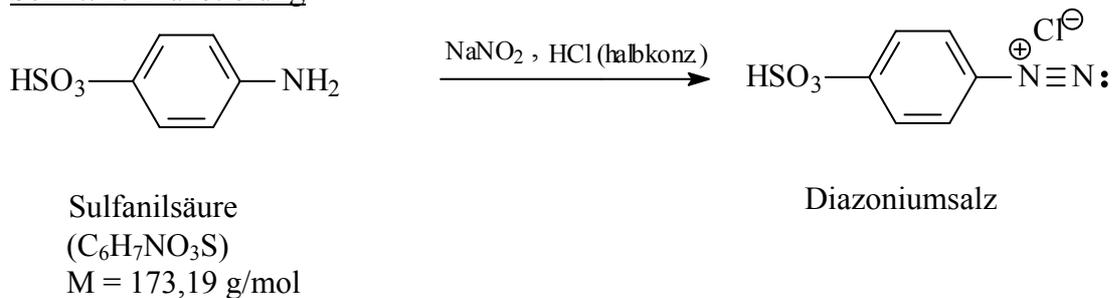


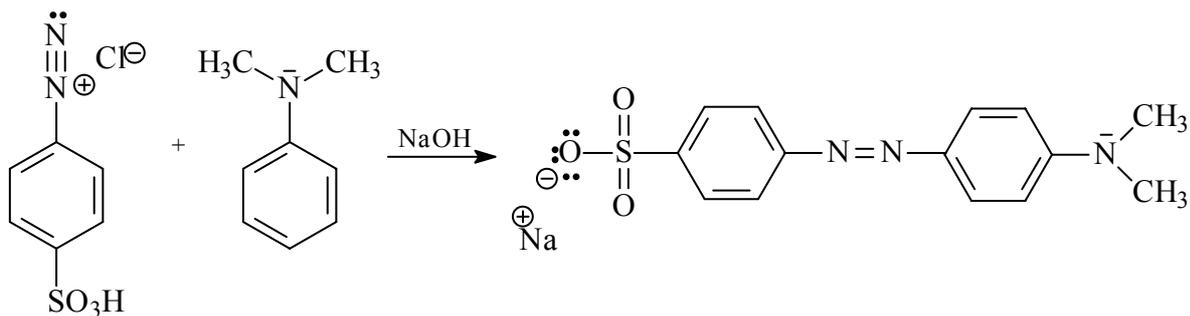
Präparat 6: Darstellung von Methyloange
(4 Dimethylaminoazobenzol-4'-sulfonsäure, Natriumsalz)
- Azofarbstoff -

Die Darstellung von Methyloange erfolgt in zwei Teilschritten:

Schritt 1: Diazotierung



Schritt 2: Azokupplung



Diazo-
niumsalz N,N-Dimethylanilin
(C₈H₁₁N)

M = 121,18 g/mol

Methyloange
(4 Dimethylaminoazobenzol-4'-
sulfonsäure, Natriumsalz)
(C₁₄H₁₄N₃NaO₃S)
M = 327,34 g/mol

1. Ansatz

Es sollen 10 g Produkt hergestellt werden.
Literaturausbeute [1]: 80 %

$$\begin{aligned} 10\text{g} &= 80\% \\ x &= 100\% \rightarrow x = 12,5\text{ g} \end{aligned}$$

$$12,5\text{ g Produkt entsprechen } n = \frac{m}{M} = \frac{12,5}{327,34}\text{ mol} = 0,0382\text{ mol.}$$

	Sulfanilsäure	HCl (halbkonz.)	2,5 M NaNO ₂	N,N- Dimethylanilin	1 M NaOH	Produkt
Literatur	0,1 mol	3 mol	0,1 mol	0,1 mol	0,1 mol	0,1 mol
Ansatz	0,0382 mol	0,1146 mol	0,0382 mol	0,0382 mol	0,0382 mol	0,0382 mol
Eingesetzte Masse [g]	6,62 g			4,63 g		
ρ [g/ml]		1,16 g/ml		0,956 g/ml		
Eingesetztes Volumen [ml]		7,2 ml	15,3 ml	4,84 ml	38,3 ml	

2. Durchführung:

Schritt 1: Diazotierung

6,6 g Sulfanilsäure wurden in ca. 8 ml halbkonz. HCl suspendiert. Es bildete sich eine weißliche Suspension. Anschließend wurden unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung bei einer konstanten Temperatur von 1 – 3 °C und ständigem Rühren 15,3 ml 2,5 M NaNO₂-Lösung zugetropft. Mithilfe von Iodstärkepapier wurde zum Ende der Zugabe der Nitrit-Lösung auf freie Salpetrige Säure geprüft. Die freie Säure wurde mit zwei gehäuften Spatelspitzen Harnstoff neutralisiert.

