

319. Strahlungsschemie der Kohlenwasserstoffe

9. Mitteilung¹⁾

Benzol

von Tino Gäumann

(7. X. 63)

1. Einleitung. – In der 2. Mitteilung dieser Reihe²⁾ beschrieben wir Versuche mit Cyclohexan-Benzol-Gemischen. Im Laufe dieser Arbeit zeigte es sich, dass eine genauere Kenntnis des radiolytischen Verhaltens von reinem Benzol vonnöten ist, nicht zuletzt im Zusammenhang mit der Radiolyse des Toluols³⁾. Die Radiolyse von Aromaten wird kompliziert durch die grosse Tendenz zur Bildung polymerer Verbindungen, die olefinische Sechsringe enthalten. Diese können in einer grossen Zahl isomerer Formen vorliegen und sind radiolytisch viel labiler als die Ausgangssubstanz, so dass Sekundärreaktionen schon bei kleinen Dosen die Regel sind. Dieses Verhalten, zusammen mit den kleinen *G*-Werten für die einzelnen Produkte, machen die Erarbeitung eines oder mehrerer Reaktionswege ausserordentlich mühsam. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, anhand der Temperaturabhängigkeit der Produktenbildung, ihres Isotopie-Effekts und des Einflusses verschiedener Agentien Einsicht in mögliche Reaktionswege bei der Radiolyse von Benzol zu erhalten.

2. Experimenteller Teil

2.1. *Bestrahlungen.* Über die Reinigung des Benzols²⁾ und die Durchführung der Bestrahlungen³⁾ berichteten wir an anderer Stelle. Sämtliche Bestrahlungen wurden in einer Kobaltquelle durchgeführt, deren Intensität 1 Mrad/h betrug.

2.2. *Referenzsubstanzen.* Cyclohexadien-(1,4) erhielten wir durch eine BIRCH-Reduktion von Benzol in NH_3 mit Na, wobei jeweils für einen kleinen Prozentsatz nichthydrierten Benzols korrigiert wurde. Cyclohexadien-(1,3) wurde durch HBr-Abspaltung mit Chinolin aus 1,2-Dibromcyclohexan synthetisiert und gas-chromatographisch gereinigt. Bicyclohexyl und Phenylcyclohexan waren destillierte kommerzielle Produkte. Eine WURTZ-FITTIG-Reaktion von 1-Bromhexan mit Brombenzol und nachfolgender gas-chromatographischer Auftrennung ergab 1-Phenylhexan. Die Identifikation von Phenylcyclohexadien-(2,4) erfolgte massenspektrometrisch durch Vergleich mit synthetisch hergestelltem Phenylcyclohexadien-(2,5), das aus Biphenyl durch BIRCH-Reduktion und nachfolgende gas-chromatographische Reinigung gewonnen wurde. Das Biphenyl war durch Zonenschmelzen gereinigt worden. Im Gas-Chromatogramm wird kurz vor Biphenyl mit DC-710 als flüssiger Phase eine Substanz eluiert, der wir anhand des Massenspektrums als wahrscheinlichste Struktur diejenige eines Phenylhexadienins zuordnen, wobei sich die Dreifachbindung in unsubstituierter geminaler Stellung befindet (Substanz X_1 der früheren Mitteilung²⁾). Die Konzentration dieser Verbindung ist zu klein, um eine sichere Identifikation zu erlauben. Dihydroanthracen war ein Handelsprodukt, das mit Aktivkohle entfärbt, aus Methanol umkristallisiert und anschliessend sublimiert wurde. Anthracen und Naphtalin wurden durch Sublimation gereinigt; Diphenyl-picryl-hydrazin und Diphenyl-picryl-hydrazyl waren Handelsprodukte, die ohne weitere Reinigung Verwendung fanden. Das deuterierte Benzol⁴⁾ war durch katalytische Poly-

¹⁾ 8. Mitteilung: Helv. 46, 2780 (1963).

²⁾ T. GÄUMANN, Helv. 44, 1337 (1961).

³⁾ J. HOIGNÉ & T. GÄUMANN, Helv. 46, 365 (1963), und frühere Arbeiten dieser Reihe.

⁴⁾ Herrn Dr. G. DÄNDLIKER, CIBA, danken wir für schweres Benzol.

merisation von schwerem Acetylen hergestellt worden. Einzelne Proben enthielten wenige Promille einer Verunreinigung, wahrscheinlich ein Hexatrien. Diese Verunreinigung gab Anlass zur Bildung neuer dimerer Produkte, ohne dass aber ein Einfluss auf die Produkte der Benzolradiolyse bemerkbar gewesen wäre. Sämtliche synthetisch und radiolytisch hergestellten Kohlenwasserstoffe wurden massenspektrometrisch auf ihre Struktur und Reinheit geprüft.

2.3. *Analysen.* – 2.3.1. *Bestimmung der Gase.* Über die Durchführung der Gasmessungen berichteten wir an anderer Stelle⁵⁾. Da die Acetylenproduktion in Benzol hinlänglich von andern Autoren untersucht worden ist, unterblieb die Bestimmung dessen *G*-Werts im Rahmen dieser Arbeit. Die Isotopenbestimmung erfolgte massenspektrometrisch.

2.3.2. *Gas-chromatographische Messungen.* Ein Teil des bestrahlten Benzols wurde wiederum vor der Gas-chromatographischen Analyse katalytisch hydriert²⁾, um die instabilen Cyclohexene und Cyclohexadiene in Cyclohexane umzuwandeln. Die Messung der Temperaturabhängigkeit erfolgte über einen Zeitraum von mehreren Jahren, so dass die angegebenen Kolonnendaten als Mittelwerte aufzufassen sind. Die Streuung zwischen den einzelnen Temperaturen entspricht demzufolge auch der Streuung, wie sie durch verschiedene Kolonnendaten, Detektoren, Eichlösungen usw. verursacht wurden. Für Biphenyl wird in Fig. 2 durch vertikale Striche der Sigmawert für eine einzelne Meßserie angegeben, wie er sich durch Extrapolation von im Mittel 10 Dosen im Dosisbereich 0,2–12 Mrad ergibt. Für die ungesättigten Verbindungen, deren Auftreten teilweise bereits in diesem Gebiet eine recht grosse Dosisabhängigkeit zeigt, kommt noch zusätzlich der systematische Fehler einer willkürlichen Extrapolation auf den Dosiswert 0 Mrad hinzu.

