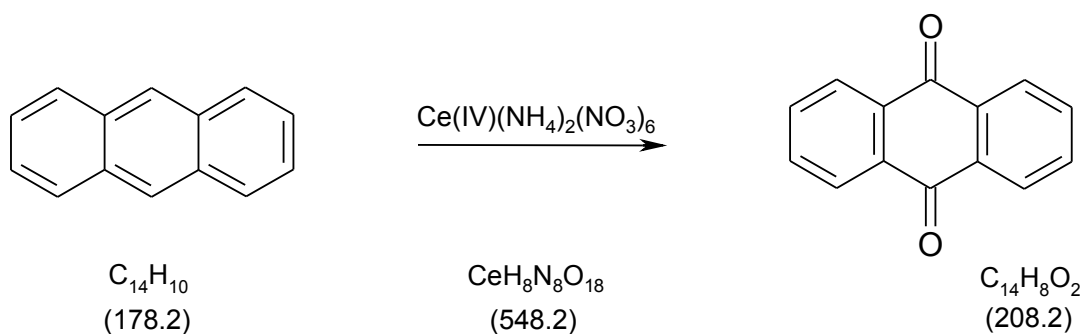


3021 Oxidación de antraceno a antraquinona



Literatura

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

Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos

oxidación
aromáticos, quinona

Métodos o técnicas de trabajo

agitación con barra de agitación magnética, evaporación con rotavapor, filtración, recristalización

Instrucciones (escala 10 mmol)

Equipo

matraz de fondo redondo de 250 mL, agitador magnético con barra de agitación magnética, rotavapor, matraz Kitasato, embudo Büchner, desecador

Productos

antraceno (pf 215-217 °C)	1,78 g (10,0 mmol)
nitrate de amonio y cerio(IV)	21,9 g (40,0 mmol)
tetrahidrofurano (p eb 66 °C)	65 mL
agua	170 mL
ácido acético (99-100%) (p eb 118 °C)	150 mL

Reacción

En un matraz de fondo redondo de 250 mL se introducen 1,78 g (10,0 mmol) de antraceno y 65 mL de tetrahidrofurano y se añaden 20 mL de agua mientras se agita la mezcla. Se forma una suspensión blanca a la que se añaden 21,9 g (40,0 mmol) de nitrate de amonio y cerio(IV), continuando la agitación durante 5 minutos más.

Elaboración

El disolvente se evapora hasta 15 mL en el rotavapor a 25 hPa. El residuo del matraz está formado por una fase acuosa y un sólido. La fase sólida se decanta o se filtra el sólido. Para eliminar cualquier compuesto soluble en agua, se introduce el sólido en un matraz Erlenmeyer o en uno de fondo redondo y se lava concienzudamente con 150 mL de agua antes de filtrarlo. Se seca el sólido en un matraz de fondo redondo en el rotavapor a 20 hPa y con el baño de agua a 50 °C, o en un desecador a vacío. Rendimiento bruto: 2,07 g; pureza según GC 96%

El producto bruto se recrystaliza de 100 mL de ácido acético (99-100%).

Rendimiento: 1,69 g (8,12 mmol, 81%); agujas amarillas; pf 284 °C; pureza según GC 100%

Después de evaporar el disolvente de las aguas madres, puede recrystalizarse el residuo de 50 mL de ácido acético.

Rendimiento: 179 mg (0,86 mmol, 8.6%); pureza según GC 100%

Rendimiento total: 1,86 g (8,98 mmol, 90%)

Comentarios

No es necesario secar el producto bruto antes de la recrystalización, si no es necesario calcular el rendimiento de producto bruto.

