

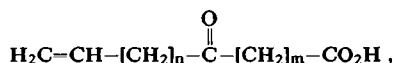
SIEGFRIED HÜNIG¹⁾ und WOLFGANG ECKARDT²⁾
**Über die Wolff-Kishner-Reduktion ω -ungesättigter
 Oxocarbonsäuren**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg
 (Eingegangen am 18. April 1962)

Die Wolff-Kishner-Reduktion ω -ungesättigter Oxocarbonsäuren führt teilweise zur Wanderung wie zur Hydrierung der endständigen Doppelbindung. Diese Nebenreaktionen werden an der Δ^{10} -Undecensäure studiert und an der 7-Oxononensäure möglichst milde Reduktionsbedingungen ermittelt. Die Analysemethoden werden ausführlich beschrieben.

In der voranstehenden Mitteilung haben wir zwei Beispiele für die Kettenverlängerung von ω -ungesättigten Carbonsäuren mit Hilfe der Enamin-Methode beschrieben³⁾.

Der Syntheseweg führt über ω -olefinische Ketosäuren vom Typus



Tab. 1. Wolff-Kishner-Reduktion ungesättigter Ketosäuren (Literatur)

Ausgangsverbindung	Produkt	Reaktionsbeding.	Lit.
2-Allyl-cyclohexan-dion-(1.3) *)	Δ^8 -Nonensäure	„Huang-Minlon“ 13 Stdn. 195°	4)
2-Undecenyl-cyclohexan-dion-(1.3) *)	Δ^{16} -Heptadecensäure	„Huang-Minlon“ 13 Stdn. 195°	5)
1.1-Dimethyl-4-allyl-cyclohexan-dion-(3.5) *)	3.3-Dimethyl- Δ^8 -nonensäure	„Huang-Minlon“ 12 Stdn. 185°	6)
6.6-Diallyl-5-ketohexansäure	6.6-Diallylhexansäure	„Huang-Minlon“ 12 Stdn. 185°	6)
3.3-Dimethyl-5-keto- Δ^9 -decensäure	3.3-Dimethyl- Δ^9 -decensäure	„Huang-Minlon“ 20 Stdn. 195°	6)
3.3-Dimethyl-5-keto- Δ^{15} -hexadecensäure	3.3-Dimethyl- Δ^{15} -hexadecensäure	„Huang-Minlon“ 20 Stdn. 195°	6)
7-Keto- Δ^{17} -octadecensäure	Δ^{17} -Octadecensäure	60 Stdn. 185–200° im Bombenrohr	7)
13-Keto- Δ^{22} -tricosensäure	Δ^{22} -Tricosensäure	„Huang-Minlon“	8)
6-Keto- Δ^{15} -hexadecensäure	Δ^{15} -Hexadecensäure	„Plešek“ 3 Stdn. 130°	9)

*) Die zugehörige Ketosäure entsteht intermediär.

- 1) Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Würzburg.
- 2) Aus der Dissertat. W. ECKARDT, Univ. Marburg 1960.
- 3) S. HÜNIG und W. ECKARDT, Chem. Ber. **95**, 2493 [1962], vorstehend.
- 4) H. STETTER und W. DIERICH, Chem. Ber. **85**, 1061 [1952].
- 5) K. E. SCHULTE und J. MLEINEK, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **290/62**, 483 [1957].
- 6) R. LUKEŠ und Jiří HOFMAN, Chem. Listy **51**, 2309 [1957].
- 7) R. KAPP und A. KNOLL, J. Amer. chem. Soc. **65**, 2062 [1943].
- 8) R. E. BOWMAN und W. D. FORDHAM, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3945.
- 9) J. PLEŠEK, Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 1312 [1956].

in denen die Carbonylgruppe reduziert werden muß. Die Gesamtreaktion besitzt nur dann allgemeine Bedeutung, wenn bei diesem Schritt im Endprodukt die endständige Doppelbindung nicht angetastet wird; d. h. es darf weder eine teilweise Isomerisierung noch Hydrierung eintreten.

Nach der Literatur zu urteilen, sind hier keinerlei Schwierigkeiten zu erwarten, denn wie die Übersicht in Tab. 1 lehrt, sind schon zahlreiche ω -ungesättigte Ketsäuren mittels Hydrazins in die entsprechenden ω -olefinischen Fettsäuren übergeführt worden.

Allerdings wurde keines der Produkte auf Einheitlichkeit untersucht. Wir wissen heute auf Grund der zu besprechenden Befunde, daß bis auf die letzte Säure der Tab. 1 alle anderen Verbindungen nur teilweise die angegebene Konstitution besitzen können.

Nach älteren Untersuchungen über die isomerisierende Wirkung von Alkalien auf Δ^{10} -Undecensäure bei hohen Temperaturen¹⁰⁻¹²) war zu erwarten, daß unter den üblichen Bedingungen der Wolff-Kishner-Reduktion (siehe Tab. 1), die endständige Doppelbindung teilweise wandert. Dieser Verdacht wurde durch die umfangreichen Ergebnisse von A. LÜTTRINGHAUS und W. REIF^{13a)} über die Varrentrapp-Reaktion^{13b)} verstärkt: Δ^{10} -Undecensäure wandelt sich bereits bei 9stdg. Erhitzen mit 6*n* methanol. KOH auf 180° im Silberautoklaven zu 57% in Δ^9 -Undecensäure um. Diese mit 2.5 bis 3 kcal Energiegefälle verbundene Isomerisierung erfolgt wesentlich rascher als die weitere Wanderung der Doppelbindung in die Kette hinein, was für den vorliegenden Zweck besonders ungünstig ist.

Die genaue Analyse der Reaktionsprodukte zeigt, daß die Reduktion der ω -ungesättigten Ketsäuren (im folgenden „ ω -Säure“) mit Hydrazin noch komplizierter verlaufen kann: Man beobachtet Hydrierung der Doppelbindung (im folgenden „gesätt. Säure“) sowie die *cis*- und *trans*-Formen der isomerisierten olefinischen Säure (im folgenden „*cis*-Säure“ und „*trans*-Säure“).

Die folgenden Analysenmethoden, die in einem gesonderten Abschnitt noch zu besprechen sind, gaben quantitativen Aufschluß über die vorhandenen Funktionen.

Titration: Die Carboxyl- und die Carbonylgruppe sowie die Doppelbindung.

IR-Spektroskopie: Die endständige, die *trans*- und die *cis*-Doppelbindungen (hier nur angenäherte Werte).

Gaschromatographie: Die „gesätt. Säure“ und „*cis*-Säure“ neben der Summe von „ ω -Säure“ und „*trans*-Säure“.

