

## SÍNTESIS DEL 2,4-DIMETIL-3-ETILPENTA-1,3-DIENO

F. Walls, E. Díaz y M. Salmón

Contribución N<sup>o</sup> 250 del Instituto de Química.

Recibido, julio 25, 1967.

Para sintetizar el 2,4-dimetil-3-etilpenta-1,3-dieno (V), como materia prima para otro estudio, se siguieron las indicaciones del Beilstein para preparar el éster etílico del ácido 2-etil-3-metilacrílico (II) (1). Se encontró que tal compuesto es, en realidad, una mezcla de II con 81% del éster etílico del ácido 2-isopropilidenbutírico (III) que no se encuentra descrito en la literatura.

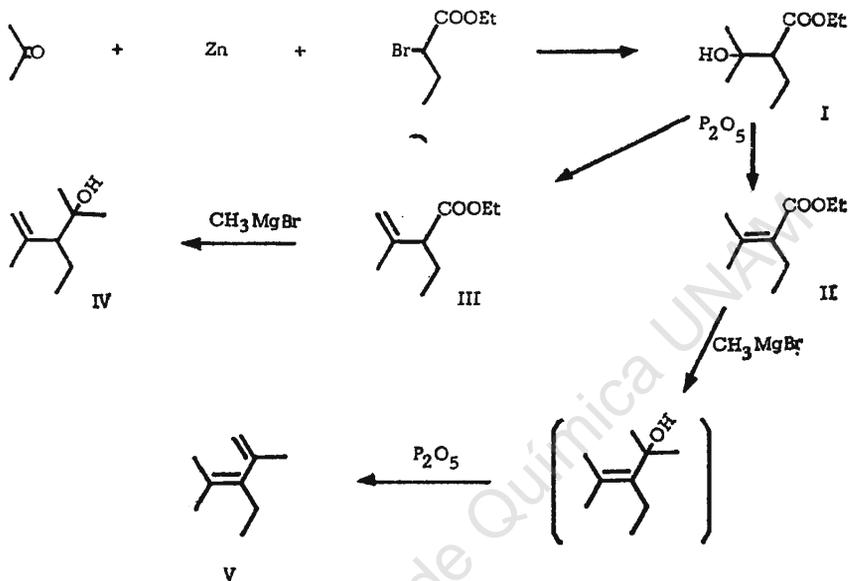
En esta nota se dan a conocer las constantes físicas de estos compuestos puros así como la de algunos de sus derivados, que fueron preparados de acuerdo con la secuencia de reacciones que adelante aparece.

## PARTE EXPERIMENTAL\*

*Ester etílico del ácido 2-etil-3-metil-3-dihidroxibutírico (I).*

En un matraz de dos bocas esmeriladas de 1 l se colocaron 37.25 g (0.5 mol) de granalla de zinc de 25 mallas y se lavaron con ácido sulfúrico al 5%. Se decantó el ácido y la granalla se lavó con agua hasta neutralidad y luego con acetona. Se calentó el matraz a 100° durante diez minutos, haciéndole vacío (0.05 mm). Después, con el matraz caliente, se agregó un cristal de yodo y un pedazo de cinta de magnesio. Una vez que el yodo se volatilizó se dejó enfriar bajo condiciones anhidras y se agregaron 400 ml de benceno anhidro.

\*Véase pág. 22.



Se colocó un refrigerante, un embudo de adición y una barra magnética para agitar, todos perfectamente secos. Se calentó a ebullición y durante un lapso de 2.5 horas se goteó lentamente una mezcla de 107 g (0.55 mol) de  $\alpha$ -bromobutirato de etilo y 40 g (0.69 mol)

