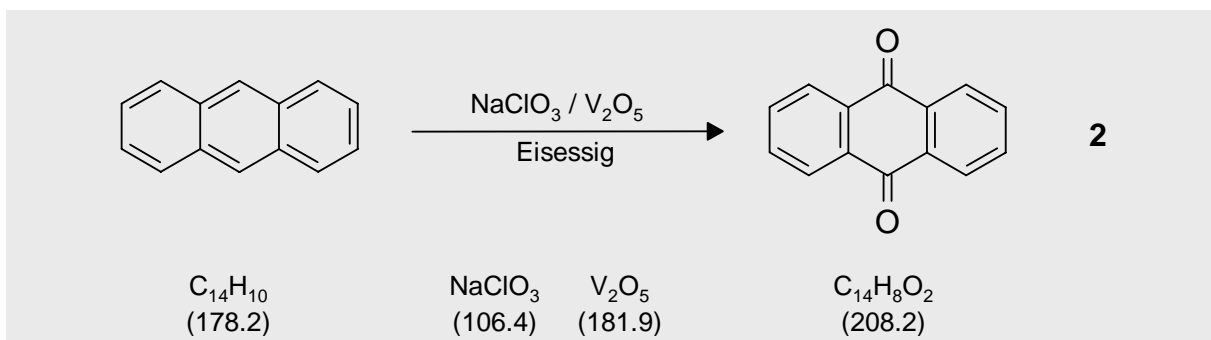


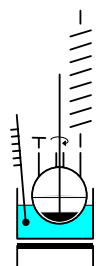
6.1.3.2 Oxidation von Anthracen mit Natriumchlorat in Gegenwart von Vanadium(V)-oxid zu 9,10-Anthrachinon (2)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Anthracen	Schmp. 215–217 °C.
Natriumchlorat	Brandfördernd, Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
Vanadium(V)-oxid	Sehr giftig!
Eisessig	Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 15 hPa. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.

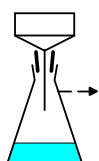


Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem angeklammerten 250-ml-Dreihals-Rundkolben mit KPG-Rührer und Rückflusskühler gibt man zu 60 ml Eisessig und 20 ml 0.2 M Schwefelsäure (Zugabe von 0.2 ml konz. Schwefelsäure zu 20 ml Wasser) 30 mmol (5.35 g) Anthracen, 45 mmol (4.79 g) Natriumchlorat und 40 mg Vanadium(V)-oxid.¹

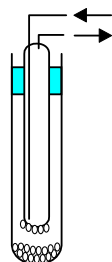
Man erhitzt unter Rühren und Rückfluss zum Sieden. Wenn eine heftige Reaktion einsetzt, wird das Ölbad kurz entfernt, anschließend erhitzt man noch eine weitere Stunde unter Rückfluss.²



Isolierung und Reinigung

Man kühlt im Eisbad bis das Rohprodukt **2** auskristallisiert ist (ca. 1 h), saugt auf einem Büchnertrichter/Absaugflasche ab und wäscht noch zweimal mit je 10 ml Eiswasser nach (→ **E**₁). Es wird lufttrocken gesaugt, dann überführt man das Rohprodukt in eine tarierte Porzellanschale, trocknet bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator und bestimmt Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts **2**.

Zur Reinigung wird 1 g des Rohprodukts bei vermindertem Druck sublimiert (0.1 hPa, Ölbad 150–160 °C) (→ **E**₂). Man bestimme Ausbeute (g, %) und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **2**: 60–70%, Schmp. 285–286 °C.



¹ Welche Funktion hat Vanadium(V)-oxid?

² Wie sind die während der Reaktion zu beobachtenden Farbeffekte zu deuten?

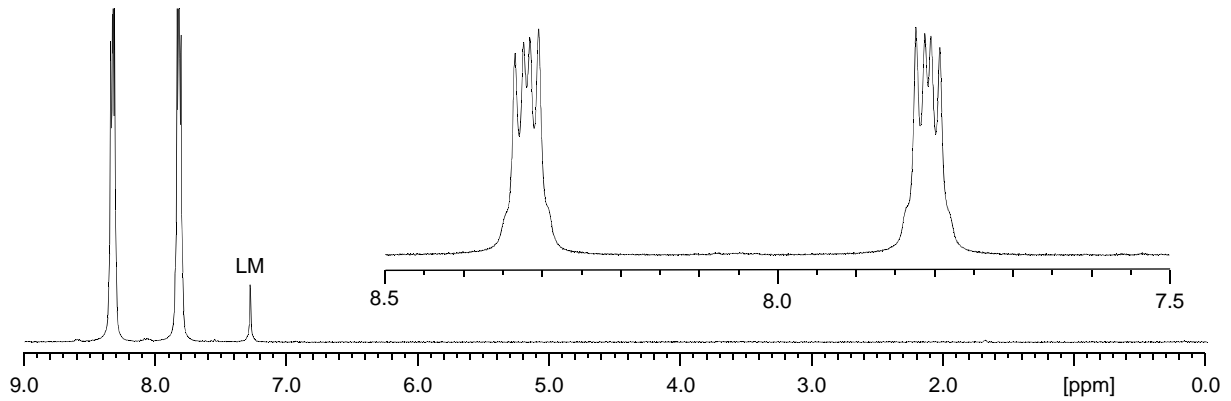
Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Wässrige, essigsäure Lösung mit Spuren Vanadium(V)-oxid → **Entsorgung** (H₂O mit RH).

