



## Präparat 13: Bis(2-cyanoethyl)malonsäurediethylester (Michael-Addition)

### Allgemeine Vorschrift für die Michael-Addition

*Literatur:* H. G. O. Becker et al., *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, 23. Auflage, **2009**, S. 606.

Achtung!! Viele  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen sind giftig und tränenreizend!  
Nur im Abzug arbeiten!

In einem 1L-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler wird 1 mol der CH-aciden Komponente vorgelegt. Man gibt eine Katalysatorlösung aus 1 g Kaliumhydroxid in 10 ml Ethanol zu und tropft unter gutem Rühren 1.1 mol der frisch destillierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Komponente so zu, dass die Temperatur zwischen 30°C und 40°C gehalten werden kann. Zur Darstellung von Di-, Tri-, bzw. Tetraaddukten werden entsprechend 2, 3 bzw. 4 mol  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Komponente pro mol CH-acider Verbindung angewandt. Ist in der CH-aciden Verbindung mehr als ein acides Wasserstoffatom vorhanden und soll ein Monoaddukt dargestellt werden, wendet man 2 mol CH-acider Verbindung pro mol  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Komponente an. Man achte unbedingt darauf, dass die Reaktion schon nach dem Eintropfen eines kleinen Teils der vinylogenen Carbonylverbindung anspringt (Temperaturanstieg), anderenfalls muss mehr Katalysator zugefügt werden. Nach beendeter Zugabe bleibt der Ansatz ohne weiteres Rühren über Nacht stehen. Sich direkt aus der Reaktionslösung fest abscheidende Produkte werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert. Im anderen Falle versetzt man mit etwa gleichen Volumina Diethylether, neutralisiert mit der äquimolaren Menge Eisessig und wäscht mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird destilliert. Wurde ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel angewandt, so destilliert man dieses vor der eben beschriebenen Behandlung ab.

Ausgangsverbindungen: Malonsäurediethylester, Acrylnitril.

Produkt: Bis(2-cyanoethyl)malonsäurediethylester; Ausbeute: 90 %; Smp. 62°C (Ethanol).

**Betriebsanweisung** (nach § 14 GefStoffV (Gefahrstoffverordnung) vom 26.11.2010, geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 03.02.2015)

**1. Verwendete Chemikalien**

Bezeichnung	H-Sätze	P-Sätze	Gefahrenpiktogramme + Signalwort
Acrylnitril	225 301+311+331 315 317 318 335 350 361 411	201 210 261 273 280 301+310	 Gefahr
Bis(2-cyanoethyl)malonsäure-diethylester	302 312 332	280	 Achtung
Diethylether	224 302 336 EU019 EU066	210 261	 Gefahr
Essigsäure (100%; Eisessig)	226 314	280 305+351+338 310	 Gefahr
Ethanol	225	210 233 240 403+235	 Gefahr
Kaliumhydroxid	290 302 314	280 301+312+330 303+361+353 304+340+310 305+351+338	 Gefahr
Magnesiumsulfat	–	–	–
Malonsäurediethylester	319	305+351+338	 Achtung

**2. Gefahren für Mensch und Umwelt**

eingesetzte Stoffe	Anmerkungen
Acrylnitril	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen. Verursacht Hautreizungen. Kann allergische Hautreaktionen verursachen. Verursacht schwere Augenschäden. Kann die Atemwege reizen. Kann Krebs erzeugen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen. Giftig für Wasserorganismen. Mit langfristiger Wirkung.
Bis(2-cyanoethyl)malonsäurediethylester	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt. Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
Diethylether	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Kann explosionsfähige Peroxide bilden. Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
Essigsäure (100%; Eisessig)	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
Ethanol	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Verursacht schwere Augenreizung.
Kaliumhydroxid	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
Magnesiumsulfat	–
Malonsäurediethylester	Verursacht schwere Augenreizung.

