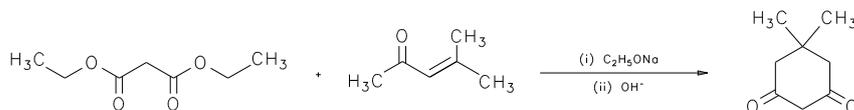


9.4.1. 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadion

Reaktion:



Ansatz: 8,5 g (8 ml) Malonsäurediethylester
5 g (5,8 ml) 4-Methyl-3-penten-2-on (Mesityloxid)
1,2 g Natrium
25 ml absoluter Ethanol
6,2 g KOH
Salzsäure, Diethylether, Aceton

Vorschrift: Zur Herstellung des Alkoholats wird das krustenfreie, fein zerschnittene Natrium so schnell zum absoluten Ethanol gegeben, dass die Mischung gelinde siedet, wobei die Apparatur gegen den Eintritt von Luftfeuchtigkeit geschützt sein soll. Erst wenn sich alles Natrium umgesetzt hat - evtl. muss die Lösung nach Zugabe eine gewisse Zeit zum Sieden erhitzt werden - wird in der Siedehitze zuerst der Malonsäurediethylester und dann langsam das frisch destillierte Mesityloxid zugetropft. Diese Lösung wird zwei Stunden am Rückfluß erhitzt und dann mit dem Kaliumhydroxid, welches in 30 ml Wasser gelöst wurde, versetzt. Anschließend wird weitere sechs Stunden zum Rückfluss erhitzt. Eine Unterbrechung stört nicht.

Das noch warme Gemisch wird danach mit verdünnter Salzsäure (1 Teil konz. Säure und 2 Teile Wasser) bis zu einem pH-Wert von 3 bis 4 angesäuert. Es sind ungefähr 25-30 ml erforderlich. Nun wird unter Normaldruck so viel Ethanol wie möglich abdestilliert und anschließend die verbliebene heiße Lösung mit verdünnter Salzsäure erneut auf pH 3-4 eingestellt und kurz aufgeköcht. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert das Produkt aus. Unter Umständen scheidet sich das rohe Dimedon auch als Öl ab, das häufig erst nach Anreiben mit einem Glasstab oder nach längerem Stehen im Kühlschrank fest wird. Es wird saugfiltriert, mit kaltem Wasser und mehrfach mit sehr wenig Diethylether gewaschen bis der Niederschlag nur noch schwach gelblich gefärbt ist. Umkristallisiert wird in Aceton (ungefähr 8 ml/g).

Literatur:

- [1] Hünig, Märkel, Sauer, *Integriertes organisches Praktikum*, Verlag Chemie, **1979**, 416;
- [2] Eicher, Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1. Auflage **1993**, 288;
- [3] R.L. Shriner und H.R. Todd *Org. Synth. Coll. Vol. II*, 200

Produkt: 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadion (Dimedon): Schmp.: 149-51 °C

Mechanismus: Addition CH-acider Verbindungen an vinyloge Carbonylverbindungen (Michael-Addition) mit anschließender Aldolkondensation

Bemerkungen: Die Ausbeute hängt von der Reinheit des verwendeten Mesityloxids ab, deshalb nur frisch destilliertes einsetzen (Fraktion 126 – 131 °C).

Gefährdung: Natrium, Salzsäure und Kaliumhydroxid wirken ätzend (C), Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Natrium ist leichtentzündlich (F), Kontakt mit Feuchtigkeit oder Wasser vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Ethanol und Aceton sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten. Mesityloxid ist gesundheitsschädlich (Xn), Einatmen der Dämpfe und Kontakt mit dem menschlichen Körper vermeiden. Malonsäurediethylester wirkt reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Heizbad entfernen, Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, abkühlen lassen

Abzug schlieÙe, bei Kontakt mit Base mit viel Wasser spülen

Entsorgung: Reaktionslösung in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Waschwasser in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Diethylether und Aceton in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadion (Dimedon)	140,18	149-151				
Malonsäuredieethylester	160,17	-50	200			
4-Methyl-3-penten-2-on (Mesityloxid)	98,15	-59	130	Xn	H226, H302, H312, H332	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P322, P330, P370+P378, P403+P235, P501
Ethanol	46,07	-114	78,2	F	H225	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501
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
Salzsäure, >25 %		-70	107	C	H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501
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
Aceton	58,08	-96	56	F, Xi	EUH066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501
Natrium	22,99	97,8	881	F, C	EUH014, H260, H314	P223, P231+P232, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P335+P334, P370+P378, P402+P404, 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
5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadion (Dimedon)	ADL	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
Malonsäuredieethylester	ADL	BK	WK	WA	L	WEA	WCSchP
4-Methyl-3-penten-2-on (Mesityloxid)	ADL	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
Ethanol	DKL	BHK	WK	WA	L	WA	CSchP
Kaliumhydroxid	TD	BHK	WK	WA	LA	WA	
Salzsäure > 25 %	ADL	BHK	WFK	WA	LA	WA	
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Aceton	DLK	BK	WK	WA	L	WAK	PSch
Natrium	DLParaffin	BHK	WFK	WA	LA	WA	SMetallbrandpulver, Zement

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