OXIDATION OF HYDROQUINONE AND 4-AMINOPHENOL BY THALLIUM (III) SALTS

Mr. Payab Namprasert

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1978

การออกซิไดส์ไฮโดรควิโนนและ 4-อะมิโนฟีนอลด้วยเกลือแทลเลียม (III).

นายพายับ นามประเสริฐ

002014

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

แผนกวิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ.2521

I16656908

Thesis Title	Oxidation of Hydroquinone and 4-Aminophenol by Thallium (III) Salts
By	Mr. Payab Namprasert
Department	Chemistry
Thesis Supervisors	Assistant Professor Dr. Pirawan Bhanthumnavin Assistant Professor Suchata Jinachitra

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for the Master's degree.

..Visid Prachuabmoh.. Dean of Graduate School

(Professor Visid Prachuabmoh, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Salag.....Dhabanandana Chairman

(Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.)

Pirawan Bhanthumnavin.. Member

(Assistant Professor Pirawan Bhanthumnavin, Ph.D.)

.....Vichitra Uaprasert.. Member

(Assistant Professor Vichitra Uaprasert, M.S.)

.....Suchata Jinachitra..... Member

(Assistant Professor Suchata Jinachitra, M.Phil.)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University.

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การออกซิไดส์ไฮโดรควิโนนและ 4-อะมิโนฟีนอลด้วยเกลือแทลเลียม (III)

ชื่อนิสิต นายพายับ นามประเสริฐ

อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พีรวรรณ พันธุมนาวิน

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุชาตา ชินะจิตร

แผนกวิชา เคมี

ปีการศึกษา 2520

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นผลงานการศึกษาความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดส์ของสารประกอบเกลือแทลเลียม (III) ได้แก่แทลเลียมไนเตรต, แทลเลียมซัลเฟต, แทลเลียมอะซิเตท, และแทลเลียมคลอไรด์ โดยดูจากปริมาณของสารที่ได้จากปฏิกิริยา คือ 1,4-เบนโซควิโนนที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างเกลือแทลเลียมกับไฮโดรควิโนนและ 4-อะมิโนฟีนอล สภาวะในการทดลองที่เหมาะสมของปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรควิโนนกับเกลือแทลเลียม คือที่อุณหภูมิ $20^{\circ}C$ เวลา 30 นาที และอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างไฮโดรควิโนน : เกลือแทลเลี่ยม = 10:1 สำหรับปฏิกิริยาระหว่าง 4-อะมิโนฟีนอลกับเกลือแทลเลียม สภาวะในการทดลองที่เหมาะสม คือที่อุณหภูมิ $40^{\circ}C$ เวลา 6 ชม. และอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่าง 4-อะมิโนฟีนอล : เกลือแทลเลี่ยม = 10:1 การหาปริมาณของ 1,4-เบนโซควิโนนทำโดยใช้คลอโรฟอร์มสกัดแล้วนำมาวัดแอบสอบแบนซ์ที่ 245 nm. และเปลี่ยนไปเป็นความเข้มข้นโดยใช้กราฟแคลิเบรชันเปอร์เซ็นต์ของ 1,4-เบนโซควิโนนที่ได้จากปฏิกิริยาสามารถนำมาบอกถึงความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดส์ของเกลือแทลเลียมได้ การทดลองโดยใช้สารตั้งต้นทั้งสองตัวต่างก็สนับสนุนว่าเกลือแทลเลียมมีความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดส์เรียงตามลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ แทลเลียมไนเตรต, แทลเลียมซัลเฟต, แทลเลียมอะซิเตท, แทลเลียมคลอไรด์ ซึ่งสอดคล้องกับลำดับของศักย์มาตรฐานของเกลือแทลเลียมเหล่านี้ การที่ทราบความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดส์ของเกลือแทลเลียมทำให้สามารถเลือกเกลือแทลเลียมที่เหมาะสมไปใช้ออกซิไดส์สารอินทรีย์ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ได้

Thesis Title : Oxidation of Hydroquinone and 4-Aminophenol by Thallium (III) Salts.

Name : Mr. Payab Namprasert

Thesis Supervisors : Assistant Professor Dr. Pirawan Bhanthumnavin
Assistant Professor Suchata Jinachitra

Department : Chemistry

Academic Year : 1977

ABSTRACT

In this study, the oxidising power of thallium (III) salts such as thallium (III) nitrate, thallium (III) sulfate, thallium (III) acetate, and thallium (III) chloride, was studied by following spectrophotometrically the quantity of product, 1,4-benzoquinone, of the reaction of thallium (III) salts with hydroquinone and 4-aminophenol respectively. The optimum experimental conditions of the reaction of hydroquinone with thallium (III) salts were 30 minutes at 20°C and mole ratio of hydroquinone: thallium (III) salts was 10:1. For the reaction of 4-aminophenol with thallium (III) salts, the optimum experimental conditions were 6 hours at 40°C and mole ratio of 4-aminophenol: thallium (III) salts was 10:1. The quantitative determination of 1,4-benzoquinone was performed by extracting with chloroform. The absorbance of the solution was measured at 245 nm. and converted to concentration with calibration curve. The oxidising

power of thallium (III) salts was determined from the percentage yield of 1,4-benzoquinone product. The percentage yield of the product, using these substrates, correlates very well with the formal reduction potentials, that is the more the potentials are, the more the products form. Thallium (III) nitrate is the strongest oxidant where as thallium (III) chloride is the weakest while thallium (III) sulfate and thallium (III) acetate are the second and the third. The knowledge of the oxidising power of thallium (III) salts is expected to be used in organic synthesis.

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his sincere gratitude to Assistant Professor Dr. Pirawan Bhanthumnavin and Assistant Professor Suchata Jinachitra for the guidance and encouragement throughout the course of this research work including reviewing of this thesis. The author wishes to thank deeply Associate Professor Dr. Salag Dhabanandana and Assistant Professor Vichitra Uaprasert for reading this thesis and making helpful comments on its content.

CONTENTS

		PAGE
ABSTRACT (Thai)	.....	iv
ABSTRACT (English)	.....	v
ACKNOWLEDGEMENT	.....	vii
LIST OF TABLES	.....	ix
LIST OF FIGURES	.....	x
ABBREVIATIONS USED IN TABLE	.....	xi
CHAPTER		
I INTRODUCTION	.....	1
II PRELIMINARY WORK	.....	11
III EXPERIMENTS	.....	22
IV DISCUSSION OF RESULTS AND CONCLUSIONS	.....	29
REFERENCES	.....	46
APPENDIX	.....	52
VITA	.....	54

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
I	Variation of temperature on the oxidation of hydroquinone with thallium (III) nitrate	35
II	Variation of mole ratio of thallium (III) nitrate: hydroquinone on the oxidation of hydroquinone with thallium (III) nitrate	36
III	Variation of time on the oxidation of hydroquinone with thallium (III) nitrate	37
IV	Oxidation of hydroquinone with thallium (III) nitrate	38
V	Oxidation of hydroquinone with thallium (III) sulfate	38
VI	Oxidation of hydroquinone with thallium (III) chloride	39
VII	Oxidation of hydroquinone with thallium (III) acetate	39
VIII	Oxidation of 4-aminophenol with thallium (III) nitrate	40
IX	Oxidation of 4-aminophenol with thallium (III) sulfate	40
X	Oxidation of 4-aminophenol with thallium (III) chloride	41
XI	Oxidation of 4-aminophenol with thallium (III) acetate	41
XII	The formal reduction potentials and percentage yield of 1,4-benzoquinone	42

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
I	Absorption spectra of 1,4-benzoquinone in chloroform (curve A), hydroquinone in chloroform (curve B), and 4-aminophenol in chloroform (curve C)	27
II	Variation of temperature on the oxidation of hydroquinone with thallium (III) nitrate	32
III	Variation of mole ratio of thallium (III) nitrate: hydroquinone on the oxidation of hydroquinone with thallium (III) nitrate	33
IV	Variation of time on the oxidation of hydroquinone with thallium (III) nitrate	34
V	Calibration curve of standard 1,4-benzoquinone solution	53

ABBREVIATIONS USED IN TABLE

al.	=	alcohol
col.	=	colorless
d.	=	decomposes
deliq.	=	deliquescent
dil.	=	dilute
leaf.	=	leaflets
need.	=	needles
par.	=	partial
rhomb.	=	rhombic
s.	=	soluble
sub.	=	sublimes
v.	=	very
eth.	=	ether