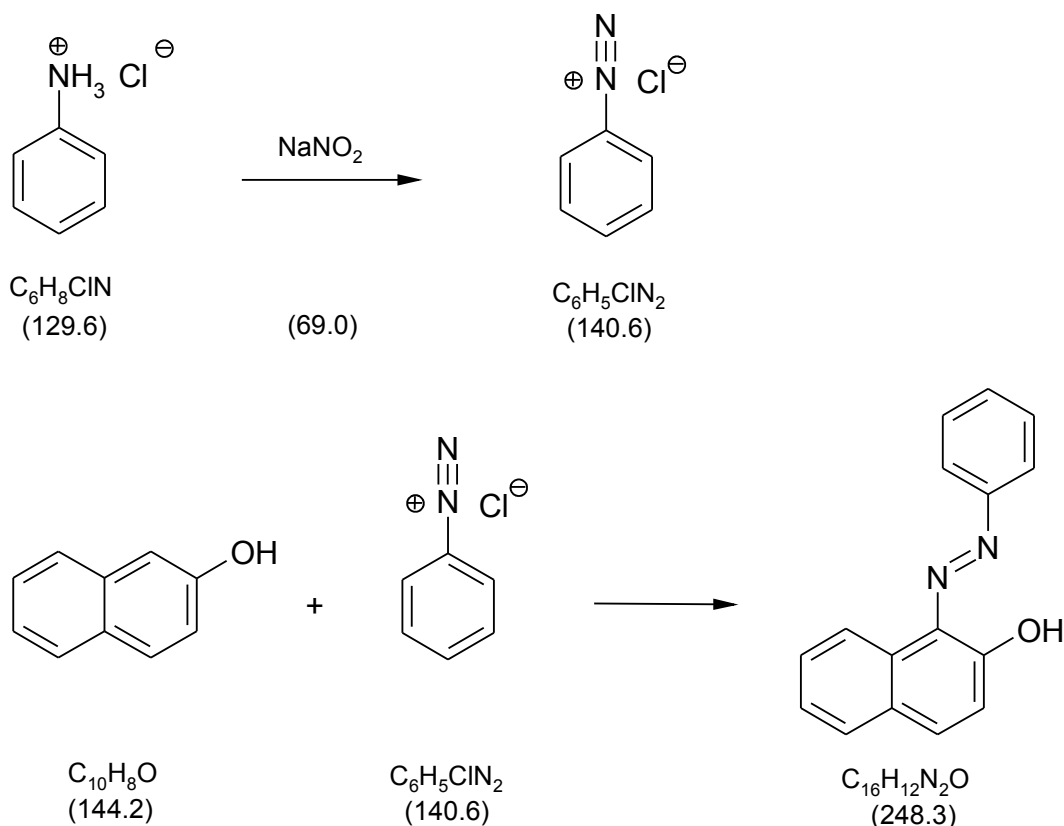


1017 Acoplamiento azo de cloruro de bencenodiazonio con 2-naftol para obtener 1-fenilazo-2-naftol



Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos

sustitución electrófila en aromáticos, acoplamiento azo
aromaticos, sal de diazonio, naftol, colorante

Métodos o técnicas de trabajo

agitación con barra de agitación magnética, filtración, recristalización, uso de baño enfriador de hielo, calefacción con baño de aceite

escala 100 mmol, adicionalmente:

agitación con KPG, adición gota a gota con embudo de adición

Instrucciones (escala 10 mmol)

Equipo

Matraz Erlenmeyer de 250 mL, Matraz Erlenmeyer de 100 mL, termómetro interno, pipeta, agitador magnético con calefacción, barra para agitación magnética, matraz Kitasato, embudo Büchner, desecador, baño de hielo, baño de aceite

Productos

clorhidrato de anilina (pf 199-202 °C)	1,43 g (11,0 mmol)
2-naftol (pf 122-123 °C)	1,44 g (10,0 mmol)
nitrito sódico	759 mg (11,0 mmol)
ácido clorhídrico conc. (35%)	2,5 mL
disolución acuosa de hidróxido sódico (1 M)	40 mL
etanol para recristalizar	unos 50 mL
urea	poca cantidad
tiras de test de almidón de yoduro potásico	
hielo	

ReacciónPreparación de la disolución de sal de diazonio:

En un matraz Erlenmeyer de 100 mL provisto de barra de agitación magnética y termómetro interno, se introducen 13 g de hielo, 5 mL de agua y 2,5 mL de ácido clorhídrico conc. Se añaden a esta mezcla 1,43 g (11,0 mmol) de clorhidrato de anilina. Agitando y enfriando con hielo a una temperatura de 0-5 °C, se añade lentamente con una pipeta parte de una disolución de 759 mg (11,0 mmol) de nitrito sódico en 3 mL de agua (unos 2,5 mL), evitando la formación de un exceso de ácido nitroso. El test para el HNO₂ se lleva a cabo con tiras de almidón con yoduro potásico añadiendo una gota de la disolución del matraz de reacción utilizando una pipeta. Si el papel se vuelve azul indica la presencia de HNO₂. Debe añadirse disolución de nitrito sódico hasta que la prueba de positiva después de transcurridos 5 minutos desde la última adición. El exceso de ácido nitroso se elimina por adición de una pequeña cantidad de urea.

Acoplamiento azo:

Se disuelven 1,44 g (10,0 mmol) de 2-naftol en 40 mL de disolución de hidróxido sódico 1 M en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Se enfría la disolución. Se añade en porciones la disolución fría de sal de bencenodiazonio con agitación fuerte y enfriando con hielo. Hacia el final de la adición se controla el pH de la disolución. Para mantener básica la disolución se añade con una pipeta, si es necesario, unas gotas de disolución de hidróxido sódico 1 M. Una vez finalizada la adición, se agita la mezcla durante 30 minutos a 0-5 °C.

Elaboración

El producto precipitado color naranja se filtra con un embudo Büchner y se lava varias veces con agua. El producto se seca en un desecador a vacío hasta peso constante. Dependiendo del vacío y del agente desecante, el proceso de secado puede durar varios días.

Rendimiento bruto (húmedo): 6,5 g

Rendimiento bruto (seco): 2,20 g; pf 129 °C

El producto bruto se recristaliza de unos 50 mL de etanol y se seca en el desecador a vacío.

Rendimiento: 1,97 g (7,93 mmol, 79%); pf 134 °C

Manejo de residuos**Reciclado**

El etanol de las aguas madres se evapora, se recoge y se redestila.

Eliminación de residuos

Residuo	Eliminación
filtrados acuosos	mezclas de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
residuos de las aguas madres	disolver en una pequeña cantidad de acetona, después: disolventes orgánicos, libres de halógenos

Tiempo

4 horas, sin tiempo de secado

Pausa

Antes de la recristalización

Grado de dificultad

Medio

Instrucciones (escala 100 mmol)**Equipo**

Matraz Erlenmeyer de 250 mL, vaso de precipitados de 1 L, termómetro interno, embudo de adición, agitador magnético con calefacción, barra para agitación magnética, agitador KPG, matraz Kitasato, embudo Büchner, desecador, baño de hielo, baño de aceite

Productos

clorhidrato de anilina (pf 199-202 °C)	14,3 g (110 mmol)
2-naftol (pf 122-123 °C)	14,4 g (100 mmol)
nitrito sódico	7,59 g (110 mmol)
ácido clorhídrico conc. (35%)	25 mL
disolución acuosa de hidróxido sódico (1 M)	400 mL
etanol para recristalizar	unos 500 mL
urea	poca cantidad
tiras de test de almidón de yoduro potásico	
hielo	

ReacciónPreparación de la disolución de sal de diazonio:

En un matraz Erlenmeyer de 100 mL provisto de barra de agitación magnética y termómetro interno, se introducen 130 g de hielo, 50 mL de agua y 25 mL de ácido clorhídrico conc. Se añaden a esta mezcla 14,3 g (110 mmol) de clorhidrato de anilina. Agitando y enfriando con

hielo a una temperatura interna de 0-5 °C, se añade gota a gota con un embudo de adición una disolución de 7,59 g (110 mmol) de nitrito sódico en 30 mL de agua (unos 25 mL), evitando la formación de un exceso de ácido nitroso. El test para el HNO₂ se lleva a cabo con tiras de almidón con yoduro potásico añadiendo una gota de la disolución del matraz de reacción utilizando una pipeta. Si el papel se vuelve azul indica la presencia de HNO₂. Debe añadirse disolución de nitrito sódico hasta que la prueba de positiva después de transcurridos 5 minutos desde la última adición. El exceso de ácido nitroso se elimina por adición de una pequeña cantidad de urea.

Acoplamiento azo:

Se disuelven 14,4 g (100 mmol) de 2-naftol en 40 mL de disolución de hidróxido sódico 1 M en un vaso de precipitados de 1 L. Se enfría la disolución. Se añade lentamente en porciones la disolución fría de sal de bencenodiazonio con agitación fuerte mediante un KPG y enfriando con hielo. Hacia el final de la adición se controla el pH de la disolución. Para mantener básica la disolución se añade con una pipeta, si es necesario, unas gotas de disolución de hidróxido sódico 1 M. Una vez finalizada la adición, se agita la mezcla durante 30 minutos a 0-5 °C.

