

Friedrich Wilhelm Steuber¹⁾ und Karl Dimroth

Polarographische Bestimmung der Halbstufenpotentiale von arylierten Phenolen mit der rotierenden Graphitelektrode

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

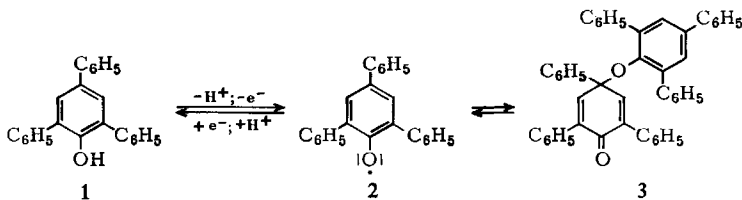
(Eingegangen am 8. Juli 1965)

■

Die Halbstufenpotentiale zahlreicher arylierter Phenole konnten mit Hilfe einer neu entwickelten rotierenden Graphitelektrode in Acetonitril/Wasser (9:1) in alkalischem Puffer für den Einelektronenübergang zu den Phenoxylen, sowie in Essigsäure/Wasser (9:1) für den Zweielektronenübergang zu den Chinolacetaten anodisch gemessen werden. Die gemessenen Potentiale gehören zu den höchsten durch anodische Polarographie bisher bestimmten.

■

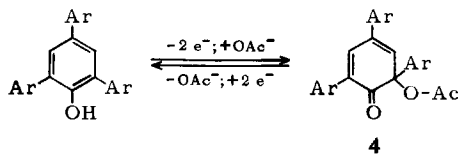
Bei der Dehydrierung von 2.4.6-Triphenyl-phenol (1) entsteht ein gegen Sauerstoff beständiges rotes 2.4.6-Triphenyl-phenoxy-Radikal 2, das mit dem dimeren Chinol 3 in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht steht²⁾.



Das Radikal ist ein relativ starkes Oxydationsmittel und vermag zum Beispiel 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol glatt zum 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy zu oxydieren.

Wir haben eine größere Zahl ähnlicher arylierter Phenole hergestellt, und es schien uns wünschenswert, die Redoxpotentiale dieser auch als Oxydationsmittel und Dehydrierungskatalysatoren geeigneten Verbindungen³⁾ durch exakte Messungen festzulegen.

Nur in neutralem und basischem Medium sind die Radikale beständig. In saurer Lösung disproportionieren sie zu Chinolderivaten und Phenolen. Durch Oxydation der Phenole in saurer Lösung erhält man unmittelbar die höhere Oxydationsstufe der Chinole (*ortho*- bzw. *para*-Derivate, hier nur als *ortho*-Chinolderivat 4 formuliert).



¹⁾ F. W. Steuber, Dissertat. Univ. Marburg 1963.

²⁾ ^{2a)} K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 2058 (1957); ^{2b)} K. Dimroth und A. Berndt, Angew. Chem. 76, 434 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 385 (1964).

³⁾ K. Dimroth und K. H. Wolf, Angew. Chem. 72, 777 (1960).

1. Messungen in Acetonitril/Wasser mit basischem Puffer

Da die Phenole durchweg wasserunlöslich sind, mußten geeignete organische Lösungsmittel gefunden werden, die von den Phenoxylen nicht angegriffen werden. Die hohe Reaktionsfähigkeit der Phenoxyle gegenüber Alkoholen, Säuren, Amiden, Aminen und auch Ketonen, wie Aceton, schloß die Verwendung der meist üblichen Lösungsmittel für die Polarographie aus^{*)}. Es eignet sich nach Kraft⁴⁾ hochgereinigtes wasserfreies Acetonitril. Ein Zusatz bis zu 10% Wasser beeinträchtigt die Stabilität nicht und die Löslichkeit nur wenig. Wegen der Abhängigkeit der Potentiale vom pH mußte ein Puffer zugesetzt werden. Tetramethylammoniumhydroxid/Tetramethylammoniumchlorid erwies sich als geeignet.

Da die präparative Darstellung der reinen Phenoxyle nicht immer gelingt, haben wir die Phenole eingesetzt und anodisch polarographiert.

