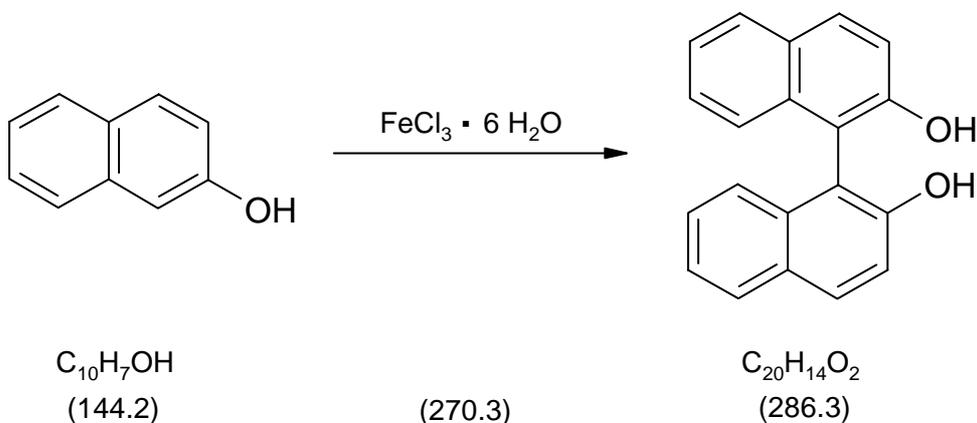


4016 Synthese von (\pm)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (1,1'-Bi-2-naphthol)



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Oxidative Kupplung
Naphthol, Aromat

Arbeitsmethoden

Erhitzen unter Rückfluss, Rühren mit Magnetrührer, Entfernen von Wasser durch azeotrope Destillation, Abfiltrieren, Abrotieren, Heizen mit Ölbad

Bei 100 mmol Ansatz:

Zusätzlich Rühren mit KPG-Rührer, Heizen mit Heizpilz alternativ zum Ölbad

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

250 mL Zweihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter mit Druckausgleich und verlängertem Auslass, 100 mL Rundkolben, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Büchnertrichter ($\varnothing = 5.5$ cm), Absaugflasche, Wasserabscheider, Exsikkator, Ölbad

Chemikalien

2-Naphthol (Schmp. 122-123 °C)	1.44 g (10.0 mmol)
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat	2.70 g (10.0 mmol)
Toluol (Sdp. 111 °C)	etwa 30 mL
Wasser	120 mL

Durchführung der Reaktion

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 250 mL Zweihalskolben mit Magnetrührstab, einem aufgesetzten Rückflusskühler und einem Tropftrichter mit verlängertem Auslass, der in die Reaktionslösung im Kolben eintaucht. Als Heizquelle wird ein Ölbad benutzt.

In dem Reaktionskolben werden 1.44 g (10.0 mmol) 2-Naphthol in 100 mL Wasser unter Rühren in der Siedehitze bei einer Ölbadtemperatur von 130 °C gelöst. Unter starkem Rühren wird die Lösung von 2.70 g (10.0 mmol) Eisen(III)-chlorid–Hexahydrat in 20 mL Wasser aus dem Tropftrichter langsam im Laufe von etwa 20 Minuten direkt in die Reaktionslösung eingeleitet. Anschließend wird bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C eine Stunde weitergerührt.

Aufarbeitung

Aus der heißen Reaktionslösung wird der ausgefallene Niederschlag über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit 20 mL Wasser in den Reaktionskolben zurückgespült und 10 Minuten in der Siedehitze gerührt; anschließend wird erneut abgesaugt. Das so erhaltene Rohprodukt wird in einem 100 mL Rundkolben mit Magnetrührstab zur Reinigung und zur Entfernung von Wasserresten mit 30 mL Toluol am Wasserabscheider 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Kolben zur Kristallisation über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute: 0.930 g (3.25 mmol, 66%); Schmp. 216 °C

Durch Einengen der Mutterlauge am Rotationsverdampfer auf die Hälfte des Volumens und Kühlen im Kühlschrank kann noch eine weitere Kristallfraktion erhalten werden.

