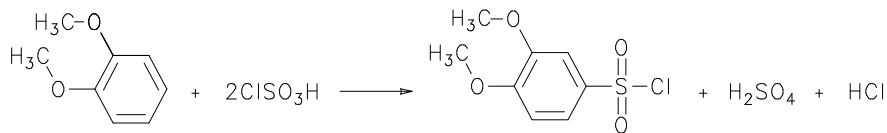


6.5.4. 3,4-Dimethoxybenzolsulfonsäurechlorid

Reaktion:



Ansatz:

20,0 g Veratrol

42,1 g Chlorsulfonsäure

130 mL trockenes absolutiertes Chloroform

14,5 g Natriumchlorid

Kaliumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat, n-Hexan

Vorschrift:

Zunächst wird das Veratrol in 73 mL Chloroform durch intensives Rühren mit einem dreieckigen Magnetrührer gelöst. Dann wird nach Zugabe von 14,5 g Natriumchlorid bei Raumtemperatur ein Gemisch aus 56 mL Chloroform und 24 mL Chlorsulfonsäure innerhalb von 2,5 Stunden zugetropft, wobei wieder intensiv gerührt wird. Beim Zutropfen wird das Reaktionsgemisch grauweiß und zunehmend viskoser. Es wird bei der angegebenen Temperatur 21 Stunden bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung gerührt.

Anschließend wird die Reaktionsmischung sehr vorsichtig unter intensivem Rühren in ein Becherglas gegeben, in dem sich 400 g zerstoßenes Eis und soviel Wasser befinden, dass ein leichtes Rühren möglich ist. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige zweimal mit 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organische Phasen werden zweimal mit je 80 mL Wasser, zweimal mit je 80 mL Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder zweimal mit je 80 mL Wasser säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Chloroforms wird das leicht braunorange Rohprodukt im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Der erhaltene Kristallbrei wird in Toluol gelöst, mit n-Hexan überschichtet und zur erneuten Kristallisation in den Kühlschrank gestellt.

Bemerkungen:

- (1) Achtung: Derzeit gibt es keine Chlorsulfonsäure im Lager! Sie kann aber bestellt werden!
- (2) Es ist nur frisch destilliertes Chloroform einzusetzen. Chloroform muss vor Beginn der Synthese von 3,4-Dimethoxybenzolsulfonsäurechlorid über Calciumchlorid getrocknet und danach destilliert werden.
- (3) Bei der Reaktion entsteht Chlorwasserstoff, welcher nicht in den Abzug/ die Umwelt entweichen darf.

Mechanismus: Elektrophile Substitution an Aromaten - Chlorsulfonierung

Produkt: 3,4-Dimethoxybenzolsulfonsäurechlorid (3,4-Dimethoxy-benzensulfochlorid): Schmp.: 68 °C

Literatur

- [1] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, **1999**, 18. Auflage, 310-311;
- [2] H.J..Riedel, *Dissertation* (Hamburg) **1983**, 128

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, Abzug schließen

Gefährdung: Vorsicht! Chlorsulfonsäure ist sehr stark ätzend. Augen vor Dämpfen schützen. Chlorsulfonsäure hydrolysiert sehr leicht und reagiert mit Wasser sehr heftig. Chlorsulfonsäure und 3,4-Dimethoxybenzol-

sulfonsäurechlorid wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Chloroform, Toluol und Veratrol sind gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Toluol ist leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Entsorgung: Reaktionslösung in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Waschwasser in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Chloroform und Toluol (Mutterlauge) in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
3,4-Dimethoxybenzolsulfonsäurechlorid		62,5				
Veratrol, Brenzcatechindimethylether	138,17	28-29	206	Xn	H302	P264, P301+P312, P330, P501
n-Hexan	86,18	-100	68,7	F, Xn, N	H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P273, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P303+P361+P353, P308+P313, P321, P331, P332+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P405,
Chlorsulfonsäure	116,52	-80	152 (Z)	C	EUH014, H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501
Chloroform	119,38	-64	61,1	Xn	H302, H315, H350, H373	P201, P202, P260, P264, P280, P281, P301+P312, P302+P352, P308+P313, P321, P330, P332+P313, P362, P405, P501
Natriumchlorid	58,45	801	1461			
Kaliumhydroxid	56,11	361	1320	C	H302, H314	P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Natriumhydrogencarbonat	84,10	270				
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
3,4-Dimethoxybenzolsulfonsäurechlorid							
Veratrol	DLK	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
n-Hexan	DL	BK	WK	W	L	WA	PSchFeuerlöscher P, K
Chlorsulfonsäure	DK	BK	WFK	WA	LA	WA	
Chloroform	ADKL	BHK	WK	WA	LBA	FKA	
Natriumchlorid	AD	BK	W	W	L	A	
Kaliumhydroxid	TD	BHK	WK	WA	LA	WA	
Natriumhydrogencarbonat	AD	BK	W	W	L		
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 ₂ -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	Frischluft 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