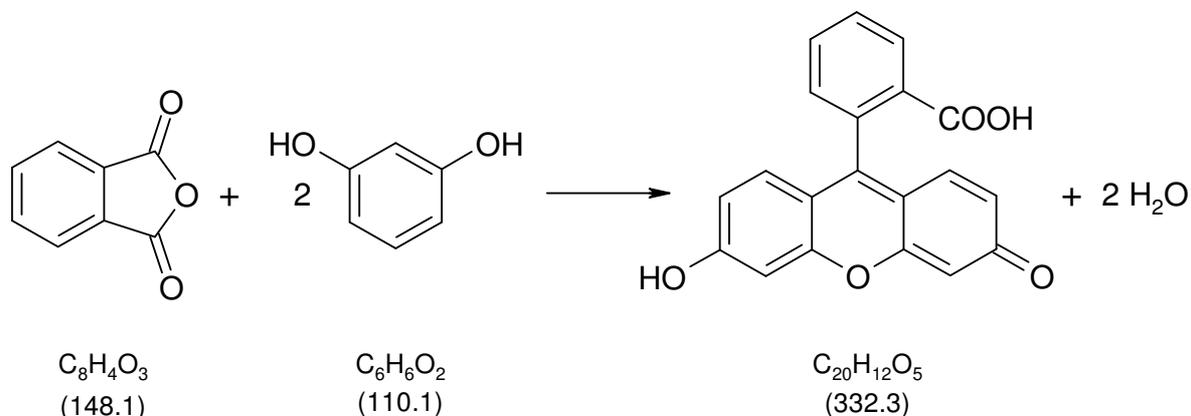


## 5007 Reazione dell'anidride ftalica con la resorcina per formare fluoresceina



### • Classificazione

#### Tipo di reazione e classi di sostanze

Reazione del gruppo carbossile nei derivati degli acidi carbossilici, sostituzione elettrofila nei composti aromatici, acilazione di Friedel-Crafts, ciclizzazione;  
Anidride di acido carbossilico, fenolo, colorante;

#### Tecniche usate

Reazione con uso di micro-onde, agitazione con ancorotta magnetica, riscaldamento sotto riflusso, aggiunta di reagenti con imbuto gocciolatore, filtrazione, estrazione;

### • Istruzioni (scala dell'esperimento: 50 mmol)

#### Attrezzatura

Forno a micro-onde ETHOS 1600, pallone a due colli da 100 mL, agitatore magnetico con ancorotta magnetica, tubo connettore di vetro (lunghezza: 40 cm, dimensione smerigli: NS 29/32), beaker da 1 L, imbuto gocciolatore (senza compensatore di pressione), beuta da vuoto, imbuto da vuoto Büchner (diametro: 8-10 cm), pallone a due colli da 250 mL, condensatore a riflusso, essiccatore con essiccante;

#### Sostanze

anidride ftalica (pf 129-132 °C)	7,77 g (52,5 mmol)
resorcina (pf 109-111 °C)	11,0 g (100 mmol)
acido cloridrico concentrato	50 mL
idrossido di sodio	8,00 g (200 mmol)
pentossido di fosforo(V) per seccare	5 g

## Reazione

Predisporre un pallone a due colli da 100 mL e dotarlo di ancoretta magnetica; mettere quindi nel recipiente di reazione 7,77 g (52,5 mmol) di anidride ftalica, 11,0 g di resorcina (100 mmol) e sei gocce d'acqua. Equipaggiare il recipiente di reazione con un sistema per il controllo elettronico della temperatura e allestire (servendosi del tubo di vetro) tutta l'apparecchiatura per il trattamento nel forno a micro-onde, come indicato nell'articolo "Istruzioni tecniche - apparato di riflusso standard nei forni a micro-onde", presente nella sezione "Tecniche" di questo stesso sito. Mantenendo sotto costante agitazione, irraggiare la miscela di reazione per 40 minuti ad una potenza di 900 W, avendo cura di fissare la temperatura a 220 °C: inizialmente la soluzione si presenta molto viscosa, mentre solidifica completamente durante il trattamento.

## Work up

Una prima purificazione del solido grezzo può essere eseguita tramite una sequenza di solubilizzazione e precipitazione del composto. Trattando, infatti, il prodotto con una soluzione acquosa di idrossido di sodio, se ne ottiene il corrispondente sale disodico, idrosolubile, che poi può essere nuovamente precipitato tramite acido cloridrico. Questa procedura deve essere eseguita secondo le indicazioni di seguito riportate.

Preparare una soluzione acquosa di idrossido di sodio, sciogliendo 8,00 g (200 mmol) di NaOH in 80 mL d'acqua, e una soluzione di acido cloridrico, mettendo 40 mL di acido cloridrico concentrato in un beaker da 1 L, contenente 200 mL d'acqua; predisporre un imbuto gocciolatore sopra il recipiente.

Versare 20 mL della soluzione basica nel recipiente di reazione e agitare per 10 minuti: nel caso l'ancoretta magnetica fosse bloccata dalla massa solida presente nel pallone, aggiungerne una nuova. Aggiungere quindi 30 mL d'acqua e agitare per altri 5 minuti. Decantare la soluzione risultante (fortemente colorata di rosso) dal solido ancora presente nel recipiente di reazione e versarla nell'imbuto gocciolatore, precedentemente posizionato sopra il beaker da 1 L. Mantenendo la soluzione acida sotto vigorosa agitazione, aggiungere lentamente il contenuto dell'imbuto gocciolatore nel beaker ad una velocità di 1-2 gocce al secondo: in questa fase si ottiene un precipitato di colore rosso-arancione.

Durante il tempo necessario per le aggiunte, ripetere le operazioni appena indicate con una nuova aliquota da 20 mL di soluzione di idrossido di sodio e continuare nello stesso modo fino ad esaurimento della stessa (complessivamente sono necessarie quattro ripetizioni).

Raffreddare il contenuto del beaker a temperatura ambiente e filtrare il precipitato su un imbuto da vuoto Büchner; nel caso i cristalli dovessero bloccare la carta da filtro, è possibile eseguire la filtrazione su un normale filtro a pieghe.

Nel caso si volesse procedere ad una purificazione ulteriore, mettere il prodotto (ancora umido) in un pallone a due colli da 250 mL, dotato di ancoretta magnetica, sistema per il controllo elettronico della temperatura, tubo connettore di vetro e condensatore a riflusso; aggiungere quindi 100 mL d'acqua e 10 mL di acido cloridrico concentrato. Installare tutta l'apparecchiatura nel forno a micro-onde, seguendo le indicazioni riportate nello stesso

articolo già citato in precedenza. Scaldare la miscela a riflusso (temperatura: 103 °C), irraggiandola per 10 minuti ad una potenza di 800 W. Dopo aver raffreddato il tutto fino a temperatura ambiente, filtrare nuovamente il precipitato su un imbuto da vuoto Büchner e lavarlo con diverse porzioni d'acqua (volume complessivo utilizzato: 300 mL). Per finire, seccare il prodotto su pentossido di fosforo(V) in un essiccatore a pressione ridotta, fino a raggiungere un peso costante.

Resa: 16,2 g, (48,8 mmol, 98%); punto di fusione: 320-325 °C (riferimento in letteratura: 316-320 °C); il colore del prodotto dipende dalle dimensioni dei cristalli: esso può passare dal rosso-ruggine (cristalli grossi) al rosso-arancione (cristalli piccoli).

### Commenti

Le poche (6) gocce d'acqua aggiunte nel pallone prima dell'inizio della reazione favoriscono la propagazione dell'energia della radiazione attraverso la miscela, finché essa non è completamente fusa. È inutile miscelare tra loro i reagenti prima della reazione, in quanto è necessario meno di un minuto di irraggiamento per ottenerne la completa liquefazione.

Il processo di purificazione con acido cloridrico (caldo) permette di separare le impurezze idrosolubili (ad esempio, materiale non reagito) presenti nel prodotto, il quale, al contrario, è poco solubile in acqua. Attraverso la sequenza di solubilizzazione - precipitazione con base e acido, si ottiene un solido formato da particelle molto fini, che meglio si adattano all'estrazione successiva rispetto al prodotto grezzo (nemmeno se quest'ultimo fosse trattato in un mortaio, la situazione sarebbe paragonabile).

La reazione può essere condotta facilmente anche lavorando con maggiori quantità di materiale, fino ad un massimo di 1 mol di prodotto.

### Gestione dei rifiuti

#### Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Filtrato acquoso (neutralizzato)	Miscele acquose di solventi, contenenti alogeni

### Durata dell'esperimento

Circa 4 ore, escluso il tempo per seccare il prodotto.

### Quando posso interrompere l'esperimento?

Prima del work up e prima dell'estrazione nel forno a micro-onde.

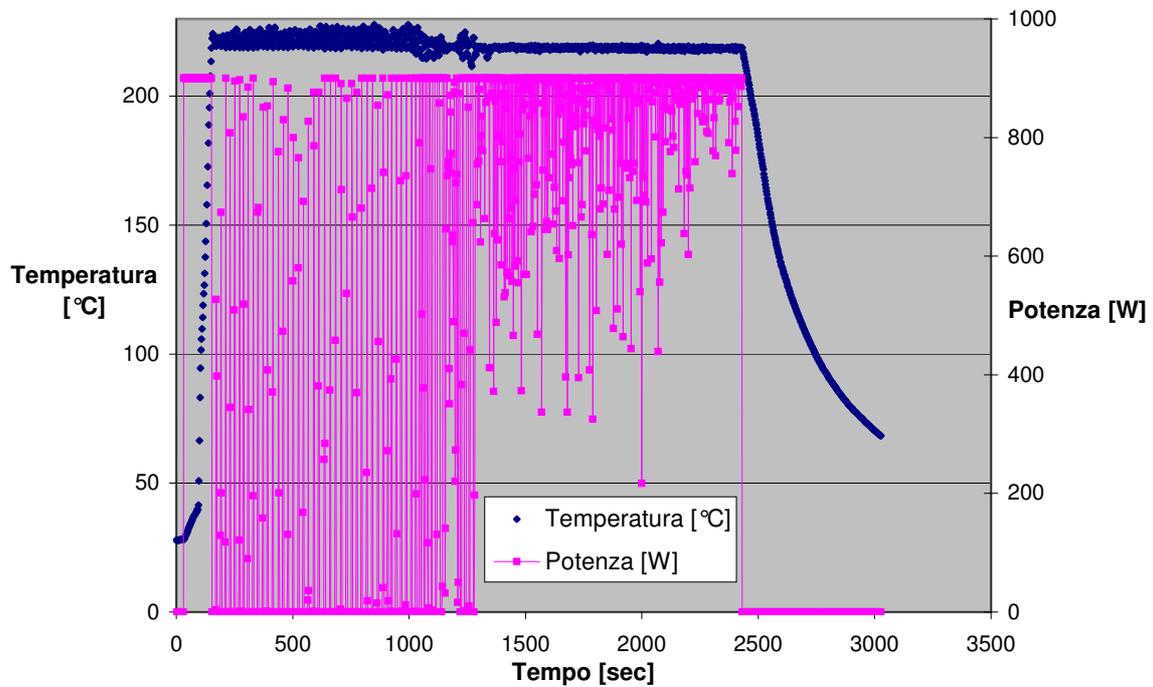
### Grado di difficoltà

Facile

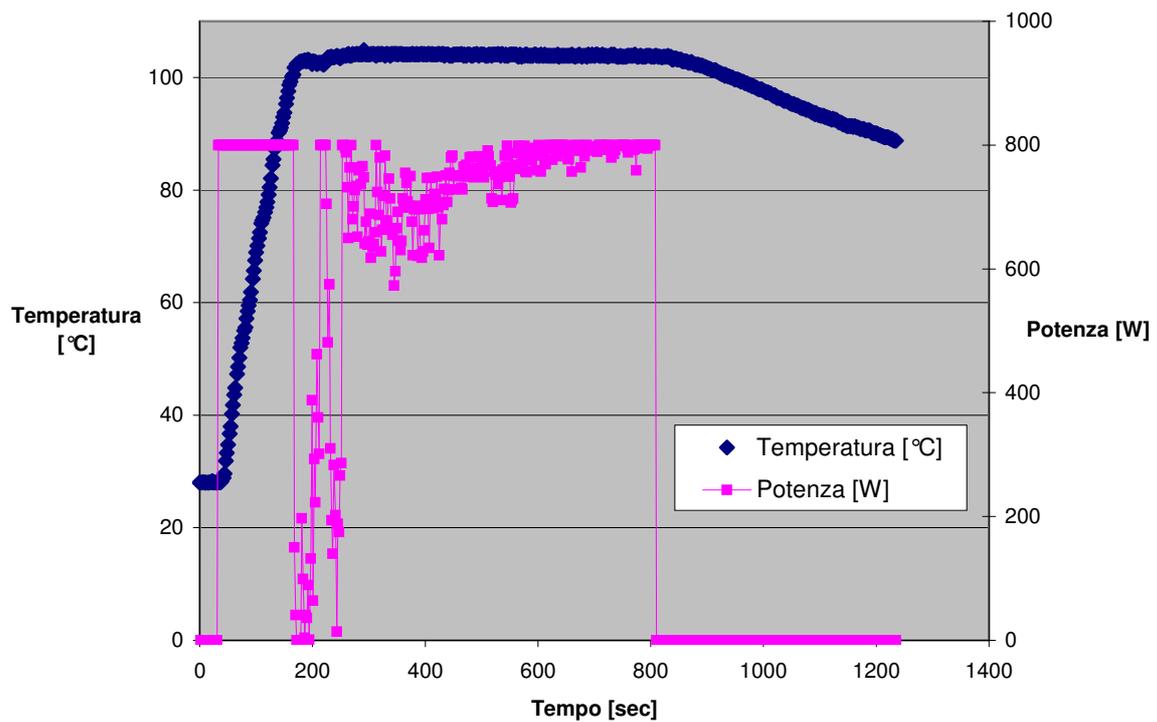
## Caratterizzazione

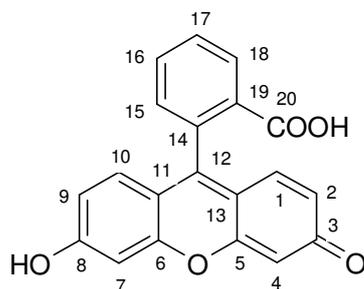
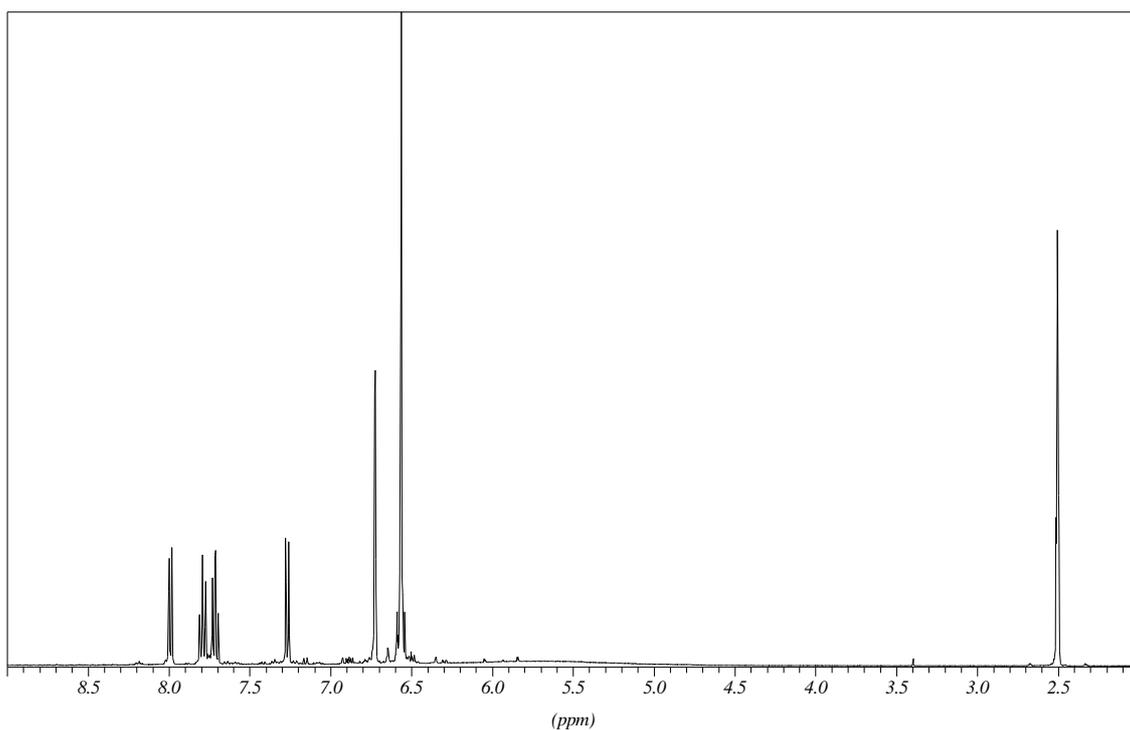
### Dipendenza Temperatura – Tempo dei vari trattamenti nel forno a micro-onde

#### Reazione dell'anidride ftalica con la resorcina per formare fluoresceina

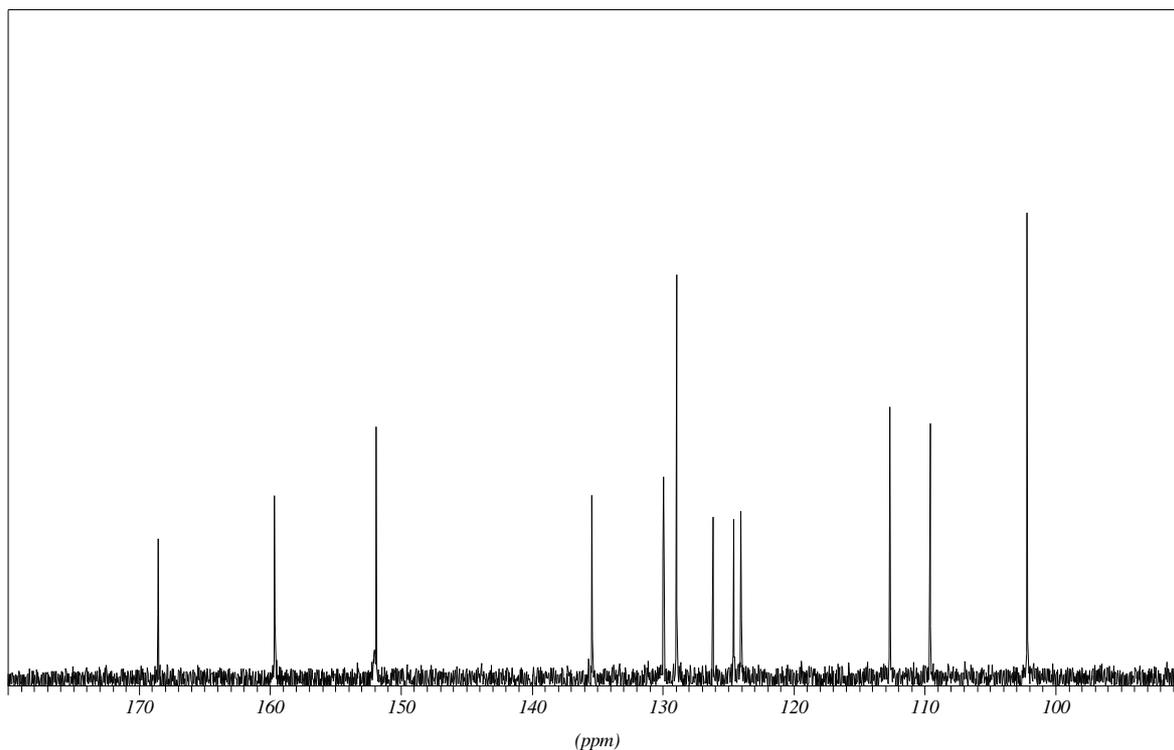


#### Estrazione del prodotto grezzo

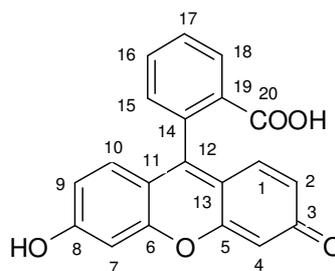


**Spettro  $^1\text{H}$  NMR del prodotto puro (400 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ )**

$\delta$ [ppm]	Molteplicità	Numero di H	Assegnazione
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			solvente

Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del prodotto puro (100 MHz, DMSO-  $\text{D}_6$ )

$\delta$ [ppm]	Assegnazione
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	solvente



**Spettro IR del prodotto puro (KBr)**