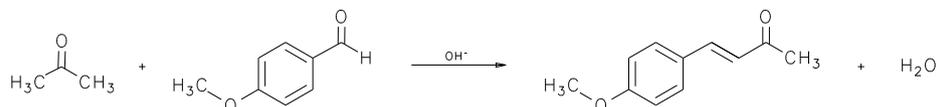


### 9.3.1.1. 4,4'-Methoxyphenylbut-3-en-2-on

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

wie 9.3.1. allerdings erfolgt die Aufarbeitung mit Hilfe von Säulenchromatographie

#### Reaktion:



Ansatz: 25 ml Anisaldehyd  
45 ml Aceton  
5 ml 10 %-ige NaOH  
verd. Salzsäure, Diethylether, Natriumsulfat, Essigester

Vorschrift: Zu dem Gemisch aus Anisaldehyd und Aceton werden innerhalb von ca. 20 min unter Wasserkühlung 5 ml einer 10 %-igen Natronlauge so zugetropft, dass die Innentemperatur zwischen 25 und 30 °C bestehen bleibt. Anschließend wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach mit verdünnter Salzsäure neutralisiert (Lackmuspapier). 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 mit 25 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen sollen mit 20 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet werden. Das Produkt wird nach Abtrennung des Diethylethers erhalten. In 9.3.1.1. erfolgt die Reinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie.

Säulenchromatographie: : Die Säulenchromatographie wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt. Siehe das Script Hinweise zu den Labortechniken oder Stine Hinweise und Mitteilungen.

Füllmaterial: ca. 6,0 g Kieselgel 60 grob - Korngröße 0,063-0,200 mm (70-230 mesh ASTM);

Suspensionsmittel: Petrolether/Ethylacetat (3:1);

Aufgabemenge: 75 mg des Produkts in sehr wenig Petrolether/Ethylacetat (3:1) gelöst; Elution:

Gradientenelution: beginnend mit mindestens 100 ml Petrolether/Ethylacetat (3:1), gefolgt von mindestens 60 ml Ethylacetat. Das Eluat wird in Reagenzgläsern in 10 ml Fraktionen aufgefangen. Es wird so lange eluiert bis in den Fraktionen kein Stoff mehr nachweisbar ist bzw. bis Sie Ihre Stoffe vollständig von der Säule desorbiert haben.

Detektion: Der Nachweis der drei verschiedenen Produkte erfolgt in den einzelnen Fraktionen dünnschichtchromatographisch auf Silicagelfolien. Laufmittel: Ethylacetat: Petrolether (50 - 70°C) (1:1);

Detektion: UV-Licht und im Tauchbad mit alkalischer Permanganatlösung. Als Vergleich dient das Produktgemisch. 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.

Aufarbeitung: Die Hauptfraktionen, die nur 4,4'-Methoxyphenylbut-3-en-2-on ( $R_f$ -Wert: 0,45) enthalten, werden zusammengewaschen, getrocknet, in einen ausgewogenen Rundkolben überführt und am mit Hilfe des Rotationsverdampfers bis zur Trockene eingeeengt. Von dem Produkt werden das Gewicht und der Schmelzpunkt bestimmt sowie ein IR-Spektrum aufgenommen. Die anderen (reinen) Fraktionen werden ebenfalls aufgearbeitet und identifiziert. Die Identifizierung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie.

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

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

Mechanismus: basisch katalysierte Aldoladdition mit anschließender Kondensation

Bemerkungen: Die Zugabe der Natronlauge ist zu kontrollieren; bei Temperaturerhöhung wird die Lösung dunkel und die Ausbeute erniedrigt. Die Reaktion kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Bedingungen: siehe oben. ( $R_f$ -Wert des Edukts: 0,6). Verdünnte Salzsäure ist ca. 7 %ig.

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.

### 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
Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
Diethylether	74,12	-116	34	F+, Xn	EUH019, EUH066,	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P264, P280, P301+P312,

					H224, H302, H336	P303+P361+P353, P330, P370+P378, P403+P235, P501
Natriumsulfat	142,04	888				
Ethylacetat (Essigester)	88,10	-83	77	F, Xi	H225, H319+EU H066, H336	P210, P241, P243, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P405, 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

## 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	PSch Feuerlöscher P, K, W
Aceton	AD	BHK	WK	WA	LAB	WK	CT
Natriumhydroxid	TD	BHK	WFK	WA	LA	WA	CP Sch
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
Petrolether	ADL	BHK	WK	WA	LA	A	PSch