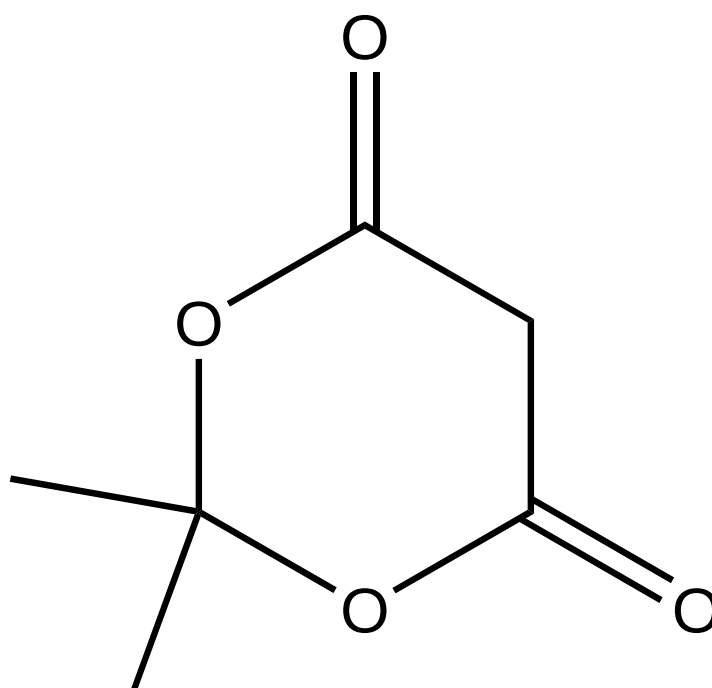


Synthese von

Meldrumsäure



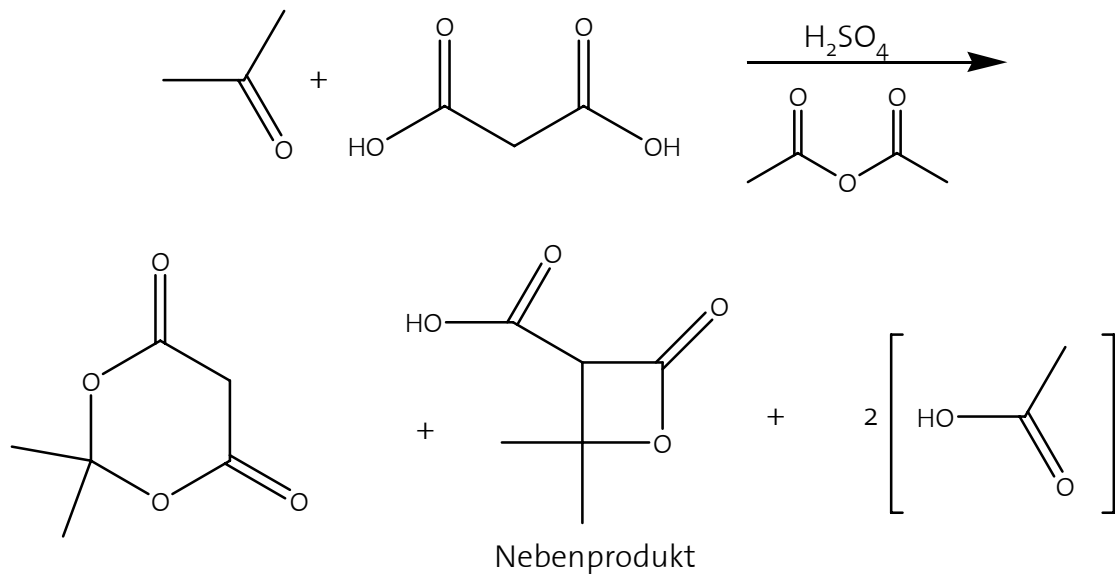
1. Einleitung¹

Meldrumsäure (2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion) wurde 1908 von A. N. Meldrum entdeckt. Er stellte fest, dass die Säure ein β -Lacton mit einer vollständigen Carboxylgruppe ist. Aufgrund der hohen Säurestärke (pK_a 4.97) wird Meldrumsäure in Knoevenagel Kondensationen verwendet.

