

265. Strahlungschemie der Kohlenwasserstoffe

4. Mitteilung¹⁾²⁾

Toluol

von Jürg Hoigné und Tino Gäumann

(6. X. 61)

1. Einleitung

In den früheren Arbeiten dieser Reihe haben wir uns namentlich mit der Radio-lyse des Benzols befasst. Es schien uns von Interesse, die dort vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen an einem komplexeren System zu verifizieren. Der Ersatz eines aromatischen Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe bewirkt, dass ein reaktionsträges Radikal gebildet werden kann (Benzyl). Zudem besteht die Möglichkeit, die Isomerenverteilung der Produkte zu studieren und diese mit bekannten und zugänglichen Radikal- und Ionenreaktionen zu vergleichen.

HENTZ & BURTON³⁾ sowie MANION & BURTON⁴⁾ analysierten die durch Elektronenbestrahlung gebildeten gasförmigen Produkte verschiedener alkylsubstituierter Aromaten. Der Bildungswert der zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Gase fiel durch die Substitution des Benzols mit einer Methylgruppe von 0,022 auf 0,0043 Molekel/100 eV absorbierter Energie (im folgenden mit *G*-Wert bezeichnet). Die Autoren erklären dieses Verhalten damit, dass die Seitengruppe das wahrscheinlichere Reaktionszentrum sei. SWORSKI & BURTON⁵⁾ verglichen die obigen Daten mit denjenigen, die bei der Bestrahlung des Toluols in einem Atomreaktor erhalten werden. In allen Arbeiten wird hervorgehoben, dass nur ein sehr kleiner Teil der Produkte gasförmig ist und der grösste Anteil als Polymer mit einem *G*-Wert von 0,92, bzw. 1,23 vorliegt. Zum Verständnis der Strahlungschemie substituierter Aromaten ist eine genaue Kenntnis der Polymerisationsreaktionen erforderlich. Mit der Untersuchung der Dimerengruppe im Rahmen dieser Arbeit hoffen wir einen ersten Beitrag zu diesem Problembereich zu leisten.

2. Experimentelles

21. *Reinigung der Substanzen. Toluol*: Handelsprodukt *purum*, mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und in einer PODBIELNIAK-Kolonne destilliert (Kolonnenlänge 150 cm, Durchmesser 13 mm, Durchsatz 250 ml/h, Rücklaufverhältnis 1:80, Auflösung ca. 80 theor. Böden). Gaschromatographische Reinheitsprüfung mit Siliconöl DC 710 oder Emulphor-0 als flüssiger Phase zeigte in den verwendeten Toluolfractionen im Retentionsgebiet des Monomeren, bzw. der Dimeren keine Verunreinigungen (Auflösung 1800, bzw. 4500 theor. Böden, Empfindlichkeit bis 100, bzw. 1 ppm). Für die Bestrahlungen wurde das Toluol durch mehrmaliges Gefrieren in flüssigem Stickstoff und anschliessendem Abpumpen entgast, über LINDE A5 Molekularsieb getrocknet und in abschmelzbare Ampullen sublimiert. – *Jod*: *puriss.*, resubl. Ph. H. V.

¹⁾ 2. Mitteilung: Helv. 44, 1337 (1961).

²⁾ 3. Mitteilung: J. physic. Chemistry (1961).

³⁾ R. HENTZ & M. BURTON, J. Amer. chem. Soc. 73, 532 (1951).

⁴⁾ J. P. MANION & M. BURTON, J. physic. Chemistry 56, 560 (1952).

⁵⁾ T. J. SWORSKI & M. BURTON, J. Amer. chem. Soc. 73, 3790 (1951).

22. *Referenzsubstanzen.* Über die Synthese und Reinigung der Referenzsubstanzen werden wir an anderer Stelle berichten.

23. *Bestrahlungen.* Die Bestrahlungen wurden entweder in Co^{60} -Strahlungsquellen^{6) 7)} oder mit Elektronen eines VAN-DE-GRAAFF-Beschleunigers⁸⁾ durchgeführt. Für die γ -Bestrahlung verwendeten wir Pyrex-Ampullen (i. D. 15 mm, ca. 20 ml Inhalt), die zur Hälfte gefüllt waren. Die Dosisintensität für das reine Toluol betrug $1,00 \pm 0,05$ Mrad/h⁹⁾. Für die Bestrahlung der Jod-Toluolreihen war das Feld etwa dreimal schwächer, die Dosisunsicherheit beträgt 10%. Für die Elektronenbestrahlung benützten wir Glasgefäße von 20–25 ml Inhalt, auf der Innenseite mit SnO_2 belegt und mit einem Magnetrührer versehen. Ein dünnwandiges Glasfenster absorbierte 5–10% der Energie. Bestrahlungsdaten: 3 MeV, 8 μA Elektronenstrom.

