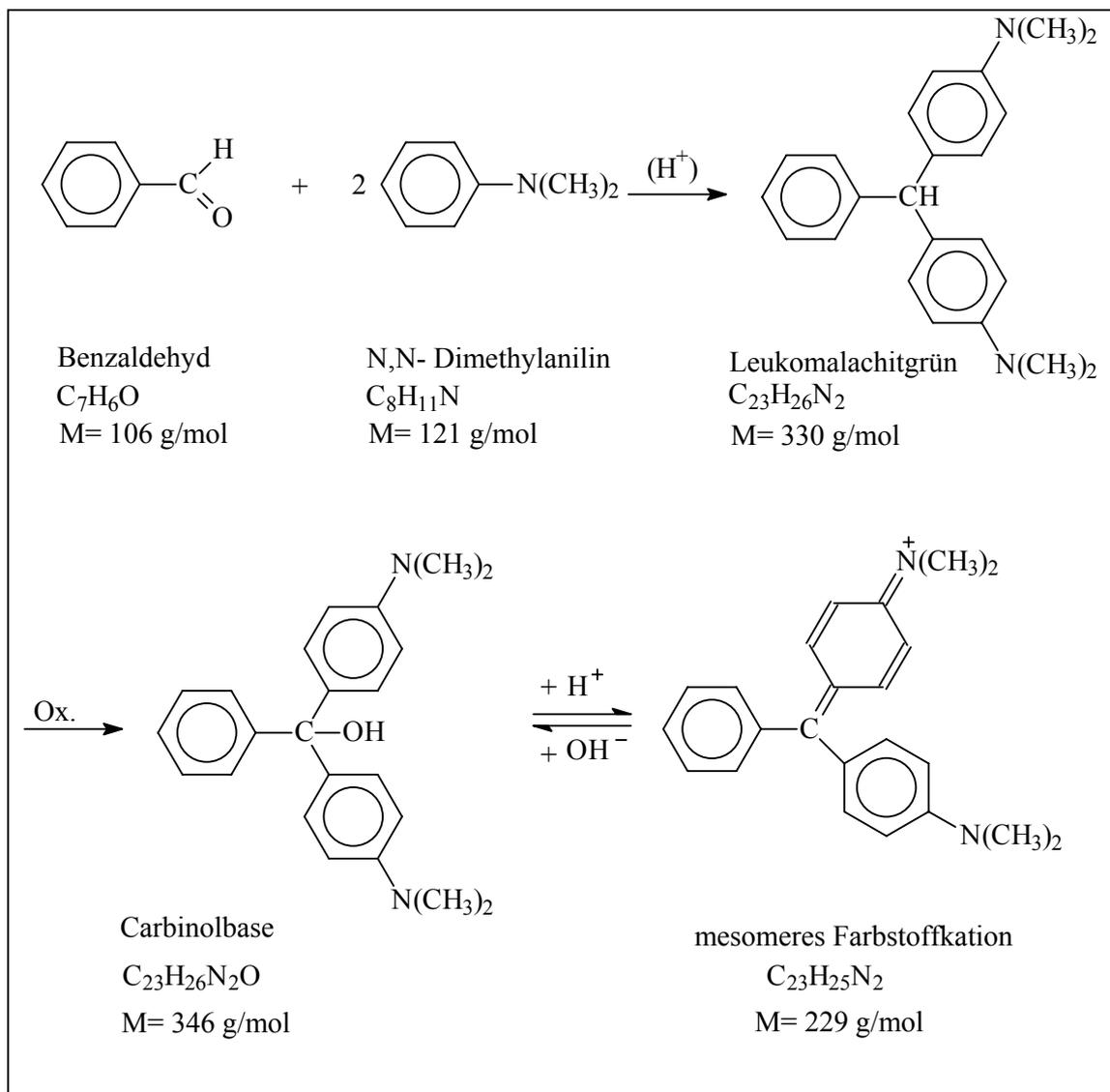


Darstellung von Malachitgrün

Präparat 5

1. Reaktionstyp: säurekatalysierte Kondensation (elektrophile Substitution)

2. Reaktionsgleichung:



3. Durchführung der Reaktion:

3.1. Berechnung des Ansatzes:

Es sollen 10 g Leukobase hergestellt werden.

