

Darstellung eines Triphenylmethylenfarbstoffes (Malachitgrün)

Arbeitstechniken und Methoden:

Wasserdampfdestillation, Aussalzen

Geräte:

Standardgeräte

Chemikalien:

- (N,N)-Dimethylanilin (15.0 g)
- Benzaldehyd (5.0 g)
- konz. Schwefelsäure (5.0 g)
- Bleioxid (6.5 g)
- Natriumsulfat (13 g)
- Natriumcarbonat (13 g)
- Oxalsäure (5.0 g)
- Ammoniumoxalat-Monohydrat (0.5 g)
- Salzsäure
- Natronlauge

Warnhinweise:

(N,N)-Dimethylanilin ist giftig, hautreizend und möglicherweise karzinogen (GefStoffV Gruppe 3).

Benzaldehyd und Oxalsäure sind gesundheitsschädlich.

Bleioxid ist brandfördernd.

Es wirkt keimschädigend und verursacht Missbildungen.

Das Produkt ist ein überaus intensiv färbender Stoff. Farbflecken auf Arbeitsplatz, Kleidung etc. müssen durch peinlich sauberes Arbeiten vermieden werden. Dies gilt vor allem für die noch farblose Substanz der 1. Stufe, da diese bereits beim Stehenlassen an der Luft allmählich ebenfalls zum farbigen Produkt oxidiert. Jede Unachtsamkeit macht sich deshalb erst mit Verzögerung bemerkbar!

Das Produkt ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Wegen der überaus intensiven Färbung ist die Warnwirkung aber so groß, dass diese Gefährdung praktisch bedeutungslos ist.

Hinweis:

Benzaldehyd muss vor dem Versuch frisch extrahiert werden. Benzaldehyd zersetzt sich beim Stehenlassen relativ rasch. (Welche Verbindung entsteht dabei? Wie können Sie feststellen, ob die beiden Edukte rein sind oder nicht?)

Benzaldehyd ist vor der Destillation sehr gründlich mit Natriumcarbonat-Lösung auszuschütteln oder noch besser intensiv zu verrühren. Wenn die organische Phase zu ölig ist, können Sie mit etwas Diethylether verdünnen. Prüfen Sie, ob die wässrige Phase nach dem Abtrennen noch basisch reagiert. Andernfalls ist erneut mit frischer Carbonat-Lösung zu waschen. Die abgetrennte organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Ausführung:

Teil 1: Umsetzung von Dimethylanilin mit Benzaldehyd

In einem 250-mL-Kolben werden 15.0 g (N,N)-Dimethylanilin und 5.0 g Benzaldehyd (*frisch destilliert*) mit einer Mischung aus 5.0 g Schwefelsäure und 4 mL Wasser (*vorher herstellen!*) versetzt. Auf den Kolben wird ein Rückflusskühler aufgesetzt, ein großer Magnetrührkern in den Kolben gegeben und die Mischung 20 h lang unter langsamen Rühren zum Sieden erhitzt (Ölbad ca. 150 °C, Kontaktthermometer!). Nach dem Erkalten wird die zähe grüne Masse mit Natronlauge alkalisch gestellt und erwärmt (*Was beobachten Sie?*).

Das überschüssige Dimethylanilin wird durch Wasserdampfdestillation abgeblasen.

Von dem Rückstand wird das überstehende Wasser abdekantiert und die übrigbleibende klebrige Masse mehrmals im Kolben mit Wasser durchgerührt und das Wasser abdekantiert. Beim letzten Waschen sollte das Wasser möglichst vollständig abgetrennt werden. Die Masse wird unter Erwärmen auf dem Wasserbad in der eben benötigten Menge Ethanol gelöst und heiß filtriert. Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlfach wird der ausgefallene weiße Niederschlag abgesaugt, mit wenig Ethanol nachgewaschen und im Exsikkator (*Trockenmittel?*) getrocknet. Aus der Mutterlauge wird nach deren Einengen eine zweite Kristallfraktion erhalten (*Substanz A*).