24. *Bestimmung der Reaktionsprodukte.* – 24.1. *Polymerenbildung.* 5–10 ml der bestrahlten Toluolproben wurden im Vakuum durch die Gefriermethode entgast und das Toluol hierauf in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage sublimiert. Ein Vakuum von weniger als 10^{-3} Torr über dem Rückstand zeigte den Endpunkt der Sublimation an. Im Rückstand konnten mit Gas-Chromatographie keine störenden Mengen Toluols mehr gefunden werden. Die Polymerenmenge wurde für den gas-chromatographisch bestimmten Dimerengehalt im Sublimat (3–20%) korrigiert. Substanzen mit kleinerem Molekulargewicht als dasjenige der Dimeren sind im Polymerenwert nicht eingeschlossen (z. B. Xylole).

24.2. *Hydrierwert.* Die Hydrierung von 2–6 ml der Toluollösung der frisch geöffneten Ampullen über RANEV-Nickel ergab einen Anhaltspunkt über den Olefincharakter. Hierzu wurden etwa 0,2 ml Katalysator in Äthanol vorgelegt und nach Einstellung des Gleichgewichts bei kon-

Fig. 1. Gas-Chromatogramm des Dimerengebietes
Ph: Phenyl B: Benzyl T: Toly

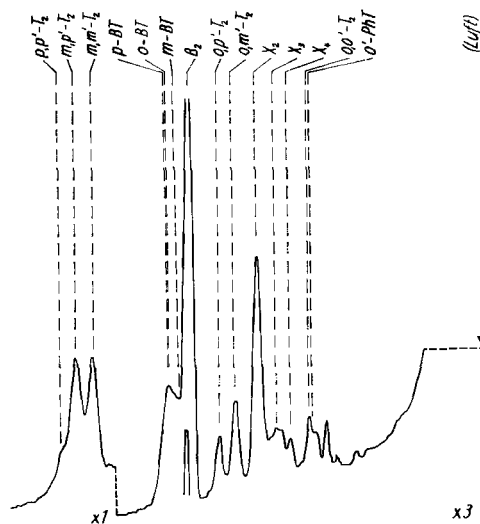


Fig. 1a) DC 710, 500 cm, 183°; Toluol rein, 50 Mrad

⁶⁾ Herrn Prof. Dr. D. TRAYNARD, Centre d'Etudes Nucléaires, I. F. P., Grenoble, verdanken wir die Bestrahlung der grösseren Toluolproben.

⁷⁾ Herrn Dr. F. MUENZEL danken wir für das bereitwillige Entgegenkommen für die Durchführung von Bestrahlungen.

⁸⁾ Herrn Dr. R. SCHULER danken wir für die Benützung des VAN-DE-GRAAFF-Beschleunigers der MELLON INSTITUTE RADIATION RESEARCH LABORATORIES, Pittsburgh.

⁹⁾ FRICKE Dosimeter, $G(\text{Fe}^{+3}) = 15,45$; $\epsilon(\text{Fe}^{+3}) 305 \text{ m}\mu, 23,7^\circ = 2174 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$.

stanter Temperatur die Proben durch eine Gummimembran eingespritzt. Der Fehler in der Bestimmung der Wasserstoffaufnahme beträgt $\pm 0,2$ ml H_2 pro ml Einspritzmenge.

24.3. *Dimere Produkte.* Die dimeren Produkte wurden gas-chromatographisch aufgetrennt und bestimmt. Wenn der Retentionsindex einer synthetisierten Substanz mit demjenigen einer

