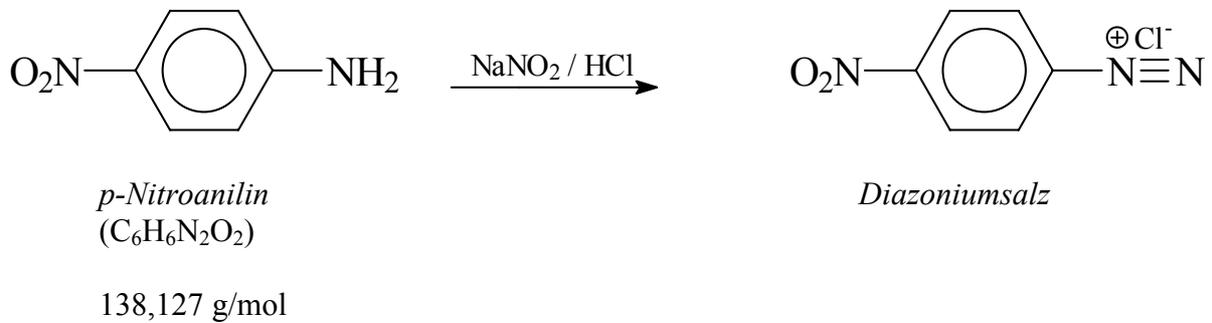
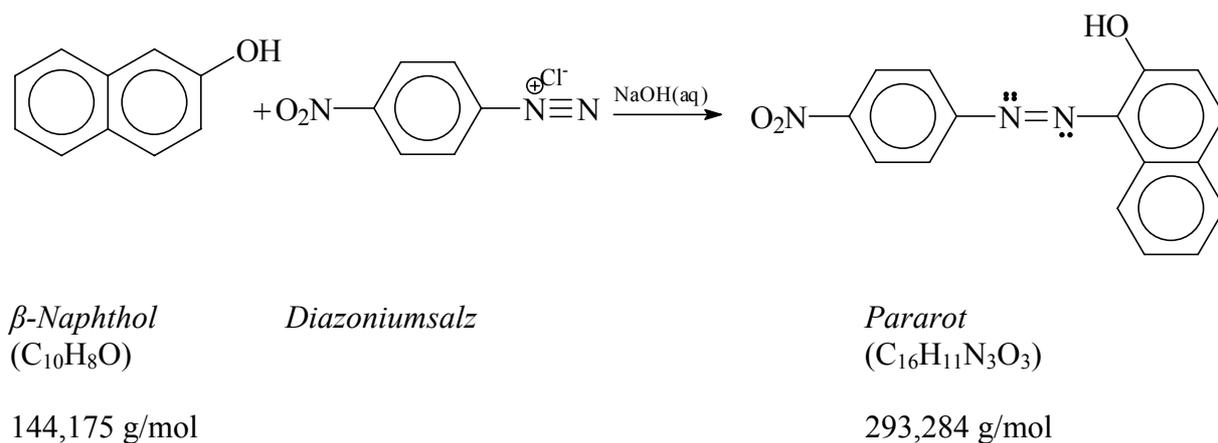


Präparat Nr. 5: Farbstoffsynthese von Pararot

1. Schritt: Diazotierung



2. Schritt: Azokupplung



1. Ansatz

Es sollen 10 g des Produkts hergestellt werden.

Literaturausbeute [1]: 80 %

$$10 \text{ g} \triangleq 80 \%$$

$$x \triangleq 100 \% \rightarrow x = 12,5 \text{ g}$$

| | <i>p</i> -Nitroanilin | HCl (halb-konzentriert) | NaNO ₂ (aq) 2,5 molar | <i>β</i> -Naphthol | Natronlauge 2 molar | Pararot |
|------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|------------|
| Literatur | 0,1 mol | 0,275 mol | 0,1 mol | 0,1 mol | 0,2 mol | 0,1 mol |
| Ansatz | 0,0426 mol | 0,1172 mol | 0,0426 mol | 0,0426 mol | 0,0852 mol | 0,0426 mol |
| Eingesetzt | 5,9 g | 23,1 g | 17,1 ml | 6,1 g | 42,6 ml | |

2. Durchführung und Beobachtungen:

a) Diazotierung: Im ersten Schritt wurde das Diazoniumsalz des *p*-Nitroanilins wie folgt hergestellt: In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer, Tropftrichter und Magnetrührer wurden 5,9 g *p*-Nitroanilins in 23,1 g halbkonzentrierter Salzsäure vorgelegt. Da sich der Aromat nicht vollständig löste, wurde im folgenden in Suspension diazotiert.

