

OBTENCION DEL 2,2-DIACETIL ACETOACETATO DE ETILO

F. García Jiménez

Contribución N° 249 del Instituto de Química.

Recibido, 16 de agosto de 1967.

En el Chemical Abstracts hay una sola referencia acerca del 2,2-diacetil acetoacetato de etilo en la que se expresa duda acerca de la estructura (1). En esta nota deseamos dar a conocer un nuevo método de preparación así como su plena identificación.

PARTE EXPERIMENTAL*

Se disolvieron 0.025 g de sodio en 25 g de acetoacetato de etilo y se les pasó una corriente de ceteno, obtenida por pirólisis de acetona (2). Al cabo de 4 horas se habían absorbido 14 g de ceteno.

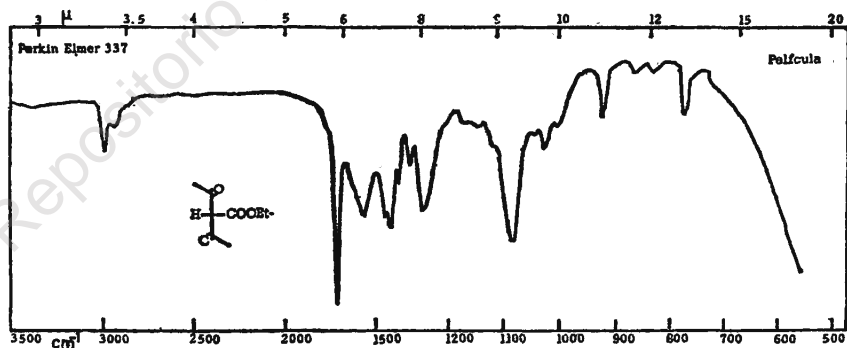


Fig. 1

*Ver Nota en la pág. 22.

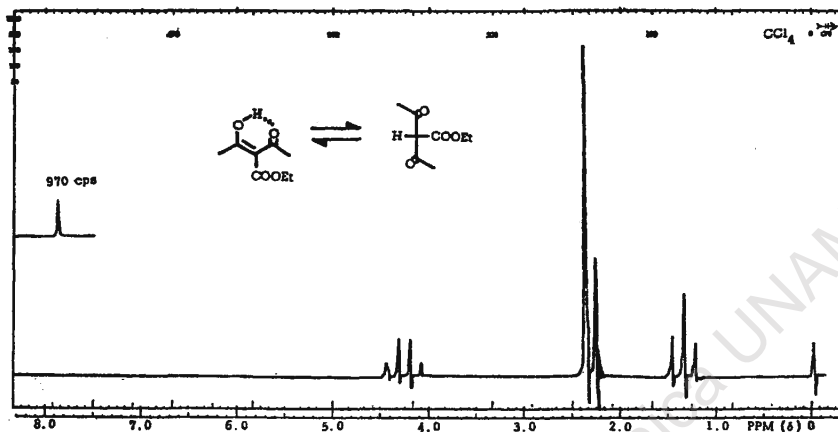


Fig. 2

Se pasó una corriente de CO_2 para eliminar las sales sódicas y se filtró el pequeño precipitado. El residuo se destiló fraccionadamente a 1 mm utilizando una columna de Vigreux de 10 cm de largo, separando dos fracciones: la primera, con p.e. 50° (22.5 g) y la segunda, con p.e. $89-90^\circ$ (10.5 g). Quedaron 6 g de residuo rojo oscuro que se desechó.

La primera fracción se identificó como acetil acetoacetato de etilo por sus constantes físicas; n_D^{20} 1.47106 [reportado, n_D^{18} 1.4660 (3)]. IR, Fig. 1; rmn, Fig. 2 (con 63.5% de la forma enólica).