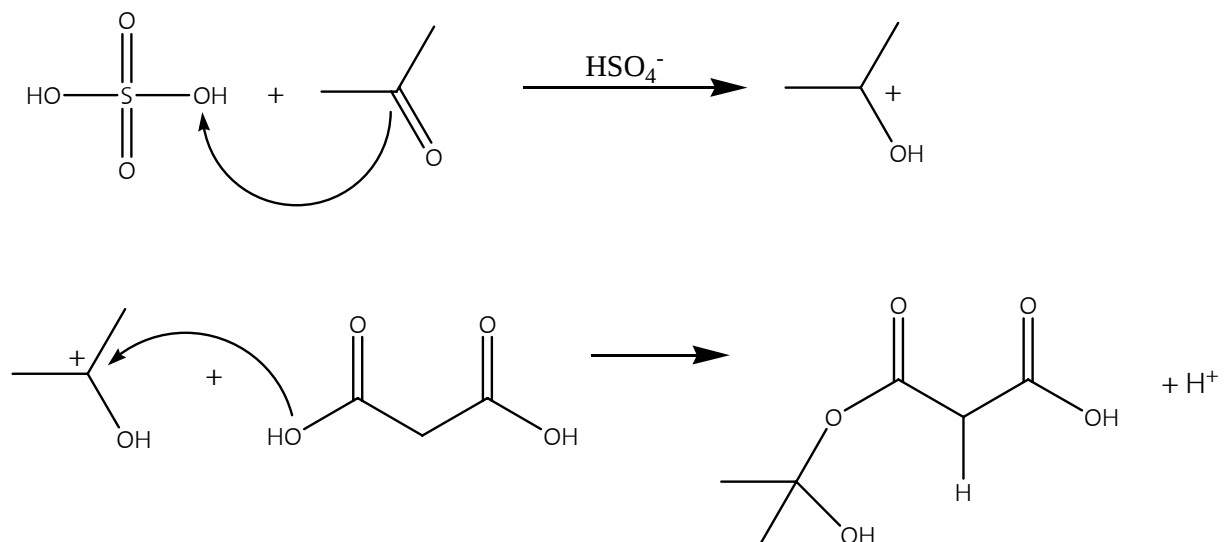
Meldrumsäure wurde aus der Reaktion von Malonsäure mit Aceton in Essigsäureanhydrid mit Schwefelsäure als Initiator gebildet.

