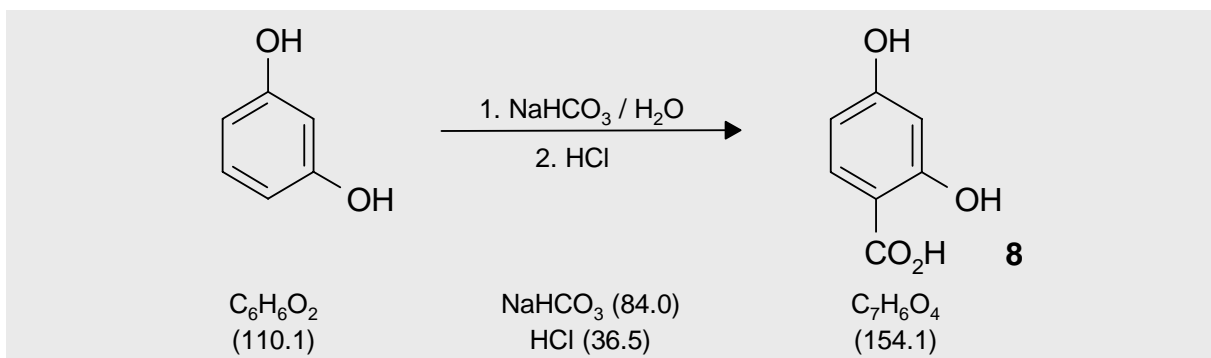


7.3.8 Carboxylierung von 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin) zu 2,4-Dihydroxybenzoesäure (8)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

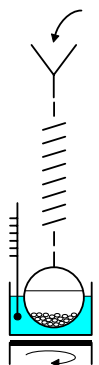
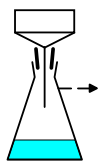
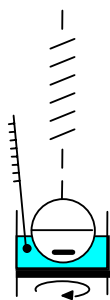
Chemikalien

1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin) Schmp. 109–111 °C.

Natriumhydrogencarbonat

Konz. Salzsäure

38proz., $d = 1.19$ g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Rundkolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler erhitzt man eine Mischung aus 54.0 mmol (5.90 g) Resorcin, 0.30 mol (25.0 g) Natriumhydrogencarbonat und 60 ml Wasser unter Rühren zwei Stunden auf 95 °C. Anschließend erhöht man die Badtemperatur auf 130 °C und lässt noch weitere 15 min reagieren. Nach dem Erkalten überführt man das Reaktionsgemisch in ein 500-ml-Becherglas. Aus einem 100-ml-Scheidetrichter, dessen Auslauf in die Flüssigkeit eintaucht, lässt man vorsichtig unter Rühren (starkes Schäumen!) 29.0 ml konz. Salzsäure zufließen. Dabei scheidet sich ein farbloser Feststoff ab. Zur vollständigen Auskristallisation bewahrt man die Lösung über Nacht im Kühlschrank auf.

Isolierung und Reinigung

Man saugt den Niederschlag auf einem kleinen Büchnertrichter ab ($\rightarrow \text{E}_1$) und trocknet im Exsikkator über Silicagel.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

Cyclohexan (Sdp. 80, DK 2) ($\rightarrow \text{E}_2$)

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ($\rightarrow \text{E}_2$)

Wasser (Sdp. 100 °C, DK 81.1) ($\rightarrow \text{E}_3$)

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in 25 ml Wasser aufgenommen und mit 0.5 g Aktivkohle kurz aufgekocht. Man filtriert heiß und wäscht noch mit 5 ml heißem Wasser nach ($\rightarrow \text{E}_4$). Man stellt erneut über Nacht in den Kühlschrank, saugt ab ($\rightarrow \text{E}_3$) und trocknet

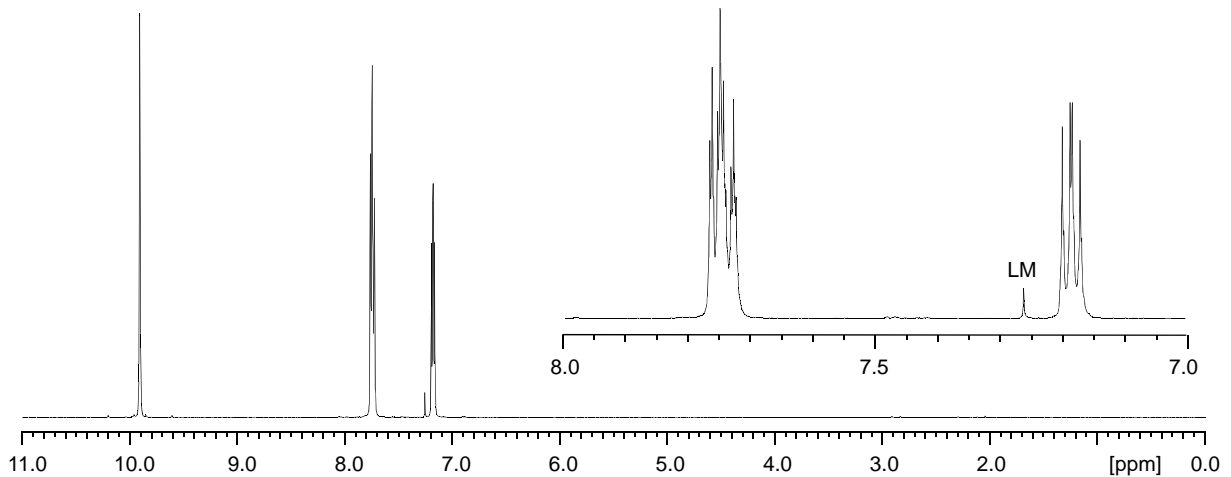
im Exsikkator über Silicagel. Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts? Ausbeute an **8**: 40–50%, Schmp. 202–204 °C.