Größere Schwierigkeiten bereitete die Wahl einer geeigneten Indikatorelektrode. Alle gebräuchlichen Quecksilberelektroden konnten wegen der hohen Potentiale der Phenoxyle nicht verwendet werden, da diese mit dem Quecksilber unter Bildung von Quecksilberphenolaten reagieren. Auch rotierende und vibrierende Platinelektroden erwiesen sich als ungeeignet, da sie sehr rasch vergiftet werden. Zudem ist bekannt, daß selbst das reversible Chinon/Hydrochinon-System an der rotierenden Platinelektrode irreversibel ist⁵⁾. Auf die Verwendung von wachsimprägnierten Graphitelektroden und Kohlenstoff-Pasten-Elektroden wurde verzichtet, da wegen der Diffusionsverhältnisse an diesen stationären Elektroden die Fehlergrenzen zu hoch sind.

Als hervorragend geeignet erwies sich dagegen eine rotierende Graphitelektrode, die im einzelnen im experimentellen Teil beschrieben wird.

Die Potentiale wurden gegen eine wäßrige Silberchlorid-Elektrode gemessen und sind ausgezeichnet reproduzierbar. Sie konnten in Acetonitril/Wasser mit Tetramethylammoniumhydroxid und Tetramethylammoniumchlorid bis +800 mV mit einer Fehlergrenze von ± 1 mV bestimmt werden.

Die unter diesen Bedingungen gemessenen Halbstufenpotentiale sind in Tab. 1 aufgeführt.

In basischem Medium findet ein reversibler Einelektronenübergang statt. Wir wiesen diese reversiblen Elektrodenvorgänge nach, indem wir aus den polarographischen Kurven die Funktion $\log \frac{i}{i_d - i} = f(E)$ ermittelten. Wie für eine reversible Reaktion gefordert, sind die Kurven der Funktion für fast alle Phenoxyle Geraden. Das bestätigt unsere Annahme, daß man bei den angewandten Konzentrationen das nachgelagerte Gleichgewicht der Dimerisierung vernachlässigen darf. Die Steigung der erhaltenen Geraden $\frac{dE}{d \log \frac{i}{i_d - i}}$ steht in allen Fällen in guter Übereinstimmung mit dem für einen Einelektronenübergang geforderten Wert von 59 mV.

*) Potentiale von Aroxylen mit tert.-Butyl-Gruppen, die allerdings erheblich tiefer liegen, wurden kürzlich von H. Mauser und B. Nickel, Angew. Chem. 77, 378 (1965), in Äthanol nach einer statischen Methode gemessen.

4) K. J. Kraft, Dissertat., Univ. Marburg 1963.

5) D. B. Julian und W. R. Ruby, J. Amer. chem. Soc. 72, 4719 (1950).

Tab. 1. Halbstufenpotentiale für die Systeme Phenol/Phenoxyl in Acetonitril/Wasser (9:1) mit Tetramethylammoniumhydroxid ($c = 0.01\text{ m}$) und Tetramethylammoniumchlorid ($c = 0.01\text{ m}$) gegen die wäßrige Silberchlorid-Elektrode

