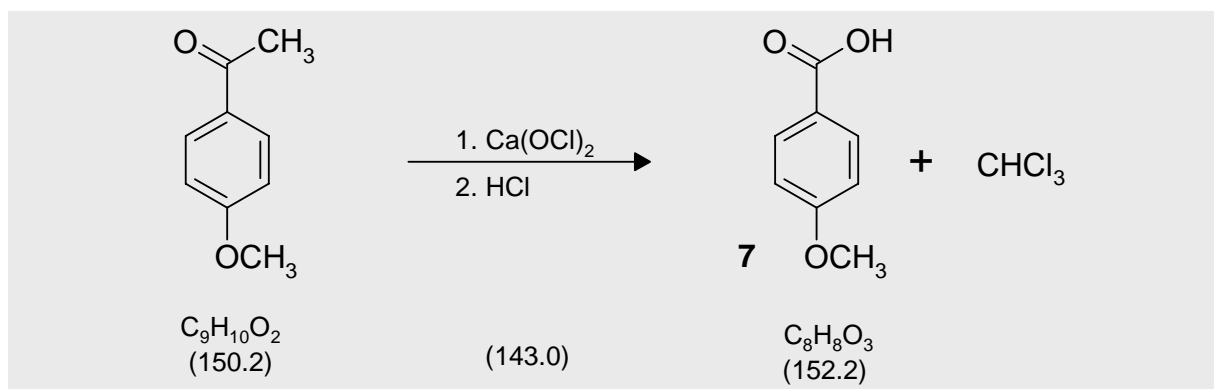


5.1.7 Umsetzung von 4-Methoxyacetophenon mit Calciumhypochlorit zu 4-Methoxybenzoesäure (7) (Haloform-Reaktion)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

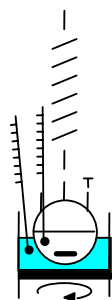
Chemikalien

4-Methoxyacetophenon	Sdp. 265 °C.
Calciumhypochlorit (Gehalt ca. 65%)	Verursacht Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, $d = 0.90 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.

Durchführung

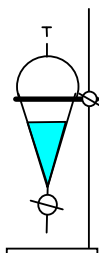
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührstab werden 25.0 mmol (3.76 g) 4-Methoxyacetophenon in 70 ml Wasser vorgelegt und unter Rühren mit 50.0 mmol (11.0 g, Gehalt 65%) Calciumhypochlorit versetzt. Es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, danach noch 1 h unter Rückfluss erhitzt.



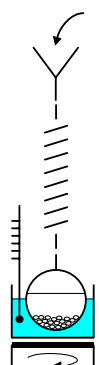
Isolierung und Reinigung

Zur erkalteten Reaktionsmischung werden unter fortgesetztem Rühren 100 ml 2 M Salzsäure langsam über den Rückflusskühler zugegeben, dann wird 15 min. bei Raumtemperatur gerührt und noch etwa 30 min. im Eisbad gekühlt. Die Reaktionsmischung wird in einem 500 ml-Scheidetrichter mit 100 ml Essigsäureethylester extrahiert (Kolben nachspülen). Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 30 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Vom Rohprodukt **7** sind Ausbeute und Schmelzpunkt zu bestimmen.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere das Ergebnis:

- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) ($\rightarrow \mathbf{E}_4$)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ($\rightarrow \mathbf{E}_4$)
- Ethanol/Wasser ($\rightarrow \mathbf{E}_3$)
- Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) ($\rightarrow \mathbf{E}_3$)



Es wird aus 50%igem wässrigem Ethanol umkristallisiert, zur Vervoll-

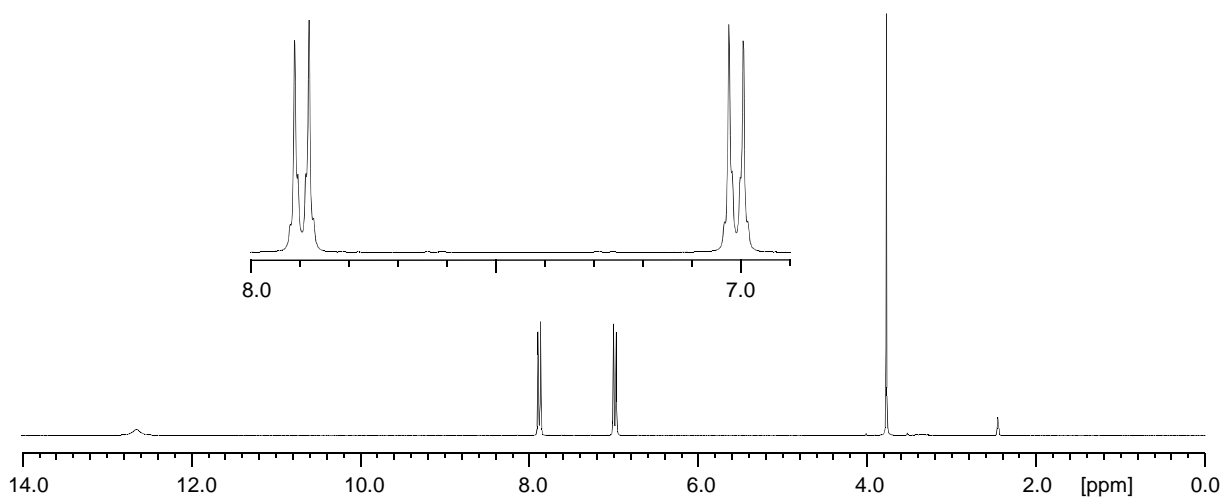
ständigung der Kristallisation muss etwa 1 h im Eisbad gekühlt werden.
Nach dem Absaugen ($\rightarrow \mathbf{E}_3$) und Trocknen im Vakuumexsikkator über
Silicagel sind Ausbeute und Schmelzpunkt zu bestimmen. Ausbeute an
7: 80%, Schmp. 184–185 °C.

