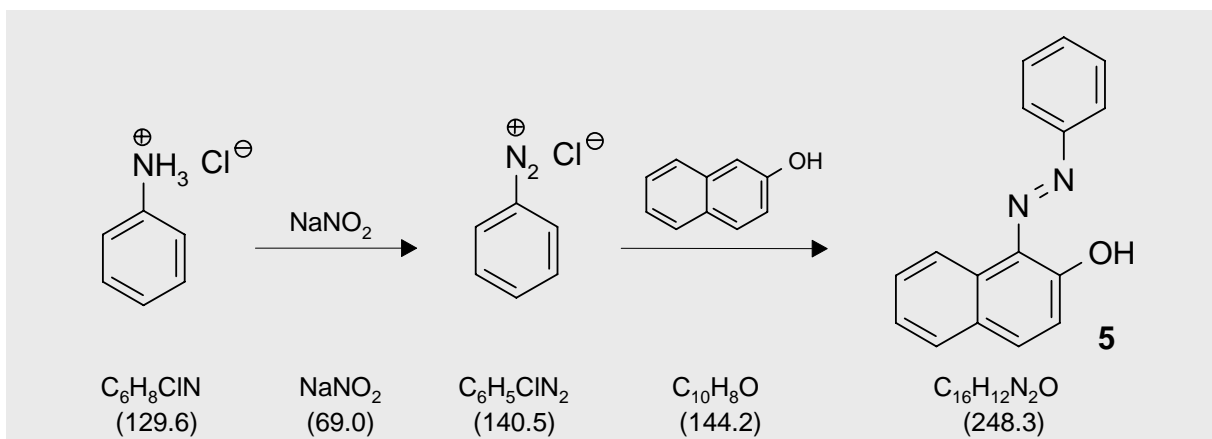


7.2.5 Azokupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit 2-Naphthol zu 1-Phenylazo-2-naphthol (5)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Anilinhydrochlorid
2-Naphthol
Natriumnitrit
Konz. Salzsäure

Krebserregend, giftig.

Schmp. 122–123 °C.

Giftig, brandfördernd.

38proz., $d = 1.19$ g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

Ethanol

Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml; Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem angeklammerten 100-ml-Erlenmeyerkolben mit Innenthermometer werden 25 g Eis, 10 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure vorgelegt. Dazu gibt man 22.0 mmol (2.85 g) Anilinhydrochlorid. Unter Eiskühlung und Rühren lässt man langsam eine Lösung von 22.0 mmol (1.52 g) Natriumnitrit in 6 ml Wasser zutropfen. Die Temperatur soll unter 5 °C bleiben.

In einem angeklammerten 250-ml-Erlenmeyerkolben löst man 20.0 mmol (2.88 g) 2-Naphthol in 80 ml 1 M Natronlauge. Unter Rühren und Eiskühlung gibt man die zuvor bereitete, kalte Benzoldiazoniumsalz-Lösung portionsweise zu.

Isolierung und Reinigung

Der orangefarbene Niederschlag wird abgesaugt (Mutterlauge \rightarrow E₁). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

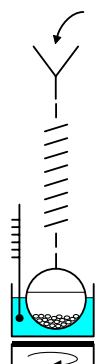
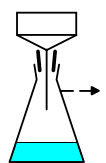
Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeiten:

Aceton (Sdp. 56 °C, DK 20.7) \rightarrow E₂

Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) \rightarrow E₃

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) \rightarrow E₂

Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert (Mutterlauge \rightarrow E₂). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **5**: 80–90%, Schmp. 134 °C, rote, metallisch glänzende Nadeln.



Hinweise zur Entsorgung (E)

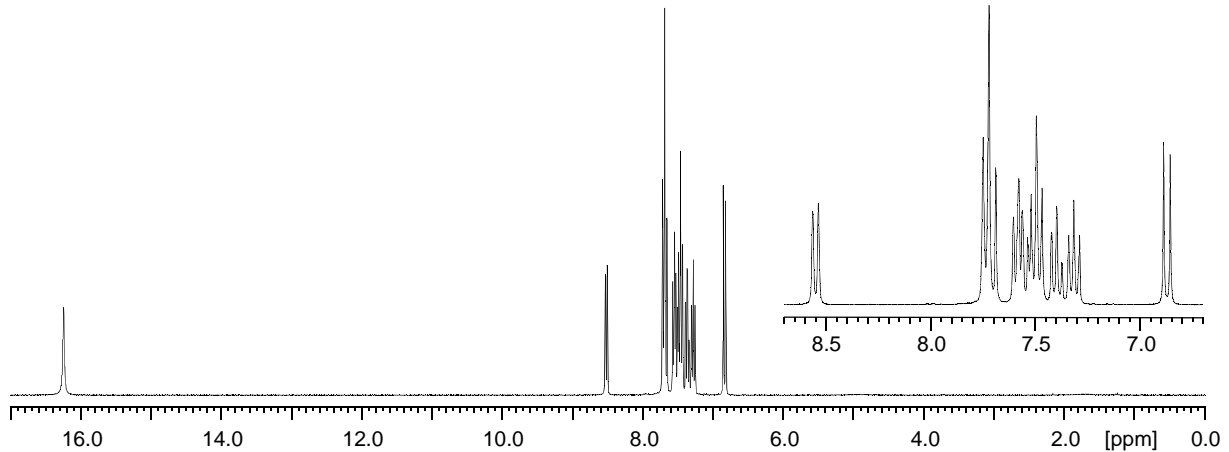
E₁: Wässrige, saure Lösung: Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

E₂: Mutterlaugen der Umkristallisation → Entsorgung (RH).

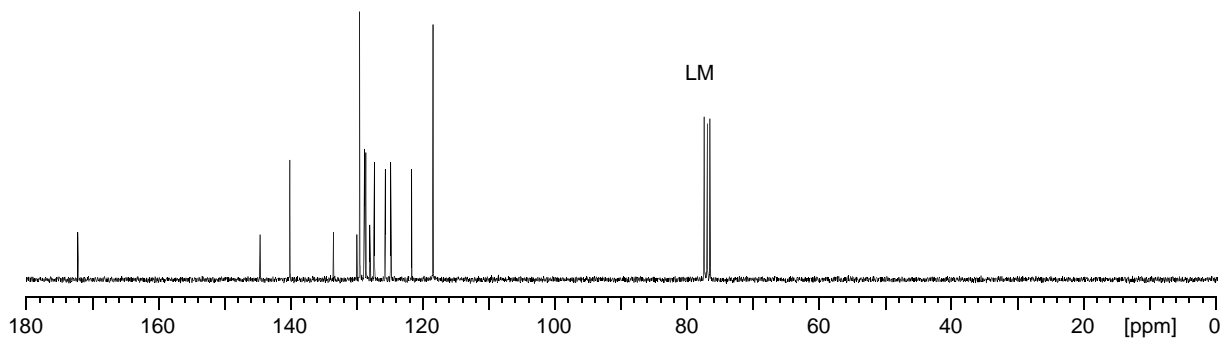
E₃: Wässrige Mutterlauge → Entsorgung (H₂O mit RH).

Auswertung des Versuchs

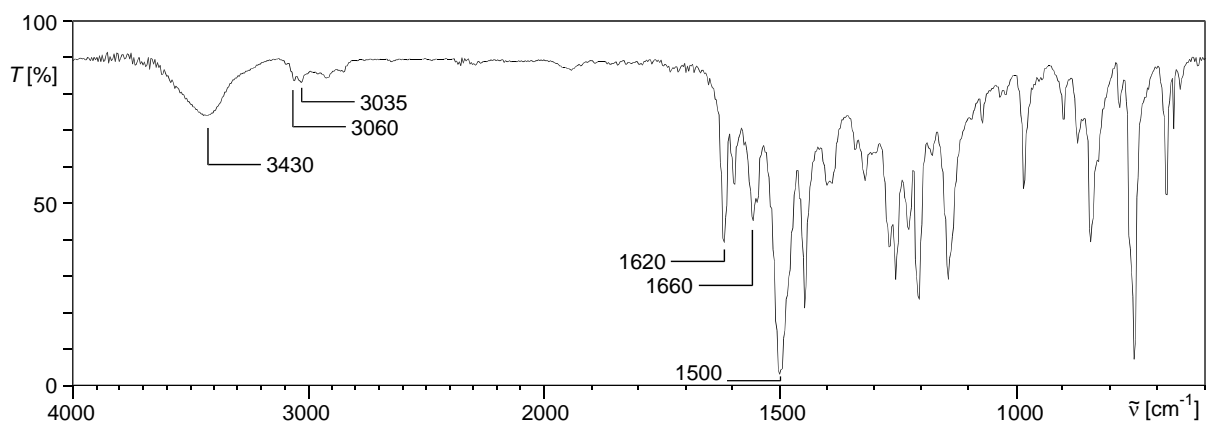
¹H-NMR-Spektrum von **5** (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.84 (1 H), 7.29 (1 H); 7.37 (1 H), 7.41–7.61 (4 H), 7.62–7.77 (3 H), 8.52 (1 H), 16.24 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **5** (300 MHz, CDCl₃): δ = 118.54 (CH), 121.73 (CH), 124.89 (CH), 125.73 (CH), 127.38 (CH), 128.05 (C), 128.63 (CH), 128.88 (CH), 129.60 (CH), 130.04 (C), 133.58 (C), 140.14 (CH), 144.66 (C), 172.16 (C).

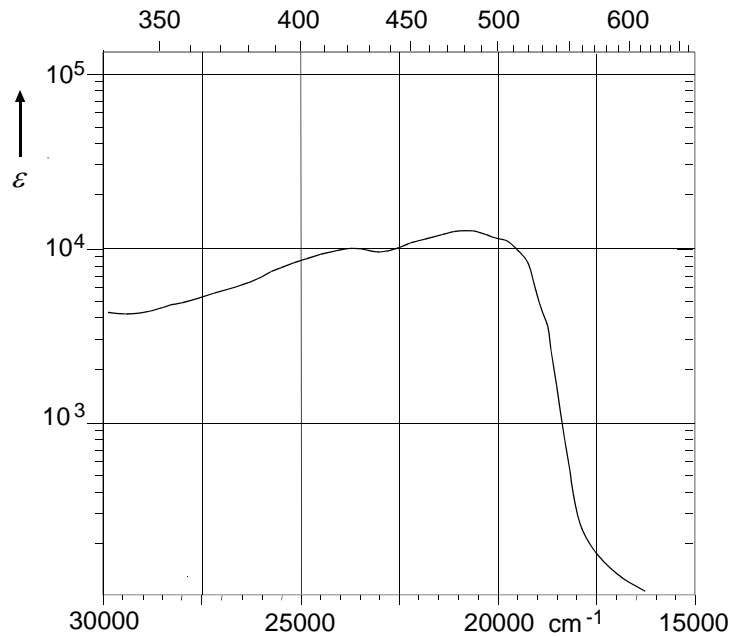


IR-Spektrum von **5** (KBr):



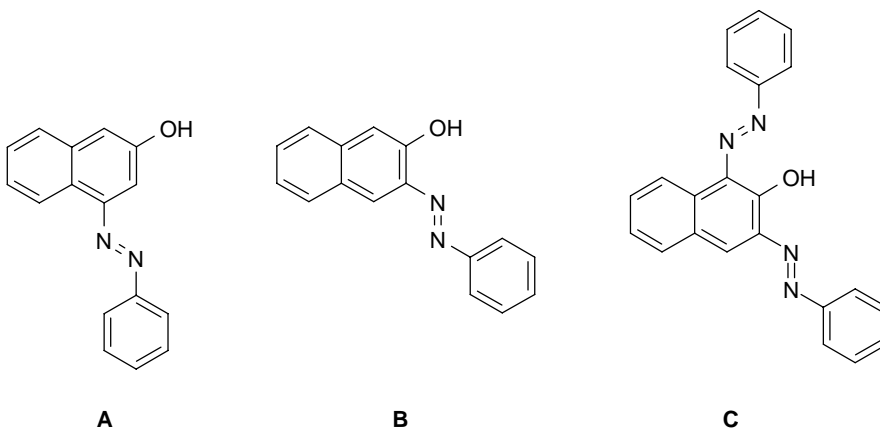
UV-Spektrum von **5** (Ethanol):

$\lambda_{\max}(\epsilon) = 410 \text{ nm} (12850), 480 (1050)$.



* Formulieren Sie den zu **5** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen (mit den σ -Komplexen als Zwischenstufen).

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Azokupplung ist eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Azofarbstoffen. Die Kupplungskomponente muss aber durch Donor-Substituenten aktiviert sein, damit die Kupplungsreaktion bereits bei tieferer Temperatur (geringe Stabilität des Diazoniumsalzes) ablaufen kann. Durch unterschiedliche Substituenten und weitgehende Variation der aromatischen Reste können Farbstoffe nahezu aller Farbnuancen hergestellt werden.