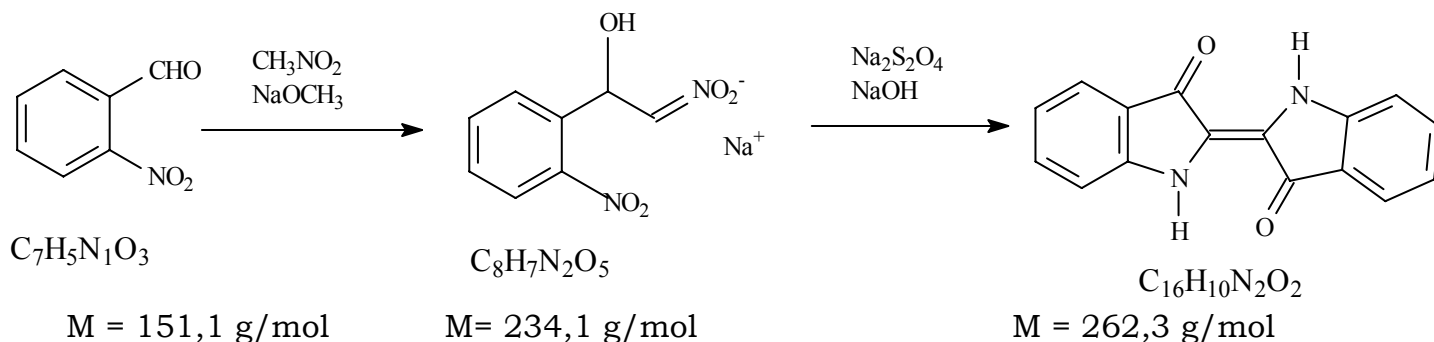


4. Synthese: Synthese von Indigo



1. Berechnung:

darzustell. Produktmenge: 10 g $\frac{10\text{g}}{0,82} = 12,2 \text{ g}$ entsprechen 0,047 mol

Literatur-Ausbeute: 82 %

	Natrium	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	Nitromethan	Natriumdithionit	Produkt
Literatur	1,80 g	10,0 g	4,60 g	33,6 g	7,13 g
Ansatz	2,6 g	14,0 g	6,5 g	47,2 g	12,2 g

2. Durchführung:

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer und Magnetrührer wurden 14,0 g (0,093 mol) *o*-Nitrobenzaldehyd in ca. 70 ml trockenem Methanol gelöst. Es entstand eine gelbe, klare Lösung, zu der 6,5 g (0,107 mol) frisch getrocknetes Nitromethan gegeben wurde. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Eisbades auf ca. 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde innerhalb von 20 Minuten, unter Rühren, eine frisch bereitete Natriummethanolat-Lösung zugetropft. Die Temperatur wurde zwischen 0 – 5 °C gehalten. Die Methanolat-Lösung wurde zuvor durch Auflösen von 2,6 g (0,113 mol) Natrium in 42 ml trockenem Methanol bereitet.

Es entstand gegen Ende der Methanolat-Zugabe ein intensiv gelber Feststoff. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht im Kühlschrank belassen.

Zur Weiterverarbeitung wurde das Methanol am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von ca. 25 °C abrotiert, wobei sich ein kleiner Teil des Feststoffes braun färbte. Der gesamte Rückstand wurde anschließend in 280 ml Wasser gelöst und in einen 500 ml Dreihalskolben überführt.

Es entstand eine dunkelbraune Lösung, zu der 84 ml 2 molare Natronlauge gegeben wurden.

Diese Lösung wurde dann mittels Eisbad auf 6 °C abgekühlt. Unter intensiven Rühren wurden 47,2 g (0,271 mol) Natriumdithionit in kleinen Portionen zur Reaktionslösung gegeben. Die Zugabe wurde innerhalb von ca. 15 min durchgeführt, wobei eine Innentemperatur von 15 °C nicht überschritten wurde.

Mit zunehmendem Fortschreiten der Reaktion schied sich ein dunkelblauer Feststoff aus der Lösung ab. Nach beendeter Zugabe des Natriumdithionit wurde ein Gaseinleitungsrohr angebracht und 30 Minuten ein kräftiger Luftstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet.

Der entstandene dunkelblaue Feststoff wurde dann am Ende abgesaugt und zunächst dreimal mit Wasser alkalifrei und danach dreimal mit je 20 ml Ethanol und 20 ml Diethylether gewaschen. Der verbliebene Feststoff wurde dann im Exsikkator getrocknet.