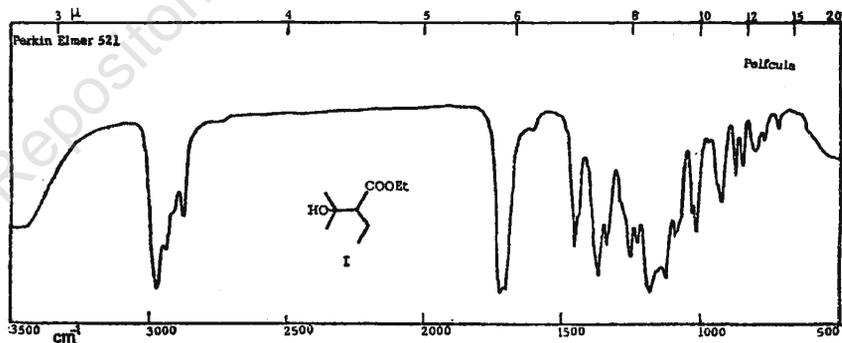


Fig. 1

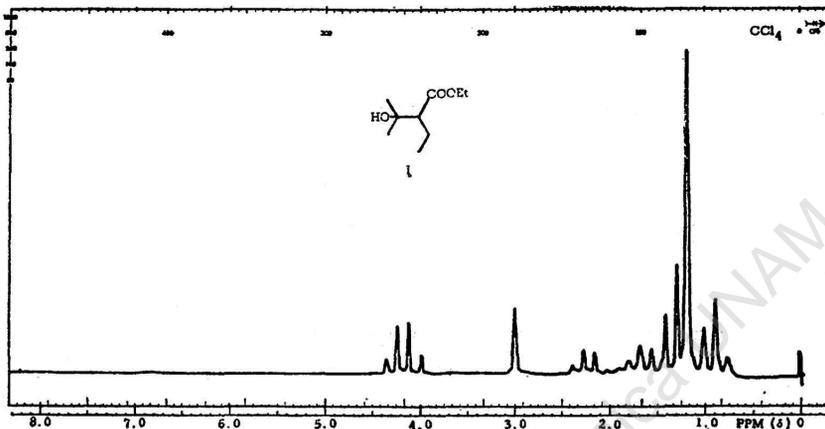


Fig. 2

de acetona destilada de  $P_2O_5$ . Después se continuó la ebullición y la agitación durante una hora más. Se enfrió y se añadieron 65 g de  $H_2SO_4$  en 200 g de hielo y la mezcla se agitó durante la noche. Se separó la capa bencénica, se lavó con agua, con sol. de  $NaHCO_3$  al 5% y con agua y se eliminó el benceno. El residuo se destiló a 7 mm en una columna de Widmer, colectando la fracción que destiló a  $77^\circ$  (62 g). IR, Fig. 1: rmn, Fig. 2. Reportado (1) p.e.  $84^\circ/9$  mm.

#### *Deshidratación del éster I*

Se disolvieron 60 g del éster anterior en 250 ml de benceno y se agregaron 50 g de  $P_2O_5$ . Se calentó a ebullición durante diez horas. Se agregó agua y se lavó la capa bencénica con agua,  $NaHCO_3$  y agua. Se evaporó el disolvente y el residuo se destiló fraccionalmente en una columna de banda giratoria de platino de 60 cm Nester/Faust.

#### *Ester etílico del ácido 2-isopropilidenbutírico III.*

La primera fracción destiló a  $50^\circ$  a 15 mm (48 g, 77%). Se identificó como el éster III mediante su IR (Fig. 3) y rmn (Fig. 4).

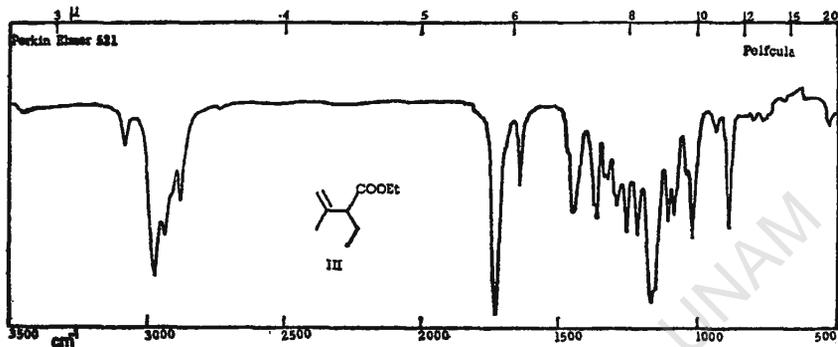


Fig. 3

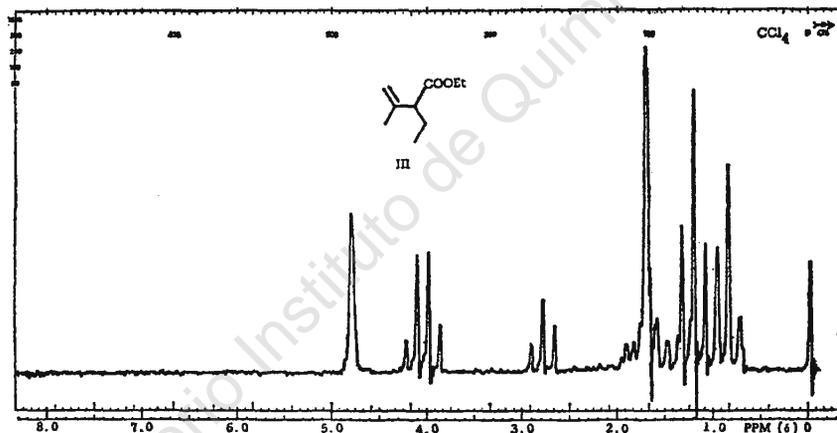


Fig. 4

#### *Ester etílico del ácido 2-etil-3-metilcrotonico II.*

La segunda fracción destiló a 60° a 12 mm (22 g, 23%). Se identificó como el éster II mediante su IR (Fig. 5) y rnm (Fig. 6).

#### *2,4-Dimetil-3-etil-4-hidroxipent-1-eno (IV)*

A 0.2 moles de yoduro de metil magnesio (33.2 g) en 250 ml de éter, se les agregaron durante 6 horas 15.2 g (0.2 mol) del éster III. Después se dejó la reacción a temperatura ambiente durante

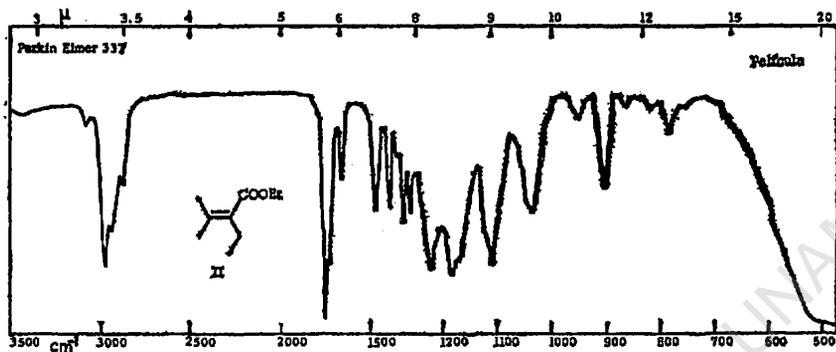


Fig. 5

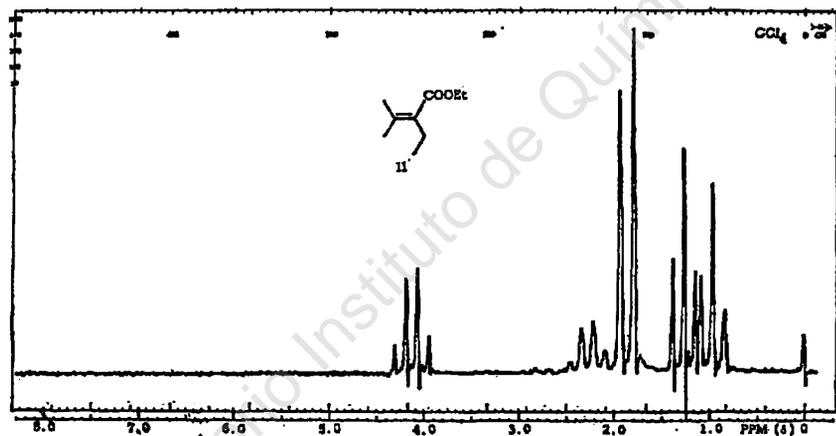


Fig. 6

48 horas. Se agregó una solución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y se extrajo con éter en un extractor continuo de Sandoval (2). Después de evaporar el éter, el residuo se destiló a través de una columna de Vigreux de 20 cm. Se obtuvieron 10.2 g con p.e.  $56-58^\circ$  a 12 mm que se identificó como el alcohol IV mediante su IR (Fig. 7) y su rmn (Fig. 8).