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

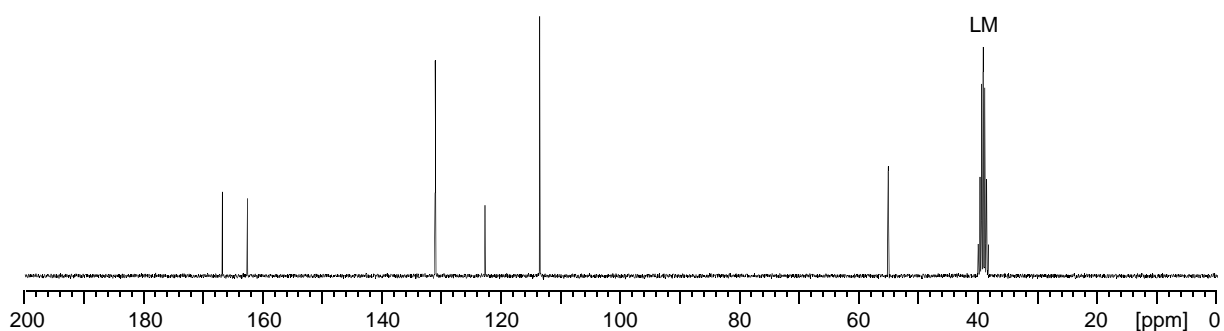
- E₁**: Wässrige halogenhaltige Phase mit organischen Resten \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
- E₂**: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E₃**: Wässrige Mutterlauge \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RH).
- E₄**: Organische Mutterlaugen \rightarrow Entsorgung (RH).
- R₁**: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Essigsäureethylester).

Auswertung des Versuchs

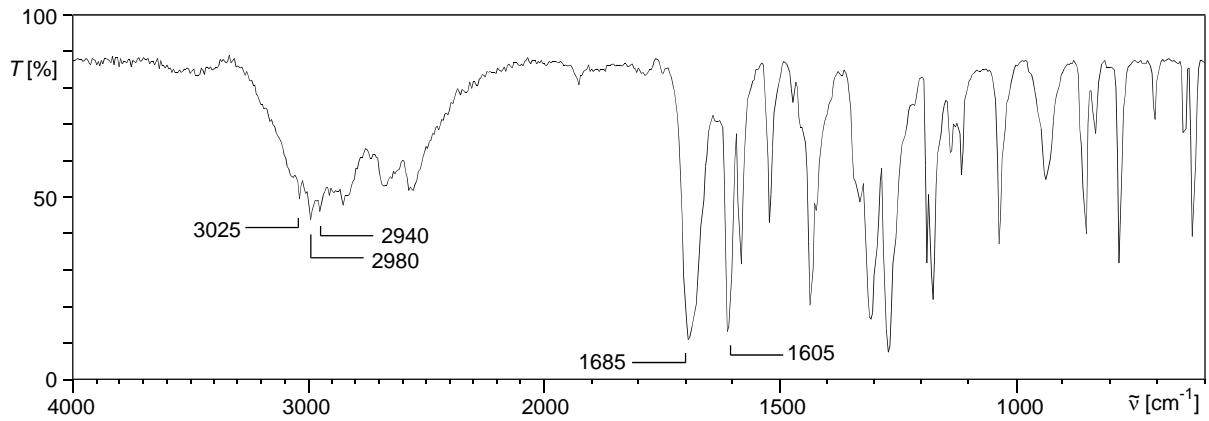
¹H-NMR-Spektrum von **7** (300 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 3.81$ (3 H), 6.97–7.07 (2 H), 7.83–7.95 (2 H), 12.63 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **7** (75.5 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 55.29$ (CH₃), 113.68 (CH), 122.85 (C), 131.23 (CH), 162.72 (C), 166.91 (C).

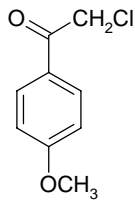


IR-Spektrum von 7 (KBr):

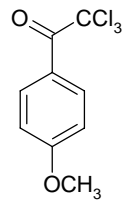


* Formulieren Sie den zu **7** führenden Reaktionsmechanismus.

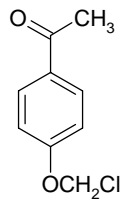
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



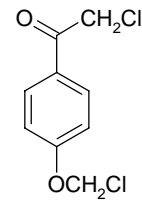
A



B



C



D

* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Siehe [Einführung Kap. 5.1](#). Die Haloform-Reaktion wird meist mit Natriumhypochlorit durchgeführt.^[1] Der Gehalt wässriger NaOCl-Lösungen nimmt bei der Lagerung langsam ab, deshalb wird hier das stabile Calciumhypochlorit eingesetzt

[1] Siehe z.B. M. S. Newman, H. L. Holmes in *Organic Syntheses Coll. Vol. 2* (Hrsg. A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1943**, S. 428–430.