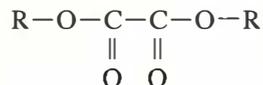


Synthese und Reaktionen von Oxalestern

Von Dieter Potrawa und Alfred Schleip

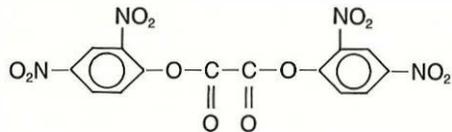
1 Stoffklasse der Oxalester

Die allgemeine Formel für Oxalester lautet:

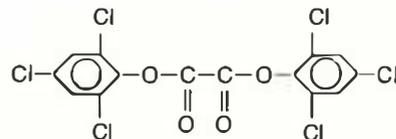


M. M. Rauhut hat eine Fülle von Oxalestern synthetisiert und sie auf Chemilumineszenzerscheinungen untersucht [1].

Für schulische Zwecke eignen sich besonders gut folgende Oxalester:



Bis(2,4-dinitrophenyl)oxalat (DNPO)



Bis(2,4,6-trichlorophenyl)oxalat (TCPO)

Beide Oxalester sind neuerdings (Fluka-Katalog 1986/87) käuflich erhältlich (s. Abb. 1).

Aus fachdidaktischen Überlegungen heraus empfiehlt es sich jedoch, Synthesen dieser Ester durchzuführen. Die Ester sind leicht in ihrem Aufbau zu begreifen, und auch die Durchführung der Synthese ist mit einfachen schulischen Mitteln möglich. Selbstverständlich kann es nur dem Lehrer vorbehalten sein, die Synthesen durchzuführen, da die Edukte nicht unproblematisch sind. Die verwendeten Phenolderivate sind toxisch und Oxalylchlorid gehört ebenso zu der Stoffklasse der starken Gifte. Auszuschließen ist jedoch, daß 2,4,6-Trichlorphenol „Seveso“-Dioxin (2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin) enthält. Dies bestä-

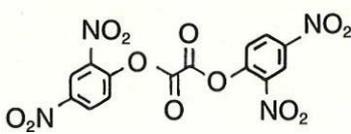
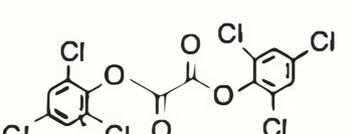
	<p>Oxalsäure-bis(2,4-dinitrophenylester), DNPO [Bis(2,4-dinitrophenyl)oxalat] $C_{14}H_8N_4O_{12}$, M, 422.22 [16 536-30-4] 75705 purum >98% (C,H,N-Analyse); F 192—194° Chemiluminescence (CL) reagent for the determination of fluorescent compounds by Flow injection Analysis. The produced 2,4-dinitro-phenol has the smallest quenching character compared to other electro-negatively substituted phenols. The detection limit of dansyl-alanin was 5 fmol: K. Honds et al., Anal. Chem. 55, 940 (1983)</p>	<p>5 g 84,— 25 g 354,—</p>
R:20/21; S:22—28 RID/ADR 6.1/14c		
	<p>Oxalsäure-bis(2,4,6-trichlorophenylester), TCPO Bis(2,4,6-trichlorophenyl)oxalat $C_{14}H_2Cl_6O_4$, M, 488.90 [1665-91-9] 75707 puriss. p.a. >99% (Cl); F 189—191° Widely used reagent for the generation of chemiluminescence (CL). CL was applied to thin-layer chromatography of dansyl derivatives and HPLC detection with a sensitivity in the region of fmol. The glucose oxidase coupled CL method for glucose is extremely sensitive and specific. Hydron-peroxide causes a linear response in the range 10^{-6}—10^{-1} molar when TCPÜO is used with perylene as the fluorophore. With modern electronic equipment using photon counting the detection limits for amino acids was less than 0.5 fmol. T.G. Curtis, W. R. Seitz, J. Chromatography 134, 343 (1977); S. Kobayashi, K. Imai, Anal. Chem. 52, 424 (1980); D. C. Williams III et al., Anal. Chem. 48, 1003 (1976); P. A. Sherman et al., Anal. Chim. Acta 97, 21 (1978); G. Mellbin, J. Liquid Chromatogr. 6, 1603 (1983)</p>	<p>5 g 53,— 25 g 222,—</p>
R: 20/21; S: 22—24/25 RID/ADR 6.1/24c		

Abb. 1 Etiketten der beiden Oxalester (Fluka-Katalog 1986/87)

tigte uns die Firma Merck-Schuchardt auf unsere Anfrage. Die Nachweisgrenze der von dieser Firma durchgeführten Untersuchung lag bei 0,5 ppb.

2 Synthesen der Oxalester

Versuch 1: Synthese von Bis(2,4-dinitrophenyl)oxalat

Reaktionsgleichung:

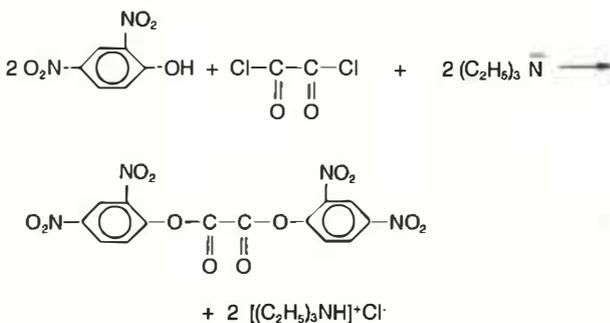
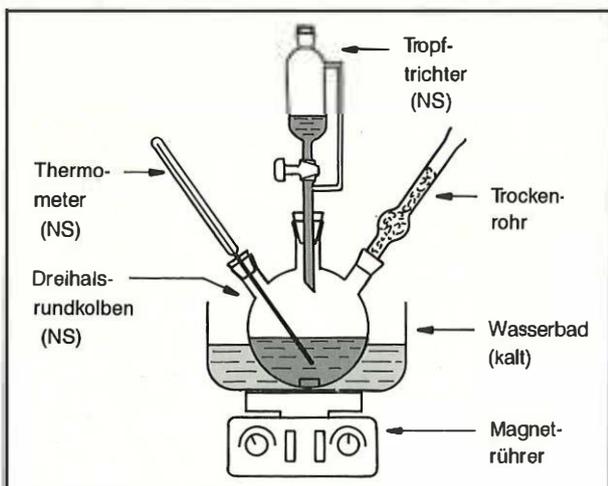


Abb. 2 Synthesepapparat



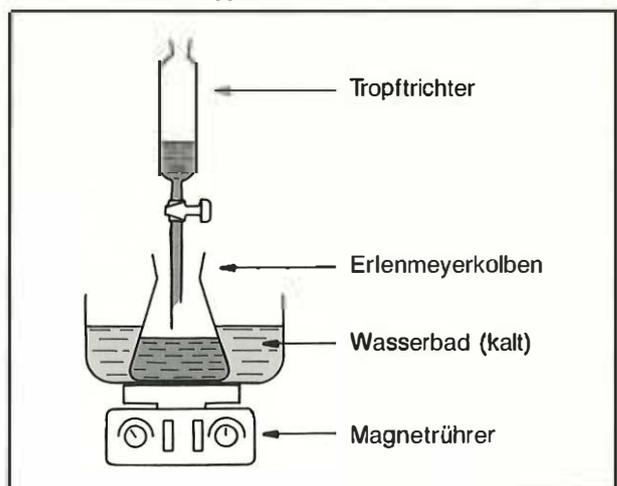
Zuerst muß das 2,4-Dinitrophenol entwässert werden. Das von der Fa. Merck-Schuchardt gelieferte 2,4-Dinitrophenol (Nr. 822 043) enthält aus Sicherheitsgründen 50 % Wasser, da die Substanz in trockenem Zustand explosiv ist.

Entwässern: Um beim Entwässern kein Risiko einzugehen, sollte das 2,4-Dinitrophenol in einer Porzellanschale über Nacht bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet werden, wobei die Temperatur nicht überschritten werden darf.

Durchführung: 7,4 g getrocknetes 2,4-Dinitrophenol (**Vorsicht! Gift!**) werden in der abgebildeten Apparatur in 100 ml Chloroform (ethanolfrei!, Chloroform zur Synthese Merck-Schuchardt 822 265) gelöst. Das handelsübliche Chloroform ist mit 1—2 % Ethanol stabilisiert. Dieser geringe Ethanolanteil macht die Synthese unmöglich. Die Lösung wird unter Rühren mit 4,5 g Triethylamin versetzt und auf ca. 20 °C gekühlt.

3,1 g Oxalylchlorid (**Vorsicht! Gift!**) werden innerhalb von 5 min unter Rühren zugetropft (dabei Kühlung mit dem Wasserbad). Anschließend wird ca. 10 min lang bei Raumtemperatur nachgerührt. Der ausgefäll-

Abb. 3 Vereinfachte Apparatur

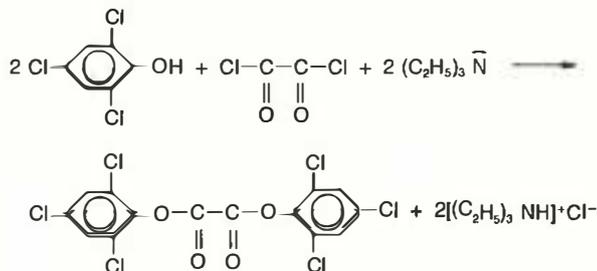


lene Oxalester wird abfiltriert und mit wenig Chloroform nachgewaschen. Zur raschen Durchführung einer Chemilumineszenzreaktion wird etwas Ester auf einem Tonteller durch Drücken mit dem Spatel getrocknet. Der Hauptteil des Esters wird im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Sollte keine entsprechende Schlißapparatur (s. Abb.2) in der Schule zur Verfügung stehen, so läßt sich die Synthese auch mit der einfachen Apparatur (s. Abb. 3) durchführen. In diesem Falle sollte jedoch im Abzug gearbeitet werden.

Versuch 2: Synthese v. Bis(2,4,6-trichlorphenyl)oxalat

Diese Synthese ist auf S. 38 beschrieben.



Die Ausbeuten beider Synthesen reichen für mehr als 50 Chemilumineszenzansätze.

3 Durchführung von Chemilumineszenzreaktionen mit Oxalestern

Zunächst werden Lösungen der Oxalester hergestellt. Die Konzentration beträgt $c = 10^{-4}$ mol/l in Dimethylphthalat (DMP) als Lösungsmittel.

3.1 Konzentrationseinflüsse

Die günstigsten Konzentrationen der Oxalester liegen bei $c = 10^{-2}$ mol/l bis $c = 10^{-4}$ mol/l. Höhere Konzentrationen bewirken teilweise einen Selbstlöscheffekt. Für Demonstrationsversuche werden jeweils Oxalesterkonzentrationen von $c = 10^{-4}$ mol/l in Dimethylphthalat verwendet. Gleichzeitig werden DMP-Lösungen der vier Fluorophore hergestellt.

3.2 Fluorophoreinflüsse

Verschiedene Moleküle mit leicht anregbarem π -Elektronensystem eignen sich besonders für die Energieübertragung bei Chemilumineszenzreaktionen. Die Konzentrationen der Vorratslösungen sind $c = 10^{-3}$ mol/l.

Wichtig ist die Farbe der Fluorophore für die Anwendbarkeit als Notbeleuchtung. Für das menschliche Auge am angenehmsten sind die Farben Grün und Gelb. In den handelsüblichen „Lightsticks“ der Firma Cyanamid werden für Grün das 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen und für Gelb das 1-Chlor-9,10-bis(phenylethynyl)anthracen verwendet.

Folgende Fluorophore können für die Oxalesterchemilumineszenz verwendet werden:

Fluorophor:	Farbe des Lichts:
Rhodamin B (Merck Nr. 7599)	rot
Rubren (Aldrich R 220-6)	orange-gelb
9,10-Diphenylanthracen (DPA) (Aldrich D 20, 500-1; Merck Nr. 820 529)	blau
9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen (BPEA) (Aldrich 26,419-9)	grün

Die Konzentration der Rubren- und der Rhodamin-B-Lösung beträgt $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Die Lösungen der beiden anderen Fluorophore, 9,10-Diphenylanthracen (DPA) und 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen (BPEA), haben eine Konzentration von $c = 10^{-3}$ mol/l in DMP. Als Oxidationsmittel wird 30 %iges wäßriges Wasserstoffperoxid verwendet.

Die Chemilumineszenzreaktion wird in einem 50-ml-Erlenmeyerkolben durchgeführt. Dazu werden 25 ml Oxalester-Lösung und 5 ml Fluorophor-Lösung in den Kolben gegeben und vermischt. Danach werden aus einer Polyethylenspritze 2 ml 30 %iges wäßriges Wasserstoffperoxid zugegeben und umgeschüttelt. Sofort beginnen die Lösungen in der Farbe des zugesetzten Fluorophors zu leuchten.

Die Leuchtdauer von Bis(2,4-dinitrophenyl)oxalat (DNPO) bzw. Bis(2,4,6-trichlorphenyl)oxalat (TCPO) und die Farbe des emittierten Lichtes bei Verwendung verschiedener Fluorophore gehen aus Tab. 1 hervor.

Am geeignetsten ist BPEA als Fluorophor, sowohl bei DNPO als auch bei TCPO. Es wird auch in den „Lightsticks“ verwendet.

Die Lichtemission ist bei DNPO relativ hell und klingt schnell ab. Bei TCPO leuchtet das Reaktionsgemisch noch nach 2 Tagen im Dunkeln schwach grün.

Die Chemilumineszenz bei der Oxidation von DNPO ist so stark, daß sie bei Tageslicht wahrgenommen werden kann.

Abschließend noch eine Bemerkung über die Haltbarkeit von Oxalester-Lösungen in DMP als Lösungsmittel. Es empfiehlt sich grundsätzlich, die Lösungen frisch anzusetzen. Besonders bei DNPO zeigt sich trotz Lagerung im Kühlschrank und unter Lichtabschluß nach einem Tag erheblicher Intensitätsverlust bei der durchgeführten Chemilumineszenzreaktion. Die TCPO-Lösungen sind nicht so empfindlich, sie sollten aber auch nicht länger als eine Woche aufbewahrt werden (dunkel, Kühlschrank).

Die Bezugsquellen für die verwendeten Chemikalien sind:

- Aldrich-Europe, Poststraße 56, 4054 Nettetal 2
- E. Merck, Postfach 4119, 6100 Darmstadt
- Fluka, Messerschmidtstr. 17, 7910 Neu-Ulm
- Dr. Th. Schuchardt, Eduard-Buchner-Str. 14—20, 8011 Hohenbrunn

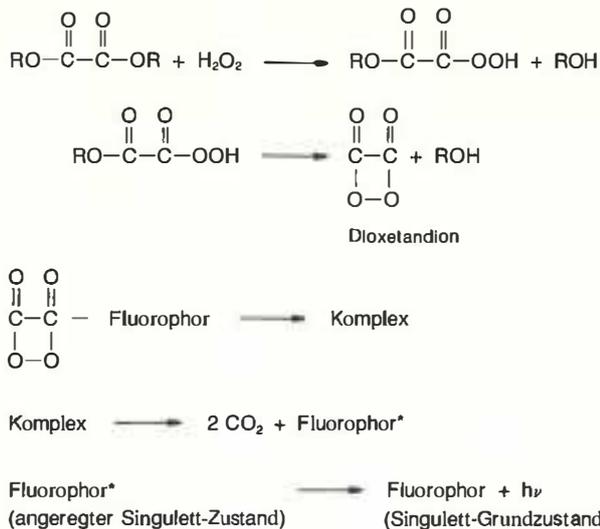
4 Ablauf der Perhydrolyse von Oxalestern

Über den genauen Ablauf der Reaktion der Oxalester mit Wasserstoffperoxid gibt es unterschiedliche Deutungen.

Ein auch für Schüler leicht verständlicher und nachvollziehbarer Reaktionsablauf wird in folgendem Reaktionsschema dargestellt:

Tab. 1 Leuchtdauer und Farbe des emittierten Lichtes bei Verwendung verschiedener Fluorophore

Fluorophor	Leuchtdauer bei		Farbe
	DNPO	TCPO	
Rubren	rd. 10 min	rd. 25 min	orange-gelb
DPA	rd. 12 min	>3 h	blau
Rhodamin B	rd. 2 min	rd. 30 min	rot
BPEA	rd. 15 min	>3 h	grün



Dioxetandion ist Zwischenprodukt, das mit dem Fluorophor einen Charge-Transfer-Komplex eingeht, der in ein angeregtes Fluorophor-Molekül und Kohlenstoffdioxid zerfällt. Das angeregte Fluorophor-Molekül strahlt die vom energiereichen Dioxetandion auf ihn übertragene Reaktionsenergie als Licht ab. Das Spektrum des emittierten Lichts ist identisch mit dem Fluoreszenz-Spektrum des Fluorophors. Somit lag das Fluorophor-Molekül vor der Lichtemission im angeregten Singulettzustand vor. Nach der Emission befindet es sich wieder im Singulettgrundzustand.

5 Didaktische Anwendung

Chemilumineszenzerscheinungen wurden mehrfach in Grund- und Leistungskursen der gymnasialen Oberstufe bearbeitet. Für interessierte Kollegen könnten die folgenden Flußdiagramme eine nützliche Hilfe sein (Abb. 4 und 5).

