

6-10 Darstellung eines Triphenylmethanfarbstoffes

Arbeitstechniken und Methoden: Wasserdampfdestillation

Chemikalien:

N,N-Diethylanilin (15g), 4,4'-*Bis*-diethylaminobenzophenon (Michlers Ethylketon) (6,5 g), Phosphoroxchlorid (Phosphorylchlorid) (5 g), Salzsäure, Natronlauge

Geräte:

Wasserdampfkanne

Warnhinweise:

N,N-Diethylanilin ist giftig. Wie andere Anilinverbindungen auch wird es leicht durch die Haut resorbiert. Da dies mit einer nur schwachen Reizerscheinung verbunden ist, besteht eine schlechte Warnwirkung. Mehrere Einzelintoxikationen können sich in ihrer Wirkung addieren. Achten Sie auf strikten Handschutz. Die im Praktikum verwendeten Handschuhe sind nur begrenzt beständig. Besser ist es, 2 Paar Handschuhe übereinander zu tragen, also unter den Laborhandschuh noch einen Einweg-Handschuh anzuziehen und den äußeren Handschuh bei Kontakt mit der Substanz ausziehen und zu werfen. Beachten Sie, dass das Diethylanilin im Überschuss eingesetzt und erst bei der Wasserdampfdestillation abgetrennt wird.

Michlers Ethylketon reizt die Augen

Phosphoroxchlorid ist ätzend. Bei Kontakt mit Wasser reagiert es mit einer heimtückischen Verzögerung stürmisch bis explosionsartig. Soll die Substanz vernichtet werden, wird deshalb langsam in Salzsäure eingetragen und sukzessive mit Eis verdünnt. Bei nicht belanglosen Mengen hat diese Vernichtung in geschlossenen Apparaturen mit einer Gasableitung zu erfolgen. Die entweichenden Gase sind in Natronlauge so aufzufangen, dass die Lauge keinesfalls zurücksteigen kann. Phosphoroxchlorid reagiert mit ebenfalls heimtückischer Verzögerung auch mit Aceton sehr exotherm. Phosphoroxchlorid hat deshalb in den Entsorgungsbehältern für organische Lösemittel nichts zu suchen! Phosphoroxchloridhaltige Gefäße dürfen nicht mit „Spülo!“ gereinigt werden.

Das *Produkt* ist reizend und gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Es besitzt eine überaus starke Farbwirkung. Farbklecken auf Arbeitsplatz, Kleidung etc. müssen durch peinlich sauberes Arbeiten vermieden werden. Die Färbung hat eine so starke Warnwirkung, dass das gesundheitsgefährdende Potential praktisch belanglos ist.

Die intensiv färbende Wirkung ist hier didaktische Absicht. Fehler werden gnadenlos bestraft: Blaue Finger, blaue Flecken im Gesicht, blau versaute Arbeitsfläche, blauer Fußboden – je nachdem, was Sie falsch gemacht haben, dazu noch böse, weil ebenfalls blaue Labornachbarn. Achten Sie auf peinlichste Arbeitshygiene und bedenken Sie, dass diese Arbeitshygiene auch bei anderen Substanzen notwendig ist. Blau eingefärbt zu sein, mag unschön sein, ist aber nicht wirklich schlimm. Von einer farblosen Substanz heimtückisch vergiftet zu werden ist viel schlimmer! Beachten Sie die Reinigungshinweise am Ende dieses Skripts.

Hinweise:

- Bitte beachten Sie, dass neben dem hier benötigten *N,N*-Diethylanilin auch das *N,N*-Dimethylanilin in einem anderen Versuch benötigt wird. Lesen Sie daher sorgfältig das Flaschenetikett. **Wenn Sie ein „m., im Namen finden, haben Sie die falsche Flasche in der Hand!**
- Die Wasserdampfdestillation müssen Sie mit der Unterstützung durch eine Wasserdampfkanne durchführen. Abdestilliertes Wasser einfach durch einen Tropftrichter zu ergänzen ist hier nicht

effektiv genug. Siehe

(http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/_Unterlagen_Laborpraxis_pdf/wasserdampfdestillation.pdf)

Ausführung:

In einen trockenen 500-ml-Rundkolben¹ werden 15 g *N,N*-Diethylanilin, 6,5 g 4,4'-*Bis*-diethylaminobenzophenon (*Michlers Ethylketon*) und 5 g Phosphoroxchlorid gegeben. Nach Aufsetzen eines Gasableitungsrohres mit einem direkt in den Abzugschacht hineinragenden PVC-Schlauch wird der Kolben 5 Stunden lang unter Rühren im PEG-Bad auf ca. 90 °C erhitzt. Dabei soll sich eine dünnflüssige rührbare Schmelze ergeben. Erhitzen Sie etwas stärker, wenn die Mischung zu dickflüssig ist!