Verbindung	$E_{1/2}$ [mV]
4-Phenyl-2.6-dicyan-phenol ⁶⁾	> +800
2.4.6-Triphenyl-3.5-dicyan-phenol ⁶⁾	+723
3-Chlor-2.4.6-triphenyl-5-cyan-phenol ⁸⁾	+612
4.6-Diphenyl-2-cyan-phenol ⁶⁾	+593
2.6-Diphenyl-4-cyan-phenol ⁷⁾	+549
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -brom-phenyl]-3-cyan-phenol ⁸⁾	+452
1.3.9-Triphenyl-10-carboxy-4-cyan-phenanthrol-(2) ⁹⁾	+440
2.4.6-Triphenyl-3-cyan-phenol ⁸⁾	+433
2.4.6-Tris-[<i>p</i> -brom-phenyl]-phenol ⁸⁾	+406
2.3.4.5.6-Pentaphenyl-phenol ¹⁰⁾	+366
3-Chlor-2.4.6-triphenyl-phenol ¹¹⁾	+347
10-Carboxymethyl-1.3.9-triphenyl-phenanthrol-(2) ⁹⁾	+328
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -cyan-phenyl]-phenol ¹²⁾	+294
4-Phenyl-2.6-bis-[<i>p</i> -brom-phenyl]-phenol ⁸⁾	+257
1.3.9-Triphenyl-10-carboxy-phenanthrol-(2) ⁹⁾	+250
2.3.4.6-Tetraphenyl-phenol ¹¹⁾	+238
1.3.9-Triphenyl-phenanthrol-(2) ⁹⁾	+238
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -brom-phenyl]-phenol ¹¹⁾	+236
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -sulfo-phenyl]-phenol ¹³⁾	+227
2.4.6-Tris-[biphenyl-(4)]-phenol ¹⁴⁾	+216
2.6-Diphenyl-4-[biphenyl-(4)]-phenol ¹⁴⁾	+215
4-Phenyl-2.6-bis-[biphenyl-(4)]-phenol ¹⁴⁾	+211
2.4.6-Triphenyl-phenol ^{2a)}	+211
4.6-Diphenyl-2-[biphenyl-(4)]-phenol ¹⁴⁾	+202
2.4.6-Tris-[<i>p</i> -phenoxy-phenyl]-phenol ^{2a)}	+179
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-phenol ¹⁵⁾	+167
4-Fluor-2.6-diphenyl-phenol ⁷⁾	+164
4-Phenyl-2.6-bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-phenol ¹⁵⁾	+156
2.4.6-Tris-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-phenol ¹⁵⁾	+124
4-tert.-Butyl-2.6-diphenyl-phenol ¹⁶⁾	+120
6-tert.-Butyl-2.4-diphenyl-phenol ¹⁶⁾	+112
4.6-Di-tert.-butyl-2-phenyl-phenol ¹⁷⁾	+76
2.6-Di-tert.-butyl-4-phenyl-phenol ¹⁸⁾	-14
2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol ¹⁹⁾	-59

6) K. Dimroth und K. J. Kraft, unveröffentlichte Versuche.

7) H. D. Schminke, Dissertat., Univ. Marburg 1961.

8) K. H. Müller, Dissertat., Univ. Marburg 1963.

9) H. Perst, Dissertat., Univ. Marburg 1965.

10) K. Worschech, Dissertat., Univ. Marburg 1960.

11) K. Schlömer, Dissertat., Univ. Marburg 1959.

12) A. Berndt, Dissertat., Univ. Marburg 1965.

13) K. H. Blöcher, Dissertat., Univ. Marburg 1961.

14) D. A. Hammel, Dissertat., Univ. Marburg 1964.

15) W. Umbach, Dissertat., Univ. Marburg 1962.

16) W. Michel, Dissertat., Univ. Marburg 1961.

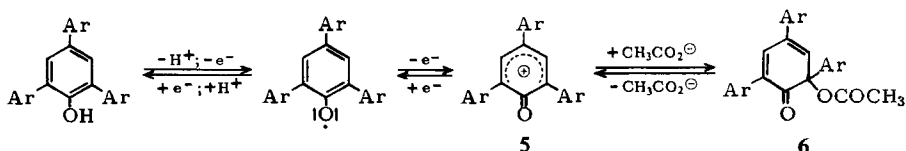
17) E. Müller, A. Schick, R. Mayer und K. Scheffler, Chem. Ber. **93**, 2649 (1960).

18) E. Müller, A. Schick und K. Scheffler, Chem. Ber. **92**, 474 (1959).

19) G. H. Stillson, D. W. Sawyer und C. H. Hunt, J. Amer. chem. Soc. **67**, 303 (1945); C. D. Cook, J. org. Chemistry **18**, 261 (1953).

2. Messungen in Essigsäure

In saurer Lösung (Essigsäure/Wasser 9:1 mit 5% Natriumacetat) werden die Phenole rasch weiteroxydiert, wobei die aus den Phenoxy-Kationen **5** entstehenden Chinolacetate **6** als Endprodukte auftreten *).



Unter diesen Bedingungen konnten wir die Halbstufenpotentiale zahlreicher Phenole bis etwa +1100 mV gegen die wäßrige Silberchlorid-Elektrode mit einer Fehlergrenze von ± 2 mV bestimmen (Tab. 2).

