

Über den Einfluß des Potentials auf die Zusammensetzung des Produktes bei der elektrochemischen Bromierung des Phenols ¹⁾

VON R. LANDSBERG, H. LOHSE und U. LOHSE

Inhaltsübersicht

Bei der anodischen Bromierung des Phenols in konzentrierter HBr entspricht das Verhältnis des entstandenen para-: ortho-Monobromphenols demjenigen, das bei der chemischen Bromierung beobachtet wird (etwa 3:1). Nur bei den höchsten erreichbaren Potentialen verschiebt sich das Verhältnis auf etwa 2:1. Temperaturerhöhung wirkt in der gleichen Richtung. Es konnten selbst chemisch keine höher bromierten Phenole nachgewiesen werden. Bei der Bromierung des Monobromphenols hingegen entstehen das Di- und Tribromphenol nebeneinander, diese beiden Produkte entstehen mit vergleichbarer Geschwindigkeit und sehr viel langsamer als das Monobromphenol.

Bei den höchsten Potentialen entsteht ein so hohes Feld in der Doppelschicht, in der die sehr schnelle Bromanlagerung hauptsächlich stattfindet, daß die Orthostellung aktiviert wird.

Bei der chemischen Bromierung in einem Feld von 10 KV/cm wurde das unveränderte Verhältnis von etwa 3:1 gefunden.

Einleitung

Es war HABER ²⁾, der zuerst auf den Einfluß des Elektrodenpotentials auf die Natur des entstehenden Reaktionsproduktes bei der elektrochemischen Synthese hinwies und bei der Reduktion von Nitroverbindungen nachweisen konnte. Obwohl der Unterschied in der freien Bildungsenthalpie beim Entstehen von Stellungsisomeren meist nur gering sein wird, so macht die nachfolgende, oft wünschenswerte Trennung meist so große Schwierigkeiten, daß eine Untersuchung des Potentialinflusses auf das entstehende Produkt für einen solchen Fall einmal lohnenswert erschien.

Als geeignete Reaktion wurde die anodische Bromierung des Phenols gewählt. Diese Reaktion wurde schon 1905 von MÜHLHOFER ³⁾ allerdings unter sehr wenig definierten Bedingungen untersucht. Mehr Aufschluß

¹⁾ Unter Verwendung der Diplomarbeit von H. LOHSE, Technische Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg 1959.

²⁾ F. HABER, Z. Elektrochemie 4, 506 (1898).

³⁾ H. MÜHLHOFER, Diss. München TH 1905.

über diesen Vorgang ist einer Arbeit von W. BIELENBERG und K. KÜHN zu entnehmen⁴⁾. Der Eintritt des Broms wird mit fortschreitender Bromierung langsamer, unter geeigneten experimentellen Bedingungen läßt sich mit Hilfe des Potentials einer eintauschenden Platinelektrode die vollständige Umwandlung in Monobromphenol feststellen.

Experimentelles

Die Bromierung wurde in konzentrierter (etwa 48%) Bromwasserstoffsäure durchgeführt. Das Elektrolysegefäß enthielt ein Diaphragma, das die beiden Elektrodenräume voneinander trennte. In diesen befanden sich eine Platindrahtkathode bzw. eine 16 cm² große Platinblechanode und 25 cm³ Bromwasserstoffsäure, die stets 1,33 g Phenol enthielten. Die Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses der Stellungsisomere erfolgte mit Hilfe eines Ultrarotspektrographen⁵⁾. Vergleichbare Ergebnisse konnten nur erhalten werden, wenn stets nach der gleichen geflossenen Strommenge, d. h. bei gleichem Umsatz, abgebrochen wurde; in unseren Versuchen wählten wir 1760 Coulomb, es wurde eine 100proz. Stromausbeute festgestellt. Als Vergleichselektrode diente eine Ag/AgBr 1 n HBr-Elektrode, deren Potential +75 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode maß, und die mit einer HABER-LUGGIN-Kapillare, deren Spitze sich in unmittelbarer Nähe der Anode befand, ausgestattet war.

Das gewünschte Potential wurde mit Hilfe einer Potentiometerschaltung eingestellt und mit einem Kompensator kontrolliert. Es wurde mit der Hand nachgeregelt und der Strom laufend verfolgt. Für die Analyse der einzelnen Substanzen wurden folgende Banden gewählt:

Phenol	690 K
ortho-Bromphenol . . .	655 K und 1025 K
para-Bromphenol . . .	610 K
meta-Bromphenol . . .	775 K
2,4-Dibromphenol . . .	625 K
2,4,6-Tribromphenol . .	1385 K.

