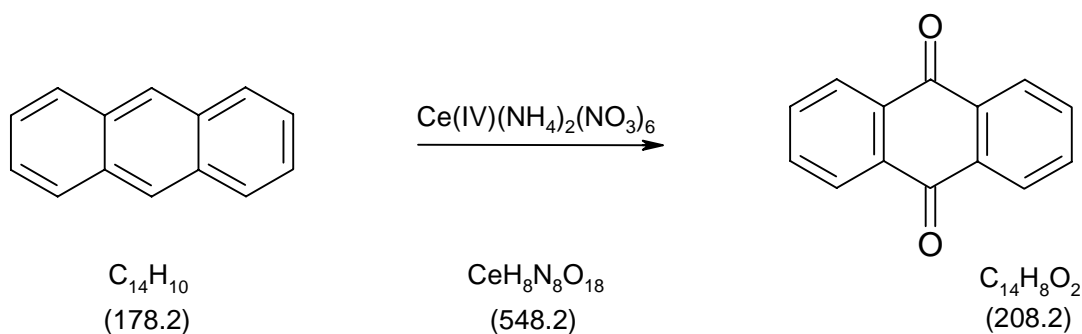


## 3021 Oxidation von Anthracen zu Anthrachinon



### Literatur

Tse-Lok Ho et al., *Synthesis* **1973**, 206.

### Klassifizierung

#### Reaktionstypen und Stoffklassen

Oxidation

Aromat, Chinon

#### Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Abrotieren, Abfiltrieren, Umkristallisieren

### Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

#### Geräte

250 mL Rundkolben, Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Absaugflasche, Büchnertrichter, Exsikkator

#### Chemikalien

Anthracen (Schmp. 215-217 °C)	1.78 g (10.0 mmol)
Ammoniumcer(IV)-nitrat	21.9 g (40.0 mmol)
Tetrahydrofuran (Sdp. 66 °C)	65 mL
Wasser	170 mL
Essigsäure (99-100%) (Sdp. 118 °C)	150 mL

#### Durchführung der Reaktion

In einem 250 mL Rundkolben werden 1.78 g (10.0 mmol) Anthracen in 65 mL Tetrahydrofuran unter Rühren gelöst und mit 20 mL Wasser versetzt. Dabei entsteht eine weiße Suspension. Diese wird mit 21.9 g (40.0 mmol) Ammoniumcer(IV)-nitrat versetzt und 5 Minuten weitergerührt.

**Aufarbeitung**

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei 25 hPa bis auf etwa 15 mL abdestilliert. Der Rückstand im Kolben besteht aus einer wässrigen flüssigen Phase und einem Feststoff. Die flüssige Phase wird abdekantiert oder der Feststoff abfiltriert. Um wasserlösliche Bestandteile zu entfernen wird der Feststoff in einem Erlenmeyer- oder Rundkolben mit etwa 150 mL Wasser gründlich gewaschen und dann abgesaugt. Er wird entweder in einem Rundkolben am Rotationsverdampfer bei etwa 20 hPa und einer Badtemperatur von 50 °C oder im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Rohausbeute: 2.07 g; GC-Reinheit 96%

Das Rohprodukt wird aus 100 mL Essigsäure (99-100%) umkristallisiert.

Ausbeute: 1.69 g (8.12 mmol, 81%); gelbe Nadeln; Schmp. 284 °C; GC-Reinheit 100%

Nach Abrotieren des Lösungsmittels von der Mutterlauge kann der Rückstand aus 50 mL Essigsäure umkristallisiert werden.

Ausbeute: 179 mg (0.86 mmol, 8.6%); GC-Reinheit 100%

Gesamtausbeute: 1.86 g (8.98 mmol, 90%)

**Anmerkungen**

Es ist nicht notwendig, das Rohprodukt vor dem Umkristallisieren zu trocknen, wenn man die Rohausbeute nicht bestimmen will.

