

Karl Dimroth und Karl Josef Kraft

Potentiometrische Bestimmung der Redoxpotentiale arylierter Phenole

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 8. Juli 1965)

■

Durch potentiometrische Titration der Lithiumsalze von arylierten Phenolen mit Gold(III)-chlorid wurden die Formalpotentiale von stabilen Phenoxylen in wasserfreiem Acetonitril bestimmt.

■

Es schien uns wünschenswert, die in der voranstehenden Arbeit¹⁾ gemessenen Halb-stufenpotentiale von arylierten Phenolen zu der ersten, radikalischen Oxydationsstufe auf einem unabhängigen Wege zu überprüfen. Die optische Auswertung von Redoxgleichgewichten $\text{Phenoxy}_1 + \text{Phenol}_2 \rightleftharpoons \text{Phenol}_1 + \text{Phenoxy}_2$ in organischen Lösungsmitteln ist wegen der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der Phenoxyle zu ungenau. Wir versuchten daher, durch eine potentiometrische Titration die Formalpotentiale dieser arylierten Phenole zu bestimmen.

Als Lösungsmittel wurde wasserfreies, reines Acetonitril benutzt, in dem die Phenoxyle ausreichend beständig sind. Da die zu messenden Phenoxyle oft nur schwer rein dargestellt werden können, schien es uns günstiger, von den Phenolen auszugehen und diese mit einem geeigneten Oxydationsmittel in der Lösung zu titrieren.

Zur Titration der pH-abhängigen Potentiale der Phenole benötigt man ein Medium mit definierter H^+ -Konzentration. Es gelang uns aber nicht, für wasserfreies Acetonitril ein geeignetes Puffersystem zu finden, in dem die Phenoxyle genügend stabil sind. Wir entschlossen uns daher, in dem pH-unabhängigen Bereich zu messen, indem wir direkt die Lithiumphenolate in wasserfreiem Acetonitril mit einem protonenfreien Metallsalz in wasserfreiem Acetonitril oxydierten. Silbernitrat in Acetonitril oxydiert nicht vollständig. Wasserfreies Gold(III)-chlorid in mit LiCl gesättigtem Acetonitril besitzt jedoch ein genügend hohes Oxydationspotential für die Oxydation der Phenolate zu den Phenoxylen, oxydiert mit relativ großer Geschwindigkeit und ist ausreichend stabil. Das Potential wird durch die Übertragung je eines Elektrons von jeweils einem Phenolat-Anion zum Au^{3+} , das zum Au^+ reduziert wird, bestimmt. Als Elektrode dient ein blankes Platinblech von 2 cm^2 Oberfläche, als Bezugs elektrode eine Silberchlorid-Elektrode in LiCl-gesättigtem Acetonitril²⁾. Das Potential dieser Bezugs elektrode war für lange Zeit konstant.

Die Fehlergrenze für die in der Tab. aufgeführten Formalpotentiale beträgt $\pm 5 \text{ mV}$.

¹⁾ F. W. Steuber und K. Dimroth, Chem. Ber. **99**, 258 (1966), vorstehend.

²⁾ R. B. Hanselmann und C. A. Streuli, Analytic Chem. **28**, 1916 (1956).

Formalpotentiale von arylierten Phenolen in mit Lithiumchlorid gesättigtem wasserfreiem Acetonitril gegen eine Silberchlorid-Elektrode in wasserfreiem Acetonitril

Verbindung	E_f [mV]	E_{Tri} [mV] ^{a)}	E_{Tri} [mV] ^{b)}
2.6-Diphenyl-4-[<i>o</i> -brom-phenyl]-phenol ³⁾	+373	+46	—
2.6-Diphenyl-4-[<i>m</i> -brom-phenyl]-phenol ³⁾	+367	+40	—
2.6-Diphenyl-4-[<i>m</i> -chlor-phenyl]-phenol ³⁾	+360	+33	—
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-phenol ³⁾	+350	+23	—
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -brom-phenyl]-phenol ⁴⁾	+346	+19	+25
2.4.6-Triphenyl-phenol ⁵⁾	+327	±0	±0
2.6-Diphenyl-4-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-phenol ⁶⁾	+274	—53	—44
4-Phenyl-2.6-bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-phenol ⁶⁾	+265	—62	—55
2.4.6-Tris-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-phenol ⁶⁾	+244	—83	—87
2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol ⁷⁾	+72	—255	—270

a) Formalpotentiale, bez. auf das Potential des 2.4.6-Triphenyl-phenols aus potentiometrischer Messung.

b) Halbstufenpotentiale, bez. auf das Potential des 2.4.6-Triphenyl-phenols aus polarographischer Messung¹⁾.

