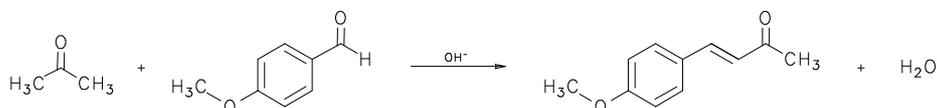


9.3.1. 4,4'-Methoxyphenylbut-3-en-2-on

4,4'-Methoxyphenylbut-3-en-2-on ist eine Stufe eines Zweistufenpräparates: 4-Methoxybenzaldehyd (6.3.1.) → 4,4'-Methoxyphenylbut-3-en-2-on

Reaktion:



Ansatz: 25 ml Anisaldehyd

45 ml Aceton

5 ml 10 %-ige NaOH

verd. Salzsäure, Diethylether, Natriumsulfat, Essigester

Vorschrift: Zu dem Gemisch aus 25 mL Anisaldehyd und 45 mL Aceton werden innerhalb von ca. 20 min 5 ml einer 10 %-igen Natronlauge so zugetropft, dass die Innentemperatur 25 bis 30 °C beträgt. Evtl. muss mit einem Wasserbad gekühlt werden. Anschließend wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach mit verdünnter Salzsäure neutralisiert (pH-Papier). Scheidet sich 4,4'-Methoxyphenylbut-3-en-2-on fest ab, wird es saugfiltriert und mit Wasser gewaschen. Falls nicht, wird die gebildete ölige obere Schicht abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird nach Abtrennung des Diethylethers erhalten. Zur Reinigung kann entweder in Essigester umkristallisiert oder destilliert werden.

In 9.3.1.1. erfolgt die Reinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie.

Bemerkungen:

Es wird empfohlen, 4-Methoxybenzaldehyd frisch destilliert einzusetzen.

Falls das Präparat Teil eines „Mehrstufers“ ist und weniger als 25 mL 4-Methoxybenzaldehyd zur Verfügung stehen, kann der Ansatz problemlos herunter gerechnet werden.

Die Zugabe der Natronlauge ist zu kontrollieren. Bei Temperaturerhöhung wird die Lösung dunkel und die Ausbeute erniedrigt.

Die Reaktion kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Bedingungen: R_f -Wert des Edukts: 0,6, R_f -Wert des Produktes: 0,45; Laufmittel: Ethylacetat:Petrolether (50 - 70°C) (1:1); Detektion: UV-Licht und im Tauchbad mit alkalischer Permanganatlösung. Die alkalische Kaliumpermanganatlösung besteht aus einer 1n Natronlauge mit 0,5 % Kaliumpermanganat. Das Dünnschichtchromatogramm wird in das Nachweisreagenz kurz eingetaucht und anschließend mit einem Fön getrocknet. Das Ergebnis wird sofort dokumentiert.

Wenn das Produkt nach Abtrennung des Diethylethers nicht auskristallisiert, sollte zur Reinigung destilliert werden. Ein möglichst niedriger Druck ist dabei sehr wichtig. Im Vorlauf wird wahrscheinlich Edukt destillieren. Bei der Destillation des Produktes sind Maßnahmen zu treffen, die das Auskristallisieren im Kühler verhindern. (Kühlwasser ausstellen bzw. ablassen. Falls das Produkt ölig ist, kann es zwischen saugfähigem Papier abgepresst werden.

Häufiges Nebenprodukt ist (1E,4E)-1,5-bis(4-methoxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one. (Schmp.: 128-130 °C; Sdp.: 492 °C)

Vom Produkt ist ein NMR anzufertigen.

Produkt: 4,4'-Methoxyphenylbut-3-en-2-on (Anisylidenacetone): Schmp.: 74 °C; Sdp.: 185 °C/18 Torr

Schwierigkeitsstufe: 3

Mechanismus: basisch katalysierte Aldoladdition mit anschließender Kondensation

Gefährdung: Anisaldehyd und Kaliumpermanganat sind gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden. 4-4'-Methoxyphenylbut-3-en-2-on ist haut- und schleimhautreizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Betroffene Stellen mit verdünntem Ethanol waschen. Natriumhydroxid und Salzsäure wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Diethylether ist hochentzündlich (F+), Aceton, Petrolether und Ethylacetat sind leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Entsorgung: Reaktions- und Waschlösungen in Sammelbehälter für Spül- und Waschwasser (neutral). Natriumsulfat in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen. Diethylether, Ethylacetat und Petrolether in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel. Kieselgel nach Abdunsten des Petrolether/Ethylacetat-Gemisches unter dem Abzug in Behälter für Filter- und Aufsaugmassen.

Literatur: Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften der DDR, 1999, 20. Auflage, 493-495 Methode D.; N.L. Drake und P. Allen, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, 77

Zeitaufwand: Apparaturaufbau: 0,5 h; Reaktionsdauer: 2,5 h; Aufarbeitung: 5,0 h (einschließlich Säulenchromatographie)

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
4,4'-Methoxyphenylbut-3-en-2-on	175,21	74 °C	185 /18			
Anisaldehyd	136,15	0	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
Aceton	58,08	-96	56,2	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
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
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
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
Natriumsulfat	142,04	888				
Ethylacetat (Essigester)	88,10	-83	77	F, Xi	H225, H319+ EUH066, H336	P210, P241, P243, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, 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
4-4'-Methoxyphenylbut-3-en-2-on							
Anisaldehyd	ADL	BK	W	W	L	WEA	PSchFeuerlöscherP, K, W
Aceton	AD	BHK	WK	WA	LAB	WK	CT
Natriumhydroxid	TD	BHK	WFK	WA	LA	WA	CPSch
Salzsäure > 25 %	ADL	BHK	WFK	WA	LA	WA	
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		
Ethylacetat	ADL	BKH	WK	WA	LB	WKFA	PSch