Zur Abtrennung der Cyclohexadiene von Benzol verwendeten wir eine 9-m-Kolonnen mit 30% 1,2,3-Tris-(cyanoäthoxy)-propan als flüssiger Phase; die Auflösung bei Zimmertemperatur betrug 6000 theor. Böden.

Analog der früheren Arbeit²⁾ wurden zur Bestimmung der Dimeren Emulphor-0 und DC-710 als flüssige Phasen verwendet, mit Auflösungen zwischen 3000 und 9000 theor. Böden. Emulphor-0 erwies sich als günstiger für diesen Problemkreis. Ein Gas-Chromatogramm mit dieser Phase ist in Fig. 1 dargestellt. Die Retentionsindices veröffentlichten wir an anderer Stelle⁶⁾.

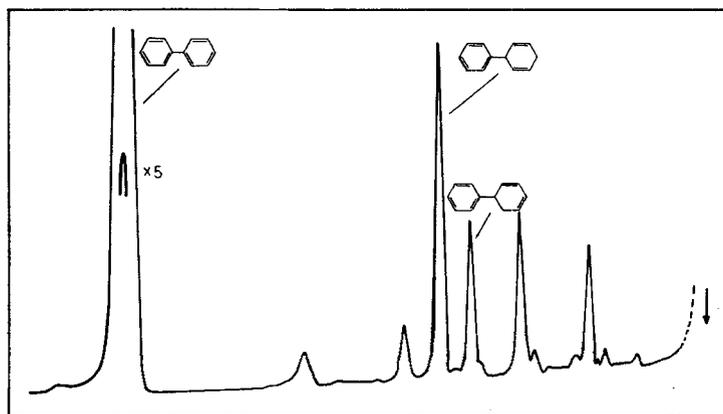


Fig. 1. Gas-Chromatogramm des Dimerengebiets von Benzol (12°, 90 Mrad) mit Emulphor-0 als flüssiger Phase (5 m, 120°)

Eine 9-m-Kolonnen mit 5% SE-30 Silikongummi als flüssiger Phase (Auflösung 12000 theor. Böden) diente zur Auftrennung der trimeren Produkte, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht näher behandelt werden. Terphenyle werden bei kleinen Dosen sehr wenig gebildet, die Hauptprodukte sind *o*- und *p*-Phenylcyclohexadienyl-cyclohexadiene, denen aber auch bei höchster gas-chromatographischer Auflösung weitere Substanzen unterlagert sind, so dass eine genaue Analyse

⁵⁾ H. WIDMER & T. GÄUMANN, *Helv.* **46**, 944 (1963).

⁶⁾ H. HOIGNÉ, H. WIDMER & T. GÄUMANN, *J. Chromat.* **4**, 459 (1963).

nicht möglich ist. Da der G -Wert der einzelnen Substanzen 0,01 nicht übersteigt und demzufolge keinen wesentlichen Beitrag zur Radiolyse von Benzol leistet, wurde von einer näheren Untersuchung der Trimeren Abstand genommen. Die massenspektrometrische Globaluntersuchung der Tri- und Polymeren ergab, dass die Verbindungen mit der Bruttoformel $(C_6H_6)_n$ einen wesentlichen Anteil der Polymerenfraktion bilden, wobei mit steigender Dosis in vermehrtem Masse etwas mehr und weniger hydrierte Verbindungen auftreten.

2.3.3. *Polymerenbestimmungen.* Die Polymeren wurden bestimmt, indem 50–200 λ bestrahlten Benzols in einem kleinen Gefäss ausgefroren und das Benzol sowie ein Teil der Dimeren anschliessend wegsublimiert wurde. Der Rückstand *plus* der gas-chromatographisch ermittelte Dimerenanteil im Sublimat ergeben den G (Polymer)-Wert, der in Benzoleinheiten ausgedrückt wird. Stichproben ergaben, dass bei diesem Trennverfahren keine Trimeren wegsublimierten. Auf Grund früherer Polymerenbestimmungen mit grösseren Flüssigkeitsmengen durfte angenommen werden, dass beim angegebenen Verfahren nur unmessbare Benzolreste im Rückstand bleiben. Die kleinsten Dosen für Polymerenbestimmungen lagen bei 2 Mrad mit einem Fehler von $\pm 20\%$. Mit steigender Dosis nimmt der Fehler proportional ab. Innerhalb dieser Fehlergrenzen ist der G -Wert für die Polymerenbildung in reinem Benzol unabhängig von der Dosis.

3. Resultate

3.1. *Reines Benzol.* Wasserstoff, Cyclohexadien, Phenylcyclohexadien, Biphenyl und die Summe der Polymeren wurden als Produkte der Benzolradiolyse gemessen. In keinem Fall gelang die vollständige Gas-chromatographische Abtrennung eines einzelnen Dimeren; die bestimmten Produkte machen aber immer den grössten Anteil des gas-chromatographischen Piks aus, so dass die G -Werte kaum zu stark verfälscht sind. Die auf die Dosis Null extrapolierten Werte dieser Produkte sind für eine Reihe von Temperaturen des flüssigen und festen Zustands des Benzols in Tab. 1 und in den Fig. 2 und 3 in logarithmischer Darstellung zusammengestellt.

Tabelle 1. Zusammenstellung der G -Werte

	C_6H_6					C_6D_6			
	-80°	-20°	10°	80°	150°	-80°	-20°	10°	80°
Wasserstoff	0,0075	0,015	0,035	0,039	0,038	0,0020	0,0043	0,011	0,015
Cyclohexadien-(1,3)	0,011	0,017	0,030	0,049	0,12	0,004	0,008		0,024
Cyclohexadien-(1,4)	0,031	0,044	0,082	0,10	0,19	0,009	0,010		0,068
Phenylcyclohexadien-(2,4)	0,022	0,022	0,022	0,026	0,040	0,014	0,015	0,01	0,02
Phenylcyclohexadien-(2,5)	0,024	0,030	0,046	0,049	0,072	0,016	0,021	0,027	0,032
Biphenyl	0,019	0,036	0,062	0,086	0,18	0,010	0,020	0,035	0,062
Phenyl-hexadienin	0,0023	0,0023	0,0024	0,0025					
Polymere	0,48	0,60	1,08	1,22	1,44			0,78	0,86
Benzol hydriert:									
1-Phenylhexan	0,021	0,009	0,012	0,012	0,011			0,0060	0,0075
Bicyclohexyl	0,002	0,01	0,017	0,020	0,012			0,007	0,011
Phenylcyclohexan	0,050	0,046	0,067	0,073	0,091			0,030	0,034

Es ist zu beachten, dass in den Figuren die Temperaturskalen für den flüssigen und den festen Zustand nicht identisch sind. In den Bestrahlungsampullen war das Gasvolumen in der Regel gleich gross wie das Flüssigkeitsvolumen; falls sich die G -Werte im gasförmigen Zustand nicht drastisch ändern, entsprechen auch die Daten für Bestrahlungstemperaturen über 80° dem flüssigen Zustand. Die Streuung der Messresultate für den festen Zustand sind generell grösser als für den flüssigen,

was evtl. auf verschiedenen gute Kristallisation bei der Abkühlung zurückgeführt werden kann. Von wenigen Ausnahmen abgesehen steigen die G -Werte mit steigender Temperatur.

