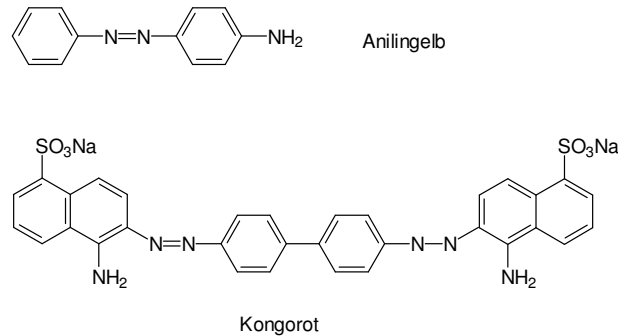


## Azokupplung

*Azofarbstoffe* stellen die größte Klasse künstlicher Farbstoffe dar. Gemeinsam ist ihnen die *Azo-Gruppe*  $-\text{N}=\text{N}-$ , die jeweils zwei kleinere aromatische Systeme zu einem größeren verknüpft.



### Grenzformeln zweier Azofarbstoffe

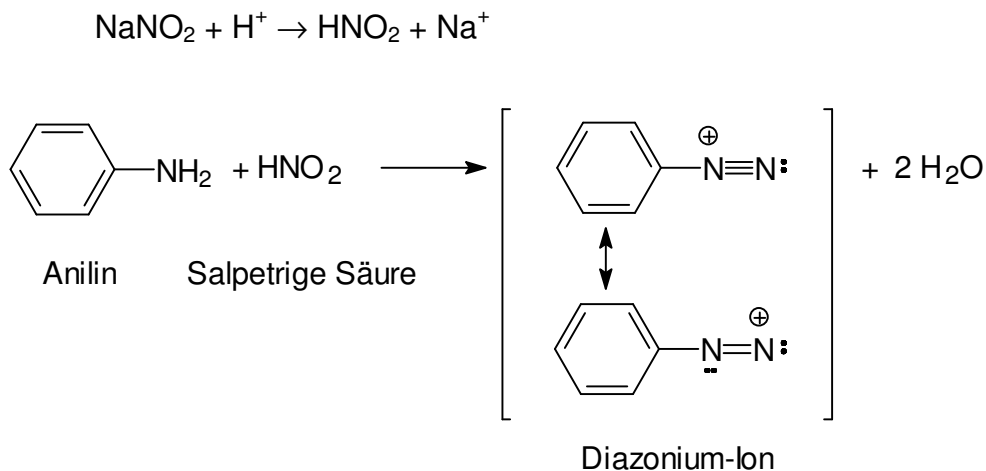
Mit der Synthese der Azofarbstoffe Ende des 19. Jahrhunderts eng verbunden ist der Aufschwung der chemischen Farbenindustrie, denn es gelang nun, Farbstoffe in allen Farbschattierungen und von erstaunlicher Brillanz herzustellen. Als Ausgangsstoff für Azofarbstoffe diente Anilin, ein Bestandteil des Steinkohlenteers. Heute machen die Azofarbstoffe etwa 70% des gesamten Farbstoffbereichs aus.

Die Synthese von Azofarbstoffen erfolgt in zwei Schritten: 1. der *Diazotierung des Anilins* oder eines Anilinderivats und 2. der anschließenden *Azokupplung* mit einer aromatischen Verbindung.

### 1. Schritt: Diazotierung

Aromatische Amine, so auch Anilin und seine Derivate, reagieren mit salpetriger Säure<sup>1</sup> (gewonnen aus Natriumnitrit und Salzsäure) zu Diazonium-Ionen:

### Reaktionsschema der Diazotierung



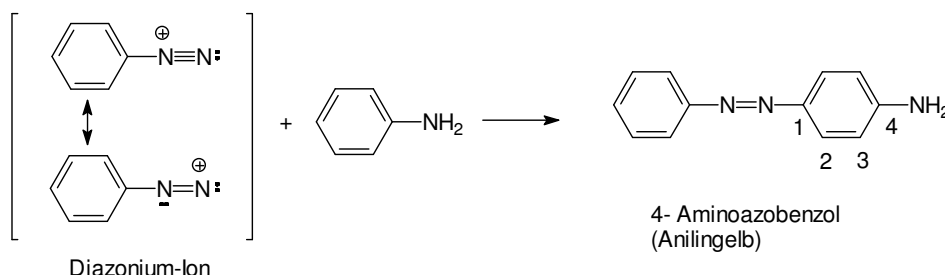
<sup>1</sup> Salpetrige Säure ist instabil und muß daher frisch hergestellt werden.

