

BILDUNG DOPPELBINDUNGSISOMERER ALKENCARBONSÄUREN  
BEI DER HYDRIERUNG VON 9 - ALKINCARBONSÄUREN.

Von Jürgen Jacob und Gernot Grimmer  
Universität Hamburg

(Received 30 March 1966)

Zur stereospezifischen Hydrierung von Alkin-carbonsäuren zu den cis-Alken-carbonsäuren finden katalytische Hydrierverfahren mit vergiftetem Katalysator (Lindlar-Katalysator<sup>1)</sup>, Raney-Ni<sup>2)</sup>) oder NaBH<sub>4</sub> mit BF<sub>3</sub> - Ätherat in Dioxan<sup>3)</sup> Verwendung.

Wir haben an Hand der oxidativen Spaltung mit NaJO<sub>4</sub>/KMnO<sub>4</sub>, über die wir an anderer Stelle ausführlich berichten werden<sup>4)</sup>, die oben erwähnten Hydrierungen auf die Einheitlichkeit ihrer Produkte hin untersucht und unsere Vermutung bestätigt gefunden, daß neben der zu erwartenden 9 - Heptadecensäure auch andere Doppelbindungs-Isomere entstehen, deren Zusammensetzung stark von den Hydrierbedingungen abhängt; z.B. verschiebt sich bei der katalytischen Hydrierung bei Temperaturerhöhung die Doppelbindung zum Methylende hin.

Die eingesetzte 9-Heptadecinsäure wurde gewonnen durch Kondensation von Lithium-nonin-1 mit 1-Jod-6-chlorhexan, Kettenverlängerung des Reaktionsproduktes mit Na-Malonester sowie anschließender Decarboxylierung des verseiften Esters. Nach Destillation und Umkristallisation aus Aceton resp. Petroläther (50/70°) hatte die Heptadecinsäure einen Reinheitsgrad von 99.2% (gaschromatographisch ermittelt.)

Die Hydrierbedingungen und ihre Produkte sollen hier kurz tabellarisch mitgeteilt werden.

TABELLE

Hydrierbedingungen		Produkte in %						
Katalysator	Temp.	Zeit	$\Delta^7$	$\Delta^8$	$\Delta^9$	$\Delta^{10}$	$\Delta^{11}$	$\Delta^{12}$
Lindlar-Kat.	20°	60 Min.	zur Heptadecansäure hydriert					
Raney - Ni	30°	2 Min.	-	2.5	82.3	10.7	3.3	1.3
Raney - Ni	15°	3 Min.	-	3.2	90.3	5.8	0.7	-
Raney - Ni	-15°	5 Min.	-	2.6	92.3	4.9	0.1	0.1
NaBH <sub>4</sub> /BF <sub>3</sub>	20°	24 Stdn.	1.3	5.3	84.5	8.7	0.5	-

Bei Temperaturen unterhalb -25° finden mit Raney-Ni innerhalb von 2 Stunden keine Hydrierungen statt.

Die bei der Spaltung gefundenen Mono- und Disäuren entsprechen innerhalb der Fehlergrenze einer theoretischen Ausbeute.

- 
- 1) H. Lindlar, Helv.chim.acta 35, 446 (1952)
  - 2) G. Grimmer, J. Kracht, Chem.Ber. 96, 3370 (1963)
  - 3) H.C. Brown, G. Zweifel, J.Amer.chem.Soc. 81, 1512 (1959)
  - 4) J. Jacob, G. Grimmer in Vorbereitung