

Indigosynthese

Versuchsziele

- Synthese des organischen Produkts Indigo
- Erklärung der Farbigkeit des Indigo
- Nachvollzug des Reaktionsmechanismus der Bayer-Drewsen-Reaktion
- Berechnung der Ausbeute

Grundlagen

Die Indigosynthese wurde 1870 durch Adolph von Bayer entdeckt. Sie ermöglichte es erstmalig Indigo, einen der ältesten und bedeutendsten Naturfarbstoffe, synthetisch herzustellen. Heute ist die Färbung von Jeans-Stoffen der Hauptverwendungszweck von Indigo. Mit einer Weltjahresproduktion von 30.000 Tonnen ist Indigo noch immer der meist verwendete Textilfarbstoff.

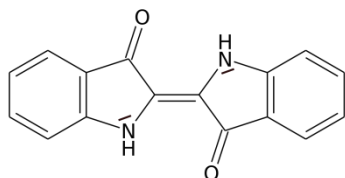


Abb. 1: Struktur von Indigo.

Die Farbigkeit von Indigo lässt sich durch die Bildung eines konjugierten π -Systems mit insgesamt 22 π -Elektronen erklären. Hierzu gehören 18 Elektronen aus den 9 Doppelbindungen und die 4 Elektronen der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen.

Bei organischen Farbstoffen sind es die zur Kernverbindungsachse senkrechten p-Orbitale, welche konjugierte π -Systeme bilden, wenn sie in einer Ebene liegen und aneinander angrenzen. Die Elektronen verteilen sich auf die bindenden Molekülorbitale und sind über das ganze π -System delokalisiert.

Durch elektromagnetische Strahlung können Elektronen aus den bindenden Molekülorbitalen in antibindende Molekülorbitale angehoben werden, wenn die Energie der eingestrahlten Lichtquanten der Energie des Orbitalübergangs entspricht. Diesen Vorgang nennt man Absorption. Die Wellenlänge bei der ein Stoff das meiste Licht absorbiert, wird durch den Energieunterschied zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital bestimmt.

Je mehr Orbitale an einem π -System beteiligt sind, desto mehr verschiedene Energiezustände existieren und desto niedriger ist der energetische Abstand zwischen höchstem besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbital. Mit zunehmender Größe des π -Systems verschiebt sich deshalb das Absorptionsmaximum eines Farbstoffes in den langwelligen Spektralbereich.

Der absorbierte Teil des Lichtes fehlt im Spektrum des ausgestrahlten Lichtes. Indigo absorbiert Licht im gelben Spektralbereich. Das ausgestrahlte Licht erscheint uns in der Komplementärfarbe blau.

Durch strukturelle Modifikation von Indigo lassen sich auch andere Farbtöne als das Blau, welches für Indigo charakteristisch ist, erzeugen. Die Gruppe der vom Indigo abgeleiteten Stoffe bezeichnet man als indigoide Farbstoffe.




Im hier vorgestellten Versuch wird nach der Bayer-Drewsen-Reaktion aus 2-Nitro-Benzaldehyd Indigo hergestellt. In der Auswertung wird der Reaktionsmechanismus nachvollzogen und die Ausbeute bestimmt. Die Anwendung von Indigo wird in Versuch C5.2.4.1 vorgestellt.



Abb.2: Versuchsaufbau.

Gefährdungsbeurteilung

Bei der Durchführung des Experimentes Schutzbrille, Kittel und Handschuhe tragen. Insbesondere bei der Zugabe der Natriumhydroxid-Plättchen vorsichtig sein, da diese stark ätzend sind. Die Flaschen mit den organischen Lösemitteln von möglichen Zündquellen fernhalten.

2-Nitro-Benzaldehyd	
 Signalwort: Achtung	Gefahrenhinweise: H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H315: Verursacht Hautreizungen. H319: Verursacht schwere Augenreizung. H335: Kann die Atemwege reizen. Sicherheitshinweise: P261: Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden. P305+P351+P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
Aceton	
 Signalwort: Gefahr	Gefahrenhinweise: H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. H319: Verursacht schwere Augenreizung. H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. EUH066: Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen. Sicherheitshinweise: P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen. P233: Behälter dicht verschlossen halten. P305+P351+P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
Ethanol	
 Signalwort: Gefahr	Gefahrenhinweise: H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. Sicherheitshinweise : P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.

Natriumdithionit	
 Signalwort: Gefahr	Gefahrenhinweise: H251: Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten. H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. EUH031: Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase. Sicherheitshinweise: P370+P378: Bei Brand: Sand zum Löschen verwenden.