	Benzaldehyd	N,N-Dimethylanilin	Leukomalachitgrün
Literatur	10 g (0,1 mol)	30 g (0,25 mol)	30 g (0,091 mol)
Ansatz	3,33 g (0,033 mol)	10 g (0,083 mol)	10g (0,030 mol)

3.2. Durchführung:

Darstellung der Leukobase:

Eine Mischung aus 10 g Dimethylanilin und 3,33 g Benzaldehyd, beide frisch destilliert, wurde mit 3,3 g H_2SO_4 und 3 ml Wasser unter ständigem Rühren in einem 50 ml-Rundkolben 20 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und überschüssiges Dimethylanilin durch eine Wasserdampfdestillation weggetrieben. Sobald die Flüssigkeit erkaltet war, konnte das Wasser abgegossen werden. Der Rückstand wurde mehrfach mit Wasser nachgewaschen, welches danach so weit wie möglich entfernt wurde. Schließlich wurde der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, wobei sich die Base in farblosen Kristallen abschied.

Oxidation der Leukobase:

Nach dem Trocknen wurden die im ersten Schritt gewonnenen 6,3 g der Leukobase in 45 ml 2N Salzsäure heiß gelöst und die Lösung mit 90 ml Wassere verdünnt. Unter guter Eiskühlung und kräftigem Rühren wurde dann die Aufschlämmung von 4,97 g Bleidioxid in 10 ml H_2O eingetragen. Aus dieser Lösung wurde das Blei mit der Lösung von 9,55 g Natriumsulfat ausgefällt. Das Bleisulfat wurde abgesaugt und aus dem Filtrat die Carbinolbase mit 9,55 g Natriumcarbonat ausgefällt. Nach dem Absaugen wurde der Niederschlag gut mit Wasser gewaschen und in der siedenden Lösung von 3,82 g Oxalsäure, 0,382 g Ammoniumoxalat und 15 ml Wasser gelöst. Abschließend wurde filtriert und zum langsamen Erkalten aufgestellt. Nach 2 Tagen konnte abgesaugt und die Kristalle zum Trocknen in den Exsikkator gegeben werden.

Ausbeute:

Es wurden 6,3 g Leukobase gewonnen (58%), Literaturausbeute^[1]: 91 %.

Die Ausbeute an Malachitgrünnoxalat betrug 3,7g; in der Versuchsanleitung werden hierzu keine Angaben gemacht.

4. Physikalische Daten des Produktes:

Schmelzpunkt:

Messwert: 164°C

Literaturwert^[2]: 164°C

5. Auswertung des IR-Spektrums (wichtige Banden):

Messwerte (siehe beiliegendes Spektrum):

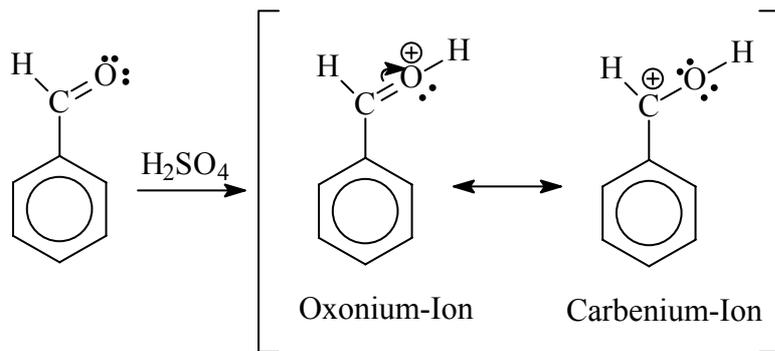
Wellenzahl in cm^{-1}	Schwingungstyp
1605 m	aromatische Ringschwingung
1575 s	C-O-Valenz in COO^-
1440 w	CH_3 -Deform
1255...1095 s	C-N-Valenz

Literaturwerte^[2]:

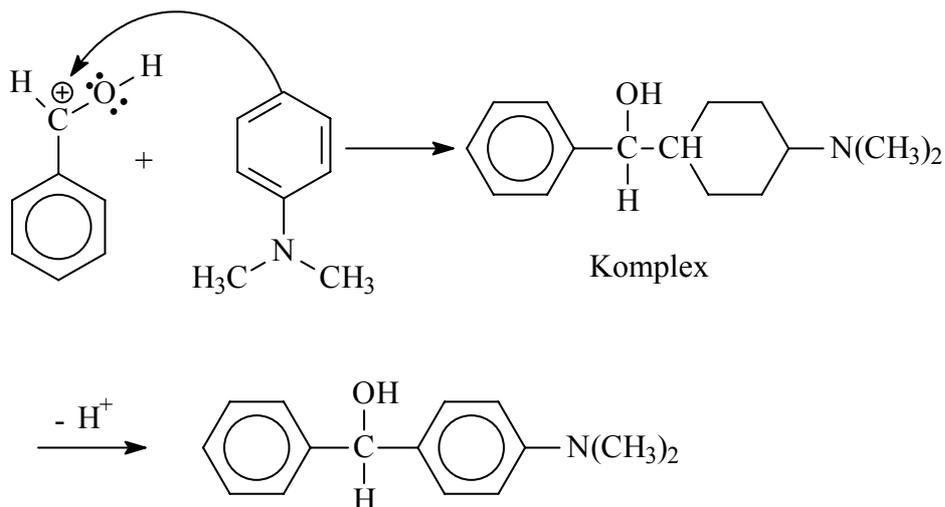
Wellenzahl in cm^{-1}	Schwingungstyp
1600 m	aromatische Ringschwingung
1570 s	C-O-Valenz in COO^-
1450 s	CH_3 -Deform
1235...1100 s	C-N-Valenz

6. Mechanismus:

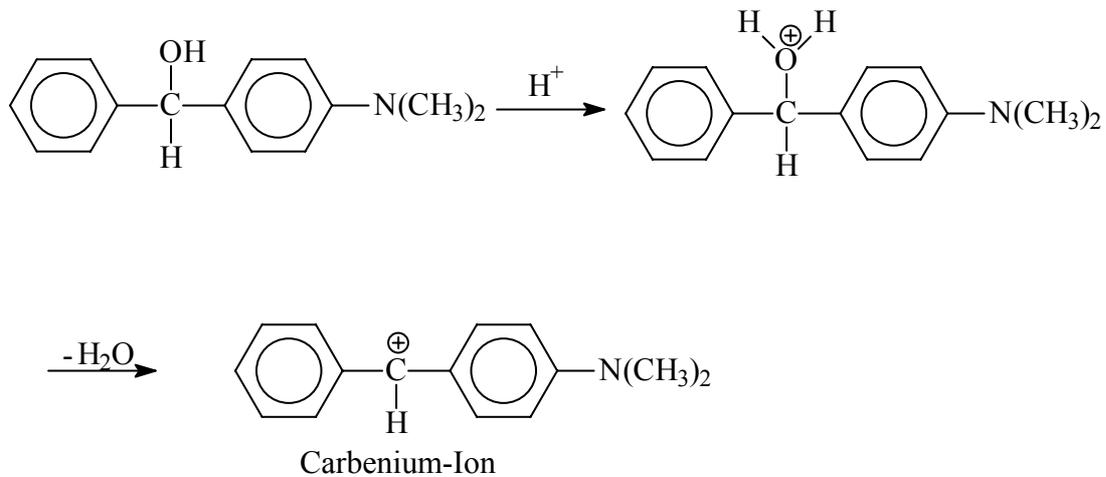
Im ersten Schritt der Reaktion wird das Sauerstoffatom im Benzaldehyd durch die Schwefelsäure protoniert. Es entsteht ein Oxonium-Ion, das sich zum Carbenium-Ion umlagert.