2. Reaktionsmechanismus

2.1. Bruttogleichung

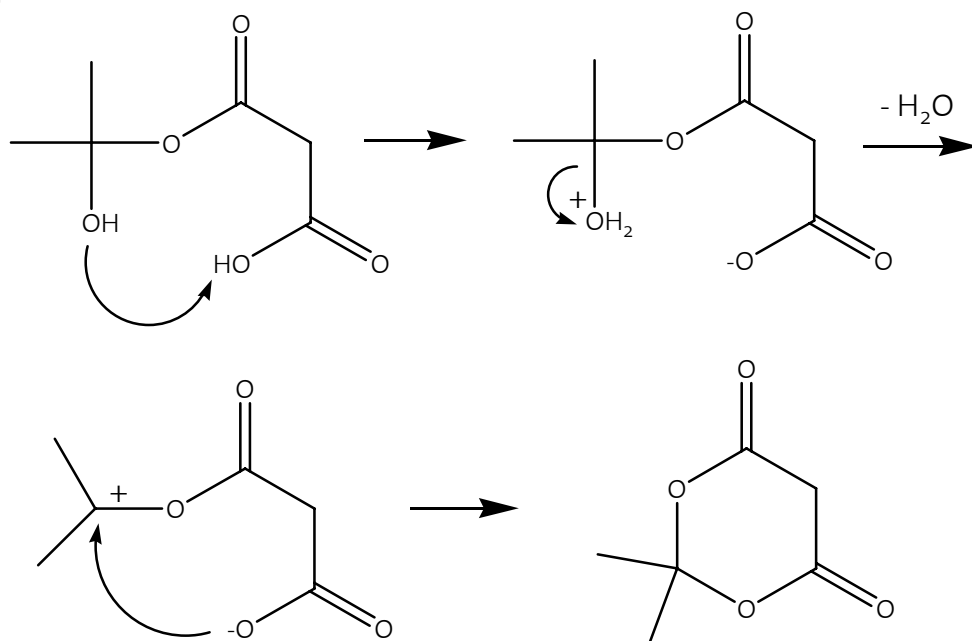


2.2. Reaktionsverlauf

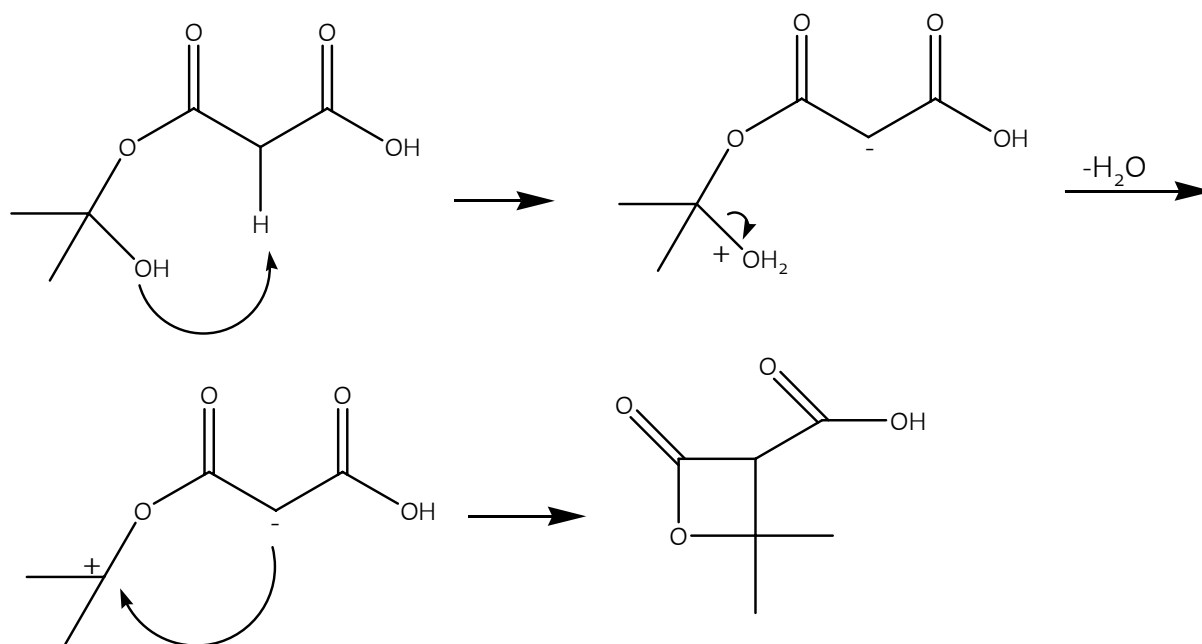


¹ <http://en.wikipedia.org/>

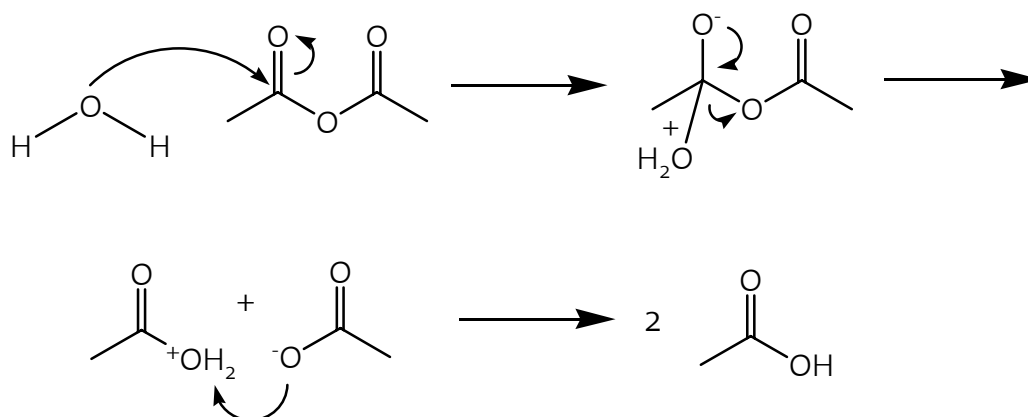
Produkt



Nebenprodukt



Wasserentfernung aus der Reaktion



3. Experimentelle Ausführung²

3.1. Ansatz

Substanz	Malonsäure	Aceton	Acetanhydrid	Schwefelsäure
Molmasse [g/mol]	104.10	58.08	102.09	98.08
Dichte [g/cm ³]	1.619	0.7899	1.08	1.84
Menge [mmol]	25.0	27.2	31.8	0.10
	2.6 g	2.0 ml	3.0 ml	0.0075 ml
Equiv.	1.00	1.08	1.28	0.0056

3.2. Durchführung

In einem auf 0 °C gekühlten 100 ml-Rundkolben wurden 2.60 g Malonsäure in 3.0 ml Acetanhydrid suspendiert. Zunächst wurden fünf Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu gegeben. Da sich die Malonsäure jedoch nicht weiter auflöste, wurden insgesamt zehn Tropfen Schwefelsäure hinzu gegeben. Anschliessend wurde die milchig weisse Suspension während 15 Minuten gerührt, und es wurde langsam 2.0 ml Aceton hinzuge tropft. Dabei trat eine Verfärbung von milchig weiss nach rosa ein. Der Rundkolben wurde aus dem Eisbad genommen und nochmals während 10 Minuten gerührt. Anschliessend wurde das Produkt in ein Marmeladenglas gegossen und während 2 Tagen im Tiefkühler aufbewahrt.

Die gefrorene Substanz wurde mit einem Spatel zerkleinert, mit Hilfe einer Glasfilternutsche scharf abgesaugt und mit 1.25 ml eiskalter Schwefelsäure und 2 Pipetten Wasser gewaschen. Das gewaschene Produkt wurde eine Stunde lang am Vakuum auf der Glasfilternutsche getrocknet.

