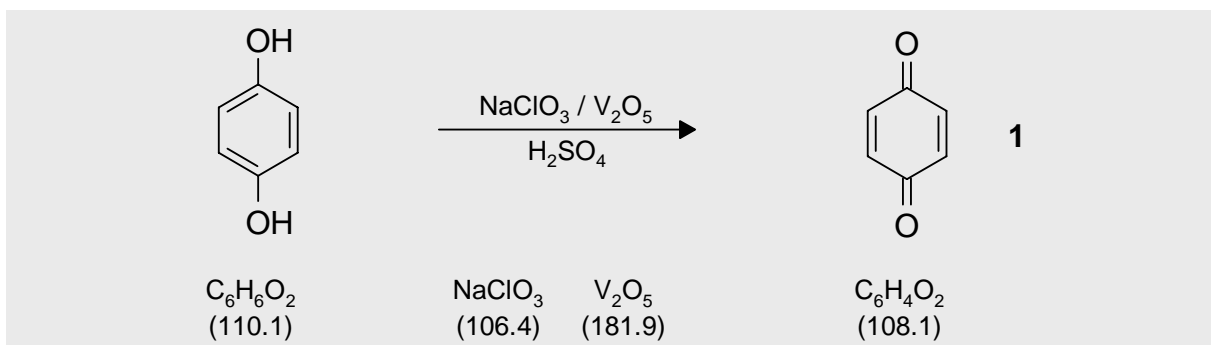


### 6.1.3.1 Oxidation von Hydrochinon mit Natriumchlorat in Gegenwart von Vanadium(V)-oxid zu *p*-Benzochinon (1)



**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation, Sublimation

#### Chemikalien

Hydrochinon	Schmp. 170 °C.
Natriumchlorat	<b>Brandfördernd, Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.</b>
Vanadium(V)-oxid	<b>Sehr giftig!</b>
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, $d = 0.90$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

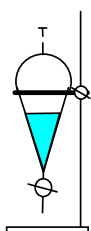
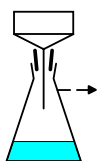
In einem angeklammerten 100-ml-Weithals-Erlenmeyer-Kolben mit Magnetrührstab und Innenthermometer gibt man portionsweise 40 mmol (4.40 g) Hydrochinon zu 40 ml 0.2 M Schwefelsäure (Zugabe von 0.4 ml konz. Schwefelsäure zu 40 ml Wasser), 24 mmol (2.55 g) Natriumchlorat und eine Spatelspitze (ca. 10 mg) Vanadium(V)-oxid.<sup>1</sup>

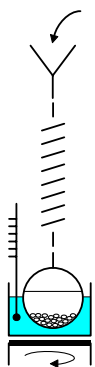
Das Einsetzen der Reaktion erkennt man am Temperaturanstieg bis ca. 40 °C. Wenn die Reaktion nicht ‚anspringt‘, wird kurz im Wasserbad erwärmt. Anschließend rührt man noch 3–4 h bei Raumtemperatur, am Ende der Reaktion ist die Lösung rein gelb.<sup>2</sup>

#### Isolierung und Reinigung

Man kühlt im Eisbad bis das Rohprodukt **1** auskristallisiert ist (ca. 1–2 h) und saugt auf einem Büchnertrichter ab. Das Filtrat ( $\rightarrow \mathbf{E}_1$ ) wird noch 5mal mit je 20 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden vereinigt. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid ( $\rightarrow \mathbf{E}_2$ ) wird das Solvens in einer NS 14.5-Destillationsapparatur abdestilliert ( $\rightarrow \mathbf{R}_1$ ), zum Schluss bei vermindertem Druck (ca. 200 hPa).<sup>3</sup> Das im Eisbad auskristallisierende Rohprodukt **1** wird nach dem Aufschlännen in 10 ml kaltem Cyclohexan auf einem Hirsch-Trichter abgesaugt ( $\rightarrow \mathbf{E}_3$ ).