Die blau gefärbte Schmelze wird noch heiß vorsichtig mit ca. 100 ml Wasser verdünnt und unter Rühren aufgekocht. (*Vorsicht: Spritzgefahr! Abzug! Mit der Bildung welcher Dämpfe müssen Sie rechnen?*). Anschließend wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Wenn die Menge der Base ausreichend ist, muss es beim Erwärmen allmählich zu einer Farbänderung kommen². (*Welche Änderung erwarten Sie? Geben Sie eine Erklärung!*) Sorgen Sie dafür, dass der 500-ml-Kolben vor dem Beginn der Destillation etwa zur Hälfte gefüllt ist und sich dieser Füllstand während der gesamten Destillation nicht wesentlich ändert.

Sie sollten sich daran erinnern, dass basische Lösungen sehr zu Siedeverzügen neigen. Das ist in diesem Fall gar nicht gut, weil es sich um ziemlich viel Base handelt, die genug Power hat, die Apparatur aufzusprengen und alles im Umkreis von 2,50 m schön blau einzufärben. Sie vermeiden Siedeverzüge durch kräftiges Rühren, bzw. durch Einleiten des Wasserdampfs. Die Lösung hat kein Erinnerungsvermögen und verhält sich gnadenlos. Wenn Sie z.B. stundenlang ganz liebevoll gerührt haben und erst zum Schluss in der falschen Reihenfolge abschalten, kann es gern auch erst zum Schluss „Bumm“ machen. Für eine(n) richtige(n) Chemiker(in) sind Siedeverzüge nichts besonderes und insbesondere nichts, was nicht beherrschbar wäre. Und Sie wollen doch ein(e) richtige(r) Chemiker(in) werden, nicht wahr?

Durch die Wasserdampfdestillation wird der Überschuss an *N,N*-Diethylanilin abgelassen (*Hören Sie mit dieser Operation erst dann auf, wenn sich keine Öltröpfchen mehr im Destillat abscheiden. Wechseln Sie zur Überprüfung am Ende der Destillation häufig die Vorlage!*). Trennen Sie die Phasen des Destillats und geben Sie die organische Phase in die Abfallkanne für die Lösungsmittel und die wässrige Phase ins Abwasser!

Nach dem Erkalten wird abgesaugt oder abdekantiert und der erhaltene Feststoff gut mit Wasser nachgewaschen und ausgiebig im Vakuum getrocknet. Er sollte vollkommen wasserfrei sein

¹ Mit einem kleineren Kolben können Sie die nachfolgende Wasserdampfdestillation nicht durchführen und müssten vorher in einen größeren Kolben umfüllen. Da die Reaktionsmischung eine dickflüssige, stark färbende Schmelze ist, wäre das mit einem hohen Risiko verbunden, dass Sie Ausbeuteverluste erleiden, die Sie an Händen, Bekleidung und Arbeitsflächen schwer abwaschbar wiederfinden.

² Wichtig ist die Farbänderung des Wassers. Dass es daneben eine zweite Phase gibt, die mal fest ist und mal als Öl aufrückt und die mehr oder weniger braun, schwärzblau oder sogar blassrosa sein kann, ist ohne Belang. Starke Färbungen sind vor allem bei einer öligen Konsistenz zu erwarten, weil dort z.B. das blaue Rohprodukt eingeschlossen wird und also mit dem basischen Wasser nicht mehr reagieren kann. Das macht nichts! Es geht um den pH-Wert der wässrigen Phase.

(Warum?) Notieren sie im Laborjournal die Rohausbeute und kristallisieren Sie aus Ligroin (80 - 110 °C) um. Ermitteln Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts.