Schritt 2: Azokupplung

4,8 ml N,N-Dimethylanilin wurden in einem zweiten Reaktionskolben mit ca. 40 ml 1 M NaOH gemischt und mithilfe eines Eisbades auf 7 °C gekühlt. Unter ständigem Rühren und Kühlen bei einer konstanten Temperatur von 7 °C wurde die in Schritt 1 hergestellte Suspension portionsweise hinzugegeben. Die zuvor klare Lösung änderte ihre Farbe mit Zugabe der Diazoniumsalz-Lösung und wurde gelblich. Während der anschließenden Neutralisation des Reaktionsgemisches mit einer gehäuften Spatelspitze Na₂CO₃ wurde dieses dickflüssiger und färbte sich tiefrot. Beim anschließenden Erwärmen auf 70 °C vertiefte sich die Farbe noch. Zum Ende wurde das Reaktionsgemisch mit ca. 10 g NaCl ausgesalzt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Am Folgetag wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und anschließend aus einem Wasser-Ethanol-Gemisch (2:1) umkristallisiert.

3. Ausbeute:

5,6 g Methylorange (45 %);
Literaturausbeute [1]: 80 %

4. Charakterisierung:

a) Schmelztemperatur

Bei der Schmelzpunktbestimmung schmolz der rotorange Feststoff nicht, sondern zersetzte sich bei einer Temperatur von 352 °C.

Anstelle des Schmelzpunktes wird in der Literatur [1] auf die charakteristische Färbung des Methylorange bei einem pH-Wert von 3,0 bis 4,4 verwiesen, die sich bei dem Syntheseprodukt bestätigt: Eine saure Lösung von Methylorange färbt sich rot, während eine alkalische Lösung gelb wird.

b) IR- Spektrum

Feststoff-IR in KBr

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingungstyp	Verbindungen
3400	-O-H-Valenz	Säuren
2880	-C-H ₃ -Valenz	gesättigte C-H-Verbindungen
1590, 1500	Ringschwingung	Aromaten
1420, 1400	-C-H ₃ -Deformation	gesättigte C-H-Verbindungen
1350	C-N-Valenz	Amine
1185	-SO ₂ -Valenz	Sulfonverbindungen
1030	-S=O-Valenz	Sulfoxide
840, 810	=C-H-Deformation	1,4-disubstituierte Benzole

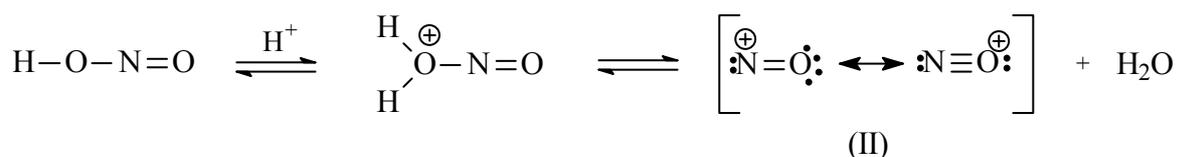
5. Mechanismus:

Schritt 1: Mechanismus der Diazotierung

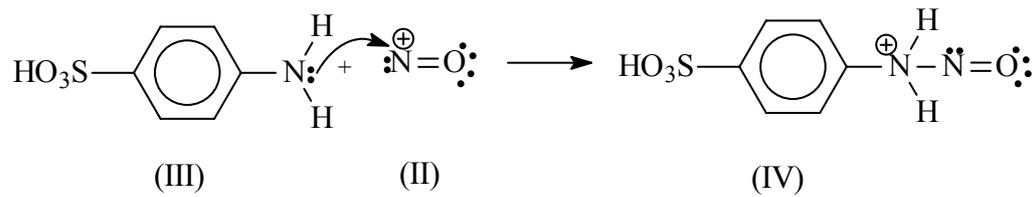
Durch die Behandlung des Natriumnitrits mit halbkonzentrierter Salzsäure wird Salpetrige Säure (I) gebildet. Diese Reaktion beruht auf das Prinzip, dass die stärkere Säure die schwächere Säure aus ihren Salzen vertreibt:



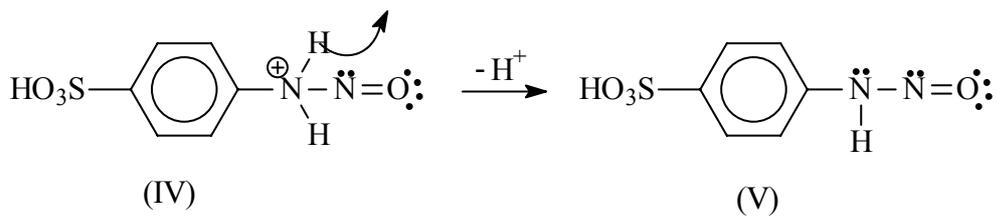
Über die Protonierung der Salpetrigen Säure und anschließende Wasserabspaltung entsteht das mesomeriestabilisierte Nitrosyl-Kation (II). Diese Reaktion liegt in einem Gleichgewicht:



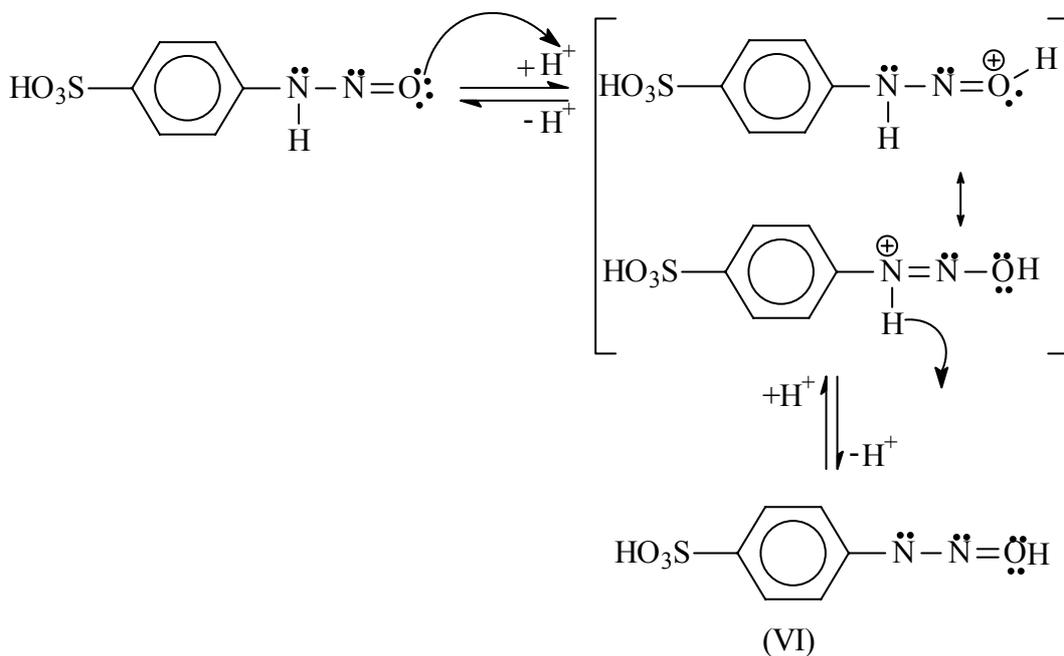
Das Nitrosyl-Kation (II) stellt ein Elektrophil dar und greift die Sulfanilsäure (III) unter Bildung eines N-Nitrosammoniumsalzes (IV) an:



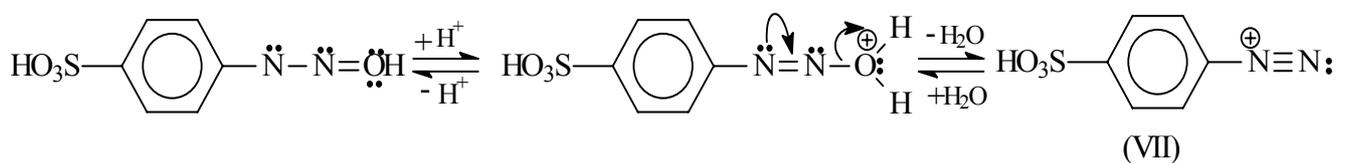
Durch Deprotonierung von (IV) entsteht das Monoaryl-N-Nitrosamin (V):