**3. Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln**

eingesetzte Stoffe	Anmerkungen
Acrylnitril	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen. Einatmen von Dampf vermeiden. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Schutzhandschuhe/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFT-INFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
Bis(2-cyanoethyl)malonsäurediethylester	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung tragen.
Diethylether	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Einatmen von Dampf vermeiden. Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

Essigsäure (100%; Eisessig)	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Sofort GIFTINFORMATIPONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
Ethanol	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
Kaliumhydroxid	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. BEI VERSCHLÜCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. Mund ausspülen. BEI BERÜHERUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen. BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Sofort GIFTINFORMATIONSZNETRUM oder Arzt anrufen. BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
Magnesiumsulfat	–
Malonsäurediethylester	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandenen Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

#### 4. Verhalten im Gefahrfall

<p>Verschütteter Diethylether und verschüttetes Ethanol vorsichtig mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen (Schutzhandschuhe!) und im vorgesehenen Behälter entsorgen. Dabei sollte Einatmung vermieden werden. Zündquellen sind fernzuhalten. Im Brandfall Pulver- oder Kohlendioxidlöscher verwenden.</p> <p>Verschüttetes Acrylnitril vorsichtig (!) mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen (Schutzhandschuhe!) und im vorgesehenen Behälter entsorgen.</p> <p>Verschütteter Bis(2-cyanoethyl)malonsäurediethylester und Malonsäurediethylester mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen (Schutzhandschuhe!) und im vorgesehenen Behälter entsorgen.</p> <p>Verschüttete Essigsäure mit Wasser verdünnen, mit Natriumhydrogencarbonat- oder Natriumcarbonat-Lösung neutralisieren und anschließend mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen und im vorgesehenen Behälter entsorgen.</p> <p>Verschüttetes Kaliumhydroxid vorsichtig in Wasser lösen (exotherm!), mit verdünnter Salzsäure neutralisieren und im vorgesehenen Behälter entsorgen (Schutzhandschuhe!).</p> <p>Verschüttetes Calciumchlorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat und Natriumsulfit mit einem Lappen (o.ä.) aufnehmen und im vorgesehenen Behälter entsorgen.</p> <p>Nach dem Verschütten von Substanzen ist die Laboraufsicht/der Assistent zu benachrichtigen!</p>
--

**5. Erste Hilfe-Maßnahmen**

<b>Acrylnitril</b>
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
<b>Bis(2-cyanoethyl)malonsäure-diethylester</b>
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
<b>Diethylether</b>
Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
<b>Essigsäure (100%; Eisessig)</b>
Nach Hautkontakt: Kontaminierten Kleidung sofort ausziehen. Mit Seife und Wasser abwaschen. Evtl. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Evtl. Arzt konsultieren.
<b>Ethanol</b>
Nach Hautkontakt: Mit Seife und viel Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Ggf. Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
<b>Kaliumhydroxid</b>
Nach Hautkontakt: Kontaminierte Kleidung sofort ausziehen. Mit Seife und Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.
<b>Magnesiumsulfat</b>
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen. Nach Verschlucken: Mund mit Wasser ausspülen. Nach Inhalation: Frischluft.
<b>Malonsäurediethylester</b>
Nach Hautkontakt: Mit Seife und Wasser abwaschen. Arzt konsultieren. Nach Augenkontakt: Mit reichlich Wasser bei geöffnetem Lidspalt ausspülen (mindestens 15 Minuten). Augenarzt hinzuziehen. Nach Verschlucken: KEIN Erbrechen herbeiführen. Mund mit Wasser ausspülen. Arzt konsultieren. Nach Inhalation: Frischluft. Arzt konsultieren.

## 6. Entsorgung

Alle halogenhaltigen, organischen Lösungen (nur organische Halogenide, z.B. Chloroform, Brombenzol; keine anorganischen Salze, wie z.B. NaCl, KI, CaCl<sub>2</sub>) werden in den Behälter für **Lösemittel und Lösemittelgemische halogenhaltig** gegeben.

Alle halogenfreien, organischen Lösungen werden in den Behälter für **Lösemittel und Lösemittelgemische halogenfrei** gegeben.

Alle wässrigen Lösungen (pH-Wert sollte zwischen 6 und 8 liegen) werden in den Behälter für **Sonstige Konzentrate schwermetallhaltig, organisch** gegeben. Dies gilt auch für wässrige Lösungen bzw. Phasen, die in Kontakt mit organischen Halogeniden waren!

Aufsaug- und Filterpapiermaterial, Lappen, Wischtücher und Schutzkleidung die mit Gefahrstoffen verunreinigt sind, werden in den Behälter für **Chemisch verunreinigte Betriebsmittel, Aufsaug- und Filtermaterialien** gegeben.