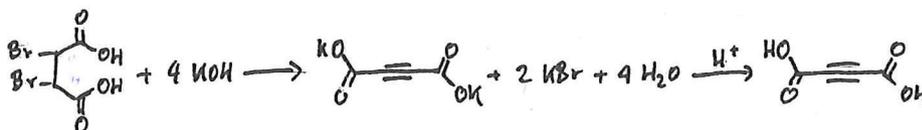


### 3.2. Acetyldicarbonensäure

Acetyldicarbonensäure ist eine Stufe eines Zweistufenpräparates: *meso*-Dibrombernsteinsäure (2.1.2.) →

Acetyldicarbonensäure

Reaktion:



Ansatz: 12,5 g *meso*-Dibrombernsteinsäure;  
15,0 g KOH;  
90 mL 95%-iges Methanol  
Schwefelsäure, Diethylether, Natriumsulfat

Vorschrift: Kaliumhydroxid soll in der Siedehitze in 65 mL Methanol gelöst werden. Nach Abkühlung wird die *meso*-Dibrombernsteinsäure in kleinen Portionen hinzugegeben, da es sonst zu einer heftigen Reaktion kommen kann. Anschließend erhitzt man 75 min unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird der aus Kaliumbromid und dem Kaliumsalz der Acetyldicarbonensäure bestehende Niederschlag abgetrennt, mit 25 mL Methanol in kleinen Portionen gewaschen und an der Luft auf einem Filterpapier getrocknet. Zur Herstellung der freien Säure wird der Niederschlag in 75 mL Wasser gelöst. Durch Zugabe von 1 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 4 mL Wasser wird das Monokaliumsalz der Acetyldicarbonensäure gefällt. Dieses soll nach dreistündigen Stehen (evt. Nacht) saugfiltriert werden. Nachdem der Niederschlag in einer Mischung aus 30 mL Wasser und 7,5 mL konz. Schwefelsäure gelöst wurde, wird die Lösung fünf mal mit je 30-mL Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte werden getrocknet und eingeengt. Der Rückstand besteht aus hydratisierter Acetyldicarbonensäure. Die wasserfreie Säure erhält man durch 2-tägiges Trocknen im Exikator unter Vakuum und über Schwefelsäure.

Literatur: T. W. Abbott; R. T. Arnold; R. B. Thompson, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, Verlag Wiley, 1943, 10; Hünig, Märkel, Sauer, *Integriertes organisches Praktikum*, Verlag Chemie, 1979, 149

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

Mechanismus: Eliminierung unter Bildung von C-C-Mehrfachbindungen

Bemerkungen: Bei der Aufarbeitung der Acetyldicarbonensäure 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. Die Reaktion kann auch in 95%-igem Ethanol durchgeführt werden. In diesem Fall ist mit etwas geringeren Ausbeuten zu rechnen.

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. Acetyldicarbonensäure wirkt reizend (Xi), Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Methanol ist leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

# Acetyldicarbonsäure

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.

Zeitaufwand: Apparaturaufbau: 1,0 h; Reaktionsdauer: 2,0 h; Aufarbeitung: 5,0 h

## Betriebsanweisung

### 1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	R-Sätze	S-Sätze
Kaliumhydroxid	56,11	360	1320	C	22-35	26-36/37/39-45
Natriumsulfat	142,04	888				
Diethylether	74,12	-116	34	F+, Xn	12-19-22-66	9-16-29-33
Methanol	32,04	-98	64,5	T, F	11-23/24/25-39/23/25	2-7-16-36/37-45
Schwefelsäure, halbkonzentriert			> 119	C	35	26-30-36/37/39-45
Schwefelsäure, konz.	98,08	-15	310	C	35	26-30-45
meso-Dibrombernsteinsäure	275,90	278-81		C	34	26-36/37/39-45
Acetyldicarbonsäure	114,06	180-185		keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben

### 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
Acetyldicarbonsäure	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