

1.8

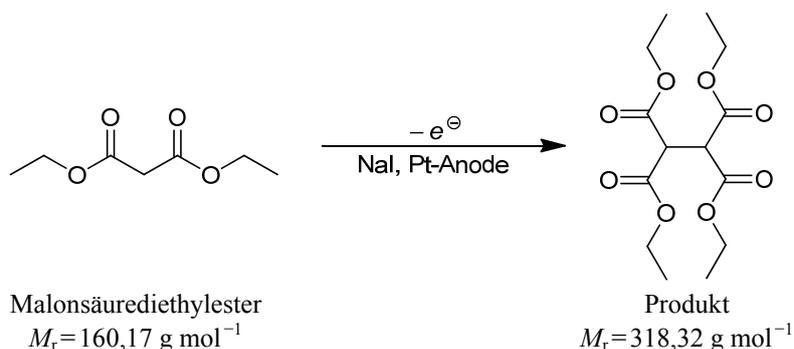
Elektrolyse von Malonsäurediethylester

Chemikalien

6,4 g (40 mmol) Malonsäurediethylester	R: 36, 37, 38 S: 24, 25, 26, 36	$K_p=199\text{ }^\circ\text{C}$
250 mL Aceton	R: 11 S: 9, 16, 23, 33	$K_p=56\text{ }^\circ\text{C}$
Natriumiodid	R: – S: 22, 24, 25	

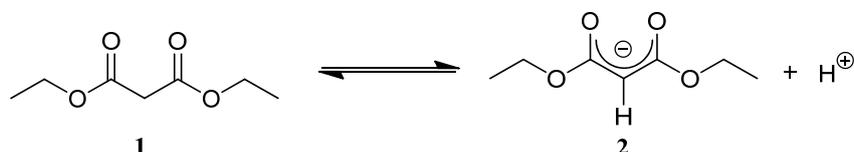
R 11:	Leichtentzündlich
R 36:	Reizt die Augen
R 37:	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
S 9:	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 16:	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 22:	Staub nicht einatmen
S 23:	Dampf nicht einatmen
S 24:	Berührung mit der Haut vermeiden
S 25:	Berührung mit den Augen vermeiden
S 26:	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren
S 33:	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
S 36:	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen

Reaktionsgleichung

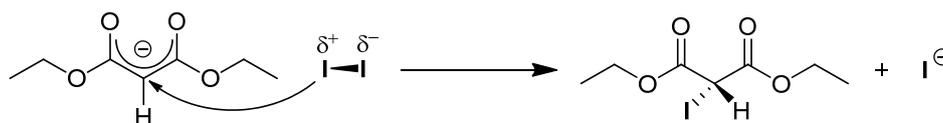


Reaktionsmechanismus

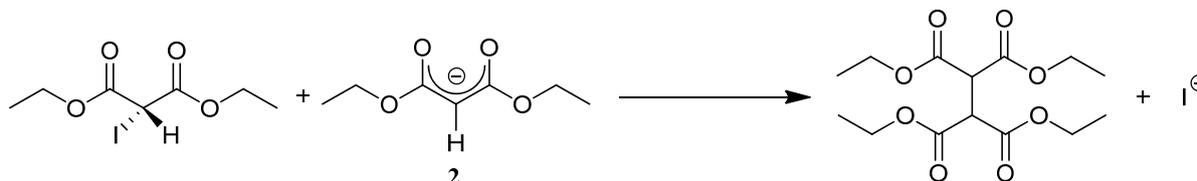
Das acide Proton in α -Stellung der Dicarbonyl-Verbindung **1** kann reversibel abgespalten werden, wobei die deprotonierte Form **2** aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie mesomeriestabilisiert ist.



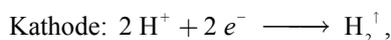
Ein Iod-Molekül wird bei der Annäherung an **2** polarisiert und vom freien Elektronenpaar am α -ständigen Kohlenstoffatom nucleophil angegriffen.



Durch diese Anlagerung erhält das Kohlenstoffatom eine positive Partialladung und kann nucleophil von einem zweiten Dicarboxyl-Ion **2** gemäß S_N2 angegriffen werden, wobei ein Iodid-Ion abgespalten wird.



Bei der Gesamtreaktion handelt es sich um eine Redoxreaktion, bei der das Edukt reduziert wird. Es lassen sich folgende Elektrodenreaktionen beschreiben:



Durchführung

In einem Becherglas wurden 6,4 g Malonsäurediethylester in 200 mL Aceton vorgelegt und nach Zugabe von etwas Natriumiodid zwei Stunden elektrolysiert. Direkt nach Elektrolysebeginn färbte sich die Lösung aufgrund des entstandenen Iods gelblich und eine Gasentwicklung konnte an der Eisenelektrode beobachtet werden; gegen Ende der Reaktionszeit wurde die Färbung aufgrund der Ansammlung von unverbrauchtem Iod intensiver. Nach dem Filtrieren der Lösung wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt in wenig Aceton über Nacht bei 2 °C auskristallisiert. Am nächsten Tag wurde über dem Büchnertrichter abfiltriert, mit einer Aceton/Wasser-Mischung (1:5) gewaschen und getrocknet.

Auswertung

Einwaage an Ester:	6,40 g (40 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	6,37 g
Literaturausbeute [1]:	3,55 g (56% der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	3,36 g (10,56 mmol; 52,7% der Theorie, 94,6% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt [1]:	73-74 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	72-73 °C

Literatur

[1] M. N. Elinson, T. L. Lizunova, T. I. Nikishin, *Bull. Russ. Acad. Sciences USSR* **1992**, *41.1*, 123-125.