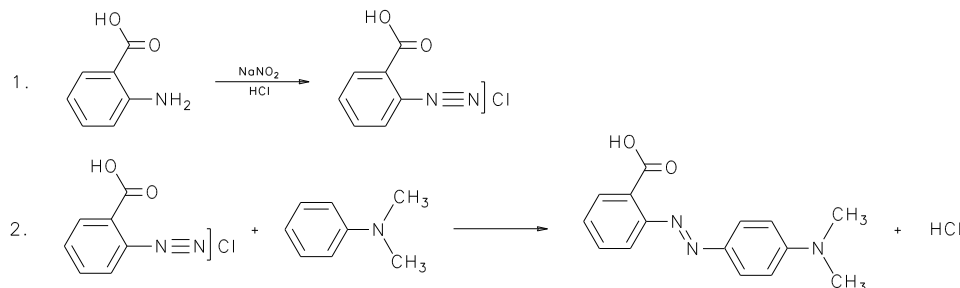


10.3.2. 4-Dimethylamino-azobenzen-2'-carbonsäure

4-Dimethylamino-azobenzen-2'-carbonsäure ist eine Stufe eines Zweistufenpräparates: Anthranilsäure (11.2.) → 4-Dimethylamino-azobenzen-2'-carbonsäure

Reaktion:



Ansatz: 1,4 g Anthranilsäure
0,7 g NaNO₂
1,3 mL N,N-Dimethylanilin
gesättigte Na₂CO₃-Lösung, Salzsäure, Essigsäure, Natriumchlorid

Vorschrift:

1. Darstellung des Diazoniumsalzes

Nachdem die Anthranilsäure in einem Gemisch aus 1 mL konz. Salzsäure und 3 mL Wasser unter Erwärmen gelöst wurde, wird die Lösung in ein 100 mL Becherglas, in dem sich 5 g zerstoßenes Eis und 1,5 mL konz. Salzsäure befinden, gegossen. Unter kräftigem Rühren und Kühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung soll dazu bei 0 °C das in 2-3 mL Wasser gelöste Natriumnitrit langsam gegeben werden, so dass die Temperatur nicht über 5°C steigt. Unter Bildung des Diazoniumions färbt sich die Lösung hellgelb.

2. Azokupplung

Unter Rühren und Eiskühlung wird jetzt das Dimethylanilin ziemlich schnell zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung rot. Es wird weitere 5 bis 10 Minuten gerührt. Das Ausfällen des Farbstoffs erfolgt durch Neutralisation mit gesättigter Natriumcarbonatlösung. Das Produkt wird abgetrennt und die Mutterlauge zur Erhöhung der Ausbeute ausgesalzen. Dazu wird die Lösung in einem Wasserbad auf 60 – 80 °C erwärmt und portionsweise mit Natriumchlorid versetzt, solange bis die Lösung gesättigt ist (ca. 4 g). Das ausgefallene Produkt wird ebenfalls abgetrennt. Die vereinigten Produktfraktionen werden zuerst mit wenig Wasser, dann mit 5 mL 10%-iger Essigsäure und wieder mit Wasser gewaschen, abgepresst und getrocknet. 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, 718;

Produkt: 4-Dimethylamino-azobenzen-2'-carbonsäure, Natriumsalz (Methylrot)

Ausbeute:

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

Bemerkungen: Die Zugabe äquivalenter Mengen Nitrit kann durch den Nachweis von freier salpetriger Säure mittels Iodidstärkepapier geprüft werden. Freie salpetrige Säure wird durch Umsetzung mit Harnstoff eliminiert. Bei dieser Ansatzgröße jedoch nicht unbedingt erforderlich.

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. Toluol ist gesundheitsschädlich (Xn), Einatmen der Dämpfe und Kontakt mit dem menschlichen Körper vermeiden. Salzsäure und Essigsäure wirken ätzend (C), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden. Natriumnitrit ist brandfördernd (O), jeden Kontakt mit brennbaren Stoffen vermeiden. Fumarsäure wirkt reizend (Xi), Dämpfe nicht einatmen und Berührung mit Augen und Haut vermeiden. Anthranilsäure und Natriumcarbonat wirken reizend (Xi), Berührung mit Augen und Haut vermeiden.

Entsorgung: Die mit den Waschsäuren vereinigte Reaktionslösung in Sammelbehälter für nitrit-/nitratthaltige anorganische Säuren. Toluol in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel.

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

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Gefahrstoffsymbol	H-Sätze	P-Sätze
4-Dimethylamino-azobenzol-2-carbonsäure, Na-salz	291,29					
4-Dimethylamino-azobenzol-2-carbonsäure (Methylrot)	269,31	179-182				
Anthranilsäure	137,14	145-148		Xi	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
Natriumnitrit	69,00	271	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
Essigsäure	60,05	15-16	118	C	H226, H314	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P370+P378, P403+P235, P405, P501
Natriumchlorid	58,45	802	1413			

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-2'-carbonsäure, Na-salz (Methylrot-Na-salz)	ADL	BK	WK	W	L	WEA	WSchFeuerl. W, K
4-Dimethylamino-azobenzol-2'-carbonsäure (Methylrot)	ADL	BK	WK	W	L	WEA	WCSchFeuerl. W, K, P
Anthranilsäure	ADL	BK	WK	WA	L	WEA	PSch
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	
Essigsäure	ADL	BK	WK	WA	LA	WA	WCSchP
Natriumchlorid	AD	BK	W	W	L	A	