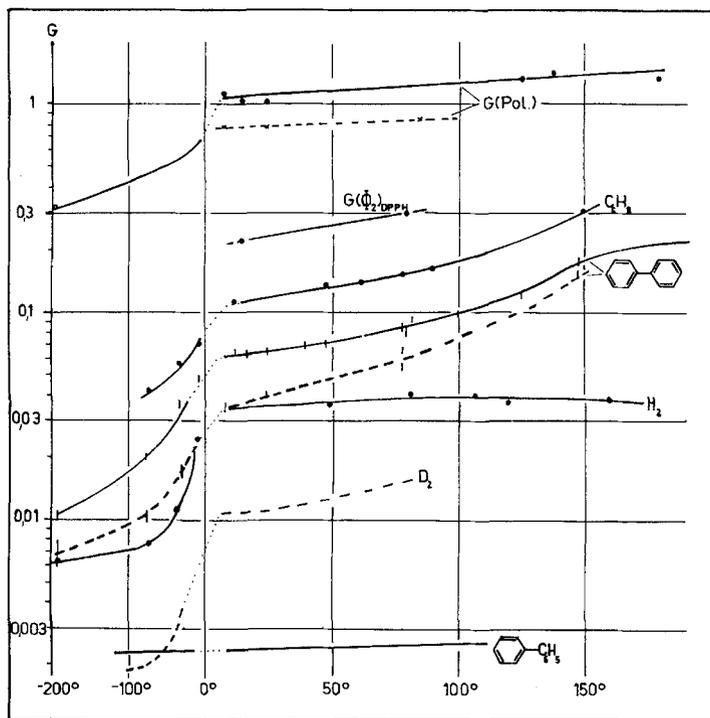


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des G -Werts radiolytischer Benzolprodukte

Mit den obenerwähnten Produkten werden nicht alle Dimeren erfasst. Bei den übrigen, kleineren Piken im Gas-chromatogramm des Dimerengebiets konnte auf Grund des Massenspektrums keine sichere Strukturzuordnung vorgenommen werden, da es sich offensichtlich jeweils um Gemische handelt, die trotz der hohen Gas-chromatographischen Auflösung nicht getrennt werden konnten. Wird das Benzol nach der Bestrahlung hydriert, so treten nurmehr Phenylhexan, Bicyclohexyl, Phenylcyclohexan und Biphenyl als grosse Pike auf. Die Temperaturabhängigkeit dieser Produkte ist in Fig. 4 dargestellt. Der G -Wert von Phenylhexan ist bei sehr kleinen Dosen nahezu Null, geht zwischen fünf und fünfzehn Mrad durch ein Maximum und nimmt dann langsam ab. Der angegebene G -Wert ist ohne Berücksichtigung der Messwerte unter acht Mrad auf Null extrapoliert. Da keine Abhängigkeit des G -Werts von den Hydrierbedingungen festgestellt werden konnte, scheint es unwahrscheinlich, dass bei der Hydrierung eine Ringöffnung auftritt. Synthetisch hergestellte Lösungen von Phenylcyclohexadien und Bicyclohexadienyl ergaben unter denselben Hydrierbedingungen keine Ringöffnung. Ersteres ergibt kleine Mengen Biphenyl. Wird für diesen Anteil korrigiert, so stimmten in bestrahltem Benzol die Summe der Konzentrationen der beiden Phenylcyclohexadiene mit der Konzentration

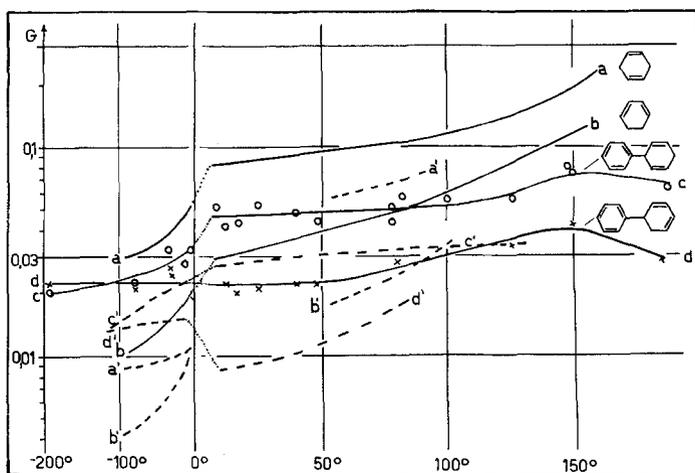


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der gebildeten Cyclohexadiene

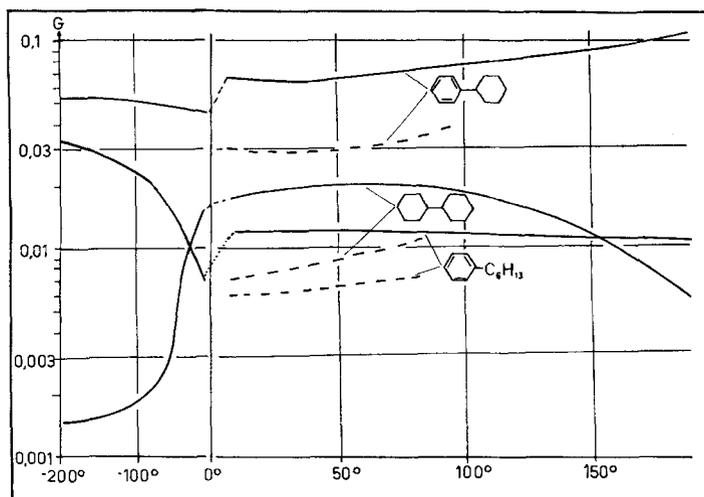


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit hydrierter Dimerer

von Phenylcyclohexan überein. Die beiden Pikgruppen, die im Gas-Chromatogramm vor dem Phenylcyclohexadien-(2,4) eluiert werden, müssen daher den wesentlichen Anteil der Produkte enthalten, die bei der Hydrierung Bicyclohexyl (Bicyclohexadienyle) und Phenylhexan ergeben.