Geräte und Chemikalien

1 Erlenmeyerkolben DURAN, 100 ml, wH.....	664 246
1 Löffelspatel Edelstahl, 150 mm	666 967
1 Kompaktwaage 440-3N, 200 g : 0,01 g.....	667 7977
1 Messpipette 5 ml	665 996
1 Pipettierball (Peleusball).....	666 003
1 Messzylinder 10 ml, Kunststofffuß.....	665 751
1 Büchnertrichter Porzellan, 45 mm Ø	665 161
1 Wasserstrahlpumpe	375 56
1 Gummimanschetten (Guko)	665 060
1 Saugflasche 250 ml.....	664 865
1 Vakuumschlauch, 8 mm Ø, 1 m	667 186
1 Becherglas DURAN, 100 ml, nF.....	664 101
1 Glasrührstab 200 x 8 mm Ø, Satz 10.....	665 212ET10
1 Rundfilter Sorte 595, 40 mm Ø, Satz 100.....	661 030
1 2-Nitrobenzaldehyd, 5 g	673 9390
1 Aceton, 1 l	670 0410
1 Natronlauge, 1 mol/l, 500 ml	673 8420
1 Ethanol, absolut, 500 ml.....	671 9711
Zusätzlich erforderlich:	
Destilliertes Wasser	

Versuchsaufbau und -vorbereitung

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben wird 1 g 2-Nitro-Benzaldehyd abgewogen. Aceton, 1 N Natronlauge und destilliertes Wasser werden bereitgestellt. Außerdem wird eine 5 ml Messpipette mit Peleusball versehen und ein 10 ml Messzylinder benötigt.

Der Büchnertrichter aus Porzellan wird mit der Gummimanschette in die Saugflasche gesteckt. Die Saugflasche wird dann durch einen Schlauch mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Ein Rundfilter Sorte 595 wird so in den Büchnertrichter gelegt, dass alle Löcher des Trichters bedeckt sind. Es wird ein 100 ml Becherglas mit 50 ml Ethanol bereitgestellt.

Versuchsdurchführung

Das abgewogene 2-Nitrobenzaldehyd in 3 ml Aceton lösen. Anschließend 3 ml destilliertes Wasser und 1 ml 1 N Natronlauge hinzugeben. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. Nach 5 Minuten wird die Lösung filtriert.

Hinweis: Prüfen, ob der Filter richtig auf dem Büchnertrichter aufliegt! Alle Löcher des Trichters müssen mit Filterpapier bedeckt sein.

Erst dann den Inhalt aus dem Erlenmeyerkolben in kleinen Schritten über den Filter gießen. Im Erlenmeyerkolben verbleibenden Inhalt mit Ethanol nachspülen und ebenfalls in den Büchnertrichter geben. Nachdem die Flüssigkeit in den Erlenmeyerkolben filtriert wurde, wird der der Rückstand im Büch-

nertrichter nochmal mit ein wenig Ethanol gewaschen. Erst danach die Pumpe ausschalten. Der erhaltene Rückstand hat eine blau-braune Färbung.

Den Rückstand trocknen und dann vom Filterpapier abkratzen. Um die Ausbeute zu bestimmen, Rückstand wiegen.

Beobachtung

1. Nach Zugabe der Natronlauge zu 2-Nitro-Benzaldehyd und Aceton färbt sich die Lösung dunkelbraun.
2. Beim Abnutschen (Filterieren) erhält man ein bläulich braunes Rückstand, Indigo.
3. Das getrocknete Produkt Indigo wiegt 1,1 g.

Versuchsergebnis

Mechanismus der Indigosynthese

Bei der Indigosynthese reagieren formal 2 Moleküle Aceton mit 2 Molekülen 2-Nitro-Benzaldehyd unter Abspaltung von 2 Molekülen Essigsäure und 2 Molekülen Wasser zu Indigo.

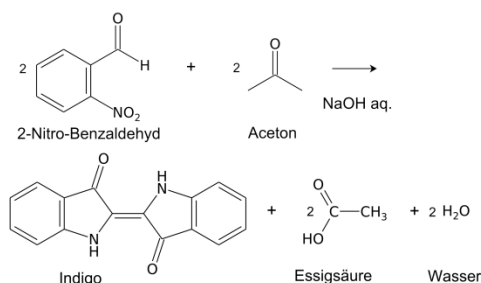


Abb. 3: Gesamtreaktionsgleichung der Indigo-Synthese.

Der erste Schritt des Mechanismus ist eine Aldoladdition. Die Natronlauge bewirkt, dass am Aceton ein saures (acides) Proton abgespalten wird. Das Aceton kann daraufhin als Nukleophil an die Carbonylgruppe des 2-Nitrobenzaldehyds angreifen. Das Ergebnis der Aldolreaktion ist ein Aldol (Abb. 4).

