

Messung der Redoxpotentiale von Phenol-Phenoxy-Systemen

Von Priv.-Doz. Dr. H. Mauser und Dipl.-Chem. B. Nickel

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

Redoxpotentiale von Phenoxyen konnten bisher noch nicht direkt gemessen werden. Platin ist als Elektrodenmaterial ungeeignet, da es bei hohen Potentialen die elektrolytische Oxydation des Lösungsmittels zu sehr katalysiert.

Wir fanden, daß Sinterborcarbid-Elektroden [1,2] auf das Redoxgleichgewicht



in acetat-gepufferter äthanolischer Lösung reversibel ansprechen (nicht aber in N/100 äthanolischer HCl). Es wurden die EMK der Ketten



(Elektrolyt: $C_2H_5OH/[NaAc]/[HAc]$; $[Ac^\ominus] \leq 0,1$ Mol/l) bei 15,0 °C gemessen. Ihre Differenz E ist – bei gleicher Elektrolytzusammensetzung in beiden Ketten – von der Acidität unabhängig.:

$$E = E_0^h + \frac{RT}{F} \ln \frac{[C_6H_5O^\cdot]}{[C_6H_5OH]} + \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$$

E_0^h ist das Redoxpotential.

Substanz [a]	λ_{\max} [mμ]	ε_{\max} [Mol ⁻¹ l·cm ⁻¹]	$10^4 K$ [Mol ⁻¹ l ⁻¹]	E_0^h redox [mV]	100 k [Std ⁻¹]
(1)	694 ± 5	712 ± 20	1,07	1203,6 ± 0,5	52
(2)	694 ± 5	795 ± 40	0,50	1203,4 ± 0,5	54
(3)	629 ± 5	411 ± 10	∞	1023,2 ± 1,0	0,6
(4)	496 ± 2	2780 ± 50	∞	1008,8 ± 1,0	0,23

[a] (1) = 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxycarbonyl-phenoxy; (2) = 2,6-Di-tert.-butyl-4-äthoxycarbonyl-phenoxy; (3) = 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxy; (4) = 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenyl-phenoxy.

Die dimeren Phenoxye (1) und (2) wurden nach [3] hergestellt und in Petroläther/Benzol (10:1) unter Stickstoff bei -40 °C umkristallisiert. In Lösung befinden sich die blau-grünen monomeren Phenoxye im Gleichgewicht mit ihren farblosen Dimeren. Die Dissoziationskonstante $K = [C_6H_5O^\cdot]^2 / ([C_6H_5O^\cdot]_2)$ und der molare Extinktionskoeffizient ε_{\max} wurden aus der Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion $A = d \cdot \varepsilon_{\max} [C_6H_5O^\cdot]$ im Maximum der langwelligeren Absorptionsbande bestimmt. Die Phenoxye (3) und (4) wurden durch teilweise elektrolytische Oxydation von Lösungen der entsprechenden Phenole in der Meßküvette hergestellt.

Die Abstufung der Redoxpotentiale (siehe Tabelle) läßt sich nicht durch die Hammettschen σ -Konstanten wiedergeben.

Der Zerfall der Phenoxye ist eine Reaktion 1. Ordnung (Zerfallskonstante k) in Bezug auf die Konzentration des monomeren Phenoxyls.

Eingegangen am 25. Januar 1965 [Z 921]

[1] Bezugsquellen: Elektroschmelzwerk Kempton GmbH.; Norton International Inc., Worcester 6, Mass. (USA).

[2] T. R. Mueller u. R. N. Adams, Anal. Chim. Acta 23, 467 (1960), beschreiben in einem anderen Zusammenhang die Reinigung und Montage von Sinterborcarbid-Elektroden.

[3] E. Müller, A. Rieker, R. Mayer u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 36 (1961).

Isolierung von Benzoyl-Radikalen [1]

Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt, Dr. K. H. Kabitzke und Dipl.-Chem. K. Markau

Chemisches Laboratorium der Universität und Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg/Brsg.

Die Bildung von Aldehyden, Diketonen und zahlreichen Acylverbindungen bei der Bestrahlung von Acylchloriden und Acylbromiden in Lösung [1,2] ließ sich nur mit der photochemischen Bildung freier Acylradikale deuten. Wir konnten nun die bei der Bestrahlung aromatischer Acylbromide im Hochvakuum gebildeten Acylradikale durch Ausfrieren hinter der Belichtungsstelle abfangen.

Das orange-rote Benzoyl-Radikal ist trotz seiner nur kleinen Resonanzenergie (ca. 10 kcal/Mol) bei 70 °K stabil und bildet erst bei 140 °K innerhalb weniger Minuten mit Brom Benzoylbromid. Der Radikalcharakter wurde durch Aufnahme eines kräftigen ESR-Signals nachgewiesen. Farbe und ESR-Signal verschwinden beim Erwärmen gleichzeitig. Weiterhin ließ sich das Benzoyl-Radikal bei der Photolyse von Benzaldehyd nachweisen und abfangen. Auf eine Homolyse der C-H-Bindung in Aldehyden als Folge des Angriffs eines Radikalbildners hat man aus dem Verlauf radikalischer Additionen der Aldehyde an C=C-Doppelbindungen [3] schon früher geschlossen. Die ESR-Signale des Benzoyl-Radikals aus Benzoylbromid und aus Benzaldehyd sind identisch.

Bei der Photolyse des p-Chlorbenzoylbromids und des p-Methoxybenzoylbromids wurden das rot-braune p-Chlorbenzoyl-Radikal und das grüne p-Methoxybenzoyl-Radikal abgefangen. Die ESR-Signale haben eine Breite von ca. 15 Gauss (Spitze-Spitze) und lassen eine leichte Anisotropie erkennen. Die mittleren g-Faktoren liegen bei etwa 2,006.

Eingegangen am 1. Februar 1965 [Z 908]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] 4. Mitteilung über Lichtreaktionen mit Carbonsäurederivaten. – 3. Mitteilung: U. Schmidt, Angew. Chem. 77, 216 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 239 (1965).

[2] U. Schmidt, Angew. Chem. 77, 169 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 146 (1965).

[3] Übersicht bei Ch. Walling: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957, S. 273.

Optisch aktive Tris-(biphenylen)-phosphate

Von Dr. D. Hellwinkel

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Die formale Ähnlichkeit des Tris-(biphenylen)-phosphat-Anions [1] mit den Chelatkomplexen hexakoordinierter Übergangsmetalle [2] ließ einen oktaedrischen Bau für diesen at-Komplex des fünfwertigen Phosphors und damit die Auftrennung in optische Antipoden erwarten.

Die Umsetzung von Lithium-tris-(biphenylen)-phosphat mit der äquivalenten Menge Brucin-jodmethyle in Methanol führte zur quantitativen Abscheidung eines Gemisches der beiden diastereomeren Methylbrucinium-tris-(biphenylen)-phosphate. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton ergab schließlich mit 25 % Ausbeute reines (-)-Methylbrucinium-(-)-tris-(biphenylen)-phosphat, $F_p = 234-236$ °C, $[\alpha]_{D}^{24,5} = -1250 \pm 15$ (c = 0,8–1,0 in CH_2Cl_2). Aus den Mutterlaugen konnte nach Abtrennung aller kristallinen Anteile das nicht kristallisierende (-)-Methylbrucinium-(+)-tris-(biphenylen)-phosphat, $F_p = 230-234$ °C, mit Methanol ausgefällt wer-