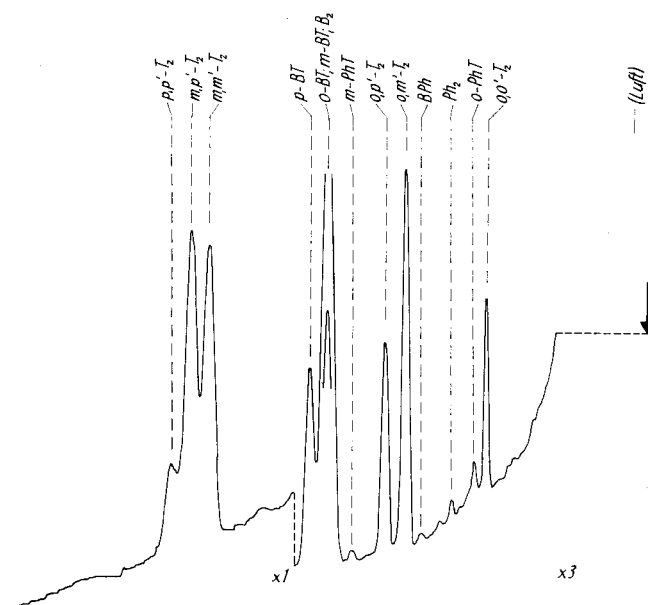


Fig. 1 b) Emulphor 0, 500 cm, 194°; Toluol mit 0,9⁰/₁₀₀ J₂, 50 Mrad

unbekannten Verbindung der bestrahlten Lösung an einer polaren (Emulphor-0) und einer unpolaren (DC 710) Kolonne über eine Variation der Kolonnentemperatur von 100° übereinstimmte, nahmen wir die Identität der beiden Substanzen an. Für die wichtigeren Verbindungen wurde sie ausserdem durch die Bestimmung der Massenspektren mit einer Kombination eines Gas-Chromatographen mit einem BENDIX Flugzeitmassenspektrographen sichergestellt¹⁰). Angesichts der Vielzahl der Substanzen im Dimerengebiet (vgl. Fig. 1) und der Konstanz des Temperaturkoeffizienten der bicyclischen Aromaten ist es nicht völlig ausgeschlossen, dass kleinere Mengen von Drittsubstanzen die Resultate etwas verfälschen. In der Regel wurden Kolonnen von 6 mm i. D. und 5 m Länge, gefüllt mit 5-proz. stationärer Phase auf Celit der Korngrösse 150–200 μ verwendet. Temperatur und Gasgeschwindigkeit wurden so gewählt, dass für Retentionszeiten der Dimeren zwischen 20 und 150 Min. eine optimale Auflösung erreicht werden konnte. Sie betrug für Einspritzmengen bis 10 μ l 4200–4500 theor. Böden. Die Retentionsindices und ihre Temperaturkoeffizienten wurden für die verschiedenen bicyclischen Verbindungen ausführlich gemessen¹¹). Als Detektor verwendeten wir eine ⁹⁰Sr- oder Ra-Argon-Ionisationszelle. Da verschiedene Piken teilweise aufgelöst werden konnten, war es vorteilhafter, als Konzentrationsmass die Pikhöhenverhältnisse bezüglich Eichmischungen und einer zur Eichmischung und zur Reaktionslösung gegebenen Eichsubstanz zu berücksichtigen. Als Eichmarken kamen je nach Kolonne und Temperatur Phenylcyclohexan, Bicyclohexyl, Octadecan oder Eicosan in Frage. Die minimale Konzentration in Lösung, die notwendig war, um mit den obenerwähnten Bedingungen noch innerhalb 10% reproduzierbare Resultate zu erhalten, betrug 10 ppm. Die Detektorempfindlichkeit wurde für jede bekannte Substanz separat bestimmt.

Bei der Vielzahl verschiedener Substanzen im Dimerengebiet ist der Messfehler im allgemeinen nicht durch die gas-chromatographische Reproduzierbarkeit, sondern durch den Verlauf

¹⁰) Herrn H. WIDMER danken wir für die Durchführung dieser Versuche.

¹¹) Publikation in Vorbereitung.

der (hypothetischen) Basislinie und die Güte der Abtrennung von benachbarten Substanzen gegeben. Um diesen Fehler möglichst klein zu halten, führten wir prinzipiell an jeder bestrahlten Probe Konzentrationsbestimmungen an den beiden obenerwähnten flüssigen Phasen in der ursprünglichen und der hydrierten Lösung durch. Ausserdem wurde beim Öffnen der Ampulle ein Teil der Lösung mit Jod versetzt. Dadurch werden ungesättigte Verbindungen nichtaromatischen Charakters entweder dehydriert (Cyclohexadiene) oder jodiert. Nach ca. zwei Tagen konnte vor der Messung das überschüssige Jod mit Quecksilber aus der Lösung entfernt werden.

24.4. *Benzol*. Benzol wurde an einer Kolonne von 250 cm Länge, 10% DC 710 auf 120–150 μ Celit, mit einem Katharometer als Detektor durch Vergleich mit Eichlösungen bekannter Konzentration bestimmt.

24.5. *Siebengliedrige Ringverbindungen*. In den hydrierten Reaktionsgemischen wurde die Abwesenheit von Cycloheptan durch Messung an einer Emulphor-0- und einer DC-710-Kolonne, die in Serie geschaltet waren und deren Temperatur so reguliert wurde, dass Cycloheptan kurz vor Toluol, aber nach Benzol im Spektrum auftrat, geprüft. Die maximale Nachweisempfindlichkeit betrug 30 ppm. Eine noch etwas grössere Empfindlichkeit wurde durch die obenerwähnte Gas-Chromatograph-Massenspektrometer-Kombination erreicht, aber wir konnten kein Cycloheptan nachweisen.