**Abfallbehandlung****Entsorgung**

Abfall	Entsorgung
abrotiertes Tetrahydrofuran-Wasser-Gemisch	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
wässriges Filtrat der Rohprodukt-Isolierung	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei, schwermetallhaltig
Mutterlauge der Umkristallisation	mit Natronlauge neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei

**Zeitbedarf**

1 Stunde

**Unterbrechungsmöglichkeit**

Nach dem Abrotieren des Lösungsmittelgemisches

**Schwierigkeitsgrad**

Leicht

## Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 2 mmol)

### Geräte

50 mL Rundkolben, Magnetrührer, Magnetrührstab, Rotationsverdampfer, Absaugflasche, Büchnertrichter, Exsikkator

### Chemikalien

Anthracen (Schmp. 215-217 °C)	356 mg (2.00 mmol)
Ammoniumcer(IV)-nitrat	4.39 g (8.00 mmol)
Tetrahydrofuran (Sdp. 66 °C)	13 mL
Wasser	34 mL
Essigsäure (99-100%) (Sdp. 118 °C)	30 mL

### Durchführung der Reaktion

In einem 50 mL Rundkolben werden 356 mg (2.00 mmol) Anthracen in 13 mL Tetrahydrofuran unter Rühren gelöst und mit 4 mL Wasser versetzt. Dabei entsteht eine weiße Suspension. Diese wird mit 4.39 g (8.00 mmol) Ammoniumcer(IV)-nitrat versetzt und 5 Minuten weitergerührt.

### Aufarbeitung

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bei 25 hPa bis auf etwa 3 mL abdestilliert. Der Rückstand im Kolben besteht aus einer wässrigen flüssigen Phase und einem Feststoff. Die flüssige Phase wird abdekantiert oder der Feststoff abfiltriert. Um wasserlösliche Bestandteile zu entfernen wird der Feststoff in einem kleinen Erlenmeyer- oder Rundkolben mit etwa 30 mL Wasser gründlich gewaschen und dann abgesaugt. Er wird entweder in einem Rundkolben am Rotationsverdampfer bei etwa 20 hPa und einer Badtemperatur von 50 °C oder im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Rohausbeute: 414 mg; GC-Reinheit 96%

Das Rohprodukt wird aus 20 mL Essigsäure (99-100%) umkristallisiert.

Ausbeute: 339 mg (1.63 mmol, 81%); gelbe Nadeln; Schmp. 284 °C; GC-Reinheit 100%

Nach Abrotieren des Lösungsmittels von der Mutterlauge kann der Rückstand aus 10 mL Essigsäure umkristallisiert werden.

Ausbeute: 30 mg (0.14 mmol, 7.0%); GC-Reinheit 100%

Gesamtausbeute: 369 mg (1.77 mmol, 88%)

### Anmerkungen

Es ist nicht notwendig, das Rohprodukt vor dem Umkristallisieren zu trocknen, wenn man die Rohausbeute nicht bestimmen will.

**Abfallbehandlung****Entsorgung**

<b>Abfall</b>	<b>Entsorgung</b>
abrotiertes Tetrahydrofuran-Wasser-Gemisch	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei
wässriges Filtrat der Rohprodukt-Isolierung	Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei, schwermetallhaltig
Mutterlauge der Umkristallisation	mit Natronlauge neutralisieren, dann: Lösungsmittel-Wasser-Gemische, halogenfrei

**Zeitbedarf**

1 Stunde

**Unterbrechungsmöglichkeit**

Nach dem Abrotieren des Lösungsmittelgemisches

**Schwierigkeitsgrad**

Leicht

## Analytik

### Reaktionskontrolle mit DC

Probenvorbereitung:

Vom Reaktionsgemisch werden vier Tropfen mit 1 mL *tert*-Butylmethylether verdünnt und mit 0.5 mL Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird aufgetragen.

Von der Festsubstanz werden einige Kristalle in 1 mL *tert*-Butylmethylether gelöst und die Lösung aufgetragen.

