

6-15 Darstellung eines Triphenylmethanfarbstoffes

Arbeitstechniken und Methoden: Standardmethoden, Wasserdampfdestillation, Aussalzen

Chemikalien:

N,N-Dimethylanilin (30 g), Benzaldehyd (10 g), Schwefelsäure (10 g), Bleidioxid (13 g), Natriumsulfat (25 g), Natriumcarbonat (25 g), Oxalsäure (10 g), Ammoniumoxalat (1 g), Salzsäure, Natronlauge

Warnhinweise:

N,N-Dimethylanilin 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. Die Substanz ist außerdem möglicherweise krebserzeugend (*GefStoffV Gruppe 3*). 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 auszuziehen und zu werfen. Beachten Sie, dass das Dimethylanilin im Überschuss eingesetzt und erst bei der Wasserdampfdestillation abgetrennt wird.

Benzaldehyd und *Oxalsäure* sind gesundheitsschädlich,

Bleidioxid ist brandfördernd. Das Risiko einer Frühgeburt oder einer Missbildung von Kindern nach Exposition von Schwangeren ist sicher nachgewiesen und ist typisch für alle Bleiverbindungen. Der Nachweis gilt allerdings bislang erst für eine hohe Exposition, eine Dosis/Wirkungsbeziehung für niedrige Intoxikationsdosen ist derzeit nicht bekannt. Bleidioxid ist akut wenig toxisch. Bleiverbindungen werden jedoch im Knochen als schwerlösliches Bleiphosphat angereichert und können chronische Vergiftungen zur Folge haben. Das Hauptrisiko am Arbeitsplatz ist die Inhalation der Stäube. Notwendig ist also das konsequente Arbeiten im Abzug und peinliches Abputzen aller Flächen, auf denen sich Bleidioxidstäube niedergeschlagen haben. Besonderes Augenmerk ist der Bekleidung (Kittel) zu widmen, da dorthin gelangte Stäube durch die Bewegung der Textilien beim Tragen lange Zeit kontinuierlich freigesetzt werden. Entsprechende Kleidungsstücke sind daher sofort abzulegen und zu reinigen. Die Resorption von Bleidioxid über die Haut hat toxikologisch keine Bedeutung. Bleihaltige Abfälle sind grundsätzlich gesondert zu sammeln.

Das Produkt ist ein überaus intensiv färbender Stoff. Die intensiv färbende Wirkung ist hier didaktische Absicht. Fehler werden gnadenlos bestraft: Grüne Finger, grüne Flecken im Gesicht, grün versaute Arbeitsfläche, grüner Fußboden – je nachdem, was Sie falsch gemacht haben, dazu noch böse, weil ebenfalls grüne Labornachbarn. Achten Sie auf peinlichste Arbeitshygiene. 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! Bedenken Sie, dass diese Arbeitshygiene auch bei anderen Substanzen notwendig ist. Grün 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.

Das Produkt ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Das Produkt durchdringt Einweghandschuhe!

Hinweise:

Benzaldehyd und *N,N*-Dimethylanilin neigen zur Zersetzung

- Bei *N,N*-Dimethylanilin erkennen Sie die Zersetzung an der Verfärbung. (Reines *N,N*-Dimethylanilin ist farblos.) Eine schwache Braunfärbung (wie Tee) ist vollkommen unbedenklich. Erst bei starken Verfärbungen (wie Kaffee oder gar Espresso) ist eine aufreinigende Destillation im Membranvakuum erforderlich.
- Benzaldehyd zersetzt sich beim Stehenlassen relativ rasch. (*Welche Verbindung entsteht dabei?*) Prüfen Sie durch ein Dünnschichtchromatogramm auf Einheitlichkeit! Beachten Sie, dass Sie dazu den Benzaldehyd nicht etwa pur auf die DC-Karte auftragen dürfen, sondern ihn in einem geeigneten Lösungsmittel lösen müssen. Benzaldehyd ist auf der DC-Karte sehr leicht zu erkennen, weil die Ränder des Flecks wolzig verwaschen sind. (Woran liegt das?) Rechnen Sie damit, dass Sie auf der DC-Karte **immer** auch das Zersetzungsprodukt sehen. Kleine Mengen davon sind ebenfalls unbedenklich. Versuchen Sie, die Menge des Zersetzungsprodukts zu schätzen. Ist das nicht mehr als 5 % können Sie sich die Aufreinigung auf jeden Fall sparen!

