

# Parallel-Kombinatorische Synthese von Azofarbstoffen

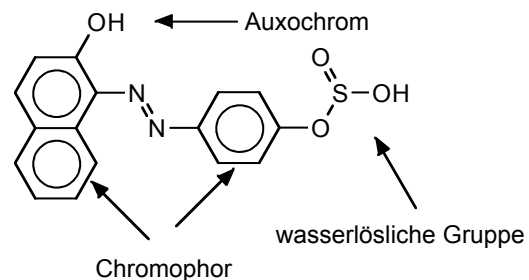
## 1 Grundlagen

Ein Farbstoff-Molekül ist aus einem farbtragenden ("chromophoren") Grundgerüst und farbvertiefenden ("auxochromen") Gruppen aufgebaut. Der Chromophor besteht aus einem System alternierender ("konjugierter") Doppelbindungen.

Je länger das System von konjugierten Doppelbindungen, desto länger ist die Wellenlänge des absorbierten Lichts. Die Komplementärfarbe des absorbierten Lichts ist die sichtbare Farbe.

kleine Wellenlänge wird absorbiert	grosse Wellenlänge wird absorbiert
z.B. blau wird absorbiert	z.B. rot wird absorbiert
sichtbare Farbe ist gelb	sichtbare Farbe ist grün

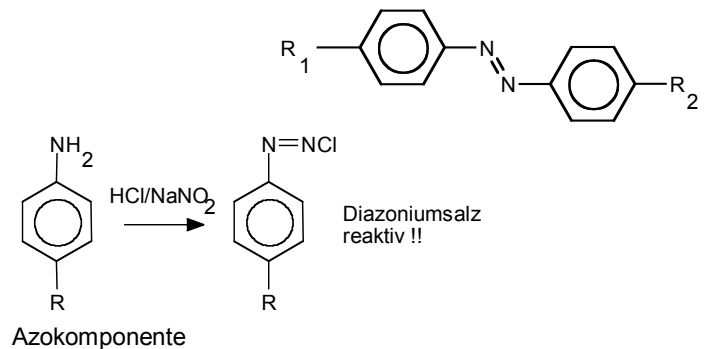
Als Auxochrome kommen Atome oder Atomgruppen in Frage, welche eine Elektronendonator oder -acceptorwirkung besitzen, so z.B.  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-Br$ ,  $-OCH_3$ . Die häufig vorhandene Gruppe  $-SO_3H$  hat auf die Farbe keinen grossen Einfluss, sorgt aber für eine gute Wasserlöslichkeit des betreffenden Farbstoffes.



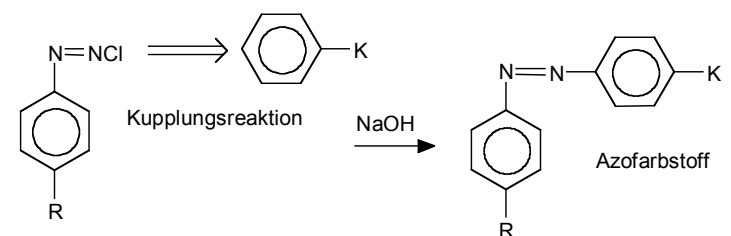
Die systematische Einteilung der Textilfarbstoffe erfolgt entweder nach chemischen, wo der molekulare Aufbau des Farbstoffmoleküls massgebend ist, oder nach färberischen Kriterien, wo die Färbetechnik im Vordergrund steht, z.B. chemisch: Azo-, Tryphenylmethan-, Schwefelfarbstoffe usw.; färberisch: Beizen, Direkt-, Küpen-Dispersionsfarbstoffe usw.

## 2 Theorie

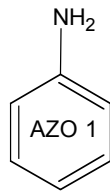
Azo-Farbstoffe sind organische Farbstoffmoleküle mit der für sie charakteristischen  $-N=N-$  Gruppe (Azo-Gruppe) im Grundgerüst. Die  $-N=N-$  Brücke verknüpft zwei den Benzolring enthaltende ("aromatische") Molekülteile miteinander:



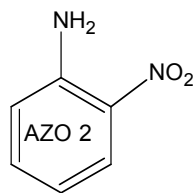
Azo-Farbstoffe werden in einer zweistufigen Reaktion synthetisiert. Die erste Stufe besteht in der "Diazotierung" einer "Azo-Komponente" mit  $NaNO_2$  in saurer Lösung, die zweite Stufe besteht in der "Kupplung" der diazotierten Azo-Komponente mit einer "Kupplungs-Komponente" (häufig in basischer Lösung):



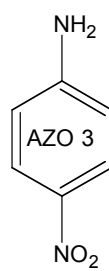
Als **Azo-Komponenten** werden die folgenden 8 Moleküle mit einer **freien NH<sub>2</sub>- Gruppe** (Amino-Gruppe) verwendet:



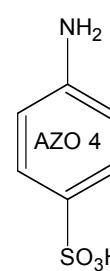
Anilin



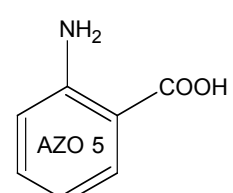
2-Nitroanilin



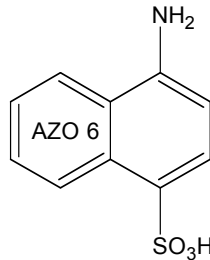
4-Nitroanilin



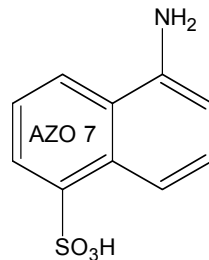
Sulfanilsäure



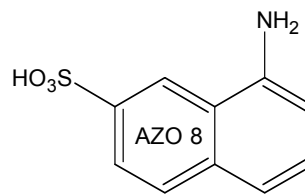
Anthranilsäure



1-Naphthylamin-4-sulfonsäure

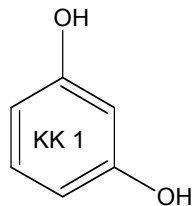


1-Naphthylamin-5-sulfonsäure

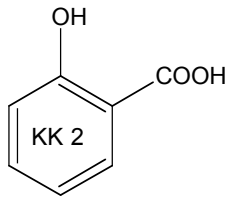


1-Naphthylamin-7-sulfonsäure

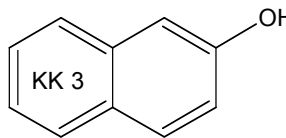
Als **Kupplungs-Komponenten** verwenden wir die folgenden 6 Substanzen:



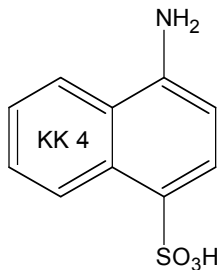
Resorcin



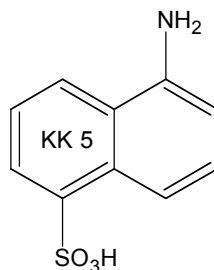
Salicylsäure



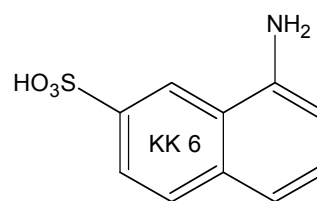
2-Naphthol



1-Naphthylamin-4-sulfonsäure



1-Naphthylamin-5-sulfonsäure



1-Naphthylamin-7-sulfonsäure

### 3 Aufgaben:

1. Stelle nach der folgenden Anleitung *Azo-Farbstoffe* her und färbe damit Test-Gewebeproben. Die Azo-Komponenten und die Kupplungs-Komponenten werden auf die verschiedenen Arbeitsgruppen verteilt.
2. Diskutiere bei mindestens drei ausgewählten Farbstoffen Anfärbbarkeit und Farbnuancierung bei den sechs Geweben des Test-Gewebestreifens: Wolle, Viscose, Seide, Polyamid, Baumwolle, Acetat.
3. Untersuche, ob eine Gesetzmässigkeit hinsichtlich Molekülgrösse, Molekülstruktur (Anzahl und Position der auxochromen Gruppen, Art der auxochromen Gruppen) und Faserart vorliegt.
4. Diskutiere, welche der hergestellten Farbstoffe als Säure-Base Indikatoren geeignet sind.

### 3.1 Experimenteller Teil

Alle Synthesen erfolgen nach dem gleichen Muster in einem Becherglas ("Eintopf - Verfahren"). Die Reaktionsmischung wird während der ganzen Synthese dauernd mit dem Magnetrührer gerührt. Eine Kühlung der Reaktionsmischung ist nicht nötig, da wir mit kleinen Mengen arbeiten.

- Schritt:** 0,1 g der **Azo-Komponente** werden mit 10 ml Salzsäure HCl(aq) der Konzentration 2 mol/l in einem 100 ml Weithals-Erlenmeyer aufgelöst oder aufgeschlämmt (suspendiert).
- Schritt:** Jetzt werden 60 ml destilliertes Wasser zugegeben, dann mit einer 1 ml-Pipette 1 ml Natriumnitrit-Lösung (NaNO<sub>2</sub>, Konzentration 1 mol/l).  
Die erhaltene Reaktionsmischung wird wie folgt mit KI-Stärke-Lösung geprüft:  
Man gibt zuerst 2 Tropfen KI-Stärke-Lösung in eine Vertiefung einer weissen Tüpfelplatte, dann mit dem Glasstab einen Tropfen Reaktionsmischung. Die Lösung muss werden (Bildung des Iod-Stärke-Komplexes). Ist dies nicht der Fall, gibt man nochmals einige Tropfen Natriumnitrit-Lösung (NaNO<sub>2</sub>) zur Reaktionsmischung und kontrolliert wieder mit KI-Stärke-Lösung.
- Schritt:** Jetzt werden zur Entfernung von überschüssigem Natriumnitrit 4ml gesättigte Harnstofflösung zum Reaktionsgemisch im Weithals-Erlenmeyer gegeben. Dann wird wie im 2. Schritt in einer weiteren Vertiefung der Tüpfelplatte mit KI-Stärke-Lösung geprüft. Die Lösung darf sich nur noch wenig verfärben.
- Schritt:** Je 10 ml dieser Lösung werden in 6 kleine Präparategläschen gegeben.
- Schritt:** 0,1 g der **Kupplungs-Komponente** werden in einem Präparategläschen mit 10 ml 1 M Natriumhydroxid-Lösung gelöst oder aufgeschlämmt.
- Schritt:** Je 1 ml dieser **Kupplungskomponente** gibt man langsam zu jeder der verschiedenen Azo-Komponenten: **es bildet sich der Farbstoff.**
- Schritt:** Die Reaktionsmischung sollte jetzt basisch sein, was mit einem pH-Indikatorpapier geprüft wird. Ist dies nicht der Fall, gibt man nochmals einige Tropfen 1 M Natriumhydroxid-Lösung zu, bis die Reaktionsmischung deutlich basisch reagiert. Notiere die Farbe des Farbstoffs in basischer Lösung in der Tabelle.
- Schritt:** Jetzt wird die Reaktionsmischung mit ca. 1 ml 1 M Essigsäure auf pH 4 - 5 gebracht. Falls der Farbstoff selbst ein Säure-Base Indikator ist, verändert sich seine Farbe. Notiere die Farbe des Farbstoffs in saurerer Lösung in der Tabelle.

Trage links die Farbe der Lösung nach Schritt 7 und rechts nach Schritt 8 ein:

Kuppl.-Komp. Azo-Komp.	KK_1	KK_2	KK_3	KK_4 (= AZO_6)	KK_5 (= AZO_7)	KK_6 (=AZO_8)
AZO_1						
AZO_2						
AZO_3						
AZO_4						
AZO_5						
AZO_6						
AZO_7						
AZO_8						

### 3.2 Färben und Fertigstellen

Zwei bis drei der erhaltenen Reaktionsmischungen werden in Präparate-Gläschen auf der Heizplatte unter Rühren (Rührmagnet) sorgfältig zum Sieden erhitzt. Jetzt gibt man kleine Test-Gewebeproben zu und kocht sie während 5 Minuten. Die gefärbten Proben werden auf einem Papier angetrocknet, mit Hahnenwasser gespült, mit Seife gewaschen, mit Wasser nachgewaschen, getrocknet, geglättet und auf das vorbereitete Blatt geklebt. Ein Bild gefärbter Proben befindet sich auf der Homepage.