3.2. Deuteriertes Benzol. Die G-Werte, die in deuteriertem Benzol bestimmt wurden, sind in den Fig. 2 bis 4 gestrichelt angegeben. Im allgemeinen ergibt sich eine Reduktion um 30–50%, die Wasserstoffproduktion macht hiervon eine Ausnahme. Für eine Temperatur von 25° und eine Dosis von 40 Mrad wurden elf Konzentrationen des Gemisches $C_6H_6-C_6D_6$ untersucht. Der G-Wert von Wasserstoff, Phenylcyclohexadien und Biphenyl lässt sich über den ganzen Bereich als eine annähernd lineare Funktion des G-Werts für leichtes und schweres Benzol darstellen.

Bezüglich von $G(\text{Wasserstoff})$ für das 1:1-Gemisch herrscht in der Literatur einige Kontroverse, indem GORDON & BURTON⁷⁾ einen gegenüber dem linear berechneten Wert etwas zu tiefen, DYNE & JENKINSON⁸⁾ dagegen einen zu hohen Wert fanden. Der im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Wert (0,021) fällt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem berechneten Wert ($= (0,035 + 0,011)/2 = 0,023$) zusammen. Wir glauben nicht, dass die kleine Restdifferenz als Indiz für eine Energieübertragung gewertet werden darf. Im festen Zustand ist dieser Unterschied aber signifikant:

$$\begin{aligned} -31^\circ: & \text{exp. } 0,0055; \text{ ber. } 0,007, \\ -78^\circ: & \text{exp. } 0,0035; \text{ ber. } 0,0048. \end{aligned}$$

Die isotope Zusammensetzung bei der 1:1-Mischung stimmt für flüssiges Benzol (54% H_2 , 32% HD, 14% D_2) sehr gut mit den Werten der oben erwähnten Autoren überein. Im festen Zustand verschiebt sich das Verhältnis ein wenig:

$$\begin{aligned} -31^\circ: & 49\% \text{H}_2 \quad 34\% \text{HD} \quad 17\% \text{D}_2 \\ -78^\circ: & 47\% \text{H}_2 \quad 34\% \text{HD} \quad 19\% \text{D}_2 \end{aligned}$$

Auf die Isotopenverteilung der übrigen Produkte wird in der Diskussion eingegangen.

3.3. *Benzolische Lösungen.* In einer grösseren Anzahl von Versuchen wurde Benzol mit verschiedenen Zusätzen bestrahlt. Einesteils wurden Produkte gewählt, die bei der Radiolyse des Benzols entstehen und sekundär rasch wieder aufgebraucht werden (Cyclohexadiene), andernteils wurden Substanzen zugesetzt, die spezifische Reaktionsmechanismen beeinflussen.

3.3.1. *Cyclohexadien-(1,4).* Eine Lösung von 5 mM/M Cyclohexadien in Benzol wurde bei 12° zwischen 0,2 und 24 Mrad bestrahlt. Die G -Werte der Dimeren nehmen gegenüber den Werten in reinem Benzol um 30–50% ab, mit Ausnahme desjenigen von Bicyclohexyl in hydriertem Benzol, der von 0,017 auf 0,040 ansteigt. Der G -Wert von Biphenyl sinkt von 0,062 auf 0,030. Eine Reihe neuer dimerer Produkte wird gebildet, deren Struktur nicht bestimmt wurde.

3.3.2. *Phenylcyclohexadien-(2,5)* (= Pchd). Pchd ist ein dimeres Produkt der Benzolradiolyse, das schon bei sehr kleinen Konzentrationen sekundär aufgebraucht wird. Aus diesem Grund wurde im Dosisgebiet 0,2–24 Mrad eine grössere Anzahl von Pchd-Konzentrationen in Benzol bestrahlt und einige Produkte bestimmt, deren

Tabelle 2. Einfluss von Phenylcyclohexadien-(2,5)

Konz. Pchd mM/M	k_s		$G(\text{Cyclohexadien-}$ $-(1,3))$				$G(\text{Biphenyl})$	
	15°	78°	15°	78°	15°	78°	15°	78°
0			0,030	0,048	0,084	0,103	0,063	0,086
0,20	0,079	0,053	0,038	0,057	0,113	0,132		
0,40	0,051	0,036					0,074	0,107
0,99	0,043						0,101	
2,2			0,057	0,080	0,124	0,155	0,133	0,174
3,1	0,034						0,146	

⁷⁾ S. GORDON & M. BURTON, Disc. Faraday Soc. 12, 88 (1952).

⁸⁾ P. J. DYNE & W. M. JENKINSON, Canad. J. Chemistry 40, 1746 (1962).

G -Werte in Tab. 2 zusammengestellt sind. Die logarithmische Konzentrationsabnahme von Pchd lässt sich angenähert durch eine Gerade als Funktion der Dosis darstellen, wenn für die gleichzeitige Bildung dieses Produkts korrigiert wird. Die so berechnete Dosiskonstante k_5 (auf die Basis e bezogen) ist ebenfalls in dieser Tabelle aufgeführt. Sie ist eine Funktion der Anfangskonzentration von Pchd. Es zeigt sich, dass der G -Wert sowohl der Cyclohexadiene wie auch des Biphenyls mit steigender Pchd-Konzentration zunimmt, während der G -Wert von Phenylcyclohexadien-(2,4) bei kleinen Konzentrationen im Rahmen der rel. grossen Fehlergrenzen konstant bleibt. Wird für die zugesetzte Menge Pchd korrigiert, steigt für 16° Bestrahlungstemperatur der G (Polymer)-Wert von ca. 0,2 für kleine Dosen auf den Normalwert von 1,0 an, der bei etwa vier Mrad erreicht wird und sich bis 100 Mrad nicht verändert. Der gleiche Verlauf zeigt sich für eine Bestrahlungstemperatur von 125° . Wird leichtes Pchd in deuteriertem Benzol bestrahlt, so ist sein Verbrauch mit $k_5 = 0,18/\text{Mrad}$ bei 15° und $0,2 \text{ mM/M}$ Pchd etwa dreimal höher als in leichtem Benzol.

