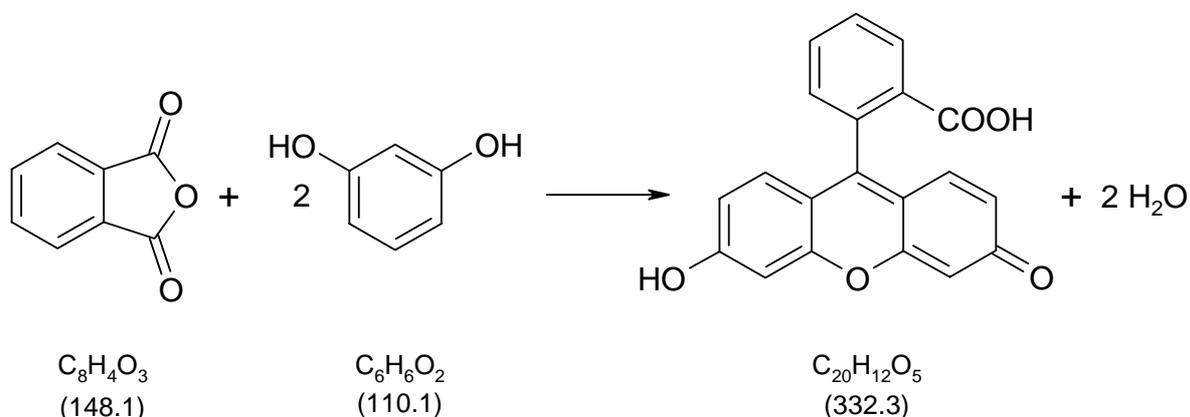


5007 Synthese von Fluorescein aus Phthalsäureanhydrid und Resorcin



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Reaktion der Carbonylgruppe in Carbonsäurederivaten, Elektrophile Substitution an Aromaten, Friedel-Crafts-Acylierung, Ringschlussreaktion

Carbonsäureanhydrid, Phenol, Farbstoff

Arbeitsmethoden

Synthese im Mikrowellenfeld, Rühren mit Magnetrührer, Erhitzen unter Rückfluss, Zutropfen mit Tropftrichter, Abfiltrieren, Extrahieren

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 50 mmol)

Geräte

Mikrowellensystem ETHOS 1600, 100 mL Zweihalskolben, Magnetrührer, Magnetrührstab, Glasrohr (40 cm, NS 29), 1 L Becherglas, Tropftrichter, Absaugflasche, Büchnertrichter (Durchmesser 8-10 cm), 250 mL Zweihalskolben, Rückflusskühler, Exsikkator

Chemikalien

Phthalsäureanhydrid (Schmp. 129-132 °C)	7.77 g (52.5 mmol)
Resorcin (Schmp. 109-111 °C)	11.0 g (100 mmol)
konz. Salzsäure	50 mL
Natriumhydroxid	8.00 g (200 mmol)
Phosphor(V)-oxid zum Trocknen	5 g

Durchführung der Reaktion

In einen 100 mL Zweihalskolben mit Magnetrührstab werden 7.77 g (52.5 mmol) Phthalsäureanhydrid sowie 11.0 g (100 mmol) Resorcin eingewogen und sechs Tropfen Wasser hinzugefügt. Der Reaktionskolben wird mit einem Temperaturmessfühler versehen und mit Hilfe

des Glasrohrs im Mikrowellengerät installiert (siehe "Technische Anleitung zum Aufbau der Standardrückfluss-Apparatur im Mikrowellensystem ETHOS 1600"). Das Gemisch wird 40 Minuten mit 900 W bei einer Solltemperatur von 220 °C unter Rühren bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird während dieser Zeit zunächst dickflüssig, zum Ende der Reaktionszeit vollständig fest.

Aufarbeitung

Das im Reaktionskolben erstarrte Rohprodukt wird einer ersten Reinigungsoperation unterzogen, indem man es mit Natronlauge in das wasserlösliche Dinatriumsalz überführt und anschließend mit Salzsäure wieder ausfällt. Dazu stellt man sich eine Natronlauge her, indem man 8.00 g (200 mmol) Natriumhydroxid in 80 mL Wasser löst. In einem 1 L Becherglas mit Magnetrührstab legt man 40 mL konz. Salzsäure in 200 mL Wasser vor; über dem Becherglas wird ein Tropftrichter angebracht.

Nun gibt man von der Natronlauge 20 mL in den Reaktionskolben mit dem erstarrten Rohprodukt und rührt 10 Minuten (wenn der Magnetrührstab in der Schmelze feststeckt, gibt man einen zweiten Magnetrührstab in den Kolben). Dann gibt man noch 30 mL Wasser in den Reaktionskolben und rührt 5 Minuten weiter. Die entstandene tiefrote Lösung wird nun vom noch vorhandenen Feststoff in den Tropftrichter abdekantiert und langsam in die kräftig gerührte Salzsäure im Becherglas getropft (1 bis 2 Tropfen pro Sekunde). Im Becherglas fällt das Produkt als rotoranger Niederschlag aus.

Während der Zutropfzeit gibt man weitere 20 mL Natronlauge in den Reaktionskolben mit dem restlichen Rohprodukt, rührt wie zuvor 10 Minuten, setzt 30 mL Wasser zu, rührt weitere 5 Minuten, dekantiert die rote Lösung in den Tropftrichter und tropft diese wie vorher in das Becherglas mit der Salzsäure. Diesen Vorgang wiederholt man noch zweimal, bis die gesamte Natronlauge aufgebraucht ist.

Der Inhalt des Becherglases wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Niederschlag über einen Büchnertrichter abgesaugt. (Sollte das Filterpapier durch die feinen Kristalle verstopft werden, kann man auch über einen Faltenfilter abfiltrieren.)

Zur weiteren Reinigung wird das Produkt noch feucht zusammen mit 100 mL Wasser und 10 mL konz. Salzsäure in einen 250 mL Zweihalskolben gefüllt, dieser mit Magnetrührstab, Temperaturmessfühler, Glasrohr und Rückflusskühler wie oben im Mikrowellengerät installiert. Das Gemisch wird im Mikrowellenfeld 10 Minuten bei 800 W und einer Solltemperatur von 103 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird erneut über einen Büchnertrichter abgesaugt. Das Produkt wird auf dem Büchnertrichter portionsweise mit insgesamt 300 mL Wasser gewaschen, trockengesaugt und im Exsikkator bei vermindertem Druck bis zur Massekonstanz über Phosphor(V)-oxid getrocknet.

Ausbeute: 16.2 g (48.8 mmol, 98%); Schmp. 320-325 °C (Literatur: 316-320 °C). Die Farbe des Produkts ist je nach Korngröße der Kristalle rostrot (grobe Kristalle) oder rotorange (feine Kristalle).

Anmerkungen

Das am Anfang zugesetzte Wasser vermittelt das Einkoppeln von Mikrowellenenergie im Reaktionsgemisch bis zum Erreichen der Schmelze. Ein Verreiben der Edukte vor der Umsetzung ist nicht notwendig, da sie im Mikrowellenfeld unter Rühren innerhalb einer Minute vollständig geschmolzen sind.

Bei dem Reinigungsprozess mit heißer verdünnter Salzsäure sollen wasserlösliche Verunreinigungen, z.B. auch noch vorhandene Edukte, von dem in Wasser schwerlöslichen Produkt abgetrennt werden. Durch das vorausgehende Umfällen des Rohprodukts erhält man eine sehr feinkörnige Substanz, die zum anschließenden Extrahieren besser geeignet ist als ein nur im Mörser zerkleinertes Rohprodukt.

Die Reaktion kann bis zu einer Ansatzgröße von 1 Mol problemlos durchgeführt werden.

Abfallbehandlung**Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
wässrige Filtrate	neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenhaltig

Zeitbedarf

Etwa 4 Stunden (ohne die zum Trocknen nötige Zeit)

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor der Aufarbeitung

Vor dem Extrahieren in der Mikrowelle

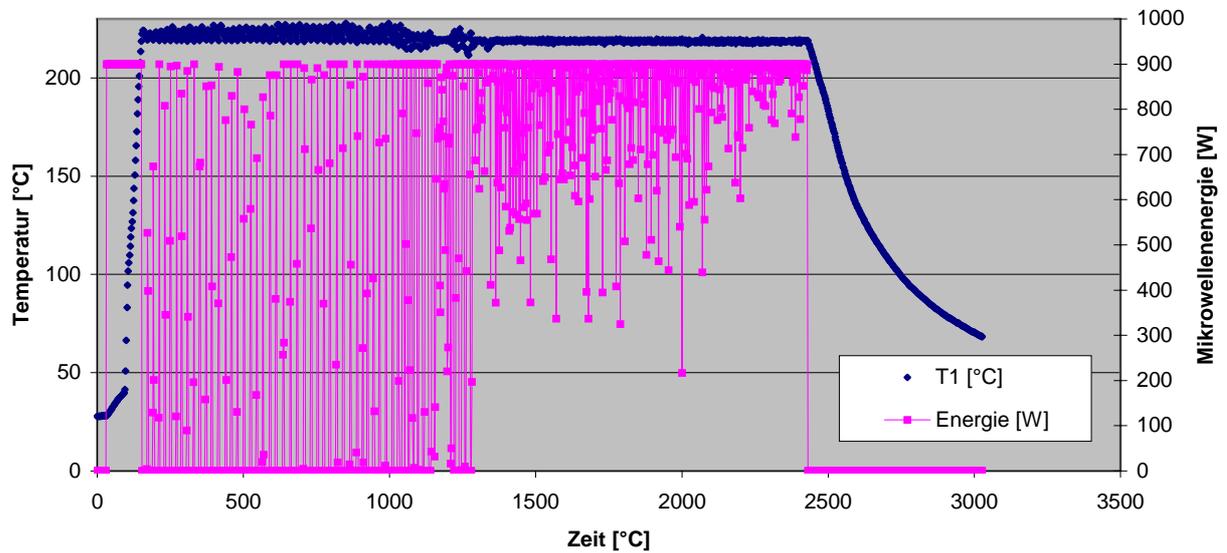
Schwierigkeitsgrad

Leicht

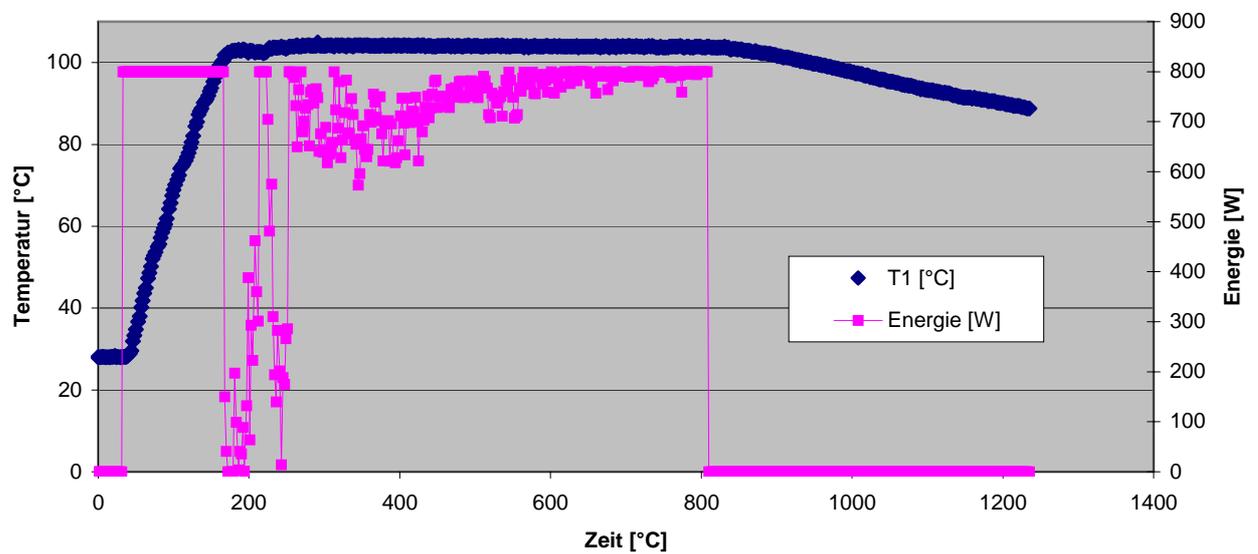
Analytik

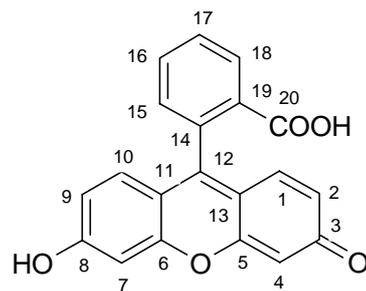
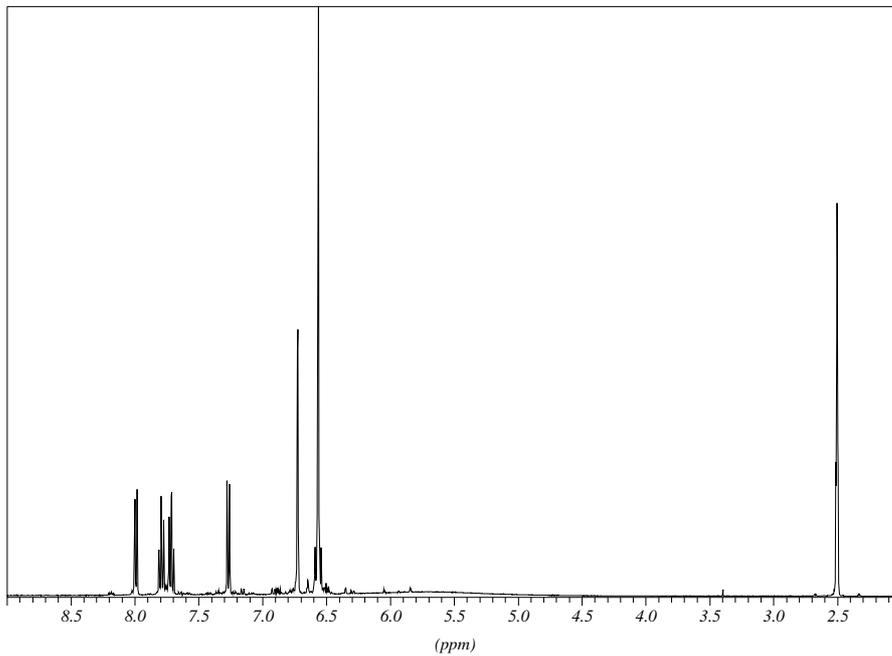
Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Reaktionsschritte im Mikrowellenfeld

Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin zu Fluorescein

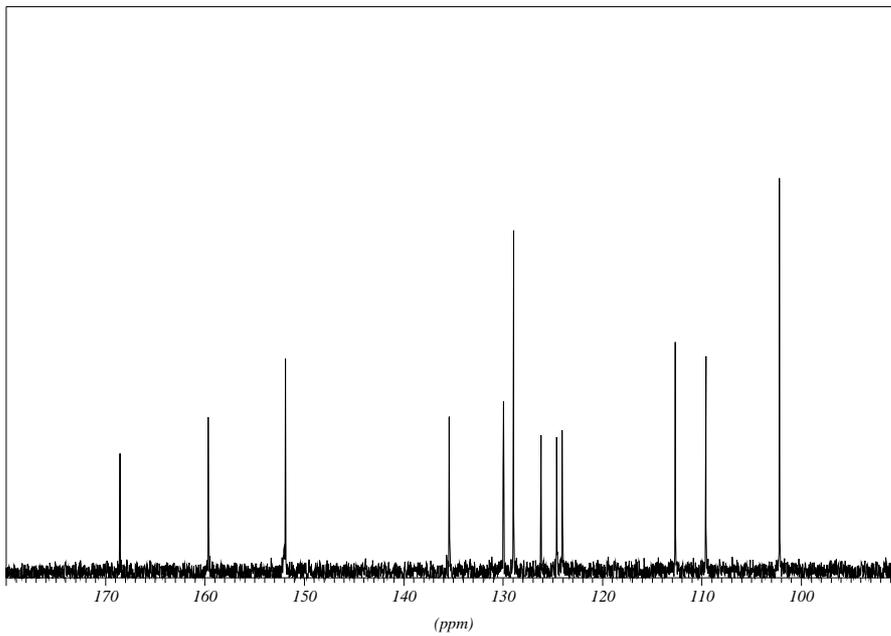


Extraktion des Rohproduktes

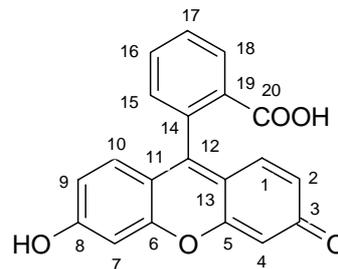


^1H NMR-Spektrum vom Produkt Fluorescein (400 MHz, DMSO- D_6)

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
7.99	d	1	18-H
7.79	dt	1	16-H
7.71	dt	1	17-H
7.26	d	1	15-H
6,72	m	2	4-H, 7-H
6.57	m	4	1-H, 2-H, 9-H, 10-H
2.53			Lsgm.

^{13}C NMR-Spektrum vom Produkt Fluorescein (400 MHz, DMSO- D_6)

δ (ppm)	Zuordnung
168.52	C-20
159.62	C-3, C-8
151.85	C-5, C-6, C-14
135.38	C-16
129.93	C-17
128.91	C-1, C-10
126.14	C-19
124.56	C-18
124.00	C-15
112.65	C-2, C-9
109.56	C-11, C-13
103.15	C-4, C-7
39.5	Lsgm.



IR-Spektrum vom Produkt Fluorescein (KBr)