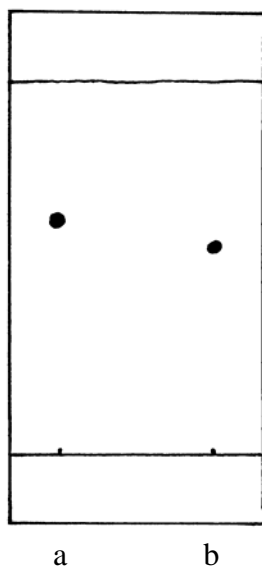
DC-Bedingungen:

Trägermaterial: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, 5 x 10 cm

Laufmittel: Essigsäureethylester/Cyclohexan 50:50

R<sub>f</sub> (Anthracen **a**) 0.62

R<sub>f</sub> (Anthrachinon **b**) 0.55



### Reaktionskontrolle mit GC

Probenvorbereitung:

Vom Reaktionsgemisch werden vier Tropfen mit 1 mL *tert*-Butylmethylether verdünnt und mit 0.5 mL Wasser ausgeschüttelt. Von der organischen Phasen werden 2 µL eingespritzt.

Von der Festsubstanz werden einige Kristalle in 1 mL *tert*-Butylmethylether gelöst. Von der Lösung werden 2 µL eingespritzt.

GC-Bedingungen:

Säule: Macherey und Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, Länge 25 m, ID 0.32 mm, DF 0.25µm

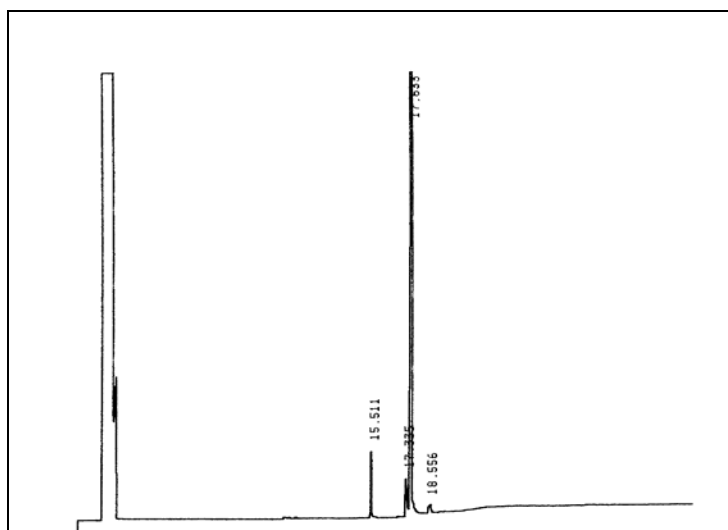
Aufgabesystem: Gerstel Kaltaufgabesystem KAS mit Steuergerät, Injektortemperatur 250 °C;  
Splitverhältnis 1:20

Trägergas: Stickstoff, Säulenvordruck 62 kPa, Flussrate 20 mL/min

Ofentemperatur: Starttemperatur 100 °C, Haltezeit 1 min, Heizrate 10 °C/min, Endtemperatur 250 °C,  
Haltezeit 30 min

Detektor: FID, 275 °C

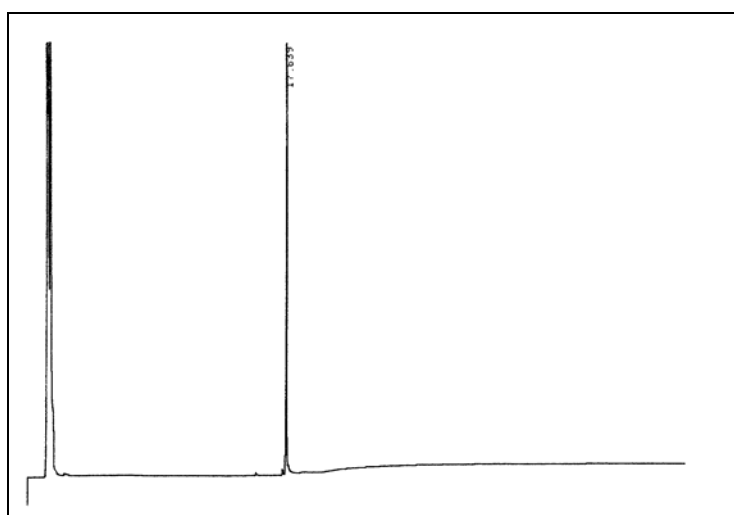
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

