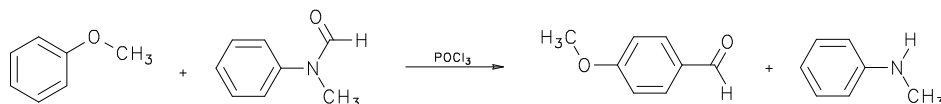


## 6.3.1. 4-Methoxybenzaldehyd

4-Methoxybenzaldehyd ist jeweils eine Stufe eines Zweistufenpräparates:

1. Stufe: 4-Methoxybenzaldehyd
2. Stufe: 4-Methoxybenzylalkohol (7.4.1) oder 4-Methoxybenzaldehyd
3. Stufe: 4,4'-Methoxyphenylbut-3-en-2-on (9.3.1.1)

Reaktion:



Ansatz:

21,6 g Anisol

40,5 g N-Methylformanilid

47,0 g Phosphorylchlorid

Natriumhydroxid, Diethylether, Natriumhydrogencarbona, Natriumhydrogensulfid-Lösung

Vorschrift:

Achtung, es soll unter Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden!

Zu einer auf 10 °C gekühlten Lösung von 21,6 g Anisol und 40,5 g N-Methylformanilid werden unter kräftigem Rühren 47 g frisch destilliertes Phosphorylchlorid (1) so zugetropft, dass die Innentemperatur 20 °C nicht überschreitet. Anschließend wird die Mischung gerührt - zunächst solange bei 20 °C bis sie fest ist (ca. ½ h) und danach noch drei Stunden bei 60 °C. Nach Abkühlung auf unter 5 °C werden zur Hydrolyse insgesamt ca. 200 g Eis portionsweise in den Reaktionskolben gegeben. Dabei besonders am Anfang nur kleine Portionen zugeben und warten bis sich die Mischung wieder abgekühlt hat!

Anschließend wird die Lösung mit einer gesättigten Natronlauge auf pH = 6 eingestellt. Auch hier ist die Temperatur zu kontrollieren und gegebenenfalls bis zur Abkühlung die Zugabe zu unterbrechen!

Nun wird zunächst die Reaktionslösung zweimal mit je 40 ml Diethylether und anschließend die Etherphase zweimal mit je 40 ml Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Zur weiteren Reinigung wird das 4-Methoxybenzaldehyd, das sich in der Etherphase befindet, durch Schütteln mit 40 ml 40%-iger NaHSO<sub>3</sub>-Lösung als Bisulfitaddukt gefällt. Es ist auf genaue Konzentration der Hydrogensulfidlösung zu achten. (3)

Der abgeschiedene Niederschlag wird saugfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und danach in 30 ml Wasser aufgeschlämmt und mit 2 N Schwefelsäure versetzt bis zu einem stark sauren pH-Wert. Diese Lösung wird ca. eine halbe Stunde erwärmt. Die Zersetzung ist beendet, wenn die Schwefeldioxidentwicklung aufhört. (4)

Nach dem Abkühlen soll die Lösung zweimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert werden. Dazu werden im Kolben 25 mL Ether zugegeben, kurz gerührt und anschließend im Scheidetrichter abgetrennt. Beim Ausschütteln direkt im Scheidetrichter besteht die Gefahr von Gasentwicklung und Spritzen.

Die vereinigten organischen Phasen werden durch zweimaliges Schütteln **mit Natriumhydrogencarbonatlösung** entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet(5). Nach Abtrennung des Diethylethers mit Hilfe des Rotationsverdampfers wird das Rohprodukt durch Destillation gereinigt.

Bemerkungen:

(1) Verwenden Sie frisch oder am Vortag destilliertes Phosphorylchlorid.

(2) Bedenken Sie bei der Wahl des Reaktionskolbens, dass im Verlauf der Reaktion 200 g Eis bzw. Natronlauge zugegeben werden.