3. Resultate

Tabelle 1. *Reaktionsprodukte im bestrahlten Toluol*

Produkt	G_0 $\times 10^{+3}$	$G_{100 \text{ Mrad}}$ $\times 10^{+3}$	Relat. Retentionszeit	
			DC 710 188°C	Emulphor 0 194°C
Polymere total (Pol.)	940	940 ± 50		
Hydrierwert (F)	600	540 ± 50		
Bibenzyl (B_2)	65	41 ± 4	1,44	1,42
Benzyltoluol (BT) total	24	24 ± 3		
o-		} 16,5	1,54	1,44
m-			1,51	1,44
p-			7,5	1,55
Bitolyl (T_2) total	36	34 ± 4		
o, o'-		3,3	0,84	0,86
o, m'-		9,0	1,20	1,06
o, p'-		5,5	1,28	1,16
m, m'-		6,5	1,93	1,98
m, p'-		7,5	2,01	2,07
p, p'-		2,2	2,10	2,15
Benzylbenzol (BPh)		<0,7	1,00	1,00
Phenyltoluol (PhT)				
o-		0,3	0,82	0,77
m-		0,2	1,23	1,33
p-		—	1,29	1,41
Biphenyl (Ph_2)		0,6	0,79	0,86
X_2 ^{a)}	33 ^{b)}	18	1,10	0,90
X_3	6 ^{b)}	4	1,01	0,83
X_4	3 ^{b)}	2	0,94	0,77
Benzol	14	14 ± 1		
Cycloheptan (hydriert)		<1		

a) X_1 : unbekannte Substanz in Benzol (Ref. ¹⁾).
b) Annahme gleicher Detektorempfindlichkeit wie für o, m'-Bitolyl.

31. *Reines Toluol*. Tab. 1 gibt eine Übersicht über Reaktionsprodukte, die bei der Radiolyse von reinem Toluol gebildet werden. Da die Extrapolation auf die Dosis Null häufig mit einer zusätzlichen Unsicherheit belastet ist (siehe Fig. 2), sind die für 100 Mrad interpolierten Werte ebenfalls tabelliert. Die angegebenen Fehler sind Abschätzungen, basiert auf der Reproduzierbarkeit der Messungen an den verschiedenen Kolonnenmaterialien und den Erfahrungen, die mit Eichmischungen ähnlicher Zusammensetzungen wie die bestrahlten Lösungen gemacht wurden. Der Fehler der

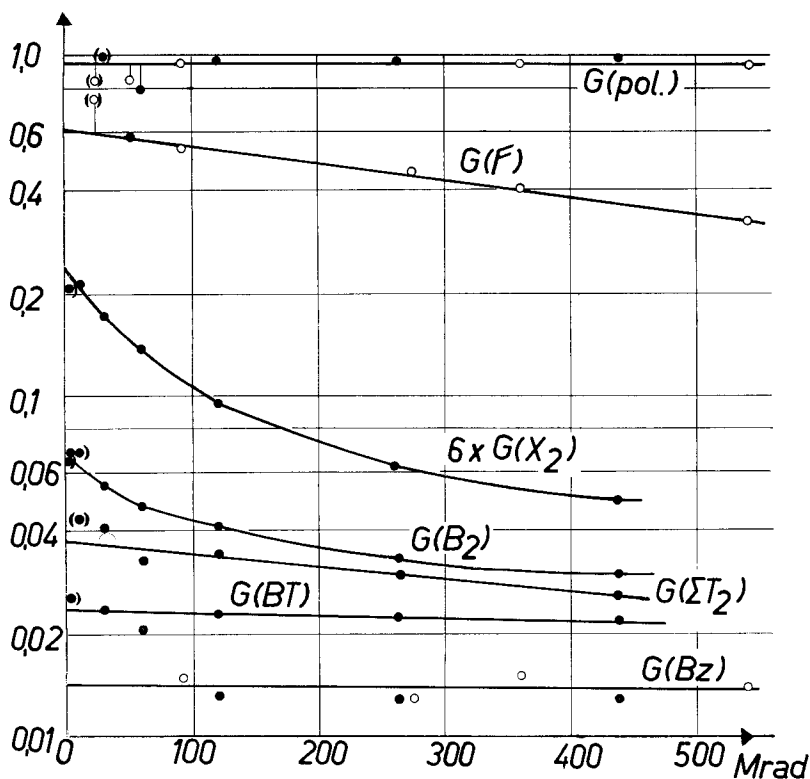


Fig. 2. G -Werte als Funktion der Dosis

○ Elektronen ● Quanten

Benzolbestimmung ist für eine Sicherheitsschwelle von 95% aus der Streuung berechnet. Der G -Wert für die Polymerenbildung bezieht sich auf die Anzahl verbrauchter Toluol-Molekeln. $G(F)$ gibt die Anzahl der in Lösung hydrierbaren Doppelbindungen pro 100 eV absorbierter Energie an.

