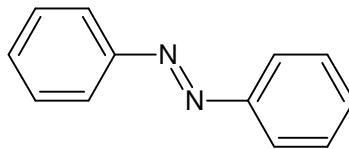


## Azofarbstoffe

Azofarbstoffe enthalten als Chromophor die beiderseits aromatisch gebundene Azogruppe.

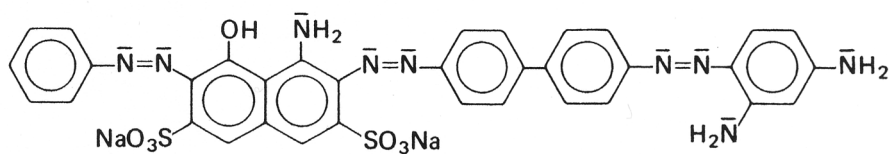
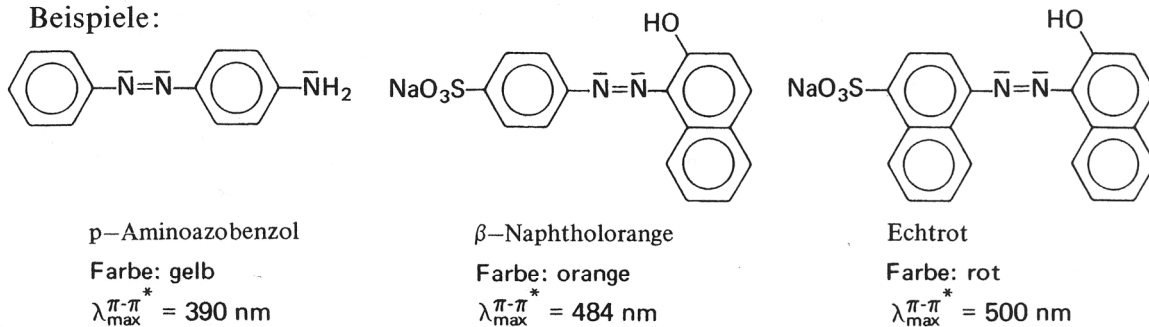
aromatische Verbindung -N=N- aromatische Verbindung

Sie stellen mengenmäßig die größte und bedeutendste Farbstoffgruppe dar. Ihr einfachster Vertreter ist das Azobenzol



dessen langwelligster  $\pi - \pi^*$ -Übergang bei  $\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$  liegt. Wegen der  $n - \pi^*$ -Übergänge im sichtbaren Bereich erscheint die Substanz allerdings orange gefärbt. Durch Einführung von auxochromen und antiauxochromen Gruppen wird die intensive  $\pi - \pi^*$ -Bande in den sichtbaren Bereich verschoben. Dann wird die Farbe im wesentlichen vom  $\pi - \pi^*$ -Übergang -Übergang bestimmt, da dieser sehr viel intensiver ist als der  $n - \pi^*$ -Übergang. Auf diese Weise erzielt man aber meist nur Lichtabsorptionen im kurzwelligeren Bereich des sichtbaren Lichtes, so dass diese Azoverbindungen meist gelb, orange oder allenfalls rot aussehen. Durch Einführung mehrerer Azogruppen, die möglichst über Naphthalinringe verknüpft sein sollen, lässt sich das delokalisierte  $\pi$ -System soweit ausdehnen, dass man auch blaue, grüne und sogar schwarze Azofarbstoffe erhält. Es liegen dann meist mehrere  $\pi - \pi^*$ -Übergänge im sichtbaren Bereich vor.