Tab. 2. Halbstufenpotentiale für die Systeme Phenol/Chinolacetat in Essigsäure/Wasser (9:1) mit 5% Natriumacetat gegen die wäßrige Silberchlorid-Elektrode

Verbindung	$E_{1/2}$ [mV]
2.4.6-Triphenyl-3.5-dicyan-phenol ⁸⁾	+1061
2.6-Diphenyl-4-cyan-phenol ⁷⁾	+952
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -brom-phenyl]-3-cyan-phenol ⁸⁾	+931
2.3.4.5.6-Pentaphenyl-phenol ¹⁰⁾	+930
2.4.6-Triphenyl-3-cyan-phenol ⁸⁾	+926
2.4.6-Tris-[<i>p</i> -brom-phenyl]-phenol ⁸⁾	+875
3-Chlor-2.4.6-triphenyl-phenol ¹¹⁾	+858
2.3.4.6-Tetraphenyl-phenol ¹¹⁾	+854
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -cyan-phenyl]-phenol ¹²⁾	+845
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -sulfo-phenyl]-phenol ¹³⁾	+803
4-Phenyl-2.6-bis-[<i>p</i> -brom-phenyl]-phenol ⁸⁾	+794
2.4.6-Triphenyl-phenol ^{2a)}	+786
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -brom-phenyl]-phenol ¹¹⁾	+784
4-Fluor-2.6-diphenyl-phenol ⁷⁾	+757
2.4.6-Tris-[<i>p</i> -phenoxy-phenyl]-phenol ^{2a)}	+747
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-phenol ¹⁵⁾	+710
4-Phenyl-2.6-bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-phenol ¹⁵⁾	+692
2.4.6-Tris-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-phenol ¹⁵⁾	+671

Auch für diese Elektrodenreaktionen sind die Kurven der Funktion $\log \frac{i}{i_d - i} = f(E)$ Geraden, die Steigung dieser Geraden $\frac{dE}{d \log \frac{i}{i_d - i}}$ weicht aber teilweise sehr stark von

dem für einen Zweielektronenübergang geforderten Wert von 29.5 mV ab. Daraus folgt, daß ganz analog der Semichinonzwischenstufe bei der Oxydation von Hydrochinon auch bei der Oxydation unserer Phenole in saurer Lösung intermediär Radikale auftreten, die dann weiter zu den Chinolderivaten oxydiert werden. Über das Index-

*) Chinolacetate wurden von uns in zahlreichen Fällen mit fast quantitativen Ausbeuten isoliert. Darüber soll später berichtet werden.

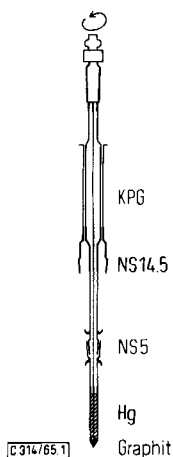
potential E_i konnten wir nach *Michaelis*²⁰⁾ und *Brdicka*²¹⁾ die „Bildungskonstanten“ für diese Radikale berechnen. Sie liegen alle in der Größenordnung von 1 bis 30 Mol/l, sind aber wegen des Fehlers bei der Ermittlung von E_i mit ± 1 mV mit einem Fehler bis etwa 20% behaftet. Die Reversibilität der Elektrodenvorgänge wurde am Beispiel des 2.4.6-Triphenyl-phenols überprüft. Bei der anodischen Bestimmung des Phenols und bei der kathodischen Bestimmung des entsprechenden Chinolacetates erhielten wir übereinstimmende Halbstufenpotentiale. Aus der Ähnlichkeit der polarographischen Kurven aller unter diesen Bedingungen untersuchten Phenole schließen wir, daß auch die Elektrodenreaktionen für die anderen Phenole reversibel sind.

Wegen der Unsicherheit der Größe der Diffusionspotentiale und der verschiedenen Solvatation scheint es uns nicht sinnvoll, die in Essigsäure/Wasser und in Acetonitril/Wasser gemessenen Halbstufenpotentiale auf in rein wäßrigen Systemen bestimmte Potentiale zu beziehen. Unsere Werte geben jedoch ein klares Bild über die relative Größe der Oxydationspotentiale der verschieden substituierten Phenole in den beiden Lösungsmitteln.

Beschreibung der Versuche

1. *Polarograph*: Alle Messungen wurden mit dem Polarecord E 261 der Fa. Metrohm AG, Herisau (Schweiz), durchgeführt.