#### 2,4-Dimetil-3-etilpenta-1,3-dieno (V)

Se llevó a cabo el Grignard de II en las mismas cantidades y con-

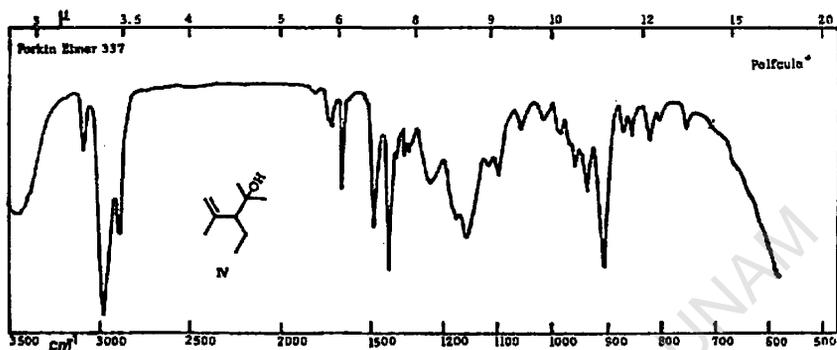


Fig. 7

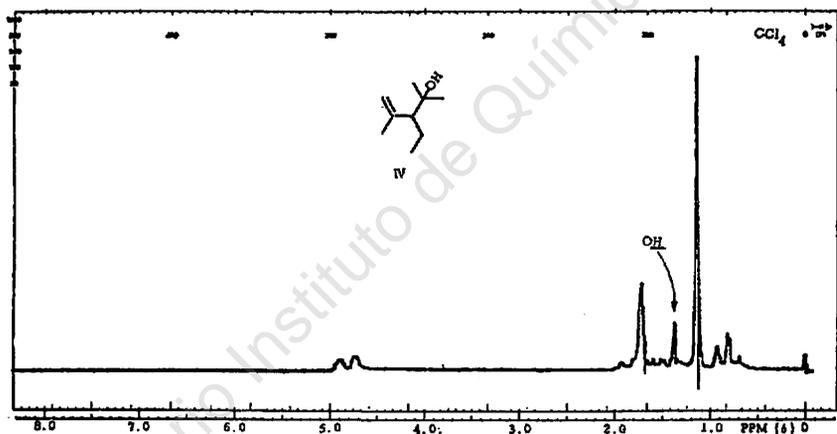


Fig. 8

diciones que las descritas anteriormente para VI. El producto V<sup>o</sup> destiló a 48-50° a 40 mm (2.5 g). IR, Fig. 9; rnm, Fig. 10;  $\lambda$  max 204 (5900), hombro a 227  $\mu$ .

El resto fue producto recuperado II.

El producto V, por tener un sistema de dos dobles ligaduras conjugadas debería mostrar, de acuerdo con las reglas de Woodward (3), un máximo a 234  $\mu$  con una extinción de aproximadamente 20 000. Sin embargo, se encontró  $\lambda$  max 204  $\mu$ ,  $\epsilon$ , 5900, lo cual implica que la molécula no debe estar en un plano y que el sistema

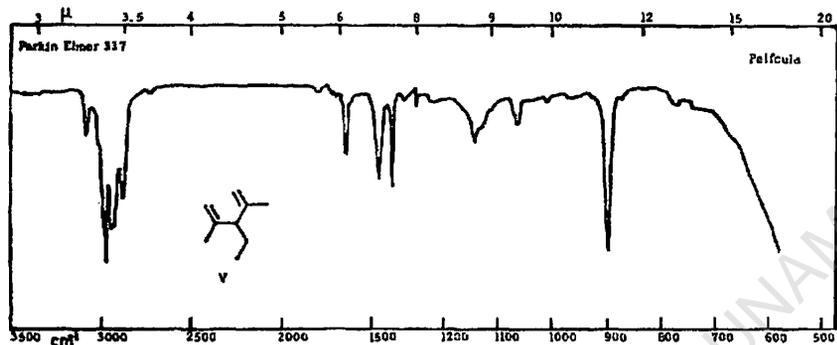


Fig. 9

de dobles ligaduras debe ser cisoide. Efectivamente, al analizar el espectro de  $rmn$  (Fig. 10) se encuentra que el protón  $H_b$  está protegido diamagnéticamente por la doble ligadura (4), y que tiene un acoplamiento alílico transoide, menor que el acoplamiento alílico cisoide con el metilo, lo cual se comprueba por comparación con la  $rmn$  del isopreno (Fig. 11), en el que los hidrógenos  $H_a$  y  $H_b$ , tienen el mismo desplazamiento químico que en los hidrógenos  $H_a$  y  $H_b$  del producto V. La separación entre los protones  $H_a$  y  $H_b$  es de 0.36 ppm.