Beispiele:

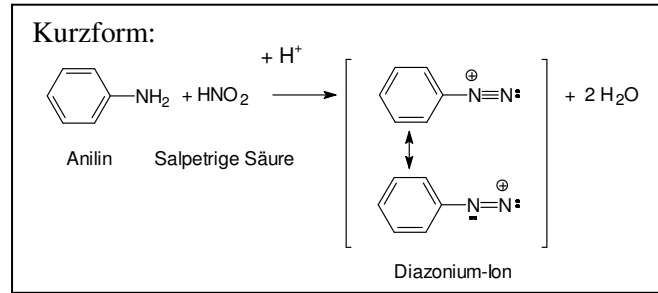
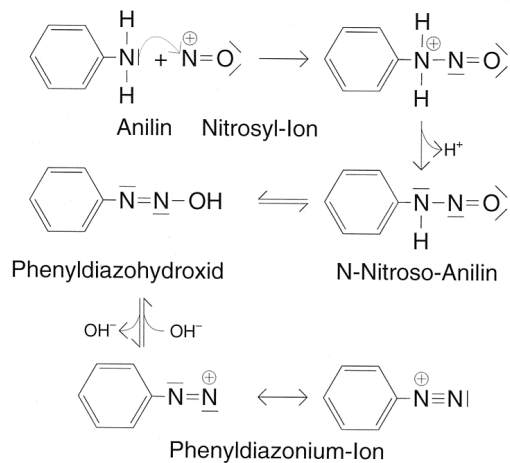


Direktiefschwarz EW

### Azokupplungsreaktion - Diazotierung und Kupplung

Die Synthese der Azofarbstoffe geschieht meist über die Azokupplungsreaktion, bei der man zunächst ein Diazoniumsalz herstellt. Dieses Diazonium-Ion ist in der Lage, in einer Kupplungsreaktion (elektrophile Substitution) mit Aromaten zu reagieren.

Aus Natriumnitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen bildet sich die salpetrige Säure  $\text{HNO}_2$ , die durch Protonierung und Wasserabspaltung zum  $\text{NO}^+$ -Ion (Nitrosyl-Ion) wird.

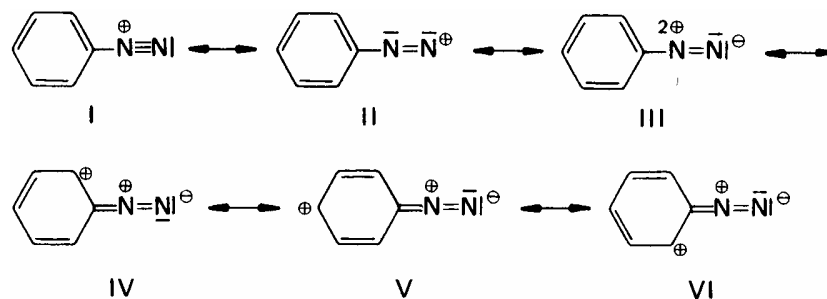


## Diazotierung

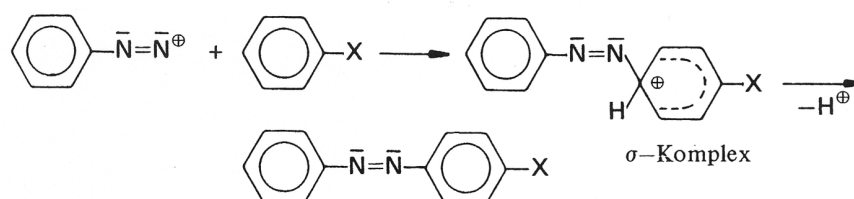
Da im Diazoniumkation die Struktur des stabilen molekularen Stickstoffs bereits „vorgebildet“ ist, spaltet dies leicht Stickstoff ab, wobei ein Carbeniumion entsteht, das dann weitere Reaktionen eingehen kann (Addition eines Nucleophils, Eliminierung, Umlagerung usw.):



Dies tritt immer ein, wenn R ein aliphatischer Rest ist, so dass aliphatische Diazoniumsalze praktisch nicht isolierbar sind. Ist R hingegen ein aromatischer Rest, so wird das Diazoniumkation durch die Konjugation der N-N- $\pi$ -Elektronen mit dem aromatischen  $\pi$ -System mesomeriestabilisiert, so dass aromatische Diazoniumsalze unterhalb 5°C stabil sind. (Bei Temperaturen oberhalb 5°C findet Stickstoffabspaltung unter Bildung von Phenol in wässriger Lösung statt.)