3.3.3. *Anthracen*. Bei einigen Temperaturen wurden Anthracenlösungen bestrahlt und die Produktion von Wasserstoff, Dimeren, Dihydroanthracen und der Anthracenverbrauch über einen grösseren Dosisbereich bestimmt. Letzterer folgt für eine Bestrahlungstemperatur von 12° einem exponentiellen Abfall mit dem Wert $0,042/\text{Mrad}$ für die Dosiskonstante. Bei einer Konzentration von $0,13 \text{ mM/M}$ erhält man für Bestrahlung bei 78° eine Dosiskonstante von $0,016$; dieser Wert steigt mit grösserer Anthracenkonzentration an. Für diese Konzentration lässt sich ein G -Wert für den Anthracenverbrauch von $0,067$ (12°) bzw. $0,026$ (78°) berechnen; für die Bildung von Dihydroanthracen sind die entsprechenden Werte $0,0025$ bzw. $0,0029$ Molekel/100 eV. Der G -Wert von Biphenyl wird durch diese Anthracenkonzentration bei Bestrahlungstemperaturen zwischen 12° und 78° auf $49 \pm 1\%$ seines Werts ohne Anthracen reduziert. Diese Reduktion ist konzentrationsunabhängig bis zu den höchsten Anthraceneinwaagen von 5 mM/M . Die Produktion der übrigen Substanzen bleibt nahezu unabhängig von der Anthracenkonzentration; zumeist wird mit steigender Konzentration ein kleines Maximum des G -Werts durchlaufen, das $10\text{--}30\%$ über dem Wert ohne Anthracen liegt. Bei höherer Anthracenkonzentration nimmt die Produktion langsam ab. Eine Ausnahme bildet Bicyclohexadienyl, das bei der höchsten Anthracenkonzentration auf das Doppelte seines Werts ohne Anthracen ansteigt. Naphtalin hat einen ähnlichen Einfluss auf die Dimerenproduktion. Der $G(\text{H}_2)$ -Wert zeigt mit $0,037 \pm 0,002$ keine Abhängigkeit. G (Polymer) sinkt auf $0,91 \pm 0,07$ bei 60° .

3.3.4. *Diphenyl-picryl-hydrazyl* (DPPH). Der Effekt von DPPH auf die Radiolyse hat zweierlei Aspekte: Der G -Wert von Biphenyl steigt sehr stark an, um bei grösseren DPPH-Konzentrationen ein Plateau zu erreichen, während derjenige von Phenylcyclohexadien und der Polymerenbildung abnimmt. Ein typisches Beispiel ist in Fig. 5 dargestellt. Der lineare Anstieg der Biphenylproduktion mit der DPPH-Konzentration entspricht einer Mehrproduktion von mehr als einer Molekel Biphenyl pro verbrauchter Molekel DPPH, d. h. eine Molekel DPPH kann mehr als einmal reagieren. Dies bedeutet, dass das gebildete Diphenyl-picryl-hydrazin ebenfalls als Radikalfänger wirkt. Eine Reihe von Versuchen bestätigen die Tatsache, dass diese Substanz prinzipiell den gleichen Effekt wie DPPH auf die Radiolyse

von Benzol hat, aber ca. fünfmal weniger wirksam ist. Wird die Anfangssteigung gegen die Dosis aufgetragen (kleine Figur in Fig. 5), so ergibt sich eine Gerade,

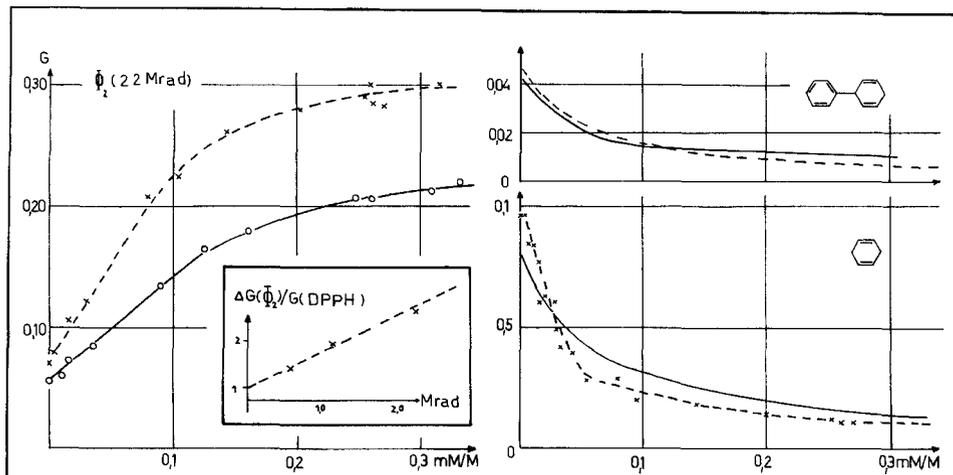


Fig. 5. Einfluss von DPPH als Radikalfänger
Ausgezogen: 15°, gestrichelt: 62°

welche die Ordinate innerhalb der Fehlergrenzen bei einem Wert von 1 Molekel Biphenyl/1 Molekel DPPH schneidet, d. h. im Grenzfall kleiner Dosen entspricht der Verbrauch von DPPH ungefähr der Zunahme von Biphenyl. Es ist aber zu beachten, dass dieser Zusammenhang nur bei kleinen Dosen zutrifft, d. h. die Verwendung von DPPH in Benzol als Radikalfänger liefert sehr leicht irreführende Resultate. Der Plateauwert für Biphenyl, d. h. der maximale Wert von Biphenyl, der mit DPPH gebildet werden kann, ist in Fig. 2 als Funktion der Temperatur aufgetragen ($G(\Phi_2)_{\text{DPPH}}$). Er ist ungefähr dreimal höher als der G -Wert ohne DPPH, zeigt aber einen ähnlichen Temperaturgang. Die Wasserstoffproduktion $G(H_2)_{\text{DPPH}} = 0,035 \pm 0,001$ wird nicht beeinflusst. Aus der Entfärbung von DPPH bei mittleren Dosen liess sich ein $G(-\text{DPPH})$ von 0,7 in Übereinstimmung mit Literaturwerten abschätzen. DPPH drückt den G -Wert der Polymerenbildung auf $0,56 \pm 0,03$ (60°, 12 Mrad) herunter, Diphenyl-picryl-hydrazin auf $0,44 \pm 0,04$ (60°, 12 Mrad).

