

Mario Gerwig

Versuch: **Darstellung von Phenolphthalein und
Fluorescein**

Dauer: Vorbereitung: 5 Minuten
Durchführung: 15 Minuten
Entsorgung: 10 Minuten

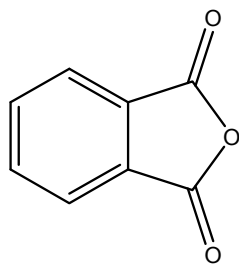
Chemikalien: Phthalsäureanhydrid (C₈H₄O₃): Phenolphthalein (C₂₀H₁₄O₄):
Xn **R:** 40
R: 22, 37/38, 41, 42/43 **S:** 36/37
S: 2, 23, 24/25, 26, 37/39, 46

Phenol (C₆H₅OH): *T, C* Fluorescein (C₂₀H₁₂O₅):
R: 23/24/25, 34, 48/20/21/22, 68 Resorcin (C₆H₄(OH)₂): *Xn, N*
S: 1/2, 24/25, 26, 28, 36/37/39, 45 **R:** 22, 36/38, 50
S: 2, 26, 61

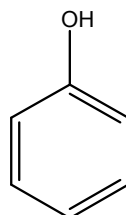
Natronlauge (NaOH): *C* Salzsäure (HCl): *C*
R: 35 **R:** 34, 37
S: 1/2, 26, 37/39, 45 **S:** 1/2, 26, 45

Geräte: Reagenzgläser, Bunsenbrenner, Spatel, Reagenzglasklammer, Reagenzglasständer

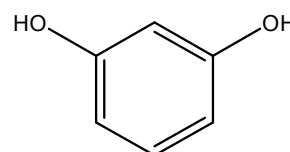
Strukturformeln:



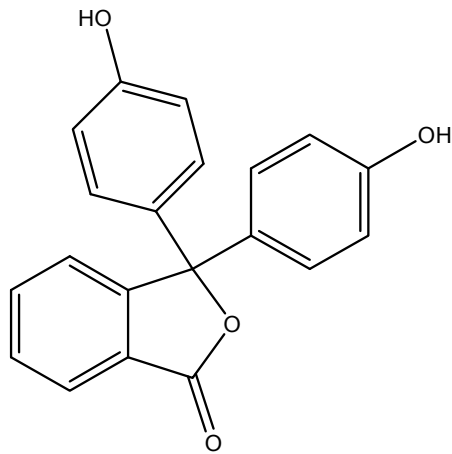
Phthalsäureanhydrid



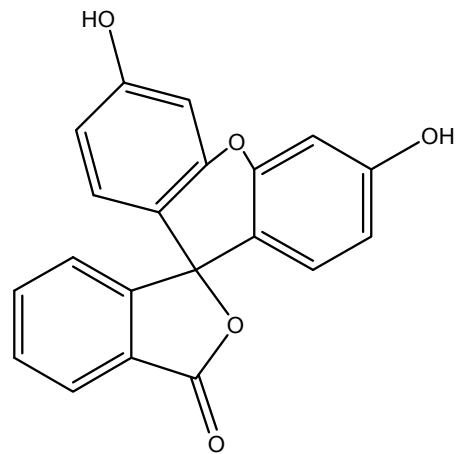
Phenol



Resorcin

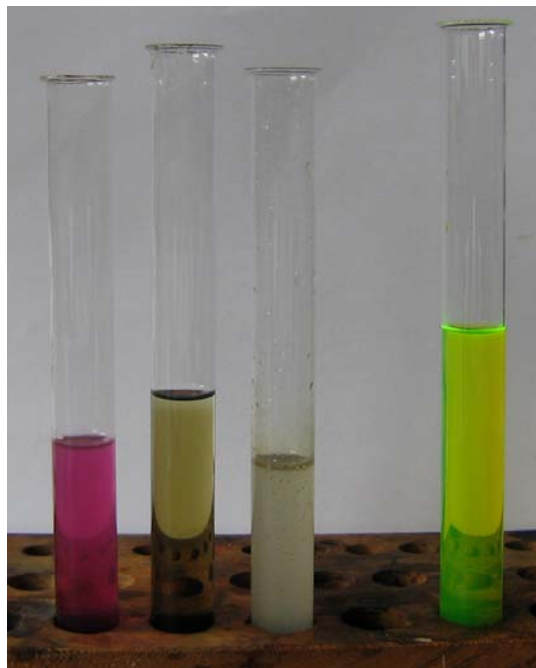


Phenolphthalein (farblos)



Fluorescein

Versuchsaufbau:



Von links:
Phenolphthalein im
basischen Milieu,
dargestelltes
Phenolphthalein,
Phenolphthalein im sauren
Milieu, Fluorescein.

Durchführung:

Je ein Spatel Phthalsäureanhydrid und ein Spatel Phenol werden mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gemischt und auf dem Bunsenbrenner zum Schmelzen gebracht.

Nach dem man die Brennerflamme abgeschaltet hat, gibt man einige Tropfen Ethanol hinzu.

Führt man den gleichen Versuch mit Resorcin anstatt mit Phenol durch, entsteht der gelb-grün fluoreszierende Farbstoff Fluorescein.

Beobachtung:

Das dargestellte Phenolphthalein hat, gelöst in Ethanol, eine braune Farbe. Gibt man zu der Lösung einige Tropfen verdünnte NaOH findet eine leichte Violettfärbung statt. Bei Zugabe von verdünnter HCl färbt sich die Lösung farblos, aber milchig trüb.

Entsorgung:

Die Lösungen werden neutral in die organischen Abfälle gegeben.

Fachliche Analyse:

Phenolphthalein:

Phenolphthalein ist ein weißer, kristalliner Feststoff, ist in Wasser nur bedingt löslich, auf Grund seiner unpolaren Struktur aber leicht in (längerkettigen) Alkoholen und Alkanen zu lösen.

In sauren und neutralen Lösungen ist Phenolphthalein farblos, worin

der Grund für die Unbrauchbarkeit des Phenolphthaleins als Farbstoff liegt. Außerdem würde es sich wegen seiner bedingten Löslichkeit in Wasser beim Waschen nach und nach lösen.

Ab einem pH-Wert von acht wird Phenolphthalein schlagartig violett. Die Lage des Umschlagsbereiches sowie der sehr deutliche Farbumschlag ist der Grund für die Verwendung als Indikator. In der Medizin findet Phenolphthalein als Abführmittel Verwendung.

Die Synthese von Phenolphthalein gelang im Jahre 1871 von der Firma Bayer.

Reaktion und Mechanismus der Darstellung:

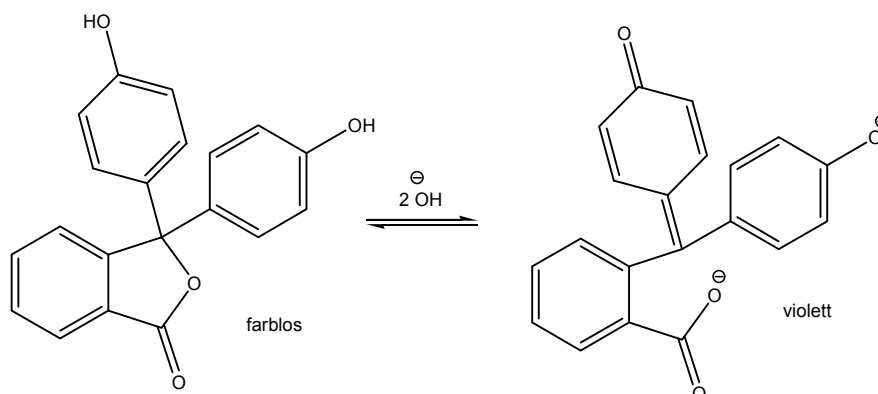
Phenolphthalein wird durch eine Friedel-Crafts-Reaktion aus den Stoffen Phthalsäureanhydrid und Phenol gewonnen. Als Katalysator fungiert konzentrierte Schwefelsäure:

Mechanismus siehe Ende des Dokuments!

Die Laktonform des Phenolphthaleins, wie man sie auch bei der synthetischen Herstellung gewinnt, ist farblos. Dies liegt daran, dass die Bedingungen für ein farbiges Molekül nicht erfüllt sind. Die Laktonform hat kein über das Molekül ausgedehntes delokalisiertes π -Elektronen-System, da es nicht planar ist. Der zentrale Kohlenstoff, der an die beiden Phenolringe gebunden ist, weist tetraedischen Charakter auf. Daher ist das Phenolphthalein in saurer sowie in neutraler Lösung farblos.

Die durch die alkalische Lösung zugeführten Hydroxidionen bilden mit den Protonen der Hydroxygruppen der Phenolringe Wasser. Dadurch entsteht eine neue Form des Phenolphthaleins: das Kohlenstoffatom, welches die beiden Phenolringe bindet, ist nun nicht mehr sp^3 -

sondern sp^2 -hybridisiert. Somit ist diese Form planar und ermöglicht eine Delokalisierung der π -Elektronen über das gesamte Molekül. Dadurch kann das Molekül im Wellenlängenbereich von etwa 590 nm absorbieren. Das Auge erhält einen violetten Farbeindruck:



Bei pH-Werten um 14 sowie bei zu langer Einwirkung eines alkalischen Milieus, bildet sich erneut eine farblose Form des Phenolphthaleins. Eine Hydroxygruppe wird am zentralen C-Atom gebunden, welches zur Folge hat, dass sich erneut eine nicht-planare, tetraedische Form des Phenolphthaleins ausbildet. Die π -Elektronen können nicht mehr über das gesamte Molekül hyperkonjugieren, daher ist die Lösung farblos.

Fluorescein:

Fluorescein gehört zu den Triphenylmethanfarbstoffen und ist dem Phenolphthalein von seiner Struktur her sehr ähnlich. Fluorescein ist ein rotes bis braunrotes, kristallines Pulver. Es löst sich auf Grund der unpolaren Struktur sehr schlecht in Wasser, dafür jedoch gut in Alkanen, Alkoholen sowie in basischen Lösungen. In sauren Lösungen ist Fluorescein gelb, während es im alkalischen Milieu dunkelrot fluoresziert.

Darstellung von Fluorescein:

Zur Darstellung von Fluorescein werden Phthalsäureanhydrid und Resorcin in einer Friedel-Crafts-Reaktion zur Reaktion gebracht. Fluorescein wird nach demselben Reaktionsmechanismus wie Phenolphthalein gebildet.

Warum fluoresziert Phenolphthalein nicht?

Beim Phenolphthalein ist ein Phenolring über eine Einfachbindung mit dem zentralen Kohlenstoffatom verbunden, d.h. dass für diesen Ring eine Rotation um die Einfachbindung möglich ist. Das delokalisierte π -Elektronen-System wird so schnell zerstört, eine Fluoreszenz ist nicht möglich.

Im Fluorescein ist für den entsprechenden Ring keine Rotation möglich, da dieser durch einen zusätzlichen Sauerstoff mit dem benachbarten Ring verbunden ist. Das π -System bleibt so länger erhalten und eine Fluoreszenz ist möglich.

Versuchsauswertung:

Bei der Darstellung des Phenolphthaleins wurden die Edukte nicht stöchiometrisch eingesetzt, was dazu führte, dass ein Teil des Phenols oder des Phthalsäureanhydrids nicht reagieren konnte.

Der dargestellte Indikator reagierte im basischen zwar violett, wie es

zu erwarten war, und auch im Sauren blieb die Lösung farblos, doch ergab sich ebenfalls eine milchige Trübung, was auf die nicht umgesetzten Edukte zurückzuführen ist.

**Didaktische
Diskussion:**

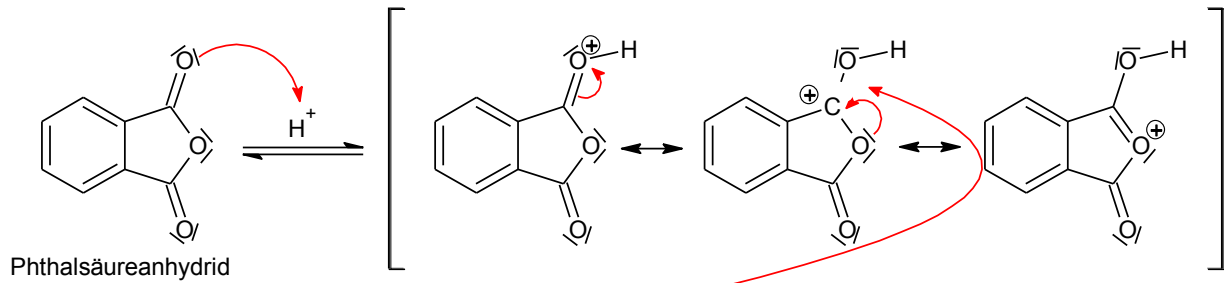
Phenolphthalein ist der in der Schule am Häufigsten eingesetzte Säure-Base-Indikator. Es ist allerdings fraglich, ob man den Schülern die Funktion und Darstellung dieses Indikators erklären muss. Zumindest die Darstellung ist für die Schule allemal in einem guten Leistungskurs, dann möglicherweise als Schülerversuch, durchführbar. In den meisten Fällen wird man die Darstellung jedoch nicht ansprechen können. Die Reaktion des Farbstoffs sollte man allerdings im Unterricht behandeln, auch wenn es für die meisten Schüler in der Regel ein „schwarzer Kasten“ bleiben wird.

Literatur:

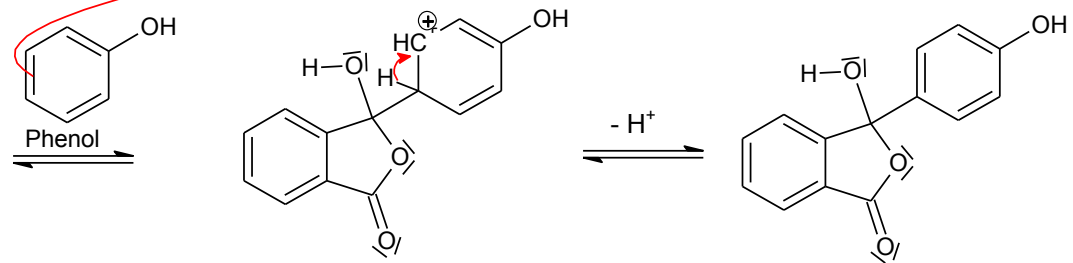
- GESTIS Stoffdatenbank
- <http://www.rossleben2001.werner-knoben.de/doku/kurs72web/node7.html>

Mechanismus der Phenolphthalein-Synthese

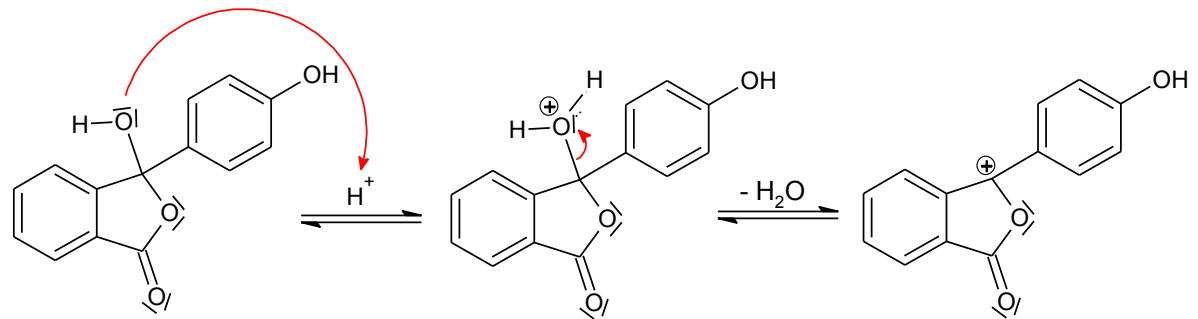
Zunächst wird eine Carbonylgruppe des Anhydrids protoniert (alternativ durch eine Lewis-Säure komplexiert); die positive Ladung ist über das ehem. Carbonylkohlenstoffatom, zwei Sauerstoffatome und den arom. Ring (nicht als Grenzstruktur gezeigt) delokalisiert.



Das Carbokation greift elektrophil ein Phenolmolekül an; aufgrund der aktivierenden Hydroxygruppe geschieht das in *para*-Position. Anschließend kommt es durch Protonenabspaltung zur Rearomatisierung und Wiedergewinnung des Katalysators. ($S_E Ar$)



Die in der Lösung vorhandenen Protonen protonieren die neu entstandene Hydroxygruppe, die dann als Wasser abgespalten wird. Die Ladung wird durch die freien Elektronenpaare des Ringsauerstoffatoms und durch Konjugation beider aromatischer Ringe stabilisiert (nicht als Grenzstrukturen gezeigt).



Analog zur ersten arom. Substitution greift das Carbokation ein weiteres Phenol in *para*-Position an und substituiert das Proton. Damit ist die Synthese des Phenolphthaleins abgeschlossen, das zu diesem Zeitpunkt in der farblosen Leukoform vorliegt.

