

ÜBER DIE PYROLYSE VON ALIPHATISCHEN ENOLACETATEN (1)

Hermann G. Hauthal

VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", Leuna

Harald Schmidt (2)

Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer",  
Merseburg

(Received 7 December 1965)

Bei der Pyrolyse von Enolacetaten entdeckten Boese und Young eine Umlagerung zu 1.3-Diketonen (3). Da nach der Thermolyse von Enolestergemischen keine gekreuzten Produkte nachgewiesen werden konnten, wurde ein intramolekularer Verlauf der Reaktion angenommen (4). Andere Autoren beobachteten bei der Pyrolyse von Enolestern auch Decarbonylierungen und Decarboxylierungen (5,6).

Zum Studium des Einflusses von sterischen Effekten auf das Verhältnis von Umlagerung und möglichen Eliminierungsreaktionen untersuchten wir die Gasphase-Pyrolyse der Enolacetate von Aceton, Diäthylketon, Di-n-propylketon, Diisopropylketon und Dineopentylketon (Darstellung der sterisch gehinderten Enolacetate s. (7)).

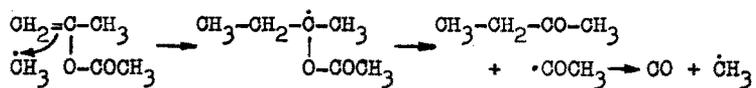
TABELLE 1

Pyrolyse von Isopropenylacetat bei 450° (Einsatz: 2 Mol)

Gasförmige Produkte in Mol-%			Flüssige Produkte in Mol-%		
(3,4) (5)			(3,4) (5)		
CO <sub>2</sub>	1.4	- 1.2	Aceton	45.5	- a
CO	18.5	- 10	Methyl-		
Methan	4.3	- Spur	äthylketon	8.5	- a
Äthan	0.3	-	Essig-		
Äthylen	0.9	- a	säure	6.0	- a
Keten	27	- a	Acetyl-		
(Diketen	8.1)		aceton	32.8	86 35

<sup>a</sup>nur qualitativ bestimmt

Die Pyrolyse von Isopropenylacetat (I) führt in Übereinstimmung mit Allan, McGee und Ritchie (5) außer zur Bildung von Acetylaceton zur Spaltung von I zu den Ausgangsprodukten Aceton und Keten (Tab. 1). Ein Vergleich der gefundenen Acetonmenge (45.5 Mol-%) mit dem nachgewiesenen Keten (unter Einrechnung des Diketens 43 Mol-%) zeigt gute Übereinstimmung. Die durch Zerfall der primär aus I gebildeten Acetylradikale neben CO entstehenden Methylradikale stabilisieren sich z.T. durch Methanbildung. Daneben kann Methyläthylketon als Folgeprodukt des Angriffs von Methylradikalen auf unumgesetztes I und der Spaltung des radikalischen Zwischenproduktes gedeutet werden:



Bei der Pyrolyse der Enolacetate aus Diäthylketon, Di-n-propylketon und Diisopropylketon treten radikalische Primär- und Sekundärreaktionen in den Vordergrund:

TABELLE 2

Gasförmige Produkte aus der Pyrolyse der Enolacetate II (aus Diäthylketon), III (aus Di-n-propylketon) und IV (aus Diisopropylketon) bei 450°

		trans-II	trans-III	IV
Einsatz	Mol	1.56	1.9	4.5
Umsatz	%	78	53	98.5
		Mol-%	Mol-%	Mol-%
	CO <sub>2</sub>	7.3	5.5	8
	CO	58	75	82
	H <sub>2</sub>			5.5
	Methan	29	52	51
	Äthan	13	4	2
	Äthylen	25	6	9
	Propan		2	14
	Propylen	12	8	46
	Butene (n + i)			10

es entstehen beträchtliche Mengen an  $C_2$ -,  $C_3$ - und teilweise  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen, und der Anteil der Decarboxylierung und der diese begleitenden Methanbildung ist wesentlich höher als bei der Thermolyse von I (Tab. 2). Die den geradkettigen Enolacetaten entsprechenden 1,3-Diketone wurden verglichen mit I in etwa der halben Molausbeute gefunden.

TABELLE 3

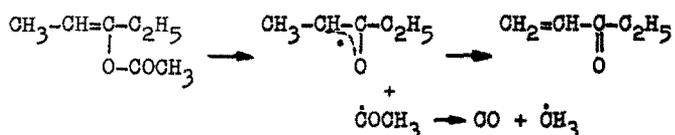
Flüssige Produkte der Pyrolyse von trans-II, trans-III und IV bei  $450^\circ$  (Angaben in Mol-%, bezogen auf Umsatz)

Pyrolyseprodukt	trans-II	trans-III	IV
1,3-Diketon	16	18	-
$\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton <sup>a</sup>	17	27	7
Methylisopropenylketon	-	-	12
Ausgangsketon	12	9	2
Essigsäure	9	16	12
Aceton		8	6
Methyläthylketon	7		8
Methylpropylketon		5	
Methylisopropylketon			8
Äthyl-n-propylketon		2	
Äthylisopropylketon			3
$C_5$ - u. $C_6$ -Kohlenwasserstoffe			5
nicht aufgeklärt (Gew.-%)	9	-	9

<sup>a</sup> $R_1CH=CR_2COR_3$  aus trans-II:  $R_1 = R_2 = H, R_3 = Et$   
 trans-III:  $R_1 = Me, R_2 = H, R_3 = Pr$   
 IV:  $R_1 = H, R_2 = Me, R_3 = i-Pr$

Im Pyrolyseprodukt von IV konnte kein Diketon nachgewiesen werden. In allen Flüssigprodukten identifizierten wir außer den Ketonen, von denen sich die Enolacetate jeweils ableiteten, noch  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone gleicher C-Zahl (Tab. 3).

Die Bildung dieser ungesättigten Ketone ist durch einen radikalischen Mechanismus zu erklären:



Primärschritt ist eine O-Acyl-Spaltung in ein Alkenoxy- und ein Acylradikal. Während dieses unter Freisetzung von CO weiter zerfällt, stabilisiert sich das erstgenannte Radikal unter Wasserstoffabgabe oder Disproportionierung. Bei der Pyrolyse von IV wurden außer den erwarteten Produkten Isopropyl-isopropenylketon und Diisopropylketon noch Methylisopropenylketon und Methylisopropylketon gefunden (Tab. 3). Die Konstitution der ungesättigten Ketone wurde durch gaschromatographischen Vergleich vor und nach einer katalytischen Hydrierung und durch Auswertung der UV- und Massenspektren gesichert.

Die Bildung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone, welche die gleiche C-Zahl wie das dem Enolacetat zugrundeliegende Keton aufweisen, ist eine Hauptreaktion bei der Thermolyse aliphatischer Enolacetate mit mindestens einem Wasserstoff-

atom in  $\beta$ -Stellung zur Estergruppe. Im Falle des Enolacetats aus Dineopentylketon, das diese Bedingung nicht erfüllt, tritt weitgehender radikalischer Abbau zu Methan (Ausbeute bei  $450^{\circ}$ : 82 Mol-%), Isobutylen (58 Mol-%), Aceton (34 Mol-%) und Methylneopentylketon (17 Mol-%) ein. Ein 1,3-Diketon konnte nicht nachgewiesen werden. Daneben entsteht unter Eliminierung von Essigsäure (49 Mol-%) ein Kohlenwasserstoff (21 Mol-%), der nach Elementaranalyse, Kernresonanzspektrum (Protonenresonanzsignale bei 9.02, 8.79 und 8.03  $\tau$  mit den relativen Intensitäten 9 : 9 : 2) und Massenspektrum (Massenpeaks 57, 71, 81, 95, 152) als tert-Butyl-neopentyl-acetylen erkannt wurde. Dieser Kohlenwasserstoff wird wahrscheinlich durch synchrone cis-Eliminierung aus dem cis-Enolacetat gebildet.

Herrn Prof. Dr. K. Hafner, Darmstadt, und Herrn Prof. Dr. W. Lüttke, Göttingen, danken wir für Aufnahme und Diskussion des Kernresonanzspektrums. Herrn Prof. Dr. W. Pritzkow, Merseburg, danken wir für die stete Förderung dieser Arbeit.

## Literaturverzeichnis

- (1) Als Vortrag gehalten am 10. 9. 1965 in Leuna auf dem Festcolloquium zum 65. Geburtstag von Herrn Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. K. Smeykal
- (2) H. Schmidt, Teil der Diplomarbeit, Technische Hochschule für Chemie, Merseburg 1965
- (3) Carbide and Carbon Chemicals Corp. (Erf. A. B. Boese und F. G. Young), U. S. Patent 2 395 800 (1946)
- (4) F. G. Young, F. C. Frostick jr., J. J. Sanderson und C. R. Hauser,  
J. Amer. chem. Soc. 72, 3635 (1950)
- (5) R. J. P. Allan, J. McGee und P. D. Ritchie,  
J. chem. Soc. (London) 1957, 4700
- (6) W. M. Muir und P. D. Ritchie,  
J. chem. Soc. (London) 1963, 2692;  
siehe auch P. E. Reininger und P. D. Ritchie,  
J. chem. Soc. (London) 1963, 2678;  
W. I. Bengough, P. D. Ritchie und W. Steedman,  
J. chem. Soc. (London) 1963, 2697
- (7) H. G. Hauthal, P. Kluge und H. Schmidt,  
J. prakt. Chem. (4) 29, 296 (1965)