Die vereinigten Rohprodukte **1** werden bei vermindertem Druck mit einem Spatel oder einem Glasstöpsel fest auf dem Hirsch-Trichter angedrückt. Man saugt solange Luft durch den Niederschlag, bis **1** fast trocken („lufttrocken“) ist, überführt in eine tarierte Porzellanschale, trocknet bei vermindertem Druck (ca. 200 hPa)<sup>3</sup> im Exsikkator und bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

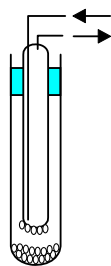




Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

- Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78.5) (→ E<sub>4</sub>)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) (→ E<sub>3</sub>)
- Methylcyclohexan (Sdp. 101 °C, DK < 2) (→ E<sub>3</sub>)

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler aus Methylcyclohexan umkristallisiert, Kristallisation im Eisbad, Absaugen auf einem Büchner-Trichter (→ E<sub>3</sub>), Trocknen im Exsikkator bei vermindertem Druck (ca. 200 hPa)<sup>3</sup>. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **1**: 80–90%, Schmp. 111–113 °C.



Zur Reinigung kann das Rohprodukt auch bei vermindertem Druck sublimiert werden (Ölbad 70–100 °C/20 hPa). Man sublimiere ca. 1 g des Rohprodukts (→ E<sub>3</sub>) und bestimme den Schmelzpunkt des Reinprodukts.

- 1 Welche Funktion hat Vanadium(V)-oxid?
- 2 Wie sind die während der Reaktion zu beobachtenden Farbeffekte zu deuten?
- 3 Warum darf nur ein schwaches Vakuum angelegt werden?

### Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

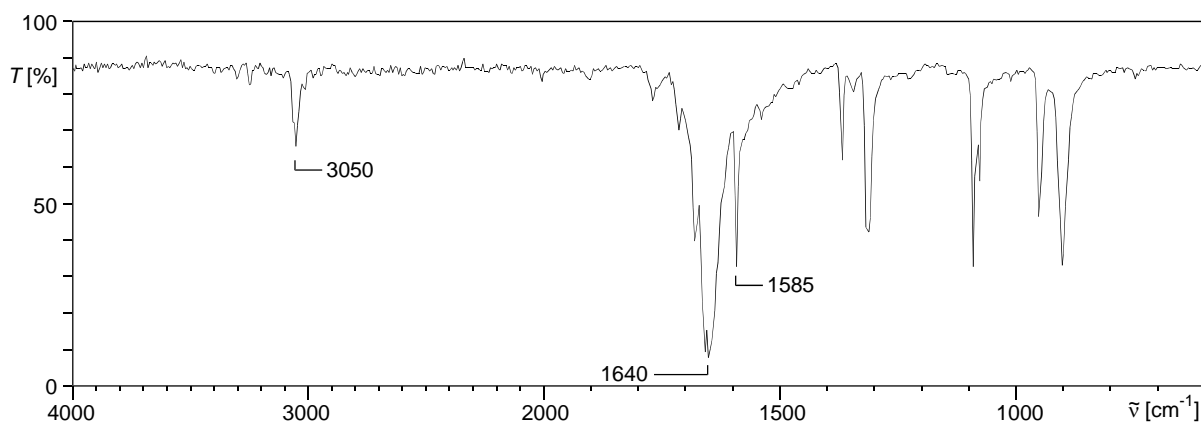
- E<sub>1</sub>: Wässrige, schwefelsaure Lösung (ca. 0.2 M) mit Spuren Vanadium(V)-oxid und organischen Stoffen, Neutralisation mit verd. Natronlauge → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).
- E<sub>2</sub>: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E<sub>3</sub>: Mutterlauge und in wenig Aceton gelöster Sublimationsrückstand → Entsorgung (RH).
- E<sub>4</sub>: Wässrige Mutterlauge → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).
- R<sub>1</sub>: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Essigsäureethylester).

### Auswertung des Versuchs

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 36.83 (s).

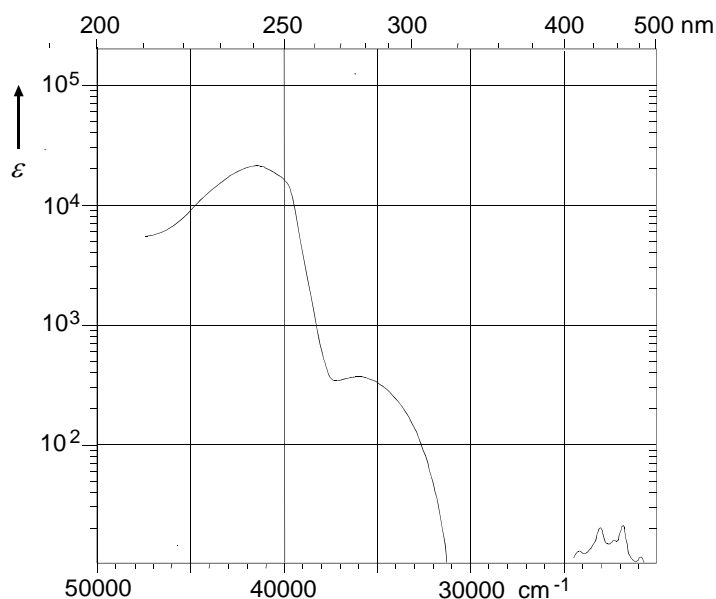
<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **1** (22.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 136.4 (CH), 187.0 (C).

IR-Spektrum von **1** (KBr):

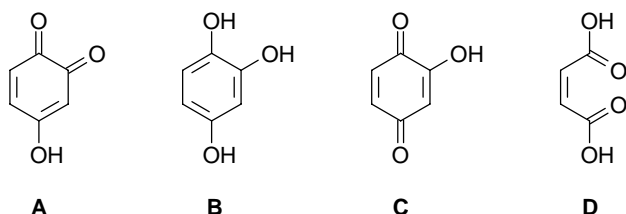


**UV-Spektrum von 1 (n-Hexan):**

$\lambda_{\max}(\epsilon) = 240 (21.500), 278 \text{ nm} (350).$



- \* Formulieren Sie den zu **1** führenden Mechanismus.
- \* Zeigen Sie, daß es sich bei der Bildung von **1** um eine Oxidation handelt (formale Oxidationszahlen, Redox-Partialgleichungen).
- \* Das Redoxsystem Hydrochinon/**1** ist reversibel, formulieren Sie hierfür die *Nernst'sche* Gleichung, Aussage? (z.B. pH-Abhängigkeit).
- \* Lassen sich analoge Oxidationsreaktionen auch für Brenzkatechin und Resorcin formulieren?

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**

- \* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–D** ausschließen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

**Reaktionen von 1**

Man prüfe, ob **1** gegenüber schwefelsaurer Kaliumiodid-Lösung Oxidationswirkung besitzt.

**Umsetzung von 1 mit Hydrochinon:** Die Lösungen von je 500 mg **1** und Hydrochinon in wenig Wasser werden zusammen gegeben; was ist zu beobachten? Ausbeute (mg) und Schmelzpunkt des abgesaugten Produkts werden bestimmt; welche Rückschlüsse auf die Stöchiometrie erlaubt die gefundene Ausbeute?

**Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode**

Zahlreiche, auch substituierte 1,4-Dihydroxy-, 1-Hydroxy-4-amino- und 1,4-Diaminoaromaten sind in gleicher Weise mit Natriumchlorat/Vandium(V)-oxid<sup>[1]</sup>, Natriumperborat/Essigsäure<sup>[2]</sup> oder Cer(IV)-ammoniumsulfat<sup>[3]</sup> oxidierbar. Zur Oxidation mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$  siehe Lit. [4].

- [1] *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band 7/3a **1977**, 7/3b **1979** und 7/3c **1979** (Hrsg.: E. Müller), G. Thieme Verlag, Stuttgart; H.W. Underwood Jr. W.L. Walsh in *Organic Syntheses Coll. Vol. 2* (Hrsg. A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1943**, S. 553–554.
- [2] A. McKillop, J. A. Tarbin, *Tetrahedron* **1987**, 43, 1753–1758.
- [3] L. Syper, K. Kloc, J. Mlochowski, Z. Szulc, *Synthesis* **1979**, 521–522.
- [4] E.B. Vliet in *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* (Hrsg. H. Gilman, A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1941**, S. 482–484.