**GC vom Rohprodukt**

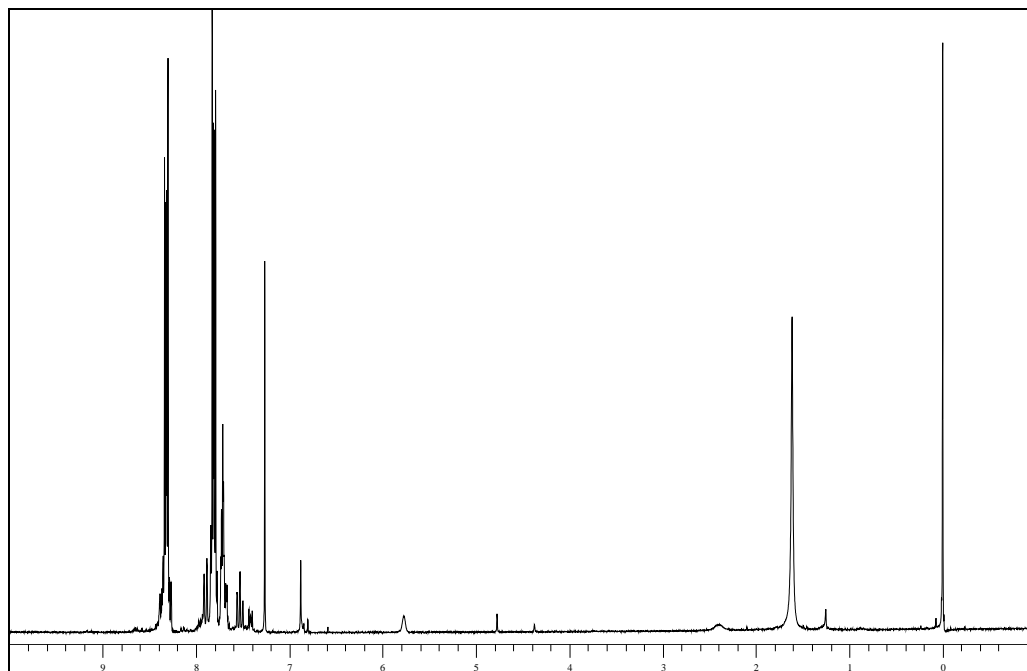
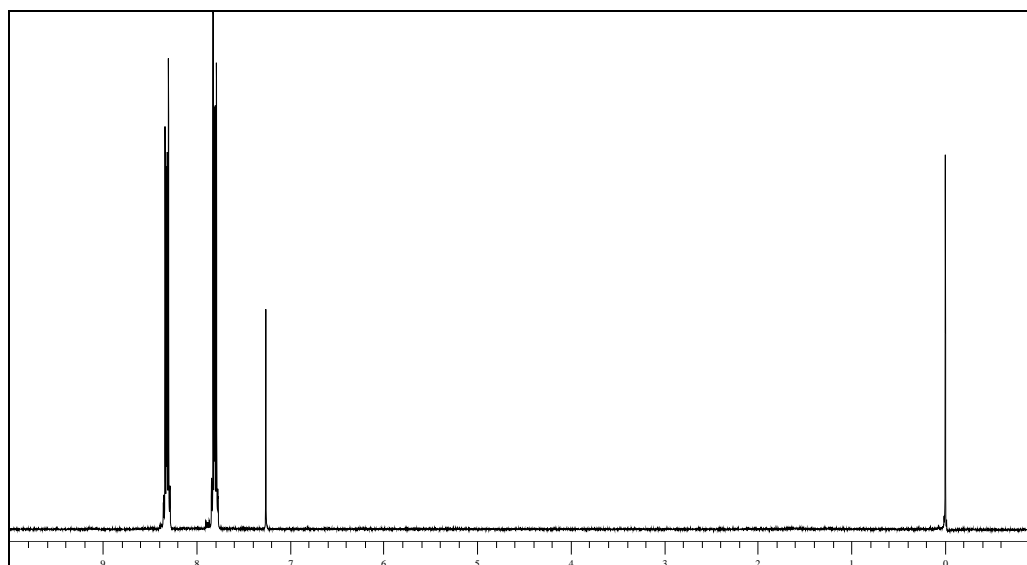
Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
17.6	Produkt (Anthrachinon)	96.4
15.5	Edukt (Anthracen) (GC/MS)	2.1
17.3	Nebenprodukt (Anthron) (GC/MS) <sup>3</sup>	1.1
18.6	Nebenprodukt (2-Hydroxyanthrachinon) (GC/MS) <sup>4</sup>	0.4

<sup>3</sup> m/e: 195, 194 (100, M<sup>+</sup>), 193, 166, 164, 163, 82.

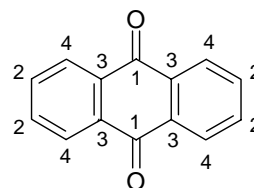
<sup>4</sup> m/e: 224 (M<sup>+</sup>), 223, 196, 168, 139, 84, 76.

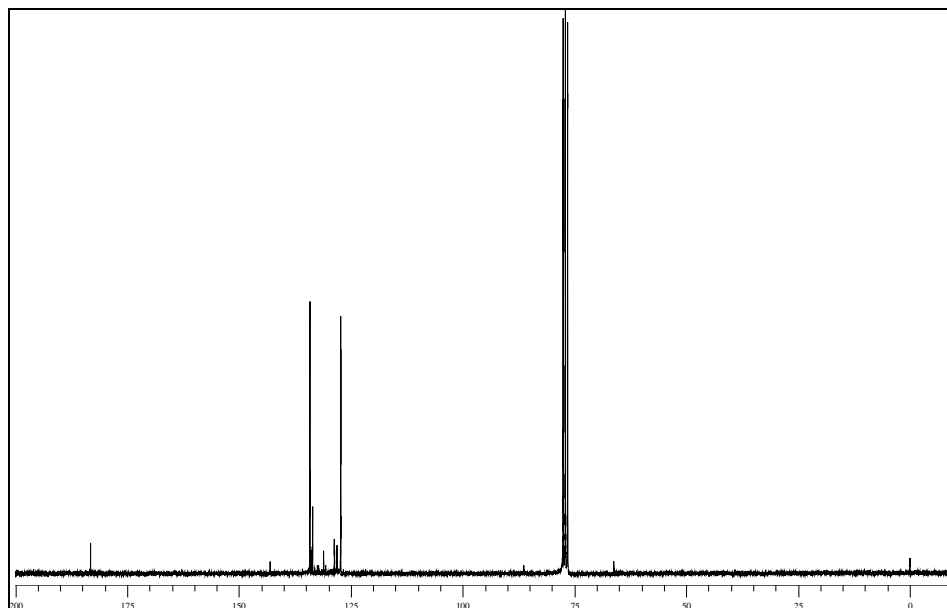
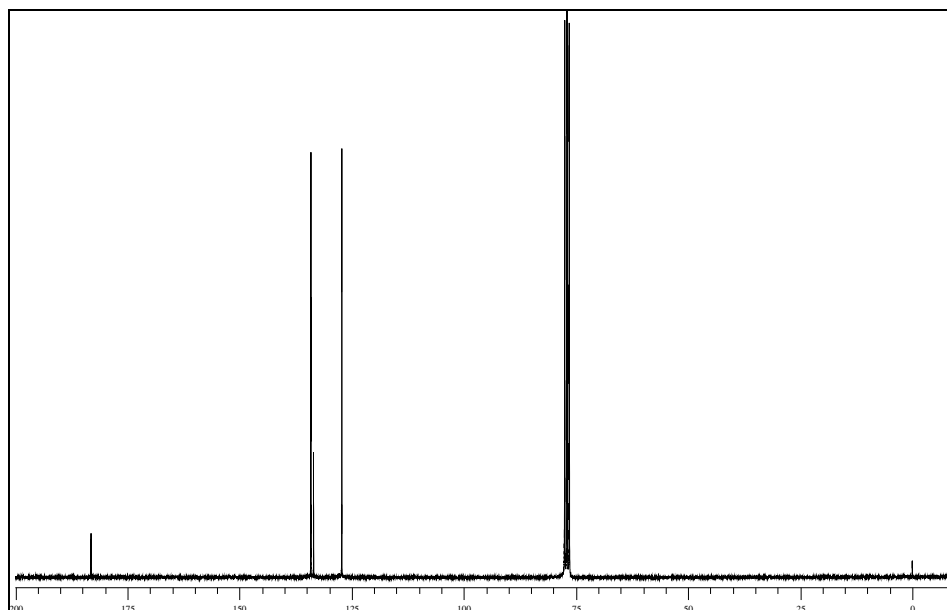
**GC vom Reinprodukt**

Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
17.6	Produkt (Anthrachinon)	100

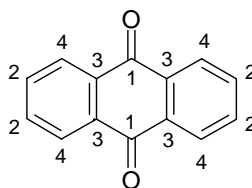
**<sup>1</sup>H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)****<sup>1</sup>H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta$ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
7.81	m (AA')	4	2-H
8.32	m (BB')	4	4-H
7.26			Lsgm.

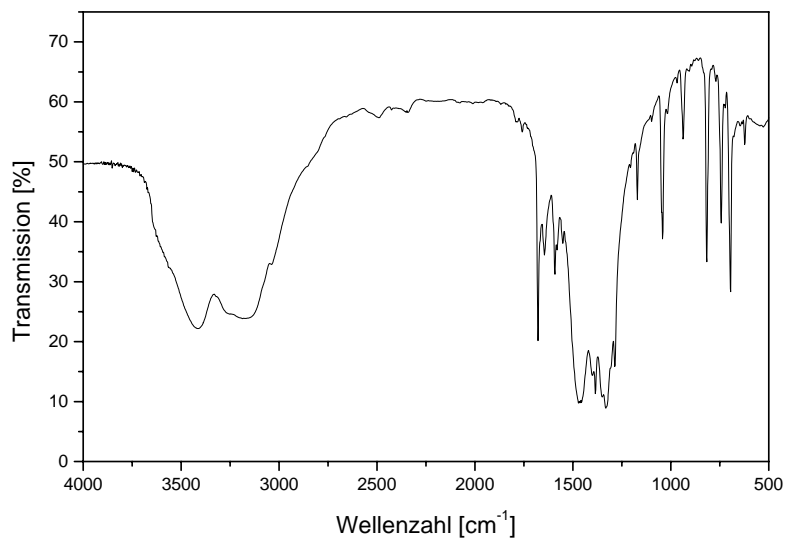
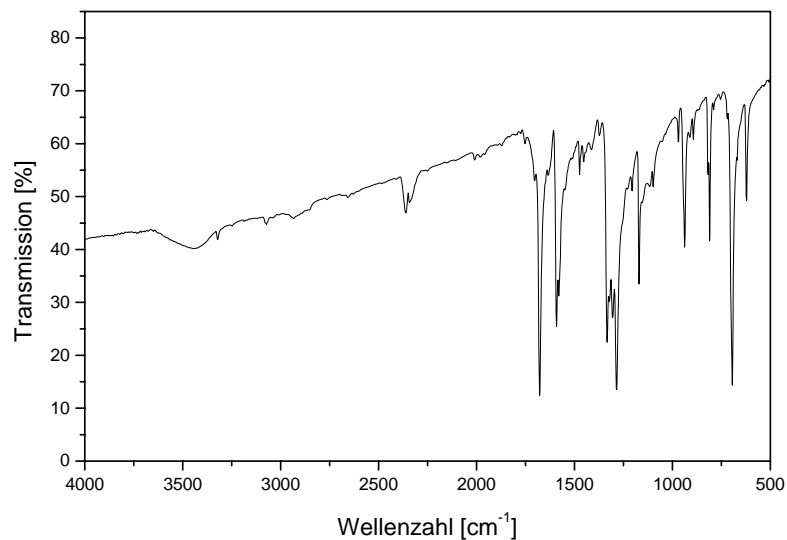


**$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum vom Rohprodukt (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum vom Reinprodukt (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Zuordnung
127.2	C-4
133.5	C-3
134.1	C-2
183.1	C-1
76.5-77.5	Lsgm.





**IR-Spektrum vom Rohprodukt (KBr)****IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)**

Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
1680	C = O – Valenz
1590	C = C – Valenz, Aromat