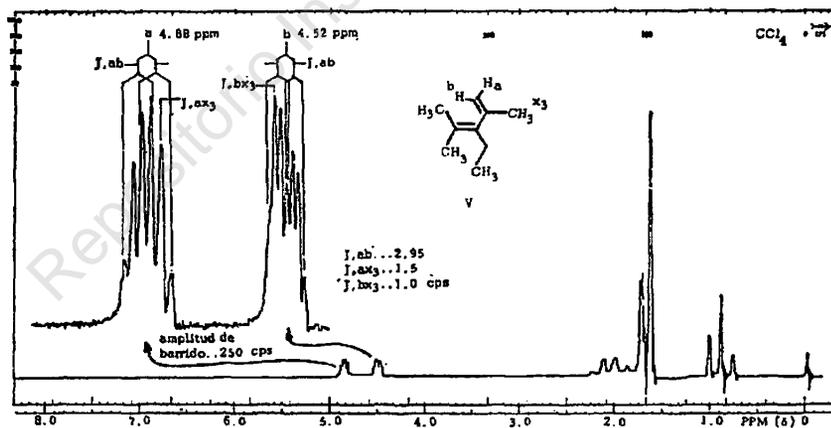


Fig. 10

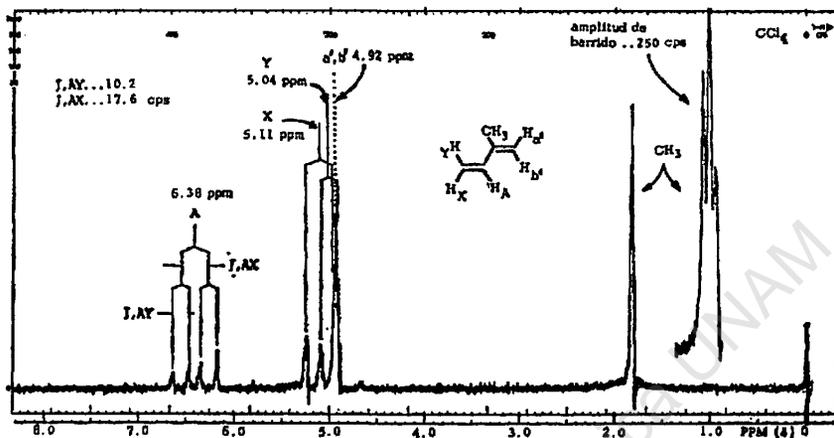
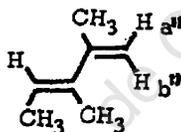


Fig. 11



VI

Un caso similar, reportado por Toshiaki (5), es el del compuesto VI en que los protones  $H_{a'}$  y  $H_{b'}$ , se encuentran a 4.77 y 4.65 ppm con una separación de 0.12 ppm, ya que la protección diamagnética no es tan marcada como en nuestro caso, y la molécula está plana o casi plana, pues presenta una absorción en el UV de 232  $m\mu$  (22 900).

Otro caso de protección diamagnética a larga distancia es el de los metilos en el  $\alpha$  y  $\beta$  pinenos en comparación con el pinano (4).

#### ABSTRACT

A number of substances have been made for the first time including 2,4-dimethyl-3-ethylpenta-1,3-diene (V), ethyl, 2-ethyl-3-methyl-3-butenolate (III) and 2, 4-dimethyl-3-ethyl-1-4-pentene-2-ol (IV). The

synthetic methods used and the physical properties of these compounds and several derivatives thereof are fully described. Reproductions of IR, NMR and mass spectra fragmentation patterns are included.

#### BIBLIOGRAFIA

1. *Beilstein*, 3, 347.
2. A. Sandoval. *Este Boletín* xv, 25, (1963).
3. R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 72, (1942).
4. J. D. Dyer. Applications of absorption spectroscopy in organic compounds, pág. 80, Prentice Hall, 1965.
5. T. Nishida, A. Arai e I. Ichikisaki. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 572 (1962).

Repositorio Instituto de Química UNIAM