

Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx. 18, 23-26 (1966).

SEPARACION E IDENTIFICACION DE LOS ISOMEROS *CIS* Y *TRANS* DEL 3-ACETOXIACRILATO DE ETILO

M. C. Pérezamador, M. Salmón y F. Walls.

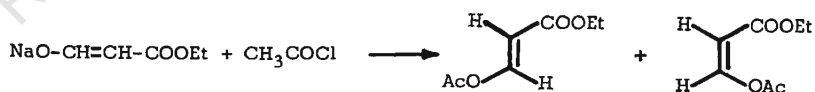
Contribución No. 226 del Instituto de Química.

Recibido, julio 2, 1966.

Al interesar la preparación de los isómeros *cis* y *trans* del 3-acetoxiacrilato de etilo para ciertas síntesis, se encontró que en la literatura sólo existe una patente con pocos datos sobre la forma de preparar esta sustancia y no se hace ninguna mención acerca de los dos estereoisómeros posibles (1).

Por este motivo fue interesante ensayar la síntesis y la separación de los isómeros *cis* y *trans*. En el presente trabajo se dan los métodos empleados así como las constantes espectroscópicas correspondientes.

PARTE EXPERIMENTAL*



* Ver nota en la página 1.

(1) R. D. Babson, C. A. 43, 3448 (1949).

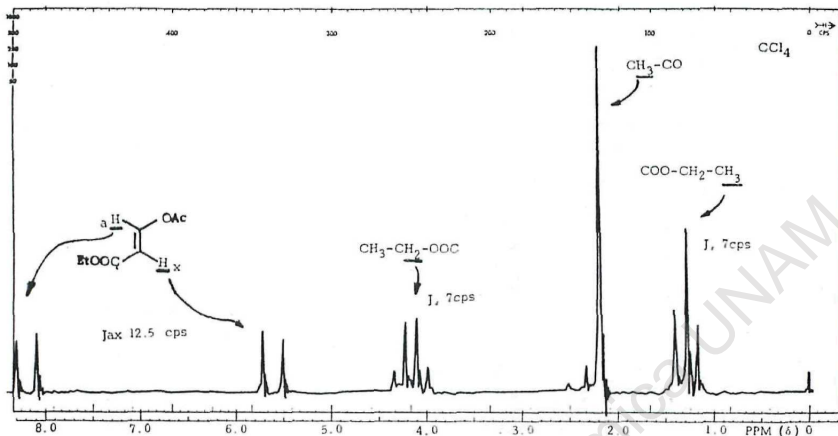


Fig. 1

La mezcla de los dos isómeros se obtuvo al hacer reaccionar la sal de sodio del formil acetato de etilo con cloruro de acetilo:

Para obtener la sal de sodio se colocaron 11.5 g de alambre de sodio en 200 ml de éter anhidro. Después, con agitación, se agregó lentamente una mezcla de acetato de etilo (44 g, 0.5 mol) y formiato de etilo (37 g, 0.5 mol). Al terminar la adición se continuó la agitación durante dos horas más y luego se dejó en el refrigerador durante