Diazonium-Ionen zersetzen sich bei höheren Temperaturen leicht, daher muß die Diazotierung bei Temperaturen unter 5 °C durchgeführt werden.

## 2. Schritt: Azokupplung

Die Azokupplung ist eine typische elektrophile Substitutionsreaktion, in der das Diazonium-Ion als elektrophiles Teilchen wirkt. Als Kupplungskomponente werden aktivierte Aromaten wie Phenol- oder Anilinderivate eingesetzt.

### Reaktionsschema der Azokupplung



Durch Variation der Diazokomponente und der Kupplungskomponente erhält man eine Vielzahl verschiedenster Azofarbstoffe in allen Farbtönen. Die Seitengruppen beeinflussen die Eigenschaften dieser Farbstoffe. Eine Sulfonsäure-Gruppe beispielsweise macht die Farbstoffe wasserlöslich.

### Experiment: *Synthese eines Azofarbstoffes*

Schutzmaßnahmen: Schutzbrille, Schutzhandschuhe, Abzug (evtl. Bildung nitroser Gase)

#### Geräte:

5 Bechergläser (250 ml, 100 ml, 50 ml)

Glaswanne

2 Meßzylinder

Glasstab

Wasserstrahlpumpe

Saugflasche mit Trichter

Rundfilter

Eis zum Kühlen

#### Chemikalien:

Sulfanilsäurelösung (0,5g in 5mL Natronlauge)

Natronlauge ( $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Natriumnitrit ( $w = 0,8\%$ )

Salzsäure ( $c = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

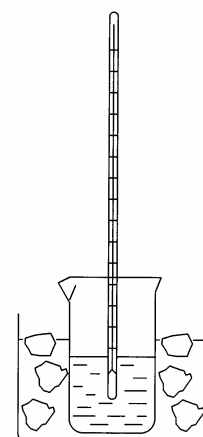
2-Naphthollsg. (0,4g in 5 mL Natronlauge)

dest. Wasser

### Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung:

#### I. Diazotierung

In das gekühlte Becherglas mit 25 ml Salzsäure wird ein Thermometer gestellt. Zuerst wird die Sulfanilsäurelösung in die gekühlte Salzsäure portionsweise eingerührt und die Mischung auf 0 °C heruntergekühlt. Danach erfolgt die Zugabe von 25 ml Natriumnitritlösung in kleinen Portionen. Dabei ist darauf zu achten, daß die Temperatur der Mischung 5 °C nicht überschreitet. Gegebenenfalls Eis in die Mischung geben. Aromatische Diazoniumsalze sind in Lösung relativ stabil.



## II. Azokupplung

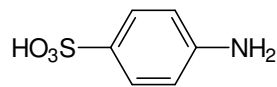
In die eisgekühlte Diazoniumlösung wird die 2-Naphthollösung eingerührt. Dabei fällt der Farbstoff aus und kann abfiltriert werden. Hautkontakt mit dem Azofarbstoff vermeiden. Welche Farben nimmt der Farbstoff im sauren bzw. alkalischen Medium an?

### Entsorgung:

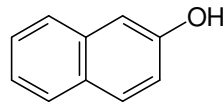
Der Farbstoff sowie das Filtrat werden in den Sammelbehälter „Organische Lösemittel“ entsorgt. Das Filterpapier soll im Behälter „feste Abfälle - organisch“ getrennt verpackt gesammelt werden. Die mit dem Farbstoff kontaminierten Glasgeräte werden mit Spiritus gespült und die Spülung in den Sammelbehälter „Organische Lösemittel“ gegeben.

### Auswertung:

1. Welches Diazonium-Ion wird aus Sulfanilsäure gebildet?
2. Geben Sie die Formel des entstehenden Azofarbstoffes Orange II (2-Naphtholorange) an.



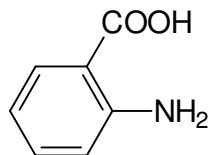
Sulfanilsäure



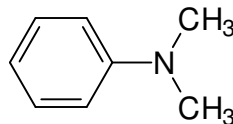
2-Naphthol

### Fragen zur Selbstkontrolle:

1. Formulieren Sie die Synthese eines Farbstoffs aus Anthranilsäure und Dimethylanilin (Diazotierung und Azokupplung).



Anthranilsäure  
Diazoniumkomponente



Dimethylanilin  
Kupplungskomponente