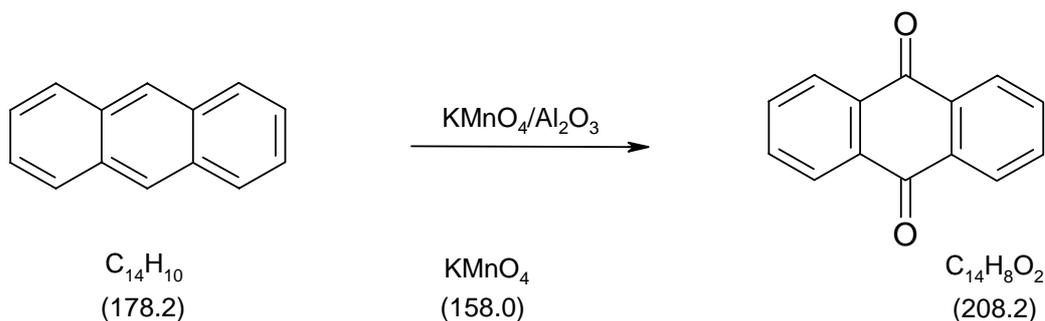


5026 Oxidation von Anthracen zu Anthrachinon



Literatur

Nüchter, M., Ondruschka, B., Trotzki, R., *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, No. 7

Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Oxidation

Aromat, Chinon

Arbeitsmethoden

Mechanochemische Reaktion, Mahlen mit Planetenkugelmühle, Abfiltrieren, Abrotieren

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 2 mmol)

Geräte

Planetenkugelmühle (Pulverisette 7) mit zwei Mahlbechern (20 mL) sowie je sieben Mahlkugeln aus Achat (10 mm), G3-Fritte (Durchmesser 2 cm, Höhe 15 cm) mit Schliff (NS 14), Schliffaufsatz zur Gaseinleitung, 100 mL Rundkolben, Pulvertrichter, Rotationsverdampfer

Chemikalien

Anthracen (Schmp. 215-217 °C)	360 mg (2.02 mmol)
Kaliumpermanganat	3.80 g (24.1 mmol)
Aluminiumoxid (Merck Al ₂ O ₃ 90 aktiv / neutral)	3.8 g
Wasser	380 mg (21.1 mmol)
Dichlormethan (Sdp. 40 °C)	etwa 50 mL
Magnesiumsulfat (wasserfrei)	etwa 5 g

Durchführung der Reaktion

In jedem der beiden Mahlbecher gibt man zu einem Gemisch von 3.8 g Aluminiumoxid und 3.80 g (24.1 mmol) Kaliumpermanganat 360 mg (2.02 mmol) Anthracen und 380 mg (21.1 mmol) Wasser. Das Reaktionsgemisch wird 10 min bei 800 U/min vermahlen.

Aufarbeitung

Die Isolierung des Produkts erfolgt durch Flash-Chromatographie des Reaktionsgemischs. Als Trennsäule wird eine G3-Fritte mit Schliff verwendet, als stationäre Phase Magnesiumsulfat, als Elutionsmittel Dichlormethan. Die Fritte wird mit einer 2 cm hohen Schicht Magnesiumsulfat gefüllt und dann bis zum oberen Rand der Magnesiumsulfatschicht mit Dichlormethan. Als Vorlage dient ein 100 mL Rundkolben.

Der rotbraune Feststoff aus den Mahlbechern wird über einen Pulvertrichter auf die Magnesiumsulfatschicht in der Fritte gegeben. Ein Mahlbecher mit den Kugeln wird mit 10 mL Dichlormethan gründlich ausgeschwenkt, mit der Flüssigkeit wird auch der zweite Mahlbecher ausgespült, und schließlich gibt man die Flüssigkeit auf die mit dem Mahlgut beschickte Säule. Der Schliffaufsatz, der mit einem Schlauch an die Druckluft- oder Stickstoffversorgung angeschlossen ist, wird auf die Fritte gesetzt und die flüssige Phase unter leichtem Druck (1.1 bis 1.2 bar) über die Säule transportiert bis keine Flüssigkeit mehr über der festen Phase steht. Man füllt noch zweimal je 10 mL Dichlormethan nach und eluiert jeweils wieder unter leichtem Druck. Schließlich wird die Säule bis zur Trockne entladen. Vom Eluat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig abdestilliert. Anthrachinon bleibt als gelbe Festsubstanz zurück.

Ausbeute: 420 mg (2.02 mmol, 100%); Schmp 284-287 °C; GC-Reinheit > 99%

Anmerkungen

Die Anwesenheit von Wasser im äquimolaren Verhältnis zum eingesetzten Permanganat ist entscheidend für die erfolgreiche Durchführung der Oxidation auf festem Träger.

Dichlormethan kann als Elutionsmittel schlecht ersetzt werden, da sich in relativ unpolaren Lösungsmitteln das Produkt zu schlecht löst und in protischen Lösungsmitteln überschüssiges Permanganat teilweise mit in Lösung geht.

Magnesiumsulfat verhindert das Mitschleppen von Permanganat durch im Elutionsmittel oder im Mahlgut vorhandenes Wasser.

Führt man die Filtration ohne Überdruck durch, verlängert sich die Aufarbeitungszeit um über eine Stunde.

Die Umsetzung ist auch ohne Planetenkugelmühle durchführbar: Das Reaktionsgemisch wird im Mörser mit einem Pistill für etwa eine halbe Stunde intensiv verrieben bis der hellviolette Farbton in eine hellbraune Farbe übergegangen ist.

Die Ansatzgröße lässt sich bis maximal 10 mmol steigern.

Abfallbehandlung**Recycling**

Das abrotierte Dichlormethan wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
fester Rückstand aus der Fritte	Feststoffabfall, quecksilberfrei, schwermetallhaltig

Zeitbedarf

1 Stunde

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Vermahlen ist das Gemisch unbegrenzt bei Raumtemperatur haltbar.

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik**Reaktionskontrolle mit GC**

Probenvorbereitung: Jeweils eine 5 mg Probe wird in 0.5 mL Dichlormethan gelöst und analysiert.

GC-Bedingungen:

Säule: HP-5; Länge 30 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25µm

Aufgabesystem: Splitverhältnis 1:150

Trärgas: He, Säulenvordruck 41 kPa

Ofentemperatur: Starttemperatur 120 °C, mit einer Steigung von 10 °C/min auf 280 °C