Elaboración

El producto precipitado color naranja se filtra con un embudo Büchner y se lava con 500 mL de agua en un vaso de precipitados de 1 L. El producto se vuelve a filtrar y se seca en un desecador a vacío hasta peso constante. Dependiendo del vacío y del agente desecante, el proceso de secado puede durar varios días.

Rendimiento bruto (húmedo): 160 g

Rendimiento bruto (seco): 21,5 g; pf 129 °C

El producto bruto se recrystaliza de unos 500 mL de etanol y se seca en el desecador a vacío.

Rendimiento: 19,5 g (78,5 mmol, 79%); pf 134 °C

Manejo de residuos

Reciclado

El etanol de las aguas madres se evapora, se recoge y se redestila.

Eliminación de residuos

Residuo	Eliminación
filtrados acuosos	mezclas de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
residuos de las aguas madres	disolver en una pequeña cantidad de acetona, después: disolventes orgánicos, libres de halógenos

Tiempo

5-6 horas, sin tiempo de secado

Pausa

Antes de la recrystalización

Grado de dificultad

Medio

Analíticas**TLC**

Condiciones de TLC:

adsorbente: Placas Macherey and Nagel Polygram SilG/UV, 0,2 mm
 eluyente: ciclohexano/acetato de etilo 8:2

R_f (1-fenilazo-2-naftol) 0,65R_f (2-naftol) 0,39

Pueden detectarse trazas de 2-naftol sin reaccionar en el producto bruto, y también en las aguas madres de la recristalización.

GC

Condiciones de GC:

columna: ZB-1, 7 HM-G001-11, longitud 30 m, diámetro interno 0,32 mm, capa 0,25 µm

inyector: temperatura de inyección 210 °C, inyección partida, volumen inyectado 1 µL

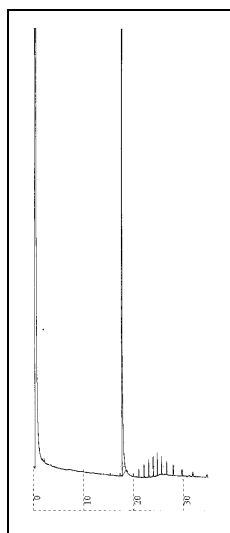
gas portador: H₂, presión precolumna 50 kPa

horno: 70 °C (2 min), velocidad de calefacción 10 °C/min, isoterma 300 °C (10 min)

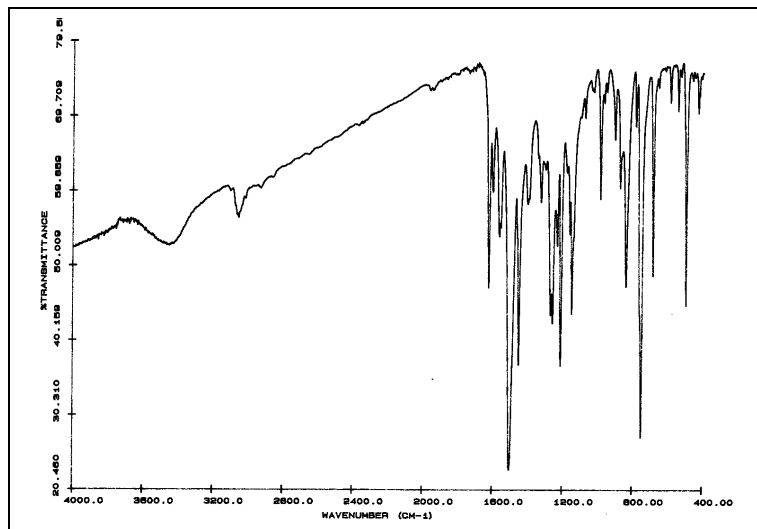
detector: FID, 310 °C

integrador: Shimadzu

Los porcentajes de concentración se calcularon a partir de las áreas de los picos.

GC del producto (no recristalizado)

Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
17,9	producto (1-fenilazo-2-naftol)	> 99
más de 20	impurezas	

Espectro IR spectrum del producto puro (KBr)

(cm ⁻¹)	Asignación
3400	tensión O-H
3040	tensión C-H, areno
1620	tensión C=C, areno

Espectro UV (etanol)

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

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