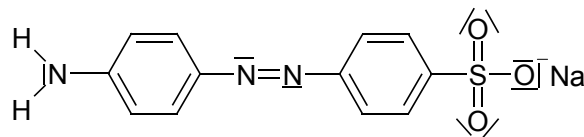


Methylorange - ein Azofarbstoff

Handout

2. Übersicht

Strukturformel von Methylorange:



- *Andere Bezeichnungen:* OrangeIII, Helianthin, Goldorange, Tropäolin D
- *Systematische Namen:* Natriumsalz der 4'-Dimethylamino-azobenzol-4-sulfonsäure oder Natrium-4-(4-dimethylaminophenylazo)benzolsulfonat
- Orangenfarbener Azofarbstoff, bei Protonierung rosa => Verwendung als Indikator
- Umschlagsbereich (Merck): pH3,1-pH4,4 => Geeignet zur Titration mit starker Säure als Maßlösung (Konzentration nicht zu klein)
- Darstellung durch Azokupplung aus diazotierter Sulfanilsäure und N,N-Dimethylanilin
- andere Azofarbstoffe: Pararot, Methylrot, Buttergelb

3. Reaktionsmechanismus

s. gesondertes Blatt

4. Präparatives Vorgehen

Prinzipiell: Diazoniumsalze sind meist nicht sehr stabil, daher immer unter Kühlung arbeiten

- Zuerst: *Kupplungskomponente* (N,N-Dimethylanilin) *lösen*, damit später sofort nach der Diazotierung gekuppelt werden kann. Lösungsmittel: 1N Salzsäure, Verhältnis HCl:KK 1:1
- 2,5M wässrige Natriumnitrit-Lösung zwecks Diazotierung ansetzen
- *Diazotieren* in saurem Milieu: Sulfanilsäure im Verhältnis 1:2,5 bis 1:3 in halbkonz. Salzsäure lösen, Erlenmeyer die ganze Zeit in Schüssel mit Viehsalz-Eiswasser-Mischung schwenken. Langsam Nitritlösung zugeben (Verhältnis Sulfanilsäure:Nitrit 1:1)
- Geringen Überschuss Nitrit verwenden, diesen quantitativ mit Harnstoff beseitigen
- *Kuppeln:* Diazoniumsalzlösung langsam unter Rühren und Kühlung zur Kupplungskomponente geben => Lösung wird kräftig rosa
- Mit Soda-Lösung *neutralisieren* (bis Lösung orange!), Niederschlag abfiltrieren. wenn nötig, Lösung noch aussalzen; Niederschlag umkristallisieren (warmes Wasser) und trocknen

Produkt gold-orange, Ausbeute 95%

Problem: schon bevor die Lösung orange wird, fällt ein lila Feststoff aus, verhält sich genauso in Lösung. Es dürfte sich um einen Niederschlag der protonierten Form handeln

5. Azofarbstoffe (AF)

Typ: $\text{Ar}-\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}-\text{Ar}$ oder $\text{Al}-\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}-\text{Ar}$

- zahlenmäßig größte Gruppe künstlicher Farbstoffe (ca. die Hälfte der verwendeten Farbstoffe), einfache Synthese (meist in Wasser)
- 1863 erster AF Anilingelb (Buttergelb, gefunden von Peter Griess), industriell Bismarckbraun
 - ➔ Farbenindustrie wird in D sehr bedeutend: AGFA, BASF; Bayer, IG Farben
- werden alle durch Azokupplung (s.o.) hergestellt, oft Anilin aus Ausgangsstoff
- sind lichtecht, haben kräftige Farben (von rotstichigem Gelb bis dunklem Rot, kaum grün/blau)
- Verwendung zum Färben von Textilien, Fetten/Ölen/Wachsen, Beschichtung von CD-Rohlingen, Anfärben von Krebszellen, Lebensmittelfarbstoffe (E102, E110, E120, ...). AF können aber z.T. in krebserregende Stoffe zerfallen, daher nicht alle zugelassen (z.B. Buttergelb seit 1938 verboten)

Quellen: Organikum (Wiley-VCH, 22. Aufl., S644), www.wikipedia.de, www.merck.de

Video zur Synthese von Methylorange: [http://timms.uni-tuebingen.de/List/List01.aspx?clist=6497\\$2240](http://timms.uni-tuebingen.de/List/List01.aspx?clist=6497$2240)

3. Reaktionsmechanismus

a1) *Darstellung des Nitrosyl-Kations*

a2) *Diazotierung*

b) *Kupplung mit N,N-Dimethylanilin*

Problem: Kupplung läuft zuerst am Ort höchster Elektronendichte ab => Triazenbildung