

ISOMERISIERUNGEN BEI DER HYDRIERUNG VON
ALKINCARBONSÄUREN MIT 2 DREIFACHBINDUNGEN.

Von Jürgen Jacob und Gernot Grimmer

Universität Hamburg

(Received in Germany 10 February 1969; received in UK for publication 29 March 1969)

In einer früheren Mitteilung haben wir über die Bildung von isomeren Alkencarbonsäuren bei der Hydrierung von 9-Alkincarbonsäuren berichtet (1).

Ähnliche Schwierigkeiten während der Hydrierung von Alkincarbonsäuren mit zwei Dreifachbindungen ergaben sich bei der Darstellung von 8,11-Oktadecadiensäure aus 8,11-Oktadecadiinsäure, deren Synthese analog dem von OSBOND et al.(2) angegebenen Verfahren aus 1-Brom-nonin-2 und 8-Noninsäure-1 in Anwesenheit von CuCN erfolgte. Die vom gleichen Autor verwendete Hydrierung mit Lindlar-Katalysator in Anwesenheit von Chinolin (2,3) führte in unserem Fall nur zu einem ca. 90%igem Produkt, obwohl sich die eingesetzte Acetylsäure nach der oxidativen Spaltung mit MnO_4^-/JO_4^- (4) als 98,9%ig erwies.

BAKER et al.(5) fanden dagegen bei der Hydrierung von Stearolsäure keine Doppelbindungsisomere.

Die Hydrierung mit Raney-Nickel in Gegenwart von Pyridin (6) lieferte ebenfalls unreine Produkte und erwies sich ähnlich wie bei der früher beschriebenen Hydrierung von 9-Alkincarbonsäuren als stark temperaturabhängig.

Die reinsten Produkte konnten schließlich durch Hydrierung mit Hydrazin in Methanol bei 50° erhalten werden. Die Ausbeute an 8,11-Oktadecadiensäure betrug allerdings nur 13%.

Die Lage der ersten Doppelbindung der Reaktionsprodukte bei verschiedenen Hydrierbedingungen sind in der Tabelle wiedergegeben.

Tabelle

Katalysator	Reaktionsbedingungen	Lage der 1. Doppelbindung (%)			
		7	8	9	10
Lindlar	Chinolin, 20°	1.0	90.7	5.7	2.6
Raney-Ni	Pyridin, 30°	4.2	63.0	30.4	2.4
Raney-Ni	Pyridin, 0°	2.2	87.9	9.2	0.7
Hydrazin	Methanol, 50°	0.5	97.0	2.5	-

Lage der 1. Doppelbindung der Hydrierungsprodukte von 8,11-Oktadecadiinsäure (bestimmt durch oxidative Spaltung mit MnO_4^-/JO_4^-).

Unter den bei der Spaltung entstehenden Monocarbonsäuren konnte neben Spuren von Capron- und Caprylsäure nur Önanthsäure nachgewiesen werden.

Literatur

- 1.) J. JACOB u. G. GRIMMER, Tetrahedr. Lett. 24, 2687(1966).
- 2.) J. M. OSBOND, P. G. PHILPOTT u. J. C. WICKENS, J. chem. Soc. (London), 1961, 2779.
- 3.) H. LINDLAR, Helv. chim. acta, 35, 446(1952).
- 4.) G. GRIMMER u. J. JACOB, Zeitschr. f. Naturf. im Druck. vgl. J. JACOB u. G. GRIMMER, Zeitschr. f. Naturf. 23b, 1385(1968).
- 5.) B. W. BAKER, R. P. LINSTAD u. B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. (London), 1955, 2218.
- 6.) G. GRIMMER u. J. KRACHT, Chem. Ber. 96, 3370(1963).

Anschrift des Verfassers: Priv. Doz. Dr. Gernot Grimmer
2 Hamburg 39
Bebelallee 30 A