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

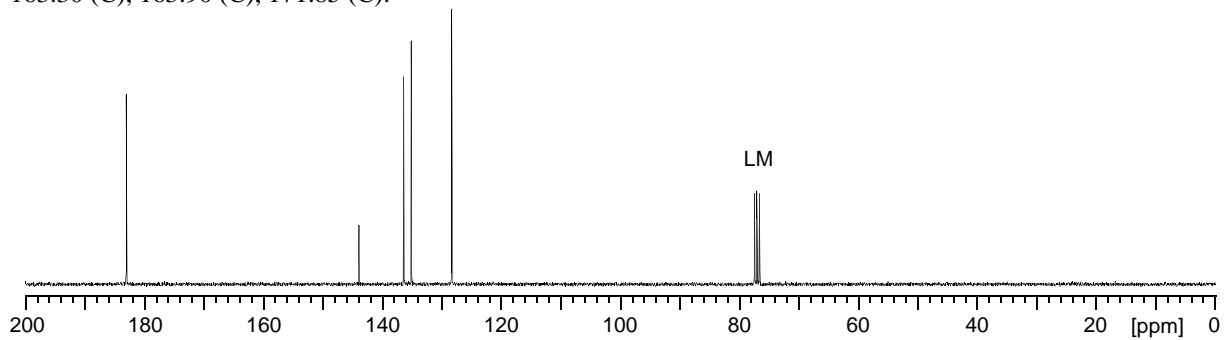
- E**₁: Wässrige, saure Lösung: Neutralisation mit Natronlauge → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Wasserfreie Mutterlauge → Entsorgung (RH).
E₃: Wässrige Mutterlauge → Entsorgung (H₂O mit RH).
E₄: Filterrückstand → Entsorgung (Org. Feststoffe).

Auswertung des Versuchs

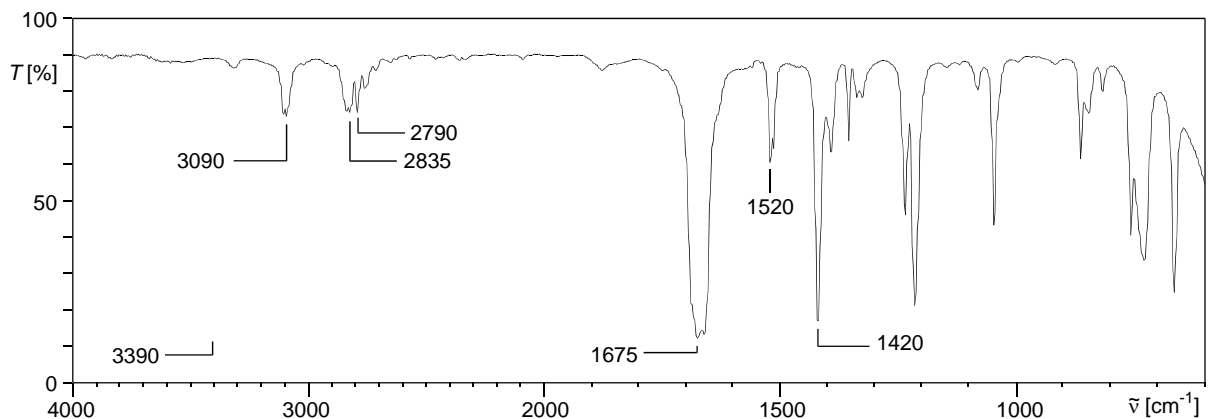
¹H-NMR-Spektrum von **8** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.27 (1 H), 6.34 (1 H), 6.62 (1 H), 10.37 (1 H), 11.45 (1 H), 13.25 (1 H).



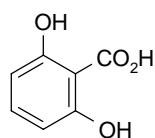
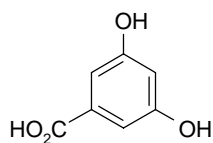
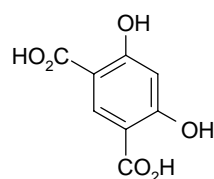
¹³C-NMR Spektrum von **8** (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 102.14 (CH), 104.19 (C), 107.85 (CH), 131.81 (CH), 163.30 (C), 163.90 (C), 171.85 (C).



IR-Spektrum von **8** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **8** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**A****B****C**

- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen mit den σ -Komplexen als Zwischenstufen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Elektronenreiche Aromaten reagieren selbst mit dem schwachen Kohlenstoff-Elektrophil Kohlendioxid unter Einführung einer Carboxylgruppe. Natriumphenolat liefert so bei 200–240 °C 2-Hydroxybenzoesäure, Kaliumphenolat bei 350 °C 4-Hydroxybenzoesäure (*Kolbe-Schmitt-Synthese*). Analog reagieren Naphthole und Pyrrol.