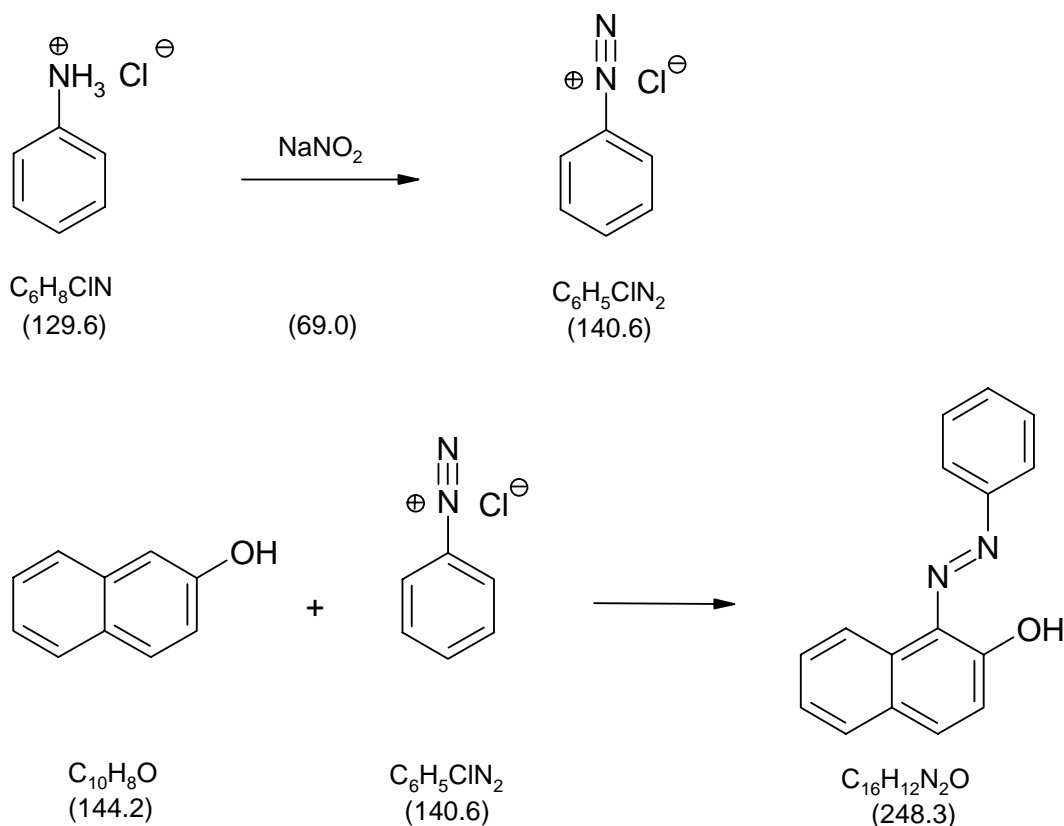


1017 Azokupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit 2-Naphthol zu 1-Phenylazo-2-naphthol



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Elektrophile Substitution an Aromaten, Azokupplung
Aromat, Diazoniumsalz, Naphthol, Farbstoff

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Abfiltrieren, Umkristallisieren, Kühlen mit Eisbad, Heizen mit Ölbad

Bei 100 mmol Ansatz:

Zusätzlich Rühren mit KPG-Rührer, Zutropfen mit Tropftrichter

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

250 mL Erlenmeyerkolben, 100 mL Erlenmeyerkolben, Innenthermometer, Pipette, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Absaugflasche, Büchnertrichter, Exsikkator, Eisbad, Ölbad

Chemikalien

Aniliniumchlorid (Schmp. 199-202 °C)	1.43 g (11.0 mmol)
2-Naphthol (Schmp. 122-123 °C)	1.44 g (10.0 mmol)
Natriumnitrit	759 mg (11.0 mmol)
konz. Salzsäure (35%)	2.5 mL
1 M Natronlauge	40 mL
Ethanol zum Umkristallisieren	etwa 50 mL
Harnstoff	wenig
Kaliumiodid-Stärkepapier	
Eis	

Durchführung der ReaktionHerstellung der Diazoniumsalz-Lösung:

In einem 100 mL Erlenmeyerkolben mit Magnetührstab und Innenthermometer werden 13 g Eis, 5 mL Wasser und 2.5 mL konz. Salzsäure vorgelegt. Dazu gibt man 1.43 g (11.0 mmol) Aniliniumchlorid. Unter Eiskühlung und Rühren tropft man bei einer Innentemperatur von 0-5 °C langsam mit einer Pipette soviel von einer Lösung aus 759 mg (11.0 mmol) Natriumnitrit in 3 mL Wasser zu (etwa 2.5 mL), dass ein Überschuss an salpetriger Säure vermieden wird. Die Überprüfung auf HNO₂ erfolgt durch Tüpfeln einer Probe auf Kaliumiodid-Stärkepapier. Blaufärbung des Papiers zeigt HNO₂ an. Man gibt soviel Natriumnitrit-Lösung zu, dass der Nachweis noch 5 Minuten nach der letzten Nitritzugabe positiv ausfällt. Überschüssige salpetrige Säure wird durch Zugabe von wenig Harnstoff entfernt.

Durchführung der Azokupplung:

In einem 250 mL Erlenmeyerkolben löst man 1.44 g (10.0 mmol) 2-Naphthol in 40 mL 1 M Natronlauge und kühlt die Lösung. Unter kräftigem Rühren und Eiskühlung gibt man die eisgekühlte Benzoldiazoniumsalz-Lösung portionsweise zu. Gegen Ende der Zugabe wird der pH-Wert der Lösung überprüft. Um die Lösung im alkalischen Bereich zu halten, gibt man bei Bedarf mit einer Pipette tropfenweise 1 M Natronlauge zu. Die Mischung wird nach Beendigung der Zugabe eine halbe Stunde bei 0-5 °C gerührt.

Aufarbeitung

Der orangefarbene Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum-Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Trocknen kann je nach Vakuum und Trockenmittel mehrere Tage dauern.

Rohausbeute (feucht): 6.5 g

Rohausbeute (getrocknet): 2.20 g; Schmp. 129 °C

Das Rohprodukt wird aus etwa 50 mL Ethanol umkristallisiert und im Vakuum-Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 1.97 g (7.93 mmol, 79%); Schmp. 134 °C

Abfallbehandlung**Recycling**

Das Ethanol der Mutterlauge wird abrotiert, gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Rückstand von der Mutterlauge	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenfrei

Zeitbedarf

4 Stunden, ohne die Zeit zum Trocknen

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)**Geräte**

250 mL Erlenmeyerkolben, 1 L Becherglas, Innenthermometer, Tropftrichter, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, KPG-Rührer, Absaugflasche, Büchnertrichter, Exsikkator, Eisbad, Ölbad

Chemikalien

Aniliniumchlorid (Schmp. 199-202 °C)	14.3 g (110 mmol)
2-Naphthol (Schmp. 122-123 °C)	14.4 g (100 mmol)
Natriumnitrit	7.59 g (110 mmol)
konz. Salzsäure (35%)	25 mL
1 M Natronlauge	400 mL
Ethanol zum Umkristallisieren	etwa 500 mL
Harnstoff	wenig
Kaliumiodid-Stärkepapier	
Eis	

Durchführung der ReaktionHerstellung der Diazoniumsalz-Lösung:

In einem 100 mL Erlenmeyerkolben mit Magnetrührstab, Innenthermometer und Tropftrichter werden 130 g Eis, 50 mL Wasser und 25 mL konz. Salzsäure vorgelegt. Dazu gibt man 14.3 g (110 mmol) Aniliniumchlorid. Unter Eiskühlung und Rühren tropft man bei einer Innentemperatur von 0-5 °C langsam über einen Tropftrichter soviel von einer Lösung aus 7.59 g (110 mmol) Natriumnitrit in 30 mL Wasser zu (etwa 25 mL), dass ein Überschuss an salpetriger Säure vermieden wird. Die Überprüfung auf HNO₂ erfolgt durch Tüpfeln einer Probe auf Kaliumiodid-Stärkepapier. Blaufärbung des Papiers zeigt HNO₂ an. Man gibt soviel Natriumnitrit-Lösung zu, dass der Nachweis noch 5 Minuten nach der letzten Nitritzugabe positiv ausfällt. Überschüssige salpetrige Säure wird durch Zugabe von wenig Harnstoff entfernt.

Durchführung der Azokupplung:

In einem 1 L Becherglas löst man 14.4 g (100 mmol) 2-Naphthol in 400 mL 1 M Natronlauge und kühlt die Lösung. Unter kräftigem Rühren mit einem KPG-Rührer und Eiskühlung lässt man die eisgekühlte Benzoldiazoniumsalz-Lösung portionsweise langsam zufließen. Gegen Ende der Zugabe wird der pH-Wert der Lösung überprüft. Um die Lösung im alkalischen Bereich zu halten, gibt man bei Bedarf mit einer Pipette tropfenweise 1 M Natronlauge zu. Die Mischung wird nach Beendigung der Zugabe noch eine halbe Stunde ohne Eisbad gerührt.

Aufarbeitung

Der orangefarbene Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, anschließend in einem 1 L Becherglas mit 500 mL Wasser gewaschen und erneut kräftig abgesaugt. Das Produkt wird im Vakuum-Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Trocknen kann je nach Vakuum und Trockenmittel mehrere Tage dauern.

Rohausbeute (feucht): 160 g

Rohausbeute (getrocknet): 21.5 g; Schmp. 129 °C

Das Rohprodukt wird aus etwa 500 mL Ethanol umkristallisiert und im Vakuum-Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 19.5 g (78.5 mmol, 79%); Schmp. 134 °C

Abfallbehandlung**Recycling**

Das Ethanol der Mutterlauge wird abrotiert, gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Rückstand von der Mutterlauge	in wenig Aceton lösen, dann: Lösungsmittel, halogenfrei

Zeitbedarf

5-6 Stunden, ohne die Zeit zum Trocknen

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik

DC

DC-Bedingungen:

Trägermaterial: Macherey und Nagel Polygram SilG/UV Fertigfolien, 0.2 mm

Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 8:2

R_f (1-Phenylazo-2-naphthol) 0.65

R_f (2-Naphthol) 0.39

Spuren von nicht umgesetztem 2-Naphthol lassen sich meist im Rohprodukt nachweisen, ebenso in der Mutterlauge der Umkristallisation.

GC

GC-Bedingungen:

Säule: ZB-1, 7 HM-G001-11, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 µm

Aufgabesystem: Injektortemperatur 210 °C, Splitinjektion, eingespritzte Menge 1 µL

Trägergas: H₂, Säulenvordruck 50 kPa

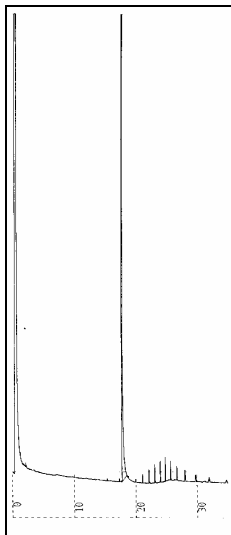
Ofentemperatur: 70 °C (2 min), Heizrate 10 °C/min, Isotherme 300 °C (10 min)

Detektor: FID, 310 °C

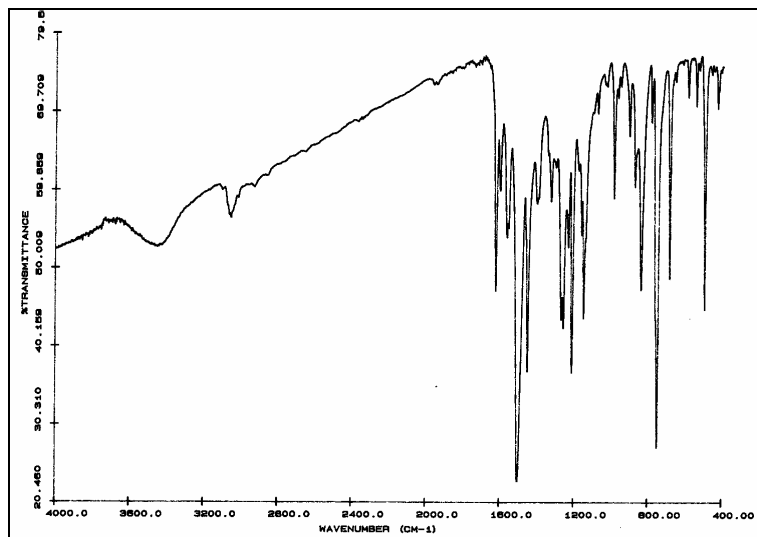
Integrator: Shimadzu

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Produkt (nicht umkristallisiert)



Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
17.9	Produkt (1-Phenylazo-2-naphthol)	> 99
ab 20	Verunreinigungen	

IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3400	O-H-Valenz
3040	C-H-Valenz, Aromat
1620	C=C-Valenz, Aromat

UV Spektrum (Ethanol)

$\lambda_{\max} = 422 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.05$

$\lambda_{\max} = 478 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4.17$