Das Produkt wurde mit sechs Pipetten heissem Aceton gelöst und mit vier Pipetten n-Pentan ausgefällt. Die ausgefallenen Kristalle wurden wieder über der Glasfilternutsche abfiltriert und am Hochvakuum eine Stunde lang getrocknet. Es wurden 0.69 g (19%) weisse längliche Kristalle erhalten.

² L. F. Tietze, Th. Eicher, Reaktionen und Synthesen, 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, 1991.

4. Charakterisierung des Produkts

4.1. Schmelzpunkt

Es wurde ein Schmelzpunkt von 86-92 °C gemessen.
Der Literaturwert³ beträgt 92 – 96 °C.

4.2. Infrarotspektrum

Banden [cm ⁻¹]	3004 (w)	2931 (w)	1789 (m)
Interpretation	CH ₃ / CH ₂ (stretching)	CH ₃ / CH ₂ (stretching)	C=O
Banden [cm ⁻¹]	1749 (s)	1388 (m)	1301 (m)
Interpretation	C=O	CH ₃ / CH ₂ (bending)	C-O
Banden [cm ⁻¹]	1257 (s)	1202 (s)	1068 (s)
Interpretation	C-O		C-O (stretch)
Banden [cm ⁻¹]	1014 (s)		
Interpretation	C-O		

Referenzspektrum⁴ im Anhang.

³ <http://www.chemexper.com/>

⁴ http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng

5. Sicherheit und Toxikologie⁵

Aceton (Propanon)

→ $M = 58.08 \text{ g/mol}$

→ $Sdp. = 56.2 \text{ °C}$

→ $Smp. = -95.4 \text{ °C}$

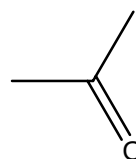
→ Sicherheit:

R 11-36-66-67

S 9-16-26

Von Feuerquellen fernhalten und Augenschutz tragen!