Das Diazoniumsalz besitzt am endständigen Stickstoffatom elektrophile Eigenschaften (Elektronenmangel), wie aus der Grenzstruktur II ersichtlich wird. Zu beachten ist, dass für die elektrophilen Eigenschaften nicht die Ladung, sondern das Elektronendefizit maßgebend ist. Aus diesem Grund sind die Diazoniumionen in der Lage, Aromaten unter elektrophiler Substitution anzugreifen. Wegen der starken Delokalisation der positiven Ladung (vgl. Grenzstrukturen) ist es nur ein schwaches elektrophiles Reagenz. Deshalb können nur stark aktivierte Aromaten wie z. B. aromatische Amine (starker +M-Effekt der Aminogruppe) und Phenole (starker +M-, +E-Effekt des -O<sup>-</sup> im Phenolat anion) mit Diazoniumionen umgesetzt werden. Die Elektrophilie des Diazoniumkations kann durch -M- und -I-Substituenten erhöht werden (z.B. -NO<sub>2</sub> usw.).



Wegen der Größe des angreifenden Diazoniumions erfolgt der Angriff fast ausschließlich in para-Stellung zum Ersts substituenten.

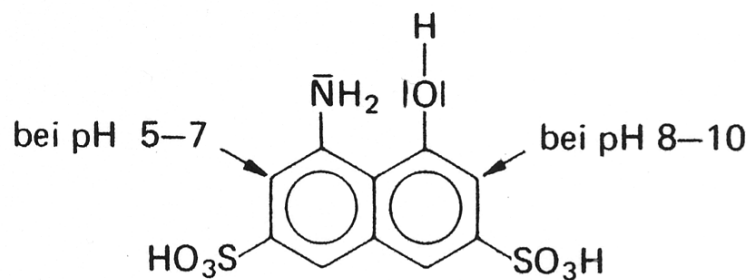
### Ort der Kupplung ist pH-abhängig

Für jede Kupplungsreaktion gibt es einen optimalen pH-Wert.

Kuppelt man mit Aminen, so arbeitet man am besten in einem pH-Bereich von 4 bis 9. Im stärker sauren Bereich ist die Konzentration an freiem Amin zu gering und das protonierte Amin kann wegen des Wegfalls des +M-Effektes der ursprünglichen  $\text{NH}_2$ -Gruppe nicht angegriffen werden.

Bei Phenolen als Kupplungspartner liegt der optimale pH-Wert bei 9 bis 10. Das Phenolat ist wegen des starken +M- und +I-Effektes des  $\text{O}^-$  wesentlich reaktiver als das Phenol selbst. Da mit steigendem pH-Wert die freie Phenolat-Konzentration zunimmt, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert ansteigen.

Dies nutzt man aus, wenn man Naphthalinderivate, die sowohl die  $\text{NH}_2$ - als auch die  $\text{OH}$ -Gruppe enthalten, als Kupplungspartner benutzt. Bei pH 5 bis 7 dirigiert die  $\text{NH}_2$ -Gruppe, bei pH 8 bis 10 die  $\text{OH}$ -Gruppe.

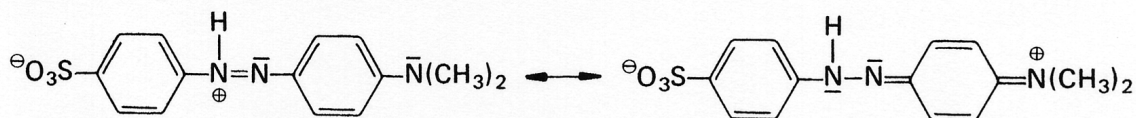


### Azofarbstoffe als Indikatoren

Manche Azofarbstoffe finden als Indikatoren Verwendung. Die Wirkung eines Indikators beruht darauf, dass Indikatorsäure und Indikatorbase unterschiedliche Farbe besitzen. Methylorange ist bei pH-Werten größer als 4 gelborange ( $\lambda_{\text{max}} = 473 \text{ nm}$ ) gefärbt.