Im Bereich von 0,02 bis 0,06 g Bromphenol pro cm³ Schwefelkohlenstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von einem Drittel dieser Menge an Phenol wurde die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes beobachtet. Durch die Elektrolyse entsteht jedoch eine unterschiedliche Untergrundabsorption, die sich durch Aktivkohle nicht vollständig entfernen läßt, und die bei den Eichlösungen nicht vorhanden ist. Das ermittelte Verhältnis von para- zu ortho-Bromphenol erwies sich aber von der Untergrundabsorption unabhängig und das genügte für die Auswertung der Versuchsergebnisse.

Die Versuche wurden bei 22 °C durchgeführt, bei dieser Temperatur enthalten 100 cm³ einer mit Phenol gesättigten 48proz. HBr-Lösung 5,3278 g Phenol (Analyse nach BAUER-MOLL⁶⁾). Graphitanoden erwiesen sich für die Versuche als ungeeignet, da die entstehenden Bromphenole die Poren zunehmend verstopfen, während sie von der Platinanode ständig abtropfen, und ein Teil der Anodenoberfläche deshalb immer unbedeckt ist. Die

⁴⁾ W. BIELENBERG u. K. KÜHN, Z. Elektrochemie **49**, 171 (1943).

⁵⁾ Die Analysen wurden an einem UR 10 des VEB Carl Zeiss, Jena, im analytischen Institut der TH Chemie Leuna-Merseburg durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle insbesondere den Herren Prof. Dr. GEYER und Dr. DOERFFEL bestens gedankt sei.

⁶⁾ BAUER-MOLL, Die organische Analyse, Leipzig 1954, 3. Aufl. S. 120.

Platinanode wirkt in gewisser Weise wie eine $\text{Br}_{\text{ads}}/\text{Br}^-$ -Elektrode (vgl. auch BIELENBERG und KÜHN⁴⁾), ihr Ruhepotential in 48proz. HBr beträgt etwa 580 mV gegen die verwendete Vergleichselektrode. Bei Rührung wird es negativer, in mit Phenol gesättigter Lösung sinkt es auf etwa 420 mV, weil adsorbiertes Brom von der Oberfläche entfernt wird. Nach der Elektrolyse wurde die entstandene neue Phase zusammen mit der übrigen Anodenflüssigkeit mit Soda neutralisiert, die neutrale Lösung wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther wurde abdestilliert (die letzten Spuren im Vakuum), ein Teil des etwas rötlich gefärbten, aber klaren, zurückbleibenden Gemisches wurde abgewogen und zur Ultrarotspektroskopie in einer entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff gelöst. Dreimal wurde zur Bestimmung der Stromausbeute die Gesamtmenge des entstandenen Produktes bestimmt und mit der aus der bekannten Strommenge errechneten verglichen.

Im Mittel waren am Ende 2,059 g Produkte vorhanden, während 2,050 g berechnet wurden, das könnte auf noch geringe Spuren von Wasser zurückzuführen sein. Der Elektrolyt im Anodenraum wurde während der Elektrolyse gerührt.

Die Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1

Versuch Nr.	Versuchsdauer	Temp.	Stromstärke (Fläche: 16 cm ²)	Anodenpotential	g/cm ³ ortho-Bromphenol	Verhältn. p- zu o-Bromphenol
1	12 St. 50 Min.	22°	25 mA auf 5mA	621 mV	0,018	3,56
2	13,5 St.	22°	24mA auf 4mA	621 mV	0,018	3,23
3	12,5 St.	22°	29mA auf 4mA	622 mV	0,017	3,52
4	3,5 St.	22°	300mA auf 105mA	710 mV	0,017	3,64
5	3,0 St.	22°	300mA auf 120mA	710 mV	0,018	3,33
6	170 Min.	22°	300mA auf 180mA	710 mV	0,019	2,96
7	17 Min.	24°	1,65 A	924 mV	0,019	2,05
8	18 Min.	25°	1,65 A	924 mV	0,019	2,05
9	18,5 Min.	23,5°	1,5 A	905 mV	0,019	1,80

Der Mittelwert der Versuche 1 bis 6 ergibt für das Verhältnis:

$$\underline{3,3_7 \pm 0,10.}$$

Der Mittelwert der Versuche 7 bis 9 ist:

$$\underline{1,9_6 \pm 0,08.}$$

Bei der chemischen Bromierung ergaben drei Versuche für das Verhältnis:

$$\underline{2,9_6 \pm 0,04.}$$

Die Phenolbande wies bei allen Versuchen die gleiche Durchlässigkeit auf; das bedeutet, daß die Endkonzentration an Phenol in allen Versuchen die gleiche war. In keinem Fall konnten Banden erkannt

werden, die auf höher bromierte Phenole zurückzuführen sind. Bei den Versuchen 7 bis 9 wurde nach dem Versuche ein Tropfen des Elektrolyseproduktes unter Schütteln mit 15 cm³ Wasser versetzt; es wurde keine Trübung festgestellt; diese erfolgte nur bei Zugabe eines Tropfens verdünnten Bromwassers. Es entstehen bei der in oben beschriebener Weise durchgeführten anodischen Bromierung also auch keine chemisch nachweisbaren Mengen an Tribromphenol; dieses entsteht erst bei der chemischen Weiterbromierung des Elektrolyseproduktes.