A. REDUKTION NACH PLEŠEK⁹⁾

Wie Tab. 1 erkennen läßt, hat J. PLEŠEK bisher die mildesten Bedingungen für eine Hydrazin-Reduktion der Carbonylgruppe beschrieben. In Anlehnung an G. LOCK¹⁴⁾ arbeitet er ohne Lösungsmittel. So zersetzt er ein Gemisch von 6-Oxo- Δ^{15} -hexadecen-

¹⁰⁾ J. JEGOROW, J. russ. physik.-chem. Ges. **46**, 975 [1915]; C. **1915** I, 934.

¹¹⁾ A. ECKERT, Mh. Chem. **38**, 1 [1917].

¹²⁾ P. CHUIT, F. BOELSING, J. HAUSSER und G. MALET, Helv. chim. Acta **9**, 1074 [1926]; **10**, 113 [1927].

^{13a)} Liebigs Ann. Chem. **618**, 221 [1958].

^{13b)} R. G. ACKMAN, SIR PATRICK LINSTAD, B. J. WAKEFIELD und B. C. L. WEEDON, Tetrahedron [London] **8**, 221 [1960]. In beiden Arbeiten findet sich die ältere Literatur über die Alkalisomerisierung olefinischer Doppelbindungen.

¹⁴⁾ Mh. Chem. **85**, 802 [1954], **80**, 5 [1949]; Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 77 [1950].

säure, Hydrazinhydrat und gepulvertem Kaliumhydroxyd im Verhältnis 1 : 33 : 31 bereits bei 110–130° in exothermer Reaktion innerhalb von 2–3 Stunden. Es ist uns trotz zahlreicher Anläufe und verschiedener Variationen nicht gelungen, diese Angaben zu reproduzieren. Während PLEŠEK 78% Ausbeute an Δ^{15} -Hexadecensäure erhält, wurde bei uns nur 20–60% der Ketosäure reduziert. Tab. 2 enthält zwei relativ günstige Ergebnisse.

Tab. 2. Reduktion von 6-Oxo- Δ^{15} -hexadecensäure in Anlehnung an PLEŠEK⁹⁾

Bedingungen	$>C=O$ -freie Säure wird gefaßt in % d. Th.	Das isolierte Reduktionsprodukt enthält		
		Mol % Carbonylgruppe	Mol % isomer. Doppelbindung	Mol % hydrierte Doppelbindung
A. 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. mit 1 Mol KOH und 33 Mol 100-proz. $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ bei 120°, dann + 31 Mol KOH 4 Stdn. bei 120–140°	56	21	0	36
B. 3 Stdn. mit 32 Mol KOH und 33 Mol 100-proz. $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ bei 120–140° im Rollautoklaven	59	26	8	2

Man erkennt sofort, daß die PLEŠEKschen Bedingungen (Tab. 2, A) hier versagen: Neben der unvollständigen Reduktion der Carbonylgruppe tritt erhebliche Hydrierung der Doppelbindung ein. Dagegen wandert die endständige Doppelbindung erwartungsgemäß nicht. Auch wenn die Reaktion (ohne vorgelagerte Hydrasonbildung) zur besseren Durchmischung im V4A-Rollautoklaven durchgeführt wird, nimmt die Reduktion der Carbonylgruppe nicht zu. Dagegen beobachtet man – bei erheblich verminderter $C=C$ -Hydrierung (s. u.) – eine geringe Wanderung der endständigen Doppelbindung. Diese muß der katalytischen Wirkung der Autoklavenwand (Ni!) zugeschrieben werden, zumal Hydrierungskatalysatoren bereits bei 100° eine Isomerisierung herbeiführen¹⁵⁾.

Diese unbefriedigenden Ergebnisse zwangen dazu, auf die Wolff-Kishner-Reaktion im hochsiedenden Lösungsmittel zurückzugreifen. Zur Ermittlung der günstigsten Reaktionsbedingungen wurden zwei Modellsubstanzen herangezogen:

Δ^{10} -Undecensäure für das Verhalten der endständigen Doppelbindung, 7-Oxononansäure zum Studium der Reduktion der Carbonylgruppe.

B. VERHALTEN DER Δ^{10} -UNDECENSÄURE UNTER VERSCHIEDENEN WOLFF-KISHNER-BEDINGUNGEN

In Tab. 3 sind aus einer größeren Zahl von Versuchen typische Beispiele herausgegriffen, welche die Veränderungen der Δ^{10} -Undecensäure beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd (6 Mol-Äquiv.) und Hydrazin in Diäthylenglykol¹⁶⁾ bzw. Triäthanolamin¹⁷⁾ wiedergeben.

¹⁵⁾ J. J. A. BLEKINGH, H. H. J. JANSSEN und J. G. KEPPLER, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **76**, 35 [1957].

¹⁶⁾ HUANG MINLON, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2487 [1946]; **71**, 3301 [1949].

¹⁷⁾ P. D. GARDNER, L. RAND und G. R. HAYNES, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3425 [1956].

Tab. 3. Veränderungen der Δ^{10} -Undecensäure unter Wolff-Kishner-Bedingungen

Nr.	Bedingungen			% Gehalt an				ω -Säure/ <i>cis</i> + <i>trans</i> - Säure	<i>cis</i> -Säure/ <i>trans</i> -Säure
	Lösgm.	Stdn.	Temp. °C	gesätt. Säure	ω - Säure	<i>trans</i> - Säure	<i>cis</i> - Säure		
1	Di *)	6	150	7	93	0	0	—	—
2	Di	4 ^{1/2}	200	4	47	9	40	49 : 51	4.4 : 1
3	Di	15	200	5	26	15	54	27 : 73	3.6 : 1
4 ⁺⁾	Tri **)	17	150	0	99	0	1	99 : 1	—

*) Diäthylenglykol **) Triäthanolamin ⁺⁾ unter Reinstickstoff

1. Wanderung der Doppelbindung

Recht aufschlußreich sind die Versuche 2 und 3 (Tab. 3). Die dort vorliegenden Verhältnisse entsprechen weitgehend denen der Tab. 1 sowie den von uns bei gesättigten Ketosäuren angewandten Bedingungen¹⁸⁾. Die Verlängerung der Zersetzungsdauer gegenüber der Originalliteratur^{16,17)} bei den langkettigen Verbindungen vorsichtshalber angewandt, hat hier ganz unerwünschte Folgen: In Bestätigung der Ergebnisse von LÜTTRINGHAUS^{13a)} sind bei 200° nach 4^{1/2} Stdn. bereits ~50%, nach 15 Stdn. sogar ~70% der Doppelbindungen aus der ω -Stellung abgewandert. Zugleich erkennt man, daß beim Erhitzen auf nur 150° („Hydrazonbildung“) selbst nach 17 Stdn. praktisch keine Umlagerung eintritt (Vers. 1 und 4, Tab. 3).