2. *Rotierende Graphitelektrode*: Die von uns entwickelte rotierende Graphitelektrode (Abbild.) besteht aus einem in Glas eingeschmolzenen Graphitstück, das mit einem Synchron-



Rotierende Graphitelektrode

motor in Rotation versetzt wird. Der elektrische Kontakt erfolgt über Quecksilber. Nach unseren Erfahrungen erwies sich als besonders geeignet ein kegelförmiges Graphitstück, das um die Kegellachse rotiert.

Wir veränderten die Oberfläche dieses Graphitstückes über einen größeren Bereich. Die besten Polarogramme werden mit etwa 5 mm² Oberfläche erhalten.

²⁰⁾ L. Michaelis, Chem. Reviews **16**, 243 (1935).

²¹⁾ R. Brdicka, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 314 (1941).

Serienversuche mit einer Reihe von Graphitsorten, die sich in Härte, Reinheit und Porenweite unterschieden, ergaben nur dann brauchbare Ergebnisse, wenn der verwendete Graphit sehr rein und nicht zu grobporig war²²⁾.

3. *Bezugselektrode*: Bei allen Messungen diene als Bezugselektrode eine mit gesätt. wäbr. Kaliumchloridlösung gefüllte Silber/Silberchlorid-Elektrode ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ gesätt. aq...), deren Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode $+203$ mV beträgt. Das Potential dieser Elektrode ist über einen größeren Zeitraum konstant, wenn man den mit gesätt. wäbr. Kaliumchloridlösung gefüllten Stromschlüssel nach einiger Zeit erneuert.

4. *Reinigung des Acetonitrils*: Das Acetonitril wurde nach Pratt²³⁾ zuerst völlig wasserfrei gemacht, um dann eine Acetonitril/Wasser-Mischung mit genau festgelegtem Wassergehalt herstellen zu können. 1000 ccm käufliches Acetonitril wurden unter Zusatz von 100 ccm Benzol über eine genügend lange Kolonne fraktioniert. Dabei destillierte bei 66° ein ternäres Gemisch Acetonitril/Benzol/Wasser, bei 72° ein binäres Gemisch Acetonitril/Benzol und schließlich bei 81.6° das reine, völlig wasserfreie Acetonitril über. Zur Zerstörung aller reduzierenden Substanzen wurde zusätzlich vorher $1/2$ Sde. über soviel 2.4.6-Triphenyl-phenoxyll unter Rückfluß gekocht, bis die rote Farbe des Radikals nicht mehr verschwand.

5. *Durchführung der Messungen*: Mit einem Spannungsvorschub von 1 V/6 Min. wurde in Spannungsbereichen zwischen -250 mV und $+1500$ mV gegen die Silberchlorid-Elektrode polarographiert. Die Konzentration des Depolarisators betrug 10^{-4} bis 10^{-3} Mol/l, wobei Diffusionsstromstärken von 10^{-6} bis 10^{-5} A resultierten. Bei der benutzten Meßanordnung betrug der Widerstand 1000 bis 1300 Ohm. Da der Spannungsabfall über der Lösung bei diesen Werten für Stromstärke und Widerstand nicht vernachlässigt werden darf, führten wir in allen Fällen eine *iR*-Korrektur durch.

Alle Messungen wurden bei 25.0° vorgenommen. Die Testlösung, 10 bis 20 ccm, wurde mit nachgereinigtem Reinstickstoff, der bei der gleichen Temperatur mit dem entsprechenden Lösungsmittel gesättigt war, luftfrei geblasen.

Bei den Messungen in Acetonitril/Wasser betrug die Konzentration an Tetramethylammoniumhydroxid und Tetramethylammoniumchlorid je 0.01 Mol/l, in Essigsäure/Wasser wurden 5% Natriumacetat als Leitsalz zugesetzt.

Alle in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Halbstufenpotentiale sind Mittelwerte aus mindestens 20 Einzelmessungen.

²²⁾ Bezugsquelle für den verwendeten hochreinen Graphit: Ringsdorf-Werke GmbH, Bad Godesberg-Mehlem.

²³⁾ H. R. G. Pratt, Ind. Chemist 23, 658 und 727 (1947).