4. Diskussion

4.1. *Materialbilanz.* Eine der ersten Aufgabe einer radiolytischen Untersuchung ist es, eine Materialbilanz aufzustellen und zu untersuchen, ob die Analyse alle gebildeten Produkte umfasst. Wasserstoff und Acetylen stellen den grössten Anteil der niedermolekularen Produkte; da ihr G -Wert nur klein ist, können alle andern Verbindungen mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen vernachlässigt werden, da bei ihren kleinen Ausbeuten nicht entschieden werden kann, ob sie nicht von Verunreinigungen stammen.

Korrespondierende Olefine mit sechs Kohlenstoffatomen gibt es zumindest zwei, die beiden Cyclohexadiene, von denen das Cyclohexadien-(1,4) den grössten G -Wert einer einzelnen Substanz in Benzol besitzt. Cyclohexen wird bei kleinen Dosen nicht

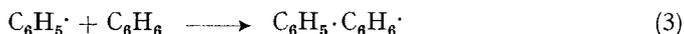
gebildet; es ist aber nicht ausgeschlossen, dass sich lineare Olefine unter den Produkten befinden. Eine Analyse auf entsprechende Verbindungen ist besonders schwierig, da weder gas-chromatographisch noch massenspektrometrisch die Abwesenheit von solchen Produkten oder Verunreinigungen mit Sicherheit festgestellt werden kann. Wir glauben aber auf Grund unserer ausgedehnten Untersuchungen mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen zu dürfen, dass der *G*-Wert solcher Verbindungen kleiner ist als der Anteil an Cyclohexadien-(1,3). Intermediäre Verbindungen mit sieben bis elf Kohlenstoffatomen konnten nicht als primäre Produkte gefunden werden. Die Abwesenheit intermediärer Verbindungen ist offenbar ein Charakteristikum der Radiolyse cyclischer Verbindungen.

Die dimeren Verbindungen rechnen wir bereits zu den polymeren Produkten, so dass zusammenfassend festgestellt werden kann, dass der totale Benzolverbrauch etwa 10% höher ist als *G*(Polymer). Die Gesamtzersetzung des Benzols steigt demzufolge mit zunehmender Temperatur und zeigt einen mittleren Isotopie-Effekt. Da ein grösserer Teil der Polymeren ein Molekulargewicht von einigen hundert Masseneinheiten besitzt⁹⁾ und grösstenteils über Reaktionen entsteht, in denen Benzol sekundär angegriffen wird, erlaubt die Gesamtzersetzung keine Aussage darüber, wie gross die primäre Benzolzersetzung durch die Strahlung und welches ihr Isotopie-Effekt sei. Sicher ist, dass $G(-C_6H_6)_{\text{primär}}$ wesentlich kleiner als 1 und damit sehr viel kleiner als beispielsweise der entsprechende Wert bei Paraffinen ist. Da die Polymerenbildung den grössten Teil des Reaktionsgeschehens ausmacht, muss aus stöchiometrischen Gründen diesen Produkten die Bruttoformel $(CH)_n$ zukommen, m.a.W. die Polymeren müssen einen stark ungesättigten Charakter aufweisen und ein dementsprechend labiles Verhalten zeigen. Polyphenyle können ausser Biphenyl nur in kleinen Mengen gebildet werden, was durch die massenspektrometrische Untersuchung bestätigt wird¹⁰⁾.

4.2. *Radikalreaktionen.* Das Auftreten von Radikalreaktionen ist typisch für paraffinische Kohlenwasserstoffe und demzufolge für Aromaten nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen; dies um so mehr, als Radikale bei der Radiolyse von Toluol mit Bestimmtheit postuliert werden können³⁾. Fussend auf den Erkenntnissen der Peroxidzersetzungen wurde für die Radiolyse des Benzols ein Radikalmechanismus vorgeschlagen²⁾, der als Ausgangsreaktion eine Spaltung einer C–H-Bindung annimmt:



Die beiden dabei entstehenden Radikale sind ausserordentlich reaktiv und reagieren sofort mit dem Lösungsmittel, das gewissermassen als selektiver Radikalfänger für diese Radikale wirkt:



Auf Grund von Messungen mit Jod wurde in der obenerwähnten Arbeit abgeschätzt, dass Benzol als Radikalfänger bei Zimmertemperatur nur etwa 300mal langsamer

⁹⁾ W. N. PATRICK & M. BURTON, J. Amer. chem. Soc. 76, 2626 (1954); W. G. BURNS & C. R. V. REED, Trans. Faraday Soc. 59, 101 (1963).

¹⁰⁾ Es ist zu beachten, dass Polyphenyle sehr ausgeprägte Molekular-Ionen zeigen, was für die ungesättigten Verbindungen vom Cyclohexadienyltypus, die ausserdem thermisch labil sind, nicht der Fall ist und deshalb leicht zu Fehlschlüssen bei der massenspektrometrischen Interpretation führt.

als Jod wirkt, dass also die Anlagerung bereits in der *spmr* oder in ihrer unmittelbaren Nähe erfolgt.

Der rasche Einfang von Wasserstoff durch Benzol nach (2) ist bekannt¹¹⁾, und das dabei entstehende Cyclohexadienyl wurde mit Hilfe paramagnetischer Resonanz in festem Benzol nachgewiesen^{12) 13)}. Im flüssigen Zustand ist der Nachweis erschwert, da schon im festen Zustand unterhalb 0° mehrere Radikale auftreten¹⁴⁾.