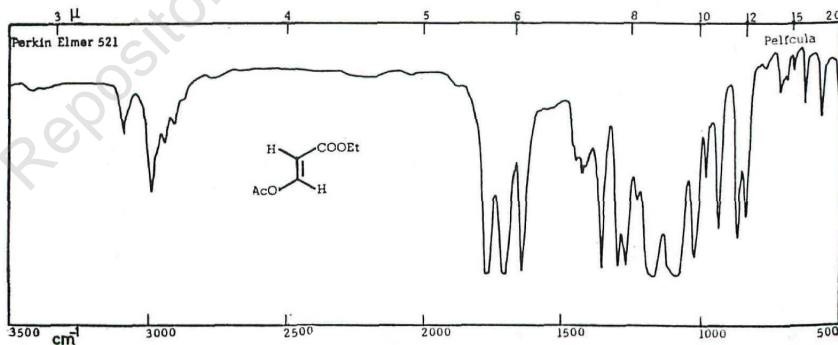
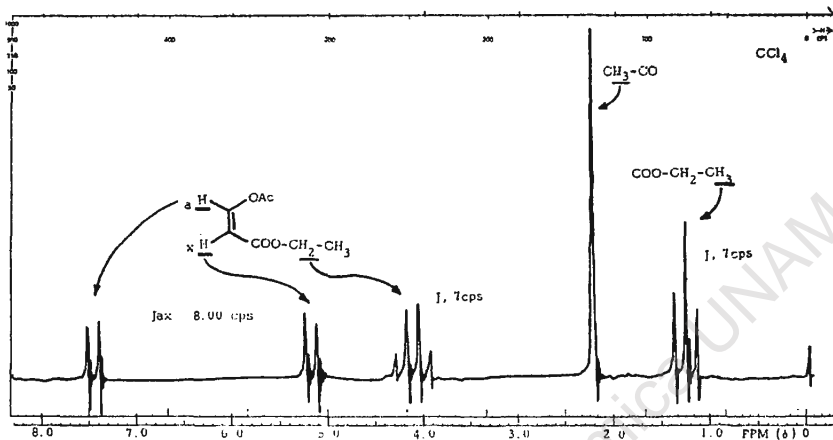
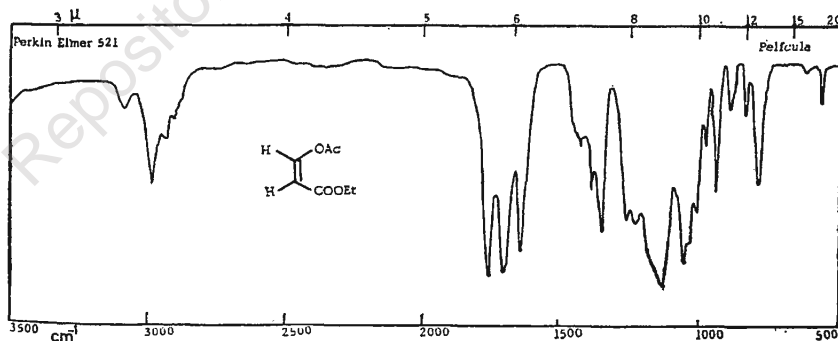


Fig. 2



doce horas. Se filtró el precipitado, se lavó con éter anhidro y se secó al vacío.

Los 31 g de la sal sódica anterior, en un matraz de 2 l con refrigerante de reflujo y en condiciones anhidras, se suspendieron en 400 ml de éter anhidro. Enfriando a -10° y con agitación, se agregaron 17.75 g de cloruro de acetilo. Después se sacó el matraz del baño frío y se dejó a temperatura ambiente. La reacción que ocurre entonces



hace hervir el éter durante una media hora. Cuando la reacción terminó, se vertió en 250 ml de agua helada, neutralizando al mismo tiempo con bicarbonato de sodio. Se extrajo con éter y al evaporar el disolvente se obtuvieron 23.7 g de un aceite rojizo que destiló a 45° a 0.01 mm. El destilado (20.3 g) mostró en cromatoplaça de sílice y eluyendo con B-AEt 95-5, dos manchas correspondientes a los dos isómeros. El isómero *cis* es inestable y se convierte en el *trans* al dejarlo a temperatura ambiente durante unos días. Los dos isómeros se descomponen fácilmente en medio ácido por lo que, para separarlos, hay que cromatografiarlos rápidamente, empleando al mismo tiempo las condiciones más bajas de temperatura.

Para obtener los dos isómeros puros se cromatografiaron 0.5 g del aceite destilado en 50 g de sílice, eluyendo con B-AEt 95-5 y coleccionando 28 fracciones de 5 ml. De las fracciones 13 a la 17 se obtuvieron 0.065 g del isómero *trans*, λ max 220 m μ (14,670); rmn Fig. 1; IR, Fig. 2 y de las fracciones 18 a la 27, 0.106 g del isómero *cis*, λ max 219 m μ (4425); rmn, Fig. 3; IR, Fig. 4.

ABSTRACT

The *cis-trans* isomers of ethyl-3-acetoxyacrylate have been isolated and characterized as products of the reaction of the sodio formylacetate with acetyl chloride. The *cis* isomer is found to predominate (*ca.* 70/30) under these reaction conditions.