Ausbeute (1. Fraktion): g (2. Fraktion): °C

Fp.: °C

Fp.: °C

Teil 2: Oxidation der in Teil 1 erhaltenen Verbindung

In einem 1-L-Kolben werden 8.3 g (25 mmol) der trockenen Substanz A in 60 mL heißer 2 N Salzsäure gelöst und die nahezu farblose Lösung mit 140 mL Wasser verdünnt. Unter Eiskühlung und stetigem kräftigen Umschütteln wird eine Aufschlammung von 6.5 g (27 mmol) Bleidioxid in 15 mL Wasser in die Lösung eingetragen.

Aus der Lösung wird das Blei durch Zugabe von 13 g Natriumsulfat ausgefällt und vom Bleisulfat abgesaugt. Das Filtrat wird mit 13 g wasserfreiem Natriumcarbonat abgestumpft (Vorsicht! Starkes Schäumen! Großes Gefäß verwenden!) Die Substanz soll nach der Zugabe die Färbung völlig verloren haben. (Warum? Die Entfärbung kann einige Zeit dauern. **Sie können diese Reaktion verkürzen, wenn Sie die Mischung erwärmen und verrühren.**)

Falls erforderlich ist mit weiterem Natriumcarbonat zu versetzen. Meistens fällt die Substanz als zähe Masse an, die sich nicht abfiltrieren lässt. Wenn Sie die Mischung im Eisbad kühlen, erhärtet die Masse jedoch zu einem zähen Klumpen, von dem sich das Wasser bequem abdekantieren lässt. Waschen Sie mit Wasser nach! Anschließend wird portionsweise in der siedenden Lösung von 5.0 g Oxalsäure und 0.5 g Ammoniumoxalat in 20 mL Wasser (*Mengen exakt einhalten!*) gelöst. Es wird heiß filtriert und zu sehr langsamem Erkalten aufgestellt (*Lassen Sie in einem heißen Wasserbad erkalten! Nach Stehenlassen über Nacht wird ins Kühlfach gestellt.*)

Die Kristallisation dauert gewöhnlich 1-2 Tage. Halten Sie die Zeit geduldig ein! Die abgesaugten schönen Kristalle des Farbstoffoxalats werden im Exsikkator (*Trockenmittel?*) getrocknet.

Hinweise:

- Sollte es Ihnen nicht gelingen, den Farbstoff zur Kristallisation zu bringen, so besteht die Möglichkeit, ihn durch Zugabe von Natriumperchlorat als schwerlösliches Perchlorat auszufällen. Wegen seiner Schwerlöslichkeit ist der Farbstoff jedoch dann nicht mehr für weitere Versuche (*siehe Frage 2*) geeignet.
- **Verwerfen Sie die Mutterlauge erst, wenn Sie sich Ihrer Ausbeute sicher sind.** Schöne große Kristalle bestehen häufig aus fast reinem Oxalat, welches lediglich durch den Kontakt mit der grünen Lösung auch etwas grün angefärbt ist. Der Farbstoff selbst fällt dagegen meist feinkristallin an. Die Kristalle sind schwarzgrün und haben einen metallischen Glanz. Ist die Mutterlauge noch stark gefärbt, so enthält sie auch noch das meiste Ihres Produktes!

Ausbeute: g

Fragen vor der Ausführung des Versuchs:

1. Nennen Sie Reaktionsgleichungen und Reaktionsmechanismus! Wozu dient die Schwefelsäure?
2. Der von Ihnen darzustellende Stoff hat ein sehr breites Anwendungsgebiet. Geben Sie einige Beispiele! Hinweis: Es besteht die Möglichkeit, einige Anwendungsmöglichkeiten im Praktikum auszuprobieren.
3. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Struktursicherung!
4. Wie unterscheiden sich Edukt(e) und Produkt im IR und $^1\text{H-NMR}$?

Aufgaben nach der Durchführung des Versuchs:

5. Sichern Sie die Struktur der Verbindung entsprechend Frage 3!
6. Lösen Sie eine Spatelspitze der Verbindung in Wasser auf und verteilen Sie die Lösung auf zwei Reagenzgläser! Zum ersten fügen Sie tropfenweise konz. Salzsäure, zum zweiten konz. Natronlauge hinzu. Erklären Sie Ihre Beobachtungen (Reaktionsgleichungen formulieren!)

Literatur:

Gattermann/Wieland: *Die Praxis des org. Chem.*, de Gruyter;
Z. physik. Chem. **1954**, 203, 73-85.