(3) Natriumhydrogensulfidlösung gibt es nicht im Lager. Informieren Sie sich im Vorfeld deshalb über die Darstellung von wässriger Natriumhydrogensulfidlösung. Erfahrungsgemäß machen die Studierenden häufig Fehler bei der Herstellung

der 40 mL einer 40%-igen Lösung. Berechnen Sie Ihre Einwaage richtig! Verlassen Sie sich nicht auf die Aussagen der Assistent\*innen!

(4) Bedenken Sie dass bei der Zerstörung des Bisulfitadduktes giftiges SO<sub>2</sub> entsteht, welches nicht in die Atmosphäre gelangen darf!

(5) Bei der Extraktion mit NaHCO<sub>3</sub> soll vorsichtig geschüttelt werden wegen der CO<sub>2</sub>-Entwicklung

(6) Vom Rohprodukt und Produkt sollen NMR-Spektren angefertigt werden!

Mechanismus: elektrophile Substitution an Aromaten, Vilsmeier-Formylierung

Produkt: 4-Methoxybenzaldehyd (Anisaldehyd): Sdp.: 248 °C (135°C/16 Torr)

Literatur: Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, **1999**, 20. Auflage, 364-365

Notfallregelung/ Abschaltanweisung: Heizbad entfernen, Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, abkühlen lassen, Abzug schließen, bei Kontakt mit Säure mit viel Wasser spülen

Gefährdung: N-Methylanilin ist giftig (T), jeglichen Kontakt mit dem menschlichen Körper sowie Einatmen der Dämpfe vermeiden. Natriumhydrogensulfit, Phosphorylchlorid, Natriumhydroxid und Schwefelsäure wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Anisol und N-Methylformanilid wirken reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Entsorgung: Destillationsvorlauf und -rückstand sowie Diethylether in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Reaktions- und Waschlösungen in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen.

#### Betriebsanweisung

##### 1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
4-Methoxybenzaldehyd	136,15	0-2	248	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
Phosphorylchlorid	153,33	1,25	105,8	C, T+	EUH014, EUH029, H302, H314, H330, H372	P260, P264, P280, P284, P301+P312, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P314, P320, P403+P233, P405, P501
N-Methylformanilid	135,16	9-13	243	Xn	H302, H317	P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P321, P330, P333+P313, P363, P501
Anisol	108,14	-37	153,7		H226	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501
Schwefelsäure, konz.	98,08	3	290	C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Natriumhydroxid	40,0	318	1390	C	H314	P260, P264, P280, 301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Diethylether	74,12	-116	34,5	F+, Xn	EUH019, EUH066, H224, H302, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P330, P370+P378, P403+P235, P501
Natriumhydrogencarbonat	84,01	270				
Natriumhydrogensulfid- 39%-ig		-44	146	Xn	EUH031, H302	P264, P301+P312, P330, P501
Natriumdisulfid	190,10	150 (Z)		Xn	EUH031, H302, H318	P264, P280, P301+P312, P305+P351+P338, P310, P330, P501
Natriumsulfat	142,04	888				

## 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-Methoxybenzaldehyd	DL	BK	W	W	L	WEA	Psch Feuerlöscher P, K, W
Phosphorylchlorid	ADL	BHK	WKA	WA	L	WA	
N-Methylformanilid	ADL	BK	WK	WA	L	WEA	WCSchP
Anisol	DL	BHK	WK	WA	LA	WA	PSch
Schwefelsäure, konz.	ADL	BHK	WA	WA	LA	WA	Nicht Wasser
Natriumhydroxid	TD	BHK	WFK	WA	LA	WA	CPSch
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Natriumhydrogencarbonat	AD	BK	W	W	L		
Natriumhydrogensulfid- 39%-ig	DL	BHK	WK	WA	L	WEA	
Natriumdisulfid	ADT	BK	WK	WA	L	WEA	
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		

### 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	Frischluf 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