Hydrierungen des Rohprodukts, des Sublimats und des polymeren Rückstands zeigten, dass sich über 90% der ungesättigten Verbindungen im Sublimationsrückstand befinden. Wird noch für den ungefähren Anteil der (unbekannten) Dimeren im Sublimat korrigiert, so ergibt sich, dass der G -Wert für ein allfälliges hydrierbares Monomer (z. B. Methylcyclohexadien) 0,05 nicht übersteigen kann.

Bibenzyl bildet das Hauptprodukt im Dimerengebiet. Mit steigender Dosis nimmt aber sein prozentualer Anteil stetig ab. Die Menge des produzierten Bibenzyls

$[B_2]$ in $\mu\text{Mol/g}$ als Funktion der Dosis D in Mrad lässt sich zwischen 10 und 500 Mrad durch den folgenden Ausdruck darstellen:

$$B_2 = 0,112 \cdot D^{0,79 \pm 0,04}$$

Demgegenüber verändert sich der G -Wert der Isomeren des Bitolyls und des Benzyltoluols über dasselbe Dosisgebiet nur wenig.

Die Konstitution dreier Verbindungen, die uns für das Dimerengebiet wesentlich schienen und die wir im folgenden mit X_2 bis X_4 bezeichnen, konnten wir nicht bestimmen. Sie sind in toluolischer Lösung über RANEY-Nickel leicht hydrierbar. Die Dosisabhängigkeit der G -Werte ist für $X_2 > X_3 > X_4$. Diese Substanzen konnten auch in hydrierter Form noch nicht identifiziert werden. Verschiedene bicyclische Referenzsubstanzen wurden in Eisessig mit Platinoxid bis zur Aufnahme derjenigen Menge Wasserstoffs, die zur Hydrierung eines aromatischen Rings benötigt wird, umgesetzt. Keine der so erhaltenen Reaktionsmischungen hatte einen Retentionsindex, der mit einem X_{hydr} übereinstimmte. Demzufolge kann es sich bei den unbekanntem Produkten wohl kaum um substituierte Phenylcyclohexadiene handeln. An «schlechten» Kolonnen, in denen sich das 2,4-Phenylcyclohexadien sofort umlagerte, konnten für die unhydrierten Verbindungen X keine Veränderungen festgestellt werden. Bei der Auftrennung des gelben Polymerisats an Silicagel erschienen diese Verbindungen in farblosen Fraktionen, die fast gleichzeitig mit Bitolyl, etwas vor Bibenzyl, eluiert wurden (Petroläther-Benzol 9:1). Im Massenspektrum konnte kein Molekular-Ion bestimmt werden; das Auftreten von viel $m/e = 91$ zeigt aber, dass in diesen Verbindungen mindestens ein substituierter aromatischer Ring vorhanden sein muss. Angesichts der grundsätzlichen Bedeutung, welche der allfälligen Ringöffnungsreaktion in Aromaten zukommt, werden wir in einer späteren Arbeit auf diese Substanzklasse zurückkommen.

32. *Intensitätsabhängigkeit.* Die hochintensive Elektronenbestrahlung ergab für reines Toluol im Dimerengebiet dieselbe Produktverteilung wie die Bestrahlung mit γ -Quanten. Wegen einer Unsicherheit in der Messung der Elektronendosis waren wir gezwungen, die Polymerenproduktion als internen Standard zu verwenden.

33. *Toluol-Jodgemische.* Bestrahlte Jodlösungen waren blaugrün, schlugen jedoch nach dem Öffnen der Ampullen allmählich nach rosa um. Bei einer Dosis von 50 Mrad genügte die Anwesenheit von 0,1% Jod, um den Bildungswert der Polymeren auf einen Viertel des ursprünglichen Werts zu reduzieren, während die Gesamtmenge der Dimeren etwas zunimmt. In der Figur 3 ist der Einfluss der Jodkonzentration auf die Bildung verschiedener Dimerprodukte dargestellt. Da in den Auftrennungen die Bitolylisomeren m, m' -, m, p' - und p, p' - eventuell von einer andern Substanz überlagert werden, wurden diese Verbindungen für die Angabe der Bitolyle nicht berücksichtigt. Im übrigen ist das Dimerengebiet der mit Jod bestrahlten Proben bedeutend übersichtlicher und für die qualitativen Analysen besser auswertbar (vgl. Fig. 1b). Die Schulter am Pik des Benzyltoluols, wie sie bei der Trennung an einer DC-710-Kolonne erhalten wird, zeigt, dass die m -Form etwa $1/3$ der Gesamtmenge ausmacht. An einer Emulphor-0-Kolonne wird etwa $1/3$ als p -Form abgetrennt. Unter der Voraussetzung, dass sich die Isomerenverhältnisse durch die Zugabe von Jod nicht wesentlich verändern, darf daraus gefolgert werden, dass sich die drei Isomeren des Benzyltoluols in aliquoten Mengen bilden.