WGK 1 (schwach wassergefährdend)



Malonsäure (1,3-Propandisäure)

→ $M = 104.06 \text{ g/mol}$

→ $Smp. = 136 \text{ °C}$

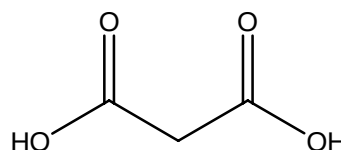
→ Sicherheit:

R 22-36

S 22-24

Atemschutz und Handschuhe tragen

WGK 1 (schwach wassergefährdend)



Acetanhydrid (Essigsäureanhydrid)

→ $M = 102.09 \text{ g/mol}$

→ $Sdp. = 138 - 140.5 \text{ °C}$

→ $Smp. = 73 \text{ °C}$

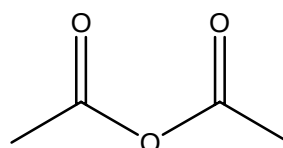
→ Sicherheit:

R 10-20/22-34

S 26-36/37/39-45

Von Feuerquellen fernhalten und Handschuhe tragen

WGK 1 (schwach wassergefährdend)



Schwefelsäure

→ $M = 98.08 \text{ g/mol}$

→ $Sdp. = 330 \text{ °C}$

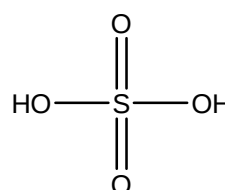
→ Sicherheit:

R 35

S 26-30-45

Handschuhe und Schutzbrille tragen – bei Kontakt sofort gründlich abspülen

WGK 1 (schwach wassergefährdend)



Meldrumsäure (2,2-Dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione)

→ $M = 144.13 \text{ g/mol}$

→ $Smp. = 92 - 96 \text{ °C}$

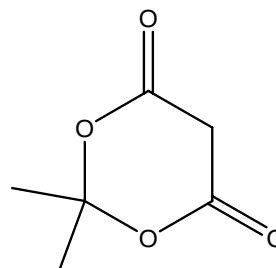
→ Sicherheit:

R 36 / 37 / 38

S 24/25 37/39

Kontakt mit der Haut und Augen vermeiden, nicht einatmen. Geeignete

Handschuhe tragen und bei ungenügender Belüftung Atemschutz tragen



⁵ www.chemdat.merck.de und <http://www.chemexper.com/>

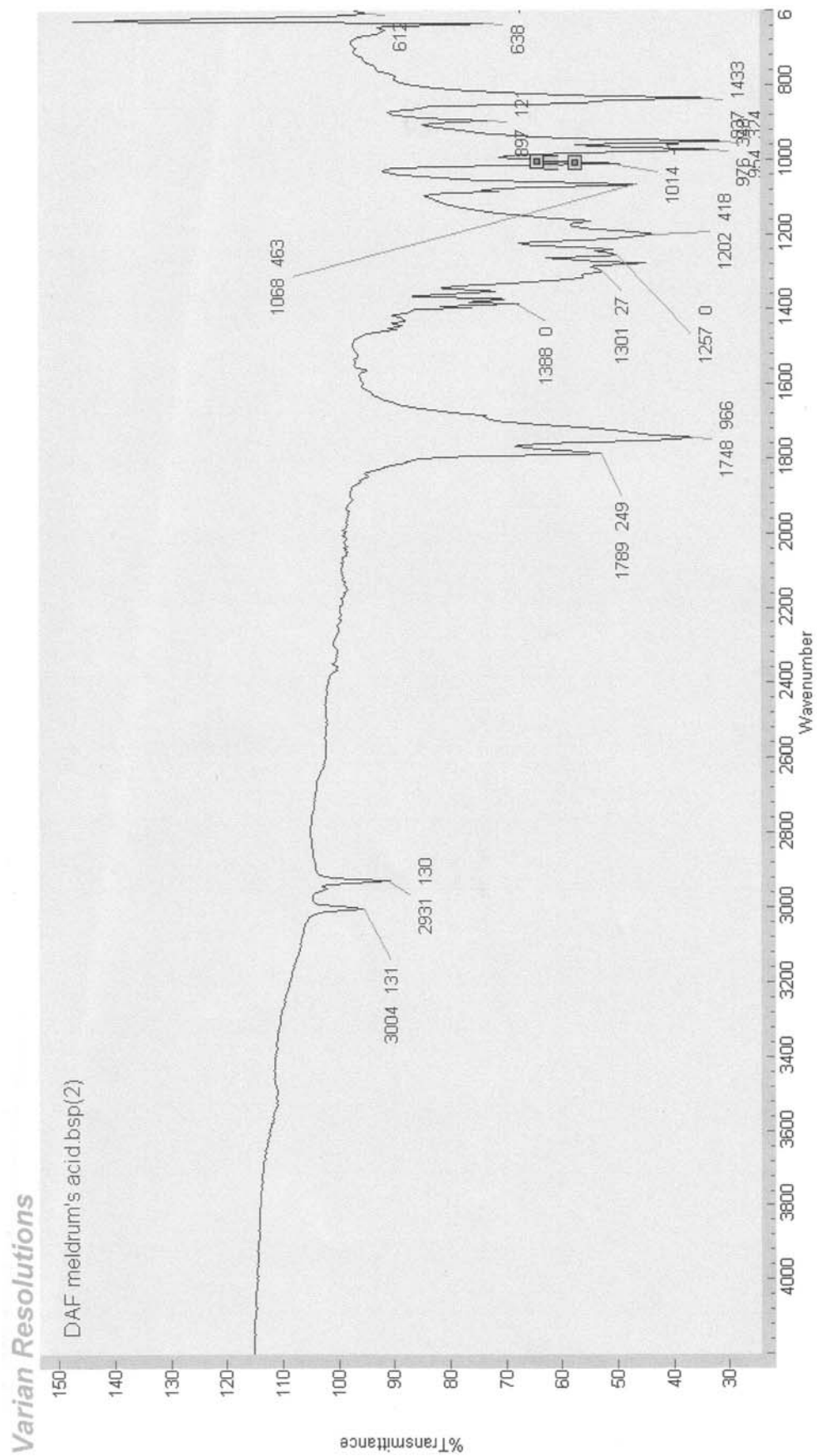
6. Bemerkungen

Ein Teil des Produkts begann sich zu zersetzen und wurde leicht rötlich. Gründe hierfür können Verunreinigungen, die beim Umkristallisieren mitgeschleppt worden sind, sein oder dass beim Waschen mit zu viel Säure gearbeitet wurde.

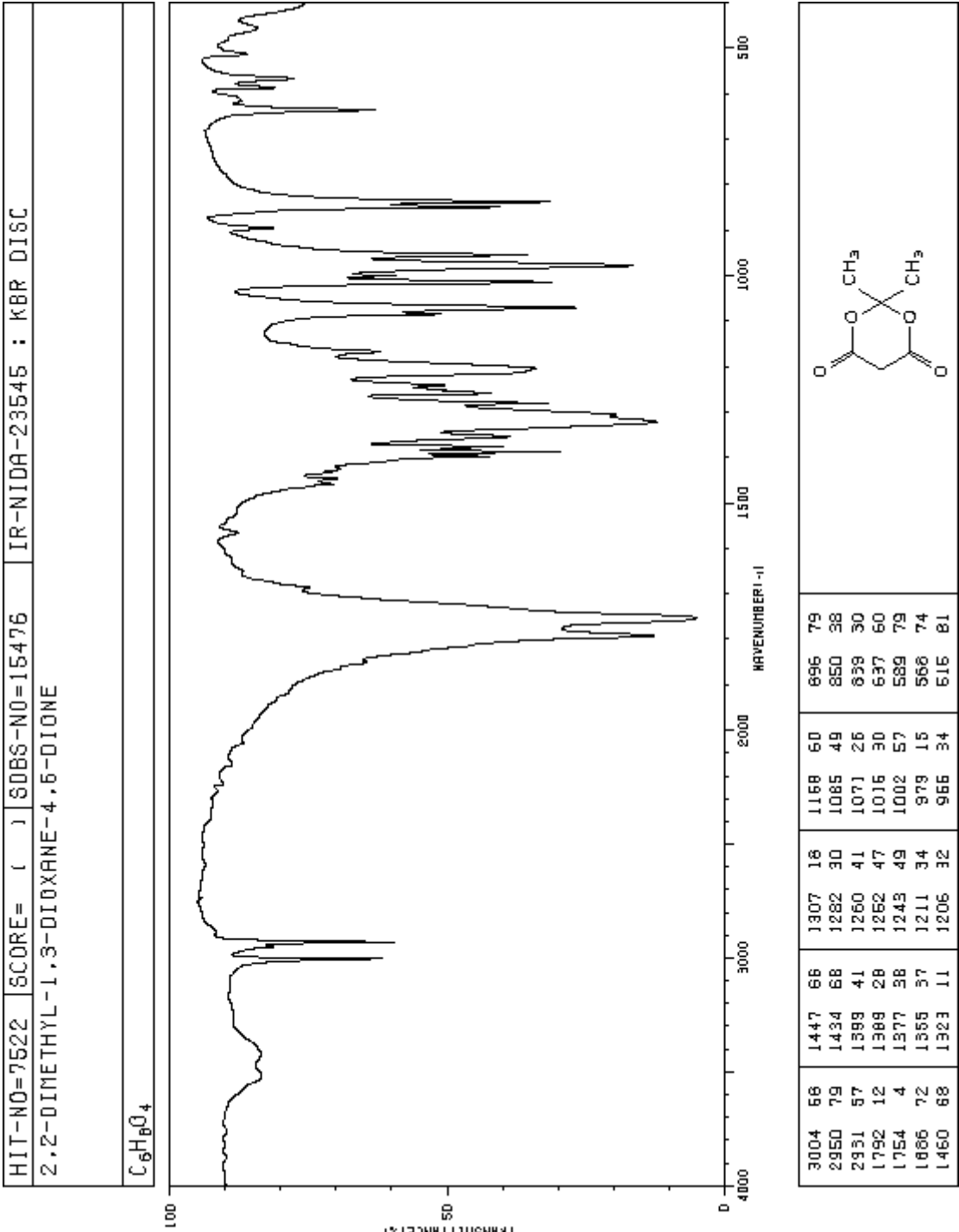
Die Ausbeute betrug 19% und entsprach somit nicht den Vorgaben (58%) aus der Anleitung². Mögliche Gründe sind, dass sich ein kleiner Teil der Malonsäure - trotz der erneuten Zugabe von Schwefelsäure - nicht gelöst hatte und somit nicht zum Produkt umgesetzt wurde.

7. Anhang

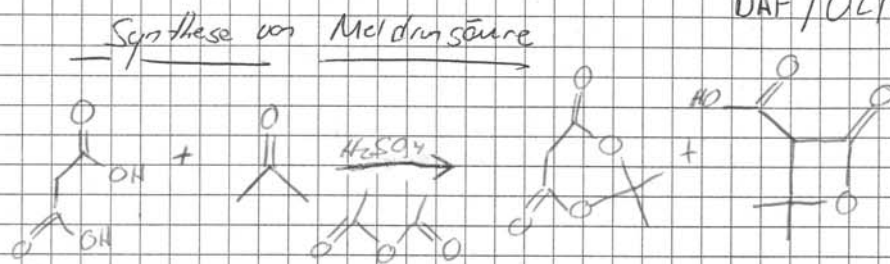
7.1. Gemessenes Infrarotspektrum



7.2. Referenzspektrum⁴



7.3. Laborjournal



DAF / 02/05 1
2006

2,5995g Malonsäure (25mmol)

3,0 ml Acetonhydrid

5 Tropfen H_2SO_4 → auf 10 insgesamt erhöht

→ weisse Substanz → milchig / suspension
nicht alles gelöst.

2ml Aceton → langsam zuge tropft

→ leicht rosa...

→ aus eissend

→ 10min Rühren → Marmeladenglas

↳ Kühlschrank

04/05

→ geförnte gelstliche Substanz → abgerungen

1,25ml H_2SO_4 gewaschen

2 Pipetten H_2O "

1h Trocknung

→ Umkristallisieren: Aceton erhitzt

↳ Substanz gelöst (6 Postampipetten)

↳ n-Aceton (3,5 Pipetten)

08/05

Ausbeute: 0,69g (19%)

Stäbchen förmige Kristalle

sp: 86°C → leicht verfließen - 91,7°C komplett