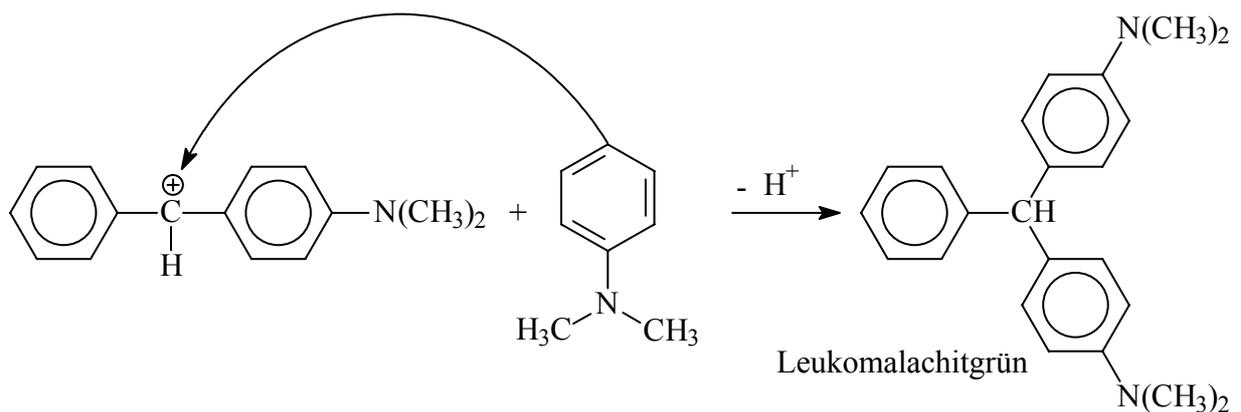
Das so gebildete Carbenium-Ion greift dann das N,N-Dimethylanilin elektrophil an. Da es sich bei Dimethylanilin um einen aktivierten Aromaten handelt, ist prinzipiell ein Angriff in ortho- und para-Position möglich. Der Angriff in ortho-Position ist jedoch sterisch stark gehindert, so dass nur in para-Stellung substituiert wird. Dabei bildet sich über den π -Komplex zunächst der mesomeriestabilisierte σ -Komplex. Durch Abspaltung eines Protons erfolgt schließlich eine Rearomatisierung.



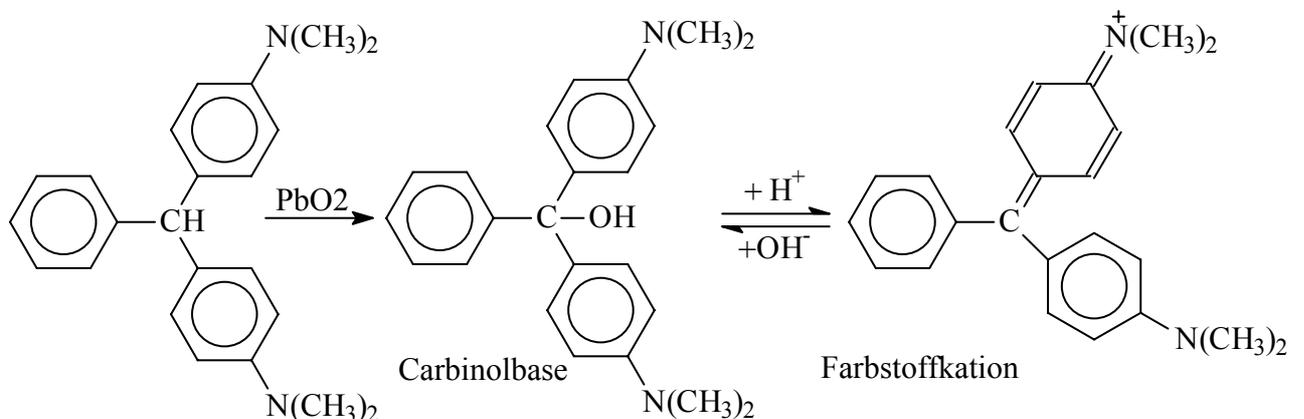
Durch Protonierung des Sauerstoffs in der OH-Gruppe und anschließende Abspaltung dieser Gruppe wiederum ein Carbenium-Ion.



Dieses Carbenium-Ion greift dann analog zum zuvor gebildeten ein Dimethylanilin elektrophil an. Es entsteht Leukomalachitgrün.



Schließlich wird das Leukomalachitgrün oxidiert und man erhält im Basischen die Carbinolbase, im Sauren dagegen das mesomere Farbstoffkation.



7, Abfallentsorgung:

Das mit Wasserdampf abdestillierte Dimethylanilin wurde im Behälter für halogenfreie Lösungsmittel entsorgt; das abgesaugte Bleisulfat wurde in den Schwermetallbehälter gegeben.

Literatur:

- [1] Gattermann/ Wieland
Die Praxis des organischen Chemikers
Berlin: Walter de Gruyter, 1982

- [2] Charles J. Pouchert
The Aldrich Library of infrared spectra
Edition III, 1981