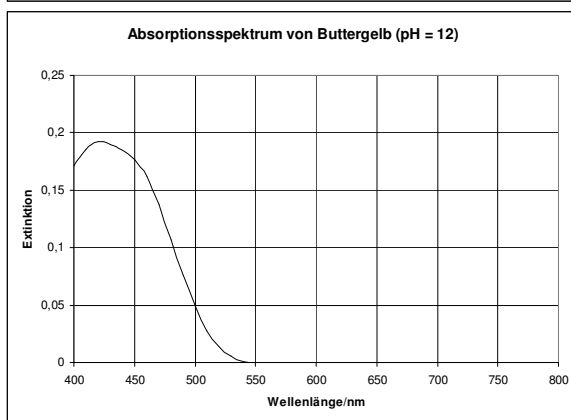
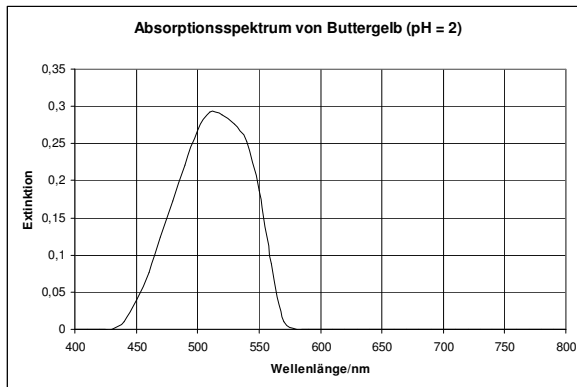


Die zweite Grenzstruktur hat nur einen geringen Anteil an dem tatsächlichen Elektronenzustand, d. h. der Bindungsausgleich ist gering (schwache Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen). Bei pH-Werten kleiner als 3,5 wird Methylorange an einem N-Atom der Azogruppe protoniert und nimmt dabei eine rote Farbe an ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ ). Das protonierte Methylorange (Indikatorsäure) ist mesomeriestabilisiert, da jetzt die zweite Grenzstruktur der ersten nahezu gleichwertig ist. Das bedeutet, dass der Bindungsausgleich sehr stark ist (große Delokalisation), was nach Regel 2 eine starke bathochrome Verschiebung bewirkt.

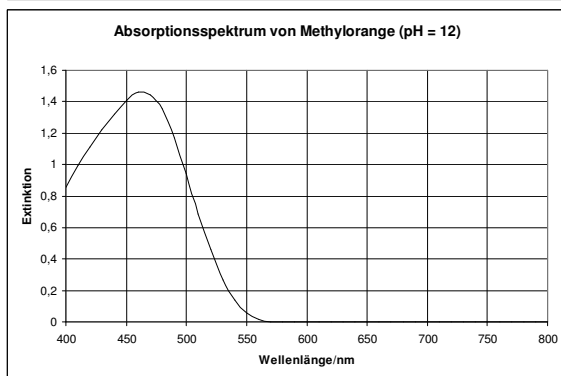
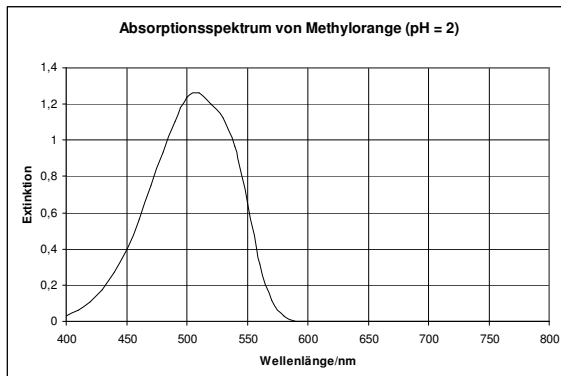


## Absorptionsspektren

### Buttergelb



### Methylorange



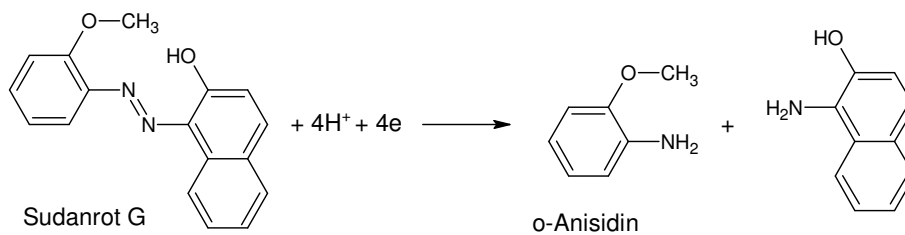
## Weshalb sind einige Azofarbstoffe krebserzeugend?

Azofarbstoffe werden zur Färbung vieler Textilien, Fette (dazu zählen auch Öle und Wachse), Stroh, Holz, Papier usw. sowie als Beschichtungsstoffe, etwa für CD-R, benutzt. Einzelne Azofarbstoffe sind als Lebensmittelfarbstoffe zugelassen. Diejenigen Azofarbstoffe, die erwiesenermaßen giftige bzw. krebserzeugende Amine freisetzen können, sind in Deutschland für Gebrauchsgegenstände wie Textilien, Schmuck oder Kosmetikartikel verboten. Des Weiteren bilden Azofarbstoffe die Grundlage für Lederfarbstoffe und finden auch einen großen Anwendungsbereich in der Medizin z.B. zum Anfärben von Krebszellen.

Azofarbstoffe können aus einer Vielzahl an verschiedenen Aminen hergestellt werden. Es wurde bewiesen, dass der menschliche Körper in der Lage ist, aufgenommenen Azofarbstoff an der Azobrücke durch Darmbakterien oder Azoreduktasen der Leber wieder in die Ausgangsstoffe zu spalten. Da auch Azofarbstoffe aus karzinogenen Aminen hergestellt werden können, wurden daraufhin alle Azofarbstoffe, die aus mindestens einem dieser gesundheitsgefährdenden Aminen hergestellt wurden, in Deutschland (Bedarfsgegenständeverordnung) und später auch in der EU verboten. Durch diese Richtlinie sind zur Zeit 22 Amine verboten.

### Reduktive Spaltung

Die Grundstruktur der Azofarbstoffe bedingt jedoch auch, dass sie durch reduktive Spaltung zu primären aromatischen Aminen gespalten werden können:




Beispiel eines Azofarbstoffs und seiner reduktiven Spaltung

o-Anisidin ist stark krebserzeugend [Krebsklasse 2 (im Tierversuch krebserzeugend)]

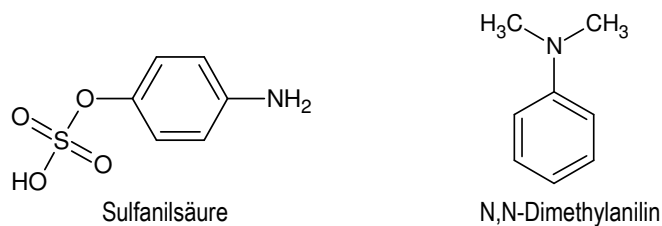
## Versuche zum Thema Azofarbstoffe:

### Darstellung von Methylorange


Geräte:	Chemikalien:	Sicherheit:
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Becherglas (100 mL)</li> <li>▪ Glasstab</li> <li>▪ Reagenzglas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Sulfanilsäure (Xi)</li> <li>▪ Dimethylanilin (T, N)</li> <li>▪ Essigsäure, verd.</li> <li>▪ NaNO<sub>2</sub> (T)</li> <li>▪ HCl, verd.</li> <li>▪ NaOH, verd.</li> <li>▪ dest. Wasser</li> </ul>	

**Durchführung:** Eine Spatelspitze Sulfanilsäure wird in dem Becherglas zu etwa 80 mL Wasser gegeben. Man versetzt mit einigen Tropfen verd. Essigsäure und fügt eine Spatelspitze Natriumnitrit hinzu. In einem Reagenzglas stellt man eine Mischung aus 1 mL Dimethylanilin, einigen Tropfen verd. Salzsäure und etwa 10 mL Wasser her. Dieses Gemisch setzt man unter Umrühren langsam der Flüssigkeit im Becherglas zu.

