

Wolfram Freytag und Harry Scharmann

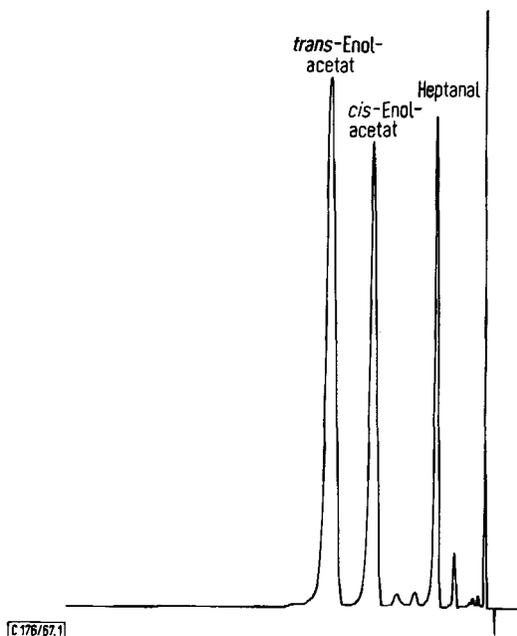
Notiz über *cis-trans*-isomere aliphatische Enolacetate

Aus dem Unilever Forschungslaboratorium Hamburg

(Eingegangen am 19. April 1967)

Bei der Umsetzung von aliphatischen Aldehyden mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat entstehen Enolacetate¹⁾. Durch NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes konnte nachgewiesen werden, daß ein Gemisch von *cis-trans*-Isomeren gebildet wird²⁾. Die Isolierung der reinen Isomeren wurde bisher nicht beschrieben.

Wir stellten fest, daß sich die Isomeren gaschromatographisch und im Siedepunkt beträchtlich voneinander unterscheiden. Abbild. 1 zeigt das Gaschromatogramm des Rohproduktes aus der Umsetzung von Heptanal. *cis*- und *trans*-Enolacetate werden im Mengenverhältnis 2 : 3 gebildet.



Abbild. 1. Gaschromatogramm des Rohproduktes der Umsetzung von Heptanal mit Acetanhydrid (Bedingungen siehe Versuchsteil)

Durch Destillation über eine Kolonne waren die gaschromatographisch reinen Verbindungen erhältlich. Die isomeren Enolacetate von Octanal bis Undecanal ließen sich ebenfalls destillativ trennen. Das Mengenverhältnis der Isomeren entsprach dem beim Heptanal.

¹⁾ F. W. Semmler, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 1161 (1909).

²⁾ J.-J. Riehl, J.-M. Lehn und F. Hemmert, Bull. Soc. chim. France **1963**, 224.

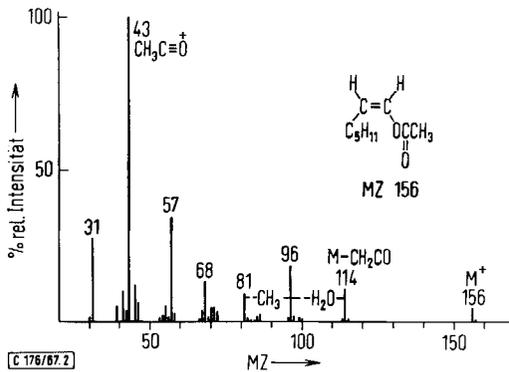
Die Struktur der Enolacetate konnte massenspektrometrisch und IR-spektroskopisch bewiesen werden. Die *cis*-Enolacetate zeigen im IR-Spektrum eine starke Bande bei 745/cm, entsprechend der CH-Deformationsschwingung einer *cis*-Doppelbindung. Im Spektrum der *trans*-Enolacetate wird eine intensive *trans*-Deformationsschwingung bei 925/cm beobachtet.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über Siedepunkte und Brechungsindices der untersuchten Enolacetate. Die *trans*-Isomeren sieden einige Grad höher als die *cis*-Isomeren und haben einen höheren Brechungsindex.

