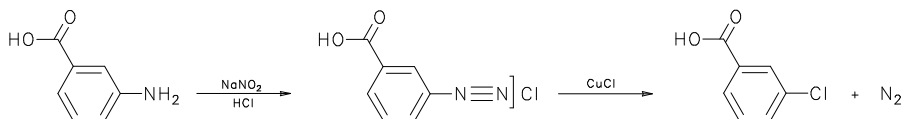


## 10.2.1. 3-Chlorbenzoesäure

### Reaktion:



**Ansatz:** 1,4 g 3-Aminobenzoessäure; 0,7 g NaNO<sub>2</sub>  
25,0 g CuSO<sub>4</sub> × 5H<sub>2</sub>O; 6,0 g NaCl  
3,15 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; Salzsäure

### Vorschrift:

#### 1. Herstellung von Kupfer(I)chlorid

In einem 500-mL-Rundkolben werden unter Rühren und Erwärmen Kupfersulfat und Natriumchlorid in 80 mL Wasser gelöst. Dazu soll langsam das in 40 mL Wasser gelöste Natriumsulfit gegeben werden. Nach Abkühlen wird vom ausgefallenen Kupfer(I)chlorid abdekantiert, der Niederschlag zweimal durch Dekantieren mit Wasser gewaschen und danach in 40 mL konz. Salzsäure gelöst. Der Kolben wird bis zur Weiterverarbeitung durch einen Stopfen verschlossen.

#### 2. Herstellung des Diazoniumsalzes

In einem Becherglas wird 3-Aminobenzoessäure in einem Gemisch aus 2 mL konz. Salzsäure und 13 mL Wasser unter Erwärmen gelöst. Es ist möglich, dass sich die 3-Aminobenzoessäure nicht vollständig löst bzw. beim Abkühlen teilweise wieder ausfällt. Nach Abkühlung auf 0 °C wird unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung bei 0 °C das in 3 mL Wasser gelöste Natriumnitrit langsam zugegeben, wobei die Temperatur nicht über 5°C steigen darf. Während der Zugabe beginnt sich eventuell vorhandener Niederschlag unter Bildung des gelblichen Diazoniumions aufzulösen.

#### 3. Sandmeyer-Reaktion

Die frisch hergestellte Diazoniumsalzlösung wird unter Rühren und Kühlung bei 0 °C in die Kupfer(I)chloridlösung eingetragen. Die Umsetzung verläuft schnell und unter Aufschäumen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Kühlung entfernt und die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Das Produkt scheidet sich ab und wird nach Beendigung der Stickstoffentwicklung und Abkühlung saugfiltriert. Es wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in Wasser oder in Wasser/ Ethanol umkristallisiert.

### Bemerkungen:

- (1) Die Zugabe äquivalenter Mengen Nitrit kann durch den Nachweis von freier salpetriger Säure mittels Iodidstärkepapier geprüft werden. Bei dieser Ansatzgröße jedoch nicht unbedingt erforderlich.
- (2) Achtung: Bei der Sandmeyer-Reaktion zu starkes Aufschäumen durch Temperaturregulierung vermeiden.
- (3) Zur Umkristallisation in Wasser: In kaltem Wasser ist das Produkt fast unlöslich. Für 1 g Produkt sind ca. 180 mL Wasser notwendig. Die Umkristallisation erfolgt in einer Rückflussapparatur, wobei die Lösung kurz zum kräftigem Sieden erhitzt werden soll. Falls noch ungelöstes Produkt vorhanden ist, Heizquelle entfernen, durch den Kühler etwas Wasser zugeben und wieder zum Sieden erhitzen. Gegebenfalls muss das mehrmals wiederholt werden. Wenn am Ende immer noch ungelöstes Produkt vorhanden ist, soll die Lösung heiß saugfiltriert werden. Günstig, ist es dann den Büchnertrichter und die Saugflasche vorzuwärmen.
- (4) Umkristallisation in Ethanol/ Wasser. Unter leichtem Erwärmen wird das Rohprodukt vollständig in möglichst wenig Ethanol gelöst. Im Reagenzglasversuch waren für 150 mg weniger als 1,5 mL notwendig. Anschließend wird die Lösung unter Rühren in ein heißes Gemisch aus Ethanol und Wasser im Verhältnis (1:7) gegeben. Die gesamte Lösung wird kurz zum Sieden erhitzt und dann zur Auskristallisation bei Raumtemperatur stehengelassen. 3-Chlorbenzoessäure beginnt in schönen Nadeln auszukristallisieren. Das wird durch Kühlung vervollständigt. Im erwähnten Reagenzglasversuch wurden ca. 4 mL der Wasser/ Ethanol-Mischung verwendet.

Mechanismus: Darstellung aromatischer Halogenide nach Sandmeyer

Produkt: 3-Chlorbenzoesäure: Schmp.: 156 °C

Literatur: nach Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Auflage, **1999**, 586

Gefährdung: Bei Umsetzungen mit salpetriger Säure ist Vorsicht und Sorgfalt geboten. Immer unter dem Abzug arbeiten. Natriumnitrit ist giftig (T), jeglichen Kontakt sowie Einatmen der Dämpfe vermeiden. Natriumnitrit ist brandfördernd (O), jeden Kontakt mit brennbaren Stoffen vermeiden. Salzsäure wirkt ätzend (C), Einatmen der Dämpfe und Kontakt mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Natriumsulfit wirkt reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Kupfer(II)sulfat ist gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper vermeiden.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Heizbad entfernen, Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, abkühlen lassen

Abzug schlieÙe, bei Kontakt mit Säure mit viel Wasser spülen

Entsorgung: Reaktionslösung und Waschwasser in Sammelbehälter für nitrit-/nitratthaltige anorganische Säuren.

Betriebsanweisung

### 1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
3-Chlorbenzoesäure	156,57	155-57	274-76	Xi	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
3-Aminobenzoesäure	137,14	172-174		Xn	H302, H315, H319, H335	P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
Kupfer(II)sulfat x 5H <sub>2</sub> O	249,68	110 (dec)		Xn, N	H302, H315, H319, H410	P264, P273, P280, P301+P312, P302+P352, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P362, P391, P501
Kupfer(II)sulfat	159,60	200 (dec)		Xn, N	H302, H315, H319, H410	P264, P273, P280, P301+P312, P302+P352, P305+P351+P338, P321, P330, P332+P313, P337+P313, P362, P391, P501
Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Kupfer(I)chlorid	98,99	619-620		Xn, N	H302, H410	P264, P273, P301+P312, P330, P391, P501
Natriumnitrit	69,00	271	320	T, O, N	H272, H301, H400	P210, P220, P221, P264, P273, P280, P301+P310, P321, P330, P370+P378, P391, P405, P501
Natriumchlorid	58,45	802	1413			
Natriumsulfit	126,04	>500				
Salzsäure, >25 %		-70	107	C	H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501

## 2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
3-Chlorbenzoesäure	ADL	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
3-Aminobenzoesäure	ADL	BK	WK	W	L	WEA	WSchCP
Kupfer(II)sulfat x 5H <sub>2</sub> O	ADL	BK	WK	W	L	WEA	
Kupfer(I)chlorid	ADL	BK	WK	W	L	WEA	
Natriumnitrit	TDL	BHK	WK	WA	L	WEKA	
Natriumchlorid	AD	BK	W	W	L	A	
Natriumdisulfit	ADT	BK	WK	WA	L	WEA	
Salzsäure > 25 %	ADL	BHK	WFK	WA	LA	WA	

## Kürzel

Allgemeine Schutzmaßnahmen		Körperschutzmaßnahmen		Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen	
A	Arbeiten nur unter dem Abzug	A	Atemschutzmaske mit Filter	T	Trockenlöscher verwenden
D	Behälter dicht verschlossen halten	B	Schutzbrille	W	mit Wasser löschen
K	Behälter kühl aufbewahren	G	Gesichtsschutzschirm	F	mit flüssigkeitsbindendem Mittel aufnehmen
L	Aufbewahrung und Verarbeitung an gut belüfteten Ort	H	Schutzhandschuhe	C	CO <sub>2</sub> -Löscher verwenden
S	Sichern mit Schutzscheibe	K	Schutzkittel oder Schürze	S	Mit Sand löschen
T	Behälter trocken halten			Sch	Schaumlöscher
G	Behälter im Gefrierschrank lagern			P	Pulverlöscher

Anweisungen zur Ersten Hilfe							
bei Hautkontakt		bei Augenkontakt		bei Inhalation		bei Verschlucken	
K	Kontaminierte Kleidung sofort entfernen	T	gesondert aufgeführte Augentropfen benutzen	L	Frischlufte zuführen	F	gesondert aufgeführte Flüssigkeit trinken
F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	B	Atmung kontrollieren, künstliche Beatmung	W	Wasser trinken
W	mit Wasser spülen, waschen oder duschen	W	mit Wasser spülen	A	Arzt aufsuchen	A	Arzt aufsuchen
V	Verband als Infektionsschutz erforderlich	V	Augenverband erforderlich	D	Dexamethason-Spray anwenden	E	Erbrechen auslösen
A	Arzt aufsuchen	A	Augenarzt aufsuchen			K	Aktivkohleschlammung trinken