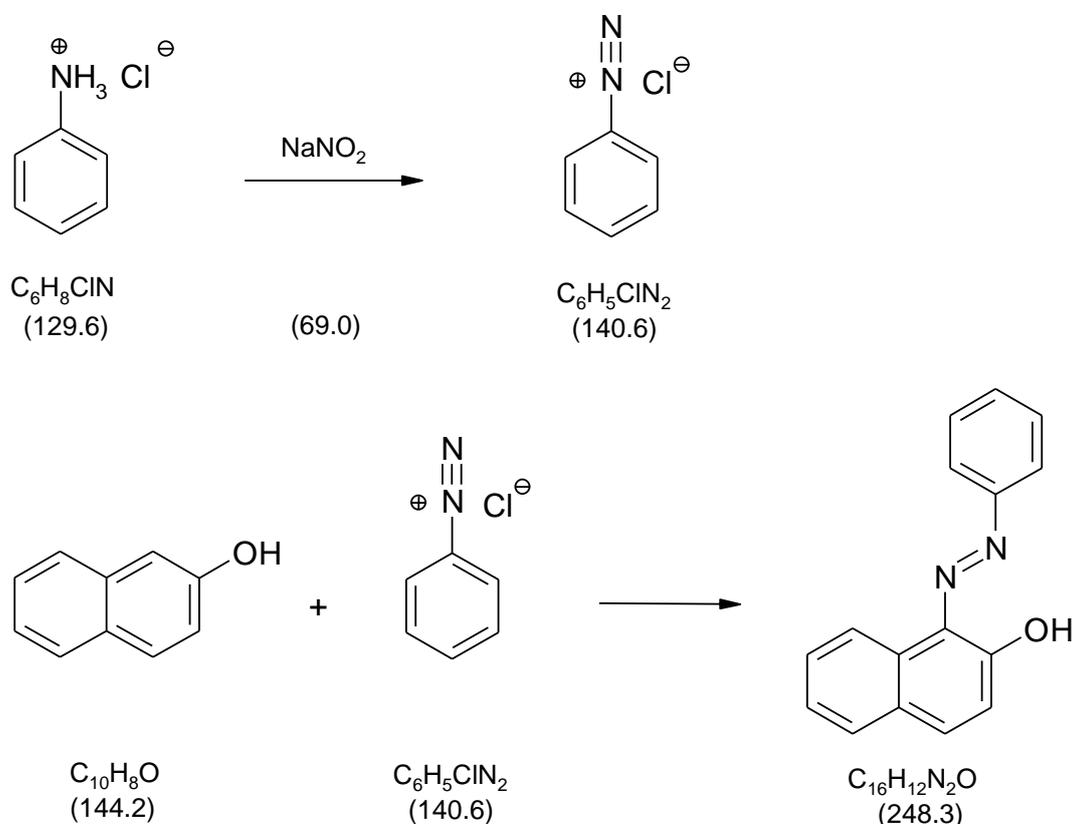


1017 Acoplamento Azo do cloreto de benzenodiazônio com 2-naftol, originando 1-fenilazo-2-naftol



Classificação

Tipo de reações e classe de substâncias

Substituição eletrofílica em aromáticos, acoplamento tipo AZO aromáticos, sal de diazônio, naftol, corante

Técnicas de trabalho

Agitação com agitador magnético, filtração, recristalização, refrigeração com um banho de gelo, aquecimento com banho de óleo

Escala de 100 mmol, adicionalmente:

Agitação com agitador mecânico (KPG-stirrer), adição gota a gota com um funil de adição

Instruções (escala em batelada de 10 mmol)

Materiais

Erlenmeyer de 250 mL, erlenmeyer de 100 mL, termômetro interno, pipeta, agitador magnético com aquecimento, barra magnética, kitasato, funil de Büchner, dessecador, banho de gelo, banho de óleo

Substâncias de Partida

Hidrocloreto 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 de sódio	759 mg (11,0 mmol)
HCl conc. (35%)	2,5 mL
Solução de NaOH (1 M)	40 mL
Etanol para recristalização	cerca de 50 mL
Uréia	pequena quantidade
Tira teste de iodeto de potássio	
Gelo	

ReaçãoPreparação de solução de sal de diazônio:

13 g de gelo, 5 mL de água e 2.5 mL de HCl conc. são colocados em um erlenmeyer de 100 mL com barra magnética de agitação e termômetro interno. A esta mistura adiciona-se 1,43 g (11,0 mmol) de hidrocloreto de anilina. Sob banho de gelo e agitação, a uma temperatura interna de 0-5°C, 759 mg (11,0 mmol) de nitrito de sódio em 3 mL de água são adicionados lentamente com uma pipeta, para evitar o excesso de ácido nítrico. O teste para HNO₂ é feito com tiras teste de iodeto de potássio, através da adição de uma amostra da solução reacional com uma pipeta à tira teste. Uma coloração azul no papel mostra a presença de HNO₂. Então mais solução de nitrito de sódio é adicionada, até que o ensaio dê positivo após 5 minutos da última adição de nitrito. O excesso de ácido nítrico é removido pela adição de uma pequena quantidade de uréia.

Acoplamento AZO:

1,44 g (10,0 mmol) de 2-naftol são dissolvidos em 40 mL de uma solução de NaOH 1 M em um erlenmeyer de 250 mL. A solução é resfriada. Sob forte agitação e banho de gelo, a solução de sal de diazônio resfriado é adicionada em alíquotas. Ao final da adição controla-se o pH da solução. A solução é mantida na faixa de pH alcalino, pelo gotejamento de uma solução de NaOH 1 M, por meio de pipeta, caso necessário. Após o fim da adição, a mistura é agitada por 30 minutos a 0-5°C.

Etapa final

O precipitado laranja é filtrado em funil de Büchner e repetidamente lavado com água. O produto é seco em dessecador sob vácuo até peso constante. De acordo com o vácuo obtido e o agente secante empregado, o procedimento pode levar alguns dias.

Rendimento bruto (úmido): 6,5 g

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

O produto bruto é recristalizado em aproximadamente 50 mL de etanol e então seco em dessecador sob vácuo.

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

Gerenciamento dos Resíduos**Reciclagem**

O etanol oriundo da água-mãe é evaporado, coletado e re-destilado.

Disposição dos resíduos

Resíduos	Disposição
Filtrado aquoso	Mistura de solvente e água, contendo halogênio
Resíduo da água-mãe	Dissolver em uma pequena quantidade de acetona, então: solvente orgânico, livre de halogênio

Tempo

4 horas, sem o tempo de secagem

Possível Intervalo

Antes da recristalização

Grau de dificuldade

Médio

Instruções (escala em batelada de 100 mmol)**Materiais**

Erlenmeyer de 250 mL, béquer de 1 L, termômetro interno, pipeta, agitador magnético com aquecimento, barra magnética (peixinho), agitador KPG, kitasato, funil de Büchner, dessecador, banho de gelo, banho de óleo.

Substâncias de Partida

Hidrocloreto de anilina (pf 199-202°C)	14,3 g (11,0 mmol)
2-Naftol (pf 122-123°C)	14,4 g (10,0 mmol)
Nitrito de sódio	7,59 g (11,0 mmol)
HCl conc. (35%)	25 mL
Solução de NaOH (1 M)	400 mL
Etanol para recristalização	cerca de 500 mL
Uréia	pequena quantidade

Tira teste de iodeto de potássio

Gelo

ReaçãoPreparação de solução de sal de diazônio:

130 g de gelo, 50 mL de água e 25 mL de HCl conc. são adicionados em um erlenmeyer de 100 mL com barra magnética de agitação e termômetro interno. A esta mistura adiciona-se 14,3 g (11,0 mmol) de hidrocloreto de anilina. Sob banho de gelo e agitação e uma temperatura interna de 0-5°C, 7,59 g (11,0 mmol) de nitrito de sódio em 3 mL de água são

adicionados lentamente com uma pipeta, para evitar o excesso de ácido nítrico. O teste para HNO_2 é feito com tiras teste de iodeto de potássio através da adição de uma amostra da solução reacional com uma pipeta à tira teste. Uma coloração azul no papel mostra a presença de HNO_2 . Então mais nitrito de sódio é adicionado, até que o ensaio dê positivo após 5 minutos da última adição de nitrito. O excesso de ácido nítrico é removido pela adição de uma pequena quantidade de uréia.

Acoplamento AZO:

14,4 g (10,0 mmol) de 2-naftol são dissolvidos em 400 mL de uma solução de NaOH 1 M em um béquer de 1 L. A solução é resfriada. Sob forte agitação com um agitador KPG e banho de gelo, a solução de sal de diazônio resfriada é adicionada em porções. Ao final da adição o pH da solução é verificado. A solução é mantida na faixa de pH alcalino, pelo gotejamento de uma solução de NaOH 1 M por meio de pipeta, caso necessário. Após o fim da adição, a mistura é agitada por 30 minutos a 0-5°C.

Procedimento

O precipitado laranja é filtrado em funil de Büchner e repetidamente lavado com 500 mL de água em um béquer de 1 L. O produto é filtrado novamente e seco em dessecador sob vácuo até peso constante. De acordo com o vácuo obtido e o agente secante empregado, o procedimento pode levar alguns dias.

Rendimento bruto (úmido): 160 g

Rendimento bruto (seco): 21,50 g; pf 129 °C

O produto bruto é recristalizado em aproximadamente 500 mL de etanol e então seco em dessecador sob vácuo.

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

Gerenciamento dos Resíduos

Reciclagem

O etanol oriundo da água-mãe é evaporado, coletado e re-destilado.

Disposição dos resíduos

Resíduos	Disposição
Filtrado aquoso	Mistura de solvente e água, contendo halogênio
Resíduo da água-mãe	Dissolver em uma pequena quantidade de acetona, então: solvente orgânico, livre de halogênio

Tempo

5-6 horas, sem o tempo de secagem

Possível Intervalo

Antes da recristalização

Grau de dificuldade

Médio

Caracterização

CCD

Condições-CCD:

Adsorvente:	folha de SilG/UV, 0,2 mm
Eluente:	Ciclohexano/acetato de etila 8:2
R_f (1-fenilazo-2-naftol)	0.65
R_f (2-naftol)	0.39

Traços de 2-naftol que não reagiram podem ser detectados no produto bruto, e também na água-mãe de recristalização.

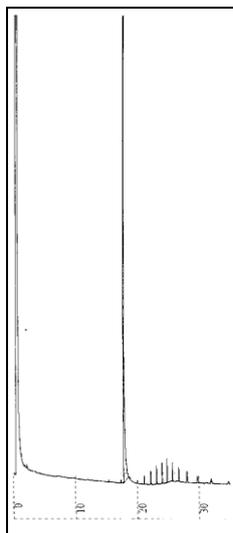
CG

Condições -CG:

Coluna:	ZB-1, 7 HM-G001-11, comprimento 30 m, diâmetro interno 0,32 mm, filme 0,25 μ m
Injeção:	Temperatura do injetor 210 °C, injeção split, volume injetado 1 μ L
Gás carreador:	H ₂ , pressão na pré-coluna 50 kPa
Forno:	70 °C (2 min), taxa de aquecimento 10 °C/min, isoterma 300 °C (10 min)
Detector:	FID, 310 °C
Integrador:	Shimadzu

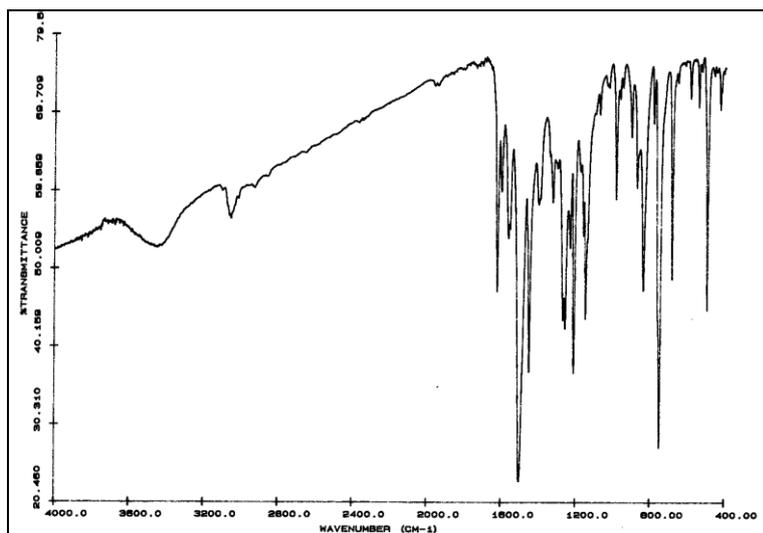
A concentração percentual foi calculada pelas áreas dos picos.

CG do produto (não recristalizado)



Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
17,9	Produto (1-fenilazo-2-naftol)	> 99
De 20	impurezas	

Espectro Infravermelho do produto puro (KBr)



(cm ⁻¹)	Atribuição
3400	Estiramento O-H
3040	Estiramento C-H, aromático
1620	Estiramento C=C, aromático

Espectro de UV (etanol)

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

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