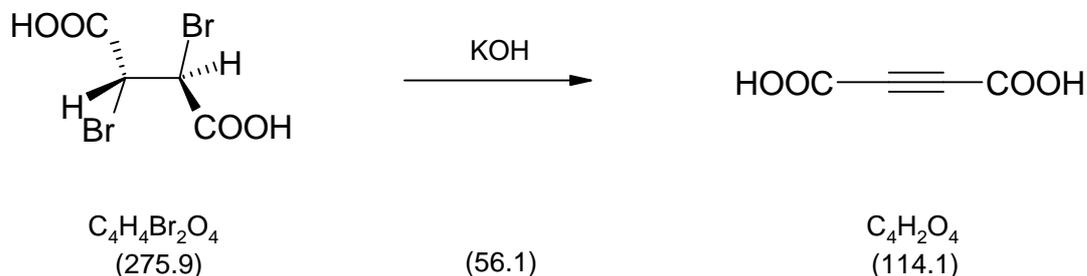


3033 Synthese von Acetylendicarbonsäure aus *meso*-Dibrombernsteinsäure



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Eliminierung

Bromalkan, Alkin, Carbonsäure

Arbeitsmethoden

Erhitzen unter Rückfluss, Rühren mit Magnetrührer, Ausschütteln, Extrahieren, Abfiltrieren, Abrotieren, Heizen mit Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

500 mL Rundkolben, Rückflusskühler, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Absaugflasche, Büchnertrichter, Scheidetrichter, evtl. Rotationsperforator, Exsikkator, Rotationsverdampfer, Ölbad

Chemikalien

<i>meso</i> -Dibrombernsteinsäure (Schmp. 255-256 °C; Produkt aus Versuch 3002)	27.6 g (100 mmol)
Kaliumhydroxid	31 g (550 mmol)
Ethanol (95%), (Sdp. 78 °C)	200 mL
konz. Schwefelsäure	17 mL
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	250 mL
Natriumsulfat zum Trocknen	

Durchführung der Reaktion

In einen 500 mL Rundkolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler gibt man zu der Lösung von 31 g (550 mmol) Kaliumhydroxid in 180 mL Ethanol 27.6 g (100 mmol) *meso*-Dibrombernsteinsäure und erhitzt unter Rühren 45 Minuten unter Rückfluss.

Aufarbeitung

Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abgesaugt, mit insgesamt 20 mL Ethanol in kleinen Portionen nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute: Etwa 40 g

Der Feststoff wird in 65 mL Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 mL konz. Schwefelsäure in 7.5 mL Wasser versetzt. Die Mengen sind genau einzuhalten, weil damit der pH-Wert der Lösung so eingestellt wird, dass das schwerlösliche Monokaliumsalz der Acetylen-carbonsäure ausfällt. Zur vollständigen Kristallisation lässt man mindestens 3 Stunden oder über Nacht stehen. Der Niederschlag wird abgesaugt und in einer Mischung aus 15 mL konz. Schwefelsäure und 60 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird in einem Scheidetrichter fünfmal mit je 50 mL *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die Etherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Zurück bleibt das Produkt als farbloser Feststoff, es wird im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 7.89 g (69.2 mmol, 69%); farbloser Feststoff; Schmp. 179-181 °C (Zersetzung)

Anmerkungen

Das Ausfällen des Monokaliumsalzes ist eine Reinigungsoperation, Verunreinigungen bleiben in Lösung.

Alternativ zum Ausschütteln kann das Produkt aus der sauren wässrigen Lösung auch im Rotationsperforator für etwa 7 Stunden extrahiert werden.

Abfallbehandlung**Recycling**

Der abrotierte *tert*-Butylmethylether wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
alkalisches ethanolisches Filtrat	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
saures wässriges Filtrat saure wässrige Phase	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

2–3 Stunden

(10 Stunden bei Verwendung des Rotationsperforators)

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss

Nach dem Ausfällen des Monokaliumsalzes

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

50 mL Rundkolben, Rückflusskühler, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Absaugflasche, Büchnertrichter, Scheidetrichter, evtl. Rotationsperforator, Exsikkator, Rotationsverdampfer, Ölbad

Chemikalien

<i>meso</i> -Dibrombernsteinsäure (Schmp. 255-256 °C; Produkt aus Versuch 3002)	2.76 g (10.0 mmol)
Kaliumhydroxid	3.1 g (55 mmol)
Ethanol (95%), (Sdp. 78 °C)	23 mL
konz. Schwefelsäure	1.7 mL
<i>tert</i> -Butylmethylether (Sdp. 55 °C)	25 mL
Natriumsulfat zum Trocknen	

Durchführung der Reaktion

In einen 50 mL Rundkolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler gibt man zu der Lösung von 3.1 g (55 mmol) Kaliumhydroxid in 18 mL Ethanol 2.76 g (10.0 mmol) *meso*-Dibrombernsteinsäure und erhitzt unter Rühren 45 Minuten unter Rückfluss.