Zwischen Diäthylenglykol (peroxydfrei!) und Triäthanolamin als Lösungsmittel besteht praktisch kein Unterschied, wie aus Parallelversuchen hervorgeht.

Tab. 3 zeigt außerdem, daß bei der Wanderung der endständigen Doppelbindung wesentlich mehr *cis*- als *trans*-Verbindung entsteht^{19,20)}. Das Verhältnis lag bei 7 Versuchen zwischen 3.4 : 1 und 5.0 : 1, im Mittel bei 4.0 : 1.

Diese kinetische Bevorzugung der energiereicheren *cis*-Form setzt voraus, daß unter den angewandten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung der Stereoisomeren noch keine Rolle spielt. Zur Prüfung dieser Frage wurden *cis*- und *trans*- Δ^9 -Undecensäure (beide nicht ganz einheitlich (Tab. 4)) den Zersetzungsbedingungen der Wolff-Kishner-Reduktion unterworfen.

Tab. 4. Isomerisierung der *cis*- und *trans*- Δ^9 -Undecensäure mit 6 Mol-Äquivv. KOH bei 200° in Triäthanolamin

Substanz	Gaschrom. an Resoflex-Säule			<i>trans</i>	IR-Spektrum	
	gesättigt	Δ^{10} + <i>trans</i>	<i>cis</i>		Δ^{10}	<i>cis</i> *)
<i>cis</i> eingesetzt	10	12	78	8	3	69
erhalten	10	15	75	9	3	64
Änderung	(0)	(+3)	(-3)	(+1)	(0)	(-5)
<i>cis</i> eingesetzt	0	77	23 **)	76	2	(4)
erhalten	1	76	23 **)	71	3	(12)
Änderung	(+1)	(-1)	(0)	(-5)	(+1)	(+8)

*) Die Werte sind für eine quantitative Auswertung zu ungenau.

**) Diese Werte sind sicher zu hoch, weil die *cis*-Verbindung im Gaschromatogramm nicht völlig abgetrennt wird. Es kommt hier jedoch nur auf die Änderung des Wertes an.

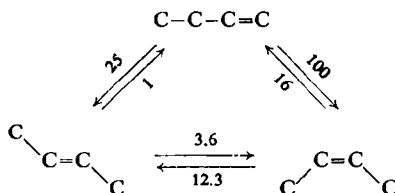
¹⁸⁾ S. HÜNIG und W. LENDLE, Chem. Ber. 93, 913 [1960]; S. HÜNIG und E. LÜCKE, ebenda 92, 652 [1959]; S. HÜNIG, E. LÜCKE und E. BENZING, ebenda 91, 129 [1958].

¹⁹⁾ Die Stellung der Doppelbindung wurde nicht nachgewiesen, da nur Δ^9 -Undecensäure zu erwarten ist¹³⁾.

²⁰⁾ S. HÜNIG und G. W. ECKARDT, Angew. Chem. 72, 269 [1960].

Laut Tab. 4 liegt die gefundene, sehr kleine Änderung als Differenzwert noch innerhalb der Fehlergrenze der Analysenmethode. Man darf in beiden Fällen mit höchstens 3–5% Isomerisierung rechnen, während im gleichen Zeitraum bereits 40% der ω -Doppelbindung gewandert sind. Das beobachtete *cis/trans*-Verhältnis von $\sim 4:1$ ist also kaum durch Gleichgewichtseinstellung verfälscht.

Diese Ergebnisse finden eine vollkommene Stütze in den Befunden von W. O. HAAG und H. PINES²¹⁾, die die Isomerisierung der Butene mit fein verteiltem Natrium an Aluminiumoxyd quantitativ verfolgten. Die Autoren finden die im folgenden Schema eingezeichneten relativen Geschwindigkeitskonstanten, in die sich unsere Beobachtungen gut einfügen.



Auf die Diskussion der verschiedenen Reaktionswege für die rasche *cis*-Isomerisierung²⁾ sei hier verzichtet, da die vorgelegten Ergebnisse keinen Beitrag zu diesem Punkt liefern. Immerhin zeigen die neuesten Befunde, daß keine intramolekulare Protonenübertragung stattfindet, sondern daß das intermediär gebildete Allylanion Protonen aus der Lösung aufnimmt²²⁾.

Wie die neuere Beobachtung der vorwiegenden Bildung von *cis*-Vinyläthern aus Allyläthern unter der Wirkung von Kalium-*tert.*-butylat²³⁾ zeigt, ist die kinetisch bevorzugte Bildung der *cis*-Doppelbindung wahrscheinlich allgemeinerer Natur. Allerdings führt nach früheren Befunden die basenkatalysierte Umlagerung von Δ^1 -Alkenen vorwiegend zu *trans*- Δ^2 -Alkenen²⁴⁾. In allen diesen Fällen liegen jedoch Bedingungen vor, die einer Gleichgewichtseinstellung günstig sind (vgl. auch^{13b)}).

2. Hydrierung der Doppelbindung

Diese merkwürdige Reaktion spielt sich offenbar in Gegenwart überschüssigen Hydrazins ab, also unter den Bedingungen der „Hydrazonbildung“ (Vers. 1, Tab. 3); bei der anschließenden „Zersetzung“ bei 200° ändert sich praktisch nichts mehr. Ebenso verhalten sich ω -ungesättigte Ketocarbonsäuren. Auf Grund der Ergebnisse von Tab. 2 war bereits die Mitwirkung von Luftsauerstoff bei dieser Hydrierung zu vermuten: Während dort im offenen Kolben 40% der Doppelbindungen hydriert wurden, waren es im Rollautoklaven nur 5%. Ein Versuch im Solvens (Tab. 3, Nr. 4) bestätigte den Verdacht: Selbst eine auf 17 Stdn. ausgedehnte „Hydrazonbildung“ bei 150° führt zu keinerlei Hydrierung der Doppelbindung, wenn der Luftsauerstoff ausgeschlossen wird.

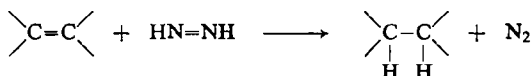
²¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **82**, 387 [1960].

²²⁾ A. SCHRIESHEIM, J. E. HOFMANN und C. A. ROWE JR., J. Amer. chem. Soc. **83**, 3731 [1961].

²³⁾ CH. C. PRICE und W. H. SNYDER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1773 [1961].