Zu dieser Suspension wurde unter gutem Rühren und Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung 17,1 ml einer 2,5 molaren NaNO_2 – Lösung so langsam zugetropft, dass die Temperatur bei ca. +2 °C konstant blieb. Nachdem die Natriumnitrit-Lösung zugegeben war, wurde fünf Minuten gewartet und mit Iodidstärke-Papier auf überschüssige salpetrige Säure geprüft; diese wurde durch Zugabe von zwei Spateln Harnstoff zerstört.

Das Diazoniumsalz, das eine gelbgrüne Farbe aufwies, wurde wegen seiner Empfindlichkeit im Eisbad gelagert und schnell umgesetzt.

b) Azokupplung: In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer, Pulvertrichter und Magnetrührer wurden 6,1 g β -Naphthol in 42,6 ml 2 molarer Natronlauge gelöst und die Lösung auf 5 °C gekühlt. Unter gutem Rühren wurde die nach a) hergestellte Lösung des Diazoniumsalzes so langsam zugegeben, dass die Temperatur nicht über 10 °C stieg. Nach Zugabe einiger ml des Diazoniumsalzes fiel ein roter Feststoff aus. Während der Reaktion wurde immer wieder mit pH-Papier geprüft, ob sich der pH-Wert noch im basischen Milieu befand.

Nach Beendigung der Zugabe des Diazoniumsalzes wurde durch Kochsalz-Zugabe die Fällung des roten Feststoffes vervollständigt. Der ausgefallene rote Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Dazu waren erhebliche Mengen des Lösungsmittels (ca. 600 ml) nötig.

Es wurde über Nacht im Kühlschrank stengelassen. Der gewonnene Farbstoff Pararot wurde wieder abgesaugt, anschließend im Exsikkator und dann in Hochvakuum unter gelindem Erwärmen getrocknet.

3. Ausbeute:

Es wurden 9,9 g Pararot gewonnen (80%), Literatúrausbeute [1]: 80 %.

4. Charakterisierung:

a) *Schmelzpunktbestimmung:*

Literaturwert [1]: 246 °C

Gemessener Wert: 244 °C (unter Zersetzung)

b) *IR-Spektrum:*

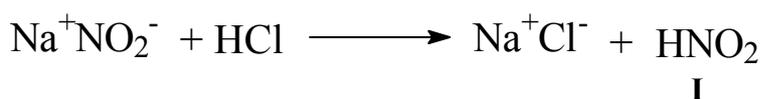
Feststoff-IR in KBr

| Wellenzahl [1/cm] | Schwingungstyp | Verbindungen |
|-------------------|--------------------------|---|
| 1590, 1510 | Ringschwingung | Aromaten |
| 1500, 1330 | -NO ₂ -Valenz | Nitroalkane und aromatische Nitroverbindungen |
| 1200 | C-O-Valenz | Phenole |
| 830 | =C-H-Deformation | 1,4-disubstituierte Benzole |
| 750 | =C-H-Deformation | 1,2-disubstituierte Benzole |

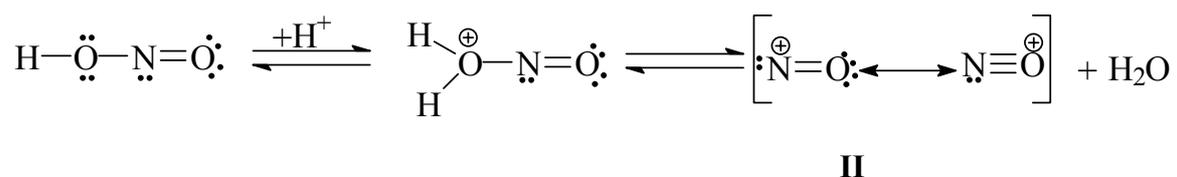
5. Mechanismus:

a) *Mechanismus der Diazotierung:*

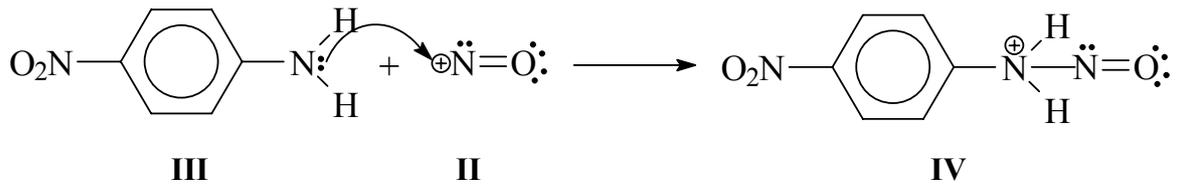
Durch die Behandlung des Natriumnitrits mit Salzsäure wird in situ salpetrige Säure (I) gebildet [die stärkere Säure verdrängt die schwächere Säure aus ihren Salzen]:



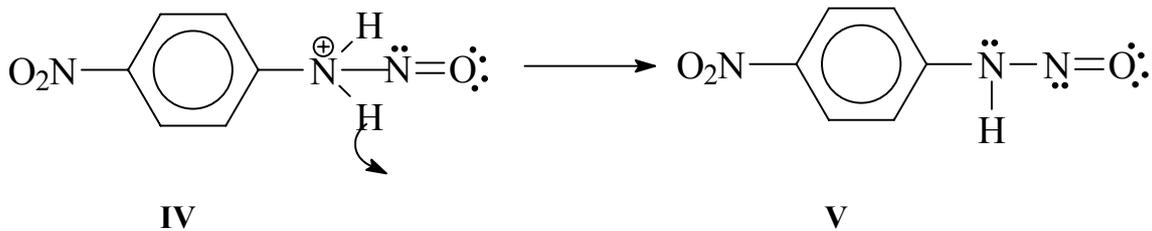
Über die Protonierung der salpetrigen Säure und anschließende Wasserabspaltung liegt die salpetrige Säure mit dem mesomeriestabilisierten Nitrosyl-Kation (II) im Gleichgewicht:



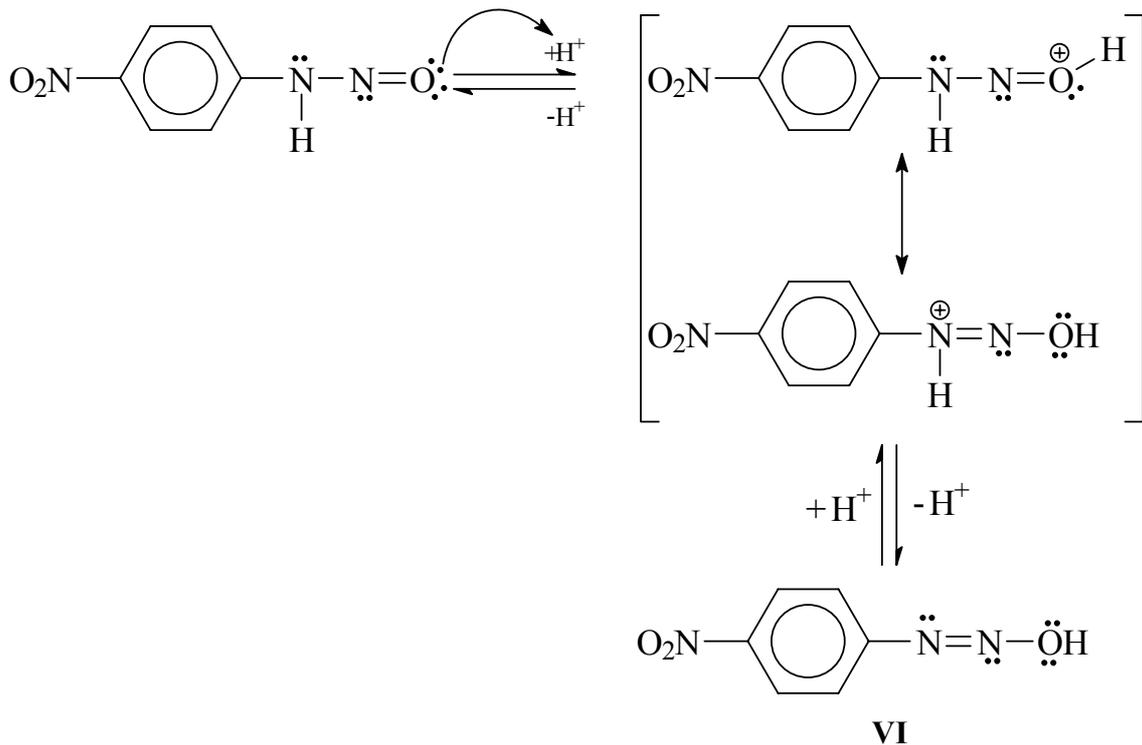
Das Nitrosyl-Kation (II) stellt ein Elektrophil dar und greift das *p*-Nitroanilins (III) unter Bildung eines N-Nitrosammoniumsalzes (IV) an:



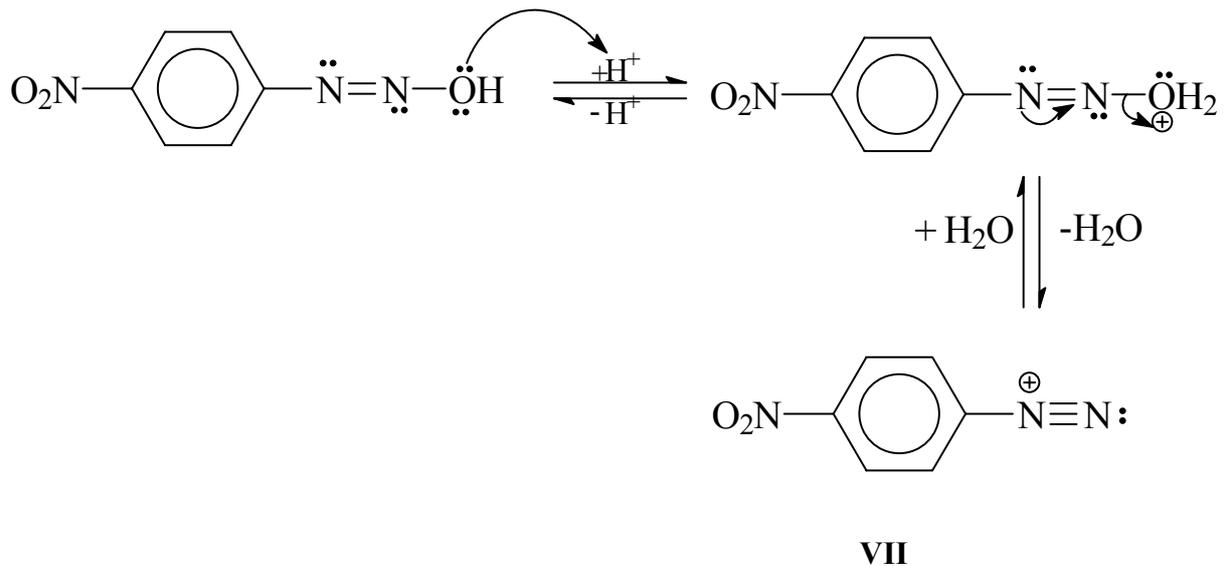
Durch Deprotonierung von IV entsteht das Monoaryl-N-Nitrosamin (V):



Das Nitrosamin V isomerisiert unter Wasserstoffverschiebungen zum entsprechenden Diazohydroxid (VI):

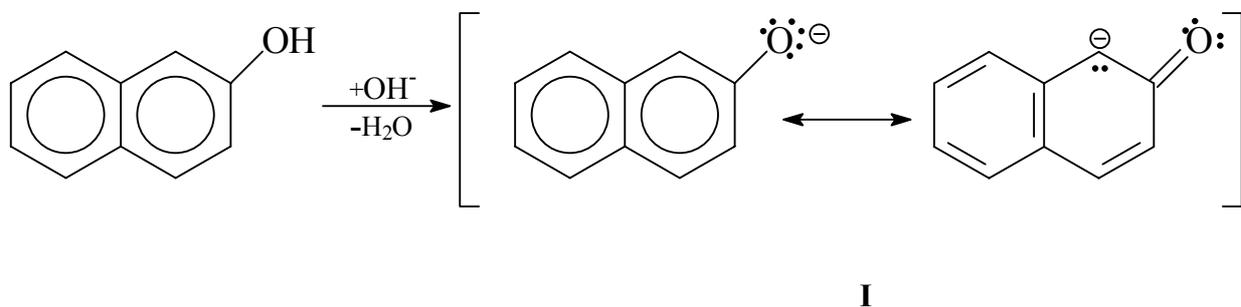


Das Diazohydroxid (VI) spaltet schließlich nach Protonierung Wasser ab, wodurch das Diazonium-Ion (VII) entsteht:

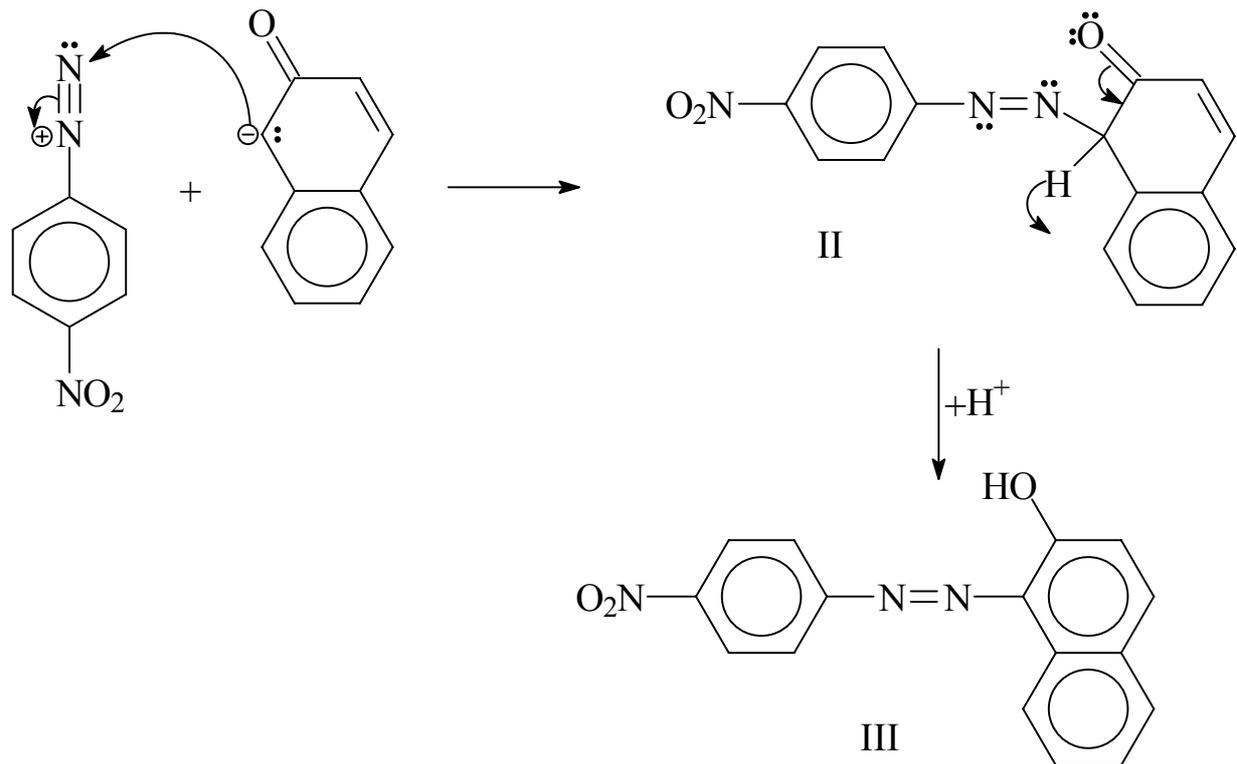


b) Mechanismus der Azokupplung:

Zunächst wird aus dem β -Naphthol in einer Säure-Base-Reaktion mit Hydroxid-Ionen das entsprechende mesomerisestabilisierte β -Naphtholat-Anion (I) gebildet:



Das nach a) gebildete Diazonium-Ion wirkt als Elektrophil und greift im Sinne einer elektrophilen aromatischen Substitution das β -Naphtholat-Anion an. Dabei bildet sich über den π -Komplex der σ -Komplex (II), welcher sich durch Protonenumlagerung zum Produkt Pararot (III) rearomatisiert. Das β -Naphtholat-Anion dirigiert zur ortho-Position, da die para-Position blockiert ist:



6. Literatur:

[1] Organikum: Organisch-Chemisches Grundpraktikum, 20. bearb. und erw. Aufl. (korr. Nachdruck), Weinheim, New York: Wiley VCH 1999, S. 594-598.

[2] Sadtler Research Laboratories: Standard grating spectra, Philadelphia, PA.: Sadtler, 1973, IR-Spektrum Nr. 29290 K.

Anhang:

- IR-Spektrum von Pararot
- Vergleichs-IR-Spektrum von Pararot [2]