

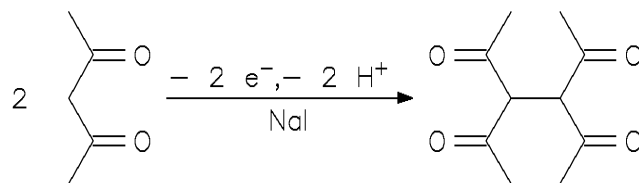
Elektrolyse von Acetylaceton

Aufgabenstellung

Durch indirekte Oxidation von Acetylaceton (Pentan-2,4-dion) in einer nichtwässrigen Elektrolytlösung ist 3,4-Diacetylhexan-2,5-dion herzustellen.

Grundlagen

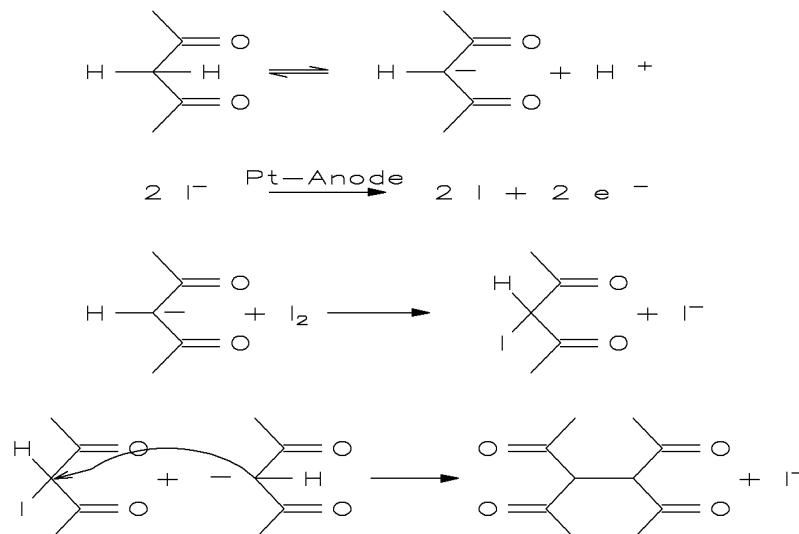
Durch indirekte anodische Oxidation von Acetylaceton entsteht ein jodsubstituiertes Zwischenprodukt, das in einer Kopplungsreaktion zu 3,4-Diacetylhexan-2,5-dion umgesetzt wird. Die summarische Reaktionsgleichung ist:



Reaktionsschema zur Bildung von 3,4-Diacetylhexan-2,5-dion.

Eine genaue Betrachtung des Reaktionsablaufes läßt Einzelheiten der hier ablaufenden anodischen Dimerisierung deutlicher erkennen. Entsprechend des Reaktionsschemas ist das saure Wasserstoffatom in der 3-Position unter Bildung eines Protons und des Acetylacetonanions leicht abspaltbar. An der Anode wird Jodid zu Jod oxidiert.

Jod bildet mit dem Anion ein in 3-Position jodsubstituiertes Acetylaceton. Da der Jodsubstituent sehr reaktiv ist geht die Substitutionsreaktion durch ein weiteres Acetylacetonanion am benachbarten Kohlenstoffatom glatt. Unter Abspaltung eines weiteren Jodidions, das wiederum oxidiert werden kann, wird das Produkt gebildet.



Mechanismus der anodischen Dimerisierung von Acetylaceton.

Zur freien Verwendung für Zwecke der Lehre und Ausbildung, gewerbliche Verwendung ist untersagt.

Ausführung

Chemikalien und Geräte

250 ml Aceton

40 mM Acetylaceton (4 g)

1 Spatelspitze NaI

Platinnetzelektrode

Eisendrahtelektrode

Becherglas

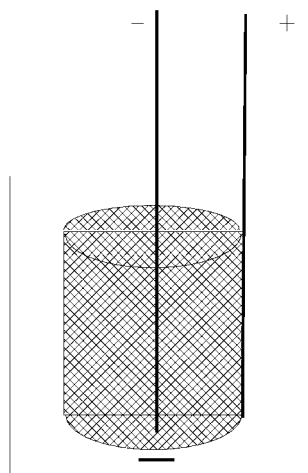
Magnetrührplatte

Rührfisch

Netzgerät (90 V, 0,5 A)

Aufbau

Die als Drahtwendel ausgebildete Eisendrahtelektrode wird als Kathode geschaltet; die Platinnetzelektrode konzentrisch angeordnet als Anode (vgl. Bild).



Anordnung für die Elektrolyse von Acetylaceton.

Die Lösung von Acetylaceton in Aceton wird in ein Becherglas gegeben und mit dem Rührfisch versehen auf den Magnetrührer gesetzt. Die beiden Elektroden werden so montiert, daß sie in die Lösung eintauchen, ohne sich zu berühren oder den Rührfisch zu behindern.

Versuchsablauf

Eine Gleichspannung von ca. 60 Volt* wird angelegt. Zunächst fließt ein sehr kleiner Gleichstrom, mitunter fließt kein meßbarer Strom. Nach Zugabe einer Spatelspitze NaI steigt der Strom rasch an. Er wird am Netzgerät auf 0,5 A begrenzt. Ist dieser Strom auch nach Erhöhen der Gleichspannung nicht erreichbar, muß weiteres NaI zugesetzt werden. Bei $I=0,5$ A wird zwei Stunden elektrolysiert. Durch die Joulesche Verlustwärme erwärmt sich die Reaktionsmischung. Abdampfendes Aceton muß da-

* Entsprechend den für elektrische Geräte und ihre Nutzung geltenden Vorschriften ist bei Gleichspannungen der hier verwendeten Größe ein im Vergleich zu deutlich kleineren Spannungen größere Vorsicht angezeigt. Dies gilt für den Berührungsschutz ebenso wie für Vorkehrungen gegen elektrische Kurzschlüsse.

her ersetzt werden. Falls das Aceton wegen übermäßiger Erwärmung zu rasch abdampft kann es auch zu erheblichen Jodverlusten kommen. In diesem Fall sinkt der Elektrolysestrom dramatisch ab. Durch Zugabe von etwas NaI kann der Verlust leicht ausgeglichen werden. Nach Ablauf der Elektrolysezeit werden die Elektroden entnommen. Am Rotationsverdampfer wird das Aceton aus der Reaktionslösung abgezogen. Das braunefärbte Produkt wird mit 10 ml Aceton aufgenommen. Diese Mischung wird über Nacht im Gefrierschrank aufbewahrt. Die am nächsten Morgen ausgefallenen Kristalle werden auf einem Büchnertrichter abgetrennt. Waschen mit Wasser führt zur weitgehenden Entfärbung (Waschen mit Wasser/Aceton-Mischung (5:1) führt dagegen leicht zur völligen Auflösung des in Aceton gut löslichen Produktes.). Die erhaltenen Kristalle rekristallisieren bei ca. 160 °C, bei 160 °C ist erste Sublimation zu beobachten. Die dabei beobachteten weißen Kristalle des Produktes schmelzen in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 192 - 194 °C. Die Rohausbeute betrug im beschriebenen Beispiel 12 %.

Literatur

M.N. Elinson, T.L. Lizunova und T.I. Nikishin, Bull. Acad. Sci. USSR (Engl. Transl.) **41** (1992) 123.