²⁴⁾ H. PINES und W. O. HAAG, J. org. Chemistry **23**, 328 [1958]; A. A. MORTON und E. J. LANPHER, ebenda **20**, 839 [1955]; L. REGGEL, S. FREEDMAN und I. WENDER, ebenda **23**, 1136 [1958]; H. PINES, J. A. VESELY und V. N. IPATIEFF, J. Amer. chem. Soc. **77**, 347 [1955].

Diese, an der Ölsäure schon 1914 beobachtete²⁵⁾ und später mehrfach bestätigte Hydrierungsreaktion²⁶⁾ konnte inzwischen aufgeklärt werden^{27a-d)}: Hydrierendes Agens ist das Diimin:



Das auf verschiedenem Wege leicht zu erzeugende Diimin^{27a-d)} führt zur *cis*-Addition von Wasserstoff an Kohlenstoffdoppel-^{27&.i)} und -dreifachbindungen^{27a)}. Es ist dies u. W. die erste und zugleich präparativ ergiebige nichtkatalytische Hydrierung von Kohlenstoff-Mehrfachbindungen.

C. REDUKTION DER 7-OXO-NONANSÄURE UNTER VERSCHIEDENEN WOLFF-KISHNER-BEDINGUNGEN

Um möglichst milde Bedingungen — niedrige Temperatur, kurze Reaktionszeit — für die Reduktion der Carbonylgruppe ausfindig zu machen, wurde 7-Oxo-nonansäure als Modellsubstanz den Bedingungen der Tab. 5 unterworfen.

Tab. 5. Zersetzung von 25 mMol 7-Oxo-nonansäure-hydrazon in 50 ccm Triäthanolamin

Nr.	Mol-Äquivv. Base	Dauer Stdn.	Innen-temp. °C	Red. %
1	6 KOH	4	200	100
2	3 KOH	4	200	96
3	2 KOH	4	200	92
4	1 KOH	15	200	34
5	6 KOH	5 ¹ / ₂	150	55
6	6 KOH	21	150	80

Die Versuche 1, 2 und 3 (Tab. 5) zeigen, wie mit sinkendem KOH-Überschuß die Reduktionsgeschwindigkeit abnimmt; das Kaliumsalz des 7-Oxo-nonansäure-hydrazons zerfällt erwartungsgemäß besonders langsam (Vers. 4). Noch wichtiger als die Reaktionszeit (Vers. 5 und 6) scheint die Temperatur zu sein (Vers. 6 und 1).

²⁵⁾ P. FALCIOLA und A. MANNINO, Ann. Chim. appl. 2, 351 [1914]; C. 1917 I, 926; P. FALCIOLA, Gazz. chim. ital. 50 I, 163 [1920]; C. 1920 III, 276.

²⁶⁾ J. VAN ALPHEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 1067 [1925]; J. HANUS und J. VORISER, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 1, 223 [1929], C. 1929 II, 551; Chem. Listy 26, 285 [1932], 28, 57 [1934], C. 1932 II, 2, 2310, C. 1934 I, 2109; K. PAJARI, Fette u. Seifen 51, 347 [1944]; E. L. D. A. CALLERY, Engl. Pat. 621037 [1949]; C. A. 43, P. 6436i; F. AYLWARD und C. V. NARAYANA RAO, J. appl. Chem. 6, 248 [1956]; 6, 559 [1956]; 7, 134, 137 [1957]; C. A. 51, 11735i [1957].

²⁷⁾ a) S. HÜNIG, H.-R. MÜLLER und W. THIER, Tetrahedron Letters [London] 11, 353 [1961]; b) E. J. COREY, W. L. MOCK und D. J. PASTO, Tetrahedron Letters [London] 11, 347 [1961]; c) F. AYLWARD und M. SAWISTOWSKA, Chem. and Ind. 1961, 404, 433; d) S. HÜNIG und H.-R. MÜLLER, Angew. Chem. 74, 215 [1962]; e) E. E. VAN TAMELEN, R. S. DEWEY und R. J. TIMMONS, J. Amer. chem. Soc. 83, 3725 [1961]; f) R. S. DEWEY und E. E. VAN TAMELEN, J. Amer. chem. Soc. 83, 3729 [1961]; g) E. J. COREY und W. L. MOCK, Privatmitteil., demnächst in J. Amer. chem. Soc.; h) E. SCHMITZ und R. OHME, Angew. Chem. 73, 807 [1961]; i) R. APPEL und W. BÜCHNER, ebenda 73, 807 [1961]; j) E. J. COREY, D. J. PASTO und W. L. MOCK, J. Amer. chem. Soc. 83, 2957 [1961].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß zur vollständigen Reduktion der Ketogruppe für präparative Zwecke bei Anwesenheit von 6 Mol-Äquiv. KOH die Zersetzung 4 Stdn. bei 200° laufen muß. Das sind aber gerade die Bedingungen, die bereits zur Isomerisierung der ω -Doppelbindung führen (Tab. 3, Vers. 2). Erst wenn man die Zersetzungsdauer auf 2–3 Stdn. abkürzt, kommt man zu einem erträglichen Kompromiß: Im Falle der 6-Oxo- Δ^{15} -hexadecensäure und der 7-Oxo- Δ^{16} -heptadecensäure werden 95% der Ketogruppen reduziert und ~5% der Doppelbindungen isomerisiert³⁾.

D. REDUKTIONEN IN DIMETHYLSULFOXYD ALS SOLVENS

Falls der Temperaturkoeffizient der Doppelbindungsisomerisierung etwas größer ist als der der Carbonylgruppenreduktion, sollte die Reaktionsführung bei niedrigerer Temperatur Vorteile bringen. Um dennoch vernünftige Reaktionszeiten zu bekommen, muß die Basizität des Reaktionsmediums erheblich verstärkt werden. Dies gelingt nach D. J. CRAM und Mitarbb.²⁸⁾ durch ein hydroxylfreies Lösungsmittel, das in der Lage ist, Kationen zu solvatisieren, wie z. B. Dimethylsulfoxyd. In der Tat verläuft die Zersetzung des 7-Oxo-nonansäure-hydrazons in Gegenwart von 6 Mol-Äquiv. Kaliummethylat in Dimethylsulfoxyd bereits stürmisch bei 130°, so daß nach 2 Stdn. aufgearbeitet werden kann.

Dennoch bringt die im Vergleich zur Reduktion in Triäthanolamin um 70° herabgesetzte Temperatur nicht den gewünschten Erfolg: Δ^{10} -Undecensäure wird unter diesen Bedingungen außerordentlich stark isomerisiert. Im IR-Spektrum finden sich nur noch 4% endständige Doppelbindung. Der Temperaturkoeffizient der Isomerisierungsreaktion ist also keinesfalls größer als der der Carbonylgruppenreduktion.