Manejo de residuos**Eliminación de residuos**

Residuo	Eliminación
mezcla evaporada de tetrahidrofurano y agua	mezcla de disoluciones acuosas, libres de halógenos
filtrado acuoso del aislamiento del producto bruto	mezcla de disoluciones acuosas, libres de halógenos, conteniendo metales pesados
aguas madres de la recrystalización	neutralizar con NaOH, luego: mezcla de disoluciones acuosas, libres de halógenos

Tiempo

1 hora

Pausa

Después de la evaporación del disolvente en el rotavapor

Grado de dificultad

Fácil

Instrucciones (escala 2 mmol)

Equipo

matraz de fondo redondo de 50 mL, agitador magnético con barra de agitación magnética, rotavapor, matraz Kitasato, embudo Büchner, desecador

Productos

antraceno (pf 215-217 °C)	356 mg (2,00 mmol)
nitrate de amonio y cerio(IV)	4,39 g (8,00 mmol)
tetrahidrofurano (p eb 66 °C)	13 mL
agua	34 mL
ácido acético (99-100%) (p eb 118 °C)	30 mL

Reacción

En un matraz de fondo redondo de 50 mL se introducen 356 mg (2,00 mmol) de antraceno y 13 mL de tetrahidrofurano y se añaden 4 mL de agua mientras se agita la mezcla. Se forma una suspensión blanca a la que se añaden 4,39 g (8,00 mmol) de nitrate de amonio y cerio(IV), continuando la agitación durante 5 minutos más.

Elaboración

El disolvente se evapora hasta unos 3 mL en el rotavapor a 25 hPa. El residuo del matraz está formado por una fase acuosa y un sólido. La fase sólida se decanta o se filtra el sólido. Para eliminar cualquier compuesto soluble en agua, se introduce el sólido en un matraz Erlenmeyer o en uno de fondo redondo y se lava concienzudamente con 30 mL de agua antes de filtrarlo. Se seca el sólido en un matraz de fondo redondo en el rotavapor a 20 hPa y con el baño de agua a 50 °C, o en un desecador a vacío. Rendimiento bruto: 414 mg; pureza según GC 96%

El producto bruto se recristaliza de 20 mL de ácido acético (99-100%).

Rendimiento: 339 mg (1,63 mmol, 81%); agujas amarillas; pf 284 °C; pureza según GC 100%

Después de evaporar el disolvente de las aguas madres, puede recristalizarse el residuo de 10 mL de ácido acético.

Rendimiento: 30 mg (0,14 mmol, 7%); pureza según GC 100%

Rendimiento total: 369 mg (1,77 mmol, 88%)

Comentarios

No es necesario secar el producto bruto antes de la recristalización, si no es necesario calcular el rendimiento de producto bruto.

Manejo de residuos

Eliminación de residuos

Resíduo	Eliminación
mezcla evaporada de tetrahidrofurano y agua	mezcla de disoluciones acuosas, libres de halógenos
filtrado acuoso del aislamiento del producto bruto	mezcla de disoluciones acuosas, libres de halógenos, conteniendo metales pesados
aguas madres de la recristalización	neutralizar con NaOH, luego: mezcla de disoluciones acuosas, libres de halógenos

Tiempo

1 hora

Pausa

Después de la evaporación del disolvente en el rotavapor

Grado de dificultad

Fácil

Analíticas

Monitorización de la reacción con TLC

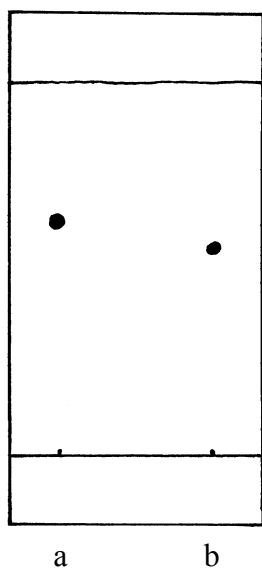
Preparación de muestras:

Mezcla de reacción: Se diluyen cuatro gotas de la mezcla de reacción con 1 mL de *tert*-butilmetileter y se extraen con 0,5 mL de agua. Se aplica la fase orgánica.

Sólido: Se disuelven unos pocos cristales del sólido en 1 mL de *tert*-butilmetileter y se aplica la disolución.