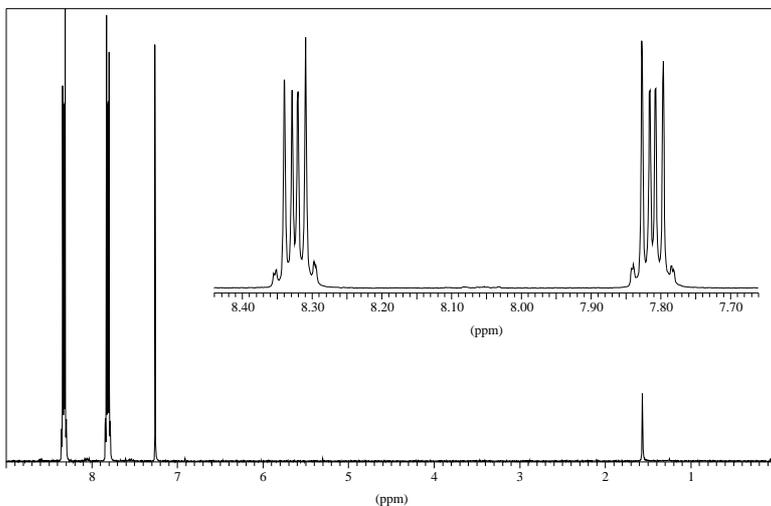
Detektor: 300 °C

Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

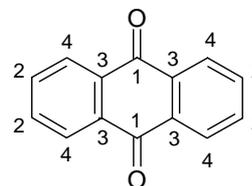
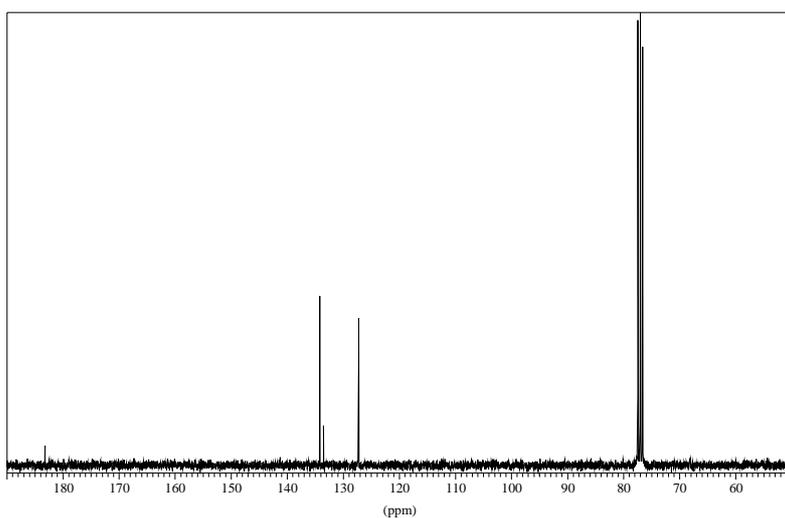
GC vom Produkt

Retentionszeit (min)	Verbindung	Flächen-Prozent
7.89	Anthracen (Edukt)	0.15
9.72	Anthrachinon (Produkt)	99.85

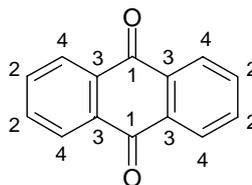
Die Charakterisierung der Verbindungen und die Zuordnung der Retentionszeiten erfolgte mit GC-MS.

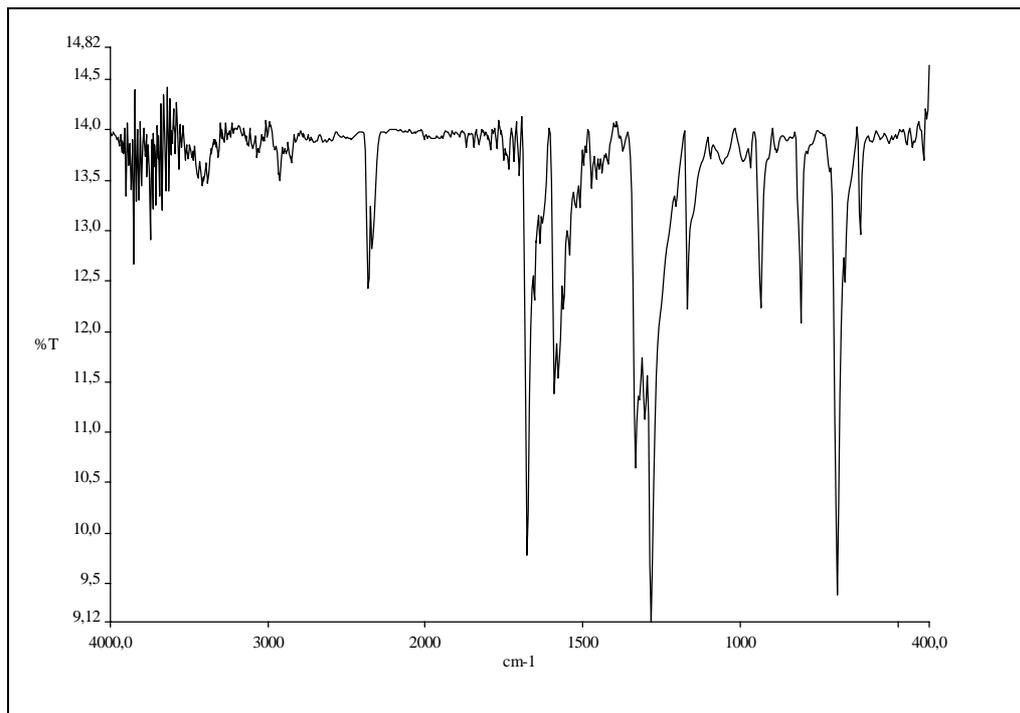
^1H NMR-Spektrum vom Anthrachinon (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
7.81	m (AA')	4	2-H
8.32	m (BB')	4	4-H
1.57			Wasser
7.26			Lsgm.

 **^{13}C NMR-Spektrum vom Anthrachinon (300 MHz, CDCl_3)**

δ (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 Anthrachinon (KBr)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
1680	C = O – Valenz
1590	C = C – Valenz, Aromat