Die Steigung im Wendepunkt der Potentialkurve steht in allen Fällen in recht guter Übereinstimmung mit dem für einen Einelektronenübergang geforderten Wert von 102.4 mV. Wie aus der Tab. ersichtlich, stimmen die potentiometrisch ermittelten Formalpotentiale relativ gut mit den polarographisch bestimmten Halbstufenpotentialen¹⁾ überein, obwohl bei der polarographischen Bestimmung nicht wasserfreies, sondern 10% Wasser enthaltendes Acetonitril als Lösungsmittel verwendet wurde. Die gemessenen Potentiale geben nur ein relatives Maß für die Oxydationskraft der einzelnen Phenolat/Phenoxyl-Systeme in wasserfreiem Acetonitril. Mit der Potentialskala von anderen Redoxsystemen in Wasser sind sie nicht ohne weiteres in Beziehung zu setzen, da wegen der verschiedenen Solvation der beiden Oxydationsstufen Phenolat und Phenoxyl in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungsmitteln ein sinnvoller Zusammenhang nicht gegeben ist. Bei der potentiometrischen Bestimmung konnten nur die Gesamtkonzentrationen an Phenolat bzw. Phenoxyl in die *Nernstsche* Gleichung eingesetzt werden ohne Berücksichtigung der Bildung von Phenolat-Ionenpaaren bzw. der dimeren Chinole; es wurde aber wider Erwarten kein signifikanter Gang der Formalpotentiale zu niedrigeren Potentialen mit steigender Konzentration beobachtet.

Beschreibung der Versuche

1. *Potentiograph*: Für alle Messungen wurde der Potentiograph E 336 der Fa. Metrohm, Herisau (Schweiz), verwendet.

2. *Gold(III)-chlorid-Lösung*: Das zur Titration benutzte Gold(III)-chlorid wurde nach *Fischer* und *Biltz*⁸⁾ hergestellt. Tetrachlorogoldsäure $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ wurde im *Chlor-Strom* langsam auf 200° erhitzt. Nach einer halben Stde. war bei dieser Temperatur die HCl-Abspaltung beendet. Nach Abkühlen unter Chlor wurde der Reaktionskolben längere Zeit mit Stickstoff gespült. Zur Titration benutzte man eine Lösung von etwa 0.5 g $AuCl_3$ in 100 ccm mit Lithiumchlorid gesättigtem, wasserfreiem Acetonitril.

³⁾ K. H. Blöcher, Dissertat., Univ. Marburg 1961.

⁴⁾ K. Schlömer, Dissertat., Univ. Marburg 1959.

⁵⁾ K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 2058 (1957).

⁶⁾ W. Umbach, Dissertat., Univ. Marburg 1962.

⁷⁾ G. H. Stillson, D. W. Sasoy und C. H. Hunt, J. Amer. chem. Soc. 67, 303 (1945).

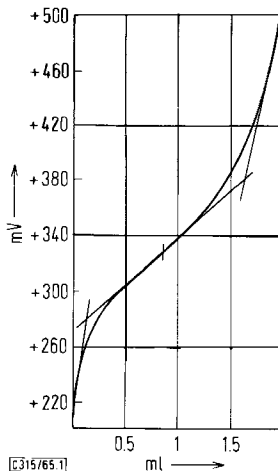
⁸⁾ W. Fischer und W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 176, 81 (1928).

3. *Bezugselektrode:* Als Bezugselektrode diente eine Silber/Silberchlorid-Elektrode, die mit an Silberchlorid und Lithiumchlorid gesätt. wasserfreiem Acetonitril gefüllt war²⁾.

4. *Lithiumphenolate:* Die *Phenole* setzten wir mit *Phenyllithium* in Äther um. Die in Äther schwerlöslichen *Lithiumphenolate* wurden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit Äther gewaschen. Unter diesen Bedingungen entstanden sie in genügender Reinheit.

5. *Durchführung der Messungen:* Im Meßgefäß wurde eine entsprechende Menge des *Lithiumphenolates* in 50 ccm wasserfreiem Acetonitril, das an Lithiumchlorid gesättigt war, gelöst, so daß eine Konzentration von etwa 10^{-3} Mol/l resultierte. Diese Lösung wurde dann mit nachgereinigtem Reinststickstoff luftfrei geblasen und mit der *Gold(III)-chlorid-Lösung* titriert.

Die Abbild. zeigt als Beispiel für die Titrations die Bestimmung des Formalpotentials von 2.4.6-Triphenyl-phenol.



Titration des
Lithium-2.4.6-triphenyl-phenolates
in LiCl-gesättigtem wasserfreiem
Acetonitril mit Gold(III)-chlorid
in LiCl-gesättigtem wasserfreiem
Acetonitril

In dem gewählten Beispiel wurden 18.63 g Lithium-2.4.6-triphenyl-phenolat in 50 ccm LiCl-gesättigtem wasserfreiem Acetonitril gelöst und mit insgesamt 1.70 ccm der Gold(III)-chlorid-Lösung titriert. Aus der erhaltenen Potentialkurve wurde graphisch das Formalpotential für das 2.4.6-Triphenyl-phenolat/2.4.6-Triphenyl-phenoxy-System mit $E_f = +328$ mV gegen die benutzte Silberchlorid-Elektrode in wasserfreiem Acetonitril bestimmt. Die Steigung im Wendepunkt der Potentialkurve beträgt 104 mV/Umsetzung, stimmt also ziemlich gut mit dem berechneten Wert von 102.4 mV überein.

[315/65]