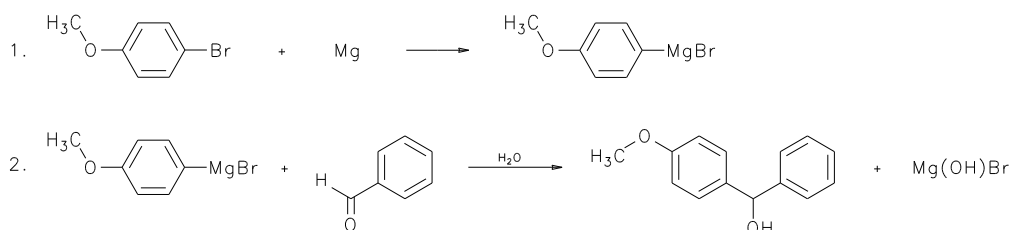


8.2.3. 4-Methoxybenzhydrol

4-Methoxybenzhydrol ist eine Stufe eines Zweistufenpräparates:

4-Bromanisol (6.4.1.) → 4-Methoxybenzhydrol

Reaktion:



Ansatz: 1,6 g Mg-Späne
11,6 g 4-Bromanisol
5,5 g Benzaldehyd, frisch destilliert
ca. 110 ml Diethylether, davon 50 ml absolut
Calciumchlorid, NH₄Cl-Lösung, Natriumcarbonatlösung, 40%-iger Natriumhydrogensulfidlösung,
Natriumsulfat, Petrolether

Vorschrift: Es ist unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit zu arbeiten. In einem 250-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler mit Calciumchloridrohr werden die Magnesiumspäne mit abs. Diethylether versetzt, so dass sie gerade bedeckt sind (ca. 10 mL). Dazu werden ca. 1 mL 4-Bromanisol gegeben. Die Reaktion soll „anspringen“, was sich durch eine leichte Trübung der Lösung und durch Erwärmen des Diethylethers bis zum Sieden bemerkbar macht. Evtl. ca. 5 Minuten warten. Gegebenenfalls kann die Reaktion mit einigen Tropfen Br₂, CCl₄ oder einigen Körnchen J₂ und durch gelindes punktuelltes Erwärmen gestartet werden. Es ist günstiger in dieser Phase nicht zu rühren.

Nach dem Anspringen wird das restliche 4-Bromanisol, gelöst in 40 mL abs. Diethylether, unter Rühren so zugetropft, dass der Diethylether siedet. Falls die Reaktion sehr heftig wird, kühlt man den Rundkolben. Anschließend wird zum Sieden erhitzt, bis sich praktisch alles Magnesium gelöst hat (etwa 30 min). (Heizbad vorheizen auf ca. 45 °C)

Zu der Grignard-Reagens-Lösung wird sofort das in 10 ml abs. Diethylether gelöste Benzaldehyd unter Rühren getropft.

Wenn die Zugabe beendet ist, erhitzt man zwei Stunden zum Sieden, kühlt ab, hydrolysiert durch Zugabe von 10 g zerstoßenem Eis und gibt so viel gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung zu, bis sich der während der Umsetzung entstandene Niederschlag gerade löst.

Die etherische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 25 mL „ungetrocknetem“ Diethylether extrahiert. Zur Abtrennung von unumgesetzten Benzaldehyd werden die vereinigten Etherextrakte zweimal mehrere Minuten mit je 10 mL 40%-iger Natriumhydrogensulfidlösung*** kräftig geschüttelt. Danach wird die etherische Lösung mit 10 mL verdünnter Natriumcarbonatlösung sowie 20 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach vollständiger**** Abtrennung des Diethylethers mit Hilfe des Rotationsverdampfers kristallisiert das Produkt aus. Die Kristallisation kann durch Zugabe von Petrolether gefördert werden. Umkristallisiert wird aus Diethylether. Zugabe von Petrolether unterstützt bei Bedarf das Ausfallen gelblicher Kristalle.

Literatur:

nach Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Auflage, **1999**, 543 – 545

M.P.Balfe, M.A.Doughty, J.Kenyon und R.Poplett *J.Chem.Soc.* **1942**, 605

Produkt: 4-Methoxybenzhydrol: Schmp.: 59 – 60 °C

Ausbeute

Mechanismus: Umsetzung einer Grignard-Verbindung mit einem Aldehyd unter Bildung eines sekundären Alkohols

Bemerkungen: : *** Die 40 %ige wässrige Lösung wird durch Lösen von Natriumdisulfit hergestellt. **** Es ist darauf zu achten, dass der Diethylether vollständig entfernt wird.

Gefährdung: Benzaldehyd, Natriumdisulfit und Natriumhydrogensulfit sind gesundheitsschädlich (Xn), der Kontakt mit dem menschlichen Körper und das Einatmen der Dämpfe soll vermieden werden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Magnesium und Ethanol sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten. Natriumcarbonat wirkt reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden

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

Zeitaufwand: Apparaturaufbau: 1,0 h (Herstellung des absoluten Diethylethers: 2,5 - 3,0 h); Reaktionsdauer: 3,5h; Aufarbeitung: 3,0 h.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
4-Methoxybenzhydrol	214,27	59-60 67-69 ^{Claks}		A		
4-Bromanisol	187,04	9-10	215			
Benzaldehyd	106,13	-56	179	Xn	H302	P264, P301+P312, P330, 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
Calciumchlorid	110,99	772	>1600	Xi	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
Magnesium, (Späne)	24,31	651	1107	F	H228, H251, H261	P210, P223, P231+P232, P235+P410, P240, P241, P242, P243, P280, P335+P334, P370+P378, P402+P404, P407, P413, P420, P501
Petrolether	>-80	50 - 70		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, P501
Natriumcarbonat	165,99	854	1600	Xi	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
Natriumdisulfit	190,10	150 (Z)		Xn	EUH031, H302, H318	P264, P280, P301+P312, P305+P351+P338, P310, P330, P501
Natriumhydrogensulfit-39%-ig		-44	146	Xn	EUH031, H302	P264, P301+P312, P330, P501

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Natriumsulfat	142,04	888				
Ammoniumchlorid	53,49	335		Xn	H302, H319	P264, P280, P301+ P312, P305+P351+P338, P330, P337+P331

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
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Petrolether	ADL	BHK	WK	WA	LA	A	PSch
Natriumcarbonat	DT	BK	WK	WA	L	WEA	
Natriumdisulfid	ADT	BK	WK	WA	L	WEA	
Natriumhydrogensulfid-39%-ig	DL	BHK	WK	WA	L	WEA	
Magnesium, (Späne)	TD	BK		W	L	WEA	Smetallbrandpulver, Feuerlöscher PM
Benzaldehyd	ADL	BHK	W	W	L	WEA	PSchFeuerlöscher P u. K
4-Methoxybenzhydrol							
4-Bromanisol	DL	BH	WK	W	L	WE	PSchFeuerl. PG u. K
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		
Calciumchlorid	ADL	BHK	WA	WA	L	WEA	
Ammoniumchlorid	AD	BK	WK	WA	L	WEA	