Condiciones de TLC:

adsorbente:	Placas de aluminio para TLC Merck gel de sílice 60 F ₂₅₄ , 5 x 10 cm
eluyente:	acetato de etilo/ciclohexano 50:50
R _f (antraceno a)	0,62
R _f (antraquinona b)	0,55



Monitorización de la reacción con

Preparación de muestras:

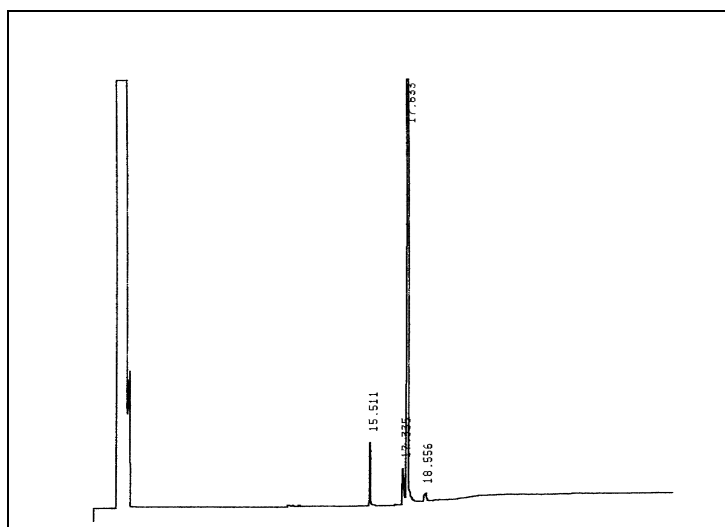
Se diluyen cuatro gotas de la mezcla de reacción con 1 mL de *tert*-butilmetileter y se extraen con 0,5 mL de agua. Se inyectan 2 μ L de la fase orgánica.

Se disuelven unos pocos cristales del sólido en 1 mL de *tert*-butilmetileter y se aplican 2 μ L de la disolución.

Condiciones de GC:

columna:	Macherey y Nagel, SE-54, L=25 m, d=0,32 mm, capa=0,25 μ m
inyección:	inyector 250 °C, inyección partida 1:20, volumen inyectado 2 μ L
gas portador:	N ₂ , presión precolumna 62 kPa
horno:	100 °C (1 min), 10 °C/min 250 °C (30 min)
detector:	FID, 275 °C

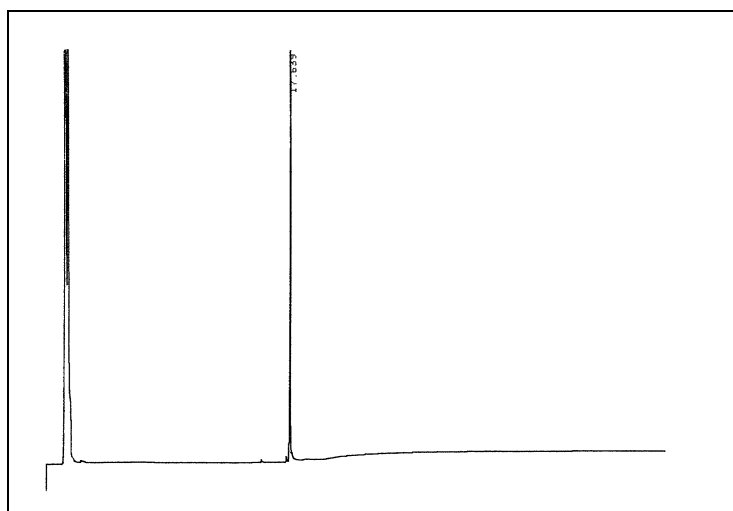
El porcentaje de concentración se calculó a partir del área de los picos