Ausbeute: 0.110 g (0.384 mmol, 8%); Schmp. 212 °C

Gesamtausbeute: 1.04 g (3.63 mmol, 73%); hellbrauner Feststoff

Anmerkungen

Das Produkt wird in Versuch 4014 als Edukt eingesetzt.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Mutterlauge (Toluol)	Lösungsmittel, halogenfrei

Zeitbedarf

5-6 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Erhitzen am Wasserabscheider

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

2 L Dreihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter mit Druckausgleich und verlängertem Auslass, 500 mL Rundkolben, KPG-Rührer, Büchnertrichter ($\varnothing = 10$ cm), Absaugflasche, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, Wasserabscheider, Exsikkator, Ölbad, Heizpilz mit Regler alternativ zu einem Ölbad

Chemikalien

2-Naphthol (Schmp. 122-123 °C)	14.4 g (100 mmol)
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat	27.0 g (100 mmol)
Toluol (Sdp. 111 °C)	etwa 200 mL
Wasser	1.5 L

Durchführung der Reaktion

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 2 L Dreihalskolben mit KPG-Rührer, einem aufgesetzten Rückflusskühler und einem Tropftrichter mit verlängertem Auslass, der in die Reaktionslösung im Kolben eintaucht. Als Heizquelle wird ein Ölbad benutzt oder ein Heizpilz, der auf die angegebenen Badtemperaturen regelbar sein muss.

In dem Reaktionskolben werden 14.4 g (100 mmol) 2-Naphthol in 1 L Wasser unter Rühren in der Siedehitze bei einer Ölbadtemperatur von 130 °C gelöst. Unter starkem Rühren wird die Lösung von 27.0 g (100 mmol) Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat in 200 mL Wasser aus dem Tropftrichter langsam im Laufe von etwa einer Stunde direkt in die Reaktionslösung eingeleitet. Anschließend wird bei einer Badtemperatur von 100 °C eine Stunde weitergerührt.

Aufarbeitung

Aus der heißen Reaktionslösung wird der ausgefallene Niederschlag über einen Büchnertrichter abgesaugt, mit 500 mL Wasser in den Reaktionskolben zurückgespült und 10 Minuten in der Siedehitze gerührt; anschließend wird erneut abgesaugt. Das so erhaltene Rohprodukt wird in einem 500 mL Rundkolben mit Magnetprührstab zur Reinigung und zur Entfernung von Wasserresten mit 200 mL Toluol am Wasserabscheider 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Kolben zur Kristallisation über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 9.80 g (34.2 mmol, 68%); Schmp. 216°C, hellbrauner Feststoff

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Kristallisation wird die Mutterlauge auf die Hälfte des Volumens einrotiert und erneut in den Kühlschrank gestellt.

Anmerkungen

Das Produkt wird in Versuch 4014 als Edukt eingesetzt.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
wässrige Phasen	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig
Mutterlauge (Toluol)	Lösungsmittel, halogenfrei

Zeitbedarf

6-7 Stunden

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor dem Erhitzen am Wasserabscheider

Schwierigkeitsgrad

Mittel

Analytik

GC-Bedingungen:

Säule: DB-1, 28 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 μm

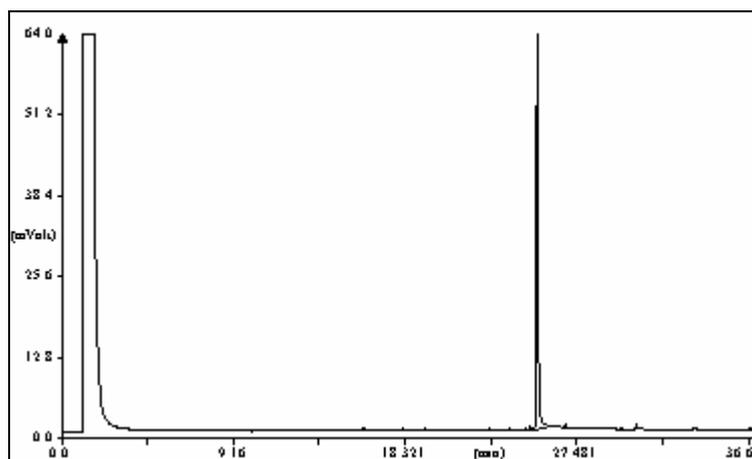
Aufgabesystem: On-Column-Injektion

Trägergas: Wasserstoff (40 cm/s)

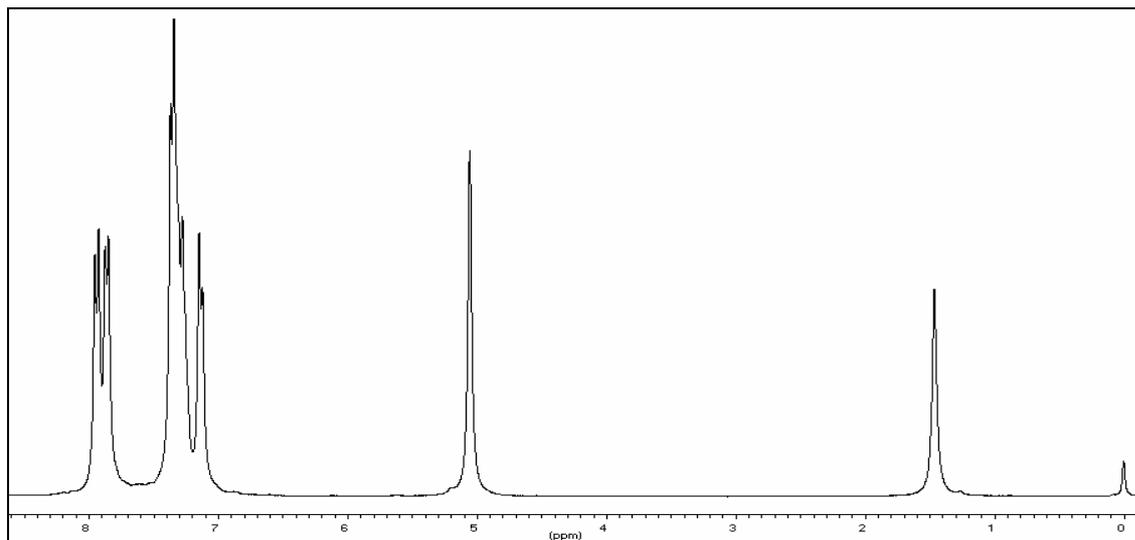
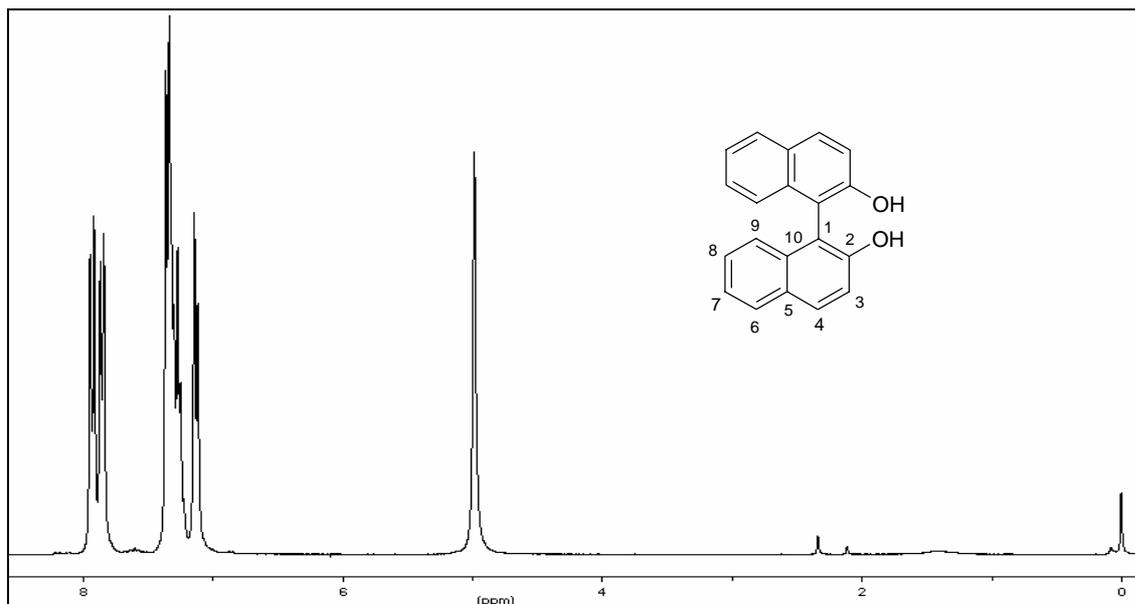
Ofentemperatur: 90 °C (5 min), 10 °C/min auf 240 °C (30 min)

Detektor: FID, 270 °C

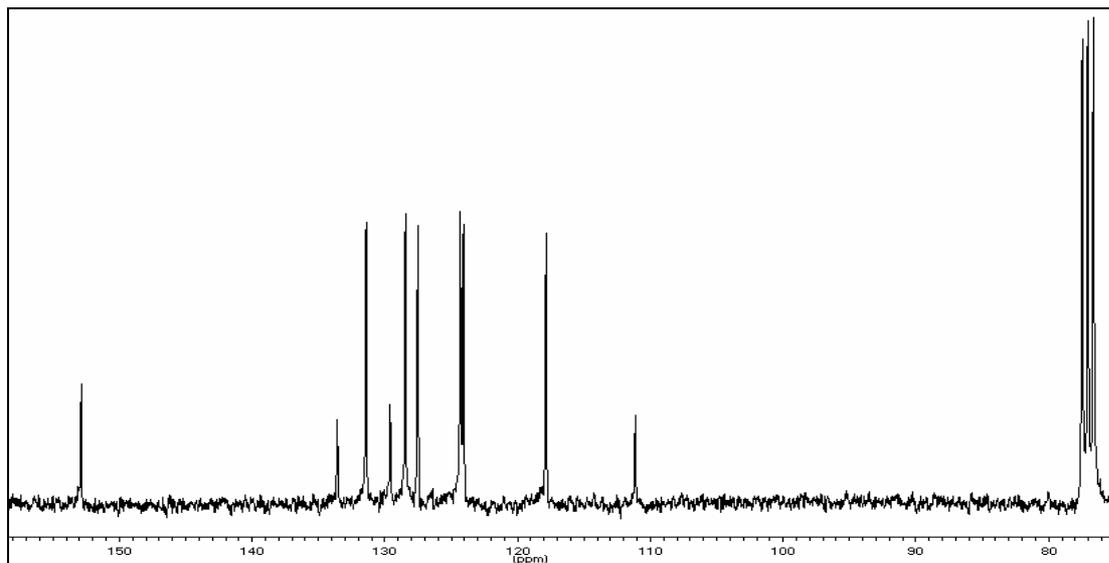
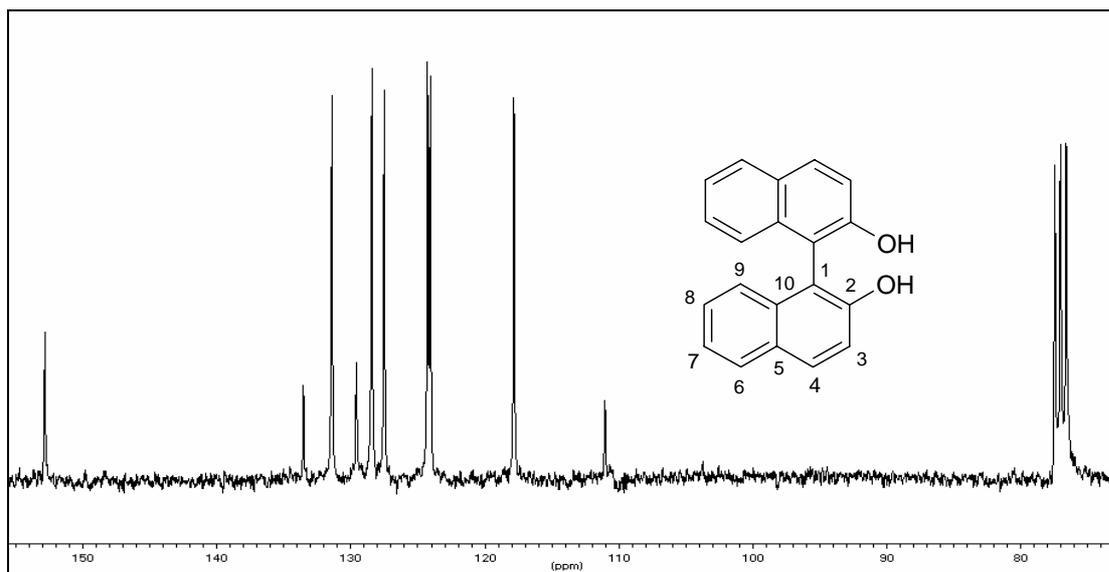
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC vom Reinprodukt

Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
25.39	Produkt	97.8
	Verunreinigungen	< 1.2

¹H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (300 MHz, CDCl₃)**¹H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz, CDCl₃)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
5.05	s	2	OH
7.13	d	2	3-H
7.40-7.21	m	6	7-H, 8-H, 9-H
7.85	d	2	4-H (6-H)
7.93	d	2	6-H (4-H)

^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (75.5 MHz, CDCl_3) **^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (75.5 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Zuordnung
152.8	C-2
133.5	C-10
131.4	C-5
129.6	C-4
128.4	C-6
127.5	C-8
124.2	C-9
124.0	C-7
117.8	C-3
111.0	C-1
76.5-77.5	Lsgm.