Unreiner Benzaldehyd ist vor der Destillation sehr gründlich mit Natriumcarbonatlösung auszusütteln oder - noch besser - intensiv zu verrühren. Wenn die organische Phase zu ölig ist, können Sie mit etwas Diethylether verdünnen¹. Prüfen Sie, ob die wässrige Phase nach dem Abtrennen noch basisch reagiert. Andernfalls ist erneut mit frischer Carbonatlösung zu waschen. Die abgetrennte organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und über einer Spatelspitze Zinkpulver destilliert. Destillieren Sie zunächst ev. vorhandenen Diethylether bei Normaldruck ab! Anschließend wird der Benzaldehyd im Membranpumpenvakuum abdestilliert. Arbeiten Sie bei möglichst niedrigem Druck und vermeiden Sie jede unnötige Wärmebelastung! Ermitteln Sie vor Beginn der Destillation den Siedepunkt, mit dem bei dem erhaltenen Druck Ihrer Apparatur zu rechnen ist!

- Wenn Sie eines oder mehrere der Reagentien aufreinigen, so tun Sie dies bitte vorausschauend in einer Menge, die dann für alle Praktikanten ausreicht. Zusätzlicher Aufwand kann mit einer zusätzlichen Punktzahl für diesen Versuch bewertet werden. Besprechen Sie **vorher** mit Ihrem Assistenten, wer welche Aufgaben durchführen soll.
- Beachten Sie, dass neben dem hier verwendeten *N,N*-Dimethylanilin in einem anderen Versuch auch das *N,N*-Diethylanilin verwendet wird. Achten Sie sorgfältig auf das Flaschenetikett! **Wenn im Namen das „m“ fehlt, haben Sie die falsche Flasche in der Hand!**

Ausführung:

1) Umsetzung von Dimethylanilin mit Benzaldehyd:

In einem 250-ml-Kolben werden 30 g *N,N*-Dimethylanilin und 10 g Benzaldehyd (*beide frisch destilliert*) mit einer Mischung aus 10 g Schwefelsäure und 8 ml Wasser (*vorher herstellen!*) versetzt. Auf den Kolben wird ein Rückflusskühler aufgesetzt, ein großer Magnetrührkern in den Kolben gegeben und die Mischung 20 Stunden lang unter langsamen Rühren zum Sieden erhitzt (*PEG-Bad ca. 150 °C, Kontaktthermometer!*). Die noch heiße Mischung wird mit Wasser verdünnt. (*Vorsicht! Kann spritzen!*) und nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht. (*Was beobachten Sie?*)

¹ Beim Auftreten von Emulsionen siehe

http://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/ressourcen/laborpraxis/laborpraxis_webinfos/scheidetrichter/keine_phasentrennung.html

Das überschüssige Dimethylanilin wird durch Wasserdampfdestillation abgeblasen. Die klebrige Masse lässt sich dabei besser in den dazu notwendigen größeren Kolben überführen, wenn Sie nach dem Verdünnen mit Wasser erst erkalten lassen.

Es ist sehr wichtig, dass das Dimethylanilin vollständig abdestilliert wird. Um dies zu kontrollieren, wechseln Sie am Ende der Destillation häufig die Vorlage und hören Sie erst dann auf, wenn nur noch reines Wasser ohne Trübung und ohne Öltröpfchen überdestilliert! Trennen Sie von den vereinigten Destillaten in einem Scheidetrichter das überdestillierte Dimethylanilin ab und bestimmen Sie die zurückerhaltene Menge. Alle dafür erforderlichen Berechnungsvorgänge gehören in das Laborjournal! Legen Sie für die Ausbeuteberechnung die umgesetzte Menge an Dimethylanilin zugrunde!

