noch nicht publiziert.  
<sup>24</sup> S. Ställberg-Stenhagen, *Arkiv Kemi* **2**, 95 (1950).  
<sup>25</sup> S. Ställberg-Stenhagen, nicht publiziert.