Die im Idealfall farblose Substanz ist häufig noch mehr oder weniger dunkel gefärbt. Sie lässt sich durch Auskochen mit 1 %iger Salzsäure und anschließendes Fällern durch Versetzen der filtrierten Lösung mit Base und/oder durch erneutes Umkristallisieren des basisch gefällten Produkts weiter aufreinigen. Die Farbfreiheit wird dabei aber in der Regel nicht erreicht.

VORSICHT:

Basisch gefällt hat der Stoff keinerlei Farbwirkung. Verschüttete Reste können jedoch nach einiger Zeit heimtückisch ihre Färbekraft zurückgewinnen! Arbeiten Sie mit peinlichster Sauberkeit!

Reinigungshinweise:

Auch auf den verwendeten Glasgeräten ist die basische Form des Produktes „nicht weiter auffällig“. Sie haftet wegen ihrer Unlöslichkeit jedoch besonders fest an. Reinigen Sie mit Scheuerpulver und spülen Sie noch verbleibende Reste mit „Spülo“ ab. Wenn Sie das gewissenhaft machen, können Sie anschließend „normal“ weiter arbeiten. Wenn nicht, werden Ihre nächsten Substanzen wahrscheinlich alle violett eingefärbt sein!!

Alternative: Präparieren Sie ein bisschen mäßig konzentrierte Salzsäure (ca. 10 %ig). Spülen Sie damit die kontaminierten Geräte durch, bzw. tauchen Sie benutzte Geräte dort ein. Sie müssen nicht für jedes Gefäß neue Salzsäure nehmen und das Gefäß auch nicht randvoll damit machen. Schwenken Sie ein bisschen um, bis alles gelöst ist und füllen Sie dann ins nächste Gefäß um. Zum Schluss spülen Sie alles gut mit Wasser, dann mit etwas „Spülo“ durch.

Arbeitsflächen und sonstige kontaminierte Flächen bekommt man mit etwas Ethanol wieder farblos.

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Nennen Sie Reaktionsgleichungen und Reaktionsmechanismus! Wozu dient das Phosphoroxchlorid?
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!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie die Struktur der Verbindung entsprechend Frage 3!
5. Nehmen Sie von der Substanz ein UV/VIS-Spektrum auf! Wiegen Sie dazu etwa 10 mg der Substanz in einem 1-l-Messkolben ein. (Genaue Menge für die Auswertung im Laborjournal notieren!) Lösen Sie mit 1 %iger Salzsäure an! Puffern Sie danach z.B. mit Natriumhydrogencarbonat so lange ab, bis Sie eine klare blauviolette Lösung erhalten! Füllen Sie erst dann bis zur Eichmarke auf! Sie müssen dabei schon ein wenig Geduld aufbringen, um die richtigen Bedingungen zu erhalten!
 - Messen Sie das UV/VIS-Spektrum dieser Lösung!
 - Entnehmen Sie Proben dieser Lösung, die Sie tropfenweise zum einen mit Salzsäure, zum anderen mit Natronlauge versetzen, bis Sie Farbänderungen erkennen. Erklären Sie Ihre Beobachtungen (Reaktionsgleichungen formulieren!)! Messen Sie von jeder Lösung sofort das UV/VIS-Spektrum! (Achtung: Im Säuren fallen die Banden allmählich in sich zusammen.

Deshalb ist zügiges Arbeiten wichtig.). Stellen Sie Ihre Befunde übersichtlich zusammen - am besten in Form einer Tabelle:

pH-Wert	Farbe	Absorptionsmaximum
...		

6. Vergleichen Sie die gemessenen Bandenverschiebungen mit Ihren theoretischen Erwartungen!

Lit.: E. Noelting, J.Saas, Ber der Dt. chem. Ges. 46, 958(1913)

Achtung sehr altes empfindliches Buch! Man kann dort einen Literaturschmelzpunkt finden.

Bitte nicht auf den Kopierer quetschen!

UV: G.Oster, J.S.Bellin, J.Am.Chem.Soc., 79,295(1957)

In der Literatur ist die Herstellung des Produktes fast nur in Patentvorschriften zu finden. Ein ganz analoges Produkt erhält man aber, wenn die entsprechenden Methylderivate eingesetzt werden, also Michlers Keton und Dimethylanilin. Hierzu gibt es einige Literaturstellen:

Chem.Ber.83,438-445(1950) / J.Am.Chem.Soc.36,1462(1914)