

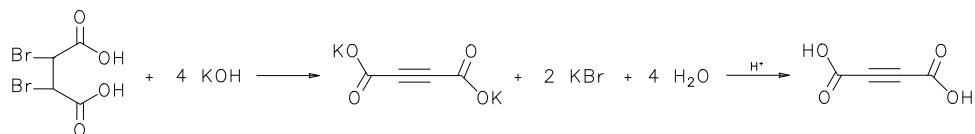
3.2. Acetylendicarbonsäure

Acetylendicarbonsäure ist eine Stufe eines Zweistufenpräparates:

1. Stufe: *meso*-Dibrombernsteinsäure (2.1.2.)

2. Stufe: Acetylendicarbonsäure

Reaktion:



Ansatz:

Evtl. muss die Ansatzgröße aufgrund der Produktmenge des vorangegangenen Präparates verkleinert werden.

12,5 g *meso*-Dibrombernsteinsäure (Präparat 2.1.2);

15,0 g KOH;

90 mL 95%-iges Methanol

Schwefelsäure, Diethylether, Natriumsulfat

Vorschrift: 15 g Kaliumhydroxid werden in der Siedehitze in 65 mL Methanol gelöst. Nach kurzer/ etwas Abkühlung erfolgt die Zugabe von 12,5 g *meso*-Dibrombernsteinsäure in kleinen Portionen. Anschließend wird 75 min unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen der entstandene Niederschlag⁽³⁾ saugfiltriert und mit 25 mL Methanol in kleinen Portionen gewaschen. Zur Herstellung der freien Säure wird der Niederschlag in 75 mL Wasser⁽⁴⁾ gelöst und mit 1 mL konz. H₂SO₄ in 4 mL Wasser versetzt, wobei das Monokaliumsalz der Acetylendicarbonsäure ausfällt. Dieses wird nach dreistündigem Stehen (evt. Nacht) saugfiltriert und anschließend in einer Mischung aus 30 mL Wasser und 7,5 mL konz. Schwefelsäure gelöst.⁽⁵⁾ Nachdem dann diese Lösung fünfmal mit je 30 mL Diethylether extrahiert wurde, werden anschließend die vereinigten Etherextrakte getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand besteht aus hydratisierter Acetylendicarbonsäure. Die wasserfreie Säure wird durch 2-tägiges Trocknen im Exsikator unter Vakuum und über Schwefelsäure erhalten.⁽⁷⁾

Bemerkungen:

(1) Da während der Reaktion das Glas durch die heiße Alkalilösung sehr stark angegriffen wird, soll ein Ätzkolben aus dem Glaslager entliehen werden.

(2) Die Zugabe von *meso*-Dibrombernsteinsäure erfolgt in kleinen Portionen, da es sonst zu einer heftigen Reaktion kommen kann. Dennoch soll zügig zugegeben werden.

(3) Der entstandene Niederschlag besteht aus Kaliumbromid und dem Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure.

(4) Evt. sind mehr als 75 mL Wasser zum Lösen notwendig.

(5) Bei der Aufarbeitung der Acetylendicarbonsäure kann bei der Stufe: Lösen in einer Mischung aus 30 mL Wasser und 7,5 mL konz. Schwefelsäure ein Rückstand verbleiben. Es handelt sich in diesem Fall um nicht umgesetzte Fumarsäure mit der das Edukt: *meso*-Dibrombernsteinsäure verunreinigt ist. Er soll abgetrennt und verworfen werden.

(6) Die Reaktion kann auch in 95%-igem Ethanol durchgeführt werden. In diesem Fall ist mit etwas geringeren Ausbeuten zu rechnen.

(7) Bitte den Exsikator sehr gut fetten!

