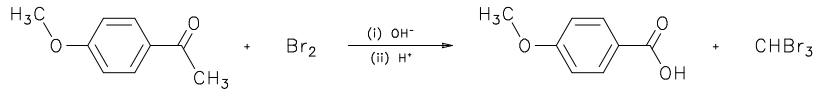


7.3.1. 4-Methoxybenzoesäure

4-Methoxybenzoesäure ist eine Stufe eines Zweistufenpräparates:

1. Stufe: 4-Methoxyacetophenon (6.2.1.) 2. Stufe: 4-Methoxy-benzoesäure

Reaktion:



Ansatz:

3,8 g 4-Methoxyacetophenon

10,0 g NaOH

12,0 g Brom

2,5 g Natriumdisulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

25 mL Dioxan

Diethylether, Salzsäure, Ethanol, Aceton

Vorschrift: Zunächst wird die Hypobromitlösung hergestellt indem zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 10 g Natriumhydroxid in 50 mL Wasser unter Rühren Brom getropft wird. Wenn die Lösung nach vollständiger Zugabe farblos ist, wird weiterhin in der Kälte das in Dioxan gelöste 4-Methoxyacetophenon so zugetropft, dass die Temperatur unterhalb von 10°C bleibt. Nachdem dann noch eine Stunde bei Raumtemperatur wurde, wird das gebildete Bromoform im Scheidetrichter abgetrennt. Evtl. ist zur besseren Abtrennung ein Zusatz von 25 mL Diethylether erforderlich. Die wässrige, alkalische Phase wird mit einer Lösung von 2,5 g Natriumdisulfit in 40 mL Wasser versetzt, anschließend mit konz. Salzsäure angesäuert bis zum pH 1-2. Dabei fällt die Anissäure aus. Sie wird saugfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (1:1) oder einem Gemisch aus Aceton und Wasser (2:3) umkristallisiert.

Bemerkungen:

- (1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ dient zur Reduktion von überschüssigem Brom, beim Ansäuern entsteht aus nicht verbrauchtem Natriumdisulfit SO_2 . Aus diesem Grund ist unbedingt unter dem Abzug zu arbeiten.
- (2) Die Reaktion sowie die Reinigung des Produktes soll dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Verwenden Sie Silicagelfolie und als Laufmittel Diethylether oder Chloroform. Die Dedektion kann mit UV-Licht oder in der Iodkammer erfolgen. Beachten Sie die folgenden R_f -Werte: 4-Methoxyacetophenon = 0,91(0,55) bzw. 4-Methoxybenzoesäure = 0,57(0,10). Die DCs sind ins Laborjournal einzukleben!

Mechanismus: Oxidation von Methylketonen mit Hypobromit - Haloformreaktion (Einhorn-Reaktion)

Produkt: 4-Methoxybenzoesäure (Anissäure): Schmp.: 184-185 C

Literatur

[1] Hünig, Märckel, Sauer, *Integriertes organisches Praktikum*, Verlag Chemie, **1979**, 452 -454;

[2] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, **1999**, 20. Auflage, 414-415

[3] Eicher, Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1.Auflage, **1993**, 143 - 146

Gefährdung: Brom ist sehr giftig (T+), jeglichen Kontakt mit dem menschlichen Körper sowie Einatmen der Dämpfe vermeiden. Salzsäure, Brom und Natriumhydroxid wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Schwefeldioxid und Bromoform sind giftig (T), jeglichen Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Dioxan, 4-Methoxyacetophenon und Natriumdisulfit sind gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. Aceton und Dioxan sind leichtentzündlich (F), alle von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Notfallregelung/ Abschaltanweisung:

Natriumthiosulfatlösung verwenden um Brom (Abfälle, kontaminierte Geräte u.s.w.) zu vernichten
Stecker ziehen, evtl. Notausschalter bedienen, Abzug schließen

Entsorgung: Reaktionslösung in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Bromoform bzw. Gemisch Bromoform/Diethylether in Sammelbehälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel. Aceton in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
4-Methoxybenzoesäure	152,15	182-185	277	Xi		P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
4-Methoxyacetophenon	150,18	36-38	258	Xn	H302, H315	P264, P280, P301+P312, P302+P352, P321, P330, P332+P313, P362, P501
Natriumhydroxid	40,0	318	1390	C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Brom	159,82	-7	58,8	T+, C, N	H314, H330, H400	P260, P264, P273, P280, P284, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P320, P391, P403+P233, P405, P501
Natriumdisulfit	190,10	150 (Z)		Xn	EUH031, H302, H318	P264, P280, P301+P312, P305+P351+P338, P310, P330, P501
Dioxan	88,11	11-13	101,5	Xn, F	EUH019, EUH066, H225, H319, H335, H351	P201, P202, P210, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P281, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P313, P312, P337+P313, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501
Diethylether	74,12	-116	34	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

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
Ethanol	46,07	-114	78,2	F	H225	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501
Aceton	58,08	-96	56	F, Xi	EUH066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P337+P313, P370+P378, P403+P235, 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-Methoxybenzoesäure	DTK	BK	WK	W	L	WE	WCSchP
4-Methoxyacetophenon	KD	BK	WK	W	L	WEA	WCSchP
Natriumhydroxid	TD	BHK	WFK	WA	LA	WA	CPSch
Brom	ATDKL	BHK	WK*	WA	LA	WA	
Natriumdisulfit	ADT	BK	WK	WA	L	WEA	
Dioxan	ADL	BHK	WK	WA	L	WF	WCSchP
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Salzsäure > 25 %	ADL	BHK	WFK	WA	LA	WA	
Ethanol	DKL	BHK	WK	WA	L	WA	CSchP
Aceton	DLK	BK	WK	WA	L	WAK	PSch

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	Frischlucht 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