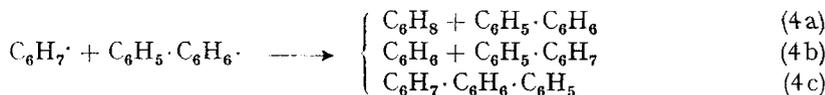
Die analoge Anlagerungsreaktion (3) für Phenyl wurde neben den homolytischen Zersetzungsreaktionen¹⁵⁾ beispielsweise bei der Pyrolyse von Biphenyl¹⁶⁾ und Benzil¹⁷⁾ gefunden. Bei letzterer Verbindung bildet sich nur in Anwesenheit von Benzol Biphenyl; das Phenylradikal reagiert zu rasch, um eine Kombination mit seinesgleichen zuzulassen. CRAMER¹⁸⁾ untersuchte den radiolytischen Zerfall von Metallphenylen in Benzol und konnte mit Hilfe von deuteriertem Benzol zeigen, dass eine Kombination von Phenylradikalen selbst beim Zerfall von $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ kaum auftritt. Die Mitteilung, dass sich das Phenylradikal bei der Radiolyse von festem Benzol beobachten liess¹³⁾, beruht daher evtl. auf einer Fehlinterpretation der EPR.-Spektren.

Cyclohexadienyl und Phenylcyclohexadienyl sind relativ beständige Radikale vom Allyltypus, so dass eine weitere Anlagerung an Benzol unwahrscheinlich ist. Sie verschwinden primär unter Kombination oder Disproportionierung, wobei hervorzuheben ist, dass letztere Reaktion andere sterische Voraussetzungen hat als bei Alkyldradikalen. Prinzipiell sind zwischen den beiden Radikalen 17 Reaktionen möglich, die zu einer grösseren Anzahl mono-, di-, tri- und quatermerer Produkte führen. Für das Dimerengebiet scheinen uns die folgenden zwei Beobachtungen wesentlich:

a) Die Phenylcyclohexadiene zeigen eine andere Temperaturabhängigkeit als Biphenyl (und Cyclohexadien).

b) Dimere mit zwei ungesättigten Ringen, die beim Hydrieren Bicyclohexyl ergeben, zeigen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit, und ihr totaler *G*-Wert ist um eine Grössenordnung kleiner als derjenige von Biphenyl.

Es ist zweifellos so, dass über die Kombinations-Disproportionierungsverhältnisse der erwähnten Radikale nichts bekannt ist, aber die beiden aufgeführten Punkte scheinen darauf hinzuweisen, dass sie nicht statistisch miteinander reagieren. Die Reaktionen (4a) bis (4c) scheinen sich zur Hauptsache abzuspielen, wobei die Reaktion (4a) gegenüber (4b) das Übergewicht hat. Es scheint, dass die Reaktion zwischen zwei ungleichen Radikalen eine grössere Wahrscheinlichkeit hat als zumindest die Reaktion zwischen zwei Cyclohexadienylen. Ein solches Verhalten ist



¹¹⁾ W. N. PATRICK & M. BURTON, *J. physic. Chemistry* **58**, 424 (1954); R. KLEIN & M. D. SCHEER, *ibid.* **62**, 1011 (1958); J. G. BURR & J. D. STRONG, pers. Mitteilung über die relativen Einfangwahrscheinlichkeiten von Benzol, Biphenyl, Terphenyl und Benzochinon für Wasserstoffatome.

¹²⁾ H. FISCHER, *Z. Naturforsch.* **17a**, 354, 693 (1962); *J. chem. Physics* **37**, 1094 (1962).

¹³⁾ V. V. VOEVODSKY *et al.*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **130**, 1291 (1960); **141**, 911 (1960).

¹⁴⁾ R. W. FESSENDEN & R. H. SCHULER, *J. chem. Physics* **38**, 773 (1963).

¹⁵⁾ G. H. WILLIAMS, «Homolytic Aromatic Substitution», Pergamon Press, 1960.

¹⁶⁾ T. GÄUMANN & J.-M. RAYROUX, *Helv.* **45**, 1563 (1962).

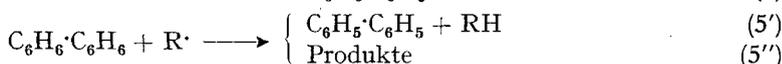
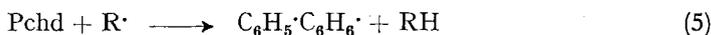
¹⁷⁾ G. W. TAYLOR, *Canad. J. Chemistry* **35**, 739 (1957).

¹⁸⁾ W. CRAMER & M. BURTON, *Rad. Research* **12**, 429 (1960); W. CRAMER, *Diss. Amsterdam* 1961.

ja für strahlungskemische Reaktionen nicht unerwartet, da infolge der inhomogenen Anfangsverteilung der Radikale der Reaktion zwischen zwei ungleichen Radikalen, die nahe zusammen gebildet werden, eine grössere Wahrscheinlichkeit zukommt.

Der Effekt von Jod²⁾, DPPH und Diphenyl-picryl-hydrazin, die alle die Fähigkeit haben, Wasserstoff von den Cyclohexadienylen zu abstrahieren¹⁹⁾, unterstützt die Auffassung von Radikalreaktionen. Die rasche Zunahme von Biphenyl und die ebenso rasche Abnahme der Cyclohexadiene zeigt, dass DPPH mit den Reaktionen (4) in Konkurrenz tritt, wobei der Plateauwert der Biphenylproduktion allenfalls der Gesamtproduktion an Phenylradikalen entsprechen würde. Dies wird unterstützt dadurch, dass zumindest bei Diphenyl-picrylhydrazin als Radikalfänger offenbar keine höheren Polymeren als Dimere gebildet werden. Angesichts der komplexen Reaktionsmöglichkeiten dieser Radikalfänger²⁰⁾ zögern wir aber, einer solchen Hypothese vorbehaltlos zuzustimmen.

Es besteht kein Zweifel, dass ein solches Reaktionsschema die Verhältnisse nur grob wiederzugeben vermag. Beispielsweise ist nicht einzusehen, warum das Verhältnis Biphenyl/Pchd $\sim 4,5$ ist, wenn Phenylradikale im Überschuss erzeugt werden, wie dies bei der Zersetzung von $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ der Fall ist¹⁸⁾. Der Verbrauch von Phenylcyclohexadien (Pchd) scheint nach dem folgenden Reaktionsschema zu verlaufen:



Werden mit dem Index ₀ die Werte ohne zugesetztes Pchd bezeichnet und werden keine höheren als quadratische Terme in der Dosis berücksichtigt, so ergibt sich für die Biphenylproduktion folgende Gleichung:

$$[\Phi_2] = (G(\Phi_2)_0 + k_{5'} [\text{Pchd}]_0) \cdot D - (k_5 [\text{Pchd}]_0 - G(\text{Pchd})_0) \cdot k_{5'} \cdot D^2/2,$$

die den experimentellen Sachverhalt gut wiedergibt. Für eine Temperatur von 15° lässt sich daraus für den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich $[\text{Pchd}]_0$ ein Verhältnis $k_{5'}/k_5$ von $0,128 \pm 0,008$, für 85° 0,20 berechnen, d. h. 13% bzw. 20% der Phenylradikale würden nach Reaktion (4a) reagieren.