Entsorgungshinweis: Das abgetrennte Dimethylanilin wird zu den Lösungsmittelabfällen gegeben, das Wasser in den Ausguss.

Vom 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 noch feuchte Masse wird aus Ethanol umkristallisiert. Wenn Sie beim Abkühlen ausölt, erhitzen Sie nochmals zum Sieden und geben noch ein wenig Ethanol hinzu. Lassen Sie dann langsam erkalten, wobei Sie so lange kräftig rühren, bis Sie sehen, dass ein kristalliner Niederschlag entstanden ist.

Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlfach wird der ausgefallene weiße Niederschlag abgesaugt, mit wenig Ethanol nachgewaschen und im Exsikkator (*Trockenmittel?*) getrocknet. Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt und untersuchen Sie dünnschichtchromatografisch die Reinheit. (Substanz A)

2. Oxidation der in Teil 1 erhaltenen Verbindung:

In einem 1-l-Kolben werden 16,5 g der trockenen Substanz A in 120 ml heißer 2m Salzsäure (bitte selbst herstellen) gelöst und die nahezu farblose Lösung mit 280 ml Wasser verdünnt. Unter Eiskühlung und stetigem kräftigen Umschütteln wird eine Aufschlammung von 13 g Bleidioxid in 30 ml Wasser in die Lösung eingetragen und 30 Minuten kräftig durchgerührt. Aus der Lösung wird das Blei durch Zugabe von 25 g Natriumsulfat ausgefällt und vom Bleisulfat abgesaugt.

Entsorgungshinweis: Das abfiltrierte Bleisulfat wird in dem ausstehenden beschrifteten Einweggefäß gesammelt!

Das Filtrat wird mit 25 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 rühren.*) 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 10 g Oxalsäure und 1 g Ammoniumoxalat in 40 ml Wasser (*Mengen exakt einhalten!*) gelöst. Es wird zu sehr langsamem Erkalten aufgestellt (*Lassen Sie im heißen Bad 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!

Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des Produkts. Zur Bestimmung der prozentualen Ausbeute müssen Sie wissen, dass Ihr Farbstoff in einer etwas komplizierten Zusammensetzung zusammen mit der Oxalsäure auskristallisiert. Im Kristall befinden sich:

- 2 Äquivalente Ihres Farbstoffs
- 2 Äquivalente Oxalsäuremonoanion
- 1 Äquivalent nicht dissoziierte Oxalsäure

Reinigungshinweise:

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 „Spüli“ 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 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!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

4. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der Substanz durch Aufnahme eines quantitativen UV-Spektrums aus einer Lösung von 10 mg des Produkts in 1 l Wasser. Verwenden Sie dazu einen Messkolben! Ist Ihr Produkt rein, so sollten Sie Extinktionswerte nahe 2 erhalten. Berechnen Sie die Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima und vergleichen Sie mit Literaturdaten, die Sie in den angegebenen Literaturquellen finden. Errechnen Sie daraus den Gehalt des Farbstoffes in Ihrer Substanz. Geben Sie die Lösung in 2 Reagenzgläser! Zum ersten fügen Sie tropfenweise konz. Salzsäure, zum zweiten konzentrierte Natronlauge hinzu. Erklären Sie Ihre Beobachtungen unter Verwendung von Reaktionsgleichungen! Messen Sie von der sauren Lösung sofort das UV/VIS-Spektrum, weil die Banden hier allmählich in sich zusammen fallen. Umgekehrt müssen Sie nach Versetzen mit Base in der Regel etwas warten, bis sich ein Effekt einstellt.. Stellen Sie Ihre Befunde übersichtlich zusammen - am besten in Form einer Tabelle:

pH-Wert	Farbe	Absorptionsmaximum
...		

Lit.: Gattermann/Wieland Die Praxis des org. Chem. deGruyter

Z.physik.Chem.203,73-85,(1954)