34. *Einwirkung von Luft.* Nichtentgaste, offen mit 5 oder 10 Mrad bestrahlte Toluolproben zeigten im Dimerengebiet die gleichen Veränderungen, wie sie für jodhaltige Lösungen beobachtet werden, nämlich Fehlen des Bibenzyls und der Verbindungen X. Letztere werden auch in geschlossenen, luftenthaltenden Ampullen bei einer Dosis von 100 Mrad nicht erhalten, während in diesem Fall die Bibenzylproduktion nur wenig kleiner ist als diejenige entgaster Proben. Es scheint, dass die Substanzen X oder ihre Vorläufer noch eher als Benzylradikal durch Spuren von Sauerstoff abgefangen werden.

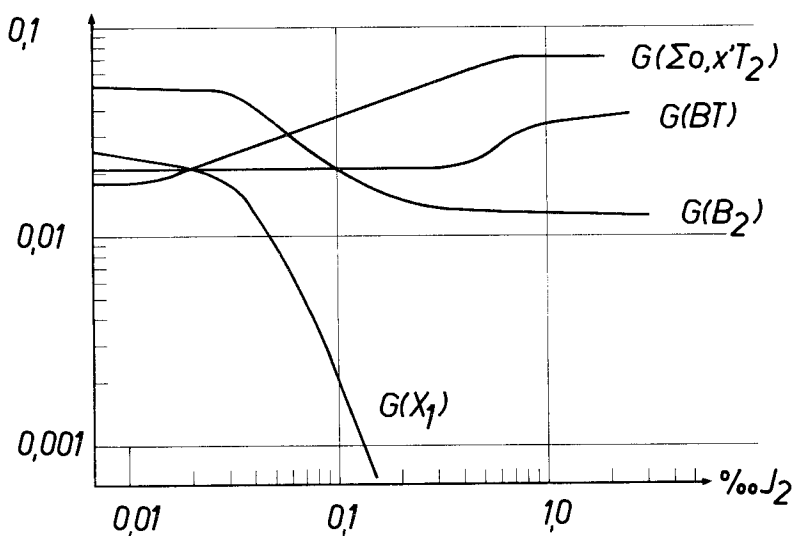
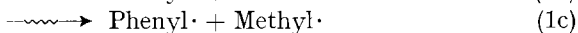
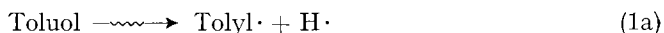


Fig. 3. *G*-Werte als Funktion der Jodkonzentration (Gew.-Promille) Toluol-Jod-Lösung mit 50 Mrad bestrahlt

4. Diskussion

41. *Dimere.* Analog den publizierten Verhältnissen in Benzol lassen sich für Toluol die folgenden Primärreaktionen formulieren:



INGALLS¹²⁾ studierte die Reaktionen zwischen Deuteriumatomen und Toluol. Er gelangte zu dem Schluss, dass die Anlagerung an den Ring gegenüber der Wasserstoffabstraktion unter Bildung von molekularem Wasserstoff bevorzugt ist. Bei -80° ist selbst die Abstraktion von Wasserstoff der Methylgruppe unwahrscheinlich. Dies, zusammen mit der Messung des Isotopieeffekts der Wasserstoffentwicklung in Benzol¹³⁾, zeigt, dass wahrscheinlich der grössere Teil des molekularen Wasser-

¹²⁾ R. B. INGALLS & J. R. HARDY, *Canad. J. Chemistry* 38, 1734 (1960).

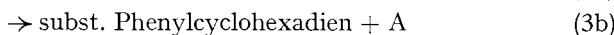
¹³⁾ S. GORDON & M. BURTON, *Science* 115, 406 (1952).

stoffs in einem unimolekularen Prozess gebildet wird, wie er in (1d) dargestellt ist. Bei der Verbindung C_7H_6 dieser Reaktion würde es sich um ein substituiertes Benzen handeln.

