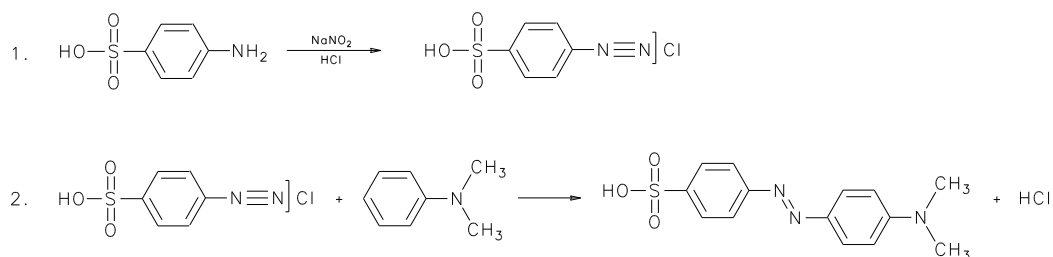


## 10.3.1. 4-Dimethylamino-azobenzen-4'-sulfonsäure

### Reaktion:



Ansatz: 1,7 g Sulfanilsäure

0,7 g NaNO<sub>2</sub>

1 ml N,N-Dimethylanilin

18 ml 2,5%-ige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung

konz. Salzsäure, Natriumchlorid, Ethanol

### Vorschrift:

#### 1. Darstellung des Diazoniumsalzes

In einem 100 ml Becherglas wird die Sulfanilsäure unter Rühren mit der Sodalösung versetzt. Unter Schäumen geht diese in Lösung. Es wird solange gerührt, bis alles gelöst ist. Anschließend soll unter kräftigem Rühren und Kühlen in einer Eiskochsalz-Mischung bei 0° C das in 2-3 ml Wasser gelöste Natriumnitrit langsam zugegeben werden, wobei die Temperatur nicht über 5°C steigen darf. Unter Bildung des Diazoniumions färbt sich die Reaktionsmischung dunkelgelb. Danach wird die Lösung in ein 100 ml Becherglas, das 9 g Eis und 1,8 ml konz. Salzsäure enthält, gegossen. Dabei fällt das Diazoniumsalz als Chlorid aus. Die Abtrennung ist nicht erforderlich, da es sich während der nächsten Präparatestufe wieder löst.

#### 2. Azokupplung

Unter Rühren und Kühlung im Eisbad wird Dimethylanilin zum Diazoniumsalz getropft. Die Lösung färbt sich rot. Es wird 5-10 Minuten weiter gerührt, wobei der Farbstoff teilweise ausfällt. Die vollständige Abtrennung erfolgt durch Aussalzen. Dazu wird die Reaktionslösung in einem Wasserbad auf 90°C so lange erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Zur dunkelvioletten Lösung wird jetzt unter Rühren portionsweise Natriumchlorid gegeben, solange bis die Lösung gesättigt ist (ca. 4 g). Während der Abkühlung im Eisbad bildet sich ein violetter Bodensatz, der abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen wird. Das Rohprodukt soll nicht umkristallisiert werden.

Literatur: nach Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Auflage, **1999**, 586 und 596-597 sowie Vogel's *Textbook of practical organic chemistry*, Longman **1978**, 4. Auflage, 716;

Produkt: 4-Dimethylamino-azobenzen-4'-sulfonsäure

### Ausbeute:

Mechanismus: Bildung eines Azofarbstoffs durch Azokupplung (elektrophile Substitution) über eine Diazoniumverbindung

Bemerkungen: **Keine** Isolierung des Diazoniumsalzes, da feste Diazoniumsalze explosiv zerfallen können ! Die Zugabe äquivalenter Mengen Nitrit kann durch den Nachweis von freier salpetriger Säure mittels Iodid/Stärkepapiert geprüft werden. Freie salpetrige Säure wird durch Umsetzung mit Harnstoff eliminiert. Bei dieser Ansatzgröße jedoch nicht unbedingt erforderlich. Das orangefarbene Natriumsalz von Methylorange erhält man, wenn 10 Minuten nach beendeter Zugabe des Dimethylanilins unter ständigem Rühren 7 ml 20%-ige NaOH zugetropft werden. Dabei schlägt die Farbe von dunkelrot nach rot-orange um. Jetzt wird die Reaktionslösung auf dem Wasserbad auf 90°C erwärmt. Man fügt 2,0g NaCl hinzu und läßt die Reaktionsmischung nach vollständiger Lösung des NaCl langsam abkühlen. Das Produkt wird saugfiltriert

**Gefährdung:** Bei Umsetzungen mit salpetriger Säure ist Vorsicht und Sorgfalt geboten. Immer unter dem Abzug arbeiten. Natriumnitrit und Dimethylanilin sind giftig (T), jeglichen Kontakt sowie Einatmen der Dämpfe vermeiden. Sulfanilsäure ist gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper vermeiden. Salzsäure wirkt ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Natriumnitrit ist brandfördernd (O), jeden Kontakt mit brennbaren Stoffen vermeiden. Ethanol ist leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

**Entsorgung:** Reaktionslösung und Waschwasser in Sammelbehälter für Nitrit-/Nitrat-haltige anorganische Säuren. Ethanol in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel.

**Zeitaufwand:** Apparaturaufbau: 0,5 h; Reaktionsdauer: 1,0 h; Aufarbeitung: 2,5 h.

### Betriebsanweisung

#### 1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
4-(Dimethylamino)-azobenzol-4'-sulfonsäure	315,34			?	?	?
4-(Dimethylamino)-azobenzol-4'-sulfonsäure, Na-salz, Methylorange	327,34			T	H301	P309+P310
Sulfanilsäure	173,19	288		Xi	H315, H317, H319	P261, P264, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P321, P333+P313, P337+P313, P362, P501
Natriumnitrit	69,00	280	320	T, O, N	H272, H301, H400	P210, P220, P221, P264, P273, P280, P301+P310, P321, P330, P370+P378, P391, P405, P501
N,N-Dimethylanilin	121,18	2	194	T, N	H301, H311, H331, H351, H411	P201, P202, P261, P264, P273, P280, P281, P301+P310, P302+P352, P304+P340, P308+P313, P321, P330, P361, P391, P403+P233, P405, P501
Natriumcarbonat	165,99	851	1600	Xi	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
Salzsäure, >25 %		-70	107	C	H314, H335	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P403+P233, P405, P501
Natriumchlorid	58,45	802	1413			
Ethanol	46,07	-114	78,2	F	H225	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501

## 2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
4-(Dimethylamino)-azobenzol-4'-sulfonsäure							
4-(Dimethylamino)-azobenzol-4'-sulfonsäure, Na-salz	ADL	BK	WK	WA	L	WEA	WSch
Sulfanilsäure	ADL	BHK	WK	WA	L	WEA	WCSchP
Natriumnitrit	TDL	BHK	WK	WA	L	WEKA	
Dimethylanilin	ADL	BK	WK	W	L	WEA	PschSprühwasserFeuerl. PK, K
Natriumcarbonat	DT	BK	WK	WA	L	WEA	
Salzsäure > 25 %	ADL	BHK	WFK	WA	LA	WA	
Natriumchlorid	AD	BK	W	W	L	A	
Ethanol	DKL	BHK	WK	WA	L	WA	CSchP