

BILDUNG DOPPELBINDUNGSISOMERER ALKENCARBONSÄUREN
BEI DER HYDRIERUNG VON 9 - ALKENCARBONSÄUREN.

Von Jürgen Jacob und Gernot Grimmer
Universität Hamburg

(Received 30 March 1966)

Zur stereospezifischen Hydrierung von Alkencarbonsäuren zu den cis-Alkencarbonsäuren finden katalytische Hydrierverfahren mit vergiftetem Katalysator (Lindlar-Katalysator¹⁾, Raney-Ni²⁾) oder NaBH₄ mit BF₃ - Ätherat in Dioxan³⁾ Verwendung.

Wir haben an Hand der oxidativen Spaltung mit NaJO₄/KMnO₄, über die wir an anderer Stelle ausführlich berichten werden⁴⁾, 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-Heptadecensäure 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 Heptadecensäure 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	Δ^7	Δ^8	Δ^9	Δ^{10}	Δ^{11}	Δ^{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 ₄ /BF ₃	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