In drei Rg werden zu jeweils ca. 5 mL Wasser, bzw. NaOH verd. und HCl verd. einige Tropfen des Reaktionsprodukts hinzugegeben.

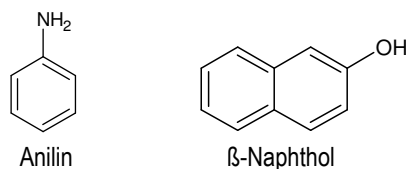


### Darstellung von Naphtholrot


Geräte:	Chemikalien:	Sicherheit:
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ hohes Becherglas (400 mL)</li> <li>▪ Glasstab</li> <li>▪ RG</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Anilin (T, N)</li> <li>▪ β-Naphthol (Xn)</li> <li>▪ HCl(konz) (C)</li> <li>▪ NaNO<sub>2</sub></li> <li>▪ NaOH, verd.</li> <li>▪ Eiswürfel</li> </ul>	 <p><b>Entsorgung:</b> Organische Lösemittel</p>

**Durchführung:**

In ein Rg gibt man etwa 1 ml Anilin und versetzt vorsichtig mit der gleichen Menge konzentrierter Salzsäure, fügt einige kleine Stückchen Eis zu und stellt es in das Becherglas zu Eiswasser. Zu dieser Lösung gibt man unter ständiger Kühlung portionsweise eine gut vorgekühlte Lösung aus 2 Spateln Natriumnitrit in etwa 4 ml Wasser. Anschließend fügt man eine Lösung aus 1 Spatel β-Naphthol in 1 ml verdünnter Natronlauge zu.



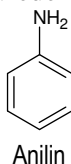
**Darstellung von Anilingelb**


<b>Geräte:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ hohes Becherglas (400 mL)</li> <li>▪ Glasstab</li> <li>▪ RG</li> </ul>	<b>Chemikalien:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Anilin (T, N)</li> <li>▪ Ethanol (F)</li> <li>▪ HCl(konz) (C)</li> <li>▪ NaNO<sub>2</sub></li> <li>▪ Eiswürfel</li> </ul>	<b>Sicherheit:</b>  <b>Entsorgung:</b> Organische Lösemittel
--	--	---

**Durchführung:**

In ein Rg. gibt man etwa 1 ml Anilin, versetzt vorsichtig mit der gleichen Menge konzentrierter Salzsäure und füllt mit Wasser auf die Hälfte des Rg auf. Zu dieser Lösung gibt man einige kleine Eisstückchen und stellt sie in das Becherglas zu Eiswasser.

Anschließend gibt man portionsweise eine gut vorgekühlte Lösung aus 2 Spateln Natriumnitrit in etwa 4 ml Wasser zu. Zu dieser Lösung gibt man eine eisgekühlte Lösung von 1 ml Anilin in 4 ml Ethanol. Das Gemisch wird gut durchgeschüttelt und zwischendurch wieder gekühlt (Anilin nicht mit den Fingern berühren!).

**Darstellung von Bismarckbraun**

<b>Geräte:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Becherglas (100 mL)</li> <li>▪ Becherglas (600 mL)</li> <li>▪ Glasstab</li> <li>▪ RG</li> </ul>	<b>Chemikalien:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ m-Phenylendiamin (T, N)</li> <li>▪ HCl(konz) (C)</li> <li>▪ NaNO<sub>2</sub></li> <li>▪ NaOH, verd.</li> <li>▪ Eiswürfel</li> </ul>	<b>Sicherheit:</b>  <b>Entsorgung:</b> Organische Lösemittel
---	--	---

**Durchführung:**

1 Spatel m-Phenylendiamin wird im 100-ml-Becherglas zu etwa 20 ml Wasser gegeben und mit ca. 2 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Die entstehende Lösung wird im 600-ml-Becherglas in Eiswasser gekühlt.

Im Rg wird eine Spatelspitze Natriumnitrit in 10 bis 12 ml Wasser gelöst und ebenfalls im Eiswasser gekühlt. Anschließend wird die Natriumnitritlösung langsam in die m-Phenylendiaminlösung gerührt. Es entsteht der Farbstoff Bismarckbraun mit folgender Formel:

