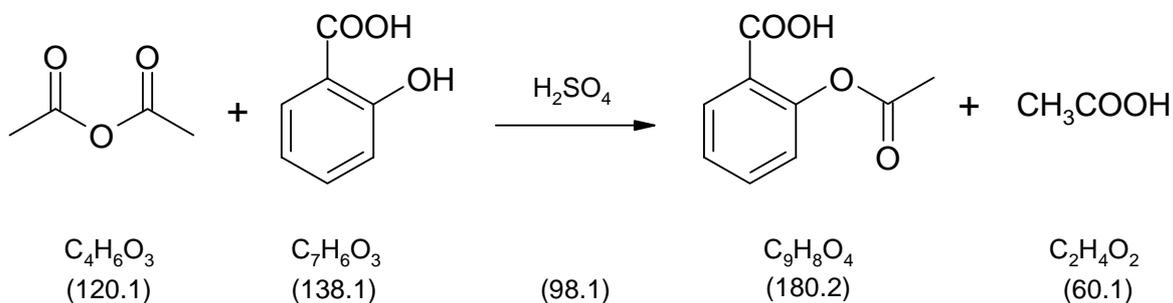


5012 Synthese von Acetylsalicylsäure (Aspirin) aus Salicylsäure und Acetanhydrid



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Reaktion der Carbonylgruppe in Carbonsäurederivaten, Veresterung

Carbonsäureanhydrid, Carbonsäureester, Carbonsäure, Phenol, Aromat, Säurekatalysator

Arbeitsmethoden

Synthese im Mikrowellenfeld, Rühren mit Magnetrührer, Erhitzen unter Rückfluss, Abfiltrieren, Extrahieren, Ausschütteln, Umkristallisieren

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

Mikrowellensystem ETHOS 1600, Glasrohr (40 cm, NS 29), 100 mL Zweihalskolben, Magnetrührer, Magnetrührstab, Intensivkühler, Glasfritte (Durchmesser 6 cm), Absaugflasche, Exsikkator

Chemikalien

Salicylsäure (Schmp. 157-159 °C)	13.8 g (100 mmol)
Acetanhydrid (Sdp. 138-140.5 °C)	12.8 g (11.9 mL, 125 mmol)
konz. Schwefelsäure (96%)	3 Tropfen
Natriumhydroxid	5 g
Ethanol zum Umkristallisieren	etwa 30 mL
wässrige Eisen(III)-chlorid-Lösung (0.1 M)	einige mL

Durchführung der Reaktion

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 100 mL Zweihalskolben mit Magnetrührstab, Temperatur-Messfühler und Intensivkühler. Im Reaktionskolben wird eine Mischung aus 13.8 g (100 mmol) Salicylsäure und 12.8 g (11.9 mL, 125 mmol) Acetanhydrid vorgelegt und mit drei Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die Apparatur wird mit Hilfe des Glasrohrs im

Mikrowellengerät installiert (siehe "Technische Anleitung zum Aufbau der Standarddruckfluss-Apparatur im Mikrowellensystem ETHOS 1600"). Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 90 Sekunden mit 900 W auf 140 °C aufgeheizt. Beim anschließenden Abkühlen erstarrt die klare, gelbliche Lösung zu einer kompakten weißen Kristallmasse.

Aufarbeitung

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff im Kolben zerstoßen und mit 50 mL Wasser 30 Minuten gerührt. Anschließend wird der Feststoff über eine Glasfritte abgesaugt. Der Filtrerrückstand wird auf der Fritte dreimal mit je 30 mL Wasser durchgerührt, das Waschwasser läuft dabei ohne Vakuum ab. Zuletzt wird kräftig abgesaugt. Das Filtrat wird verworfen.

Das Rohprodukt auf der Fritte prüft man mit einer 0.1 M Eisen(III)-chlorid-Lösung auf eventuell vorhandene Salicylsäure (siehe Analytik). Verläuft der Test negativ, wird das Produkt im Exsikkator über gekörntem Natriumhydroxid unter vermindertem Druck bis zur Massekonstanz getrocknet. Beim Trocknen werden auch noch anhaftende Essigsäure-Reste entfernt.

Ausbeute: 16.0 g (88.8 mmol, 89%); Schmp. 136 °C

Zur weiteren Reinigung, z.B. wenn im Produkt noch Salicylsäure nachgewiesen werden kann, wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert: Das Rohprodukt wird unter Erhitzen in wenig Ethanol (etwa 30 mL) gelöst, dann werden vorsichtig über den Rückflusskühler etwa 60 mL heißes Wasser zugegeben. Man lässt langsam abkühlen und stellt den Kolben anschließend zur Vervollständigung der Kristallisation in ein Eisbad. Das Produkt wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 14.6 g (81.0 mmol, 81%); Schmp. 136 °C

Anmerkungen

Ohne Zugabe von Schwefelsäure lag die Ausbeute an Rohprodukt bei 83%. Dieses enthielt außerdem noch größere Mengen an Salicylsäure. Nach dem Umkristallisieren war die Ausbeute weniger als 70%.

Wenn man das feuchte Produkt unter dem Abzug auf Filterpapier vortrocknet, wird wesentlich weniger Trockenmittel im Exsikkator verbraucht.

Abfallbehandlung

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
Mutterlauge von der Umkristallisation	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei

Zeitbedarf

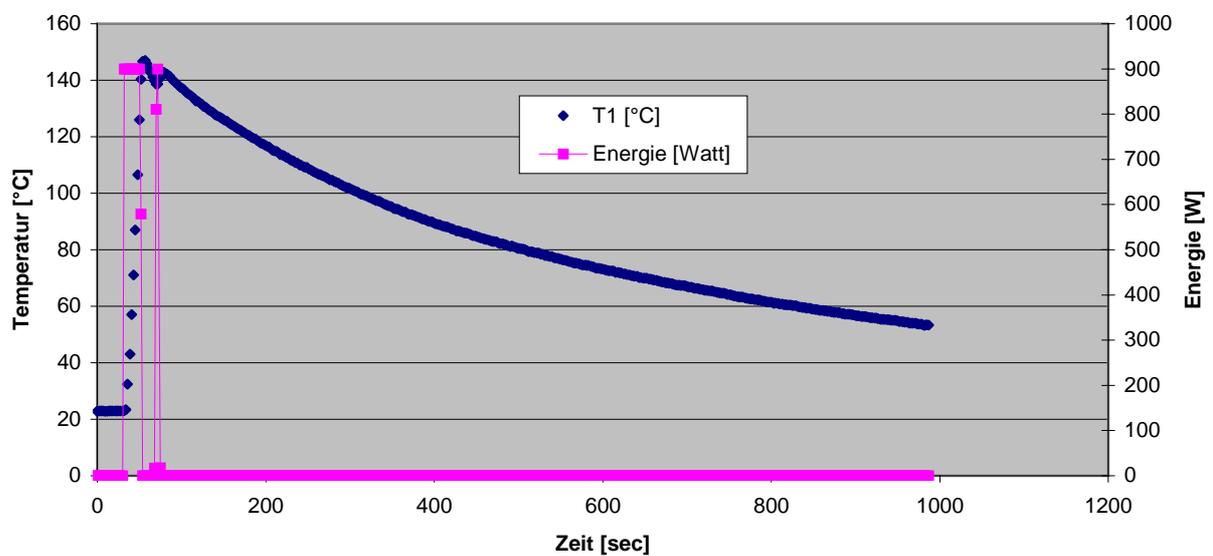
Etwa 1 Stunde ohne Umkristallisation

Unterbrechungsmöglichkeit

Vor der Aufarbeitung

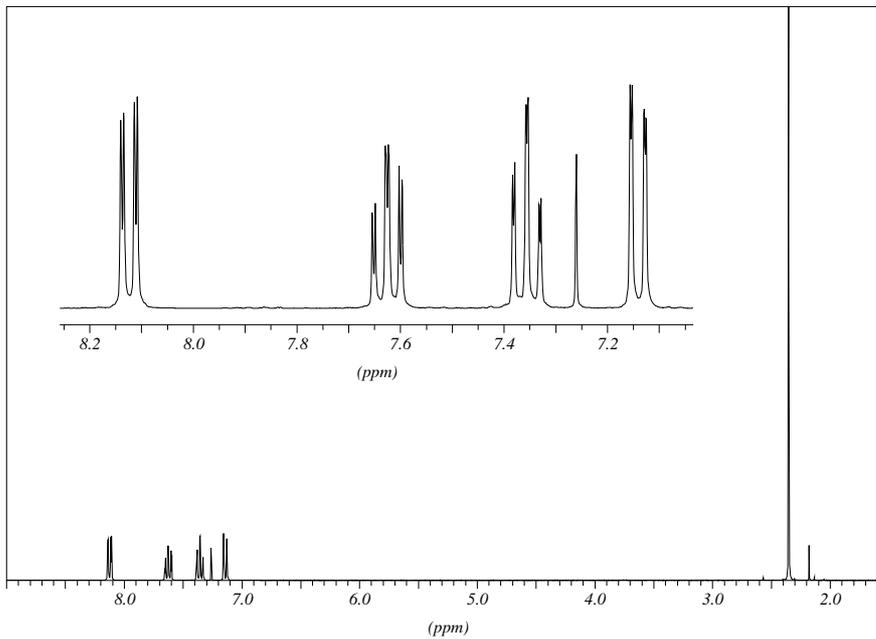
Schwierigkeitsgrad

Leicht

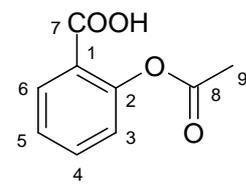
Analytik**Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Reaktionsschritte im Mikrowellenfeld****Synthese von Acetylsalicylsäure****Eisen(III)-chlorid-Test**

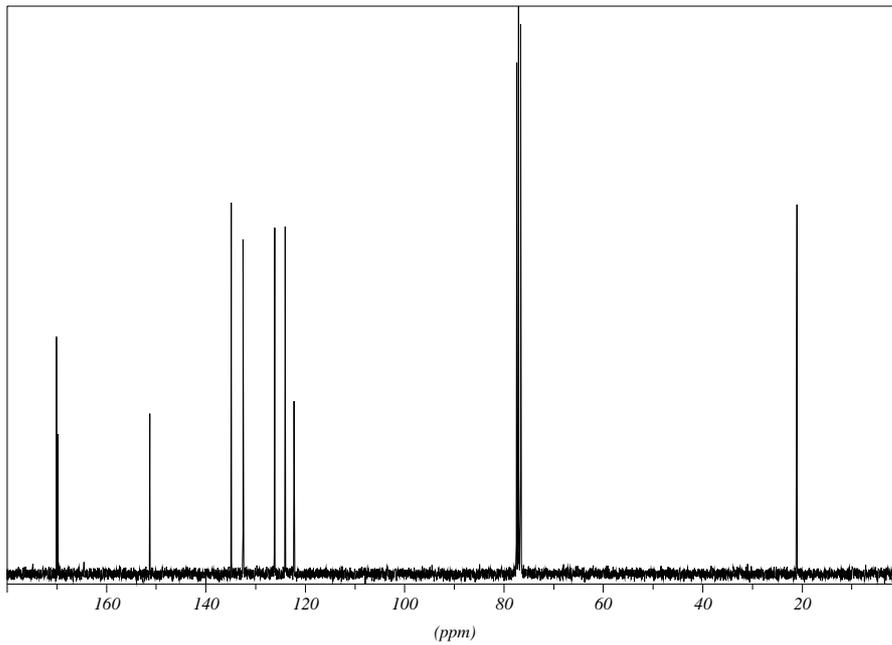
Etwa 10 mg einer Substanzprobe werden in etwa 5 mL Ethanol gelöst und mit 1 bis 2 Tropfen einer 0.1 M wässrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung versetzt. Eine intensiv violette Färbung der Lösung zeigt die Anwesenheit von Salicylsäure an.

Gaschromatographie scheidet als Analysenmethode aus, weil sowohl Salicylsäure als auch das Produkt auf der GC-Säule decarboxyliert.

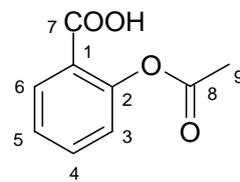
^1H NMR-Spektrum vom Produkt (300 MHz, CDCl_3)

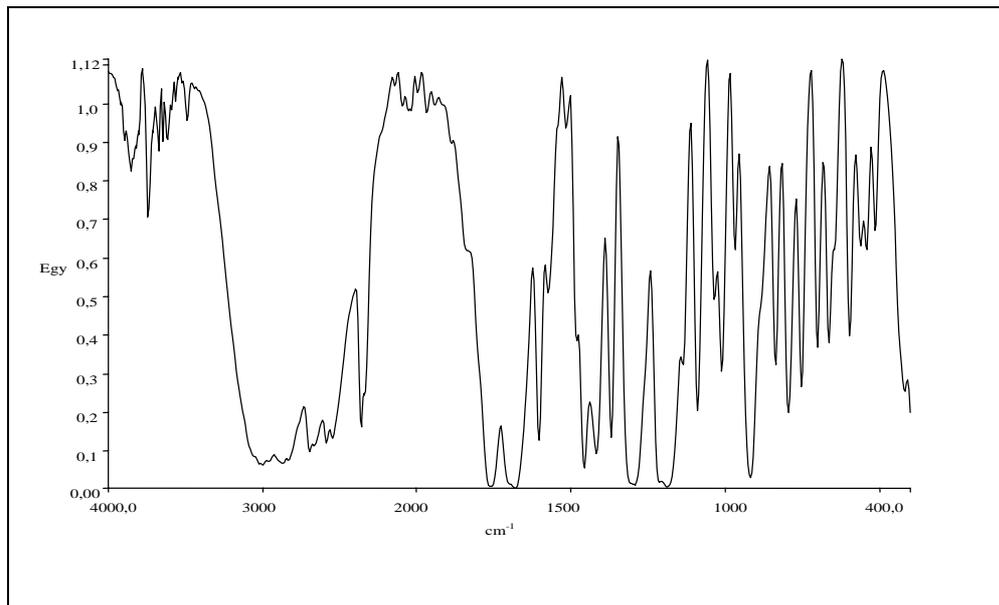
δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
8.12	dd	1	6-H
7.62	dt	1	4-H
7.36	dt	1	5-H
7.15	dd	1	3-H
2.35	s	3	CH_3
7.26			Lsgm.



^{13}C NMR-Spektrum vom Produkt (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung
170.06	C-7
169.78	C-8
151.25	C-2
134.90	C-4
132.52	C-6
126.18	C-5
124.01	C-3
122.24	C-1
21.02	CH_3
76.5-77.5	Lsgm.



IR-Spektrum vom Produkt (KBr)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3300 - 2500	O-H-Valenz, Carbonsäuren, überlagert von C-H-Valenz
1760	C=O-Valenz, Ester
1700	C=O-Valenz, Carbonsäure
1600, 1575	C=C-Valenz, Aromat