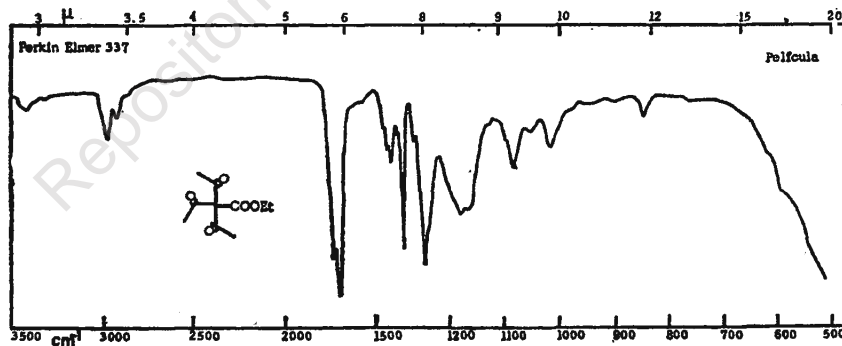


Fig. 3

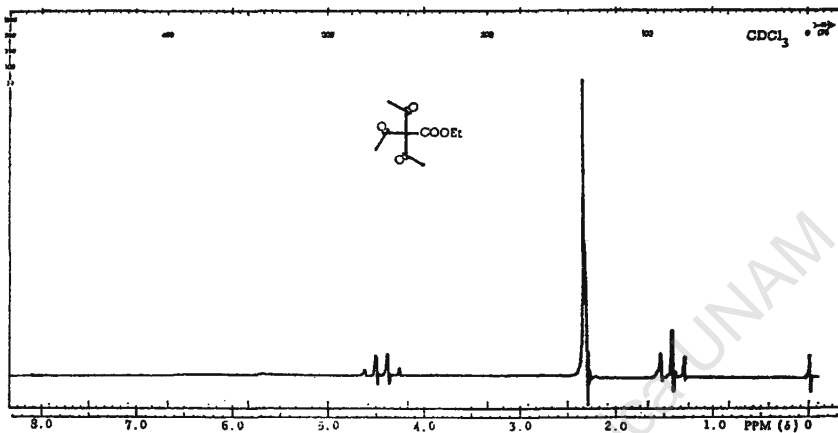


Fig. 4

La segunda fracción (20%) mostró n_D^{20} , 1.44786; d_4^{20} 1.1312; IR, Fig. 3; rnm, Fig. 4; EM, Fig. 5.

Anál. Calc. para $C_{10}H_{14}O_5$: C, 56.07; H, 6.59; O, 37.35. PM 214.21.
Encontrado: C, 56.47; H, 6.68; O, 36.85. M^+ 214.

Esta fracción se identificó mediante los datos anteriores como el 2,2-diacetil acetoacetato de etilo. Se trata de un compuesto muy

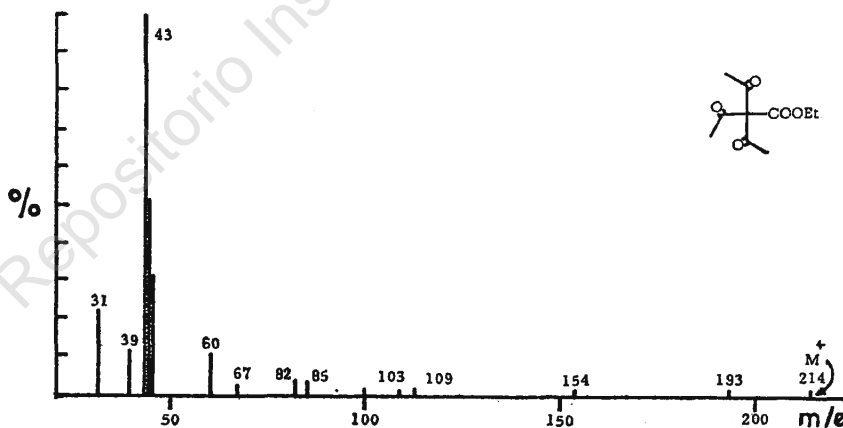


Fig. 5

inestable, como puede verse en su EM, en el que M^+ (214) representa solamente el 0.01%, mientras que el fragmento mayor (100%) es el que corresponde a m/e 43 ($CH_3 - C \equiv O^+$). Además, da reacción positiva con $FeCl_3$ (color violeta) a pesar de que no hay una posibilidad de enolización, lo que indica que puede descomponerse muy fácilmente para dar otros compuestos en los que es posible la enolización.

ABSTRACT

Earlier doubt (1) concerning the structure of ethyl 2,2-diacetylacetoacetate has now been resolved by devising a new synthetic route and establishing the identities of the product components *via* unequivocal methods including IR, NMR and mass spectral analysis. This reaction of the sodium salt of acetoacetic ester with ketene also produces smaller amounts of the monoacetylacetoacetate which is readily characterized by the NMR as an equilibrium composition of keto-enol tautomers. Reproductions of IR, NMR and mass spectra fragmentation patterns are included.

BIBLIOGRAFIA

1. V. A. Zagorevskii, *Zhur Obschei Khim.*, **27**, 3055, (1957). cf. *Chem. Abstr.* **52**, 8109b (1958).
2. J. W. Williams y C. D. Hurd, *J. Org. Chem.*, **5**, 122, (1940).
3. *Organic Syntheses Col. Vol. III*, pág. 390. John Wiley and Sons, Inc., 1955.