Das Tolyl ist sehr reaktiv; falls nicht innerhalb der Spur des ionisierenden Teilchens eine Rekombination mit einem andern Radikal stattfindet, hat es die folgenden Reaktionsmöglichkeiten, wie sie sich aus der Analogie mit der thermischen Zersetzung der Toluylperoxide ergeben¹⁴⁾:



Die thermische Zersetzung isomerenfreier Toluylperoxide in Toluol, bzw. Benzol zeigt, dass weder eine Umlagerungsreaktion zwischen einem thermischen Toly-radikal und Toluol unter Bildung eines isomeren Tolyls noch die intramolekulare Umlagerung in ein Benzyl stattfindet. Das dimere Radikal $R\cdot$ reagiert folgendermassen weiter:



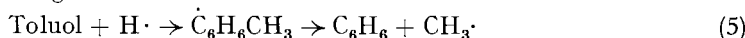
Bei der Radiolyse des Benzols machen die beiden Phenylcyclohexadiene einen wesentlichen Anteil der Dimerenfraktion aus. Nun können in Toluol die analogen Verbindungen und damit die Reaktion (3b) nicht beobachtet werden, denn das reaktionsträge und daher in relativ grosser Konzentration vorliegende Benzylradikal begünstigt die beiden andern Reaktionen. Dies erklärt auch den gegenüber Benzol gesteigerten Dimerenanteil im Toluol.

Das Bibenzyl kann aus Benzyl gebildet werden, das entweder in einem primären radiolytischen Prozess nach (1a) oder aber auch durch Radikalübertragung nach (2a) erzeugt wird. Für denjenigen Anteil des Bibenzyls, der auch bei grosser Jodkonzentration gebildet wird, scheint uns die Reaktion (1b) notwendig.

Das Auftreten von Methan und Xylol ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von Methylradikalen. Die Abwesenheit von Methyl bei der Radiolyse und im Massenspektrum des Benzols ist eine weitere Stütze für die Reaktion (1c). Benzol kann gebildet werden nach:



wie auch die thermische Zersetzung von Benzoylperoxid in Toluol zeigt. Daneben reagiert das Phenyl in Reaktionsfolgen, wie sie für das Tolyl durch (2b) und (3) gegeben werden. Nimmt man für das Phenyl und das Tolyl vergleichbare Reaktivitäten an, so ist die Benzolproduktion im Verhältnis zur Phenyltoluolproduktion zu gross. Die Reaktionsfolge



könnte einen weiteren Beitrag zur Benzolproduktion liefern. Die molekulare Wasserstoffabspaltung (1d) und die Ringöffnungsreaktion (1e) könnten Vorläufer der Verbindungen **X** produzieren.

¹⁴⁾ G. H. WILLIAMS, *Homolytic Aromatic Substitutions*, Pergamon Press 1960, S. 45; E. I. ELIEL, S. MEYERSON, Z. WELVART & S. H. WILEN, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2936 (1960), und eigene Versuche.

42. *Polymere*. Die strahlungsinduzierte Polymerenmenge in Toluol ist ähnlich derjenigen in Benzol. Während jedoch bei der Radiolyse letzterer Verbindung die Dimeren weniger als 20% der Polymeren ausmachen, steigt dieser Wert für Toluol auf 30% an. Ist Jod als Radikalfänger in der Lösung, so wird dieser Anteil stark erhöht, was damit erklärt werden kann, dass die bicyclischen Radikalverbindungen vor ihrer Dimerisation zu tetracyclischen Verbindungen von Jod dehydriert werden. Wegen der geringen Wasserstoffentwicklung kommt dem Polymer die Bruttozusammensetzung $(C_7H_8)_n$ mit weniger als einer hydrierbaren Doppelbindung pro Monomereinheit zu. Das Fehlen der Phenylcyclohexadiene und die weitgehende Unterdrückung der Polymerenproduktion durch Jod in Toluol muss dahingehend interpretiert werden, dass in Toluol weniger oder andere Reaktionswege für die Polymerisation bestehen als in Benzol.

Die starke Dosisabhängigkeit der Bildungsrate der Verbindung X_2 zeigt, dass sie für die Polymerenbildung aufgebraucht wird. Für das Bibenzyl wäre eine, zu grösseren Molekulargewichten führende Folgereaktion denkbar nach



Die Produktionsgleichung des Bibenzyls für eine Sekundärreaktion 1. Ordnung in Bibenzyl stimmt jedoch nicht mit der früher erwähnten, experimentell bestimmten Gleichung überein. Benzyltoluol, das solche Reaktionen noch bedeutend leichter eingehen sollte, hat keine Dosisabhängigkeit des G -Werts. Somit muss obige Reaktionsmöglichkeit zur Polymerenbildung ausgeschlossen werden.