GC del producto bruto

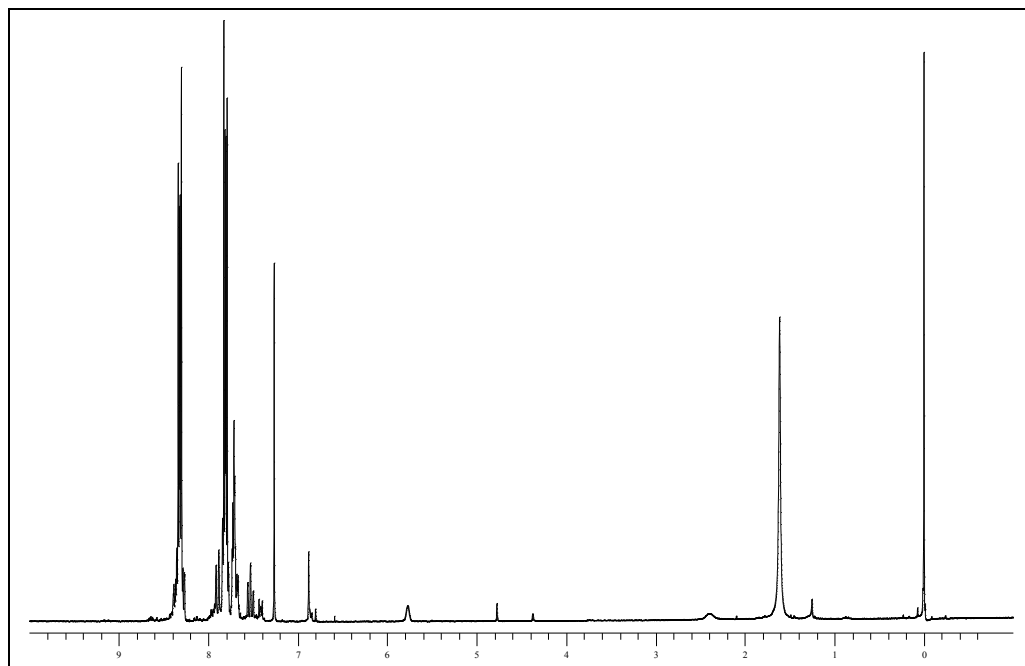
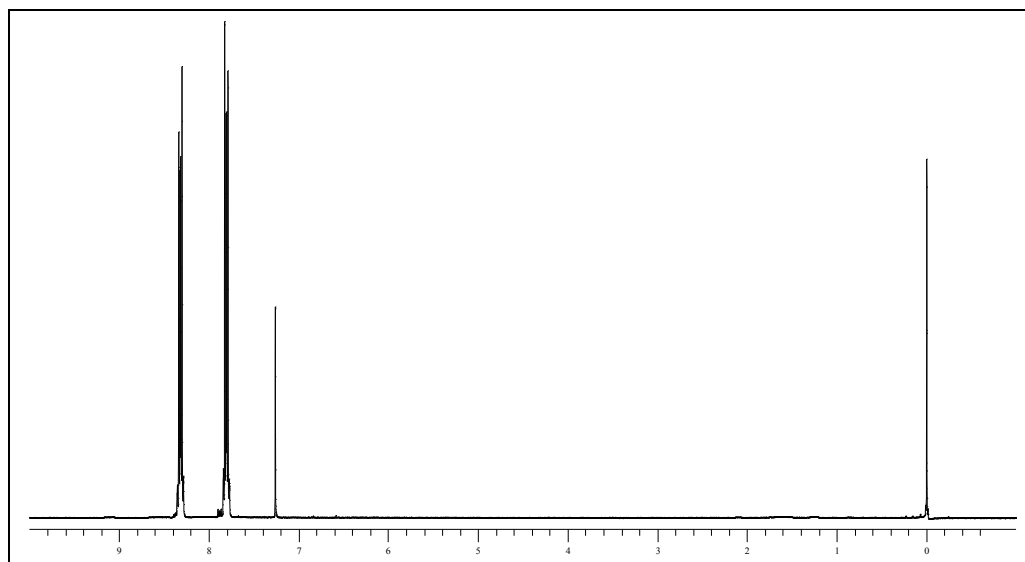
Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
17,6	producto (antraquinona)	96,4
15,5	reactivo (antraceno) (GC/MS)	2,1
17,3	subproducto (antrona) (GC/MS) ³	1,1
18,6	subproducto (2-hidroxiantraquinona) (GC/MS) ⁴	0,4

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

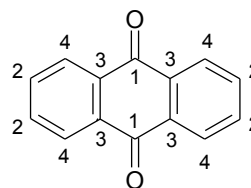
⁴ m/e: 224 (M⁺), 223, 196, 168, 139, 84, 76.