Dieser Wert ist kleiner, als es aus dem Verhältnis $G(\text{Polymer})/G(\Phi_2)$ in reinem Benzol und aus $G(\Phi_2)_{\text{DPPH}}$ abgeschätzt werden könnte. Dies ist aber nicht als Widerspruch zu werten, da durch die Zugabe von Phenylcyclohexadien das komplexe sekundäre Reaktionsgeschehen in Benzol zugunsten der einfachen Abstraktionsreaktion (5) verschoben wird. Der dreimal grössere Wert für den Verbrauch von leichtem Pchd in schwerem Benzol scheint für die gewählte Formulierung zu sprechen, wobei über das Radikal R keine Aussage gemacht werden kann.

4.3. *Nichtradikalische Reaktionen.* Die Bildung von Acetylen und Wasserstoff kann nicht durch Reaktionen thermischer Radikale erklärt werden. Die starke Abhängigkeit vom LET der verwendeten Strahlung führte BURNS²¹⁾ zum Schluss, dass diese Produkte über Reaktionen angeregter Zustände in der *spur* gebildet werden. Die Unabhängigkeit der Wasserstoffproduktion von der Temperatur und

¹⁹⁾ E. A. BRAUDE, A. G. BROOK & R. P. LINSTEAD, J. chem. Soc. 1954, 3574.

²⁰⁾ I. BOUBY, A. CHAPIRO & E. CHAPIRO, J. Chim. physique 58, 442 (1961).

²¹⁾ W. G. BURNS, Trans. Faraday Soc. 58, 961 (1962).

gelösten Agentien ist ein weiteres Indiz in dieser Richtung. Die analogen Überlegungen können auf einen Teil der Phenylcyclohexadienproduktion angewendet werden. Der Nachweis solcher Reaktionen ist erschwert durch die Tatsache, dass in Benzol ein Grossteil der aus der Strahlung aufgenommenen Energie vernichtet wird, ohne dass es zu einer chemischen Reaktion kommt. Werden aber geeignete Verbindungen wie 2-Buten²²⁾, Maleinsäure²³⁾ oder Brombenzol²⁴⁾ zugesetzt, so werden diese selektiv mit hohen *G*-Werten (ca. 2) zersetzt. Der geringe Einfluss von Anthracen lässt Ionen-Molekel-Reaktionen, die im Massenspektrographen beobachtet werden können²⁵⁾, als unwahrscheinlich erscheinen.

Spezielle Beachtung muss der Ringöffnungsreaktion geschenkt werden, obwohl ihr *G*-Wert im flüssigen Zustand klein ist. Die Dosisabhängigkeit der Substanzen, die bei der Hydrierung Phenylhexan ergeben, lässt sich auf zwei Arten erklären: Entweder erleidet ein Pchd sekundär eine Ringöffnung, wie dies bei der photochemischen Zersetzung von Cyclohexadien-(1,3) beobachtet werden kann²⁶⁾, oder das Benzol wird primär zu Hexatrien-Biradikal umgelagert, was im festen Benzol auch durch UV.-Licht bewirkt wird²⁷⁾. Das Biradikal kann sich evtl. an ein Benzol anlagern, aber für eine Wasserstoff-Abstraktion bzw. -Umlagerung, wie es zur Bildung eines Dimeren notwendig ist, braucht es labile Wasserstoffatome, wie sie beispielsweise die Cyclohexadiene zu liefern vermögen. Eine Ringöffnungsreaktion wurde auch in wässrigen Lösungen von Benzol bei Sauerstoffanwesenheit festgestellt²⁸⁾.

Die meisten Substanzen werden im festen Zustand in kleinerem Ausmass gebildet als in der Flüssigkeit und zeigen einen positiven Temperaturkoeffizienten. Dieses Verhalten trifft für Phenylcyclohexadien-(2,4) und speziell für die Ringöffnungsreaktion nicht zu, deren Produkte im festen Zustand einen Hauptanteil bilden. Infolge der Möglichkeit kooperativer Phänomene müssen die Reaktionsmechanismen im festen Zustand nicht notwendigerweise denjenigen im flüssigen Zustand entsprechen. Die vorliegenden Resultate gestatten aber keine diesbezügliche Aussage.

4.4. *Isotopie-Effekte*. Das Ionisationspotential von schwerem und leichtem Benzol ist identisch²⁹⁾. Die Energieaufnahme dürfte demzufolge für beide Substanzen dieselbe sein. Der Isotopie-Effekt für eine radikalische Phenylierung ist komplex³⁰⁾, so dass er nicht als Stütze für oder gegen einen Radikalmechanismus verwendet werden kann.

In C_6H_6 - C_6D_6 -Gemischen treten die Biphenyle $C_{12}H_{10}$, $C_{12}H_5D_5$ und $C_{12}D_{10}$ in einer Verteilung auf, die einer statistischen Bildung entspricht. Dies trifft auch

²²⁾ R. B. CUNDALL & P. A. GRIFFITH, J. Amer. chem. Soc. 85, 1211 (1963); Disc. Faraday Soc., im Druck.

²³⁾ J. M. NOSWORTHY, pers. Mitteilung.

²⁴⁾ D. SCHULTE-FROHLINDE & T. GÄUMANN, Helv., in Vorbereitung.

²⁵⁾ R. BARKER, Chemistry & Ind. (London) 1960, 233.

²⁶⁾ R. SRINIVASAN, J. Amer. chem. Soc. 82, 5063 (1960).

²⁷⁾ E. MIGIRDICYAN & S. LEACH, J. Chim. physique 58, 409, 762 (1961).

²⁸⁾ I. LOEFF & G. STEIN, Nature 184, Suppl. 12, 901 (1959).

²⁹⁾ P. G. WILKINSON, J. chem. Physics 24, 917 (1956).

³⁰⁾ C. SHIH, H. D. HEY & G. H. WILLIAMS, J. chem. Soc. 1959, 1872; E. L. ELIEL, S. MEYERSON, Z. WELVARD & S. H. WILEN, J. Amer. chem. Soc. 82, 2936 (1960).