43. *Benzyltoluol*. Wie wir an anderer Stelle ausführten, verdient die radiolytische Bildung der Benzyltoluol-Verbindungen besonderes Interesse. Diese Substanzen können nicht als Additionsverbindungen von Radikalen formuliert werden, denn einerseits wird ihre Bildung bei Jodzugabe nicht verringert und andererseits müssten sie, wenn eine solche Reaktion möglich wäre, auch im System Toluylperoxid/Toluol produziert werden, was nicht der Fall ist. Für die Annahme, dass es sich im vorliegenden Fall um eine Ionenreaktion handelt, konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden. Z. B. durchläuft bei der Bestrahlung von Benzol-Toluol-Gemischen die Produktion der entsprechenden Verbindung Phenyltoluol beim Mischungsverhältnis 1:1 ein Maximum. Da für eine elektrophile Substitution das Toluol gegenüber dem Benzol stark aktiviert ist, würde bei diesem Mischungsverhältnis der grösste Teil der positiven Ionen mit dem Toluol reagieren. Somit kann angenommen werden, dass diese Molekel in einer Spurreaktion¹⁵⁾ gebildet wird. Das Analoge gilt für den Anteil der Bibenzylproduktion, der durch Jod nicht abgefangen werden kann.

44. *Isomere*. Die prozentuale Isomerenverteilung der Bitolylverbindungen ist in Tab. 2 zusammengestellt. Als Vergleich sind in der dritten Zeile dieser Tabelle die Zahlen angegeben, die sich ergeben, wenn man annimmt, dass jedes aromatische Wasserstoffatom dieselbe Abspaltungswahrscheinlichkeit hat und dass die Substitutionsorientierung diejenige thermischer Tolyradikale in Toluol ist¹⁶⁾. In der

¹⁵⁾ M. BURTON, J. chem. Education 36, 273 (1959); C. J. HOCHANADEL, in M. BURTON, J. S. KIRBY, J. L. MAGEE, editors, Comparative Effects of Radiation, John Wiley Sons 1960, S. 159.

¹⁶⁾ Die Substitutionsorientierung ist für die isomeren Tolyradikale nicht sehr verschieden und kann mit derjenigen des Phenylradikals verglichen werden. Für die Berechnung wurden folgende Orientierungswerte verwendet: 57% ortho, 26% meta und 19% para.

vierten Zeile ist der Fall berechnet, dass die Stellungsisomerie sowohl für die Tolyproduktion wie auch für die Addition statistisch erfolge. Die experimentellen Werte zeigen für beide Verteilungen einen zu kleinen ortho-Anteil. Bei der thermischen Zersetzung von o-Toluyperoxid stellten wir fest, dass bei diesem Isomer die Bibenzylproduktion gemäss Reaktion (2a) bedeutend grösser ist als für die beiden andern Isomeren. Es wurde für die folgende Berechnung der vereinfachte Fall angenommen, dass die Hälfte des o-Tolyls gemäss (2a) reagiert, während sich die übrigen isomeren

Tabelle 2. *Prozentuale Isomerenverteilung der Bitolyl-Verbindungen*

Bitolyl	o, o'	o, m'	o, p'	m, m'	m, p'	p, p'
Experimentell gemessen	10	26	16	19	22	6,5
Radiolyse statistisch Substitution thermisch	22	32	19	10	13	4
Radiolyse statistisch Substitution statistisch	16	32	16	16	16	4
Radiolyse statistisch Substitution statistisch ortho-Effekt berücksichtigt	10	30	15	20	20	5

Tolye statistisch anlagern. Die Zahlen der fünften Zeile zeigen, dass damit eine ausgezeichnete Übereinstimmung erzielt werden kann. Der Befund, dass jedes aromatisch gebundene Wasserstoffatom die gleiche Abspaltungswahrscheinlichkeit hat, kann nicht kritisch betrachtet werden, solange wir über die Art des angeregten Zustands, aus dem das Tolyl resultiert, keine nähere Auskunft haben. Es erscheint uns aber wenig wahrscheinlich, dass die Addition der Tolyradikale im Fall der Radiolyse statistisch erfolgen sollte.

In der Gruppe der Benzyltoluole ist es sehr schwierig, das Verhältnis der meta- zur ortho-Verbindung genau zu bestimmen, eine Verteilung o:m:p von 1:1:1 ist jedoch nahezu richtig, d. h. die para-Stellung des Tolyls erscheint bevorzugt. Auf Grund dieses Resultats ist es nicht abwegig anzunehmen, dass ein entsprechender Teil des Bitolyls durch eine Radikalrekombination in der Spur entsteht. Die restlichen Tolyradikale, die im Verhältnis o:m:p wie 1:1:1 produziert wurden, reagieren nach den obenerwähnten Reaktionen in thermischer Isomerenverteilung.

Herrn Prof. Dr. H. GÜNTARD danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Herrn W. OSTERWALDER sind wir für zahlreiche synthetische Arbeiten zu Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde von der Schweizerischen KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT (Projekt A151) unterstützt, was wir auch hier bestens verdanken möchten.

SUMMARY

The behaviour of toluene and its mixtures with iodine under the influence of ionising radiation is examined. All the more important dimers are identified and a kinetic way of their formation is proposed in comparison with analogous reactions of thermally produced radicals.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich