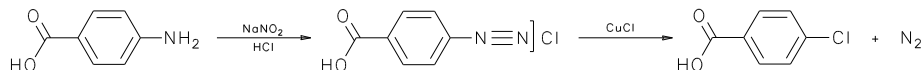


10.2.2. 4-Chlorbenzoesäure

Reaktion:



Ansatz: 2,8 g 4-Aminobenzoessäure

1,4 g NaNO_2

50,0 g $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$

12,0 g NaCl

6,3 g Na_2SO_3

Salzsäure

Vorschrift:

1. Herstellung des Diazoniumsalzes

In einem 100 mL Becherglas wird 4-Aminobenzoessäure in einem Gemisch aus 4 mL konz. Salzsäure und 25 mL Wasser evtl. unter Erwärmen gelöst. Die Säure kann sich unter Umständen nicht vollständig lösen bzw. beim Abkühlen teilweise wieder ausfallen. Nach Abkühlung auf 0 °C wird unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung bei 0 °C das in 5 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.

2. Herstellung von Kupfer(I)chlorid

In einem 500-mL-Rundkolben werden unter Rühren und Erwärmen Kupfersulfat und Natriumchlorid in 160 mL Wasser gelöst. Dazu soll langsam das in 80 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 80 mL konz. Salzsäure gelöst. Der Kolben wird bis zur Weiterverarbeitung durch einen Stopfen verschlossen.

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 umkristallisiert.

Literatur: nach Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Auflage, 1999, 586, 593-594

Produkt: 4-Chlorbenzoessäure: Schmp.: 242 °C.

Ausbeute:

Mechanismus: Darstellung aromatischer Halogenide nach Sandmeyer

Bemerkungen: Die Zugabe äquivalenter Mengen Nitrit kann durch den Nachweis von freier salpetriger Säure mittels Iodidstärkepapier geprüft werden. Bei dieser Ansatzgröße jedoch nicht unbedingt erforderlich. Achtung: Bei der Sandmeyer-Reaktion zu starkes Aufschäumen durch Temperaturregulierung vermeiden.

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.

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

Zeitaufwand: Apparaturaufbau: 0,5 h; Reaktionsdauer: 2,5 h; Aufarbeitung: 1,0 h.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
4-Chlorbenzoesäure	156,57	239-41	274-76	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
4-Aminobenzoesäure	137,14	188-189		Xn	H302, H315, H317, H319, H335	P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P330, P333+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
Kupfer(II)sulfat x 5H ₂ 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
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
4-Chlorbenzoesäure	ADL	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
4-Aminbenzoesäure	ADL	BK	WK	W	L	WEA	SchP
Kupfer(II)sulfat x 5H ₂ 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	