Da nach mehreren Tagen der Farbstoff immer noch sehr fest („klumpig“) und feucht gewesen war, wurde er erneut gewaschen (5 x mit je 20 ml Ethanol und 5 x mit je 20 ml Diethylether) und wieder im Exsikkator getrocknet. Beim erneuten waschen ist dann ein großer Teil der Substanz verloren gegangen.

3. Charakterisierung:

1. Ausbeute: 4,3 g (35,3 %)

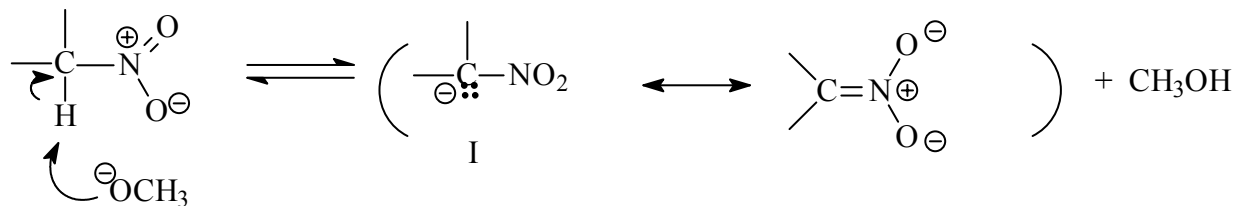
Lit.¹: 82 %

IR-Spektrum: Feststoff in KBr

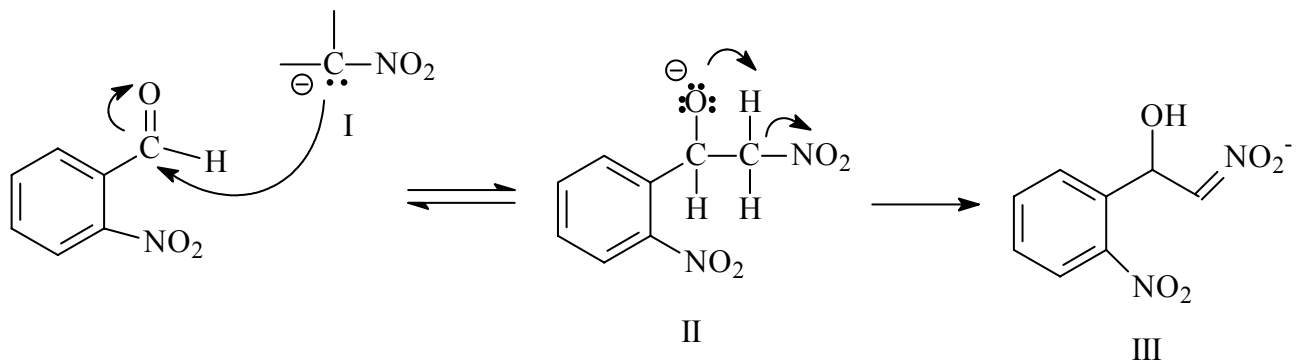
Wellenzahl cm^{-1}	Schwingungstyp	Verbindungsart
3250	N-H-Valenz	prim. und sec. Amine und Amide
1640	C=O-Valenz	Carbonylverbindung
1600	C=C-Valenz	Aromaten
750, 710	=C-H-Deformation	1,2 disubstituierte Benzene

4. Mechanismus:

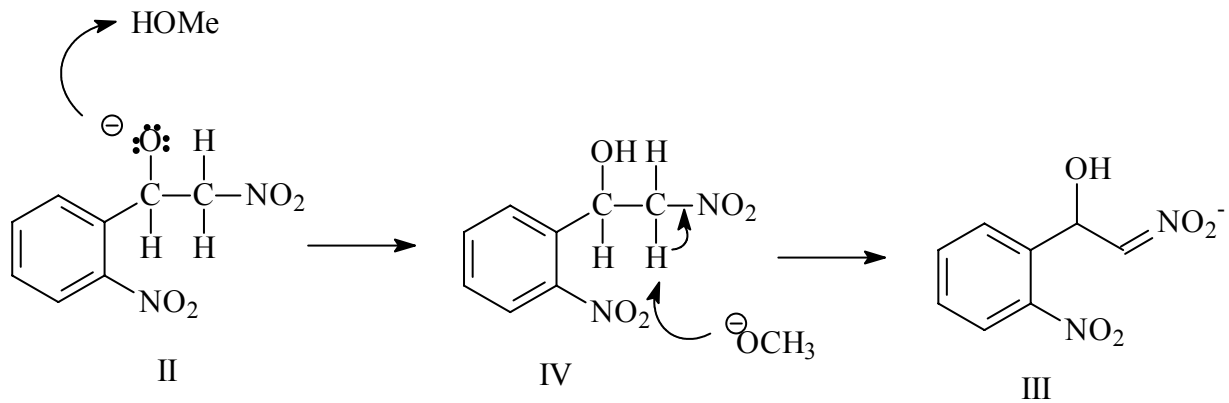
Bei der Umsetzung handelt es sich um eine basenkatalysierte Aldol-Addition des Nitromethans an die Aldehydgruppe des *o*-Nitrobenzaldehyds. Zunächst wird von einem Nitromethanmolekül ein acides Proton abstrahiert, so daß sich das mesomeriestabilisierte Carbanion I ausbildet:



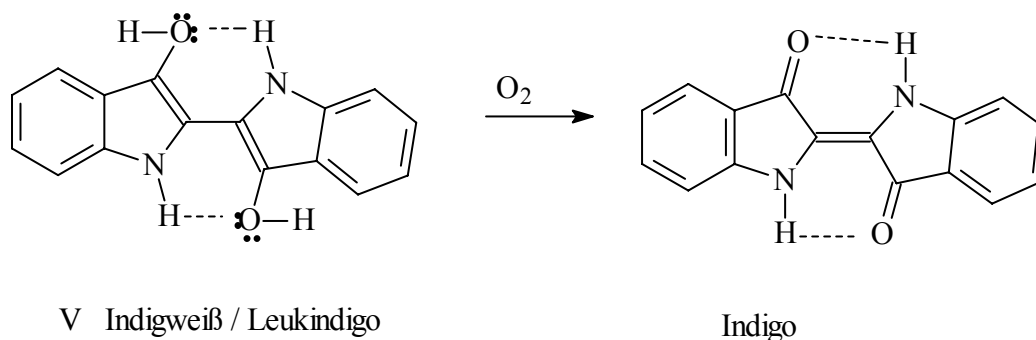
Das gebildete Carbanion I addiert sich im nächsten Schritt nucleophil an das positivierte Carbonyl-Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe des *o*-Nitrobenzaldehyds unter Bildung des Intermediats II. Das entstehende Alkoholat-Ion kann nun vom benachbarten C-Atom ein Proton abstrahieren, so daß der Alkohol resultiert und das Bindungselektronenpaar zur Nitrogruppe klappt unter Bildung der isolierbaren Zwischenstufe III, bei der es sich um das Natrium-1-(*o*-nitrophenyl)-2-nitroethanolat handelt:



Alternativ könnte das Alkoholat II auch ein Proton vom Lösungsmittel Methanol abstrahieren unter Bildung von Methanolat und Verbindung IV und dieses Methanolat dann ein Proton vom nachbarständigen Kohlenstoffatom abstrahieren. Dabei tritt gegenüber der bekannten Aldol-Kondensation keine Eliminierung von Wasser unter Bildung einer C=C -Doppelbindung auf, da das zuvor bindende Elektronenpaar in Richtung der stark elektronenziehenden Nitrogruppe klappt und so die Doppelbindung zu dieser ausbildet:



Die zweite Umsetzung des Zwischenprodukts III zum Indigo durch Reduktion mit Natriumdithionit in alkalischer Lösung ist nicht genau geklärt. Als Vorstufe dürfte in der alkalischen Lösung durch Reduktion (vgl. [3]) Indigweiß oder Leukindigo gebildet werden (Zwischenprodukt V), das durch den Luftsauerstoff zum Indigo oxidiert wird:



5. Literatur:

1. Tietze, Eicher: Synthesen für das Organisch-Chemische Praktikum. 1. Auflage, Thieme – Verlag Stuttgart, S. 348 - 349.
2. Sadtler Infrared-Spektrensammlung 1972, Nr. 22748
3. Beyer, Walter: Lehrbuch der Organischen Chemie, 23. Auflage. S. Hirzel Verlag. Stuttgart-Leipzig, S 779 - 781.

IR-Spektrum: Feststoff in KBr

Wellenzahl cm^{-1}	Schwingungstyp	Verbindungsart