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



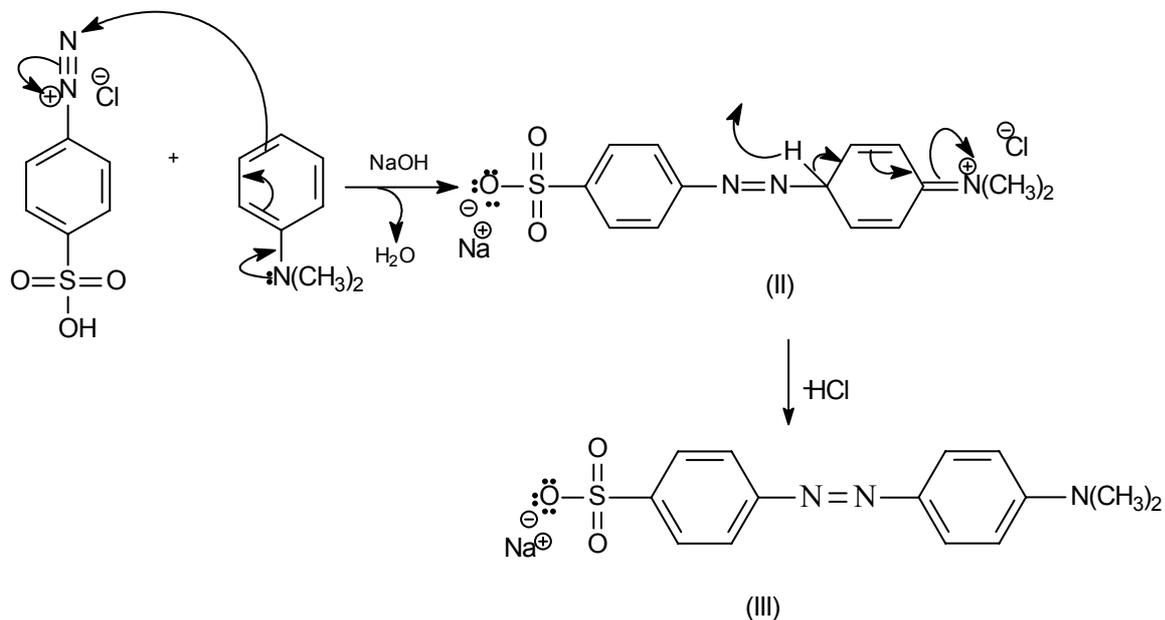
Das Diazohydroxid (VI) spaltet nach Protonierung Wasser ab, wodurch das Diazonium-Ion (VII) entsteht:



Schritt 2: Mechanismus der Azokupplung

Das in Schritt 1 gebildete Diazonium-Ion wirkt als Elektrophil und substituiert im zweiten Teil der Reaktion ein H^+ der Kupplungskomponente im Sinne einer elektrophilen aromatischen Substitution. Dabei bildet sich über einen π -Komplex der σ -Komplex (II), welcher durch Abspaltung eines H^+ -Ions zum Produkt Methylorange rearomatisiert.

Die $N(CH_3)_2$ -Gruppe dirigiert zur para-Position, da die ortho-Position sterisch gehindert ist:



Das Natriumsalz entsteht bei der Zugabe der sauren Suspension aus Schritt 1 zum in NaOH gelösten N,N-Dimethylanilin.

6. Literatur:

- [1] Becker, H./ Domschke, G./ Fanghärnel, E.: Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum. 16., bearb. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1986, S. 539, 549.
- [2] Falbe, J./ Regitz, M.: CD Römpp Chemie Lexikon auf CD-Rom, Version 1.0. 9. korrigierte und verbesserte Aufl.. Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag, 1995
- [3] Vollhardt, K. P. C./ Schore, N. E.: Organische Chemie. 2. Aufl.. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH; 1995
- [4] Sadtler Research Laboratories Inc. 1967, 15647 K

7. Anhang

- 1) IR-Spektrum der Synthesubstanz
- 2) Vergleichs-IR-Spektrum