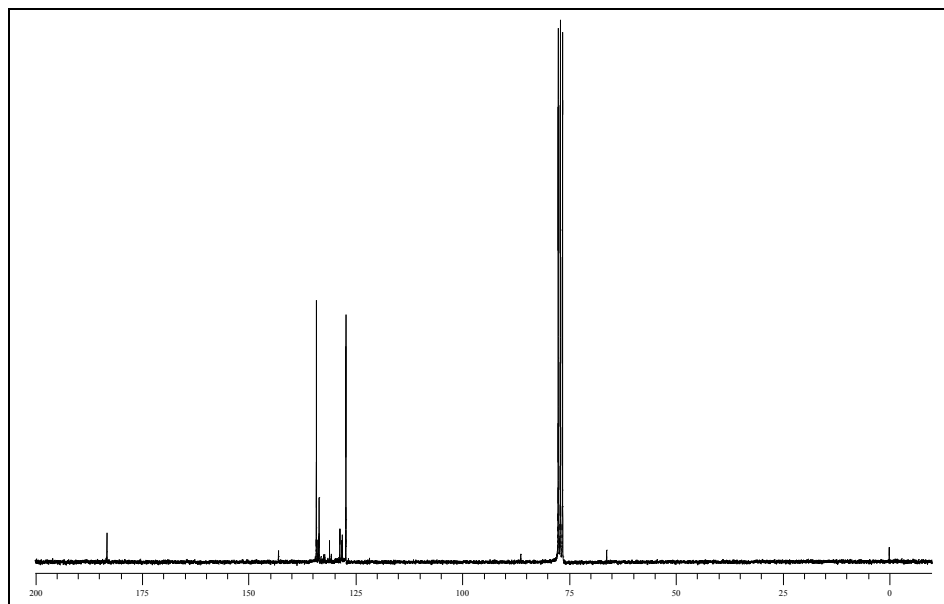
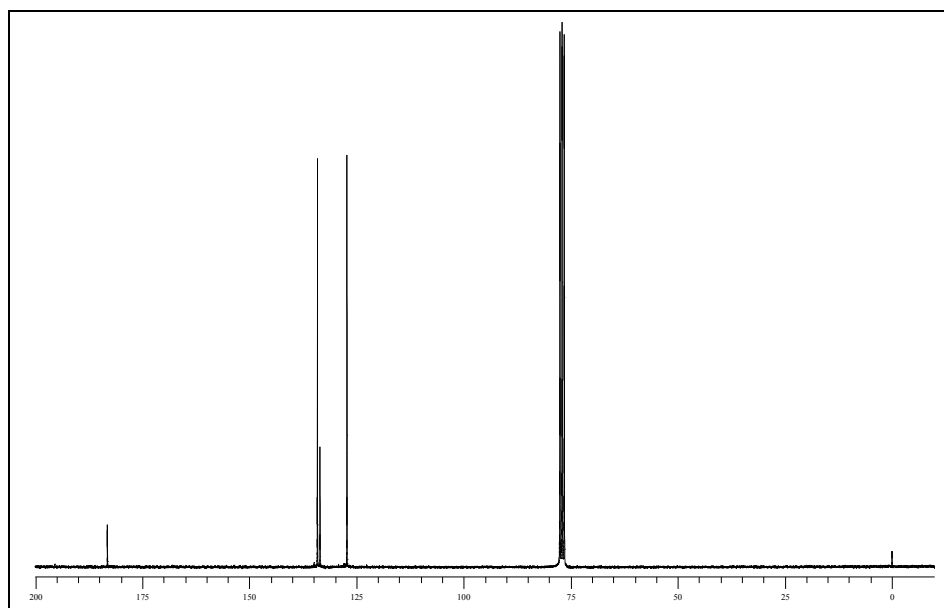
GC del producto puro

Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
17,6	producto (antraquinona)	100

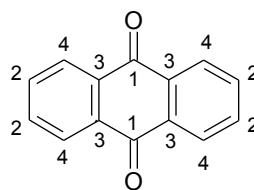
Espectro ^1H NMR del producto bruto (250 MHz, CDCl_3)**Espectro ^1H NMR del producto puro (250 MHz, CDCl_3)**

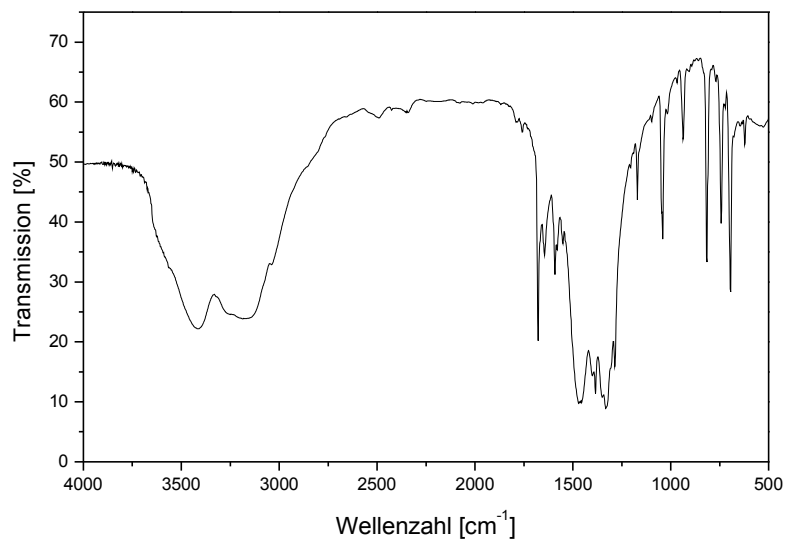
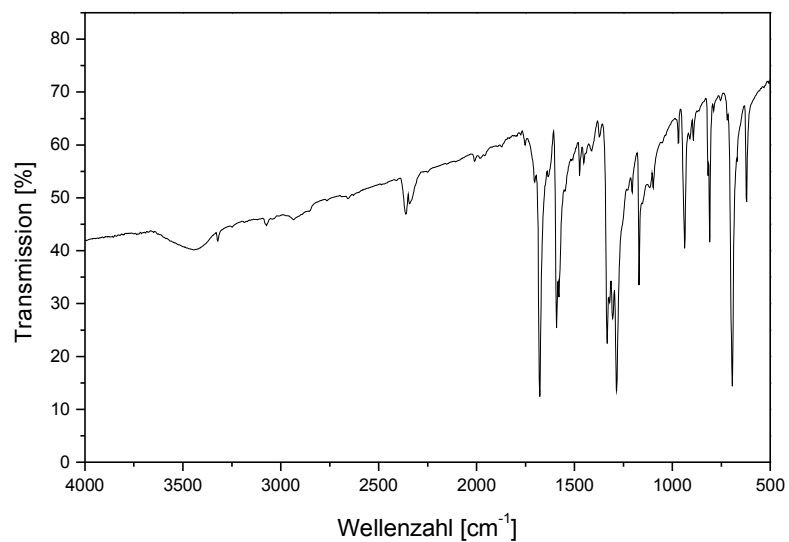
δ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
7,81	m (AA')	4	2-H
8,32	m (BB')	4	4-H
7,26			disolvente



Espectro ^{13}C NMR del producto bruto (62.5 MHz, CDCl_3)**Espectro ^{13}C NMR del producto puro (62.5 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Asignación
127,2	C-4
133,5	C-3
134,1	C-2
183,1	C-1
76,5-77,5	disolvente



Espectro IR del producto bruto (KBr)**Espectro IR del producto puro (KBr)**

(cm ⁻¹)	Asignación
1680	tensión C = O
1590	tensión C = C, areno