Tab. 1. Brechungsindices und Siedepunkte der untersuchten Enolacetate

Enolacetate		n_D^{20}	Sdp./Torr
1-Acetoxy-hepten-(1)	<i>cis</i>	1.4321	73°/16
	<i>trans</i>	1.4341	87°/17
1-Acetoxy-octen-(1)	<i>cis</i>	1.4352	96°/17
	<i>trans</i>	1.4371	103°/17
1-Acetoxy-nonen-(1)	<i>cis</i>	1.4380	78°/4
	<i>trans</i>	1.4398	84°/4
1-Acetoxy-decen-(1)	<i>cis</i>	1.4407	105°/6.5
	<i>trans</i>	1.4409	113°/6.5
1-Acetoxy-undecen-(1)	<i>cis</i>	1.4430	111°/4.5
	<i>trans</i>	1.4444	122°/4.5

Die isomeren Enolacetate zeigen fast identische Massenspektren. Das Fragmentierungsverhalten soll am Beispiel des *cis*-1-Acetoxy-hepten-(1) erläutert werden (Abbild. 2). Die wichtigsten massenspektrometrischen Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

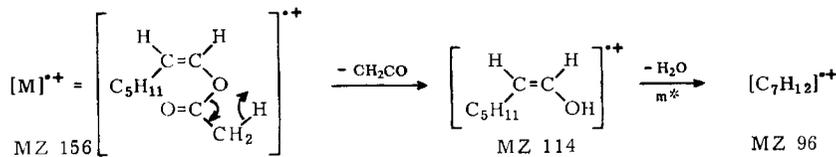


Abbild. 2. Massenspektrum von *cis*-1-Acetoxy-hepten-(1)

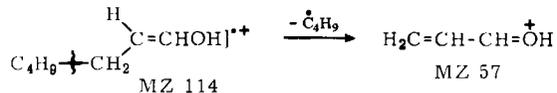
Tab. 2. Massenspektrometrische Daten der untersuchten Enolacetate

	R = C ₅ H ₁₁	R = C ₆ H ₁₃	R = C ₇ H ₁₅	R = C ₈ H ₁₇	R = C ₉ H ₁₉
M ⁺	156	170	184	198	212
Hauptpeak	43	43	43	43	43
M - CH ₂ CO	114	128	142	156	170
M - (CH ₂ CO + H ₂ O) oder M - CH ₃ CO ₂ H	96	110	124	138	152

Das Haupt-Ion im Massenspektrum von 1-Acetoxy-hepten-(1) ist das Acetyl-Ion, MZ 43. Dies ist typisch für Acetyl-derivate von Hydroxyverbindungen. Als Primärreaktion wird die Eliminierung von Keten beobachtet:



Sekundär erfolgt Eliminierung von H₂O unter Bildung von [C₇H₁₂]^{**+} (MZ 96). Dieser Reaktionsschritt wird bei allen Enolacetaten durch die Beobachtung des entsprechenden metastabilen Ions belegt. Das Ion MZ 96 kann ebenfalls durch direkte Eliminierung von Essigsäure gebildet werden. Es zerfällt entweder sekundär durch Verlust eines Methylradikals: MZ 96 – ĊH₃ → C₆H₉⁺ (MZ 81), oder durch Eliminierung von Äthylen: MZ 96 – C₂H₄ → [C₅H₈]^{**+} (MZ 68). Die analogen Abbaureaktionen werden bei den höheren Enolacetaten beobachtet. Ein weiterer Abbau des durch Verlust von Keten entstandenen Ions MZ 114 erfolgt durch Spaltung der Bindung C-3/C-4:



Es entsteht das resonanzstabilisierte Fragment-Ion MZ 57, das bei allen Enolacetaten auftritt.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Enolacetate: 1 Mol Aldehyd wurde mit 2.5 Mol Acetanhydrid und 0.18 Mol Natriumacetat 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das überschüss. Anhydrid wurde durch kurzes Erhitzen mit 500 ccm Wasser zersetzt und das Gemisch aufgearbeitet.

Die Destillation des Rohproduktes erfolgte an einer Kolonne von 2 cm Durchmesser, 60 cm Füllhöhe mit Maschendrahringen 2 × 2 mm. Das Rücklaufverhältnis betrug 1 : 30.

Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap C; Säule: 2 m lang, 2 mm ∅; Säulenfüllung: Äthylenglykolsuccinat; Arbeitstemp.: 113°; Papiergeschwindigkeit: 1/2 Inch/Min.; Empfindlichkeit: 16 × 10; Einspritzmenge: 0.1 µl; Strömungsgeschw.: N₂ 20 cm³/Min., O₂/Luft 300 cm³/Min., H₂ 0.25 kg/cm².

[176/67]