Mechanismus: Eliminierung unter Bildung von C-C-Mehrfachbindungen

Produkt: Acetylendicarbonsäure: Schmp.: 175-176 °C (Z)

Literatur:

[1] T. W. Abbott; R. T. Arnold; R. B. Thompson, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, Verlag Wiley, **1943**, 10;

[2] Hünig, Märkel, Sauer, *Integriertes organisches Praktikum*, Verlag Chemie, **1979**, 149

Gefährdung: Methanol ist giftig (T), jeglichen Kontakt mit dem menschlichen Körper sowie Einatmen der Dämpfe vermeiden. Schwefelsäure und Kaliumhydroxid wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen, Haut und Kleidung vermeiden. Acetylendicarbonsäure wirkt reizend (Xi), Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Methanol ist leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Heizbad entfernen, Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, abkühlen lassen
Abzug schließen, bei Kontakt mit Lauge mit viel Wasser spülen

Entsorgung: Die methanolische Reaktionslösung ist vor der Entsorgung zu neutralisieren; danach ebenso wie den Diethylether in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Die schwefelsauren Reaktionslösungen in Sammelbehälter für anorganische Säuren.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Kaliumhydroxid	56,11	361	1320	C	H302, H314	P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Natriumsulfat	142,04	888				
Diethylether	74,12	-116	34	F+, Xn	EUH019 EUH066 H224, H302, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P330, P370+P378, P403+P235, P501
Methanol	32,04	-98	64,5	T, F	H225, H301, H311, H331, H370	P210, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P307+P311, P321, P330, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501
Schwefelsäure, halbkonzentriert			> 119	C	H314	P260, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P310
Schwefelsäure, konz.	98,08	-15	310	C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
meso-Dibrombernsteinsäure	275,90	260 °C		C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Acetylendicarbonsäure	114,06	182-183		T	H301, H315, H319,	P261, P264, P280, P301+P310, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233,

					H335	P405, P501
--	--	--	--	--	------	------------

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
Acetylendicarbonsäure	DK	BHK	WK	W	L	WE	WCSchP
Kaliumhydroxid	TD	BHK	WK	WA	LA	WA	
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		
Methanol	ADL	BHK	WK	WA	LB	EFA	PSch
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Schwefelsäure, konz.	ADL	BHK	WA	WA	LA	WA	Nicht Wasser
Schwefelsäure, verd.	ADL	BHK	WA	WA	LA	WA	W
meso-Dibrombernsteinsäure	ADL	BK	WK	WA	LA	WA	SchPFeuerlöscherPG, K

Kürzel

Allgemeine Schutzmaßnahmen		Körperschutzmaßnahmen		Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen	
A	Arbeiten nur unter dem Abzug	A	Atemschutzmaske mit Filter	T	Trockenlöscher verwenden
D	Behälter dicht verschlossen halten	B	Schutzbrille	W	mit Wasser löschen
K	Behälter kühl aufbewahren	G	Gesichtsschutzschirm	F	mit flüssigkeitsbindendem Mittel aufnehmen
L	Aufbewahrung und Verarbeitung an gut belüfteten Ort	H	Schutzhandschuhe	C	CO ₂ -Löscher verwenden
S	Sichern mit Schutzscheibe	K	Schutzkittel oder Schürze	S	Mit Sand löschen
T	Behälter trocken halten			Sch	Schaumlöscher
G	Behälter im Gefrierschrank lagern			P	Pulverlöscher

Anweisungen zur Ersten Hilfe							
bei Hautkontakt		bei Augenkontakt		bei Inhalation		bei Verschlucken	
K	Kontaminierte Kleidung sofort entfernen	T	gesondert aufgeführte Augentropfen benutzen	L	Frischluf zuführen	F	gesondert aufgeführte Flüssigkeit trinken
F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	B	Atmung kontrollieren, künstliche Beatmung	W	Wasser trinken
W	mit Wasser spülen, waschen oder duschen	W	mit Wasser spülen	A	Arzt aufsuchen	A	Arzt aufsuchen
V	Verband als Infektionsschutz erforderlich	V	Augenverband erforderlich	D	Dexamethason-Spray anwenden	E	Erbrechen auslösen
A	Arzt aufsuchen	A	Augenarzt aufsuchen			K	Aktivkohleschlammung trinken