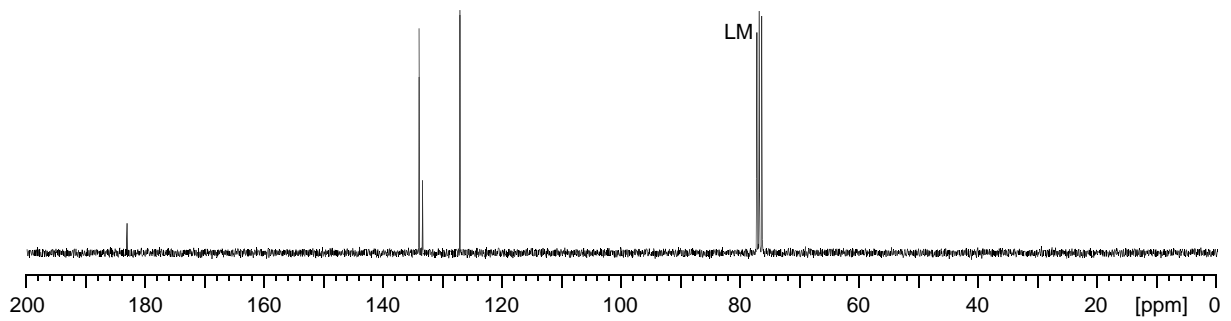
E₂: Sublimationsrückstand in wenig Aceton lösen → **Entsorgung** (RH).

Auswertung des Versuchs

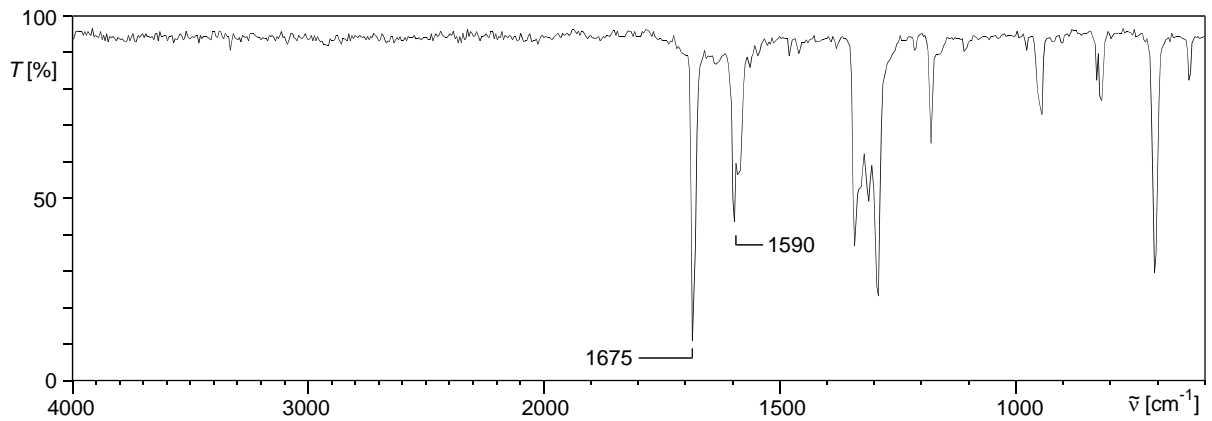
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.75–7.87 (4 H), 8.26–8.40 (4 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 127.26 (CH), 133.53 (C), 134.17 (CH), 183.20 (C).

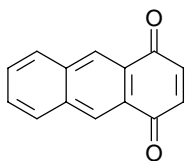
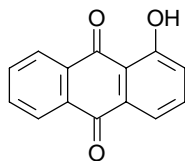
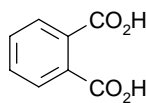
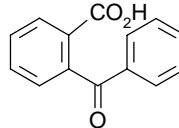


IR-Spektrum von **2** (KBr):



* Formulieren Sie den zu **2** führenden Mechanismus.

* Zeigen Sie, daß es sich bei der Bildung von **2** um eine Oxidation handelt (formale Oxidationszahlen, Redox-Partialgleichungen).

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**A****B****C****D**

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

Reaktionen von 2

Man prüfe, ob **2** gegenüber schwefelsaurer Kaliumiodid-Lösung Oxidationswirkung besitzt.

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^[1], Natriumperborat/Essigsäure^[2] oder Cer(IV)-ammoniumsulfat^[3] oxidierbar. Zur Oxidation mit Na₂Cr₂O₇/H₂SO₄ 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; H.W. Underwood Jr., W.L. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 646–647.
- [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.