Aufarbeitung

Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abgesaugt, mit insgesamt 5 mL Ethanol in kleinen Portionen nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute: Etwa 4 g

Der Feststoff wird in 6.5 mL Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.2 mL konz. Schwefelsäure in 0.75 mL Wasser versetzt. Die Mengen sind genau einzuhalten, weil damit der pH-Wert der Lösung so eingestellt wird, dass das schwerlösliche Monokaliumsalz der Acetylen-carbonsäure ausfällt. Zur vollständigen Kristallisation lässt man mindestens 3 Stunden oder über Nacht stehen. Der Niederschlag wird abgesaugt und in einer Mischung aus 1.5 mL konz. Schwefelsäure und 6 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird in einem Scheidetrichter fünfmal mit je 5 mL *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die Etherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Zurück bleibt das Produkt als farbloser Feststoff, es wird im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 619 mg (5.43 mmol, 54%); farbloser Feststoff, Schmp. 179-181 °C (Zersetzung)

Anmerkungen

Das Ausfällen des Monokaliumsalzes ist eine Reinigungsoperation, Verunreinigungen bleiben in Lösung.

Abfallbehandlung

Recycling

Der abrotierte *tert*-Butylmethylether wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
alkalisches ethanolisches Filtrat	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
saures wässriges Filtrat saure wässrige Phase	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Natriumsulfat	Feststoffabfall, quecksilberfrei

Zeitbedarf

2–3 Stunden

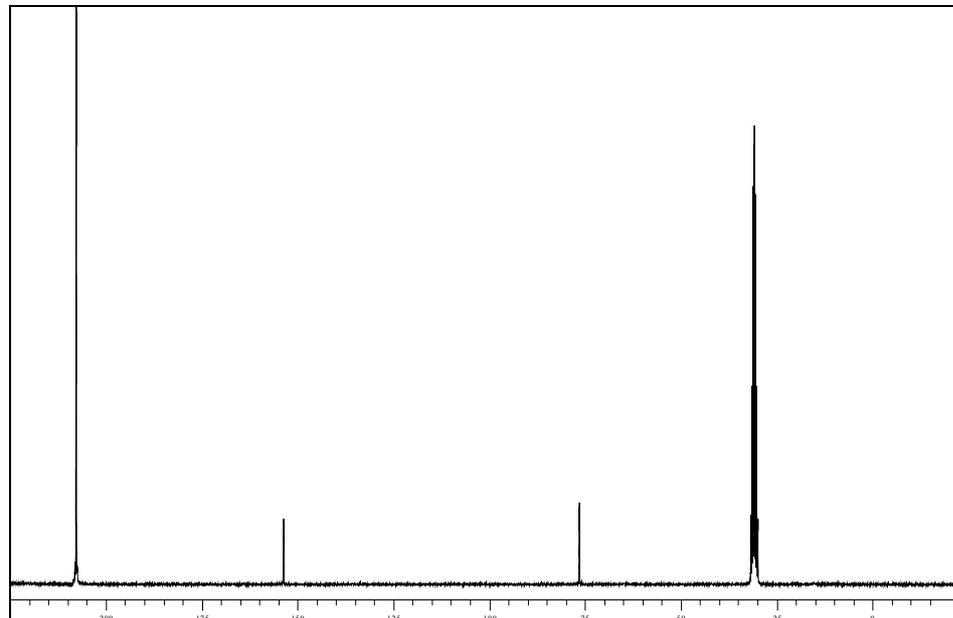
Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss

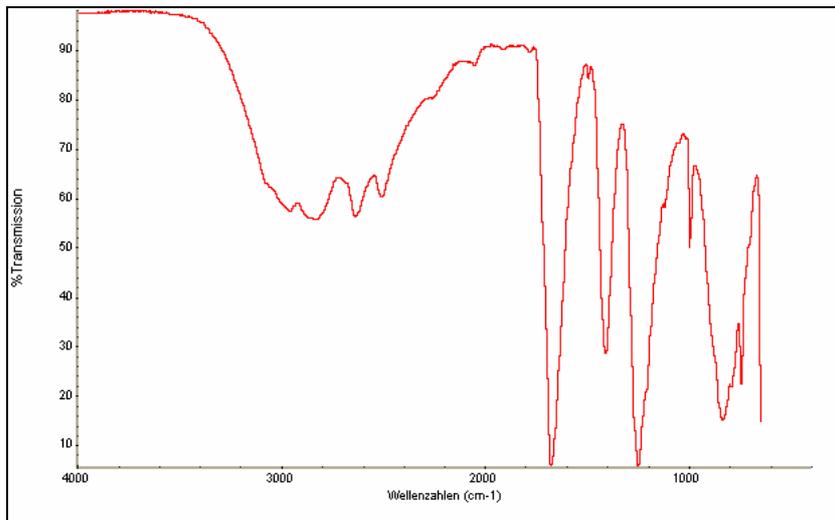
Nach dem Ausfällen des Monokaliumsalzes

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik¹³C NMR-Spektrum vom Produkt (62.5 MHz, Aceton-D₆)

δ (ppm)	Zuordnung
76.5	C≡C
153.8	COOH
30.8	CH ₃ (Aceton-D ₆)
207.5	C=O (Aceton-D ₆)

IR-Spektrum vom Produkt (ATR)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3300-2400	O-H-Valenz, Carbonsäure
1677	C=O-Valenz, Carbonsäure