Die Bromierung von para-Bromphenol

Die Löslichkeit des para-Bromphenols wurde in der gleichen Weise wie diejenige des Phenols bestimmt. Sie beträgt bei 22° in 100 cm³ 48proz. HBr 1,816 g. 25 cm³ einer so gesättigten Lösung wurden in der beschriebenen Apparatur bei 22 °C anodisch bromiert. Das Ruhepotential der Pt-Anode ist entsprechend der langsameren Bromierungsgeschwindigkeit dieses Produktes positiver und beträgt + 476 mV. Es wurde bei etwa 700 mV und etwa 37 mA 270 Minuten lang bromiert. Diesmal war die Lösung an der Anode leicht gelb gefärbt, was bei den oben beschriebenen Versuchen nicht der Fall war.

Das ist darauf zurückzuführen, daß bei der langsameren Bromierungsgeschwindigkeit des Monobromphenols eine höhere Bromkonzentration in der Lösung erreicht wird. Das Elektrolyseprodukt bestand aus einer Flüssigkeit und einem an der Anode haftenden Feststoff, dessen Schmelzpunkt 92,5 °C betrug, es handelte sich also um 2,4,6-Tribromphenol. Das UR-Spektrum wies die flüssige Substanz als 2,4-Dibromphenol aus.

Der Einfluß der Temperatur

Die chemische Bromierung bei 70 °C ergab für das Verhältnis von para- zu ortho-Bromphenol: $2,5 \pm 0,2$ bei der elektrochemischen Bromierung: $2,2 \pm 0,2$. Der Temperatureinfluß steht im Einklang mit den bekannten Angaben der Literatur.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse lassen sich so verstehen: Der zunächst nicht festzustellende Potentialeinfluß zeigt, daß sich die vielleicht etwas unterschiedliche freie Bildungsenthalpie der beiden Stellungsisomeren nicht bemerkbar macht. Die außerordentlich schnelle Bromierung findet wahrscheinlich, wenigstens zu einem großen Teil, in der Doppelschicht an der Anode statt. Erst bei den höchsten Potentialen werden in der Doppelschicht so hohe Feldstärken erreicht, daß neben der immer aus-

geprägteren Orientierung der dipolbehafteten Phenolmoleküle eine nennenswerte Aktivierung der Ortho-Stellung im elektrischen Feld stattfindet.

Das konnte allerdings bei einer chemischen Bromierung in einem Feld von 10 kV/cm, bei der das Verhältnis o:p von etwa 1:3 gefunden wurde, noch nicht nachgewiesen werden; für eine Verschiebung des üblichen Verhältnisses sind offensichtlich sehr viel größere Feldstärken notwendig.

Es ist eigentlich selbstverständlich, daß die Bromatome nur nacheinander in den aromatischen Kern treten können. Wenn zunächst nur das Monobromphenol entsteht, so bedeutet das, daß das erste Bromatom um mehrere Größenordnungen schneller in den aromatischen Kern eintritt als die beiden nachfolgenden. Das zweite und das dritte Bromatom werden mit vergleichbarer Geschwindigkeit substituiert, denn diese beiden Produkte treten nebeneinander auf. Es ist deshalb auch verständlich, warum in den Versuchen von BIELENBERG und KÜHN⁴⁾ sich der Eintritt des ersten Mols Brom durch einen Potentialanstieg zu erkennen gibt: das an der Platinoberfläche adsorbierte Brom wird von da ab sehr viel langsamer verbraucht und es kommt zu einem Potentialanstieg. Da das zweite und dritte Bromatom mit vergleichbarer Geschwindigkeit eintreten, gibt sich die vollständige Substitution durch das zweite Bromatom nicht durch einen Potentialanstieg zu erkennen; erst nach der vollständigen Substitution durch das dritte Bromatom nimmt die Bromierungsgeschwindigkeit wieder wesentlich ab und es kommt zu einem weiteren Potentialanstieg der eintauchenden Platinelektrode.

Merseburg, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1960.