Literatur

- [1] M. M. Rauhut, Chemiluminescence from reactions of electronegatively substituted aryl oxalates with hydrogen peroxide and fluorescent compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6515 (1967)
 [2] M. M. Rauhut, *Acc. Chem. Res.* **2**, 80 (1969)

Abb. 4 Einbettung des Themas Chemilumineszenz im Umfeld

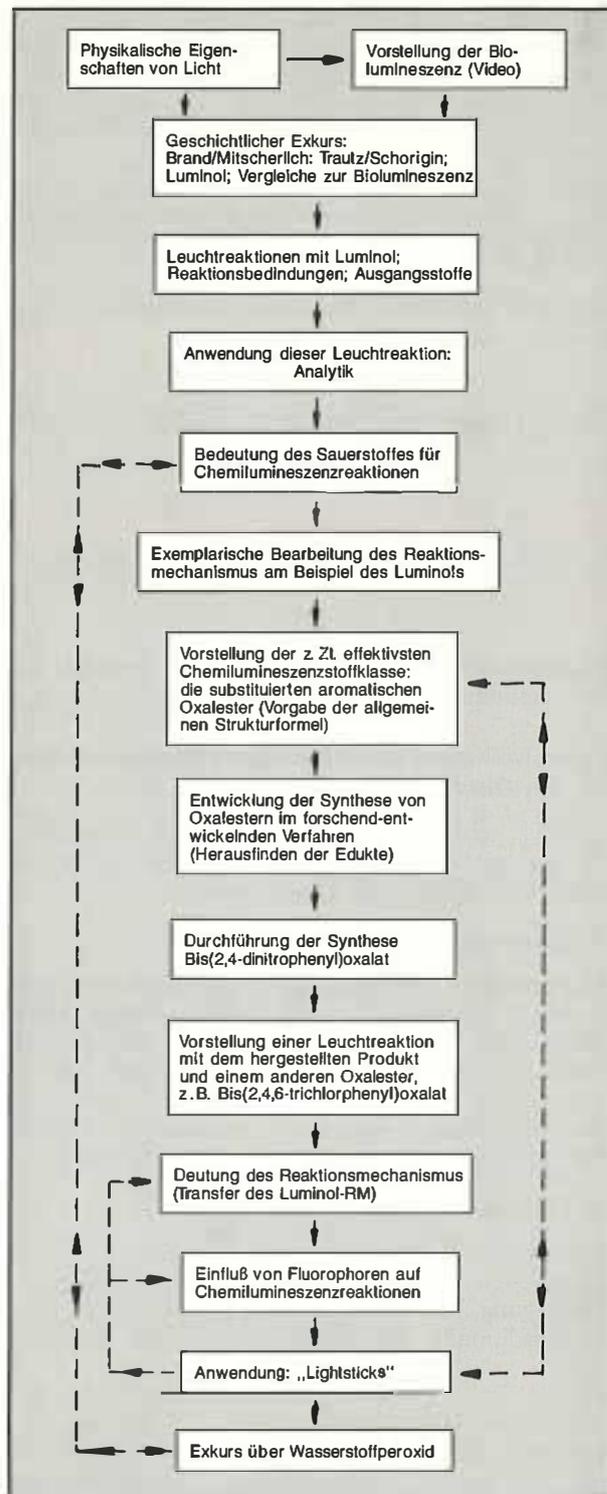
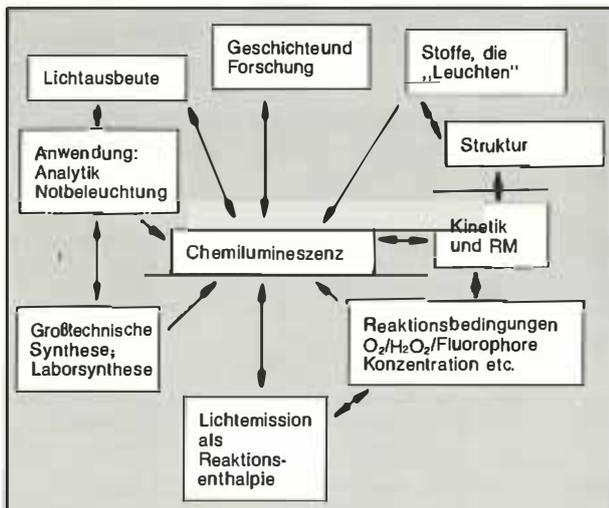


Abb. 5 Diagramm einer durchgeführten Unterrichtseinheit

- [3] M. M. Rauhut, u. a., *J. Org. Chem.* **44**, 4113 (1979)
 [4] K. D. Gundermann, *Chemilumineszenz organischer Verbindungen*. Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1986
 [5] K. D. Gundermann, *Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften, Vorträge N 246*. Westdeutscher Verlag 1975

Anschriften der Verfasser:

Dieter Potrawa und Prof. Dr. Alfred Schleip, Universität Frankfurt, Institut für Didaktik der Chemie, Niederurseler Hang, 6000 Frankfurt/M.