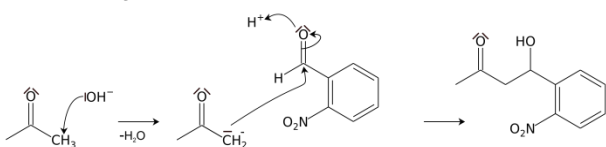


Abb 4: Schritt 1 – Aldoladdition.

Ein weiteres acides Proton kann abgespalten werden. Das freie Elektronenpaar am Kohlenstoff greift im zweiten Schritt in einer intramolekularen Reaktion nukleophil an der Nitrogruppe an. Die Abspaltung des dritten aciden Protons führt zur Ausbildung einer Doppelbindung am Stickstoff und ermöglicht die Abspaltung eines der Sauerstoffe als Wasser. Nach der Ausbildung der Doppelbindung kann ein viertes acides Proton abgespalten werden. Es entsteht eine Doppelbindung benachbart zur Hydroxidgruppe. Das Elektronenpaar der Doppelbindung am Stickstoff wandert zum zuvor formal positiv geladenen Stickstoff (Abb. 5).

Der dritte Schritt ist eine tautomere Umwandlung von der Enol- in die Keto-Form (Abb. 6).

Im vierten Schritt greift ein Hydroxid-Ion nukleophil an einer der Carbonylgruppen an. Es werden Essigsäure und Wasser abgespalten. Es entsteht das instabile orange Indolon als Zwischenprodukt der Synthese (Abb. 7).

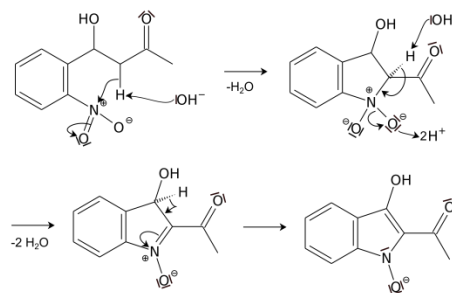


Abb. 5: Schritt 2 - Intramolekularer nukleophiler Angriff.

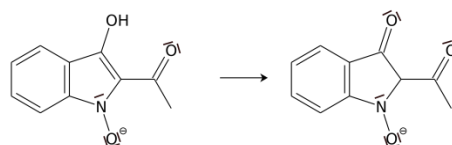


Abb. 6: Schritt 3 - Keto-Enol-Tautomerie.

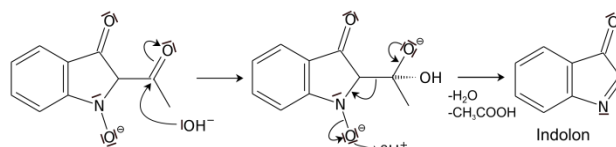


Abb. 7: Schritt 4 - Abspaltung von Essigsäure.

Dieses dimerisiert in wässriger Lösung zu Indigo (Abb. 8).

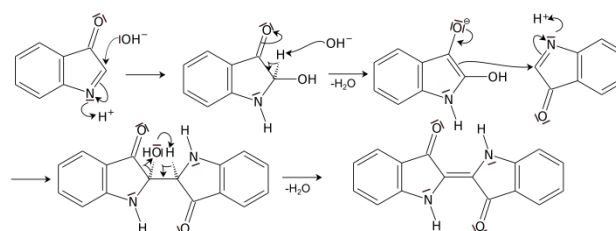


Abb. 8: Schritt 5 - Dimerisierung des Indolon zu Indigo.

Die bräunliche Farbe nach der Zugabe von Natronlauge erklärt sich als Mischfarbe von orangem Indolon und blauem Indigo, da die Dimerisierung zunächst nicht vollständig abläuft.

Ausbeutebestimmung

Für die Bestimmung der Ausbeute wird die theoretisch mögliche Menge von Indigo mit der tatsächlich isolierten verglichen. Limitierendes Edukt ist in diesem Fall 2-Nitrobenzaldehyd. Alle anderen Substanzen liegen im Überschuss vor.

2 g Nitrobenzaldehyd ($M = 151,12 \text{ g/mol}$) entsprechen 13,2 mmol. Laut Reaktionsgleichung (Abb. 2) wird aus zwei Molekülen 2-Nitrobenzaldehyd ein Molekül Indigo. Es können daher maximal $13,2 / 2 \text{ mmol} = 6,6 \text{ mmol}$ Indigo ($M = 262,27 \text{ g/mol}$) entstehen. Maximal können im Filter daher $6,6 \text{ mmol} \cdot 262,27 \text{ g/mol} = 1,7 \text{ g}$ Indigo entstehen. Im Versuch konnten 1,1 g Indigo isoliert werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 65 %.

Reinigung und Entsorgung

Das Waschwasser enthält Ethanol, daher muss es in den Behälter für organische Lösemittelabfälle gegeben werden.

Die Reste der Küpe können in den Behälter für anorganische Lösemittelabfälle gegeben werden.