E. ANALYSEMETHODEN

1. Titrationsmethoden

α) *Carboxylgruppe*: In 90-proz. Methanol erfolgt mit 0.5 *n* NaOH gegen Phenolphthalein ein scharfer Umschlag.

β) *Carbonylgruppe*: Die Bestimmung muß in Gegenwart von Carboxylgruppen erfolgen. Die Titration der aus überschüss. Hydroxylamin-hydrochlorid freigesetzten Salzsäure wird daher von D. M. SMITH und J. MITCHELL jr.²⁹⁾ in 80-proz. Äthanol gegen Thymolblau vorgenommen und der bei „pH 2.5“ auftretende Farbton (Vergleichslösung) als Endpunkt genommen. Der Umschlag erfolgt jedoch viel zu schleppend, zumal laut potentiometrischer Anzeige der Äquivalenzpunkt bei „pH 3.1“ liegt. Wesentlich bessere Ergebnisse erzielt man in dem schwächer basischen Reaktionsmilieu Methanol/Propanol-(2), das L. D. METCALFE und A. A. SCHMITZ^{30a)} zur Bestimmung hochmolekularer Ketone verwenden. Die potentiometrische Kurve verläuft

²⁸⁾ D. J. CRAM, J. L. MATEOS, F. HAUCK, A. LANGEMANN, K. R. KOPECKY, W. D. NIELSEN und J. ALLINGER, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5774 [1959]; D. J. CRAM, B. RICKBORN, C. A. KINGSBURY und P. HABERFIELD, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3678 [1961].

²⁹⁾ *Analytic. Chem.* **22**, 750 [1950]; W. T. SMITH JR. und R. E. BUCKLES, ebenda **23**, 66 [1951].

³⁰⁾ a) *Analytic. Chem.* **27**, 138 [1955]; b) J. S. FRITZ, S. S. YAMAMURA und E. C. BRADFORD, ebenda **31**, 260 [1959].

wesentlich steiler und hat ihren Wendepunkt bei „pH 2.5“. Die Ergebnisse sind auf $\pm 0.2\%$ reproduzierbar; die Abweichungen vom theoret. Äquivalentgewicht betragen $\pm 0.5\%$. Selbst ein 10–20facher Überschuss einer Carbonsäure verfälscht das Carboxyläquivalentgewicht um weniger als 1%.

Neuerdings verwenden wir die Carbonyltitration nach J. S. FRITZ und Mitarbb.^{30b)} mit gutem Erfolg.

γ) *Kohlenstoffdoppelbindung*: Hier bewährt sich die quecksilberkatalysierte Bromaddition in Eisessig/Tetrachlorkohlenstoff nach H. D. DuBois und D. A. Skoog³¹⁾. Man titriert direkt mit wäßriger Bromid/Bromat-Lösung und erhält durch „Dead-stop“ Anzeig³²⁾ oder noch besser durch „Polarovoltre“³³⁾ einen ausgezeichneten Endpunkt. Lediglich bei der Titration von 2-Acyl-cyclanononen treten infolge von Substitution zu große Fehler auf. Dort eignet sich die titrimetrische Quecksilberacetat-Addition nach M. N. Das³⁴⁾ recht gut³⁾.

Die Bromaddition mit Pyridinsulfatdibromid, nach K. W. Rosenmund³⁵⁾, verläuft zwar unter Quecksilberkatalyse sehr rasch³⁶⁾, bringt aber keine Vorteile.

2. Physikalische Analysenmethoden

α) *IR-Spektrum*: Durch Veresterung der ungesättigten Carbonsäuren mit Diazomethan wird die bei $935 \pm 15/\text{cm}$ liegende breite Deformationsschwingung ausgeschaltet, so daß die scharfen CH-Deformationsschwingungen der endständigen Doppelbindung bei $910/\text{cm}$ und der *trans*-Olefine bei $965/\text{cm}$ ungestört hervortreten. Die schwächere Bande der *cis*-Olefine bei $700/\text{cm}$ eignet sich nur bedingt zur Auswertung. Zur quantitativen Bestimmung wurde das von N. D. Coggeshall³⁷⁾ angegebene Verhältnis der Doppelbindungsextinktionen *trans*:endst.:*cis* = 1.09:0.963:0.338 zugrunde gelegt. Die endständige und die *trans*-Doppelbindung lassen sich so auf $\pm 5\%$ genau bestimmen, während die Abweichungen für das *cis*-Isomere $\pm 10\%$ betragen³⁷⁾. Hier liefert die Gaschromatographie wesentlich genauere Werte.

β) *Gaschromatographie*: Die Methylester der ungesättigten Säuren lassen sich mit Wasserstoff als Trägergas analysieren, ohne daß Hydrierung eintritt³⁸⁾. Tab. 6 enthält die Trennergebnisse an verschiedenen stationären Phasen in Bezug auf Selektivität.

Die unpolaren Säulen Silicon und Apiezon L trennen lediglich Δ^{10} -Undecensäure vom *cis*- Δ^9 -Isomeren. Keine der verwendeten stationären Phasen trennt Δ^{10} -Undecensäure und das *trans*- Δ^9 -Isomere. Ein Zusatz von 10% Silbernitrat³⁹⁾ zu dem Polyester CEL brachte nicht die erhoffte Zurückhaltung der Δ^{10} -Undecensäure durch Komplex-

31) Analytic. Chem. 20, 624 [1948].

32) C. W. Foulk und A. T. Bawden, J. Amer. chem. Soc. 48, 2045 [1926].

33) J. E. Dubois und W. Walisch, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 242, 1161, 1289 [1956]; J. E. Dubois, M. Achworth und W. Walisch, ebenda 242, 1452 [1956].

34) Analytic. Chem. 26, 1086 [1954].

35) Angew. Chem. 37, 58 [1924].

36) R. G. Rowe, C. C. Furnas und H. Bliss, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16, 371 [1944].

37) Spectroscopic Functional Group Analysis in the Petroleum Industry, in Organic Analysis, Bd. I, S. 417ff., Interscience Publishers, New York-London 1953.

38) vgl. auch: W. Stoffel, W. Insull Jr. und E. H. Ahrens Jr., Proc. Soc. exp. Biol. Med. 99, 238 [1958]; C. 130, 15462 [1959].

39) E. Bayer, Gaschromatographie, Springer-Verlag, Berlin 1959.

bildung. Die besten Ergebnisse liefert die Resoflex-Kolonne: Undecensäure wird von der Summe Δ^{10} -Undecensäure + *trans*- Δ^9 -Undecensäure und von der *cis*- Δ^9 -Undecensäure getrennt.

Tab. 6. Relative Retentionszeiten *) der Methylester, bezogen auf Δ^{10} -Undecensäure-methylester = 100

Säule	Länge cm	Temp. °C	Undecan- säure	Δ^{10} -Un- decen- säure	<i>trans</i> - Δ^9 - Undecen- säure	<i>cis</i> - Δ^9 - Undecen- säure
Silicon	183	190	98	100	106	113
Apiezon L	183	190	105	100	103	110
Carbowachs	76	160	83	100	104	112
Dioleat						
CEL **)	360	190	75	100	101	107
CEL	360	160	75	100	102	110
CEL + 10% AgNO ₃	350	160	76	100	104	108
Resoflex R ***)	350	190	80	100	101	112
Resoflex R	350	220	78	100	100	108

*) Es wurde nach E. CREMER⁴⁰⁾ die genauere Verzögerungszeit $t_R = t_{\text{Max}} - t_{\text{Luft}}$ ausgemessen, die aber praktisch mit der Retentionszeit t_{Max} zusammenfällt.

**) Weichmacher der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

***) Resoflex R-446, Weichmacher der Firma Cambridge Industries, London.

Tab. 7. Retentionsvolumina v_R ⁴⁰⁾ und theoret. Bodenzahl r mit Δ^{10} -Undecensäure-methylester

	Temp. °C	Länge cm	t_R Min.	v ccm/ Min.	v_R ccm	b Min.	α	r
Silicon	190	183	21.7	50	1035	1.5	0.069	1170
Apiezon L	190	183	35.7	48	1714	3.3	0.092	660
Carbowachs	160	76	18.7	72	1348	2.4	0.128	340
CEL	190	360	9.0	41	369	1.3	0.145	265
CEL	160	360	21.9	40	876	3.3	0.15	250
CEL *) + 10% AgNO ₃	160	350	23.5	34	800	4.5	0.19	155
Resoflex **)	190	350	21.0	35	735	1.44	0.069	1170
Resoflex **)	220	350	19.2	27	518	1.35	0.070	1110

*) Druck an der Kapillare $20 \psi = 1.4$ atü;

**) Druck an der Kapillare $30 \psi = 2.1$ atü; bei allen anderen Messungen $15 \psi = 1.05$ atü.

t_R = Retentionszeit in Min.⁴⁰⁾

v = Durchfußgeschwindigkeit des H₂ in ccm/Min.

v_R = $t_R \cdot v$ = Retentionsvolumen in ccm.

b = Halbwertsbreite in Min.

$$\alpha = \frac{b}{t_R}$$

$$r = \frac{8 \ln 2}{(\alpha)^2} = \frac{5.5852}{(\alpha)^2} = \text{theoret. Bodenzahl}^{40)}$$

Zur Ermittlung der Trennschärfe wurden alle Säulen mit Δ^{10} -Undecensäure-methylester durchgemessen und die theoretischen Bodenzahlen ermittelt (Tab. 7).

Wie man sieht, weist die Resoflex-Säule neben ihrer großen Selektivität auch eine hohe Bodenzahl auf. Sie wurde deshalb für alle Trennungen herangezogen.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rh., für die Förderung dieser Untersuchungen sowie den FARBEN-FABRIKEN BAYER, Leverkusen, für die großzügige Überlassung von Chemikalien.

⁴⁰⁾ E. CREMER und L. ROSELIUS, Angew. Chem. 70, 42 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind nach KOPLER bestimmt und korrigiert.

Analysenmethoden

λ C=O-Titration: Reagenslösung^{30a)}: 35 g $\text{H}_2\text{NOH}\cdot\text{HCl}$ werden in 380 ccm Methanol gelöst und mit 650 ccm Propanol-(2) aufgefüllt. Titrationslösung: 4.1 g NaOH werden in 175 ccm Methanol gelöst und mit 325 ccm Propanol-(2) aufgefüllt. 20 ccm Reagenslösung werden mit der alkoholischen Natronlauge titriert (Glas/Kalomelektrode, pH-Meter). Aus der aufgezeichneten Kurve wird der Wendepunkt entnommen und eine neue 20-ccm-Probe auf den zugehörigen „pH-Wert“ neutralisiert. Dann setzt man 0.5–1 mMol Ketosäure zu und titriert zum gleichen Wendepunkt. Der Zeigerausschlag soll dort 2–5 Min. konstant bleiben. Wegen Inkonstanz der Glaselektrode ist vor jeder Meßserie der Wendepunkt neu zu bestimmen.

Gaschromatographie: Gerät Beckman GC2.

Herstellung der Kolonnen: Kieselgur der Fa. MERCK wurde nach A. T. JAMES und A. J. P. MARTIN⁴¹⁾ geschlämmt und aufbereitet.

a) 9 g Weichmacher CEL der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, wurden in 25 ccm Chloroform unter Erwärmen gelöst und mit 20 g Kieselgur unter der IR-Lampe zur Trockene verrührt, anschließend 3 Stdn. bei 90° getrocknet. Das krümelige Produkt wurde durch einen Trichter in kleinen Anteilen in ein 360 cm langes, 0.6 cm dickes Kupferrohr senkrecht eingefüllt. Das untere Ende des Rohres wurde auf einen Vibromischer aufgesetzt und so in rüttelnder Bewegung erhalten. Nachdem 17 g eingefüllt waren, wurden die Enden des Rohres mit Quarzwolle abgedichtet, das Rohr zu einer Spirale gebogen, im Beckman GC₂ angeschlossen und über Nacht ausgeheizt.

b) 20 g Kieselgur wurden mit einer Lösung von 0.9 g AgNO_3 und 9 g Weichmacher CEL in 100 ccm Methanol versetzt, unter Drehen i. Vak. eingedampft und bei 90° getrocknet. Die Füllung eines 350 cm langen Kupferrohres geschah wie bei a), nur wurde das senkrechte Rohr bis in den aufgesetzten Trichter mit Petroläther gefüllt und 20 g in das vibrierende Rohr in ganz kleinen Portionen eingetragen (Dauer 4 Stdn.).

Die Füllung nach b) ist zwar dichter als nach a), jedoch war die Trennwirkung der nach b) gefüllten Säule schlechter, die Bandenbreite viel größer (s. Tab. 6, S. 2506).

c) Die Resoflex-Kolonne wurde unter Verwendung von 28.1 g fertigem Füllmaterial (Resoflex R-446 der Firma Cambridge Industries, London, auf Firebrick) selbst gefüllt. Bei der Beschickung eines 350 cm langen Kupferrohres wurde mit einem Vibromischer seitlich an der Kolonne entlangefahren und gerüttelt.

Die anderen verwendeten Säulen: Silicon, Apiezon L, Carbowachs 4000 Diolate wurden fertig gefüllt von der Firma Beckman bezogen.

Beispiel zur Auswertung:

Doppelbindungstyp	<i>trans</i>	endst.	<i>cis</i>
charakteristische Wellenzahl	965/cm	910/cm	700/cm
$E = 100\%$ (Standard Δ^{10} -Undecensäure)	0.645 *)	0.569	0.200 *)
Isomerenmisch, E gef.	0.094	0.198	0.11
Doppelbindungstyp (experiment.)	15%	35%	55%

*) Aus der experimentellen Extinktion des Standards Δ^{10} -Undecensäure-methylester (= 0.569) mit Hilfe der Faktoren der Literatur³⁷⁾ berechnet.

41) Biochem. J. 50, 679 [1952] (zitiert nach l. c.³⁹⁾).

IR-Spektroskopie: Gerät Beckman IR 4 mit Leitz Kochsalzküvette (Abstandsring 20 μ). Die quantitative Auswertung erfolgte nach H. HOYER⁴²⁾.

Die nach dieser Methode ermittelten Prozentzahlen sind in Tab. 4 (S. 2501) als experimentelle Analysenwerte verzeichnet, sie sind jedoch für die *cis*-Doppelbindung zu ungenau. *trans*- und endständige Doppelbindung gehen als Verhältniszahlen in die folgende Berechnung ein. Laut Gaschromatogramm besitzt das obige Isomerengemisch die Zusammensetzung: 3% gesättigte Verbindung, 45% endständige + *trans*-Verbindung und 52% *cis*-Verbindung. Wird der Wert für die Summe endständiger + *trans*-Verbindung mit 45% als zutreffend angesehen, und das durch IR-Spektrum bestimmte Verhältnis endständiger zur *trans*-Verbindung mit 15 : 35 zugrunde gelegt, so errechnet sich als wahrscheinlichste Zusammensetzung: 3% gesätt., 32% endst., 13% *trans*- und 52% *cis*-Verbindung.

Diese aus der Kombination von Gaschromatogramm und IR-Spektrum gewonnenen Werte sind in Tab. 3 (S. 2501) als Prozentgehalte aufgeführt.

Reduktion von 6-Oxo- Δ^{15} -hexadecensäure nach Plešek

a) 4.42 g (16.5 mMol) der Säure, 0.925 g (16.5 mMol) KOH und 25 ccm (0.5 Mol) 100-proz. Hydrazinhydrat wurden 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei 140° Badtemp. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 28 g (0.5 Mol) gepulvertem KOH wurde 4 Stdn. bei 130° Badtemperatur zersetzt. Nach Ansäuern wurde mit 60 ccm Petroläther extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 3.43 g (Schmp. 49.5–51.5° aus Petroläther). Wie das COOH-Äquiv.-Gew. zeigt (Gef. 292, Ber. 254.4), enthielt die Säure noch Petrolätherrückstände.

Analyse:	—COOH	>C=C<	>C=O
Einwaage	220.5 mg	203.8 mg	200.8 mg
Verbrauch	1.51 ccm	1.42 ccm	0.65 ccm
	0.5 n NaOH	0.626 n Br [⊖] /BrO ₃ [⊖]	0.22 n NaOH

Danach enthielten 3.43 g Produkt:

1. 11.70 mMol —COOH und 2.48 mMol >C=O . Es lagen also 11.70–2.48 = 9.22 mMol reduzierte Säure vor, d. s. 56% d. Th.; 21 Mol-% der COOH-Funktion entfiel auf nicht reduziertes Ausgangsmaterial.

2. 7.48 mMol >C=C< , d. h. 11.70–7.48 = 4.22 mMol = 36 Mol-% der Doppelbindung waren hydriert worden.

Das Gaschromatogramm des Methylesters zeigte an der Siliconsäule nur eine Bande, d. h. es war keine „*cis*-Säure“ entstanden. An der Säule CEL wurden 39% gesätt. Ester gefunden. Das IR-Spektrum zeigt keine „*trans*-Säure“ (keine Absorption bei 965/cm).

b) 2.0 g (7.45 mMol) der Säure, 13 g (232 mMol) KOH und 12.5 ccm 100-proz. Hydrazinhydrat wurden 3 Stdn. im Rollautoklaven auf 120–140° erhitzt. Nach Ansäuern wurde mit 25 ccm Petroläther extrahiert und die über CaCl₂ getrocknete Lösung eingedampft. 1.76 g Rückstand, aus 20 ccm Petroläther umkristallisiert, ergaben 1.55 g Säure vom Schmp. 44–45°.

Analyse:	—COOH	>C=C<	>C=O
Einwaage	274.5 mg	277.3 mg	274.15 mg
Verbrauch	2.085 ccm	3.29 ccm	1.21 ccm
	0.5 n NaOH	0.626 n Br [⊖] /BrO ₃ [⊖]	0.22 n NaOH

Danach enthielten 1.55 g Produkt:

⁴²⁾ Infrarot-Spektroskopie in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III, Teil 2, S. 866ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

1. 5.90 mMol $-\text{COOH}$ und 1.51 mMol >C=O . Es lagen also $5.90 - 1.51 = 4.39$ mMol = 59% d. Th. reduzierte Säure vor. 26 Mol-% der COOH -Gruppen entfielen auf nicht reduziertes Ausgangsmaterial.

2. 5.77 mMol >C=C< ; d. h. $5.90 - 5.77 = 0.13$ mMol = 2 Mol-% der Doppelbindungen waren hydriert worden.

Im Gaschromatogramm des Methylesters wurden 8% *cis*-Olefin-carbonsäure gefunden (Siliconsäule), das IR-Spektrum zeigte bei 965/cm keine merkliche Absorption (*trans* C=C).

Δ^{10} -Undecensäure unter Wolff-Kishner-Bedingungen

(Gaschromatographische und IR-spektrographische Ergebnisse siehe Tab. 3).

1. 7.40 g (0.04 Mol) Undecylensäure, 40 ccm Diäthylenglykol, 2.50 g (0.044 Mol) KOH und 14.5 ccm (0.23 Mol) 80-proz. Hydrazinhydrat wurden 6 Stdn. bei 150° Badtemperatur unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern, Chloroformextraktion und Destillieren wurden 5.0 g Säure wiedergewonnen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184.3) Äquiv.-Gew. Gef. 187 (98% COOH), 198 (93% C=C)

2. 4.60 g (0.025 Mol) Undecylensäure, 8.50 g (0.15 Mol) KOH und 9 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat wurden in 50 ccm Diäthylenglykol im offenen Kolben $4\frac{1}{2}$ Stdn. auf 200° erhitzt. Durch Destillation wurden 4.2 g Säure wiedergewonnen.

Äquiv.-Gew. Gef. 189 (98% COOH), 193 (95% C=C)

3. 9.20 g (0.05 Mol) Undecylensäure wurden mit 16.8 g (0.3 Mol) KOH gelöst, in 110 ccm Diäthylenglykol und 10 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat 15 Stdn. im offenen Kolben auf 200° erhitzt. Nach Ansäuern, Ätherextraktion und Destillieren wurden 7.8 g Säure wiedergewonnen.

Äquiv.-Gew. Gef. 190 (97% COOH), 194 (95% C=C)

4. 4.6 g (0.025 Mol) Undecylensäure, 0.15 Mol KOH und 2 ccm 100-proz. Hydrazinhydrat wurden in 50 ccm Triäthanolamin unter Reinstickstoff 17 Stdn. auf 150° erhitzt. Die angesäuerte Lösung wurde mit Chloroform extrahiert. Durch Destillation wurden 3.8 g Säure wiedergewonnen.

cis- und *trans*- Δ^9 -Undecensäure unter Wolff-Kishner-Bedingungen: 2.3 g (0.0125 Mol) *cis*- Δ^9 -Undecensäure⁴³⁾ bzw. *trans*- Δ^9 -Undecensäure⁴³⁾ wurden mit 0.075 Mol KOH und 4 ccm 90-proz. Hydrazinhydrat in 25 ccm Triäthanolamin 4 Stdn. im offenen Kolben auf 200° Badtemp. erhitzt. Die angesäuerte Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, dessen Abdampfrückstand bei der Destillation ~ 1.6 g Säure liefert. Analysenwerte siehe Tab. 4.

7-Oxo-nonansäure unter Wolff-Kishner-Bedingungen

a) Zur Hydrazonbildung wurden 0.03 Mol 7-Oxo-nonansäure, 12 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat und 0.03 Mol KOH in 30 ccm Triäthanolamin in Parallelansätzen in 0.1-l-Kolben unter Rückfluß bei 150° Badtemperatur erhitzt, im Ansatz 1) 1 Stde., in den Ansätzen 2), 3) und 4) $4\frac{1}{2}$ Stdn. Darauf wurden die Rückflußkühler entfernt, jeweils 30 ccm Triäthanolamin + KOH zugesetzt und auf 200° Badtemperatur erhitzt, und zwar in den Ansätzen:

1. + 5 · 0.03 Mol = 0.15 Mol KOH, 4 Stdn.
2. + 2 · 0.03 Mol = 0.06 Mol KOH, 3 Stdn.
3. + 1 · 0.03 Mol = 0.03 Mol KOH, 4 Stdn.
4. ohne weiteren KOH-Zusatz, 15 Stdn.

Das Verhältnis von reduzierter Säure zur Ketosäure wurde gaschromatographisch an der Siliconsäule bestimmt. Dazu wurde eine Probe des nach Ansäuern erhaltenen Chloroform-extraktes mit Diazomethan verestert und in der Kälte i. Vak. eingengt. Ergebnisse s. Tab. 5.

⁴³⁾ D. E. AMES und R. E. BOWMAN, J. chem. Soc. [London] 1952, 677.

b) Bei diesen Versuchen wurde Hydrazonbildung und Abdestillieren des überschüssigen Hydrazins vorgeschaltet:

In einem 0.5-l-Kolben mit Rückflußkühler wurden zu 4.4 g (0.11 Mol) Kalium und 10 ccm Benzol 25 ccm absol. Methanol durch den Kühler langsam zugegeben, 17.2 g (0.1 Mol) 7-Oxo-nonansäure und 30 ccm 100-proz. Hydrazinhydrat zugefügt und 4 Stdn. bei 150° Badtemperatur erhitzt, darauf 2 Stdn. ohne Kühler eingeeengt. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer halbfesten Salzmasse.

0.025 Mol dieses rohen Hydrazons wurden mit 0.125 Mol KOH in 50 ccm Triäthanolamin 5½ Stdn. auf 150° Badtemperatur erhitzt. Die Gasentwicklung wurde über einen aufgesetzten Kühler mit einem Gasometer verfolgt; sie erstreckte sich kontinuierlich über den gesamten Erhitzungszeitraum. Der Ansatz wurde geteilt; eine Hälfte wurde sofort aufgearbeitet und zeigte 55% Reduktion (Tab. 5, Nr. 5).

Die andere Hälfte vom Ansatz wurde weitere 16 Stdn. ohne Kühler auf 150° Badtemperatur erhitzt und ergab 80% Reduktion (Tab. 5, Nr. 6).

Reaktionen in Dimethylsulfoxyd

a) 2.40 g (0.06 Mol) Kalium wurden in Benzol mit absol. Methanol zum Methylat umgesetzt, 20 ccm wasserfreies destilliertes Dimethylsulfoxyd zugegeben, zur Entfernung der letzten Lösungsmittelreste kurz aufgeheizt und mit 1.85 g (0.01 Mol) Undecylensäure 2 Stdn. im offenen Kolben auf 120–130° Badtemp. erhitzt. Durch Ansäuern, Ausschütteln mit Chloroform und Destillation wurden 1.20 g Säure wiedergewonnen. Das Gaschromatogramm des Methylesters zeigte an der Resoflex-Kolonnen 43% endständige + *trans*-Säure sowie 44% *cis*-Säure neben 13% einer unbekanntem Substanz; Undecansäure war nicht anwesend. Das IR-Spektrum ergab eine Zusammensetzung von 43% *trans*-Doppelbindung, 4% endständiger und 33% *cis*-Doppelbindung.

b) Parallel zu Versuch a) wurde ein Reduktionsversuch mit 7-Oxo-nonansäure durchgeführt. Zu einer Lösung von Kaliummethylat (aus 4 g Kalium = 0.1 Mol) in 40 ccm Dimethylsulfoxyd wurden 0.02 Mol 7-Oxo-nonansäure-hydrazon (aus Versuch 4b) zugesetzt und auf 120–130° Badtemperatur erhitzt. Über einen Rückflußkühler wurde die Gasentwicklung mit einem Gasometer verfolgt. Die Zersetzung des Hydrazons erfolgte in den ersten 15 Min. sehr stürmisch, nach ½ Sde. war die Gasentwicklung abgeklungen, nach 2 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt und aufgearbeitet. Laut Gaschromatogramm des Methylesters war völlige Reduktion zur Nonansäure eingetreten.